



Die folgenden Zuschriften wurden von mindestens zwei Gutachtern als sehr wichtig (very important papers) eingestuft und sind in Kürze unter www.angewandte.de verfügbar:

Z.-C. Wang, N. Dietl, R. Kretschmer, T. Weiske, M. Schlangen,*
H. Schwarz*

Redoxreaktionen des CO/N₂O-Systems, katalysiert durch das
bimetallische Oxidclusterpaar $\text{AlVO}_3^+/\text{AlVO}_4^+$

C. D. N. Gomes, O. Jacquet, C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine,
T. Cantat*

A Diagonal Approach to Chemical Recycling of Carbon Dioxide:
New Organocatalytic Transformation for the Reductive
Functionalization of CO₂

Autoren-Profil



„Ich mag es zu begutachten, weil ich so früher als andere
etwas über die neuesten Fortschritte auf dem
Forschungsgebiet erfahre.“

Der größte wissenschaftliche Fortschritt des nächsten
Jahrzehnts werden Kleidungsstücke sein, die zur
Photosynthese in der Lage sind ...“

Dies und mehr von und über Zhang-Jie Shi finden Sie
auf Seite 11770.

Zhang-Jie Shi _____ 11770

Nachrichten

Preise der Real Sociedad
Española de Química ____ 11771–11772



M. Vallet Regí



F. Maseras



A. Llobet



H. García



M. Alcarazo



E. Hevia



D. G. Rodríguez



A. Mateo-Alonso



C. Griesinger



D. Amabilino

Bücher

The Group 13 Metals Aluminium,
Gallium, Indium and Thallium

Simon Aldridge, Anthony J. Downs

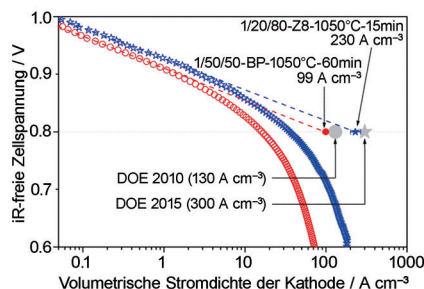
rezensiert von G. Linti _____ 11773

Highlights

Kostengünstige Brennstoffzellen

D. S. Su,* G. Sun* — 11774–11777

Nichtedelmetallkatalysatoren für die H₂-Brennstoffzelle



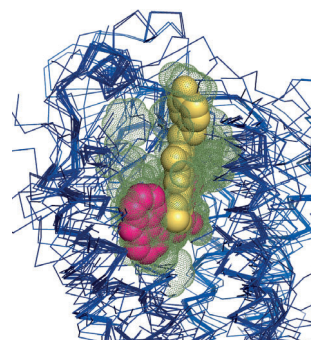
Edle Ziele: Neue Nichtedelmetallkatalysatoren ermöglichen preiswerte H₂-Brennstoffzellen mit einer Leistung nahe der von Pt-basierten Systemen. So wurde mithilfe eines Gerüsts aus zeolithischem Zn^{II}-Imidazolat als Umgebung für Fe- und N-Ausgangsmaterialien ein Katalysator mit der bislang höchsten Leistung für Nicht-Pt-Katalysatoren hergestellt (Diagramm: volumetrische Stromdichte der besten Nicht-Pt-Katalysatoren und Zielwerte des U.S. DOE bei 0,8 V).

Rezeptorstrukturen

P. Kolb,* G. Klebe* — 11778–11780

Das goldene Zeitalter der Strukturbiologie von GPCRs: Einflüsse auf die Wirkstoffentwicklung?

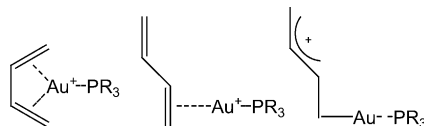
Mehr davon: Sieben Jahre nach der ersten Aufklärung der Struktur eines G-Proteingekoppelten Rezeptors (Rhodopsin; 2000) war der β_2 -adrenerge Rezeptor der zweite GPCR, der sich kristallisieren ließ. Seitdem gab es eine Flut neuer Strukturen, derzeit insgesamt 39 von 7 Rezeptoren. Jede dieser Strukturen hat neue Einsichten in Architektur und Aktivierung von GPCRs gewährt, und es wird spannend sein zu sehen, was künftige Strukturen offenbaren.



Goldkomplexe

I. Krossing* — 11781–11783

Gold(I)-1,3-Dien-Komplexe: die Verknüpfung von Struktur, Bindung und Reaktivität



η^4 -, η^2 - oder η^1 -Wechselwirkung? Die Gold(I)-katalysierte Hydroaminierung von Dienen wird durch den Bindungsmodus der $\{R_3PAu\}^+$ -Einheit mit dem Dien beeinflusst. Die Befunde von Russell et al. werden in einen breiteren Kontext gestellt. Dabei wird den Fragen nachgegangen, welcher Koordinationsmodus bevorzugt ist, wie die Substituenten die Struktur beeinflussen und welche Auswirkungen auf die Katalyse festzustellen sind.

Essays

Wissenschaftsgeschichte

H. Will,* B. Hamprecht — 11784–11788

„Mir erschien jetzt alles so einfach ...“ – Feodor Lynen (1911–1979), ein Großer der Biochemie

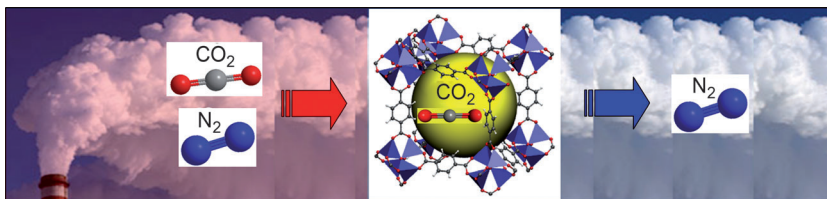
Die Enträtselung der „aktivierten Essigsäure“, des an zentralen Stoffwechselprozessen beteiligten acetylierten Coenzym A gelang Feodor Lynen 1950. Das weltweite Interesse an dieser Entdeckung brachte ihn und die deutsche Biochemie wieder auf den Weg in die internationale Wissenschaftswelt. 1964 erhielt er den Nobelpreis für Physiologie oder Medizin für seine Forschungsarbeiten über „Mechanismus und Regulation des Cholesterols und Fettsäurestoffwechsels“.



Kurzaufsätze

Kohlendioxidabscheidung

Y.-S. Bae, R. Q. Snurr* — 11790–11801

Poröse Materialien zur CO₂-Abtrennung und -Abscheidung – Entwicklung und Bewertung


Suche nach Löchern: Wie lässt sich schnell die Eignung neuer mikroporöser Materialien, z. B. Metall-organischer Gerüste (MOFs; siehe Bild), für die praktische Anwendung in CO₂-Trennprozessen beurteilen? Anhand von fünf Bewertungskriterien für Adsorber werden mehr

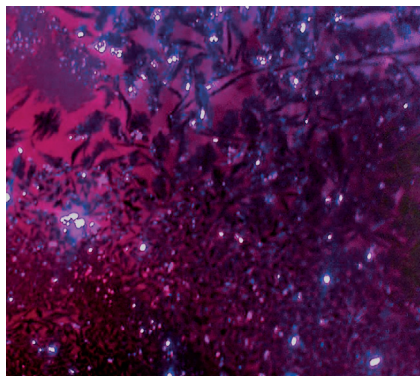
als 40 MOFs auf ihr Potenzial für die Erdgasreinigung, Deponiegastrennung und CO₂-Abscheidung aus dem Rauchgas von Kraftwerken geprüft. Vergleiche zu anderen Materialien, z. B. Zeolithen, werden ebenfalls angestellt.

Aufsätze

Geschichte der Iodchemie

F. C. Küpper,* M. C. Feiters, B. Olofsson, T. Kaiho, S. Yanagida, M. B. Zimmermann, L. J. Carpenter, G. W. Luther, III, Z. Lu, M. Jonsson, L. Kloo* — 11802–11825

Zweihundert Jahre Iodforschung: ein interdisziplinärer Überblick über die derzeitige Forschung



Anfang des 19. Jahrhunderts erstmals aus Braunalgen isoliert, spielt Iod (gr. *ιώδης*, violett) seit bereits 200 Jahren eine wichtige Rolle in der chemischen Forschung, und auch seine Bedeutung in der Umwelt und für die menschliche Gesundheit ist nicht zu unterschätzen. Iod zeichnet sich durch eine vielfältige Chemie aus, wird häufig in organischen Synthesen eingesetzt und findet ein breites Spektrum industrieller Anwendungen, z. B. in Solarzellen.

Zuschriften

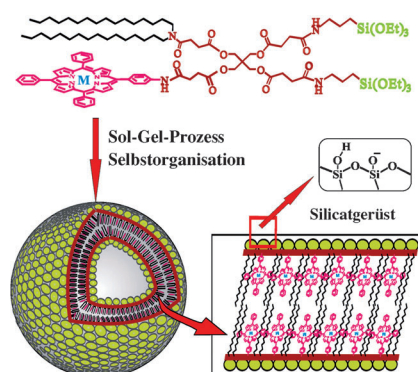
Photochemie

X. Liang, X. Li, X. Yue, Z. Dai* — 11826–11831

Conjugation of Porphyrin to Nanohybrid Cerasomes for Photodynamic Diagnosis and Therapy of Cancer

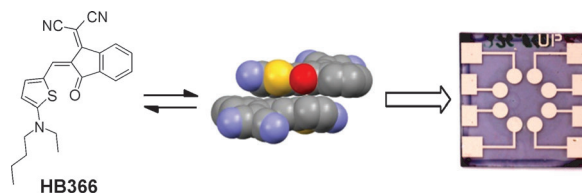


Krebszellen in neuem Licht: Ein Photosensibilisator hoher Stabilität und Ladeeffizienz wurde durch Verknüpfung eines Porphyrinmoleküls mit einem organoalkoxysilylierten Lipid und anschließende Sol-Gel- und Selbstorganisationsprozesse hergestellt (siehe Bild). Diese Nanoformulierung zeigte intrinsische Fluoreszenz und konnte unter Einwirkung von Licht Tumorzellen signifikant schädigen.



Supramolekulare Photovoltaik

H. Bürckstümmer, E. V. Tulyakova,
M. Deppisch, M. R. Lenze,
N. M. Kronenberg, M. Gsänger, M. Stolte,
K. Meerholz*,
F. Würthner* ————— 11832 – 11836



Donor-Akzeptor-Farbstoffe mit einem Aminothiophen-Donor zeigen ideale Absorptions-, Redox- und Packungseigenschaften für die organische Photovoltaik (siehe Bild). Mit Blends aus **HB366**

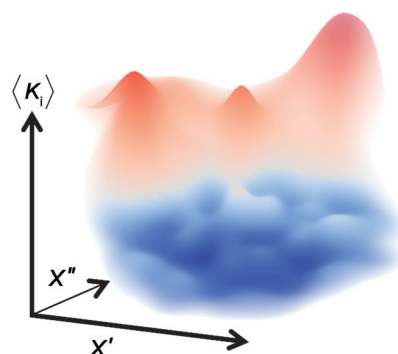
und PC₇₁BM konnten hocheffiziente Solarzellen mit $V_{OC} = 1.0$ V, $J_{SC} = 10.2$ mAcm⁻² und einem Wirkungsgrad von 4.5 % hergestellt werden.



Efficient Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells by Antiparallel Supramolecular Arrangement of Dipolar Donor–Acceptor Dyes

Wirkstoff-Design

M. Reutlinger, W. Guba, R. E. Martin,
A. I. Alanine, T. Hoffmann, A. Klenner,
J. A. Hiss, P. Schneider,
G. Schneider* ————— 11837 – 11840



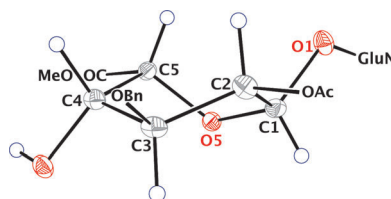
Am Computer lässt sich im chemischen Raum eine intuitive „Fitness“-Landschaft erzeugen (siehe Bild; blau: mögliche Treffer, rot: nichtproduktive Treffer), an der sich die chemische Optimierung von Wirkstoffkandidaten orientieren kann. Dadurch können Irrwege vermieden und mehrere Eigenschaften auf einmal betrachtet werden, und Information aus sowohl aktiven als auch inaktiven Verbindungen wird optimal verwertet.



Neighborhood-Preserving Visualization of Adaptive Structure–Activity Landscapes: Application to Drug Discovery

Konformationsanalyse

P. Ochsenbein, M. Bonin, K. Schenk-Joß,
M. El-Hajji* ————— 11841 – 11843



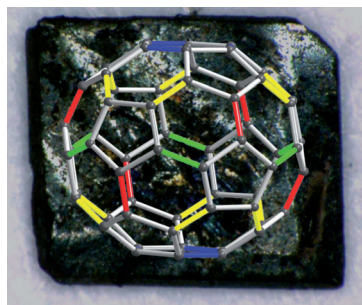
Kristallklar: Nach 20-jähriger Kontroverse wurde die Skew-Boot-Konformation der L-Iduronsäure in einem synthetischen, substituierten Disaccharid in atomarer Auflösung bestätigt (siehe Bild). Die hoch flexible Verbindung kristallisiert in zwei dimorphen Formen. Dieser seltene Fall von Dimorphie in Oligosacchariden ist umso bemerkenswerter, weil die ²S_O-Konformation in beiden Formen kristallisiert.



The ²S_O Skew-Boat Conformation in L-Iduronic Acid

Fulleride

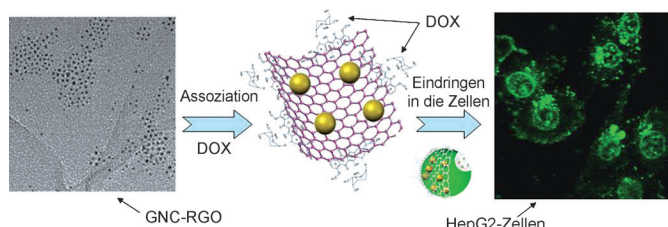
K. Y. Amsharov, Y. Krämer,
M. Jansen* ————— 11844 – 11847



Verzerrte Ordnung: [Cs(THF)₄]C₆₀-Einkristalle wurden erhalten und röntgenkristallographisch untersucht. Eine Jahn-Teller-Verzerrung im anionischen C₆₀-Radikal konnte nachgewiesen werden. Erstmals wurde der Übergang vom statischen zum dynamischen Jahn-Teller-Effekt in Fulleriden direkt röntgenanalytisch beobachtet und durch magnetische Untersuchungen und EPR-Experimente bestätigt.



Direct Observation of the Transition from Static to Dynamic Jahn–Teller Effects in the [Cs(THF)₄]C₆₀ Fulleride



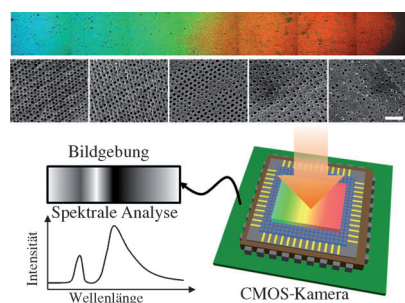
Gold und Kohlenstoff schaffen es gemeinsam: Goldnanocluster (GNCs), die auf Nanoblätter aus reduziertem Graphenoxid (RGO) aufgebracht sind, durchdringen HepG2-Hepatokarzinom-

zellmembranen rasch, verändern dann Proteine und DNA und transportieren Tumortheraeutika wie Doxorubicin (DOX).

Zellwechselwirkungen

C. Wang, J. Li, C. Amatore, Y. Chen, H. Jiang, X.-M. Wang* — 11848–11852

Gold Nanoclusters and Graphene Nanocomposites for Drug Delivery and Imaging of Cancer Cells



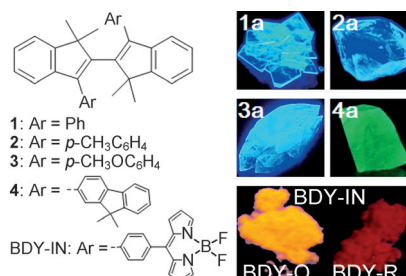
Ein Westentaschenspektrometer: Photonische 3D-Kristalle mit Frequenzmodulation („Chirp“) wurden durch Diffusion kolloidaler Teilchen in einem photohärthbaren Medium hergestellt. Das Variieren der Gitterkonstanten erzeugte einen Farbgradienten, der das gesamte sichtbare Spektrum abdeckt. Die Kombination von photonischer Chirpfunktion mit einem komplementären Metalloxidhalbleiter (CMOS) ergab ein miniaturisiertes Spektrometersystem (siehe Bild).

Photonische Kristalle

S.-H. Kim,* W. C. Jeong, H. Hwang, S.-M. Yang* — 11853–11857

Robust Chirped Photonic Crystals Created by Controlled Colloidal Diffusion

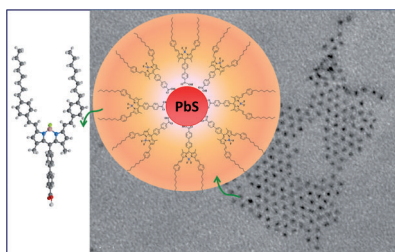
Ein farbenfroher Haufen: Auf 2,2'-Biindenyl-Fluorophoren aufgebaute Farbstoffe zeigen einstellbare Festkörperemissionsfarben, welche das sichtbare Spektrum von Blau bis Rot abdecken. Die nichtplanare Konformation der Farbstoffe in Kristallen führt zu einer hellen tiefblauen Emission für 1–3 und zu einer grünen Emission für 4. Die beiden kristallinen Formen von BDY-IN (BDY-O und BDY-R) haben ebenfalls unterschiedliche optische Eigenschaften.



Fluoreszierende Farbstoffe

Z. Zhang, B. Xu, J. Su, L. Shen, Y. Xie, H. Tian* — 11858–11861

Color-Tunable Solid-State Emission of 2,2'-Biindenyl-Based Fluorophores



Leuchtende Partikel: Ein neu synthetisierter BODIPY-Farbstoff zeigt eine ungewöhnliche Doppelmission und kann für die Funktionalisierung monodisperser PbS-Nanopartikel verwendet werden (siehe Bild). Die elektronische Kommunikation zwischen dem BODIPY-Farbstoff und den PbS-Nanopartikeln konnte in einer Photovoltaikzelle genutzt werden.

Nanopartikel

J.-s. Lu, H. Fu, Y. Zhang, Z. J. Jakubek, Y. Tao, S. Wang* — 11862–11866

A Dual Emissive BODIPY Dye and Its Use in Functionalizing Highly Monodispersed PbS Nanoparticles

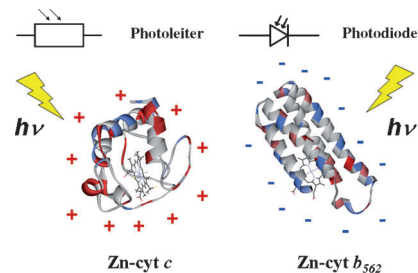
Protein-Engineering

Y. Tokita,* S. Yamada, W. Luo, Y. Goto,
N. Bouley-Ford, H. Nakajima,
Y. Watanabe* ————— 11867 – 11870



Protein Photoconductors and
Photodiodes

Fotofinish: Zink-substituiertes Cytochrom b_{562} (Zn-cyt b_{562}), das an einer Gold-elektrode immobilisiert wurde, ist eine Photodiode vom n-Typ, Zinkcytochrom c (Zn-cyt c) dagegen ein Photoleiter vom p-Typ (siehe Bild). DFT-Rechnungen zeigen, dass die Bandlücken des Cytochroms deutlich kleiner sind als die kleiner Polypeptide. Die Halbleitereigenschaften dieser Proteine hängen von der Ladungsverteilung auf ihrer Molekuloberfläche ab.

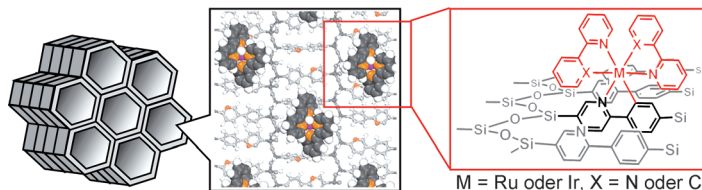


Organosiliciumdioxid-Derivate

M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani,
S. Inagaki* ————— 11871 – 11875



Periodic Mesoporous Organosilica
Derivatives Bearing a High Density of
Metal Complexes on Pore Surfaces



Periodische mesoporöse Organosiliciumdioxid-Derivate (PMOs) mit einer hohen Dichte an Ru- und Ir-Komplexen auf den Porenwänden wurden durch einen einzigartigen, zwei Schritte umfassenden Prozess erhalten: 1) Synthese der in der

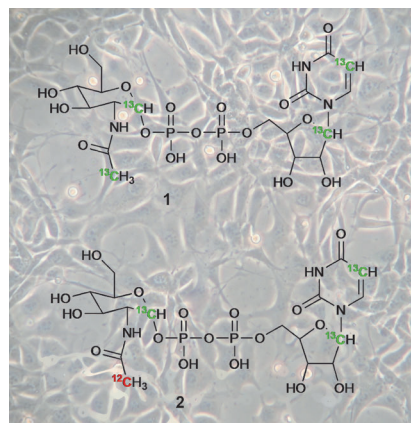
Porenwand Phenylpyridin als verbrückende Gruppe enthaltende PMOs und 2) postsynthetische Bildung der Metallkomplexe unter Verwendung der Phenylpyridin-Gruppen als Chelat-Liganden (siehe Bild).

Isotopenmarkierung

A. Gallinger, T. Biet, L. Pellerin,
T. Peters* ————— 11876 – 11878



Insights into Neuronal Cell Metabolism
Using NMR Spectroscopy: Uridyl
Diphosphate *N*-Acetyl-Glucosamine as a
Unique Metabolic Marker



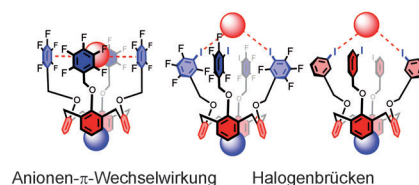
Zeichen des Wechsels: Die Verbindungen 1 und 2 sind NMR-spektroskopisch detektierbare metabolische Marker. Wenn neuronale Zellen zur Glycolyse übergehen, resultiert eine ungleichmäßige ^{13}C -Verteilung in den *N*-Acetylgruppen, und eine Mischung von 1 und 2 wird gebildet. Somit lässt sich das Durchlaufen unterschiedlicher metabolischer Pfade, wie Glycolyse, Tricarbonsäurezyklus und Hexosamin-Biosynthese, anhand einer einzigen molekularen Substanz verfolgen.

Halogenbrücken

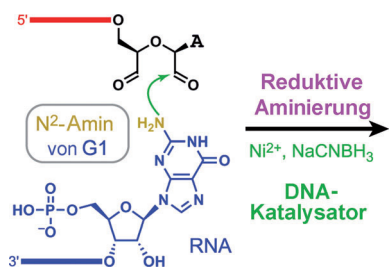
A. Vargas Jentzsch, D. Emery, J. Mareda,
P. Metrangolo, G. Resnati,
S. Matile* ————— 11879 – 11882



Ditopic Ion Transport Systems: Anion- π
Interactions and Halogen Bonds at Work



Einzelatom-Variationen werden zur Aufklärung der einzelnen Beiträge von Halogenbrücken und Anionen- π -Wechselwirkungen zum Transport von Anionen über Lipid-Doppelschicht-Membranen durchgeführt (siehe Bild). Bekannte Kationenbindungsstellen werden zur Gegenkation-Aktivierung der neutralen Calix[4]aren-Transporter genutzt. Die experimentellen Beweise für den Anionentransport mit Halogenbrücken sind bisher einmalig.



Eine neue DNA-Reaktion: DNA katalysiert die Ni^{2+} -abhängige reduktive Aminierung durch ein N^2 -Amin einer Guanosin-Nucleobase (siehe Bild). Diese Beobachtung erweitert das Repertoire der Nucleinsäure-Katalyse auf die reduktive Aminierung, die eine wichtige natürliche Biosynthesereaktion mit praktischem Nutzen ist.

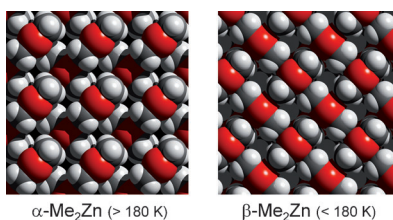
Katalytische DNA

O. Y. Wong, A. E. Mulcrone,
S. K. Silverman* 11883 – 11888

DNA-Catalyzed Reductive Amination



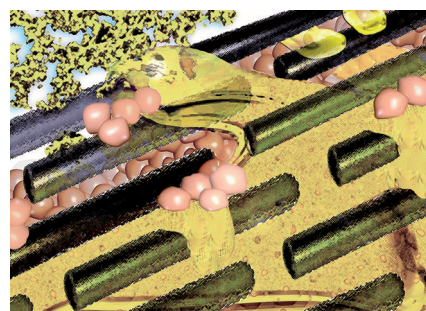
Gut Ding braucht Weile: Mehr als 160 Jahre nach ihrer Entdeckung wurden nun die Festkörperstrukturen der klassischen metallorganischen Verbindungen Dimethylzink und Diethylzink mittels Röntgenkristallographie und Dichtefunktionalrechnung aufgeklärt. Zwischen den linearen Molekülen herrschen schwache intermolekulare Wechselwirkungen mit geringen kovalenten Anteilen. Me_2Zn zeigt bei 180 K einen Übergang zwischen zwei festen Phasen (siehe Bild).



Strukturaufklärung

J. Bacsá, F. Hanke, S. Hindley, R. Odedra,
G. R. Darling, A. C. Jones,
A. Steiner* 11889 – 11891

The Solid-State Structures of Dimethylzinc and Diethylzinc

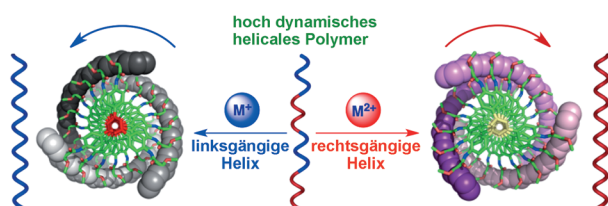


In einer Bioverkieselungsmethode, die auf dem Eindringen von flüssigen Cholin-stabilisierten Kieselsäurevorstufen in mit Polyallylamin angereicherte Kollagenfasern basiert, dienen letztere als Templat und Katalysator für die intrafibrilläre Polymerisation der Siliciumdioxid-Vorstufen, um die Quervernetzung und die mikrofibrilläre Architektur von Kollagenfasern nachzubilden.

Intrafibrilläre Verkieselung

L.-n. Niu, K. Jiao, Y.-p. Qi, C. K. Y. Yiu,
H. Ryou, D. D. Arola, J.-h. Chen,*
L. Breschi, D. H. Pashley,
F. R. Tay* 11892 – 11895

Infiltration of Silica Inside Fibrillar Collagen



Ionensensor: Ein dynamisches Poly-(phenylacetylen) mit chiralen α -Methoxyphenylessigsäure(MPA)-Substituenten, das selektive Induktion einer Helix und chirale Verstärkung zeigt, kann als Sensor für die Ladung von Metall-

kationen dienen. Die selektive Koordination von Mono- oder Dikationen an die MPA-Gruppen bestimmt, ob die Helix rechts- oder linksgängig ist (siehe Bild) und die chiroptischen Eigenschaften des Polymers.

Helicale Strukturen

F. Freire, J. M. Seco,* E. Quiñóá,
R. Riguera* 11896 – 11900

Chiral Amplification and Helical-Sense Tuning by Mono- and Divalent Metals on Dynamic Helical Polymers

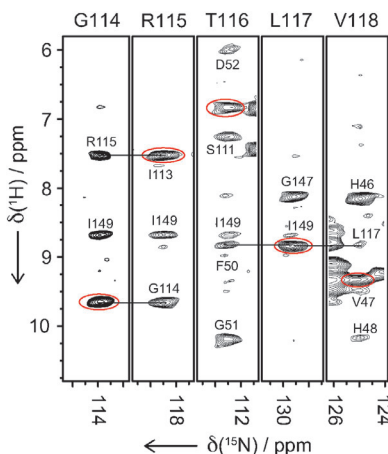


Protein-¹H-NMR-Spektroskopie

M. J. Knight, A. L. Webber, A. J. Pell, P. Guerry, E. Barbet-Massin, I. Bertini, I. C. Felli, L. Gonnelli, R. Pierattelli, L. Emsley, A. Lesage, T. Herrmann, G. Pintacuda* — 11901–11905



Fast Resonance Assignment and Fold Determination of Human Superoxide Dismutase by High-Resolution Proton-Detected Solid-State MAS NMR Spectroscopy

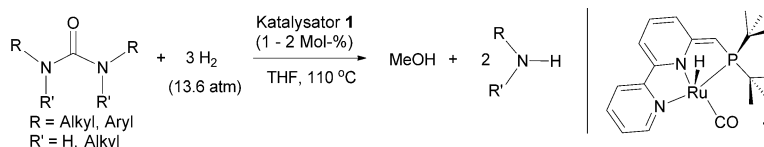


Eine Kombination aus hohem magnetischem Feld (1 GHz) und ultraschneller Rotation um den magischen Winkel (60 kHz) ermöglicht die einfache NMR-spektroskopische Detektion der Sekundär- und Tertiärstruktur mittelgroßer Proteine. Die Faltung der mikrokristallinen, aus 153 Aminosäuren bestehenden Zn^{II}-beladenen Superoxid-Dismutase (Zn^{II}-SOD) wurde so bestimmt. Das System war vollständig [²H,¹³C,¹⁵N]-markiert und an den austauschbaren Zentren zu 100% reprotoniert.



Harnstoffhydrierung

E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein* — 11906–11909



Unprecedented Catalytic Hydrogenation of Urea Derivatives to Amines and Methanol

Indirekte CO₂-Hydrierung: Eine Hydrierung von Harnstoffen zu Aminen und Methanol (siehe Bild) wird durch einen Ru^{II}-Pinzettenkomplex mit dreizähnigem bipyridinbasiertem PNN-Liganden katalysiert und verläuft unter milden, neutralen

Bedingungen bei einem H₂-Druck von 13.6 atm. Da sich Harnstoffderivate ausgehend von CO₂ erhalten lassen, ermöglicht dieser Ansatz die indirekte Hydrierung von Kohlendioxid zu Methanol.

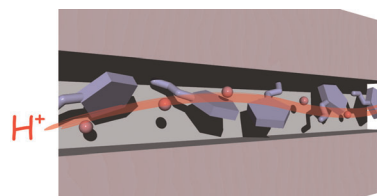
Protonentransport

D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, Y. Hijikata, S. Kitagawa* — 11910–11913



Confinement of Mobile Histamine in Coordination Nanochannels for Fast Proton Transfer

Durch schmale Kanäle: Die Kombination eines mikroporösen Koordinationspolymers mit Histamin ergibt ein Material mit einer Protonenleitfähigkeit von über 10⁻³ S cm⁻¹ unter wasserfreien Bedingungen. Dabei erzeugt die anisotrope Ausrichtung der Histaminmoleküle in den geraden Kanälen einen spezifischen Leitungspfad (siehe Bild).

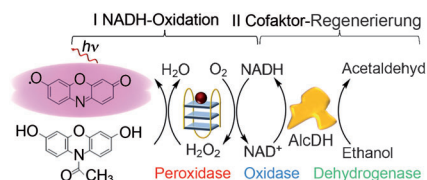


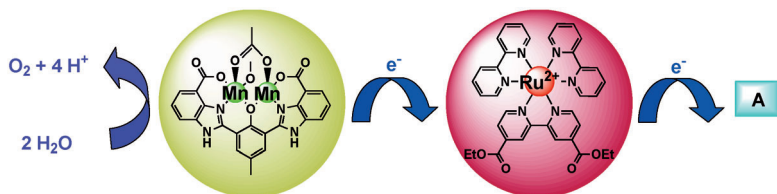
DNAzyme

E. Golub, R. Freeman, I. Willner* — 11914–11918

A Hemin/G-Quadruplex Acts as an NADH Oxidase and NADH Peroxidase Mimicking DNAzyme

Enzym-Imitator: Ein DNAzym aus Häm in und einem G-Quadruplex imitiert die Aktivitäten von NADH-Oxidase unter aeroben Bedingungen und von NADH-Peroxidase unter anaeroben Bedingungen. Über diese biokatalytische Aktivität hinaus ist der Häm-in-G-Quadruplex-Komplex in der Lage, den wichtigen biologischen Cofaktor NAD⁺ in beiden Zyklen zu regenerieren (siehe Bild).





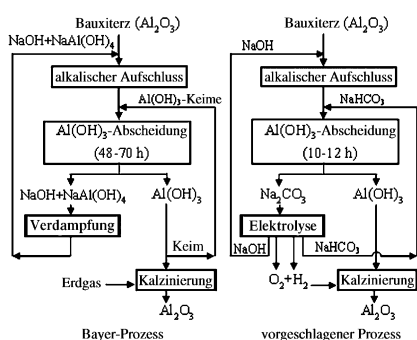
Die **Metallzentren** eines zweikernigen Mangankatalysators sind an ein zentrales Phenolat, je ein Imidazol sowie an Carboxylate koordiniert – sämtlich wichtige Funktionalitäten des natürlichen Sauer-

stoff entwickelnden Komplexes. Der Komplex katalysiert die Umwandlung von Wasser in Sauerstoff durch das Einelektronenoxidans $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (siehe Bild: $\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin, $\text{A} = \text{Akzeptor}$).

Photokatalyse

E. A. Karlsson, B.-L. Lee, T. Åkermark, E. V. Johnston, M. D. Kärkäs, J. Sun, Ö. Hansson, J.-E. Bäckvall, B. Åkermark* — 11919 – 11922

Photosensitized Water Oxidation by Use of a Bioinspired Manganese Catalyst

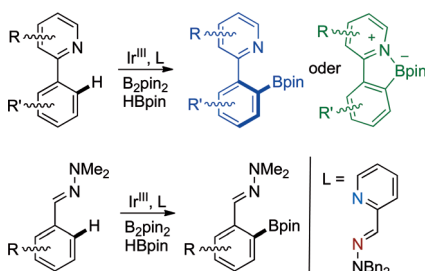


Verdoppelte Effizienz: Die Elektrolyse von Natriumcarbonat liefert konzentrierte Natronlauge für den Aufschluss von Bauxit, Natriumhydrogencarbonat zum Ausfällen von Aluminiumhydroxid und Wasserstoff und Sauerstoff zum Kalzinieren des Hydroxids. Ein nachhaltiger und im Vergleich zum Bayer-Prozess um 111 % effizienterer Herstellungsprozess von Aluminiumoxid ausgehend von Bauxit wird vorgestellt (siehe Bild).

Nachhaltige Chemie

Z. Yu, Y. Chen, Y. Niu, Y. Tang, P. Wan,* Z. Lv, X. J. Yang* — 11923 – 11927

Efficient and Sustainable Production of Alumina by Electrolysis of Sodium Carbonate

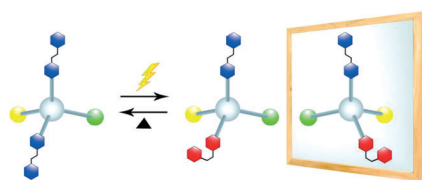


Der **hemilabile Charakter** von 2-Pyridylcarbaldehyd-Hydrazone als zweizählige N,N-Liganden ist der Schlüssel zu regio-selektiven Iridium(III)-katalysierten *ortho*-Borylierungen von 2-Arylpyridinen (Isochinolinen) und aromatischen N,N-Dimethylhydrazonen (siehe Schema; pin = Pinakol, Bn = Benzyl). Die Bildung von internen „at“-Komplexen oder Produkten ohne N-B-Wechselwirkung hängt von den sterischen Eigenschaften der Substrate ab.

Synthesemethoden

A. Ros, B. Estepa, R. López-Rodríguez, E. Álvarez, R. Fernández,* J. M. Lassaletta* — 11928 – 11932

Use of Hemilabile N,N Ligands in Nitrogen-Directed Iridium-Catalyzed Borylations of Arenes



Ein **Asymmetriezentrum** und die entsprechenden trennbaren Enantiomere werden durch *E/Z*-Photoisomerisierung in einem Azobenzol-basierten prochiralen Molekül erzeugt. Das Asymmetriezentrum entsteht durch lichtinduzierte Änderungen an den Substituenten des Zentralatoms, und thermische *Z/E*-Isomerisierung regeneriert die ursprüngliche Molekülsymmetrie. Dieses Schalten der Asymmetrie gelingt wiederholte Male.

Chiralität

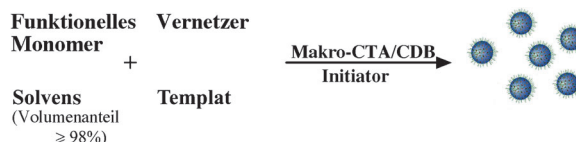
P. K. Hashim, N. Tamaoki* — 11933 – 11934

Induction of Point Chirality by *E/Z* Photoisomerization



Molekulares Prägen

G. Pan, Y. Zhang, Y. Ma, C. Li,
H. Zhang* 11935–11938



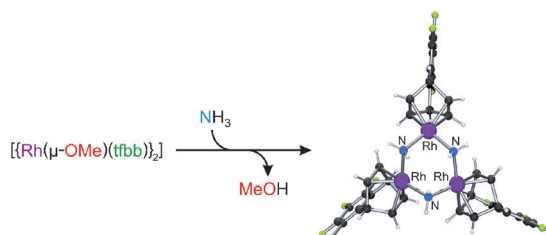
Efficient One-Pot Synthesis of Water-Compatible Molecularly Imprinted Polymer Microspheres by Facile RAFT Precipitation Polymerization

Einheitlich große Mikrokügelchen aus einem wasserkompatiblen molekular geprägten Polymer (MIP) mit hydrophilen Polymerbürsten auf der Oberfläche wurden durch eine RAFT-Fällungspolymerisation (RAFTPP) unter Zusatz hydrophiler makromolekularer Kettentransfer-

reagentien (Makro-CTA) synthetisiert. Wegen der guten Verfügbarkeit der hydrophilen Makro-CTAs und der Vielseitigkeit der RAFTPP-Technik ist die Strategie allgemeingültig und vielversprechend. CDB = Cumyldithiobenzoat.

Amidokomplexe

I. Mena, M. A. Casado,*
P. García-Orduña, V. Polo, F. J. Lahoz,
A. Fazal, L. A. Oro* 11939–11942



Direct Access to Parent Amido Complexes of Rhodium and Iridium through N–H Activation of Ammonia

Einfachheit ist Trumpf! Rhodium- und Iridium-Amidokomplexe sind durch die Reaktion von gasförmigem Ammoniak mit Alkoxo-verbrückten Vorstufen unter

sehr milden Bedingungen direkt zugänglich. Dieser neuartige Ansatz ermöglichte erstmals die Synthese von $[\text{Rh-NH}_2]$ -Komplexen in hohen Ausbeuten.

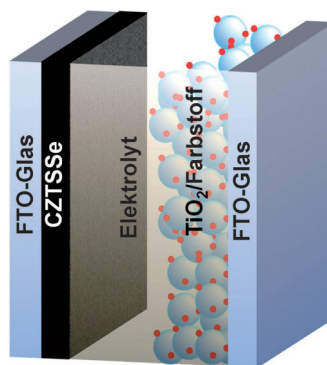


Farbstoff-sensibilisierte Solarzellen

X. Xin, M. He, W. Han, J. Jung,
Z. Lin* 11943–11946



Low-Cost Copper Zinc Tin Sulfide Counter Electrodes for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells



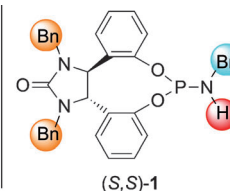
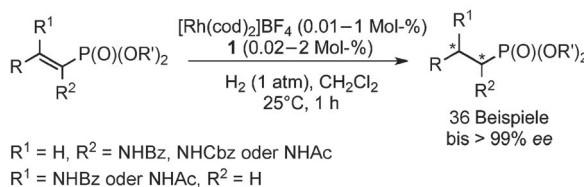
Ein halbleitendes Kupferzinkzinnsulfid (CZTS) kann Platinmetall als Gegenelektrode (CE) ersetzen und ermöglicht die Konstruktion kostengünstiger, hoch effizienter Farbstoff-sensibilisierter Solarzellen (DSSCs). CZTS-Nanokristalle wurden synthetisiert und durch Schleuderbeschichtung auf FTO-Glas (FTO = Fluor-dotiertes Zinnoxid) aufgetragen. Nach Selenierung war die Energieumwandlungseffizienz der resultierenden DSSC ähnlich derjenigen einer Pt-CE.

Synthesemethoden

J. Zhang, Y. Li, Z. Wang,
K. Ding* 11947–11951

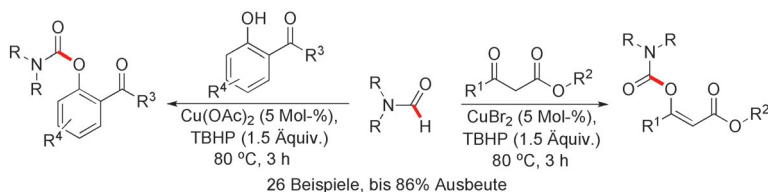


Asymmetric Hydrogenation of α - and β -Enamido Phosphonates: Rhodium(I)/Monodentate Phosphoramidite Catalyst



Hoch effizient verläuft die Rh^{I} -katalysierte asymmetrische Hydrierung von α - und β -Enamidophosphonaten mit einem chiralen Monophosphoramidit-Liganden (siehe Schema; cod = 1,5-Cyclooctadien).

Optisch aktive Aminophosphonate werden hoch enantioselektiv und mit Umsatzfrequenzen bis hin zu 1800 h^{-1} erhalten.



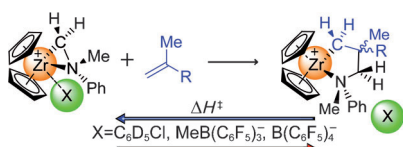
Die Aktivierung von Formamid-C-H-Bindungen gelang unter oxidativen Bedingungen mit einem Kupferkatalysator und *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) als externem Oxidationsmittel (siehe Schema). Diese mit hohen Ausbeuten verlaufende

oxidative Kupplung einer Vielzahl an Dialkylformamiden bietet einen einfachen, phosgenfreien Zugang zu Z-Enolcarbamaten und 2-carbonylsubstituierten Phenolcarbamaten.

Oxidative Kupplung

G. S. Kumar, C. U. Maheswari,
R. A. Kumar, M. L. Kantam,
K. R. Reddy* 11952–11955

Copper-Catalyzed Oxidative C–O Coupling by Direct C–H Bond Activation of Formamides: Synthesis of Enol Carbamates and 2-Carbonyl-Substituted Phenol Carbamates

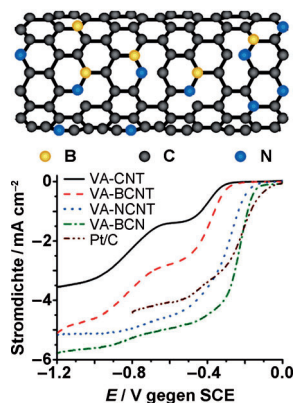


Klebrige Gegenionen: Kinetische NMR-spektroskopische Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen liefern ΔH^\ddagger - und ΔS^\ddagger -Werte für die Insertion eines einzelnen 2-Methyl-1-heptenmoleküls in eine Zr–C-Bindung von [Cp₂Zr(η²-CH₂NMePh)] [X] [1a: X[–] = MeB(C₆F₅)₃[–], 1b: B(C₆F₅)₄[–]] in [D₈]Toluol und einer 1:1-Mischung aus [D₈]Toluol und [D₃]Chlorbenzol. Beide Aktivierungsparameter hängen entscheidend vom Zusammenspiel zwischen Gegenion und Lösungsmittel ab.

NMR-Spektroskopie

L. Rocchigiani, G. Ciancaleoni,
C. Zuccaccia,*
A. Macchioni* 11956–11959

Low-Temperature Kinetic NMR Studies on the Insertion of a Single Olefin Molecule into a Zr–C Bond: Assessing the Counterion–Solvent Interplay

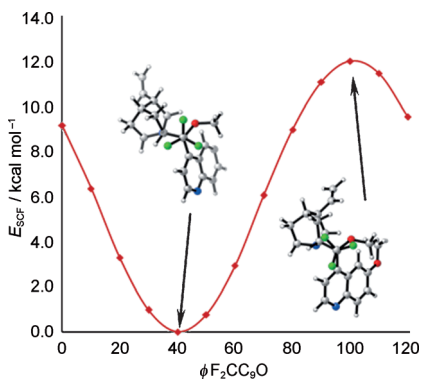


Eine einzige Verbindung aus B, C und N war der Ausgangspunkt für das Wachstum vertikal ausgerichteter BCN-Nanoröhren (VA-BCN-NTs). Dank einem synergistischen Effekt bei der Codotierung von C-Nanoröhren (CNTs) mit N und B zeigen die VA-BCN-NTs eine deutlich höhere elektrokatalytische Aktivität (z. B. Stromdichte) bei der Sauerstoffreduktion als nichtdotierte VA-CNTs, nur B- oder N-dotierte CNTs (VA-BCNT, VA-NCNT) und ein kommerzieller Pt/C-Elektrokatalysator (siehe Bild).

Sauerstoffreduktion

S. Wang, E. Iyyamperumal, A. Roy, Y. Xue,
D. Yu, L. Dai* 11960–11964

Vertically Aligned BCN Nanotubes as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for the Oxygen Reduction Reaction: A Synergetic Effect by Co-Doping with Boron and Nitrogen



In Chinaalkaloidgerüsten wurden gehinderte CF₃-Rotationen beobachtet. Die Variation der CF₃-Rotationsbarrierehöhen wird durch die jeweiligen Entropieänderungen gesteuert, wenn ein Allylsubstituent durch eine sperrige 9-Methylanthracenylgruppe ersetzt wird. Quantenchemische und experimentelle Studien ergaben, dass die nichtkovalenten C3'–H1...F–C-Wechselwirkungen in den untersuchten Fällen einen schwachen H-Brückencharakter haben.

Gehinderte Rotation

G. K. S. Prakash,* F. Wang, M. Rahm,
J. Shen, C. Ni, R. Haiges,
G. A. Olah* 11965–11968

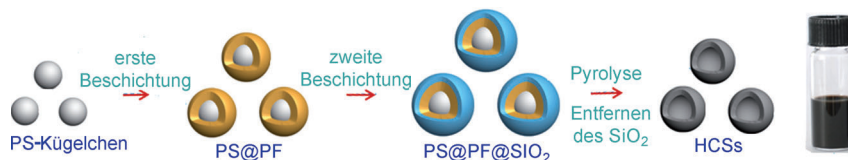
On the Nature of C–H...F–C Interactions in Hindered CF₃–C(sp³) Bond Rotations

Nanokügelchen

A.-H. Lu,* T. Sun, W.-C. Li, Q. Sun, F. Han,
D.-H. Liu, Y. Guo — 11969 – 11972



Synthesis of Discrete and Dispersible Hollow Carbon Nanospheres with High Uniformity by Using Confined Nanospace Pyrolysis



Kern-Schale-Schale: Die stufenweise Oberflächenbeschichtung monodisperser Polystyrol (PS)-Nanokügelchen mit einem phenolhaltigen Polymer (PF) und mit Siliciumdioxid resultiert in dualen PS@PF@SiO₂-Kern-Schale-Strukturen (siehe Bild), deren Pyrolyse einheitliche,

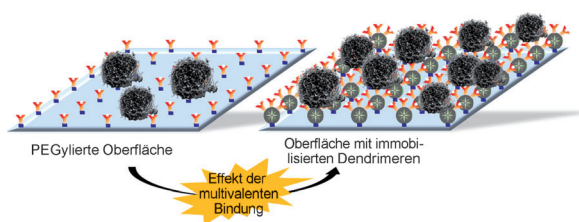
diskrete und dispergierbare hohle Kohlenstoff-Nanokügelchen (HCSs) ergibt. Die äußere Siliciumdioxidschale wirkt als Nanoreaktor, der das Verkleben und Zusammenbacken der Polymer- und Kohlenstoffpartikel verhindert.

Biomimetischer Zelleinfang

J. H. Myung, K. A. Gajjar, J. Saric,
D. T. Eddington,
S. Hong* — 11973 – 11976



Dendrimer-Mediated Multivalent Binding for the Enhanced Capture of Tumor Cells



Ein natürlicher Multivalenzeffekt wurde bei der Modifizierung einer Zellen einfangenden Oberfläche mit Dendrimeren genutzt. Die verstärkte Bindung aufgrund dieses Multivalenzeffekts verbessert den

Nachweis von Tumorzellen deutlich, was für klinische Tests auf zirkulierende Tumorzellen im Blut von Krebspatienten interessant sein könnte.

DOI: 10.1002/ange.201107555

Vor 50 Jahren in der Angewandten Chemie

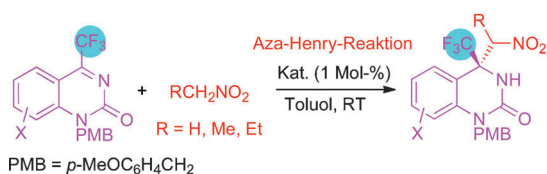
Zukunft braucht Herkunft – die *Angewandte Chemie* wird seit 1888 publiziert, und in diesem Jahr gibt es auch die International Edition schon 50 Jahre. Ein Blick zurück kann Augen öffnen, zum Nachdenken und -lesen anregen oder ein Schmunzeln hervorlocken: Deshalb finden Sie an dieser Stelle wöchentlich Kurzurückblicke, die abwechselnd auf Hefte von vor 100 und vor 50 Jahren schauen.

Kennen Sie GREMAS? Dahinter verbirgt sich „Genealogisches Recherchieren durch Magnetbandspeicherung“, ein bei Hoechst entwickeltes Dokumentationssystem, das in einem Aufsatz vorgestellt wird. Dokumentation und Recherche werden darin als „interessantes Grenzgebiet zwischen Natur- und Geisteswissenschaft“ bezeichnet, wohingegen man heute, in Zeiten von SciFinder, die wissenschaftliche Recherche selbst kaum als Wissenschaft wahrnimmt.

Der Zuschriftenteil glänzt durch Arbeiten von Günther Wilke (der später Nachfolger von Karl Ziegler als Direktor des Max-Planck-Instituts für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr werden sollte) und Robert Woodward (Nobelpreis für Chemie 1965). Weiterhin berichtet Hans Jürgen Bestmann, damals noch Privatdozent an der TH München, über eine Synthese von β -Carotin aus Vitamin A. Wie Bestmann war auch Wolfgang Steglich über mehrere Jahr-

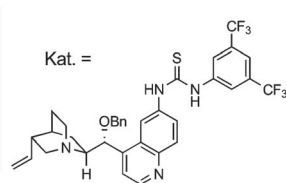
zehnte als Autor in der *Angewandten Chemie* vertreten; seine Zuschrift „Peptid-Synthesen mit Acylaminosäurevinylestern“ entspringt allerdings noch nicht seiner eigenen Forschung, sondern seiner Dissertation bei Friedrich Weygand.

Lesen Sie mehr in Heft 23, 1961



Biologisch interessante chirale Trifluoromethyldihydrochinazolinon-Gerüste werden durch die Titelreaktion mit nur 1 Mol-% Katalysator in hohen Ausbeuten (bis 97%) und mit hohen Enantioselek-

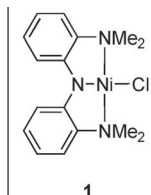
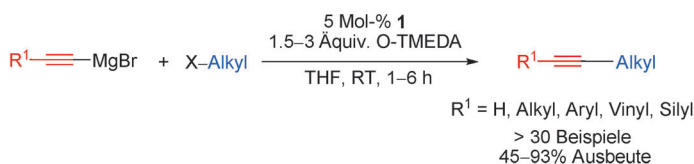
tivitäten (bis 98% *ee*) aufgebaut. Eine effiziente Synthese des potenziellen Anti-HIV-Wirkstoffs DPC 083 nutzte diese hoch enantioselektive Aza-Henry-Reaktion als Schlüsselschritt.



Organokatalyse

H. Xie, Y. Zhang, S. Zhang, X. Chen, W. Wang* 11977–11980

Bifunctional Cinchona Alkaloid Thiourea Catalyzed Highly Efficient, Enantioselective Aza-Henry Reaction of Cyclic Trifluoromethyl Ketimines: Synthesis of Anti-HIV Drug DPC 083



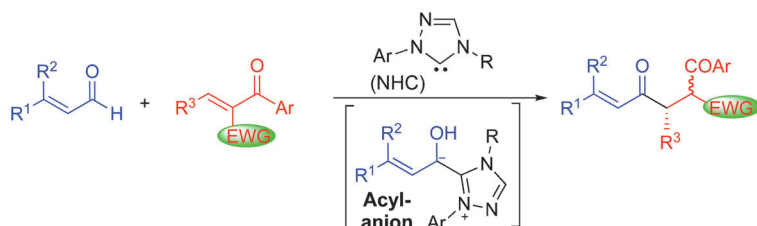
Synthesemethoden

O. Vechorkin, A. Godinat, R. Scopelliti, X. L. Hu* 11981–11985

Cross-Coupling of Nonactivated Alkyl Halides with Alkynyl Grignard Reagents: A Nickel Pincer Complex as the Catalyst

Nickel in der Klemme: Die Titelreaktion unter Katalyse durch den Pinzettenkomplex **1** zeigt eine bemerkenswerte Substratbreite und Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen. Eine isolierbare Ni-

ckelalkinyl-Spezies erwies sich als katalytisch wirksam. THF = Tetrahydrofuran, O-TMEDA = Bis[2-(*N,N*-dimethylaminoethyl)]ether.



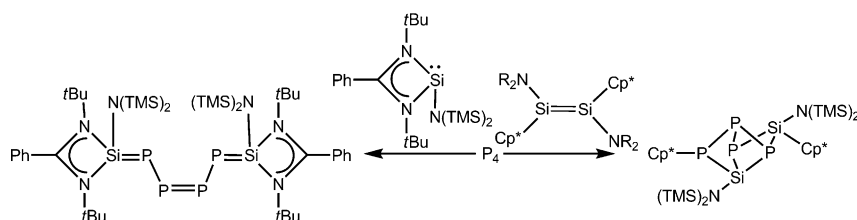
Aus Triazoliumsalzen erzeugte N-heterocyclische Carbene (NHCs) katalysieren die selektive Bildung von Acylanion-Äquivalenten für die Titelreaktion. Die stereoelektronischen Eigenschaften der Breslow-Zwischenstufen, die aus den

Enalen entstehen, und die einzigartige Reaktivität der modifizierten Chalkone sind entscheidend für den Ablauf der Stetter-Reaktion. EWG = elektronenziehende Gruppe.

Organokatalyse

X. Fang, X. Chen, H. Lv, Y. R. Chi* 11986–11989

Enantioselective Stetter Reactions of Enals and Modified Chalcones Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes



Eine P₄-Kette mit stützendem siliciumsubstituiertem Amidinatoligand entsteht bei der Reaktion von PhC(N^tBu)₂SiN(TMS)₂ mit P₄ (TMS = Me₃Si). Somit wurde erstmals eine acyclische Si-P-Kette

mit 6 π -Elektronen erhalten. Der Austausch der Benzamidatoeinheit gegen Cp* (Cp* = Me₅C₅) führte überraschend zu einem ungewöhnlichen Silicium-Phosphor-Käfig (siehe Schema).

P₄-Aktivierung

S. Khan, R. Michel, S. S. Sen, H. W. Roesky,* D. Stalke* 11990–11993

A P₄ Chain and Cage from Silylene-Activated White Phosphorus

Quartäre Kohlenstoffzentren

D. Nath, F. F. Fleming* — 11994 – 11997



Nitrile Alkylations through Sulfinyl–Metal Exchange



Dreifache Alkylierung: Phenylsulfinyl- und Phenylthioacetanitril fungieren in sequenziellen Alkylierungen und Sulfinyl-Metall-Austauschreaktionen als Trianion-Äquivalente von Acetonitril (siehe Schema; mCPBA = *meta*-Chlorperbenzoesäure).

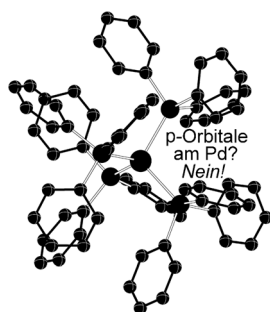
Die metallierten Nitrile alkylieren eine Vielzahl von Elektrophilen, woraus sich Nitrile mit quartären Zentren ergeben. Der Sulfinyl-Metall-Austausch toleriert eine Vielzahl an funktionellen Gruppen.

18-Elektronen-Regel

M. S. G. Ahlquist,*
P.-O. Norrby* — 11998 – 12001



Dispersion and Back-Donation Gives Tetracoordinate [Pd(PPh₃)₄]



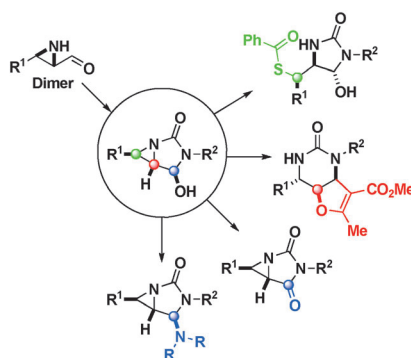
Schon zwei Liganden genügen, damit Pd valenzgesättigt ist. Dass [Pd(PPh₃)₄] scheinbar die 18-Elektronen-Regel befolgt, liegt also nicht daran, dass das Metallzentrum eine hohe Elektronendichte bevorzugt. Die Addition weiterer Liganden ergibt einen nur geringen Energiegewinn und ist nur dank starker Rückbindungen möglich. Dispersionskorrekturen sind nötig, um die Wechselwirkungen zwischen den Liganden richtig zu beschreiben.

Heterocyklen

L. L. W. Cheung, Z. He, S. M. Decker,
A. K. Yudin* — 12002 – 12006



Skeletal Fusion of Small Heterocycles with Amphoteric Molecules



Eingeklinkt: Eine neue Klasse von Hydantoinderivaten mit drei benachbarten Stereozentren wurde mithilfe der [3+2]-Anellierung von amphoteren Aziridinaldehyden mit Isocyanaten erhalten und weiter zu einer Reihe dicht funktionalisierter Heterocyklen umgesetzt, die auf andere Weise schwer zugänglich sind. Die Ergebnisse unterstreichen das Potenzial (1,3)-amphoterer Moleküle für den Aufbau heterocyclischer Gerüste aus einfachen Ausgangsverbindungen.



Hintergrundinformationen sind unter www.angewandte.de erhältlich (siehe Beitrag).



Eine Videodatei ist als Hintergrundinformation unter www.angewandte.de oder vom Korrespondenzautor erhältlich.



Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access)

Verstärkung gesucht?

Sie brauchen Verstärkung für Ihr Top Team?
... Chemiker, Doktoranden, Laborleiter, Manager, Professoren,
Verkaufsrepräsentanten ...

Nutzen Sie unseren Stellenmarkt für Fach- und Führungskräfte in Europa
sowohl im Print-Medium als auch im Internet.

Angewandte Chemie

Anzeigenabteilung: Marion Schulz

Tel.: 0 62 01 – 60 65 65, Fax: 0 62 01 – 60 65 50

E-Mail: MSchulz@wiley-vch.de

Service

**Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften
der Angewandten** _____ **11 766 – 11 768**

Vorschau _____ **12 007**



GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

Ausschreibung des Georg-Manecke-Preises 2012

Die Georg-Manecke-Stiftung fördert den wissenschaftlichen Nachwuchs auf dem Gebiet der Polymerwissenschaften, insbesondere der Synthese und Umwandlung von makromolekularen Stoffen sowie deren biochemische und biotechnologische Anwendung.

Georg Manecke hat schon frühzeitig erwogen, polymere Stoffe in den Dienst medizinischer Anwendungen zu stellen, beispielsweise zur Bindung, zum Transport und zur gezielten Freisetzung von Arzneistoffen. Es ist im Sinne der Stiftung, auch solche Anwendungen zu fördern.

Der Georg-Manecke-Preis wird an promovierte Naturwissenschaftler/innen für herausragende wissenschaftliche Leistungen der letzten Jahre vergeben. Er soll auch die wissenschaftliche Vernetzung auf internationaler Ebene fördern.

Der Preis ist mit 7.000 Euro dotiert und wird im September 2012 anlässlich der 127. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte (GDNÄ) verliehen. Georg Manecke war Mitglied der GDNÄ. Der /Die Preisträger/in wird dort über seine/ihre Arbeiten vortragen. Eigenbewerbungen sind möglich.

Bitte richten Sie Ihre Vorschläge (inkl. Begründung, Publikationsliste und CV) bis zum **10. März 2012** an das Kuratorium der „Georg-Manecke-Stiftung“ bei der GDCh-Geschäftsstelle, Varrentrappstraße 40 – 42, 60486 Frankfurt am Main.

Der Präsident
Prof. Dr. Michael Dröscher

Kontakt

Gesellschaft

Deutscher Chemiker e.V.

Preise und Auszeichnungen

Postfach 90 04 40

60444 Frankfurt a.M.

E-Mail: b.koehler@gdch.de

Telefon +49 (0)69 7917-323

Fax +49 (0)69 7917-1323