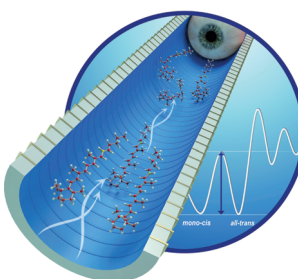


... die Pirouetten drehen, wurden dipolare Rotoren so programmiert, dass sie sich in mesoporösen fluorierten Organosiliciumoxid-Materialien drehen. In ihrer Zusage auf S. 4855 ff. berichten A. Comotti, P. Sozzani et al. über die schnelle Reorientierung des Kohlenstoff-Fluor-Dipols. Die mittels NMR-Spektroskopie bestimmten Relaxationsgeschwindigkeiten wurden durch die Dipoldynamik moduliert, die wiederum von in die Poren eindringenden I_2 -Dämpfen gesteuert wurde.

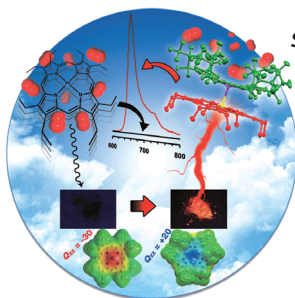
Isomerisierung

Y. Tokur et al. bestimmen in ihrer Zusage auf S. 4830 ff. die Energiebarriere für die Isomerisierung des protonierten Retinal-Schiff-Base-Chromophors und zeigen, dass sie beträchtlich kleiner ist als die in Opsinproteinen.



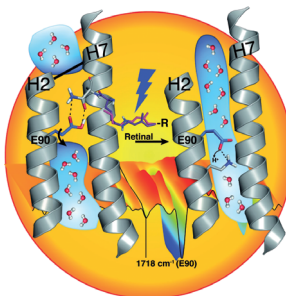
Supramolekulare Chemie

Supramolekulare „Oktopus“-Paare aus cyclischen Ag^I -Triazolot-Trimeren mit fluorierten Seitenketten und freien oder Pt^{II} -Porphyrinen mit Alkylseitenketten werden von C. Yang, M. A. Omary et al. in der Zusage auf S. 4924 ff. beschrieben.



Channelrhodopsine

Der lichtgesteuerte Ionenkanal Channelrhodopsin-2 ist das Schlüsselprotein der Optogenetik. In ihrer Zusage auf S. 5037 ff. erklären K. Gerwert et al. die Kanalöffnung auf molekularer Ebene mithilfe von IR-Spektroskopie und Simulationen.



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 oder iPhone

- 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*

4782 – 4785

Autoren-Profil



„Meine größte Motivation ist die Welt der Chemie zu erkunden.

Ich verliere mein Zeitgefühl, wenn ich mit meinen Studenten diskutiere und wenn ich in der Welt der Chemie ‚reise‘ ...“

Dies und mehr von und über Jin-Heng Li finden Sie auf Seite 4786.

Jin-Heng Li _____ 4786

Nachrichten



W. Kunz



A. Company



S. van de Linde



S. Herres-Pawlis



S. M. Huber

Gay-Lussac-Humboldt-Preis:

W. Kunz _____ 4787

Clara-Immerwahr-Preis:

A. Company _____ 4787

Forschungspreis der Peter-und-Traudl-Engelhorn-Stiftung: S. van de Linde

4787

Preise der Bayerischen Akademie der Wissenschaften: S. Herres-Pawlis und S. M. Huber _____ 4787

Bücher

Pincer and Pincer-Type Complexes:
Applications in Organic Synthesis and
Catalysis

Kálmán J. Szabó und Ola F. Wendt

rezensiert von K. Kirchner* _____ 4788

Nachrufe



Tsutomu Katsuki verstarb am 30. Oktober 2014, im Alter von 68 Jahren, auf Kyūshū. Sein Forschungsschwerpunkt war die asymmetrische Oxidation mit Metallkomplexen als Katalysatoren. Er führte die chiralen (Salen)mangan(III)-Katalysatoren in die Synthese ein und nutzte als einer der ersten molekularen Sauerstoff als Oxidans, um eine hohe katalytische Effizienz bei vollständiger Stereo- und Enantioselektivität zu erreichen.

Tsutomu Katsuki (1946–2014)

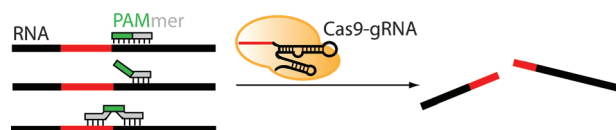
K. B. Sharpless,* M. G. Finn,
V. S. Martín 4790

Highlights

Genom-Engineering

A. Rentmeister* 4792–4794

Das CRISPR-Fieber erobert die RNA-Welt: Ein bakterielles Verteidigungssystem ermöglicht die präzise Manipulation von DNA und RNA



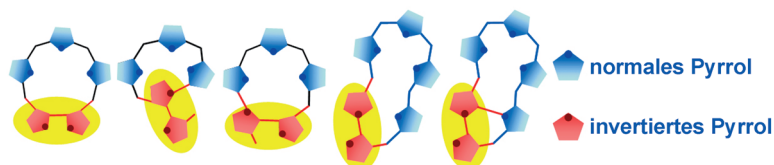
Präziser Schnitt: RNA kann durch die Cas9-gRNA aus *S. pyogenes* sequenzspezifisch erkannt und geschnitten werden, falls ein geeignetes kurzes einsträngiges Oligonukleotid, das „PAMmer“, zugefügt

wird. Dieses CRISPR-System könnte zu einem allgemeinen Ansatz für die sequenzspezifische RNA-Manipulation führen.

Porphyrinoide

F. D'Souza* 4795–4796

Porphyrine im Umbruch: invertiert, expandiert, kondensiert



Oxidative Ringschlüsse von Oligopyrranen mit zwei endständigen invertierten Pyrrolringen ergeben expandierte Porphyrinoide, in denen die direkt verbrückten invertierten Pyrrole eine kooperative

Reaktivität aufweisen. Diese Umwandlungen ebnen den Weg zu neuen Porphyrinoiden mit ungewöhnlicher Pyrrolverknüpfung und einzigartigen Eigenschaften.

Essays

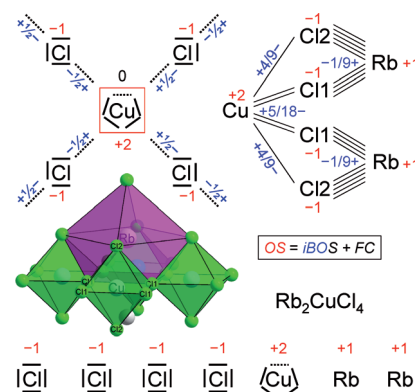
Oxidationsstufen

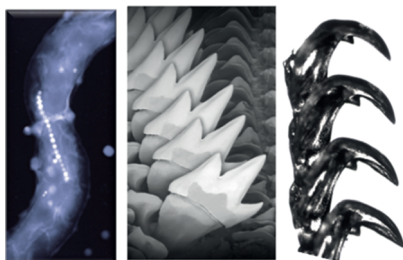


P. Karen* 4798–4809

Die Oxidationsstufe, ein Dauerbrenner!

Was ist eine Oxidationsstufe? Die Oxidationsstufe ist durch Algorithmen definiert, ihr fehlt aber eine umfassende Definition. Die Ergebnisse des IUPAC-Projekts, das versuchen wollte, sich dieser Definition anzunähern, wurden kürzlich in einem technischen Bericht veröffentlicht. Hier wird nun eine Zusammenfassung gegeben, mit Anwendungen an Lewis-, Bindungsgraph- und Summenformeln, zusammen mit neuesten Informationen über schwierige Fälle.





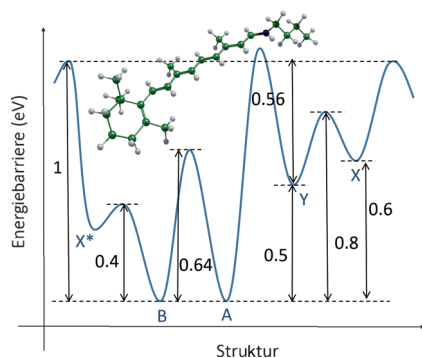
Mineralien mit Bio-Siegel: Manche Organismen haben ein genetisches Programm, das die kontrollierte Bildung von Mineralien ermöglicht („Biom mineralisation“), was ihnen Eigenschaften verleiht, die vergleichbaren abiotisch gebildeten Materialien desselben Minerals üblicherweise fehlen. Dieser Aufsatz fasst das Wissen über die Bildung von Eisenoxiden in Bakterien und Weichtieren zusammen, mit einem Fokus auf den magnetischen und mechanischen Eigenschaften.

Aufsätze

Magnetotaktische Bakterien

D. Faivre,* T. U. Godec — 4810–4829

Bakterien und Weichtiere: Prinzipien der Biom mineralisation von Eisenoxid-Materialien



Der Primärschritt beim Sehprozess ist die Photoisomerisierung des protonierten Retinal-Schiff-Base-Chromophors. Durch zweistufige Ionenmobilitätsspektroskopie (IMS-IMS) wurde die Energiebarriere für die Isomerisierung des isolierten Chromophors gemessen. Es zeigt sich, dass diese beträchtlich kleiner ist als die Energiebarriere in Opsinproteinen.

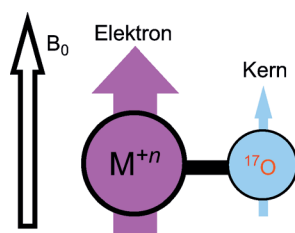
Zuschriften

Isomerisierung

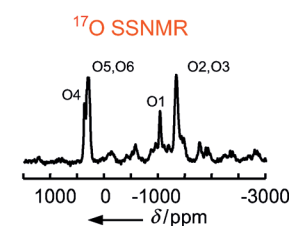
J. Dilger, L. Musbat, M. Sheves, A. V. Bochenkova, D. E. Clemmer, Y. Toker* — 4830–4834

Direct Measurement of the Isomerization Barrier of the Isolated Retinal Chromophore

Frontispiz



Hyperfein aufgelöst: Eine Methode wurde entwickelt, um hochaufgelöste ^{17}O -Festkörper-NMR-Spektren von paramagnetischen Koordinationskomplexen



zu erhalten. Das gelingt sogar dann, wenn die Sauerstoffatome direkt an das paramagnetische Metallzentrum binden.

NMR-Spektroskopie

X. Kong, V. V. Tersikh, R. L. Khade, L. Yang, A. Rorick, Y. Zhang,* P. He, Y. Huang, G. Wu* — 4835–4839

Solid-State ^{17}O NMR Spectroscopy of Paramagnetic Coordination Compounds



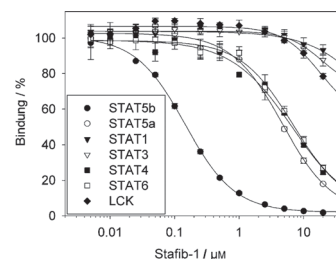
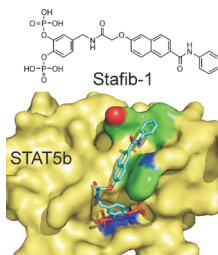
Protein-Protein-Wechselwirkungen



N. Elumalai, A. Berg, K. Natarajan,
A. Scharow, T. Berg* 4840–4845



Nanomolar Inhibitors of the Transcription
Factor STAT5b with High Selectivity over
STAT5a



Wer kann das auseinanderhalten? Weder für kleine Moleküle noch für Peptide wurde bislang berichtet, dass sie zwischen den stark homologen Transkriptionsfaktoren STAT5a und STAT5b differenzieren können. Die naturstoffinspi-

rierte Entwicklung von Stafib-1 wird beschrieben – die erste niedermolekulare Substanz, die in vitro und in humanen Tumorzellen zwischen STAT5a und STAT5b zu differenzieren vermag.

Ganzzell-Screening

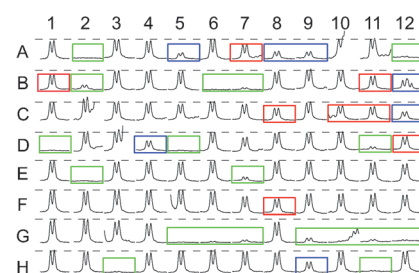


J. Ma, Q. Cao, S. M. McLeod, K. Ferguson,
N. Gao, A. L. Breeze,*
J. Hu* 4846–4849



Target-Based Whole-Cell Screening by
¹H NMR Spectroscopy

Gezielte Suche: ¹H-NMR-Spektroskopie wurde genutzt, um Wirkstofftargets in lebenden Zellen zu erfassen. Der Ansatz kombiniert Phänotyp- und Target-basierte Screeningtechniken, um Inhibitoren von NDM-1 in lebenden *E.-coli*-Zellen zu identifizieren. Ein starker NDM-1-Inhibitor mit einem zellulären IC₅₀ von 0.51 μM wurde gefunden.

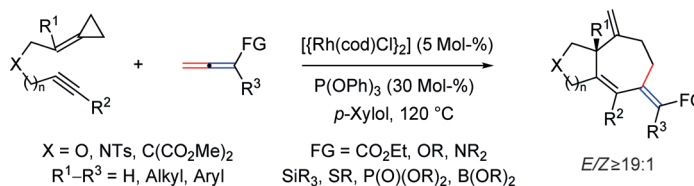


Synthesemethoden

P. A. Evans,* D. E. Negru,
D. Shang 4850–4854



Rhodium-Catalyzed [(3+2)+2]
Carbocyclization of Alkynylidenecyclo-
propanes with Substituted Allenes:
Stereoselective Construction of Tri- and
Tetrasubstituted Exocyclic Olefins



In die Ferne schweifen: Die Entwicklung der Titelreaktion belegt, dass aktivierte ebenso wie nichtaktivierte Allene eine Carbometallierung an einer entfernten Position unter Bildung drei- und vierfach

substituierter exocyclischer Olefine eingehen, wenn ein neutraler Rhodiumkatalysator eingesetzt wird. cod = 1,5-Cyclooctadien, Ts = 4-Toluolsulfonyl.

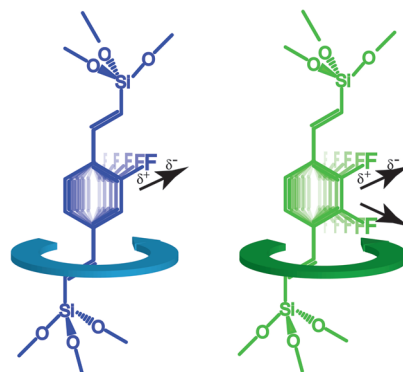


Poröse Materialien

S. Bracco, M. Beretta, A. Cattaneo,
A. Comotti,* A. Falqui, K. Zhao, C. Rogers,
P. Sozzani* 4855–4859

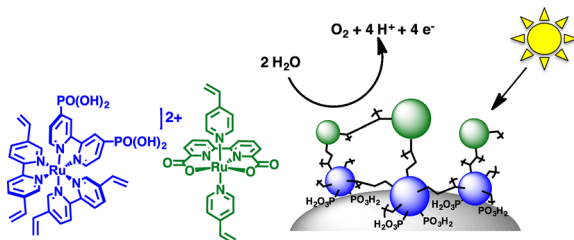


Dipolar Rotors Orderly Aligned in
Mesoporous Fluorinated Organosilica
Architectures



Fluorierte molekulare Rotoren (siehe Bild) wurden in mesoporöse Organosilica-Architekturen mit kristallinen Wänden integriert. Die Rotordynamik wurde in NMR-Experimenten unter Probenrotation um den magischen Winkel und mittels dielektrischer Messungen untersucht, die eine kurze Rotationskorrelationszeit von 10^{–9} s bei 325 K ergaben. Die Dynamik wurde durch in die Poren eintretende I₂-Dämpfe moduliert.

Titelbild



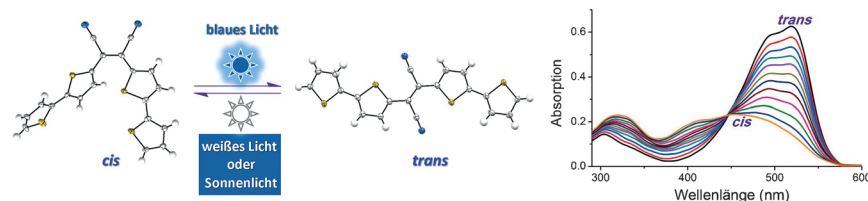
Eine Elektropolymerisation wird zur Erzeugung elektrokatalytisch und photokatalytisch aktiver Elektroden für die Wasseroxidation genutzt. Der untersuchte Katalysator zeigt im polymerisierten Film einen anderen Mechanismus der Wasser-

oxidation als in Lösung. Dies ist eine neue Methode zur Erzeugung einer Chromophor-Katalysator-Struktur auf mesoporösen TiO_2 -Filmen für die Verwendung in wasserspaltenden Farbstoff-Photoelektrosynthesezellen.

Photoelektrochemie

D. L. Ashford, B. D. Sherman, R. A. Binstead, J. L. Templeton, T. J. Meyer* — 4860 – 4863

Electro-assembly of a Chromophore–Catalyst Bilayer for Water Oxidation and Photocatalytic Water Splitting



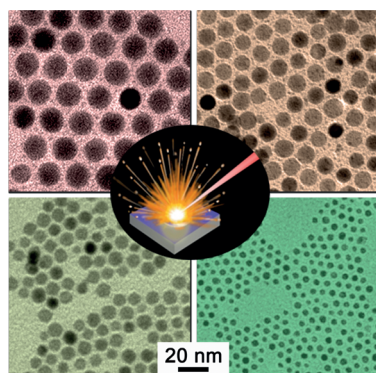
Lichtschalter: Die *E/Z*-Photoisomerisierung eines auf Dicyanoethen basierenden molekularen Photoschalters wird ausschließlich durch sichtbares Licht ausgelöst (100% *E*→*Z*-Umwandlung innerhalb

von Minuten). Die vorteilhaften Eigenschaften dieses Schalters machen ihn zu einer guten Alternative für die oft verwendeten Azobenzole.

Molekulare Schalter

X. Guo, J. Zhou, M. A. Siegler, A. E. Bragg,* H. E. Katz* — 4864 – 4868

Visible-Light-Triggered Molecular Photoswitch Based on Reversible *E/Z* Isomerization of a 1,2-Dicyanoethene Derivative



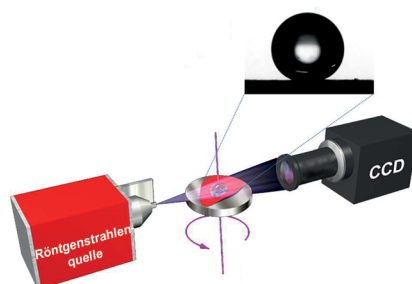
Eine robuste Strategie ohne Einsatz von Reduktionsmitteln wandelt unedle Metalle direkt in ligandgeschützte monodisperse Metallnanokristalle (NCs) um. Die Technik beruht auf einer größenselektiven schichtweisen Oberflächenverdampfung unter Einwirkung eines Nah-IR-Lasers. Monodisperse hochkristalline kolloidale Cd NCs zeigen eine starke lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz im tiefen UV.

Metallnanokristalle

R.-C. Luo, C. Li, X.-W. Du, J. Yang* — 4869 – 4873

Direct Conversion of Bulk Metals to Size-Tailored, Monodisperse Spherical Non-Coinage-Metal Nanocrystals

Tröpfchenweise: In-situ-Studien der Grenzflächen zwischen fester, flüssiger und dampfförmiger (SLV) Phase tragen zur Verbesserung von theoretischen Benetzungsmodellen bei. Röntgen-Computermikrotomographie wurde genutzt, um das Benetzungsverhalten an SLV-Grenzflächen quantitativ auf der Mikrometerskala zu untersuchen.



Superhydrophobe Oberflächen

S. Yang, J. Du, M. Cao, X. Yao, J. Ju, X. Jin, B. Su, K. Liu,* L. Jiang — 4874 – 4877

Direct Insight into the Three-Dimensional Internal Morphology of Solid–Liquid–Vapor Interfaces at Microscale

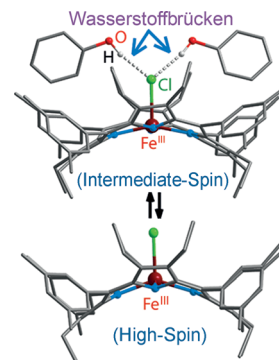
Spinzustandsänderung

D. Sahoo, M. G. Quesne, S. P. de Visser,*
S. P. Rath* 4878–4882



Hydrogen-Bonding Interactions Trigger a Spin-Flip in Iron(III) Porphyrin Complexes

Kontrollierter Spin: Die elektronische Struktur eines fünffach koordinierten Chloroisen(III)-porphyrins wird über das Vorliegen von Wasserstoffbrücken beeinflusst: Das Eisenzentrum wechselt reversibel zwischen einem High-Spin- ($S=5/2$) und einem Intermediate-Spin-Zustand ($S=3/2$). Rechnungen stützen die experimentell ermittelten Spinzustände.



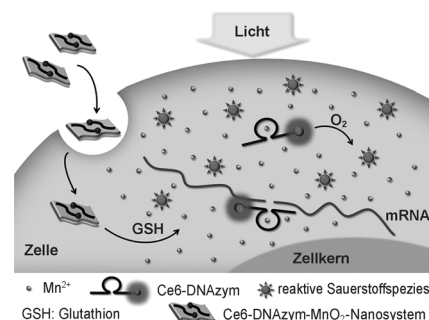
Krebstherapie

H. Fan, Z. Zhao, G. Yan, X. Zhang, C. Yang,
H. Meng, Z. Chen, H. Liu,
W. Tan* 4883–4887



A Smart DNAzyme-MnO₂ Nanosystem for Efficient Gene Silencing

In einem Transportsystem verbessern MnO₂-Nanoplättchen die Zellaufnahme von DNAzymen, schützen diese auch vor Verdauung durch endogene Nucleasen und liefern im Zytoplasma Kofaktoren (Mn²⁺-Ionen), welche die katalytische Aktivität von 10–23 DNAzymen in RNA-Spaltung und Genstumschaltung aufrechterhalten. Ce6-DNAzym = Chlorin-e6-markiertes DNAzym.



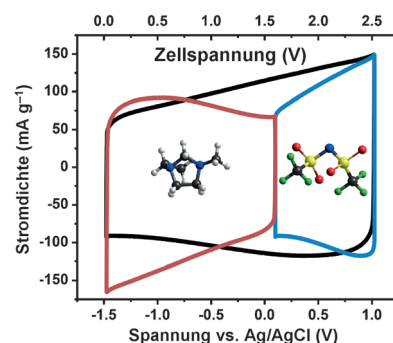
Elektrochemie

K. L. Van Aken, M. Beidaghi,
Y. Gogotsi* 4888–4891



Formulation of Ionic-Liquid Electrolyte To Expand the Voltage Window of Supercapacitors

Asymmetrisches Verhalten: Mittels elektrochemischer Modellzellen aus zwei identischen zwiebelartigen Kohlenstoffelektroden und zwei verschiedenen flüssigen ionischen Elektrolyten und deren Mischungen wurde gezeigt, dass das asymmetrische Verhalten von Elektrolytkation und -anion gegenüber den beiden Elektroden (siehe Bild) das Potentialfenster der Zelle und somit deren Energiedichte begrenzt.

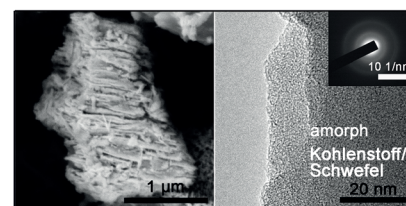
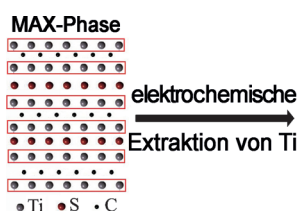


Schichtstrukturen

M.-Q. Zhao, M. Sedran, Z. Ling,
M. R. Lukatskaya, O. Mashtalir,
M. Ghidui, B. Dyatkin, D. J. Tallman,
T. Djenizian, M. W. Barsoum,
Y. Gogotsi* 4892–4896



Synthesis of Carbon/Sulfur Nanolaminates by Electrochemical Extraction of Titanium from Ti₂SC

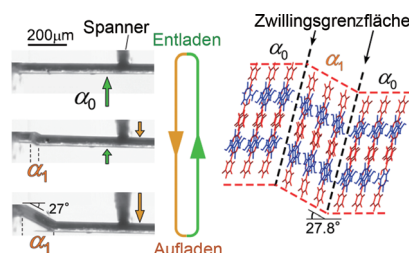


Kohlenstoff/Schwefel-Nanolaminat aus mehrlagigen C/S-Flocken mit überwiegend amorphen und teils Graphen-artigen Strukturen wurden durch elektrochemische Extraktion von Ti aus einer Ti₂SC-

MAX-Phase synthetisiert. Dieser Ansatz bietet eine neuartige Methode für die Raumtemperatursynthese von schichtförmigen „AX“-Strukturen durch die selektive Extraktion von „M“ aus MAX-Phasen.

Innentitelbild

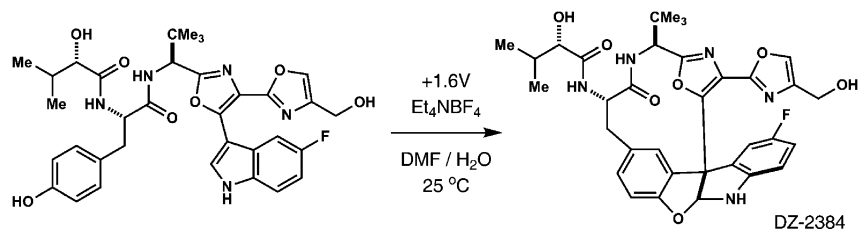
Organosuperelastizität wird für Einkristalle der 3,5-Difluorbenzoesäure beobachtet. Dieses Verhalten beruht auf einer molekularen Verzerrung an einer Zwillingsgrenzfläche – ein möglicher neuer Mechanismus für Superelastizität in molekularen Materialien.



Organosuperelastizität

S. Takamizawa,* Y. Takasaki 4897 – 4899

Superelastic Shape Recovery of Mechanically Twinned 3,5-Difluorobenzoic Acid Crystals



Elektrifizierende Chemie! Der Makrolactamkern von Diazonamiden kann elektrochemisch hergestellt werden. Die ringbildende Dehydrierung ermöglichte eine kurze Synthese von DZ-2384, einem ver-

feinerten Analogon von Diazonamid A und potenziellen Kandidaten für die klinische Entwicklung als Krebstherapeutikum.

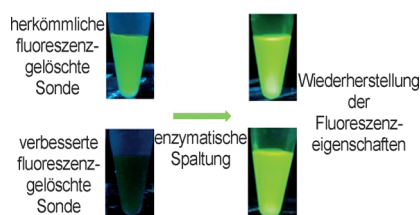
Synthesemethoden

H. Ding, P. L. DeRoy, C. Perreault, A. Larivée, A. Siddiqui, C. G. Caldwell, S. Harran, P. G. Harran* 4900 – 4904

Electrolytic Macrocyclizations: Scalable Synthesis of a Diazonamide-Based Drug Development Candidate



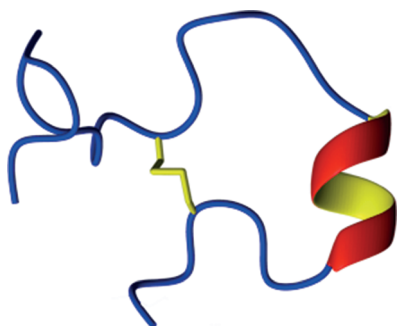
Der Einbau von ein oder zwei Fluorphenylalaningruppen (F_s) in herkömmliche fluoreszenzgelöschte Sonden führt zu selbstorganisierten Sonden mit verbesserten Löscheigenschaften. Beide Sonden zeigen gute Enzymerkennung und Fluoreszenzwiederherstellung. Die Studie zeigt einen Weg für die zukünftige Entwicklung von molekularen Fluoreszenzsonden auf.



Selbstorganisation

C. Ren, H. Wang, D. Mao, X. Zhang, Q. Fengzhao, Y. Shi, D. Ding, D. Kong, L. Wang, Z. Yang* 4905 – 4909

When Molecular Probes Meet Self-Assembly: An Enhanced Quenching Effect



Schlängengift: Ein neuartiges natriuretisches Peptid (NP) aus *Tropidechis carinatus* trägt ein O-verknüpftes Gal-β(1-3)-GalNAc Mucinglykan am C-terminalen Threonin 27. Die Sekundärstruktur nimmt die Form einer α-Helix an und wurde mittels NMR-Analyse das erste Mal identifiziert. Synthetisierte glykosylierte und nichtglykosylierte Varianten zeigen difunktionelle Aktivität gegenüber NPR-A- und NPR-B-Rezeptoren.

Glykopeptide

T. Reeks,* A. Jones, A. Brust, S. Sridharan, L. Corcilus, B. L. Wilkinson, M. Thaysen-Andersen, R. J. Payne, R. M. Kini, N. L. Daly, P. F. Alewood* 4910 – 4913

A Defined α-Helix in the Bifunctional O-Glycosylated Natriuretic Peptide TcNP_a from the Venom of *Tropidechis carinatus*

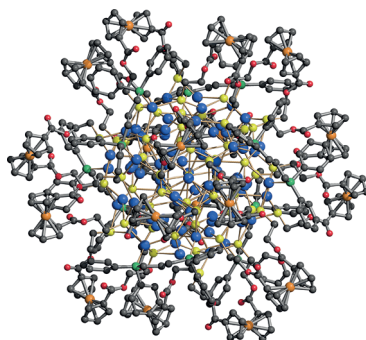


Clusterverbindungen

Y. Liu, B. Khalili Najafabadi,
M. Azizpoor Fard,
J. F. Corrigan* — 4914–4917



A Functionalized Ag₂S Molecular
Architecture: Facile Assembly of the
Atomically Precise Ferrocene-Decorated
Nanocluster
[Ag₇₄S₁₉(dppp)₆(fc(C{O}OCH₂CH₂S)₂)₁₈]



Eng umhüllt: Unter Verwendung eines
Ferrocenyl-Dithiol-Reagens wurde der
oberflächenfunktionalisierte Ag₇₄S₅₅⁻
Nanocluster [Ag₇₄S₁₉(dppp)₆
(fc(C{O}OCH₂CH₂S)₂)₁₈] erhalten
(dppp = 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)-
propan, fc = [Fe(η⁵-C₅H₄)₂]). Elektroche-
mische Eigenschaften und eine Einkristall-
Röntgenstrukturanalyse des Clusters
werden beschrieben (Ag blau, S gelb,
P grün, O rot, Fe orange, C grau).

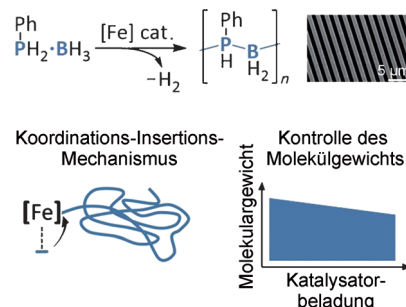
Polymerisation

A. Schäfer, T. Jurca, J. Turner, J. R. Vance,
K. Lee, V. A. Du, M. F. Haddow,
G. R. Whittell, I. Manners* — 4918–4923



Iron-Catalyzed Dehydropolymerization:
A Convenient Route to Poly(phosphino-
boranes) with Molecular-Weight Control

Die Beladung zählt: Die Katalysatorbe-
ladung ist der Schlüssel zur Kontrolle des
Polymer-Molekulargewichts in der Eisen-
katalysierten Dehydropolymerisation
von Phosphin-Boran-Addukten. Es wird
gezeigt, dass die Reaktion über ein
Kettenwachstum mit Koordinations-
Insertions-Mechanismus verläuft.

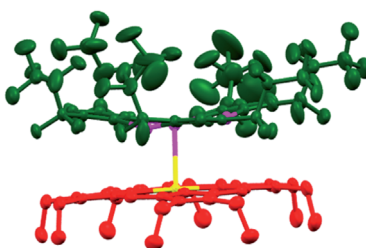


Supramolekulare Chemie

C. Yang,* R. K. Arvapally, S. M. Tekarli,
G. A. Salazar, O. Elbjerrami, X. Wang,
M. A. Omary* — 4924–4928



Formation of a Fluorous/Organic
Biphasic Supramolecular Octopus
Assembly for Enhanced Porphyrin
Phosphorescence in Air



Leuchtender Krake: Ein fluoriertes/orga-
nisches supramolekulares „Oktopus“-
Paar mit zwei nanoskopischen Hohlräu-
men besteht aus einem fluorhaltigen Ag₃-
Makrocyclus und einem Metallo-
porphyrin, die über starke Quadrupol-
Quadrupol-Wechselwirkungen verknüpft
sind. Die einzigartige Konfiguration
dieses System verstärkt die Phosphores-
zenz des Metalloporphyrins unter Umge-
bungsbedingungen.

Innen-Rücktitelbild

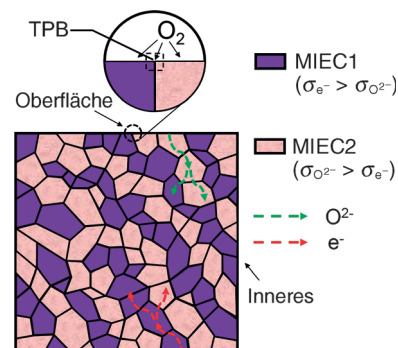
Leitfähige Membranen

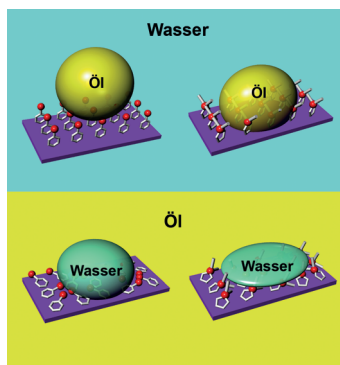
W. Fang,* F. Y. Liang, Z. W. Cao,
F. Steinbach, A. Feldhoff — 4929–4932



A Mixed Ionic and Electronic Conducting
Dual-Phase Membrane with High Oxygen
Permeability

Eine Zwei-Phasen-Membran aus zwei
verschiedenen gemischten Ionen-/Elek-
tronenleitern (MIEC) wird vorgestellt. Ein
Kompositmechanismus der Sauerstoff-
permeation beschleunigt sowohl den
Austausch an der Oberfläche als auch die
Diffusion im Membraninneren. TPB =
Drei-Phasen-Grenze.



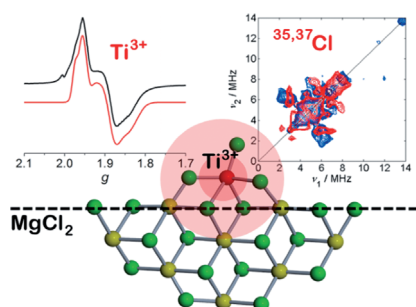


Ölabweisend: Die Benetzbarkeit geladener Oberflächen korreliert mit der molekularen Natur der ionischen Gruppen. Bei isotroper Konfiguration haben Änderungen in der Orientierung der Gruppen kaum einen Einfluss auf die Wasserbenetzung. Bei anisotroper Konfiguration erfolgt ein Übergang von einer niedrigen Wasserbenetzung in Öl zu einer niedrigen Wasserbenetzung in Wasser, was zu exzellenten ölabweisenden Eigenschaften unter Wasser führt.

Grenzflächen

X. Liu, C. Leng, L. Yu, K. He, L. J. Brown, Z. Chen, J. Cho, D. Wang* — **4933–4938**

Ion-Specific Oil Repellency of Polyelectrolyte Multilayers in Water: Molecular Insights into the Hydrophilicity of Charged Surfaces

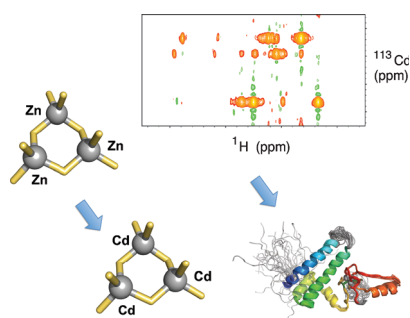


Ausgeklügelte EPR-Experimente wurden verwendet, um die Koordinationsumgebung der Ti^{3+} -Zentren in einem aktivierten $MgCl_2$ -fixierten industriellen Ziegler-Natta (ZN)-Katalysator zu ermitteln. Die Ergebnisse liefern die erste detaillierte Charakterisierung potenzieller katalytisch aktiver Zentren in einem industriellen ZN-Katalysator. Grün = Cl^- , gelb = Mg^{2+} .

Heterogene Katalyse

E. Morra, E. Giamello, S. Van Doorslaer, G. Antinucci, M. D'Amore, V. Busico, M. Chiesa* — **4939–4942**

Probing the Coordinative Unsaturation and Local Environment of Ti^{3+} Sites in an Activated High-Yield Ziegler-Natta Catalyst



Nach dem Austausch von Zink durch das $Spin-1/2$ -Isotop Cadmium-113 können Bindungsnetzwerke zwischen Metallen und Liganden in Zinkfingerproteinen mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Zuvor war dieser Ansatz auf kleine Domänen beschränkt, aber die Strukturbestimmung von Bud31p, einem aus 157 Aminosäuren bestehenden Spleißprotein der Hefe, zeigt, dass jüngste Fortschritte in der Hardware diese Methode breit einsetzbar machen.

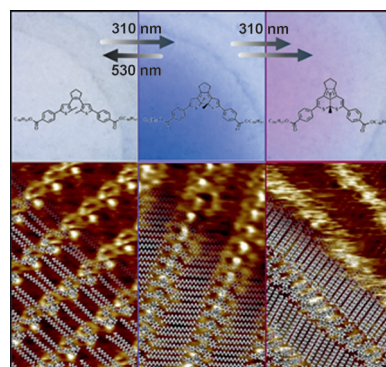
Zinkfingerproteine

A.-M. M. van Roon, J.-C. Yang, D. Mathieu, W. Bermel, K. Nagai, D. Neuhaus* — **4943–4946**

^{113}Cd NMR Experiments Reveal an Unusual Metal Cluster in the Solution Structure of the Yeast Splicing Protein Bud31p



Ein Diarylethenderivat zeigt in allen seinen isomeren Formen eine ausgeprägte Affinität zur Graphitoberfläche. Die Photoreaktion zwischen der offenen und geschlossenen Form der Verbindung an der Fest-flüssig-Grenzfläche wurde mit submolekular aufgelöster Rastertunnelmikroskopie untersucht. Eine längere Bestrahlung führt zur irreversiblen In-situ-Bildung eines anderen Isomers als Nebenprodukt der Reaktion.



Selbstorganisation

S. Bonacchi, M. El Garah, A. Ciesielski, M. Herder, S. Conti, M. Cecchini,* S. Hecht,* P. Samorì* — **4947–4951**

Surface-Induced Selection During In Situ Photoswitching at the Solid/Liquid Interface



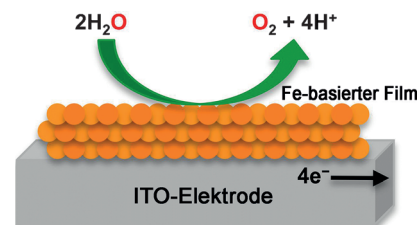
Wasserspaltung

Y. Z. Wu, M. X. Chen, Y. Z. Han, H. X. Luo, X. J. Su, M.-T. Zhang, X. H. Lin, J. L. Sun, L. Wang, L. Deng, W. Zhang, R. Cao* 4952–4957



Fast and Simple Preparation of Iron-Based Thin Films as Highly Efficient Water-Oxidation Catalysts in Neutral Aqueous Solution

Ein Katalysator mit eiserner Kraft: Eisen-basierte Filme wurden mittels Cyclovoltammetrie innerhalb einer Minute auf Elektroden abgeschieden. Die Filme, die eine sehr niedrige Eisenbeladung aufwiesen, waren bemerkenswert stabil und katalysierten die Wasseroxidation in neutralem wässrigem Medium mit hoher Umsatzfrequenz (siehe Bild; ITO = Indiumzinnoxid).



Superhydrophobe Oberfläche

Y. Luo, J. Li, J. Zhu, Y. Zhao, X. Gao* 4958–4961



Fabrication of Condensate Microdrop Self-Propelling Porous Films of Cerium Oxide Nanoparticles on Copper Surfaces

Wasserspiele: Ein einfacher, billiger und skalierbarer Ansatz wurde zur elektrochemischen Abscheidung von Filmen aus porösen Ceroxid-Nanopartikeln auf Kupferoberflächen verwendet. Die Filme sind so hydrophob, dass sich kondensierte Mikrotröpfchen von selbst bewegen und sogar springen (siehe Zeitlupenaufnahme). Das Syntheseverfahren nutzt die Entwicklung von Wasserstoff, um kleine Bläschen freizusetzen, die als porenbildende Template wirken.

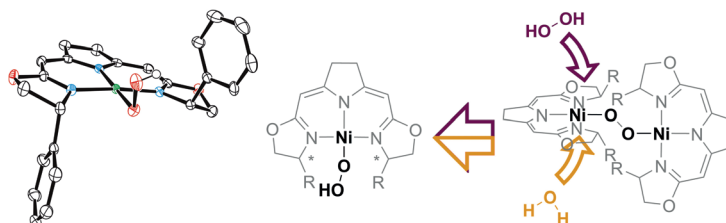


Autoxidation

C. A. Rettenmeier, H. Wadepohl, L. H. Gade* 4962–4966



Structural Characterization of a Hydroperoxo Nickel Complex and Its Autoxidation: Mechanism of Interconversion between Peroxo, Superoxo, and Hydroperoxo Species



Nickel(II)-Pinzettenkomplexe bilden in Gegenwart von molekularem Sauerstoff zweikernige 1,2-μ-Peroxo-verbrückte Nickel(II)-Komplexe, die die Hauptkomponenten in einem dynamischen Gleich-

gewicht mit den einkernigen Superoxo-Verbindungen sind. Die Peroxokomplexe reagieren mit Wasserstoffperoxid zu den entsprechenden Nickel(II)-Hydroperoxiden.

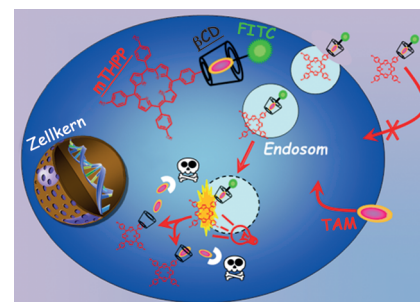
Wirkstofftransport

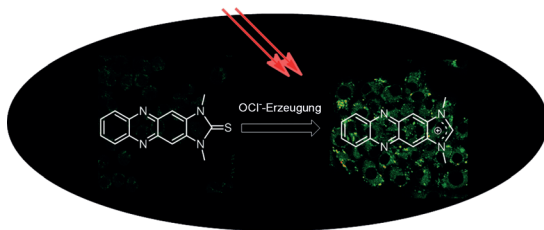
T. A. Theodossiou,* A. R. Gonçalves, K. Yannakopoulou, E. Skarpen, K. Berg 4967–4971



Photochemical Internalization of Tamoxifens Transported by a „Trojan-Horse“ Nanoconjugate into Breast-Cancer Cell Lines

Schmuggelpfade: Ein Porphyrin-β-Cyclodextrin(mTHPP-βCD)-Konjugat wurde verwendet, um Tamoxifen(TAM)-Moleküle in Zellen einzuschmuggeln (siehe Bild; FITC = Fluoresceinisothiocyanat). Unter Bestrahlung mit rotem Licht reißt das Porphyrin die endosomale Membran auf und tritt in die Zelle ein. Die große Menge an freigesetztem Tamoxifen verursacht eine anhaltende Zytotoxizität in Tamoxifen-empfindlichen MCF7-Zellen.





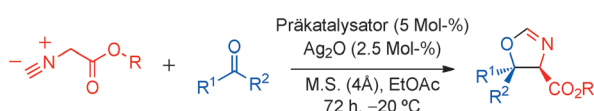
Bildgebung in einem Kokultursystem: Die ersten Zweiphotonen-Fluoreszenzsonden für Hypochlorit wurden entwickelt. Die Imidazolin-2-thion-Sonden funktionieren durch spezifische Reaktionen mit OCl^- ,

die fluoreszierende Produkte erzeugen. Unter Verwendung dieser Sonden konnte die OCl^- -Erzeugung in Makrophagen in einem Kokultursystem sichtbar gemacht werden.

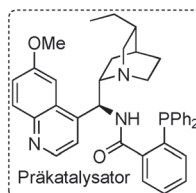
Fluoreszenzsonden

Q. Xu, C. H. Heo, G. Kim, H. W. Lee, H. M. Kim,* J. Yoon* — 4972 – 4976

Development of Imidazolin-2-Thiones Based Two-Photon Fluorescence Probes for Imaging Hypochlorite Generation in a Co-Culture System



22 Beispiele, 55–84%
77:23–96:4 d.r., 88:12–99:1 e.r.



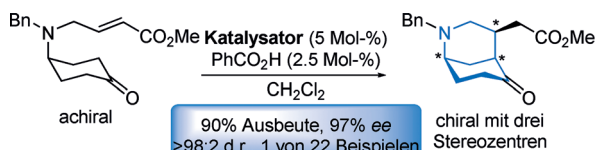
Eine stereoselektive Aldolreaktion von nichtaktivierten Ketonen und Isocyanacetat-Pronukleophilen wird von einem binären Katalysatorsystem aus einem Aminophosphan-Präkatalysator und Silber(I)-oxid katalysiert und liefert Oxazo-

line mit einem vollständig substituierten β -Kohlenstoffatom. Die Reaktion weist eine hohe Substratbreite auf und verläuft mit hoher Diastereo- und Enantioselektivität.

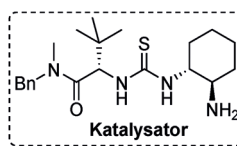
Asymmetrische Katalyse

R. de la Campa, I. Ortín, D. J. Dixon* — 4977 – 4980

Direct Catalytic Enantio- and Diastereoselective Ketone Aldol Reactions of Isocyanacetates



90% Ausbeute, 97% ee
>98:2 d.r., 1 von 22 Beispielen



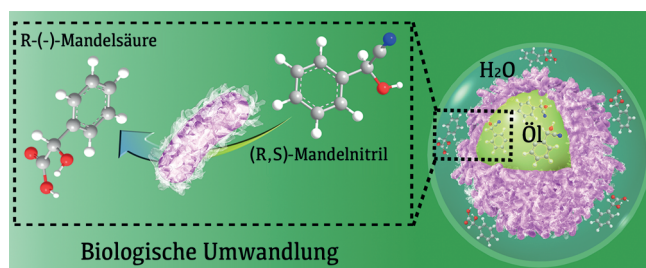
Enantiomerenangereicherte 2-Azabicyclo[3.3.1]nonane mit einem verbreiteten Alkaloid-Gerüst werden durch eine katalytische asymmetrische Desymmetrierung mit einem von Cyclohexandiamin abgeleiteten Organokatalysator erhalten.

Eine Reihe von prochiralen Cyclohexanonen mit einem α,β -ungesättigten Ester in der Seitenkette der 4-Position liefert die bicyclischen Produkte diastereomerenrein in guten Ausbeuten und mit hoher Enantioselektivität.

Enantioselective Organokatalyse

A. D. Gammack Yamagata, S. Datta, K. E. Jackson, L. Stegbauer, R. S. Paton,* D. J. Dixon* — 4981 – 4985

Enantioselective Desymmetrization of Prochiral Cyclohexanones by Organocatalytic Intramolecular Michael Additions to α,β -Unsaturated Esters



Verkapselung einzelner Bakterien in Zweiphasensystemen ergibt robuste wiederverwendbare Pickering-Grenzflächen-Biokatalysatoren. Durch einen minimierten Diffusionswiderstand wird die Effizienz

bei der biologischen Umwandlung des hydrophoben (R,S)-Mandelnitrils in die hydrophile (R)-(-)-Mandelsäure erhöht.

Biokatalyse

Z. Chen, H. Ji, C. Zhao, E. Ju, J. Ren,* X. Qu* — 4986 – 4990

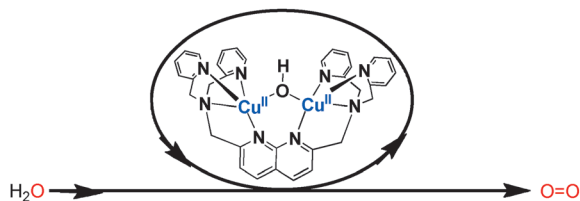
Individual Surface-Engineered Microorganisms as Robust Pickering Interfacial Biocatalysts for Resistance-Minimized Phase-Transfer Bioconversion





Wasseroxidation

X.-J. Su, M. Gao, L. Jiao, R.-Z. Liao,*
P. E. M. Siegbahn, J.-P. Cheng,
M.-T. Zhang* ————— 4991 – 4996



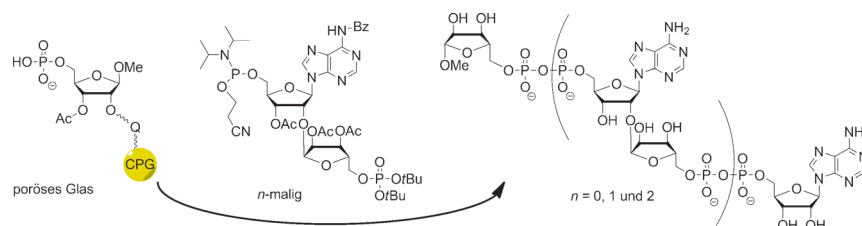
Electrocatalytic Water Oxidation by
a Dinuclear Copper Complex in a Neutral
Aqueous Solution

Cu^{III}, nicht Cu^{IV}: Ein stabiler Dikupfer(II)-
komplex katalysiert die Oxidation von
Wasser in neutraler wässriger Lösung. Vor
der O-O-Bindungsbildung kommt es zu

einer intramolekularen Wechselwirkung
von zwei Cu^{III}-Zentren; anders als kürzlich
beschrieben, wird keine hoch oxidierte
Cu^{IV}=O-Einheit gebildet.

Festphasensynthese

H. A. V. Kistemaker, L. N. Lameijer,
N. J. Meeuwenoord, H. S. Overkleef,
G. A. van der Marel,*
D. V. Filippov* ————— 4997 – 5000



Synthesis of Well-Defined Adenosine
Diphosphate Ribose Oligomers

Doppelt und dreifach: Eine allgemeine
Festphasensynthesemethode für Oligo-
mere der ADP-Ribose wird beschrieben
(siehe Schema; Bz = Benzoyl). Damit

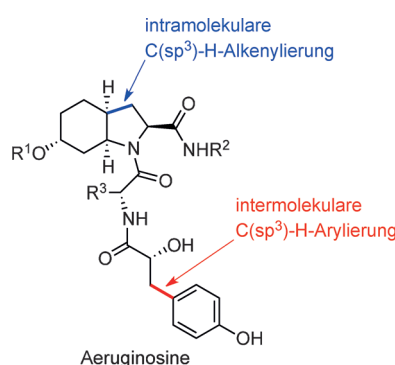
gelang erstmals die Herstellung eines
dimeren und trimeren Fragments der
Poly(ADP-Ribose) in Mengen von mehre-
ren Milligramm.

Totalsynthese

D. Dailler, G. Danoun,
O. Baudoin* ————— 5001 – 5004



A General and Scalable Synthesis of
Aeruginosin Marine Natural Products
Based on Two Strategic C(sp³)-H
Activation Reactions



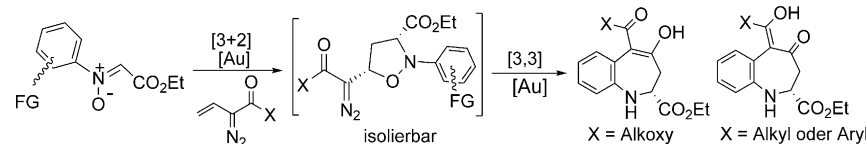
Familienbände: Ein effizienter Weg zu
marinen Naturstoffen aus der Familie der
Aeruginosine, die Serin-Proteasen stark
inhibieren, nutzt zwei verschiedene
C(sp³)-H-Aktivierungsreaktionen. Die
Aeruginosine 98B und 298A wurden syn-
thetisiert, das letztere sogar in größerem
Maßstab.

Heterocyclensynthese

V. V. Pagar, R.-S. Liu* ————— 5005 – 5008



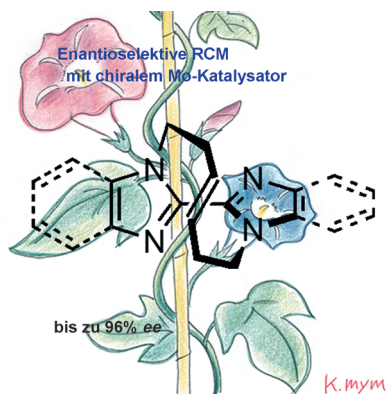
Gold-Catalyzed Cycloaddition Reactions
of Ethyl Diazoacetate, Nitrosoarenes, and
Vinylidazo Carbonyl Compounds:
Synthesis of Isoxazolidine and
Benzo[b]azepine Derivatives



Zwischenstopp Fünfring: Die Titelreak-
tion führt stereoselektiv zu Isoxazolidin-
Derivaten, die durch denselben Katalysa-
tor über eine Sequenz aus 1,2-H-Ver-
schiebung und [3,3]-Umlagerung in Ben-

zo[b]azepine umgewandelt werden. Der
Mechanismus dieser Gerüstumlagerung
wird mithilfe von Deuterierungsexperi-
menten untersucht. FG = funktionelle
Gruppe.

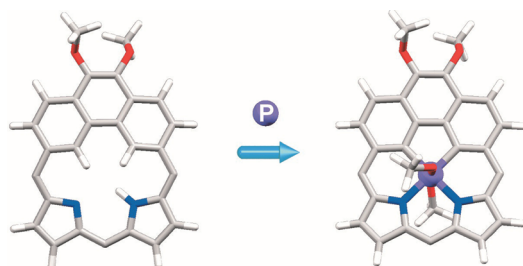
Eine gewundene molekulare Asymmetrie wurde durch enantioselective Ringschlussmetathese mit einem chiralen Molybdänkatalysator eingeführt. Die Reaktion findet unter milden Bedingungen statt und verläuft über eine *E*-selektive Ringschlussmetathese. Makrocyclische Bisazole werden mit bis 96% *ee* erhalten.



Asymmetrische Katalyse

Y. Okayama, S. Tsuji, Y. Toyomori, A. Mori,* S. Arae, W.-Y. Wu, T. Takahashi, M. Ogasawara* — 5009 – 5013

Enantioselective Synthesis of Macrocyclic Heterobiaryl Derivatives of Molecular Asymmetry by Molybdenum-Catalyzed Asymmetric Ring-Closing Metathesis



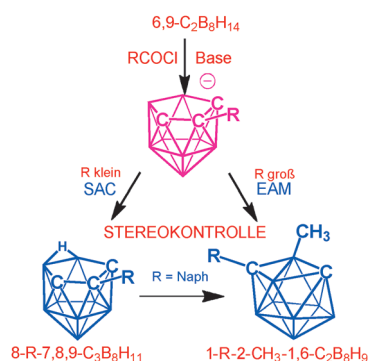
Der antiaromatische Hybridmakrocyclus Phenanthriporphyrin verbindet Strukturmerkmale von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Porphyrinen. Die Phenanthren-Kohlenstoffatome

im {CCNN}-Motiv dieses Acenporphyrinoids können an ein hypervalentes Organophosphor(V)-Zentrum koordinieren (siehe Schema; C grau, N blau, O rot, H weiß, P violett).

Porphyrinoide

B. Szyszko, A. Białońska, L. Szterenber, L. Latos-Grażyński* — 5014 – 5018

Phenanthriporphyrin: An Antiaromatic Aceneporphyrinoid as a Ligand for a Hypervalent Organophosphorus(V) Moiety

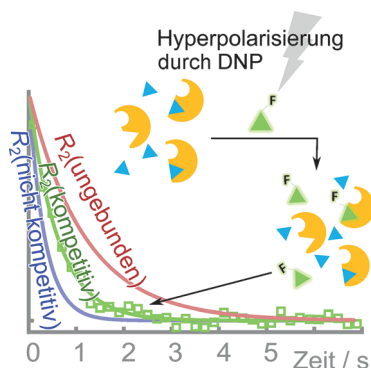


Der Platzbedarf steuert Reaktionen zwischen *arachno*-6,9-C₂B₈H₁₄ und Acylchloriden. Sterisch nicht befrachtete Chloride ergeben Tricarbolide 8-*R-nido*-7,8,9-C₃B₈H₁₁ (durch Gerüstalkylcarbonierung; SAC), sperrige Chloride liefern abweichend davon die Dicarborane 1-*R*-2-CH₃-*closo*-1,6-C₂B₈H₈ (durch periphere Alkylmethylierung; EAM).

Stereokontrolle

M. Bakardjiev, J. Holub, J. Macháček, D. Hnyk, B. Štíbr,* Z. Růžicková, A. Růžicka — 5019 – 5022

Unique Stereocontrol in Carborane Chemistry: Skeletal Alkylcarbonation (SAC) versus Exoskeletal Alkylmethylation (EAM) Reactions



Protein-Ligand-Wechselwirkungen lassen sich effizient mit einem kompetitiven Bindungsexperiment auf Basis von ¹⁹F-NMR-Spektroskopie mit ¹⁹F-hyperpolarisierten Liganden durchmustern. Die Bindung eines gewünschten nichtfluorierten Liganden wird durch die Änderung der Relaxationsrate eines fluorierten Reporterliganden nachgewiesen. Erweitert mit dynamischer Kernpolarisierung ermöglicht ein einzelner NMR-Scan die Affinitätsbestimmung des gewünschten Liganden.

NMR-Spektroskopie

Y. Kim, C. Hilty* — 5023 – 5027

Affinitätsbestimmung durch kompetitive Bindung mit Fluor-19-hyperpolarisierten Liganden

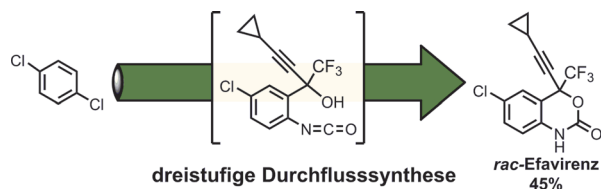


Synthesemethoden

C. A. Correia, K. Gilmore, D. T. McQuade,
P. H. Seeberger* 5028 – 5032



Eine kurze Durchflusssynthese von
Efavirenz



Beschleunigter Zugang: Efavirenz ist ein wichtiger Arzneistoff zur Behandlung von HIV, jedoch für Millionen Menschen nicht zugänglich. Durch eine halbkontinuierli-

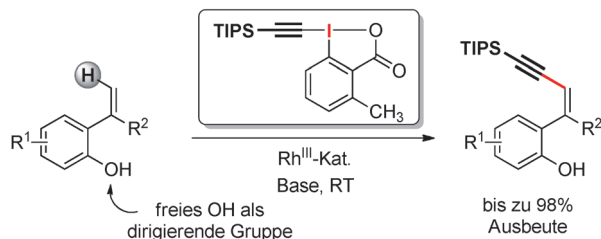
che Synthese wurde *rac*-Efavirenz aufgebaut auf der intramolekularen Cyclisierung eines Arylisocyanats in drei Stufen und 45% Ausbeute hergestellt.

C-H-Aktivierung

P. Finkbeiner, U. Kloeckner,
B. J. Nachtsheim* 5033 – 5036



OH-dirigierte Alkinylierung von 2-Vinylphenolen mit Ethynylbenziodoxolen: ein schneller Zugang zu terminalen 1,3-Eninen



Alkintransfer: Die erste direkte Alkinylierung von 2-Vinylphenolen wurde entwickelt. Entscheidend war die Einführung des hypervalenten Iodreagens TIPS-EBX* (siehe Schema), das zusammen mit

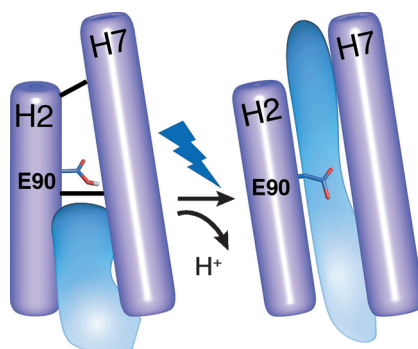
$[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]$ als Katalysator die milde Synthese einer Vielzahl von 1,3-Eninen in hohen Ausbeuten und mit exzellenter Chemo- und Stereoselektivität ermöglicht.

Channelrhodopsin

J. Kuhne, K. Eisenhauer, E. Ritter,
P. Hegemann*, K. Gerwert*,
F. Bartl 5037 – 5041



Die frühe Entstehung der ionenleitenden Pore in Channelrhodopsin-2



Die Vorbildung der ionenleitenden Pore in Channelrhodopsin-2 wird durch die Abwärtsbewegung der hochkonservierten Aminosäure E90 aus Helix 2 ausgelöst. Nach lichtinduzierter Retinalisomerisierung ändert E90 seine Konformation und wird deprotoniert. Dies führt zu einem Wassereinstrom und zur Bewegung von Helix 2.

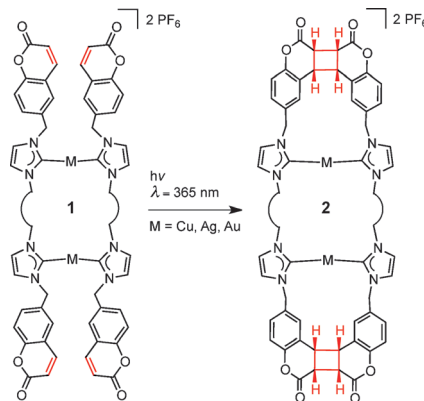
Rücktitelbild

Tetracarbenliganden

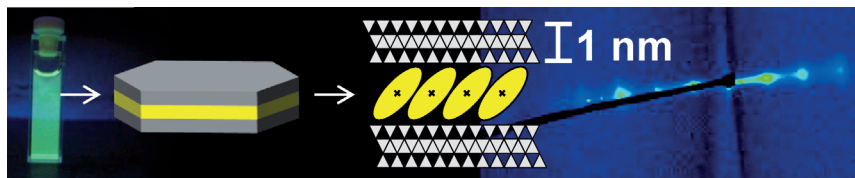
Y.-F. Han*, G.-X. Jin, C. G. Daniliuc,
F. E. Hahn* 5042 – 5046



Reversible photochemische
Modifikationen an Metallacyclen aus
Dicarbenen mit Cumarinsubstituenten



Zweimal Cyclobutan: Eine Serie von zweikernigen molekularen Rechtecken mit Cu^+ , Ag^+ und Au^+ -Ionen sowie Cumarinsubstituenten (**1**) wurde synthetisiert und charakterisiert. Photochemisch induzierte [2+2]-Cycloadditionen mit diesen Komplexen führen stereoselektiv zu Komplexen mit makrocyclischen Tetracarbenliganden und zwei Cyclobutanringen (**2**).



Unter Glas: Ein Verfahren zur Verkapselung funktionaler Moleküle zwischen zwei transparente 1 nm dünne Silicatschichten wird vorgestellt. Die neue Technik ist zur Maskierung hydrophober funktionaler Moleküle geeignet, die dadurch sehr gut

wasserdispergierbar werden. Durch die strukturimmanente Anisotropie und die in Folge definierte Orientierung der Moleküle wird die Herstellung optisch anisotroper Filme möglich.

Schichtmaterialien

M. Stöter, B. Biersack, S. Rosenfeldt, M. J. Leidl, H. Kalo, R. Schobert, H. Yersin, G. A. Ozin, S. Förster, J. Breu* 5047 – 5051

Nanoglas-Verkapselung funktionaler organischer Verbindungen für optisch anisotrope Beschichtungen



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



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



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



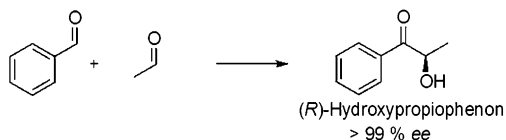
Die als Very Important Paper (VIP) gekennzeichneten Beiträge müssen von zwei Gutachtern unisono als „sehr wichtig“ eingestuft worden sein.



Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

Angewandte Berichtigung

Abbildung 1 B dieser Zuschrift enthält eine falsche Strukturformel für (*R*)-Hydroxypropiofenon, das Produkt der oberen Gleichung. Die korrigierte Gleichung ist hier gezeigt.



Außerdem muss in Tabelle 1, Nr. 6, der Name der ApPDC-Variante E469G/T384G/1468A/W543F lauten (und nicht E469G/T384G/1468V/W543F).

Ein maßgeschneidertes chimäres Thiamindiphosphat-abhängiges Enzym zur direkten asymmetrischen Synthese von (*S*)-Benzoinen

R. Westphal, C. Vogel, C. Schmitz, J. Pleiss, M. Müller, M. Pohl,* D. Rother 9530–9533

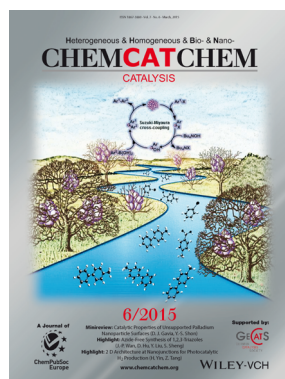
Angew. Chem. **2014**, 126

DOI: 10.1002/ange.201405069

Weitere Informationen zu:



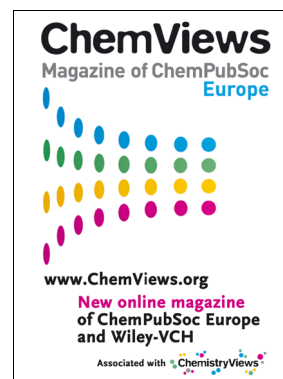
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org