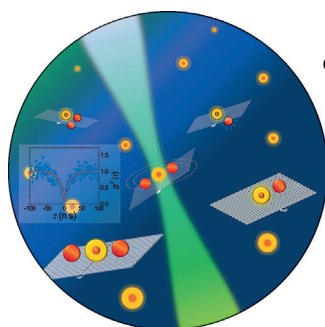
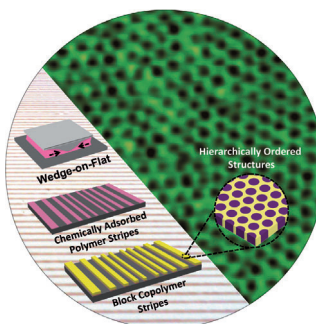


... gelingt durch die dynamische Bildung von cyclischen Boronatestern zwischen der Diolgruppe des überexprimierten Markers Sialinsäure und einem an Phenylboronsäure (pba) bindenden Vektor. K. Djanashvili et al. demonstrieren in ihrer Zuschrift auf S. 1199 ff. eine MRI-Signalverstärkung am Tumor als Ergebnis der Anreicherung und verlängerten Retention eines an $[\text{Gd}^{\text{III}}(\text{dota})(\text{en})(\text{pba})]$ bindenden Kontrastmittels nach dessen intravenöser Injektion in ein Melanom-Xenograft der Maus.

Selbstorganisation

Die Bildung hierarchischer Strukturen aus Blockcopolymeren durch zwei aufeinander folgende Selbstorganisationsprozesse wird von Lin et al. in ihrer Zuschrift auf S. 1160 ff. beschrieben.

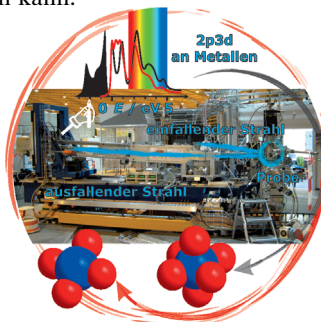


Quantenpunkte

In ihrer Zuschrift auf S. 1231 ff. stellen J. A. Liddle et al. eine Strategie vor, mit der die Lebensdauer von Quantenpunkten unter Verwendung von Goldnanopartikeln und DNA-Origamistrukturen manipuliert werden kann.

Röntgenspektroskopie

In der Zuschrift auf S. 1208 ff. zeigen M. M. van Schooneveld, F. M. F. de Groot et al. anhand von Cobalt(II)-carboxylaten, wie sich mittels 2p3d-Resonanz-Röntgenemissionsspektroskopie die Koordinationsumgebung von Metallionen bestimmen lässt.



So erreichen Sie uns:

Redaktion:

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Sonderdrucke, PDFs, Poster, Kalender:

Carmen Leitner

E-Mail: chem-reprints@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-327

Rechte und Lizenzen:

Bettina Loycke

E-Mail: rights-and-licences@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-332

Telefon: (+49) 62 01-606-280

Online Open:

Margitta Schmitt, Carmen Leitner

E-Mail: angewandte@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-331

Telefon: (+49) 62 01-606-315

Abonnements:

www.wileycustomerhelp.com

Telefax: (+49) 62 01-606-184

Telefon: 0800 1800536

(innerhalb Deutschlands)

+44(0) 1865476721

(außerhalb Deutschlands)

Anzeigen:

Marion Schulz

E-Mail: mschulz@wiley-vch.de

jspiess@wiley-vch.de

Telefax: (+49) 62 01-606-550

Telefon: (+49) 62 01-606-565

Kurierdienste:

Boschstraße 12, 69469 Weinheim

Postanschrift:

Postfach 101161, 69451 Weinheim

Die *Angewandte Chemie* ist eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), der größten chemiewissenschaftlichen Fachgesellschaft in Kontinentaleuropa. Informationen zu den vielfältigen Aktivitäten und Leistungen der GDCh, z. B. dem verbilligten Bezug der *Angewandten Chemie*, sowie den Antrag auf Mitgliedschaft finden Sie unter www.gdch.de oder können Sie bei der GDCh, Postfach 900440, D-60444 Frankfurt am Main, anfordern.

GDCh

GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER

Laden Sie die **Angewandte App**
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Erhältlich im
App Store

Stöbern und lesen Sie in der Angewandten mit neuer Leichtigkeit auf dem iPad

- Bleiben Sie auf dem Laufenden mit den neuesten Early-View-Artikeln.
- Laden Sie jede Woche das neue Heft automatisch, sobald es erscheint.
- Lesen Sie neue oder gespeicherte Artikel jederzeit und überall.



Service

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der **Angewandten**

1112 – 1114



„Mein Lieblingsautor ist Lao Tzu.
Nach was ich in einer Publikation als erstes schaue, ist der
,Blitz', der ein ‚Aha‘ auslöst ...“
Dies und mehr von und über Chao-Jun Li finden Sie auf
Seite 1116.

Autoren-Profil

Chao-Jun Li _____ 1116

Nachrichten



M. D. Burke



V. M. Dong



B. List



A. J. Phillips



K. Johnsson

Novartis Chemistry
Lectureship 2012–2013 _____ 1117 – 1118

Blaise-Pascal-Medaille:
J.-P. Sauvage und
H.-J. Freund _____ 1117 – 1118

Meyer-Galow-Preis:
S. Röhrig _____ 1117 – 1118



M. S. P. Sansom



J.-P. Sauvage



H.-J. Freund



S. Röhrig

Bücher

Discovering Chemistry with Natural Bond Orbitals

Frank Weinhold, Clark E. Landis

rezensiert von J. Harvey _____ 1119

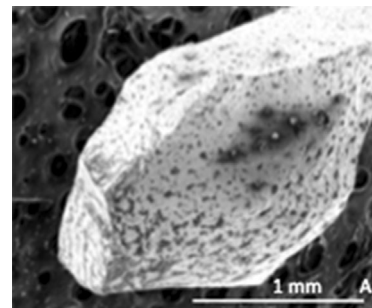
Highlights

Photoelektrochemie

M. Antonietti* _____ 1120–1122

Auf dem Weg zur künstlichen Photosynthese – einfache Materialien und einfaches chemisches Systemdesign für Photoelektroden

Einfach und gut müssen Systeme sein, die eine potenzielle Chance auf Marktanteile im Feld der nachhaltigen Energiegewinnung haben sollen. Auf dem Gebiet der Photoelektrochemie machen Photoelektroden aus Borarsenid einen Anfang: Sie können leicht aus den Elementen synthetisiert werden und wandeln Sonnenlicht in elektrischen Strom um.



Essays

Mikrowellenchemie

C. O. Kappe,* B. Pieber,
D. Dallinger _____ 1124–1130



Mikrowelleneffekte in der organischen Synthese – Mythos oder Wirklichkeit?

Es ist keine Magie! Die Effekte, die bei Mikrowellen-bestrahlten chemischen Umwandlungen erzielt werden können, lassen sich in den meisten Fällen durch rein thermische Phänomene, die mit dem schnellen Aufheizen auf hohe Reaktionstemperaturen zusammenhängen, vernünftig erklären. Wie in diesem Essay erläutert, ist die Existenz der so genannten nichtthermischen oder spezifischen Mikrowelleneffekte höchst zweifelhaft.



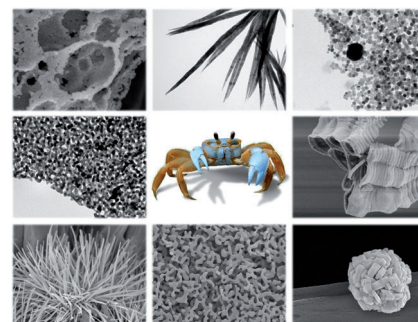
Kurzaufsätze

Nanostrukturen

Z. Schnepf* _____ 1132–1145

Biopolymere als vielseitige Ressource für die Nanochemie

Biomaterialien sind eine ergiebige Quelle für chemisch vielgestaltige Makromoleküle. Gegenwärtige Forschungen richten sich auf den chemischen Abbau dieser Moleküle zu Treibstoffen oder Ausgangsverbindungen für die Industrie, daneben aber auch auf ihren direkten Einsatz bei der Herstellung von Nanomaterialien.

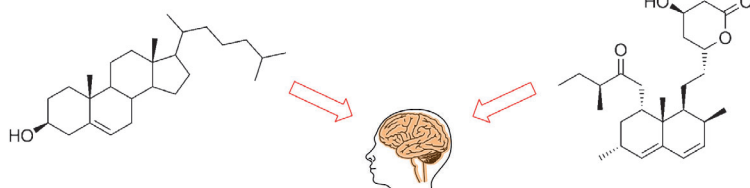


Aufsätze

Medizinische Chemie

T. Silva, J. Teixeira, F. Remião,
F. Borges* 1146–1158

Alzheimersche Demenz, Cholesterin und Statine: Berührungspunkte wichtiger Stoffwechselwege



Cholesterin ist ein essentieller Bestandteil membranassoziierter Domänen (Lipid-schollen), in denen die Biosynthese des neurotoxischen β -Amyloids abläuft. Statine können durch Hemmung der Cholesterinsynthese die Belastung des Zentralnervensystems mit Amyloid senken und

damit effizient das Risiko verringern, Demenz oder Alzheimersche Krankheit zu entwickeln. Dieser Effekt wird stark durch die statinassoziierte Pleiotropie und ihre Auswirkungen auf Isoprenylierung und Neuroinflammation gestützt.

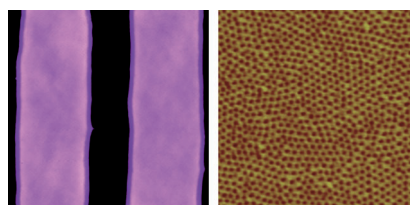
Zuschriften

Hierarchische Aggregate

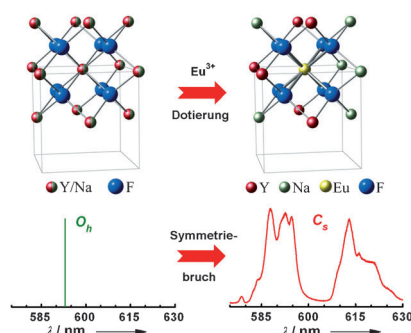
M. Byun, W. Han, B. Li, X. Xin,
Z. Q. Lin* 1160–1165

An Unconventional Route to Hierarchically Ordered Block Copolymers on a Gradient Patterned Surface through Controlled Evaporative Self-Assembly

Eine chemisch gemusterte Oberfläche entsteht durch Selbstorganisation konzentrischer Polymerstreifen durch kontrollierte Verdunstung auf einem Si-Substrat, gefolgt von der Entfernung schwach gebundener Polymere. Das Ergebnis sind ultradünne Polymerstreifen mit Breitengradient (siehe Bild). Ein dünner Blockcopolymer-Film ordnete sich auf den Polymerstreifen zu hierarchischen Aggregaten an.



Frontispiz



Hochauflösende Photolumineszenzspektroskopie mit Eu^{3+} als Struktursonde offenbarte einen universalen Gittersymmetriebruch in Lanthanoid-dotierten fehlgeordneten Kristallen. Die spektrale Gittersymmetrie für Eu^{3+} sinkt von O_h nach C_s (oder C_2) in $\alpha\text{-NaYF}_4$ und von C_{3h} nach C_s in $\beta\text{-NaYF}_4$. Die Ergebnisse wurden durch Kristallfeldrechnungen bestätigt.

Lanthanoide

D. T. Tu, Y. S. Liu, H. M. Zhu, R. F. Li,
L. Q. Liu, X. Y. Chen* 1166–1171

Breakdown of Crystallographic Site Symmetry in Lanthanide-Doped NaYF_4 Crystals

Die Gesellschaft Deutscher Chemiker lädt ein:



Angewandte Fest-Symposium

GDCh
Eine Zeitschrift der Gesellschaft Deutscher Chemiker

Am Dienstag, den 12. März 2013

Henry-Ford-Bau / FU Berlin*

Eingeladene Redner:



Carolyn R.
Bertozzi



François
Diederich



Alois Fürstner



Roald Hoffmann
(Nobelpreis 1981)



Susumu
Kitagawa



Jean-Marie Lehn
(Nobelpreis 1987)



E.W. „Bert“
Meijer



Frank
Schirmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)



 Jetzt
anmelden:

angewandte.org/symposium

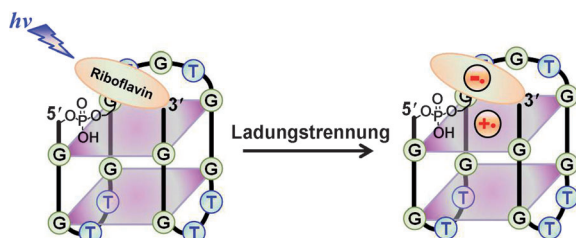
* Die Chemiedozententagung 2013
findet am 11. und 13. März 2013 an
gleicher Stelle statt.



WILEY-VCH



GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



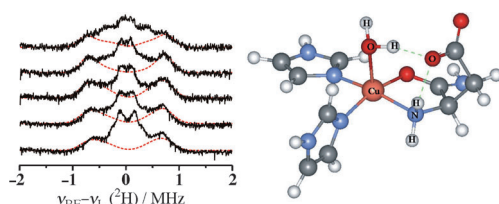
Löchereinfang: Der Transfer und das Einfangen von Löchern in einem G-Quadruplex wurden mit Laserblitzphotolyse und Pulsradiolyse untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass im G-Quadruplex zwischen

Riboflavin und den G-Basen eine effiziente Ladungstrennung auftritt, weil die planaren G-Quartette Löcher exzellent einfangen können (siehe Bild).

Photochemie

J. Choi, J. Park, A. Tanaka, M. J. Park,
Y. J. Jang, M. Fujitsuka, S. K. Kim,*
T. Majima* 1172–1176

Hole Trapping of G-Quartets in a
G-Quadruplex



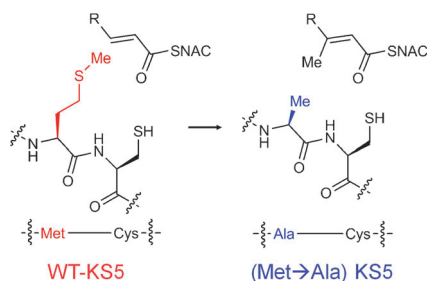
Die Koordinationsweise des Kupfer(II)-Ions in Cu^{II}-Aβ(1–16) beim physiologischen pH-Wert wurde durch ENDOR-Spektroskopie (34 GHz) charakterisiert. Die Messungen mit ¹H/²H-, ¹⁴N-, ¹⁷O- und

¹H-ENDOR ergaben, dass der NH₂-Rest von Asparaginsäure als äquatorialer Ligand an Cu^{II} gebunden ist, während ein Wassermolekül axial koordiniert (siehe Bild; Cu rosa, O rot, N blau).

Kupferamyloidpeptide

D. Kim, N. H. Kim,
S. H. Kim* 1177–1180

34 GHz Pulsed ENDOR Characterization of the Copper Coordination of an Amyloid β Peptide Relevant to Alzheimer's Disease



Nachbarschaftshilfe: Die Substratspezifitätsprofile für eine Serie von Ketosynthase(KS)-Domänen aus *trans*-AT-PKS wurden bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, dass eine sterisch anspruchsvolle Aminosäure, die sich in Nachbarschaft zum Cys-Rest im aktiven Zentrum befindet, eine Spezifität für nicht-β-methylverzweigte Substrate verleiht (siehe Schema).

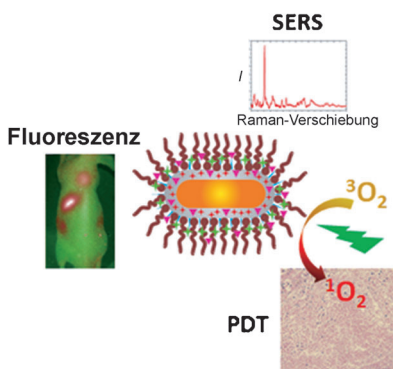
Polyketid-Biosynthese

M. Jenner, S. Frank, A. Kampa,
C. Kohlhaas, P. Pöplau, G. S. Briggs,
J. Piel,* N. J. Oldham* 1181–1185

Substrate Specificity in Ketosynthase Domains from *trans*-AT Polyketide Synthases



Goldnanostäbchen wurden mit Silica/Polymer-Multischichten versehen, die mit SERS- und Fluoreszenz-Agentien sowie Photosensibilisatoren dotiert sind. Die strukturellen und optischen Eigenschaften sind einstellbar und in Lösung und in vivo stabil. Eine SERS- und Fluoreszenz-Echtzeit-Detektionsmethode mit diesen Strukturen wurde zur Tumordetektion und dann zur photodynamischen Therapie (PDT) genutzt.



Nanostrukturen

Y. Zhang, J. Qian, D. Wang, Y. Wang,
S. He* 1186–1189

Multifunctional Gold Nanorods with Ultrahigh Stability and Tunability for In Vivo Fluorescence Imaging, SERS Detection, and Photodynamic Therapy

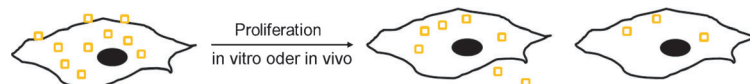


Nanopartikel

E. C. Cho, Y. Zhang, X. Cai, C. M. Moran,
L. V. Wang,* Y. Xia* — 1190 – 1193



Quantitative Analysis of the Fate of Gold Nanocages In Vitro and In Vivo after Uptake by U87-MG Tumor Cells



Nicht immer gleich: Wenn sich eine Gold-Nanokäfige enthaltende Mutterzelle teilt, werden die Nanopartikel nicht gleichmäßig auf die beiden Tochterzellen verteilt. Diese ungleichmäßige Verteilung der

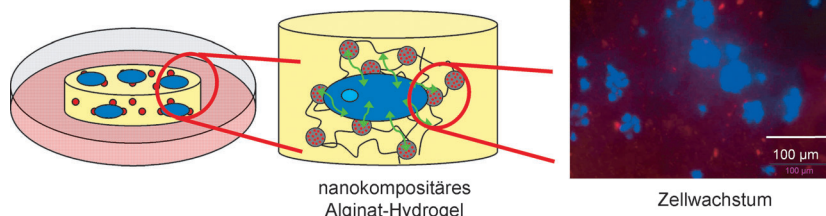
Nanopartikel sowie deren Ausscheidung aus den Zellen (siehe Bild) wurden sowohl in vitro als auch in vivo quantitativ mithilfe von Zweiphotonenmikroskopie bzw. photoakustischer Mikroskopie analysiert.

Nanokompositäre Hydrogele

N. S. Kehr,* E. A. Prasetyanto, K. Benson,
B. Ergün, A. Galstyan,
H.-J. Galla — 1194 – 1198



Periodic Mesoporous Organosilica-Based Nanocomposite Hydrogels as Three-Dimensional Scaffolds



Farbstoffbeladene periodische mesopore Organosilicatpartikel, die mit biologisch aktiven Molekülen funktionalisiert sind, wurden zur Herstellung eines nanokompositären Alginate-Hydrogels verwendet. Das partikelhaltige Hydrogel zeigte

eine bis zu vierfach höhere Zellaffinität als einfaches Alginate-Hydrogel; die höhere Affinität wird sowohl durch die Nanopartikel selbst als auch durch ihre biologisch aktive Funktionalisierung verursacht.



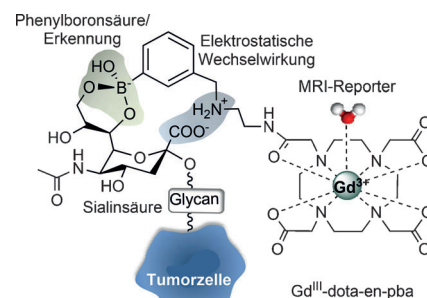
Bildgebungsagentien

S. Geninatti Crich,* D. Alberti, I. Szabo,
S. Aime, K. Djanashvili* — 1199 – 1202



MRI Visualization of Melanoma Cells by Targeting Overexpressed Sialic Acid with a Gd^{III}-dota-en-pba Imaging Reporter

Wie geplant: Der neuartige MRI-Reporter Gd^{III}-dota-en-pba (siehe Bild) bindet selektiv an Sialinsäurereste, die auf Tumoren überexprimiert sind. Dieser Bildgebungsreporter reichert sich in fremdimplantiertem murinem Melanom B16-F10 in Mäusen an, und anhand der Intensität des MRI-Signals kann die Sialinsäurekonzentration quantifiziert werden, welche direkt mit der Malignität des Tumors in Verbindung steht.



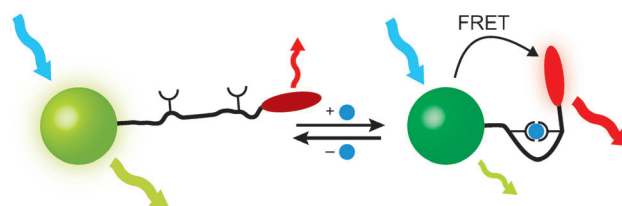
Titelbild

Nanokristallsensoren

E. R. Kay, J. Lee, D. G. Nocera,
M. G. Bawendi* — 1203 – 1207



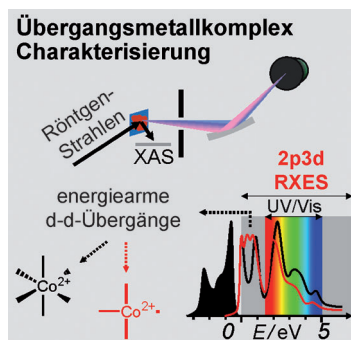
Conformational Control of Energy Transfer: A Mechanism for Biocompatible Nanocrystal-Based Sensors



Live-Reporter: Die Kombination eines pH-modulierten Oligonucleotid-Konformationsschalters mit fluoreszierenden Nanokristallen ergibt einen empfindlichen pH-Nanosensor (siehe Schema). Analyt-abhängige Konformationsänderungen

steuern den Abstand zwischen dem Nanokristall-Energiedonor (grün) und einem FRET-Akzeptor (rot); so erhält man einen Reporter für pH-Werte in individuellen Endosomen lebender Zellen.

d-d: Mit hochauflösender 2p3d-Resonanz-Röntgenemissionsspektroskopie (RXES) können mehr und intensivere d-d-Übergänge als mit UV/Vis-Spektroskopie beobachtet werden, wie mit Cobalt(II)-carboxylaten gezeigt wird. Zusammen mit Ligandenfeldmultiplett-Berechnungen ist eine detaillierte Beschreibung der elektronischen Struktur möglich, während 2p-Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) nicht zwischen diesen Übergangsmetallverbindungen unterscheiden kann.



Röntgenspektroskopie

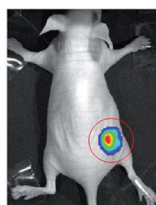
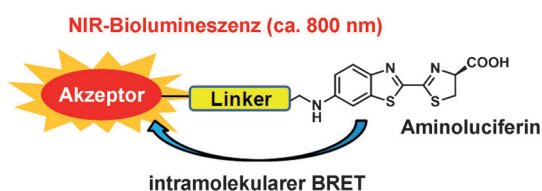


M. M. van Schooneveld,* R. W. Gosselink, T. M. Eggenhuisen, M. Al Samarai, C. Monney, K. J. Zhou, T. Schmitt, F. M. F. de Groot* — 1208 – 1212

A Multispectroscopic Study of 3d Orbitals in Cobalt Carboxylates: The High Sensitivity of 2p3d Resonant X-ray Emission Spectroscopy to the Ligand Field



Rücktitelbild



NIR-Emission in vivo

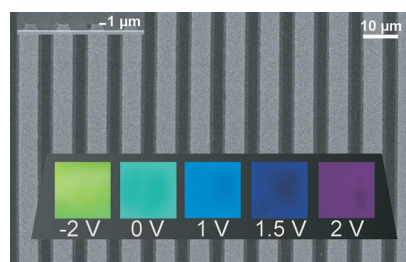
Neuartige Glühwürmchen-Luciferine mit Nahinfrarot-Emission in vivo wurden auf der Basis von intramolekularem resonantem Biolumineszenzenergietransfer (BRET) entwickelt. Die Emissionswellen-

länge konnte durch die Wahl des BRET-Rezeptors frei abgestimmt werden, und NIR-Biolumineszenz ließ sich ohne Manipulation der Luciferase in lebenden Zellen und in Mäusen detektieren.

Biolumineszenz

R. Kojima, H. Takakura, T. Ozawa, Y. Tada, T. Nagano,* Y. Urano* — 1213 – 1217

Rational Design and Development of Near-Infrared-Emitting Firefly Luciferins Available In Vivo



Ins Blaue hinein: Das gelbe elektrochrome Copolymer Propylendioxythiophenphenylen, P(ProDOT-Ph), wurde durch den Prozess der Mikroformung in Kapillaren (MIMIC) mit einem Liniengitter versehen. Unter Weißlichtbestrahlung resultieren durch Beugung Farben, die sich durch Anlegen einer äußeren Spannung verändern lassen (siehe Bild). Die gebeugte Farbe lässt sich durch elektrochemische Dotierung vollständig reversibel blauverschieben.

Farbmodulation

T. Bhuvana, B. Kim, X. Yang, H. Shin, E. Kim* — 1218 – 1222

Reversible Full-Color Generation with Patterned Yellow Electrochromic Polymers

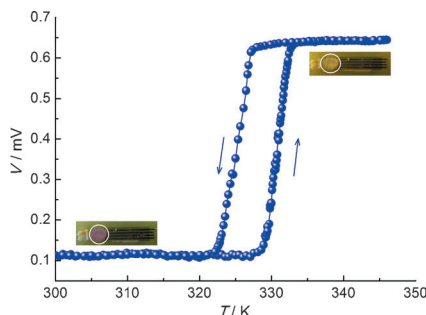


Spin-Crossover

T. Q. Hung, F. Terki,* S. Kamara,
M. Dehbaoui, S. Charar, B. Sinha,
C. G. Kim,* P. Gandit, I. A. Gural'skiy,
G. Molnar, L. Salmon, H. J. Shepherd,
A. Bousseksou* 1223 – 1226



Room Temperature Magnetic Detection of
Spin Switching in Nanosized Spin-
Crossover Materials



Ein Prototyp eines SQUID-artigen magnetometrischen Messgeräts, das Schaltvorgänge in Spin-Crossover-Nanopartikeln bei Raumtemperatur indirekt detektiert, wurde entwickelt und an Nanopartikeln aus $[\text{Fe}(\text{hptrz})_3](\text{OTs})_2$ getestet (hptrz = 4-Heptyl-1,2,4-triazol, OTs = *p*-Toluolsulfonyl). Der mikromagnetometrische Ansatz hat klare Vorteile gegenüber herkömmlichen SQUID- und Nano-SQUID-Techniken.

Innentitelbild

DNA-Nanotechnologie

A. J. Genot, J. Bath,
A. J. Turberfield* 1227 – 1230



Combinatorial Displacement of DNA
Strands: Application to Matrix
Multiplication and Weighted Sums



Einmaleins der DNA: Ein kombinatorischer Mechanismus für den DNA-Strang-Austausch beruht auf demselben Prinzip wie die Matrizenrechnung (siehe

Schema). Mithilfe des Systems lassen sich lineare Operationen an DNA-Konzentrationen ausführen, beispielsweise die Berechnung gewichteter Summen.

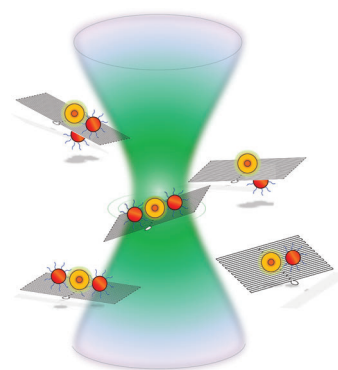
DNA-Nanotechnologie

S. H. Ko, K. Du, J. A. Liddle* 1231 – 1235



Quantum-Dot Fluorescence Lifetime
Engineering with DNA Origami
Constructs

Einzelmolekül-GPS: Die mittlere Lebensdauer eines Quantenpunkts (Qdot) wurde durch Variation der geometrischen Konfiguration von Qdot-Goldnanopartikel-(AuNP)-Konjugaten auf einer DNA-Origamistruktur gesteuert. Mit einem 3D-Einzelmolekülortungssystem, bei dem die DNA-Einheiten in ihrem natürlichen Zustand in Lösung blieben, wurde in Echtzeit der Einfluss der AuNPs auf die Lebensdauer der Qdots untersucht (siehe Bild).



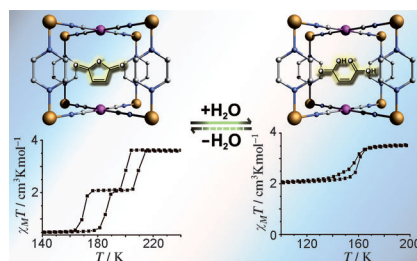
Innen-Rücktitelbild

Spin-Crossover

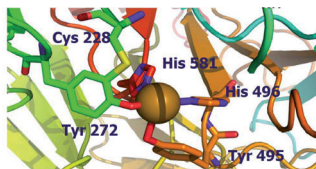
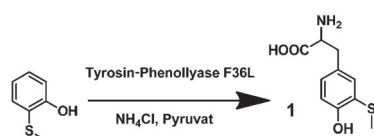
X. Bao, H. J. Shepherd, L. Salmon,
G. Molnár, M.-L. Tong,*
A. Bousseksou* 1236 – 1240



The Effect of an Active Guest on the Spin
Crossover Phenomenon



Der Gast hat das Sagen: Eine neue Strategie für die Einstellung von Spin-Crossover(SCO)-Eigenschaften wird vorgeschlagen, die auf einem aktiven molekularen Gast beruht. Um das Konzept zu veranschaulichen, wurde Maleinanhydrid in das mikroporöse Gerüstmaterial $\{\text{Fe}(\text{Pyrazin})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ eingebracht; die chemische Umwandlung in Maleinsäure schaltete dann die SCO-Eigenschaften (siehe Bild).



Effiziente Mehrelektronen-Redoxprozesse werden von Galactose-Oxidase, Cystein-Dioxygenase, Sulfid-Reduktase und Cytochrom-c-Nitrit-Reduktase vermittelt. Eine

posttranslational eingeführte Tyrosin-Cystein(Tyr-Cys)-Verknüpfung in ihren aktiven Zentren ist entscheidend für die Funktion.

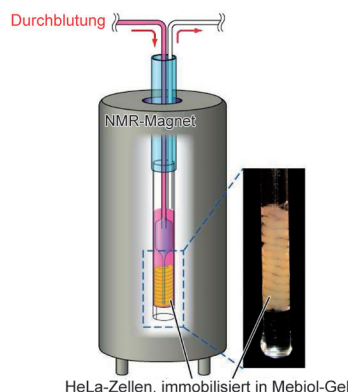
Posttranslationale Modifikationen

Q. Zhou, M. Hu, W. Zhang, L. Jiang, S. Perrett, J. Z. Zhou, J. Y. Wang* 1241 – 1245

Probing the Function of the Tyr-Cys Cross-Link in Metalloenzymes by the Genetic Incorporation of 3-Methylthiotyrosine



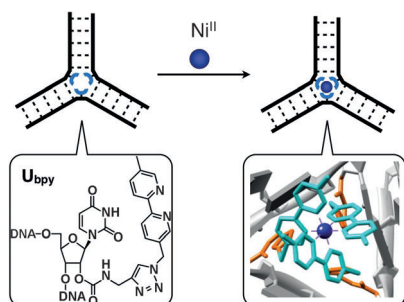
Lebenserhaltende Maßnahme: Ein Haupthindernis intrazellulärer NMR-Methoden ist das Auftreten von Zelltod bei der NMR-Messung. Zur Lösung des Problems wurde ein Bioreaktor entwickelt, der die Zellen im NMR-Röhrchen durchblutet und über Stunden am Leben erhält. Mithilfe dieses Bioreaktors wurde in HeLa-S3-Zellen die Bindungsstelle eines endogenen Moleküls für ein extern eingeführtes Protein identifiziert.



Analysenmethoden

S. Kubo, N. Nishida, Y. Udagawa, O. Takarada, S. Ogino, I. Shimada* 1246 – 1249

A Gel-Encapsulated Bioreactor System for NMR Studies of Protein-Protein Interactions in Living Mammalian Cells



Eine postsynthetische Klickreaktion führte zur Konjugation von drei Bipyridinliganden im Zentrum eines Dreiwege-DNA-Knotenpunkts (siehe Bild). Schmelzkurvenanalysen ergaben, dass Ni^{II}-Ionen die Knotenstruktur durch die Bildung eines [Ni(bpy)₃]²⁺-Komplexes, der drei Stränge vernetzt, erheblich stabilisieren. Der Metallkomplex weist eine Diastereomerepräferenz auf, was für einen Chiralitätstransfer von der DNA spricht.

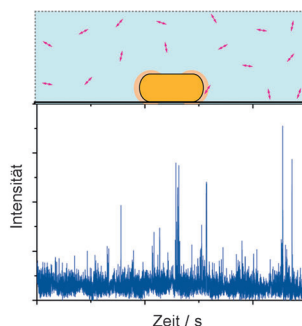
DNA-Strukturen

J.-L. H. A. Duprey, Y. Takezawa, M. Shionoya* 1250 – 1254

Metal-Locked DNA Three-Way Junction



Einzelmoleküle: Über die durch synthetisierte Goldnanostäbe bis zu 1100-fach verstärkte Fluoreszenz von Einzelmolekülen wird berichtet (siehe Bild). Die hohe Verstärkung wird durch die Auswahl des Farbstoffs erreicht, dessen Adsorption und Emission in der Nähe der Oberflächenplasmonenresonanzen der Goldnanostäbe liegen.



Plasmonenverstärkte Fluoreszenz

H. Yuan, S. Khatua, P. Zijlstra, M. Yorulmaz, M. Orrit* 1255 – 1259

Thousand-fold Enhancement of Single-Molecule Fluorescence Near a Single Gold Nanorod



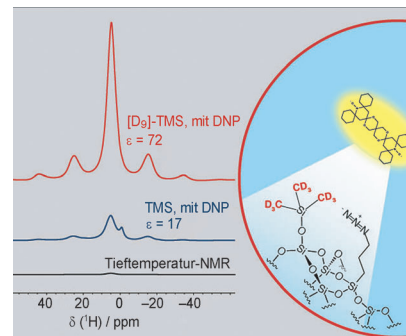
NMR-Spektroskopie

A. Zagdoun, A. J. Rossini, M. P. Conley, W. R. Grüning, M. Schwarzwälder, M. Lelli, W. T. Franks, H. Oschkinat, C. Copéret, L. Emsley, A. Lesage* — 1260 – 1263



Improved Dynamic Nuclear Polarization Surface-Enhanced NMR Spectroscopy through Controlled Incorporation of Deuterated Functional Groups

Aktive Blockierung: Mit deuterierten Blockierungsreagentien werden oberflächenverstärkte DNP-NMR-Signale, die durch Methylgruppen enthaltende Substrate beeinträchtigt werden, wiederhergestellt; die Schutzgruppenfunktion auf der Oberfläche bleibt dabei erhalten (siehe Bild; DNP = dynamische Kernpolarisation). Unpolare Gruppen wie $[D_9]$ -Trimethylsiloxyl (TMS) halten Radikale (gelb) von der Oberfläche fern und vermindern dadurch schädliche paramagnetische Effekte.



Gasphasenreaktionen

J.-B. Ma, Z.-C. Wang, M. Schlangen,* S.-G. He,* H. Schwarz* — 1264 – 1268

On the Origin of the Surprisingly Sluggish Redox Reaction of the N_2O/CO Couple Mediated by $[Y_2O_2]^{+}$ and $[YAlO_2]^{+}$ Cluster Ions in the Gas Phase

Kinetische Energiebarrieren ganz unterschiedlichen Ursprungs behindern den katalytischen N_2O/CO -Redoxzyklus mit $[YAlO_2]^{+}$ - oder $[Y_2O_2]^{+}$ -Clustern als Vermittler (siehe Schema). Während die Oxidation mit N_2O für $[YAlO_2]^{+}$ den Flaschenhals darstellt, ist diese Oxidation für $[Y_2O_2]^{+}$ möglich, doch die Reduktion von $[Y_2O_3]^{+}$ durch CO läuft nicht ab. Dies ist die Folge von „Dotierungs“-Effekten, die lokale Ladungs- und Spinverteilungen beeinflussen können.



Tuberkulosetherapeutika

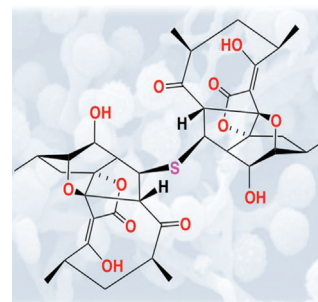


Q. Wang, F. Song, X. Xiao, P. Huang, L. Li, A. Monte, W. M. Abdel-Mageed, J. Wang, H. Guo, W. He, F. Xie, H. Dai, M. Liu, C. Chen, H. Xu, M. Liu, A. M. Piggott, X. Liu,* R. J. Capon,* L. Zhang* — 1269 – 1272



Abyssomicins from the South China Sea Deep-Sea Sediment *Verrucosipora* sp.: Natural Thioether Michael Addition Adducts as Antitubercular Prodrugs

Aus der Tiefe: Aus dem Titelactinomyceten wurden die drei neue Abyssomicine J–L isoliert. Der dimere Thioether J (siehe Schema) ist ein einzigartiges Beispiel eines maskierten Michael-Akzeptors mit TB-therapeutischen Eigenschaften. Mechanistische Einblicke in die Biosynthese, biomimetische Synthese, Stabilität und biologischen Mechanismen der Wirkungsweise der Abyssomicine verbessern unser Verständnis und lassen auf die Entwicklung von Wirkstoffen auf der Basis von Michael-Akzeptoren hoffen.

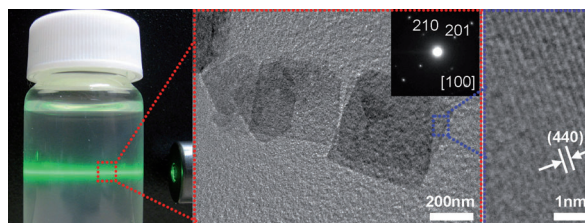


Nanoporöse Materialien

M. Hu,* S. Ishihara, Y. Yamauchi* — 1273 – 1277

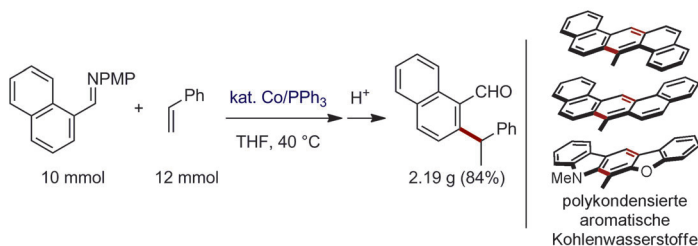


Bottom-Up Synthesis of Monodispersed Single-Crystalline Cyano-Bridged Coordination Polymer Nanoflakes



Eine zweidimensionale Morphologie charakterisiert die Nanoflocken, die bei der „Bottom-up“-Synthese eines einkristallinen Koordinationspolymers, $Ni(H_2O)_2[Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$, erhalten werden. Die 10 nm dicken Nanoflocken sind in Lösung

gut dispergiert und haben eine sehr große zugängliche Oberfläche ($240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Bei ihrer thermischen Behandlung entsteht nanoporöses NiO unter Beibehaltung der ursprünglichen Flockenmorphologie.



C-H-Funktionalisierung

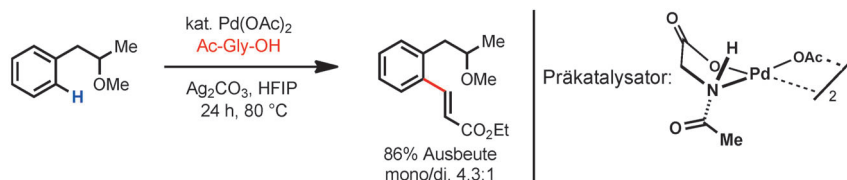
P.-S. Lee, N. Yoshikai* — 1278 – 1282

Aldimine-Directed Branched-Selective Hydroarylation of Styrenes



Kalte Fusion: Ein einfacher und günstiger Cobalt-Triarylphosphan-Katalysator vermittelt die Aldimin-gesteuerte Hydroarylierung von Styrol mit hoch regioselektiver Bildung der verzweigten 1,1-Diarylethan-Derivate unter milden Bedingungen. Die

ortho-Formylgruppe in den Hydroarylierungsprodukten ist für Decarbonylierungen und dehydratisierende Cyclisierungen geeignet und bietet Zugang zu polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen. PMP = *p*-Methoxyphenyl.



C-H-Aktivierung

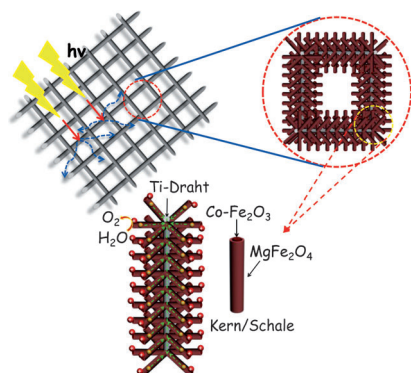
G. Li, D. Leow, L. Wan,
J.-Q. Yu* — 1283 – 1285

Ether-Directed *ortho*-C–H Olefination with a Palladium(II)/Monoprotected Amino Acid Catalyst



Schwach ist stark: Eine Pd^{II}-katalysierte Olefinierung von *ortho*-C–H-Bindungen von Arenen, die durch schwach koordinierende Ether gesteuert wird, wurde unter Verwendung einfach geschützter

Aminosäureliganden durchgeführt. Mit dieser Methode können Ethergruppen, die in Naturstoffen und Wirkstoffmolekülen allgegenwärtig sind, chemisch modifiziert werden. HFIP = Hexafluorisopropanol.



Mit Nanobäumen auf Wasser: Ein dreidimensionaler verzweigter Heteroknoten-Array aus cobaltdotierten α -Fe₂O₃-Nanostäben im Kern und MgFe₂O₄-Schalen wurde synthetisiert. Diese Architektur hat nicht nur eine große Oberfläche und ausgezeichnete Lichtabsorptionseigenschaften und zeigt zudem schnellen Ladungstransport, sondern weist auch eine sehr hohe photoelektrochemische Aktivität bei der Wasseroxidation und eine hohe Stabilität auf.

Photoanoden

Y. Hou, F. Zuo, A. Dagg,
P. Y. Feng* — 1286 – 1290

A Three-Dimensional Branched Cobalt-Doped α -Fe₂O₃ Nanorod/MgFe₂O₄ Heterojunction Array as a Flexible Photoanode for Efficient Photoelectrochemical Water Oxidation

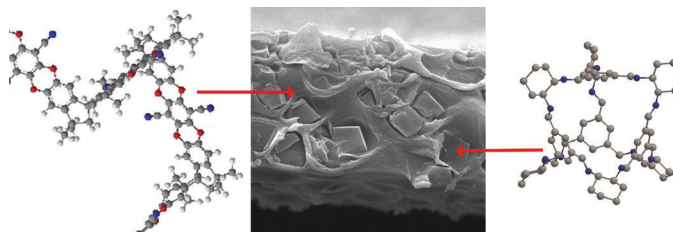


Verbundmembranen

A. F. Bushell, P. M. Budd,* M. P. Attfield,
J. T. A. Jones, T. Hasell, A. I. Cooper,*
P. Bernardo, F. Bazzarelli, G. Clarizia,
J. C. Jansen* — 1291 – 1294



Nanoporous Organic Polymer/Cage
Composite Membranes



Organisch-organische Verbundmembranen werden durch In-situ-Kristallisation käfigförmiger molekularer Verbindungen in einem intrinsisch mikroporösen Polymer erhalten. Somit steht ein direkter Zugang zu gemischten Membranen offen, der von Molekülen in homo-

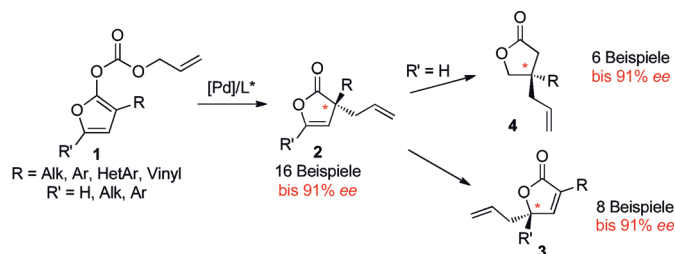
gener Lösung ausgeht. Die Membranen verfügen über extrem hohe Gaspermeabilitäten (selbst nach einjähriger Lagerung) und gute Selektivitäten im Hinblick auf Anwendungen wie die CO₂-Abscheidung.

Asymmetrische Katalyse

J. Fournier, O. Lozano, C. Menozzi,
S. Arseniyadis,* J. Cossy* — 1295 – 1299



Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation of Cyclic Dienol Carbonates: Efficient Route to Enantioenriched γ -Butenolides Bearing an All-Carbon α -Quaternary Stereogenic Center



Alpha, beta, gamma: Allyldienolcarbonate **1** fungieren als Substrate für die Titelreaktion und liefern die Furanone **2** mit hohen Ausbeuten und Enantioselektivitäten. Letztere wurden zu wertvollen Bausteine weiter umgesetzt, einschließlich

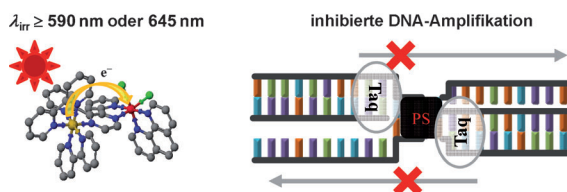
tertiären und quartären γ -Furanonen **3** und quartären β -Butyrolactonen **4**. Die Methode wurde als ein Schlüsselschritt in der Totalsynthese von (–)-Nephrosteransäure und (–)-Roccellarinsäure genutzt.

Photodynamische Therapie

J. Wang, J. Newman, Jr., S. L. H. Higgins,
K. M. Brewer, B. S. J. Winkel,
K. J. Brewer* — 1300 – 1303

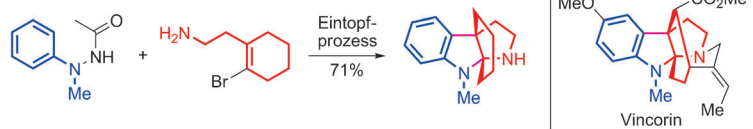


Red-Light-Induced Inhibition of DNA Replication and Amplification by PCR with an Os/Rh Supramolecule



Dimetallisch: Nach Bestrahlung mit Licht im phototherapeutischen Fenster bindet der dimetallische Komplex [(bpy)₂Os-(dpp)RhCl₂(phen)]³⁺ an DNA und spaltet sie durch einen sauerstoffunabhängigen Mechanismus. PCR wird als Modell für

DNA-Replikation in vitro genutzt. In der Abwesenheit von O₂ im Dunkeln inhibiert der Metallkomplex die DNA-Amplifikation nicht, aber vollständig in Proben, die rotem Licht ausgesetzt waren. Taq = Polymerase, PS = Photosensibilisator.



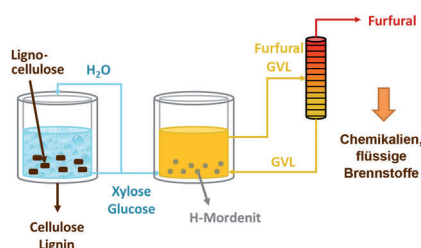
Punktlandung: Die direkte Bildung eines Enhydrazins, einer Zwischenstufe der klassischen Fischer-Indolsynthese, löst das mit der Indolisierung verbundene Regioselektivitätsproblem. Der Ansatz ermöglicht nicht nur eine selektive Syn-

these von Indolen durch die geeignete Wahl des Vinylhalogenids, sondern führt auch zum schnellen Aufbau von Desoxyserolin und Esermethol sowie dem Schlüsselstrukturmotiv des Alkaloids Vincorin.

Heterocyclen

F. Zhan, G. Liang* 1304–1307

Formation of Enehydrazine Intermediates through Coupling of Phenylhydrazines with Vinyl Halides: Entry into the Fischer Indole Synthesis



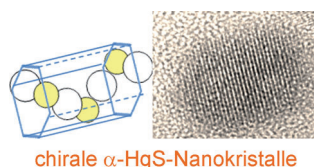
In einem Einphasensystem mit γ -Valerolacton (GVL) als Lösungsmittel und dem sauren Feststoff H-Mordenit als Katalysator wird die Hemicellulose-Fraktion von Lignocellulose in hohen Ausbeuten (80%) in Furfural umgewandelt. Zersetzungsreaktionen des Produkts können deutlich zurückgedrängt werden, indem die Wasserkonzentration in GVL minimiert wird.

Biomasse

E. I. Gürbüz, J. M. R. Gallo, D. M. Alonso, S. G. Wettstein, W. Y. Lim, J. A. Dumesic* 1308–1312

Conversion of Hemicellulose into Furfural Using Solid Acid Catalysts in γ -Valerolactone

Gleich und entgegengesetzt: Chirale Tensidmoleküle bewirken die Bildung chiraler Nanokristalle aus der achiralen Phase von Quecksilbersulfid, indem vermutlich die Thiolatgruppen an die Hg-Ionen des wachsenden Kristalls binden. Die Erzeugung chiraler anorganischer Nanokristalle von gewünschter Größe und Form ist für viele Anwendungen wichtig, etwa in der enantioselektiven Katalyse und der Sensorik.

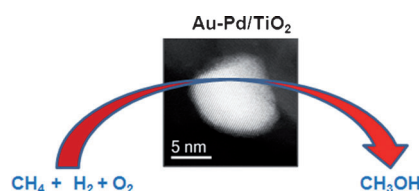


Chirale Nanokristalle

A. Ben-Moshe, A. O. Govorov, G. Markovich* 1313–1317

Enantioselective Synthesis of Intrinsically Chiral Mercury Sulfide Nanocrystals

Direkt und selektiv: Trägerfixierte Gold-Palladium-Nanopartikel sind aktiv in der Oxidation von Methan und zeigen mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel eine hohe Selektivität bei der Bildung von Methylhydroperoxid und Methanol (siehe Bild). Die optimale Selektivität für die Methanolbildung wird erreicht, wenn die Reaktion in Gegenwart von Wasserstoffperoxid, das in situ aus Wasserstoff und Sauerstoff entsteht, ausgeführt wird.



Methan-Oxidation

M. H. Ab Rahim, M. M. Forde, R. L. Jenkins, C. Hammond, Q. He, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, A. F. Carley, S. H. Taylor, D. J. Willock, D. M. Murphy, C. J. Kiely, G. J. Hutchings* 1318–1322

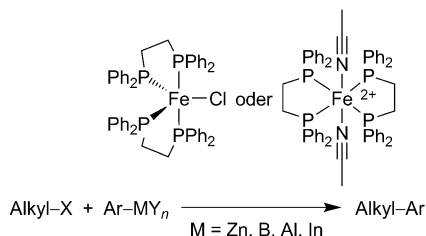
Oxidation of Methane to Methanol with Hydrogen Peroxide Using Supported Gold-Palladium Alloy Nanoparticles

Eisenkatalyse

R. B. Bedford,* E. Carter, P. M. Cogswell,
N. J. Gower, M. F. Haddow, J. N. Harvey,
D. M. Murphy, E. C. Neeve,
J. Nunn ————— 1323 – 1326



Simplifying Iron–Phosphine Catalysts for
Cross-Coupling Reactions



Man braucht nur den richtigen Bis(s)!

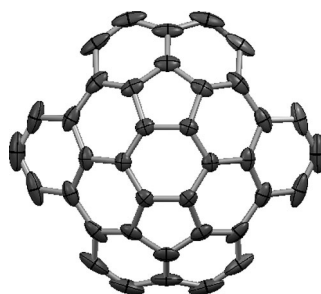
Eisenkatalysatoren auf Basis des leicht zugänglichen Liganden Bis(diphenylphosphanyl)ethan waren früher wenig erfolgreich in Fe-katalysierten Kreuzkuppelungen. Es zeigt sich aber, dass dies nicht von einer inhärent schlechten Leistungsfähigkeit des Liganden herrührt, sondern vielmehr von der erforderlichen Bildung eines Bis(chelat)-Komplexes vor oder während der Entstehung einer aktiven Fe^I-Spezies.

Fullerenfragmente

T.-C. Wu, M.-K. Chen, Y.-W. Lee,
M.-Y. Kuo,* Y.-T. Wu* ——— 1327 – 1331



Bowl-Shaped Fragments of C₇₀ or Higher
Fullerenes: Synthesis, Structural Analysis,
and Inversion Dynamics



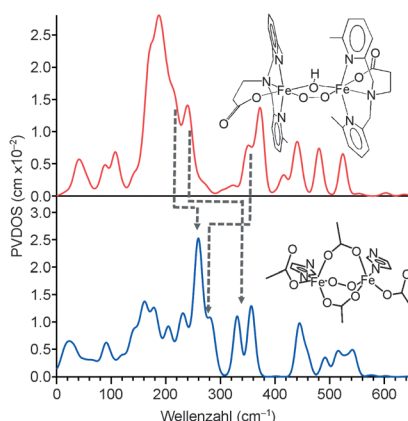
Super Bowl: Fragmente von C₇₀ oder höheren Fullerenen sind leicht ausgehend von 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalinen herstellbar. Die starren Moleküle, deren gekrümmte Strukturen röntgenkristallographisch nachgewiesen wurden, sind Schalen mit einer beachtlichen Tiefe von ca. 2.30 Å. Die Inversion ihrer Struktur verläuft über einen S-förmigen Übergangszustand mit einer sehr hohen Inversionsbarriere von etwa 80 kcal mol⁻¹.

Bioanorganische Chemie

K. Park, T. Tsugawa, H. Furutachi, Y. Kwak,
L. V. Liu, S. D. Wong, Y. Yoda,
Y. Kobayashi, M. Saito, M. Kurokazu,
M. Seto, M. Suzuki,*
E. I. Solomon* ————— 1332 – 1336



Nuclear Resonance Vibrational
Spectroscopy and DFT study of Peroxo-
Bridged Biferric Complexes: Structural
Insight into Peroxo Intermediates of
Binuclear Non-heme Iron Enzymes



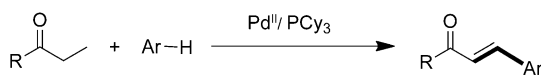
Niederfrequente Schwingungsmodi von Peroxo-verbrückten zweikernigen High-Spin-Eisenkomplexen wurden mit Kernresonanz-Schwingungsspektroskopie (NRVS; siehe Bild, PVDOS = partielle Schwingungszustandsdichte) gemessen und mithilfe von DFT-Rechnungen zugewiesen. Korrelationen zwischen den spektralen Merkmalen und der Struktur Peroxo-verbrückter Kerne bilden eine Basis für die Strukturaufklärung von Enzym-Peroxo-Intermediaten.

Synthesemethoden

Y. Shang, X. Jie, J. Zhou, P. Hu, S. Huang,
W. Su* ————— 1337 – 1341



Pd-Catalyzed C–H Olefination of
(Hetero)Arenes by Using Saturated
Ketones as an Olefin Source



R = Aryl, Alkyl

Ar = Heterocyclen, Polyfluorarene

54 Beispiele,
bis zu 90 % Ausbeute

**Elektronenreiche aromatische Heterocy-
clen** und elektronenarme Fluorbenzole
reagieren in Gegenwart des Katalysators
Pd(OAc)₂/PCy₃ in einer dehydrierenden
Kreuzkupplung mit (Hetero)Arylethylke-
tonen in guten Ausbeuten. Verschiedene

funktionelle Gruppen werden toleriert,
sodass Chalkone und heterocyclische
Chalkon-Analoga leicht synthetisiert
werden können. Auch Dialkylketone
werden umgesetzt.



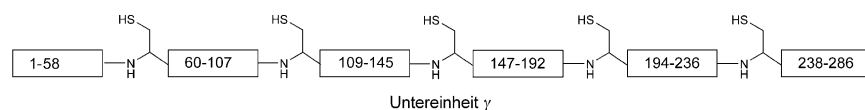
Einen Umweg nehmen: Für die Synthese von Isoleucyl-Coenzym A (CoA) in Myxobakterien wurde kürzlich ein alternativer Stoffwechselweg vorgeschlagen, der unter Leucin-Mangel hochaktiv ist. Die enzymatischen Schritte dieser zuvor unbe-

kannten Biosyntheseroute werden charakterisiert, einschließlich der Identifizierung einer bislang unbekannten 3-Methylglutaconyl-CoA-Decarboxylase, die wahrscheinlich aus einer CoA-Transferase evolvierte.

Biosynthese

Y. Li, E. Luxenburger,
R. Müller* 1342 – 1346

Ein alternativer Isoleucyl-CoA-Biosyntheseweg: Beteiligung einer bisher unbekannten 3-Methylglutaconyl-CoA-Decarboxylase



Klein, aber oho: Die chemisch aus sechs Peptiden ligierte Untereinheit γ einer F-ATPase mit elf Punktmutationen konnte mit den weiteren Untereinheiten des $(\alpha\beta)_3\gamma$ -Kernkomplexes rekonstituiert werden. Das so gebildete Protein mit 286

Resten repräsentiert die derzeit längste nichtredundante totalsynthetische Polypeptidkette mit biologischer Aktivität, wurde allerdings in einer Ausbeute von nur 0.005% erhalten.

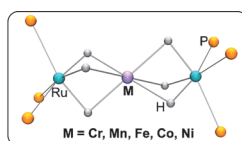
Proteinsynthese

F. Wintermann,*
S. Engelbrecht* 1347 – 1351

Rekonstitution des katalytischen $(\alpha\beta)_3\gamma$ -Kernkomplexes der F-ATPase aus *Escherichia coli* mithilfe der chemisch synthetisierten Untereinheit γ

Koordination des 3d-Metall-Ions:

- sechs Hydridoliganden
- trigonal-verzerrtes Oktaeder
- High-Spin-Konfiguration!



Hydride mit Spin: Eine neue Klasse von stabilen, paramagnetischen Polyhydridokomplexen $[M\{\mu\text{-H}\}_3(\text{PTol}_3)_3]_2$ ($M = \text{Cr-Ni}$) mit ungewöhnlichen dreikernigen

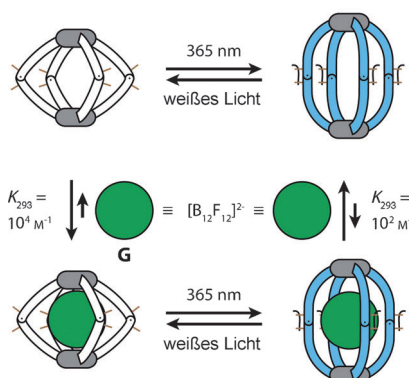
Strukturen wurde synthetisiert. Das von sechs Hydridoliganden trigonal-verzerrt oktaedrisch koordinierte 3d-Metallion weist eine High-Spin-Konfiguration auf.

Übergangsmetallhydride

M. Plois, W. Hujo, S. Grimme,
C. Schwickert, E. Bill, B. de Bruin,
R. Pöttgen, R. Wolf* 1352 – 1357

Offenschalige Polyhydridokomplexe von 3d-Metallionen mit dem *fac*- $[\text{RuH}_3(\text{PR}_3)_3]^-$ -Baustein

Ein Licht im Dunkeln reicht aus, um zwischen der konformativ flexiblen und der gestreckten Form eines selbstorganisierten Koordinationskäfigs hin- und herzuschalten, der aus zwei quadratisch-planar koordinierten Pd^{II} -Ionen und vier Liganden mit photochromem Dithienylethen-Grundgerüst besteht. Die lichtgetriebene Umwandlung verläuft sauber und reversibel und ermöglicht die Verkapselung und Freisetzung des Gasts $[\text{B}_{12}\text{F}_{12}]^{2-}$.



Photoschalter

M. Han, R. Michel, B. He, Y.-S. Chen,
D. Stalke, M. John,
G. H. Clever* 1358 – 1362

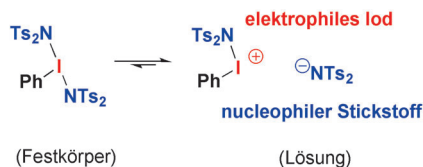
Lichtgesteuerte Aufnahme und Freisetzung von Gastmolekülen durch einen photochromen Koordinationskäfig

Hypervalente Iodreagentien

J. A. Souto, C. Martínez, I. Velilla,
K. Muñoz* 1363 – 1367



Definierte hypervalente Iod(III)-
Reagentien mit transferierbaren
Stickstoffgruppen: nucleophile
Aminierung durch elektrophile
Aktivierung



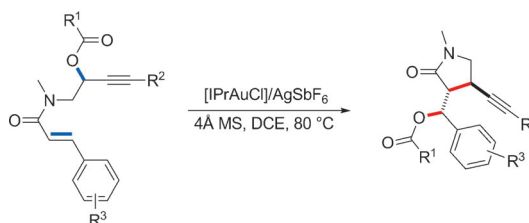
Nur I und N: Die erste Isolierung von hypervalenten Iod(III)-Reagentien mit zwei reaktiven I-N-Einfachbindungen wird beschrieben. Ihre Strukturen im Festkörper und in Lösung wurden untersucht, und Hinweise auf erhöhte Elektrophilie am Iod und verstärkte Nucleophilie am Stickstoff des Imins wurden erhalten. Hieraus resultieren verbesserte Reaktivität in Aminierungen bzw. die Möglichkeit zu bislang unbekannten Stickstofftransferreaktionen unter metallfreien Bedingungen.

Goldkatalyse

A. S. K. Hashmi,* W. Yang, Y. Yu,
M. M. Hansmann, M. Rudolph,
F. Rominger 1368 – 1371



Goldkatalysierte formale 1,6-
Acyloxywanderung unter Bildung von
3,4-disubstituierten Pyrrolidin-2-onen



Mobiler Acylrest: Die Titelreaktion liefert diastereomerenreine 3,4-disubstituierte Pyrrolidin-2-one, die sehr wichtige Struktur motive in Naturstoffen sind, in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten. Mecha-

nistische Untersuchungen weisen darauf hin, dass die Transformation über eine Tandem-1,3-Acyloxywanderung und eine nachfolgende 1,5-Acyloxywanderung verläuft.



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).

Diesen Artikel begleitet eines der Titelbilder dieses Hefts (Front- und Rückseite, innen und außen).

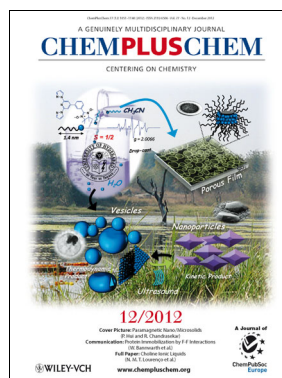
Weitere Informationen zu:



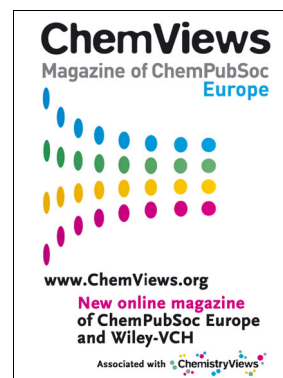
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org