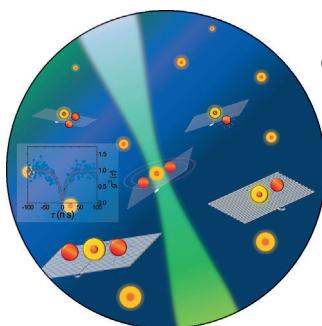


... gelingt durch die dynamische Bildung von cyclischen Boronatestern zwischen der Diolgruppe des überexprimierten Markers Sialinsäure und einem an Phenylboronsäure (pba) bindenden Vektor. K. Djanashvili et al. demonstrieren in ihrer Zuschrift auf S. 1199 ff. eine MRI-Signalverstärkung am Tumor als Ergebnis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

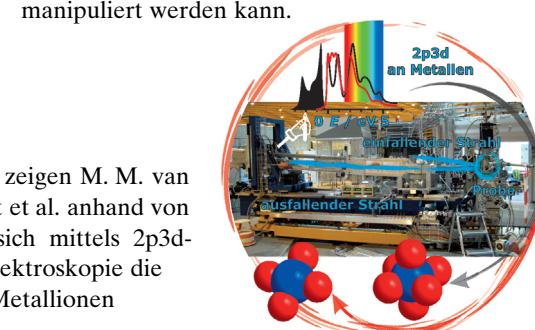
Selbstorganisation

Die Bildung hierarchischer Strukturen aus Block-copolymeren 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 Kontinental-europa. 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.



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 Schwesternzeitschriften der **Angewandten**

1112–1114

Autoren-Profile



„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.

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

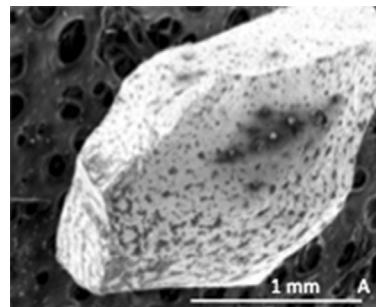
Highlights

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 potentielle 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.



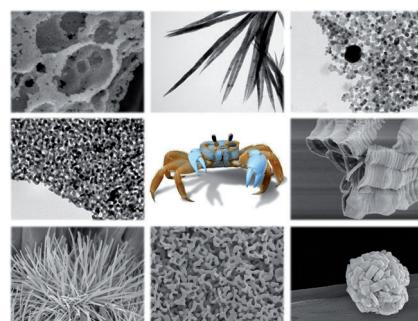
Kurzaufsätze

Nanostrukturen

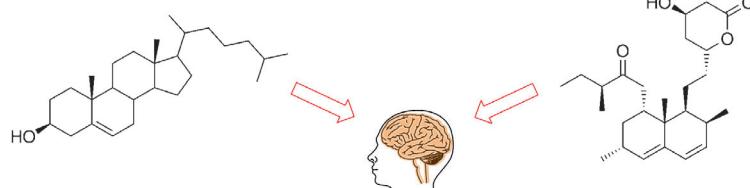
Z. Schnepf* 1132–1145

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



Cholesterin ist ein essentieller Bestandteil membranassozierter Domänen (Lipidschollen), 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 Alzheimersehe Krankheit zu entwickeln. Dieser Effekt wird stark durch die statinassoziierte Pleiotropie und ihre Auswirkungen auf Isoprenylierung und Neuroinflammation gestützt.

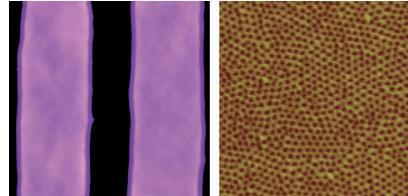
Medizinische Chemie

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

Alzheimersche Demenz, Cholesterin und Statine: Berührungspunkte wichtiger Stoffwechselwege

Zuschriften

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 Breitgradient (siehe Bild). Ein dünner Blockcopolymer-Film ordnete sich auf den Polymerstreifen zu hierarchischen Aggregaten an.

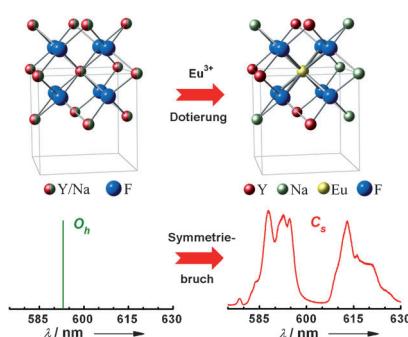


Hierarchische Aggregate

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

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*

125

JAHRE 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
Schirrmacher
(Mitherausgeber der FAZ)



Robert Schlögl



George M.
Whitesides



Ahmed Zewail
(Nobelpreis 1999)



Jetzt
anmelden:

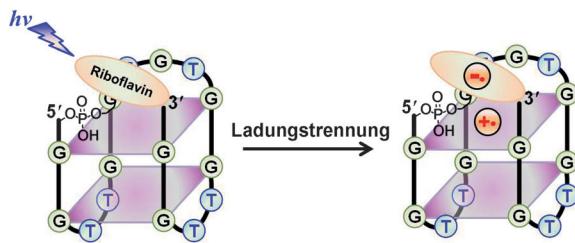
angewandte.org/symposium

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



WILEY-VCH

GDCh
GESELLSCHAFT
DEUTSCHER CHEMIKER



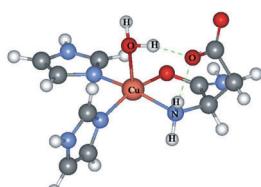
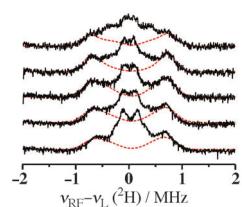
Löchereinfang: Der Transfer und das Einfangen von Löchern in einem G-Quadruplex wurden mit Laserblitzphotolyse und Pulsradiolyse untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass im G-Quadruplex zwischen

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

Photochemie

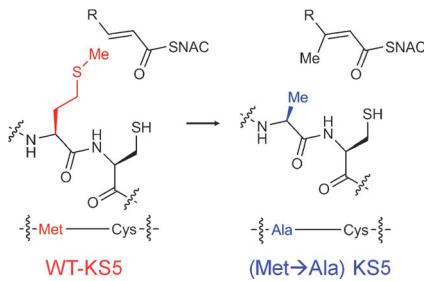
J. Choi, J. Park, A. Tanaka, M. J. Park,
Y. J. Jang, M. Fujitsuka, S. K. Kim,*
T. Majima* ————— 1172–1176

Hole Trapping of G-Quartets in a G-Quadruplex



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

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



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).

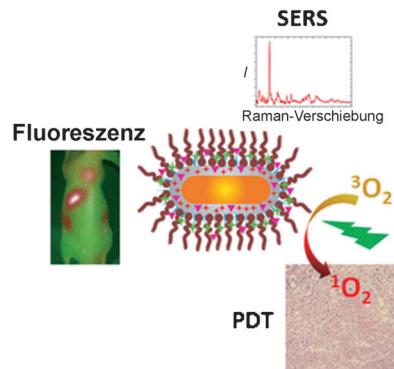
Kupferamyloidpeptide

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



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.



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

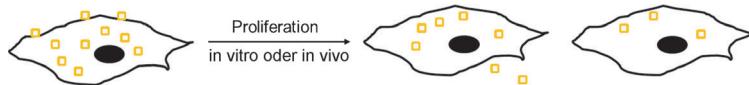


Nanopartikel

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

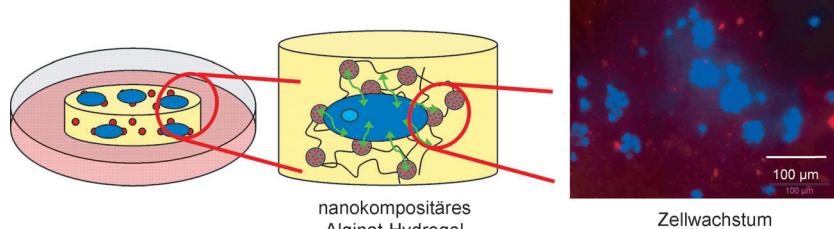
Nanopartikel sowie deren Ausscheidung aus den Zellen (siehe Bild) wurden sowohl in vitro als auch in vivo quantitativ mit Hilfe von Zweiphotonenmikroskopie bzw. photoakustischer Mikroskopie analysiert.

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



nanokompositäres Alginat-Hydrogel

Zellwachstum

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

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



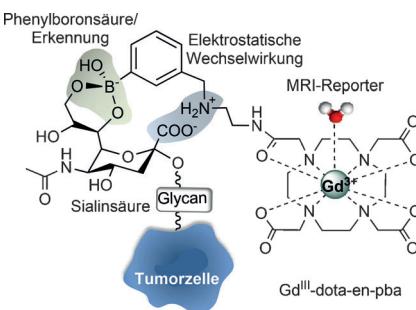
Bildgebungsagentien

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

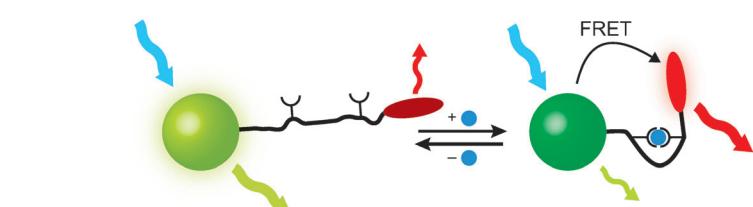


MRI Visualization of Melanoma Cells by Targeting Overexpressed Sialic Acid with a Gd^{III}-dota-en-pba Imaging Reporter

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**

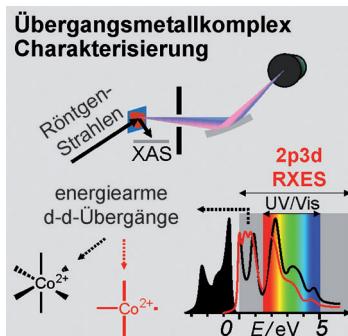


Conformational Control of Energy Transfer: A Mechanism for Biocompatible Nanocrystal-Based Sensors

Live-Reporter: Die Kombination eines pH-modulierten Oligonukleotid-Konformati-onsschalters mit fluoreszierenden Nano-kristallen 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.



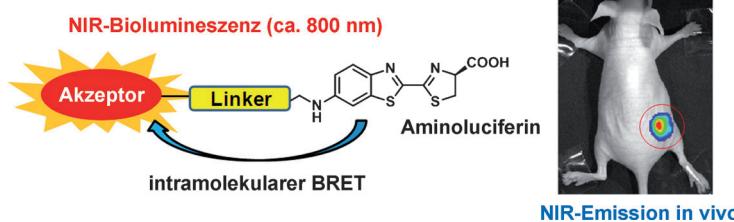
Röntgenspektroskopie

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



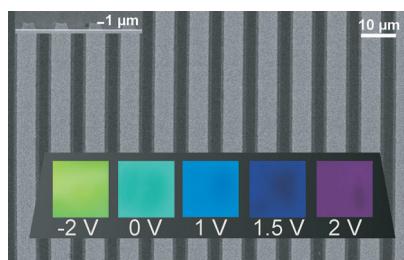
Neuartige Glühwürmchen-Luciferine mit Nahinfrarot-Emission *in vivo* wurden auf der Basis von intramolekularem resonantem Biolumineszenzenergietransfer (BRET) entwickelt. Die Emissionswellen-

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 Propylenedioxythiophenphenylen, 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

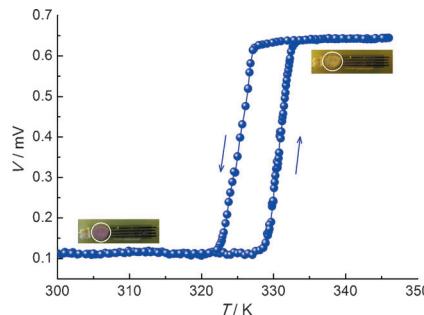
T. Bhuvana, B. Kim, X. Yang, H. Shin,
E. Kim* — 1218–1222

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



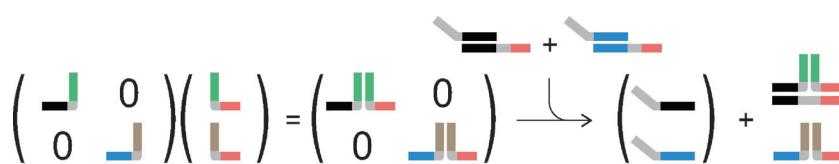
Ein Prototyp eines SQUID-artigen magnetometrischen Messgeräts, das Schaltvorgänge in Spin-Crossover-Nanopartikeln bei Raumtemperatur indirekt detektiert, wurde entwickelt und an Nanopartikeln aus $[\text{Fe}(\text{hpzr})_3](\text{OTs})_2$ getestet (hpzr = 4-Heptyl-1,2,4-triazol, OTs = *p*-Toluolsulfonyl).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

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

Innentitelbild

DNA-Nanotechnologie

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



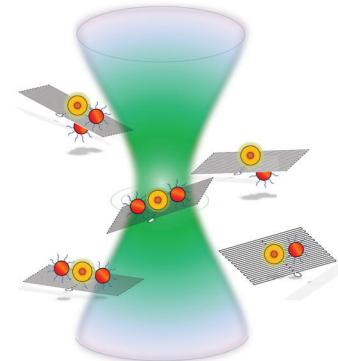
Einmaleins der DNA: Ein kombinatorischer Mechanismus für den DNA-Strang-Austausch beruht auf demselben Prinzip wie die Matrizenrechnung (siehe

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

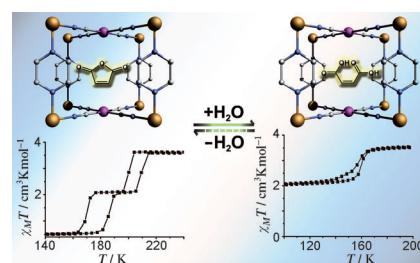
Einzelmolekül-GPS: Die mittlere Lebensdauer eines Quantenpunkts (Qdot) wurde durch Variation der geometrischen Konfiguration von Qdot-Goldnanopartikel-(AuNP)-Konjugaten auf einer DNA-Origamistruktur gesteuert. Mit einem 3D-Einzelmolekülortungssystem, bei dem die DNA-Einheiten in ihrem natürlichen Zustand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



Innen-Rücktitelbild

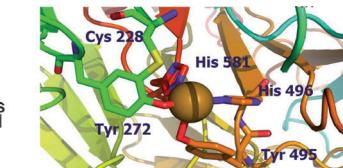
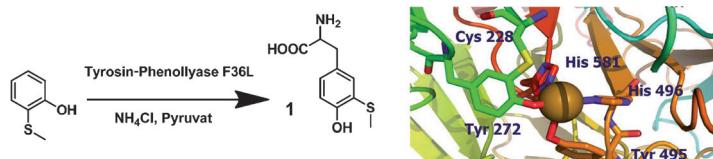
Spin-Crossover

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 Maleinanhdyrid 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, Sulfit-Reduktase und Cytochrome-c-Nitrit-Reduktase vermittelt. Eine

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

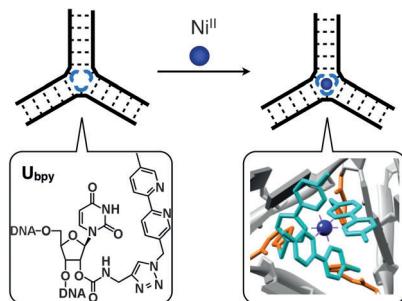
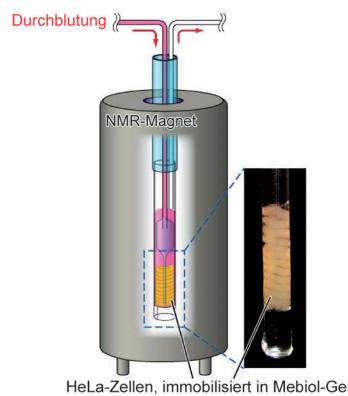
Posttranskriptionale Modifikationen

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-Methylthiophenylalanine



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 eingebrachtes Protein identifiziert.



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 $[\text{Ni}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplexes, der drei Stränge vernetzt, erheblich stabilisieren. Der Metallkomplex weist eine Diastereomeriepräferenz auf, was für einen Chiralitätstransfer von der DNA spricht.

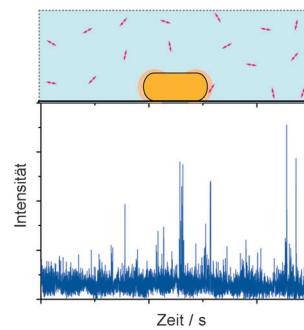
Analysenmethoden

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



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.



DNA-Strukturen

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

Metal-Locked DNA Three-Way Junction



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

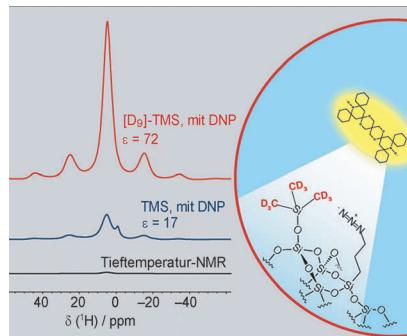


NMR-Spektroskopie

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 $[D_9]$ -Trimethylsiloxy (TMS) halten Radikale (gelb) von der Oberfläche fern und vermindern dadurch schädliche paramagnetische Effekte.

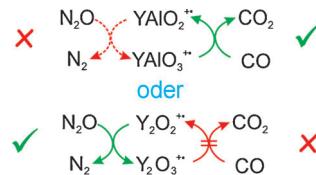


Gaspasenreaktionen

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 $[Y_2O_2]^{4+}$ and $[YAlO_2]^{4+}$ Cluster Ions in the Gas Phase

Kinetische Energiebarrieren ganz unterschiedlichen Ursprungs behindern den katalytischen N_2O/CO -Redoxzyklus mit $[YAlO_2]^{4+}$ - oder $[Y_2O_2]^{4+}$ -Clustern als Vermittler (siehe Schema). Während die Oxidation mit N_2O für $[YAlO_2]^{4+}$ den Flaschenhals darstellt, ist diese Oxidation für $[Y_2O_2]^{4+}$ möglich, doch die Reduktion von $[Y_2O_3]^{4+}$ durch CO läuft nicht ab. Dies ist die Folge von „Dotierungs“-Effekten, die lokale Ladungs- und Spinverteilungen beeinflussen können.

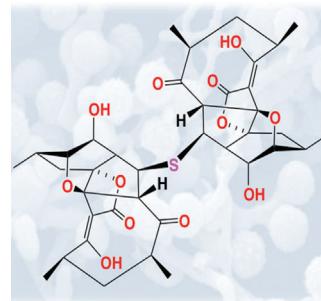


Tuberkulosetherapeutika

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 *Verrucospora* sp.: Natural Thioether Michael Addition Adducts as Antitubercular Prodrugs

Aus der Tiefe: Aus dem Titelactinomyceten wurden die drei neuen 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.

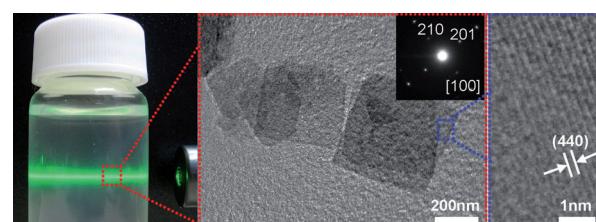


Nanoporöse Materialien

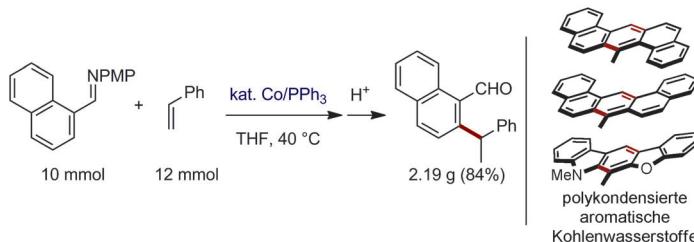
M. Hu,* S. Ishihara, Y. Yamauchi* — 1273–1277

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, $Ni(H_2O)_2 \cdot [Ni(CN)_4] \cdot xH_2O$, 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

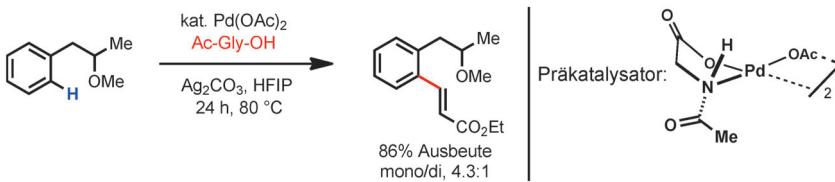
P.-S. Lee, N. Yoshikai* — 1278 – 1282

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

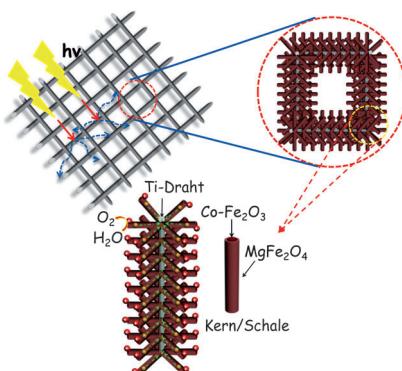
G. Li, D. Leow, L. Wan,
J.-Q. Yu* — 1283 – 1285

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 Heteroarray aus cobaltdotierten α -Fe₂O₃-Nanostäben im Kern und MgFe₂O₄-Schalen wurde synthetisiert. Diese Architektur hat nicht nur eine große Oberfläche und augezeichnete Lichtabsorptionseigenschaften und zeigt zudem schnellen Ladungstransport, sondern weist auch eine sehr hohe photoelektrochemische Aktivität bei der Wasseroxidation und eine hohe Stabilität auf.

Photoanoden

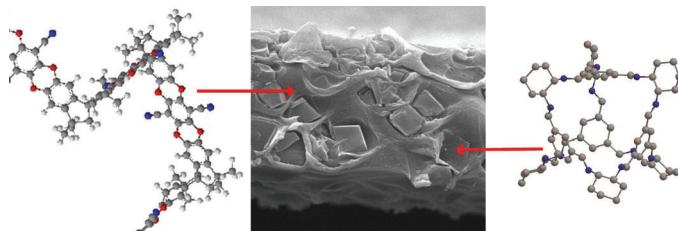
Y. Hou, F. Zuo, A. Dagg,
P. Y. Feng* — 1286 – 1290

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



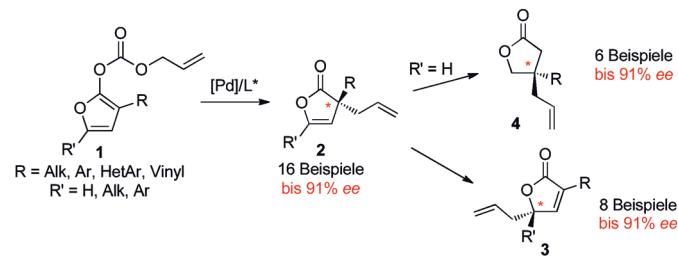
Nanoporous Organic Polymer/Cage Composite Membranes

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 CO_2 -Abscheidung.

Asymmetrische Katalyse

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



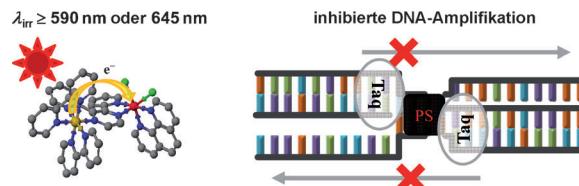
Palladium-Catalyzed Asymmetric Allylic Alkylation of Cyclic Dienol Carbonates: Efficient Route to Enantioenriched γ -Butenolides Bearing an All-Carbon α -Quaternary Stereogenic Center

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 Bausteinen 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 (–)-Roccellarinäure genutzt.

Photodynamische Therapie

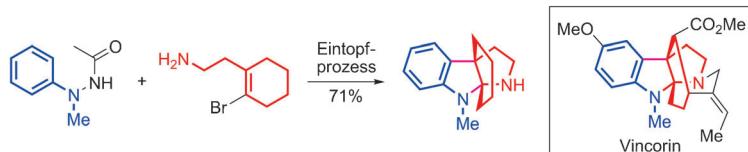
J. Wang, J. Newman, Jr., S. L. H. Higgins,
K. M. Brewer, B. S. J. Winkel,
K. J. Brewer* — 1300–1303



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 $[(\text{bpy})_2\text{Os}(\text{dpp})\text{RhCl}_2(\text{phen})]^{3+}$ an DNA und spaltet sie durch einen sauerstoffunabhängigen Mechanismus. PCR wird als Modell für

DNA-Replikation in vitro genutzt. In der Abwesenheit von O_2 im Dunkeln inhibiert der Metallkomplex die DNA-Amplifikation nicht, aber vollständig in Proben, die rotem Licht ausgesetzt waren. Taq = Polymerase, PS = Photosensibilisator.



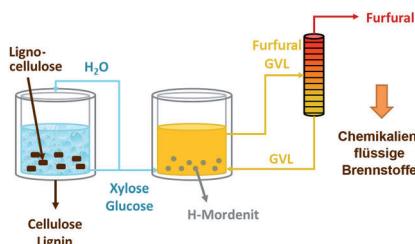
Punktlandung: Die direkte Bildung eines Enhydrazins, einer Zwischenstufe der klassischen Fischer-Indolsynthese, löst das mit der Indolisierung verbundene Regioselektivitätsproblem. Der Ansatz ermöglicht nicht nur eine selektive Syn-

these von Indolen durch die geeignete Wahl des Vinylhalogenids, sondern führt auch zum schnellen Aufbau von Desoxyeserolin 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. Zersetzungreaktionen des Produkts können deutlich zurückgedrängt werden, indem die Wasserkonzentration in GVL minimiert wird.

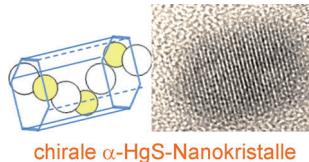
Biomasse

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.



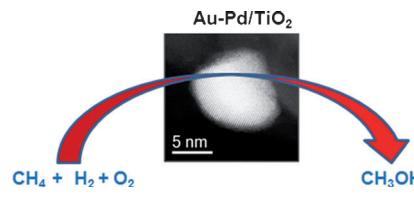
Chirale Nanokristalle

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

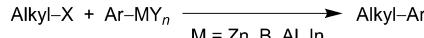
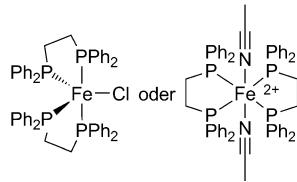
M. H. Ab Rahim, M. M. Forde, R. L. Jenkins, C. Hammond, Q. He, N. Dimitratos, J. A. Lopez-Sanchez, A. F. Carley, S. H. Taylor, D. J. Wilcock, D. M. Murphy, C. J. Kiely, G. J. Hutchings* 1318–1322

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



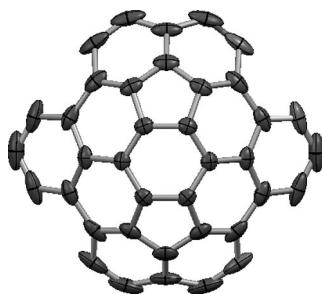
Man braucht nur den richtigen Bis(s)!

Eisenkatalysatoren auf Basis des leicht zugänglichen Liganden Bis(diphenylphosphanyl)ethan waren früher wenig erfolgreich in Fe-katalysierten Kreuzkupplungen. 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 Fe¹⁺-Spezies.

Simplifying Iron–Phosphine Catalysts for Cross-Coupling Reactions

Fullerenfragmente

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

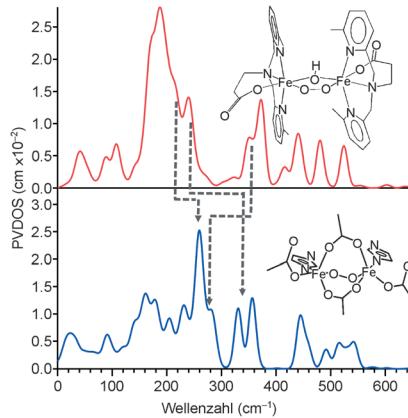


Bowl-Shaped Fragments of C₇₀ or Higher Fullerenes: Synthesis, Structural Analysis, and Inversion Dynamics

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

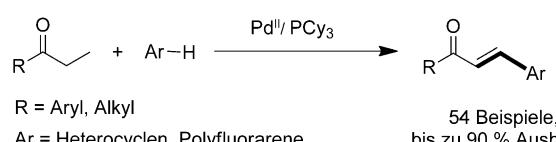
K. Park, T. Tsugawa, H. Furutachi, Y. Kwak,
L. V. Liu, S. D. Wong, Y. Yoda,
Y. Kobayashi, M. Saito, M. Kurokuzu,
M. Seto, M. Suzuki,*
E. I. Solomon* ————— 1332–1336



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

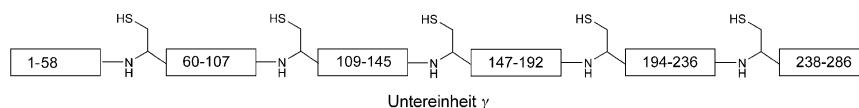
Elektronenreiche aromatische Heterocyclen und elektronenarme Fluorbenzole reagieren in Gegenwart des Katalysators Pd(OAc)₂/PCy₃ in einer dehydrierenden Kreuzkupplung mit (Hetero)Arylethylketonen in guten Ausbeuten. Verschiedene

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 Isovaleryl-Coenzym A (CoA) in Myxobakterien wurde kürzlich ein alternativer Stoffwechselweg vorgeschlagen, der unter Leucin-Mangel hochaktiv ist. Die enzymatischen Schritte dieser zuvor unbe-

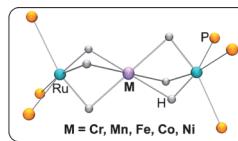
kannten Biosyntheseroute werden charakterisiert, einschließlich der Identifizierung einer bislang unbekannten 3-Methylglutaconyl-CoA-Decarboxylase, die wahrscheinlich aus einer CoA-Transferase evolvierte.



Klein, aber oho: Die chemisch aus sechs Peptiden lisierte 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.

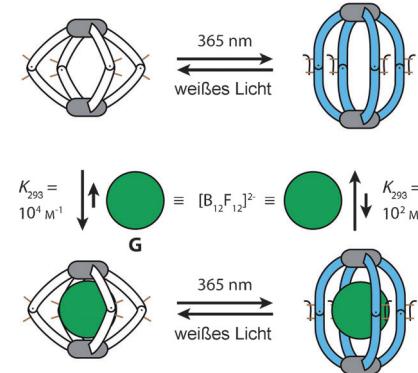
- Koordination des 3d-Metall-Ions:
- sechs Hydridoliganden
 - trigonal-verzerrtes Oktaeder
 - High-Spin-Konfiguration!



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

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

Ein Licht im Dunkeln reicht aus, um zwischen der konformativ flexiblen und der gestreckten Form eines selbstorganisierten Koordinationskäfigs hin- und herschalten, 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 Gastes $[B_{12}F_{12}]^{2-}$.



Biosynthese

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

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

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

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*- $[RuH_3(PR_3)_3]^-$ -Baustein

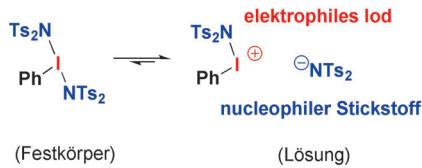
Photoschalter

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. Muñiz* **1363 – 1367**

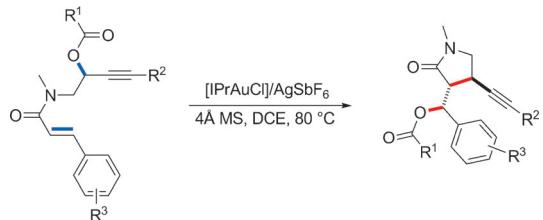


Definierte hypervalente Iod(III)-Reagentien mit transferierbaren Stickstoffgruppen: nucleophile Aminierung durch elektrophile Aktivierung

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 diastereomerreine 3,4-disubstituierte Pyrrolidin-2-one, die sehr wichtige Strukturmotive 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.

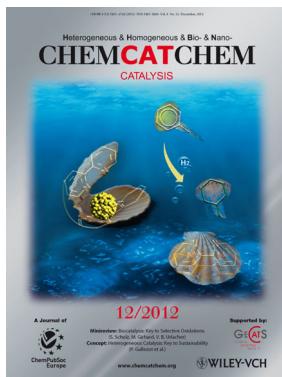
Dieser Artikel ist online frei verfügbar (Open Access).

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

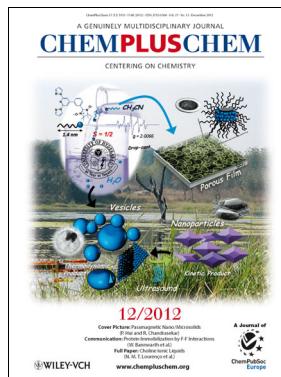
Weitere Informationen zu:



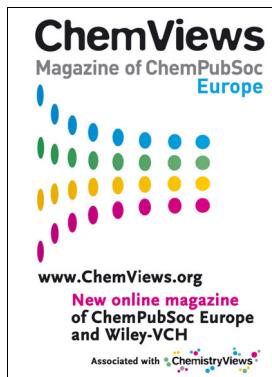
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org