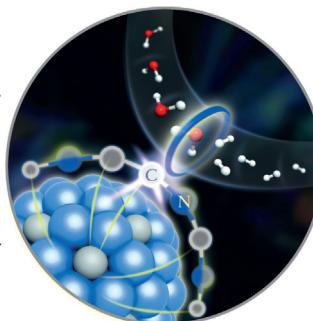


... bilden in doppelwandigen Kohlenstoffnanoröhren perfekte linearkettige Nanodrähte. In der Zuschrift auf S. 10952 ff. beschreiben H. Shinohara et al., wie diese Nanodrähte in einer Templatreaktion mit zweifach bromsubstituierten Diamantan-Vorstufen in den Hohlräumen der Kohlenstoffnanoröhren hergestellt werden. Im Hochvakuum und in Gegenwart von Eisen-Nanokatalysatoren bilden die dehalogenierten Radikalintermediate spontan die linearen Polymerketten.

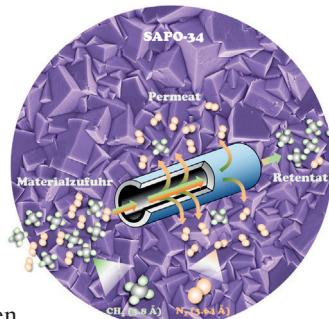
Wasserstoffentwicklung

In ihrer Zuschrift auf S. 10902 ff. beschreiben T. Asefa, W. Chen, X. Zou et al. einen effizienten Hybridkatalysator der Wasserstoffentwicklung. Ein synergistischer Effekt zwischen Molybdänkarbid-Nanopartikeln und N-Atomen aktiviert benachbarte C-Atome in stickstoffreichen Kohlenstoffnanoschichten.



Photoelektroden

In ihrem Kurzaufsatz auf S. 10866 ff. präsentieren T. Wang und J. Gong jüngste Fortschritte bei der Verwendung einkristalliner Halbleiter mit kleinen Bandlücken als Photoelektroden für die solare Wasserspaltung.



Membranen

In ihrer Zuschrift auf S. 10993 ff. berichten S. Li, M. Yu et al. über deutlich verbesserte Zeolithmembranen aus Zeolithkristallkeimen mit einem hohen Aspektverhältnis, die eine hohe Leistung beim Trennen von N_2/CH_4 -Mischungen zeigen.

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

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

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 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.



„... Materialien für die Speicherung großer Mengen an Gasen und deren hoch effiziente Trennung werden nicht einfach dadurch zugänglich, dass man konventionelle Techniken verbessert. Die Fortschritte auf dem Gebiet der MOFs haben die Materialforschung schnell und signifikant vorangebracht, was für das Lösen von Energie- und Umweltproblemen zentral ist ...“

Lesen Sie mehr im Editorial von Susumu Kitagawa.

Editorial

S. Kitagawa* 10834 – 10835

Poröse Materialien und das Gaszeitalter

Service

Top-Beiträge der Schwesternzeitschriften der *Angewandten*

10854 – 10857



„Mit achtzehn wollte ich Erfinder werden.
Mein Rat für Studenten: Seid aufgeschlossen und hört nie auf, Fragen zu stellen. ...“

Dies und mehr von und über Jose Luis Mascalenas finden Sie auf Seite 10858.

Autoren-Profile

Jose Luis Mascalenas 10858



L. Leibler



M. Hocek



K. Kataoka

Nachrichten

Europäischer Erfinderpreis:

L. Leibler 10859

Praemium Academiae:

M. Hocek 10859

Gutenberg Research Award:

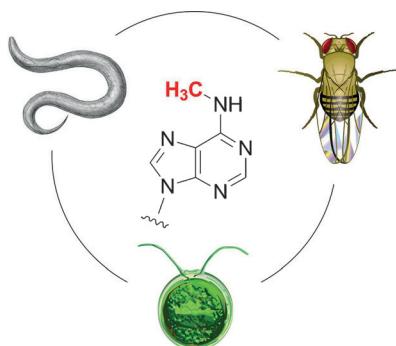
K. Kataoka 10859

Highlights

Genregulation

D. Summerer* ————— 10862–10864

N⁶-Methyladenin: ein potentieller epigenetischer Marker in eukaryontischen Genomen



Konservierter Marker: N⁶-Methyladenin (6mA) ist als epigenetischer Marker in bakteriellen Genomen bekannt. Drei Studien haben nun die Existenz von signifikanten 6mA-Mengen in den Genomen mehrerer phylogenetisch weit auseinanderliegender Eukaryonten nachgewiesen – zusammen mit Einsichten die darauf hindeuten, dass 6mA als dynamischer epigenetischer Marker in der Regulation der eukaryontischen Genexpression fungieren könnte.

Kurzaufsätze

Nachhaltige Chemie

T. Wang, J. Gong* ————— 10866–10881

Einkristalline Halbleiter mit kleinen Bandlücken für die solare Wasserspaltung



Mit passenden Bandlücken und geringer Ladungsträgerrekombination haben sich einkristalline Halbleiter als exzellente Materialien für die solare Wasserspaltung bewährt. Dieser Kurzaufsatz beschreibt jüngste Fortschritte bei der Verwendung dieser Halbleiter als Photoelektroden, mit Schwerpunkt auf Schutzschichten, Katalysatoren und Oberflächentexturierung.

Innen-Rücktitelbild



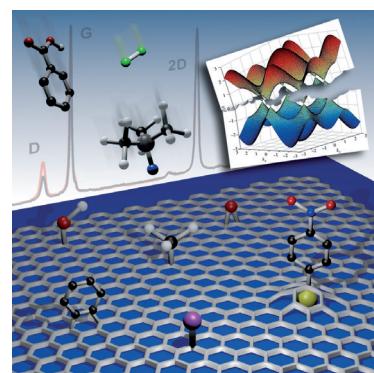
Aufsätze

Substratfixiertes Graphen

A. Criado,* M. Melchionna, S. Marchesan, M. Prato* ————— 10882–10900

Kovalente Funktionalisierung von Graphen auf Substraten

Die kovalente Modifizierung von substratfixiertem Graphen ermöglicht eine präzise Steuerung seiner chemischen Struktur und eine Öffnung der Bandlücke für elektronische Anwendungen. Die Reaktivität wird dabei durch die Art und Morphologie des Graphens, das Substrat und mechanische Kräfte bestimmt. Für das Arbeiten mit funktionalisiertem Graphen auf einem Substrat sind eine Analyse dieser Parameter und ein Vergleich der verschiedenen Funktionalisierungswege nötig.



Zuschriften

Hybridkatalysator: Ein effizienter Elektrokatalysator für die Wasserstoffentwicklung bestehend aus Mo₂C-Nanopartikeln eingebettet in stickstoffreiche Kohlenstoff-nanoschichten wurde in einem Schritt aus

preiswerten Materialien hergestellt. Der synergistische Effekt zwischen Mo₂C und den N-Dotanden führt zu hoch aktiven nichtmetallischen Katalysezentren auf den Kohlenstoffnanoschichten.

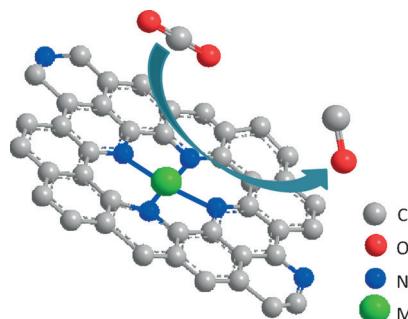
Wasserstoffentwicklungsreaktion

Y. Liu, G. Yu, G.-D. Li, Y. Sun, T. Asefa,*
W. Chen,* X. Zou* — **10902 – 10907**

Coupling Mo₂C with Nitrogen-Rich Nanocarbon Leads to Efficient Hydrogen-Evolution Electrocatalytic Sites

Frontispiz

Kinetik, Mechanismen und aktive Zentren der CO₂-Elektroreduktion (CO₂RR) zu Syngas und Kohlenwasserstoffen an kohlenstoffbasierten, Stickstoff-, Fe- und/oder Mn-dotierten Katalysatoren werden untersucht. Die pulvrigförmigen Elektrokatalysatoren erweisen sich als aktiv und hoch CO-selectiv in der CO₂RR zu CO/H₂-Mischungen und übertreffen einen polykristallinen Gold-Standard.

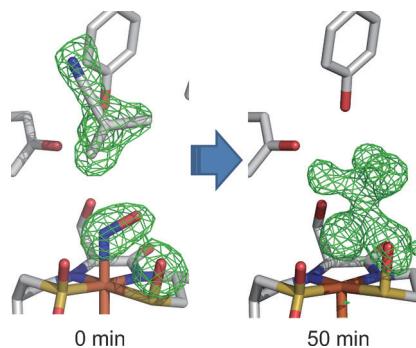
**CO₂-Reduktion**

A. S. Varela, N. Ranjbar Sahraie,
J. Steinberg, W. Ju, H.-S. Oh,
P. Strasser* — **10908 – 10912**

Metal-Doped Nitrogenated Carbon as Efficient Catalyst for Direct CO₂ Electroreduction to CO and Hydrocarbons

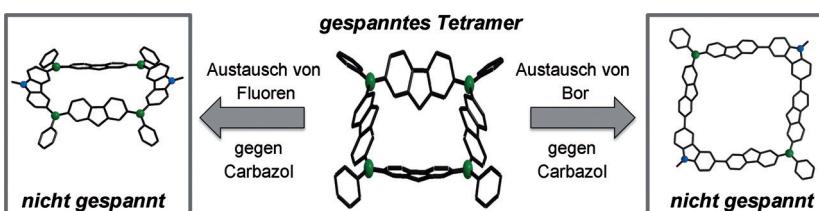


Visualisierung von Enzymreaktionen: Die katalytische Reaktion von Nitril-Hydrolase wurde mit zeitauflösender Kristallographie verfolgt (siehe Bild; C grau, N blau, O rot, S gelb, Fe orange). Bei lichtinduzierter NO-Freisetzung dreht sich das Substrat in der Tasche, um an das Fe-Ion unter Bildung eines cyclischen Reaktionsintermediats zu binden. Dessen Struktur zeigt, dass das koordinierte Substrat vom Sulfenatliganden angegriffen wird.

**Reaktionsintermediate**

Y. Yamanaka, Y. Kato, K. Hashimoto,
K. Iida, K. Nagasawa, H. Nakayama,
N. Dohmae, K. Noguchi, T. Noguchi,
M. Yohda, M. Odaka* — **10913 – 10917**

Time-Resolved Crystallography of the Reaction Intermediate of Nitrile Hydrolase: Revealing a Role for the Cysteinesulfenic Acid Ligand as a Catalytic Nucleophile



Gestaltwandler: Den Ergebnissen theoretischer Studien folgend wurden konjugierte Fluorenbrücken oder Boraneinheiten in einem gespannten Tetramer partiell gegen Carbazol ausgetauscht, um Hybridmakrocyclen mit neuen Formen

und Größen zu erhalten. Diese Makrocyclen sind ambipolar und zeigen interessantes Emissionsverhalten. In Gegenwart von Anionen können sie geometrischen Veränderungen unterliegen.

Organoboran-Makrocyclen

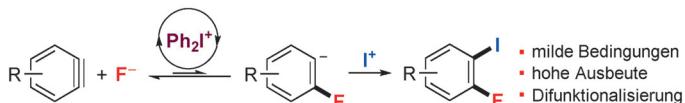
P. Chen, X. Yin, N. Baser-Kirazli,
F. Jäkle* — **10918 – 10922**

Versatile Design Principles for Facile Access to Unstrained Conjugated Organoborane Macrocycles



Fluorierungen

Y. Zeng, G. Li, J. Hu* — 10923 – 10927



Diphenyliodonium-Catalyzed Fluorination of Arynes: Synthesis of *ortho*-Fluoroiodoarenes

Ein Halogen hilft dem anderen: Ein Diphenyliodoniumsalz erweist sich als privilegierter Katalysator für die nukleophile Fluorierung von Arinen mit CsF als

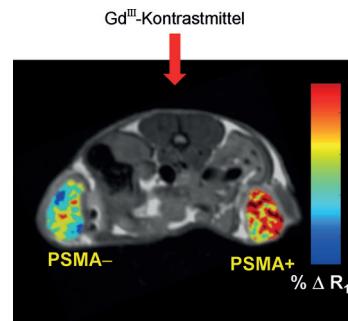
Fluorquelle. Die nachfolgende elektrophile Iodierung mit C_4F_9I ist entscheidend, um den Fluorierungsschritt abzusichern.

Kontrastmittel

S. R. Banerjee,* E. J. Ngen, M. W. Rotz, S. Kakkad, A. Lisok, R. Pracitto, M. Pullambhatla, Z. Chen, T. Shah, D. Artemov, T. J. Meade, Z. M. Bhujwalla, M. G. Pomper — 10928 – 10932

Synthesis and Evaluation of Gd^{III} -Based Magnetic Resonance Contrast Agents for Molecular Imaging of Prostate-Specific Membrane Antigen

Gut sichtbar: Die relaxometrischen Eigenschaften eines hochaffinen trimeren Gd^{III} -basierten Kontrastmittels wurden in Prostatakrebszellen und im Tiermodell untersucht (siehe Bild; ΔR_1 zeigt die Kontrastverstärkung von 0% (blau) bis 50% (rot) an). Das gewebeexprimierende prostataspezifische Membran-Antigen (PSMA) erweist sich als geeigneter Biomarker für die molekulare Kernspintomographie von Zellen.

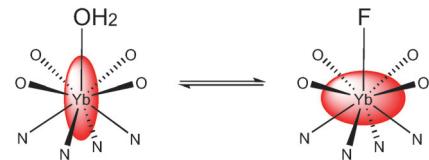


Magnetische Anisotropie

O. A. Blackburn, N. F. Chilton, K. Keller, C. E. Tait, W. K. Myers, E. J. L. McInnes, A. M. Kenwright, P. D. Beer, C. R. Timmel, S. Faulkner* — 10933 – 10936

Spectroscopic and Crystal Field Consequences of Fluoride Binding by $[Yb\cdot DTMA]^{3+}$ in Aqueous Solution

F macht den Unterschied: $[Yb\cdot DTMA\cdot OH_2]^{3+}$ und $[Yb\cdot DTMA\cdot F]^{2+}$ befinden sich relativ zur NMR-Zeitskala in langsamem Austausch ($k_{ex} < 2000\text{ s}^{-1}$) und unterscheiden sich deutlich in ihren NMR- und EPR-Spektren. Dieses Verhalten kann durch einen Wechsel der magnetischen Anisotropie des Yb^{III} -Grundzustandes von einer Vorzugsrichtung in eine Vorzugs-Ebene erklärt werden (siehe Bild).

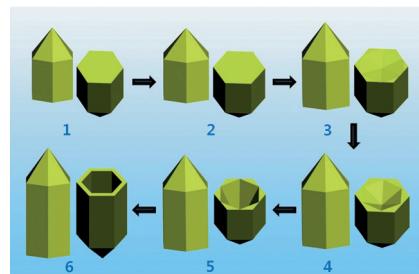


Lithiumionenbatterien

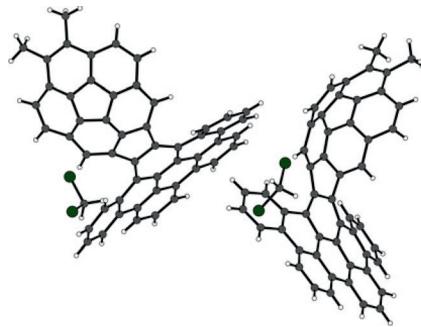
F. F. Wu, S. L. Xiong,* Y. T. Qian, S. H. Yu* — 10937 – 10941

Hydrothermal Synthesis of Unique Hollow Hexagonal Prismatic Pencils of $Co_3V_2O_8\cdot nH_2O$: A New Anode Material for Lithium-Ion Batteries

Hydrothermale Synthese: Eine neue Phase von hohlen prismatischen $Co_3V_2O_8\cdot nH_2O$ -Stiften wurde in Gegenwart von NH_4^+ -Ionen ohne jegliches Templat oder Tensid hydrothermal synthetisiert, indem die NaOH-Menge variiert wurde (siehe Bild). Die herausragende elektrochemische Aktivität resultiert aus der einzigartigen Struktur von $Co_3V_2O_8\cdot nH_2O$ und wahrscheinlich aus synergetischen Effekten der unterschiedlichen Metallionen.



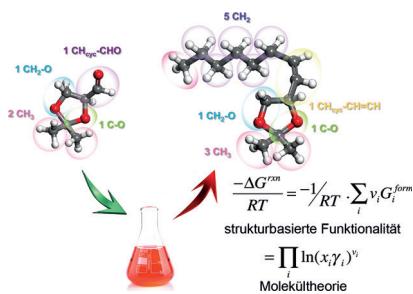
Mehrkerne aromatische Kohlenwasserstoffe mit spezifischen planaren und gebogenen Regionen wurden durch photophysikalische und voltammetrische Messungen sowie Computerstudien untersucht. Ein Buckybowl-Graphen-Hybrid wurde durch Aktivierung einer C(Ar)-F-Bindung als Modell synthetisiert (siehe Röntgenstruktur). Es wurde gefunden, dass Krümmung und π -Elektronenverteilung die Eigenschaften solcher Materialien beeinflussen.



Kondensierte Ringsysteme

A. K. Dutta, A. Linden, L. Zoppi,
K. K. Baldrige,*
J. S. Siegel* **10942–10946**

Extended Corannulenes: Aromatic Bowl/
Sheet Hybridization

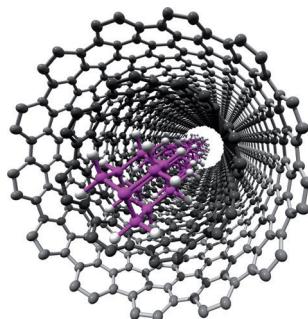


Ausbeuten im Griff: Die thermodynamische Berechnung der freien Enthalpien von Substrat- und Produktmolekülen ermöglicht die Abschätzung der Ausbeute einer geplanten organischen Reaktion. Das Modell wird zuerst an einem diversen Satz von Reaktionen und Reaktionsausbeuten kalibriert und kann dann die Ausbeuten anderer Reaktionen bis auf $\pm 15\%$ vorhersagen.

Reaktionsausbeuten

F. S. Emami, A. Vahid, E. K. Wylie,
S. Szymkuć, P. Dittwald, K. Molga,
B. A. Grzybowski* **10947–10951**

A Priori Estimation of Organic Reaction
Yields

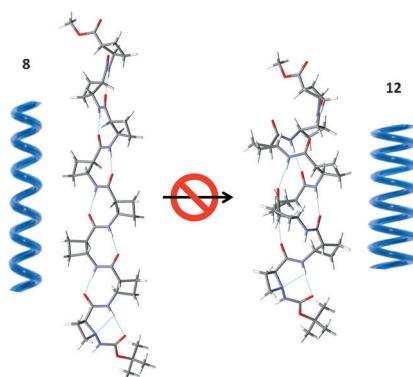


Lange Diamanten: Eine einfache Methode zur Synthese von linearkettigen diamantartigen Nanomaterialien, sogenannten Diamant-Polymeren, wird beschrieben. Als Grundlage dient eine Templatreaktion von dihalogensubstituiertem Diamantan in den Hohlräumen von Kohlenstoff-Nanoröhren. Das Verfahren bietet eine neue Strategie für das Design und die Synthese von eindimensionalen Nanomaterialien.

Kohlenstoffnanoröhren

Y. Nakanishi, H. Omachi, N. A. Fokina,
P. R. Schreiner, R. Kitaura, J. E. P. Dahl,
R. M. K. Carlson,
H. Shinohara* **10952–10956**

Template Synthesis of Linear-Chain
Nanodiamonds Inside Carbon Nanotubes
from Bridgehead-Halogenated
Diamantane Precursors



Lieber doch lang und schmal: Aus cyclischen Monomeren aufgebauten Oligo- β -peptiden können ein stabiles 12er-Helix-Konformer einnehmen. Wird aber ein stickstoffmodifizierter N-Terminus eingebaut, so sorgt die resultierende Hydrazinschleife dafür, dass das Foldamer eine schlankere 8er-Helix bevorzugt. Dieser Effekt illustriert ein Design von Peptidfoldamer-Architekturen auf atomarer Ebene.

Foldamere

A. Altmayer-Henzien, V. Declerck,
J. Farjon, D. Merlet, R. Guillot,
D. J. Aitken* **10957–10960**

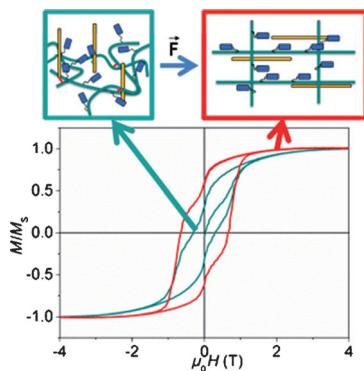
Fine Tuning of β -Peptide Foldamers:
a Single Atom Replacement Holds Back
the Switch from an 8-Helix to a 12-Helix



Hybridmaterialien

O. Riou, B. Lonetti,* R. P. Tan, J. Harmel, K. Soulantica, P. Davidson, A.-F. Mingotaud, M. Respaud, B. Chaudret, M. Mauzac – **10961–10965**

 Room-Temperature, Strain-Tunable Orientation of Magnetization in a Hybrid Ferromagnetic Co Nanorod–Liquid Crystalline Elastomer Nanocomposite

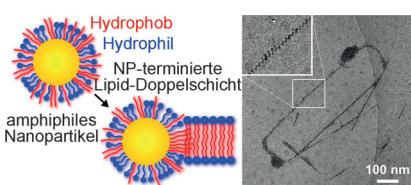


Ein anisotropes magnetisches Material wird beschrieben, dessen Magnetisierungsrichtung über die mechanische Belastung eingestellt werden kann. Das Material enthält Cobalt-Nanostäbe, die bei Anlegen eines externen magnetischen Feldes vernetzt werden. Die Ausrichtung der Nanostäbe lässt sich bei Raumtemperatur nach Belieben schalten.

Lipid-Doppelschichten

S. H. R. Shin, H. Y. Lee,
K. J. M. Bishop* — **10966–10970**

 Amphiphilic Nanoparticles Control the Growth and Stability of Lipid Bilayers with Open Edges

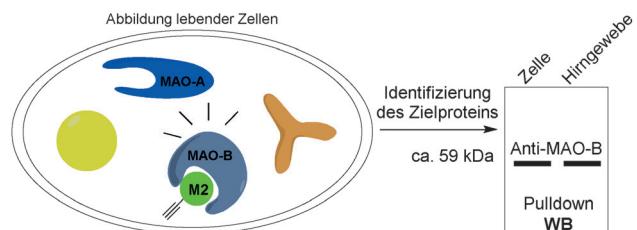


Nanopartikel-Tenside, die eine Mischung von hydrophilen und hydrophoben Ligan- den an ihrer Oberflächen tragen, binden selektiv an die offenen Enden von Doppelschichtmembranen und stabilisieren so amphiphile Assemblate und steuern deren Wachstum. Dieser allgemeine Mechanismus kann genutzt werden, um die Bildung von unerwünschten Assemblaten wie Cholesterin-Gallensteine zu hemmen.

Kontrastmittel

L. Li, C.-W. Zhang, J. Ge, L. Qian,
B.-H. Chai, Q. Zhu, J.-S. Lee, K.-L. Lim,
S. Q. Yao* — **10971–10975**

 A Small-Molecule Probe for Selective Profiling and Imaging of Monoamine Oxidase B Activities in Models of Parkinson's Disease



Sehen ist glauben: Eine difunktionelle aktivitätsbasierte Sonde (**M2**) wurde für die Bildgebung der Aktivität der Monoaminoxidase B (MAO-B) entwickelt. Die Sonde ermöglicht die simultane Durch-

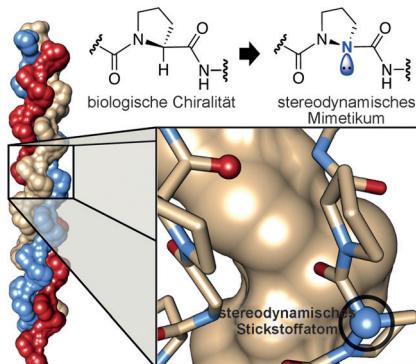
führung von In-situ-Proteom-Profilierung und der Abbildung der endogenen MAO-B-Aktivität in lebenden Zellen verschiedener biologischer Proben, beispielsweise von Modellen der Parkinson-Krankheit.

Biomolekulare Selbstorganisation

Y. Zhang, R. M. Malamakal,
D. M. Chenoweth* — **10976–10982**

 A Single Stereodynamic Center Modulates the Rate of Self-Assembly in a Biomolecular System

Der Einfluss asymmetrischer Kohlenstoffatome auf die Faltung von Biopolymeren ist von großer Bedeutung als präorganisierendes Element in Lebensprozessen. Es wird gezeigt, dass eine einzige C-zu-N-Mutation in einem Modellpeptid für Collagen zu einer höher geordneten Struktur mit ähnlicher thermischer Entfaltung, aber drastisch unterschiedlicher Zurückfaltungskinetik führt.



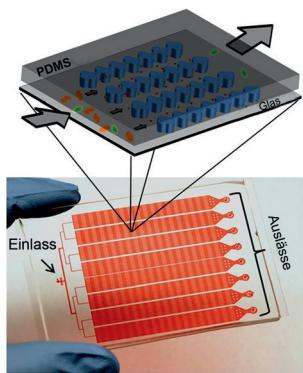
Die Form entscheidet: Zwei neue Polymorphe des Thyroidhormons Thyroxin wurden charakterisiert. Es zeigt sich, dass Polymorphie signifikante Auswirkungen auf die Löslichkeit und Stabilität dieser pharmakologisch nützlichen Verbindung hat. Konformationsänderungen modifizieren die elektronischen Eigenschaften der I-Atome und die Reaktivität der C-I-Bindungen, was einen deutlichen Effekt auf die Hormonaktivität haben könnte.



Polymorphie

S. Mondal, G. Mugesha* – 10983–10987

Structure Elucidation and Characterization of Different Thyroxine Polymorphs

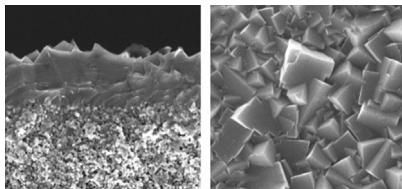


Trennen und sammeln: Krebszellen wurden mittels hydrodynamischer Kräfte durch Mikrokanäle gepumpt, die mit Basalmembranextrakt ausgekleidet waren. Hoch adhäsive Zellen wurden in den Mikrokanälen festgehalten, gering adhäsive Zellen am Auslass gesammelt (siehe Bild). Der geringe adhäsive Phänotyp zweier Krebszelllinien zeigte einen höheren Prozentsatz an Krebsstammzellen, höhere Beweglichkeit und höhere Widerstandsfähigkeit gegen Chemotherapie.

Mikrofluidik

Y. Zhang, M. Wu, X. Han, P. Wang,*
L. Qin* – 10988–10992

High-Throughput, Label-Free Isolation of Cancer Stem Cells on the Basis of Cell Adhesion Capacity



Scheibenförmige Zeolithe: Hochwertige dünne SAPO-34-Membranen wurden aus SAPO-34-Kristallkeimen mit einem hohen Aspektverhältnis hergestellt (siehe Bild). Eine Zunahme von N₂-Durchlässigkeit und N₂/CH₄-Trennselektivität der Membranen konnte erreicht werden. Der Einbau von mehr Si in die Kristallstruktur dieser dünnen Membranen lieferte eine deutlich größere N₂-Durchlässigkeit, während die N₂/CH₄-Selektivität unverändert blieb.

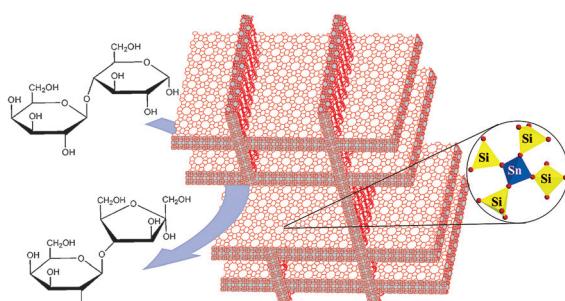
Membranen

Y. Huang, L. Wang, Z. Song, S. Li,*
M. Yu* – 10993–10997

Growth of High-Quality, Thickness-Reduced Zeolite Membranes towards N₂/CH₄ Separation Using High-Aspect-Ratio Seeds



Rücktitelbild



Leichtbauweise: Sn wurde in das Strukturgitter von zeolithischen MFI-Lamellen eingeführt, die zu einem hierarchischen mikro/mesoporösen Lewis-Säure-Katalysator verschachtelt sind (siehe Bild).

Umsätze und Selektivitäten in der Isomerisierung von Mono- und Disacchariden sind besser als mit anderen mikro- und mesoporösen Sn-haltigen Katalysatoren.

Zeolith-Katalysatoren

L. Ren, Q. Guo, P. Kumar, M. Orazov,
D. Xu, S. M. Alhassan, K. A. Mkoyan,
M. E. Davis,
M. Tsapatsis* – 10998–11001

Self-Pillared, Single-Unit-Cell Sn-MFI Zeolite Nanosheets and Their Use for Glucose and Lactose Isomerization

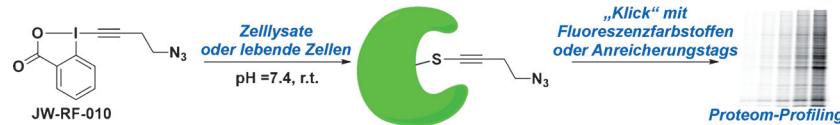


Protein-Profilierung

D. Abegg, R. Frei, L. Cerato,
D. Prasad Hari, C. Wang, J. Waser,
A. Adibekian* — **11002–11007**



Proteome-Wide Profiling of Targets of Cysteine-reactive Small Molecules by using Ethynyl Benziodoxolone Reagents



Profilbildend: Alkynylbenziodoxolone (EBX-Reagenzien) reagieren hoch selektiv mit Cysteinresten in Zelllysaten und in lebenden Zellen unter physiologischen Bedingungen. Eine „klickbare“ EBX-Sonde ermöglichte die Identifizierung der biolo-

gischen Zielstrukturen des Naturstoffs Curcumin. Diese neue Methode der Cysteinmarkierung ist insbesondere für Anwendungen in der chemischen Proteomik nützlich.

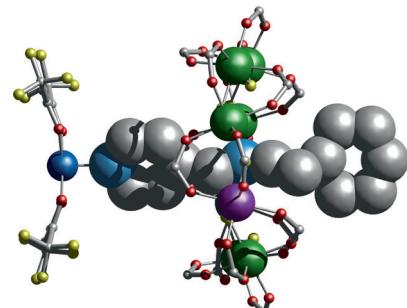
EPR-Spektroskopie

A. Fernandez, E. Moreno Pineda,
C. A. Muryn, S. Sproules, F. Moro,
G. A. Timco, E. J. L. McInnes,
R. E. P. Winpenny* — **11008–11011**



g-Engineering in Hybrid Rotaxanes To Create AB and AB₂ Electron Spin Systems: EPR Spectroscopic Studies of Weak Interactions between Dissimilar Electron Spin Qubits

Spinkontrolle: Bei hybriden [2]Rotaxanen und Pseudorotaxanen wie $\{[\text{Cu}(\text{hfac})_2][\text{PyCH}_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Ph}][\text{Cr}, \text{Ni}(\mu\text{-F})_8(\text{O}_2\text{CtBu})_6]\}$ (siehe Bild; Hhfac = 1,1,1,6,6,6-Hexafluoracetetylacetone) wird die magnetische Wechselwirkung zwischen ungleichen Spins kontrolliert, um AB- und AB₂-Elektronenspinsysteme zu erzeugen, was eine unabhängige Kontrolle schwach wechselwirkender $S = \frac{1}{2}$ -Zentren ermöglicht. Cr grün, Ni violett, Cu dunkelblau, F gelb, O rot, C grau, N hellblau.



Leuchtdioden

H.-D. Nguyen, C. C. Lin,
R. S. Liu* — **11012–11016**



Waterproof Alkyl Phosphate Coated Fluoride Phosphors for Optoelectronic Materials



Fluorid-basierte Luminophore finden Anwendung in optoelektronischen Bauelementen, sind aber feuchtigkeitsempfindlich. Durch Aufbringen einer hydrophoben Schicht, z. B. einem Alkylphosphat, können ihre wasserfesten Eigen-

schaften verbessert werden. Die Lichtausbeute von WLEDs mit beschichteten Luminophoren erweist sich auch bei hoher Feuchtigkeit und Temperatur als erstaunlich stabil.

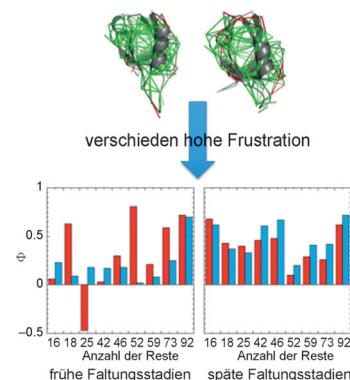
Proteinfaltung

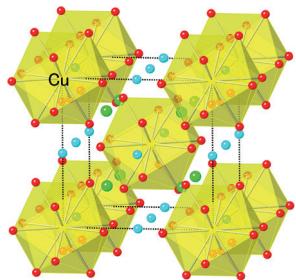
E. Di Silvio, M. Brunori,
S. Gianni* — **11017–11019**



Frustration Sculpts the Early Stages of Protein Folding

Divergierende Ansprüche zwischen Faltung und Funktion erzeugen eine lokale Frustration in Proteinen. Durch Vergleich der Faltung von Proteinen mit fast identischer Sequenz und Struktur, aber unterschiedlich ausgeprägter Frustration, lässt sich beobachten, wie die Frustration die frühen Faltungsstadien formt, während die späteren Stadien robuster und durch die natürliche Topologie beeinflusst sind.



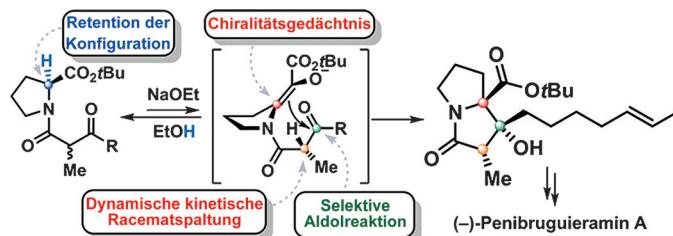


Übergröße: $\text{CuCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$ wurde unter hohem Druck synthetisiert und besteht aus einer kubischen Perowskit-Struktur (Raumgruppe $Im\bar{3}$) mit ausgeordneten A-Zentren und der Valenzverteilung $\text{Cu}^{2+}\text{Cu}^{2+}_3\text{V}^{4+}_4\text{O}_{12}$. Die Struktur enthält übergroße ikosaedrische Käfige, in denen lose an A-Zentren gebundene Cu^{2+} -Ionen mit einer charakteristischen Temperatur (Einstein-Temperatur) von $\Theta_E \approx 55$ K schwingen. Dies ist der erste Beleg für Rassel-Schwingung in Perowskiten.

Perowskite

Y. Akizuki, I. Yamada,* K. Fujita,* K. Taga, T. Kawakami, M. Mizumaki, K. Tanaka ————— 11020–11024

Rattling in the Quadruple Perovskite $\text{CuCu}_3\text{V}_4\text{O}_{12}$



Die vollständig stereokontrollierte Totalsynthese von (–)-Penibruguieramin A wird beschrieben. Die Prinzipien von Chiralitätsgedächtnis (MOC) und dynamischer kinetischer Racematspaltung

(DKR) werden auf die biomimetische Aldolreaktion als einem zentralen Schritt der asymmetrischen Synthese angewendet, mit Prolin als der einzigen Chiralitätsquelle.

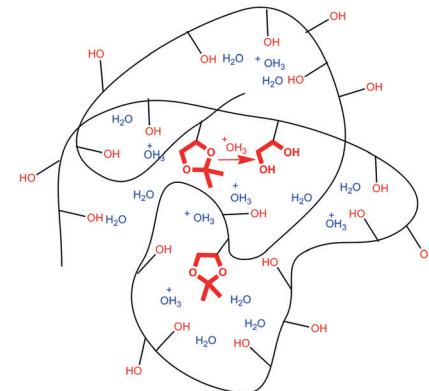
Totalsynthese

J. H. Kim, S. Lee, S. Kim* 11025–11028

Biomimetic Total Synthesis of (–)-Penibruguieramine A Using Memory of Chirality and Dynamic Kinetic Resolution



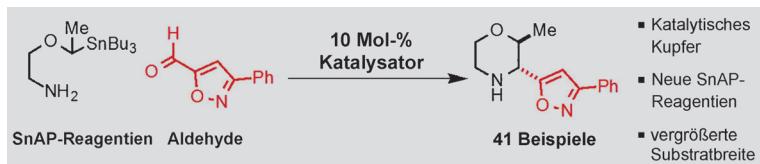
Thermoresponsive Polymere mit Dimethyldioxolan- und Hydroxyethyl-Seitenketten werden unter leicht sauren Bedingungen schnell hydrolysiert, sind aber bei pH 7.4 oder Lagerung stabil: wichtige Eigenschaften für biomedizinische Anwendungen. Die Hydrolyse der säurelabilen cyclischen Acetalgruppe wird durch die Einführung von Hydroxygruppen in das Polymer beschleunigt, was zur erhöhten Hydratation der kollabierten Kopolymerglobuli führt (siehe Bild).



Biologisch abbaubare Polymere

Q. Zhang, Z. Hou, B. Louage, D. Zhou, N. Vanparijs, B. G. De Geest,* R. Hoogenboom* ————— 11029–11033

Acid-Labile Thermoresponsive Copolymers That Combine Fast pH-Triggered Hydrolysis and High Stability under Neutral Conditions



SnAPcat! Die Identifizierung neuer Liganden und Reaktionsbedingungen führt zu einer robusten katalytischen Methode für die Synthese von N-ungeschützten Heterocyclen unter Verwendung von SnAP-Reagentien. Diese kataly-

tische Variante ermöglicht die Synthese bislang nicht zugänglicher Piperazine, Morpholine und Thiomorpholine und stellt die Grundlage für eine katalytische enantioselektive Reaktionsführung mit chiralen Liganden dar.

Kreuzkupplungen

M. U. Luescher, J. W. Bode* 11034–11038

Catalytic Synthesis of N-Unprotected Piperazines, Morpholines, and Thiomorpholines from Aldehydes and SnAP Reagents



Metall-organische Gerüste

J. Yang, F. Zhang, H. Lu, X. Hong,
H. Jiang, Y. Wu,* Y. Li* — **11039–11043**



Hollow Zn/Co ZIF Particles Derived from Core–Shell ZIF-67@ZIF-8 as Selective Catalyst for the Semi-Hydrogenation of Acetylene

Ein milder Phasenübergang von ZIF-67@ZIF-8-Kern-Schale-Strukturen zu hohlen Zn/Co-ZIF-Partikeln wurde unter Solvothermalbedingungen erreicht. Diese wurden zur Herstellung von Pd@MOF-

Kompositen verwendet. Die Komposite zeigen eine verbesserte Gasspeicherung und hohe katalytische Aktivität und Selektivität bei der Semihydrierung von Acetylenen.

Glykosylierungen

J.-S. Huang, W. Huang, X. Meng, X. Wang,
P.-C. Gao, J.-S. Yang* — **11044–11048**

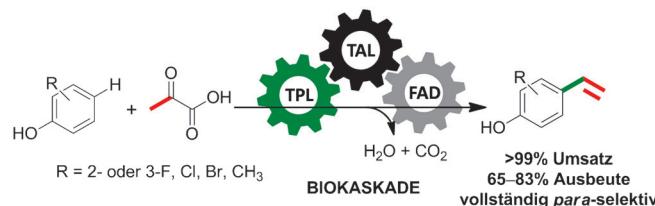


O.K. für Kdo: Die Titelverbindung ist eine weitverbreitete Strukturkomponente bakterieller Polysaccharide. Ein stereospezifischer Syntheseansatz für α -Kdo-Glykoside nutzt 5,7-O-Di-*tert*-butylsilylen-geschützte Kdo-Ethylthioglykosid-Donoren (**1**). Ver-

schiedene α -Kdo-Glykosidverknüpfungen wurden vollständig α -selektiv und in guten Ausbeuten aufgebaut (**2**). M.S.= Molekularsieb, NIS = *N*-Iodosuccinimid, Tf = Trifluormethansulfonyl.

Biotkatalyse

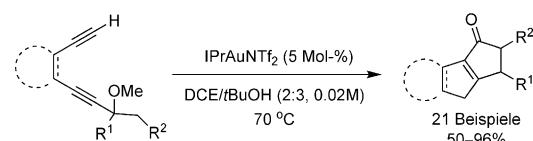
E. Bustó,* R. C. Simon,
W. Kroutil* — **11049–11052**



So einfach wie möglich: Für die selektive *para*-Vinylierung von substituierten Phenolen wurde ein biokatalytisches System entwickelt, das in Wasser die gewünschten Produkte mit hohem Umsatz (> 99 %)

generiert. Somit steht eine effiziente metallfreie Methode zur atomökonomischen Synthese von *para*-Vinylphenolen unter milden Reaktionsbedingungen zur Verfügung.

Innentitelbild



Lineare Cyclen: Eine effiziente Synthese der Titelverbindungen wurde durch die Gold(I)-katalysierte Umsetzung von Diinen erzielt. Ein neuartiger Mechanismus bestehend aus einer Gold-Vinyliden-Bildung, der Migration der Methoxy-

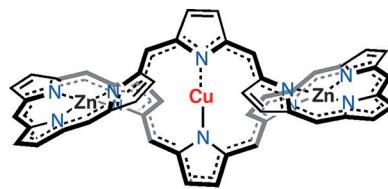
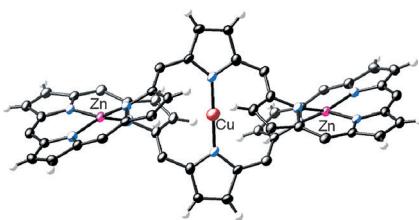
gruppe und einer Nazarov-Cyclisierung wird vorgeschlagen. DCE = 1,2-Dichlorethan, IPr = 1,3-Bis(diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden, Tf = Trifluormethansulfonyl.

Cyclisierungen

C. Yu, B. Chen, T. Zhou, Q. Tian,
G. Zhang* — **11053–11057**

Gold(I)-Catalyzed Tandem Transformation with Diynes: Rapid Access to Linear Cyclopentenone-Fused Polycyclic Molecules

gruppe und einer Nazarov-Cyclisierung wird vorgeschlagen. DCE = 1,2-Dichlorethan, IPr = 1,3-Bis(diisopropylphenyl)-imidazol-2-yliden, Tf = Trifluormethansulfonyl.



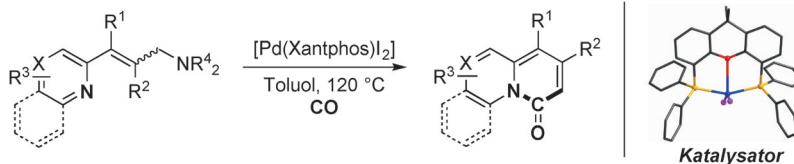
Wirksame Delokalisierung: Die Metallierung eines [46]Decaphyrin-(Zn^{II})₂-Komplexes mit Cu^{II} ergab einen Zn^{II}-Cu^I-Zn^{II}-Komplex des Decaphyrins mit einem zentralen Cu^I-Ion und einem monoanionischen 45π-Decaphyrinradikal. Der Drei-

kernkomplex ist trotz seines radikalischen Charakters unter Umgebungsbedingungen recht stabil, vermutlich wegen der effektiven Delokalisierung eines ungepaarten Elektrons über die gesamte π-konjugierte Decaphyrinstruktur.

Expandierte Porphyrine

Y. Tanaka, T. Yoneda, K. Furukawa,*
T. Koide, H. Mori, T. Tanaka,
H. Shinokubo, A. Osuka* **11058–11061**

A Stable Organic π-Radical of a Zinc(II)-Copper(I)-Zinc(II) Complex of Decaphyrin



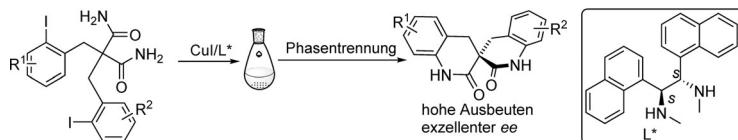
Desaromatisierung: Eine hoch effiziente desaromatisierende Cyclocarbonylierung setzt sich aus einer Palladium-katalysierten C-N-Bindungsaktivierung, einer Desaromatisierung, CO-Insertion und einer

Heck-Reaktion zusammen. Die Methode ermöglicht die erste allgemein anwendbare katalytische Synthese von wertvollen bioaktiven Chinolizinen.

Synthesemethoden

H. Yu, G. Zhang,
H. Huang* **11062–11066**

Palladium-Catalyzed Dearomatic Cyclocarbonylation by C–N Bond Activation



Spirocyclische Strukturen sind vielseitige Bausteine für funktionelle chirale Moleküle. Eine kupferkatalysierte doppelte N-Arylierung wurde für die enantioselektive Synthese von chiralen Spirobilacta-

men entwickelt. Enantiomerenangereichte Spirobilactame wurden mit exzellenten ee-Werten durch einfache Racematfällung erhalten.

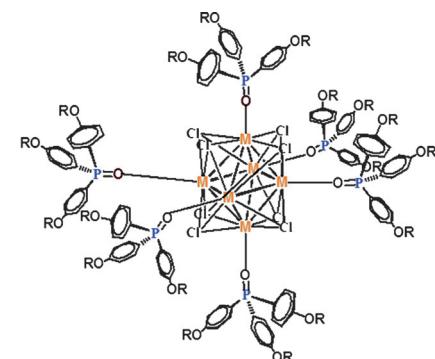
Asymmetrische Katalyse

J. Liu, Y. Tian, J. Shi, S. Zhang,
Q. Cai* **11067–11070**

An Enantioselective Synthesis of Spirobilactams through Copper-Catalyzed Intramolecular Double N-Arylation and Phase Separation



Clustomesogene sind Metallatomcluster, die flüssigkristalline Materialien enthalten. Mehrere Vertreter wurden durch Anbindung von neutralen Cyanobiphenyl- oder Cholesterin-haltigen dendritischen mesomorphen Triphenylphosphinoxidliganden an lumineszente oktaedrische (M₆Cl₈)⁴⁺-Kerne (M = Mo, W) erhalten.



Clusterverbindungen

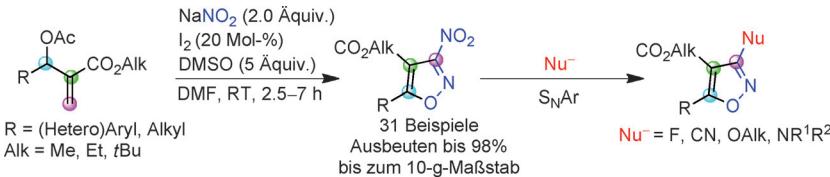
V. Círcu,* Y. Molard,* M. Amela-Cortes,
A. Bentaleb, P. Barois, V. Dorcet,
S. Cordier* **11071–11075**

From Mesomorphic Phosphine Oxide to Clustomesogens Containing Molybdenum and Tungsten Octahedral Cluster Cores



Heterocyclensynthese

S. U. Dighe, S. Mukhopadhyay, S. Kolle,
S. Kanoyiya, S. Batra* — **11076–11080**



Synthesis of 3,4,5-Trisubstituted Isoxazoles from Morita–Baylis–Hillman Acetates by an NaNO₂/I₂-Mediated Domino Reaction

Effizient zu hoch substituierten Isoxazolen führt die oxidative Umsetzung von Allylacetaten mit NaNO₂ in Gegenwart von I₂. Die Reaktion verläuft über eine I₂-vermittelte C-H-Aktivierung in α -Stellung zur Nitrogruppe, nukleophile Addition und anschließende [3+2]-Cycloaddition. DMF = *N,N*-Dimethylformamid, DMSO = Dimethylsulfoxid.

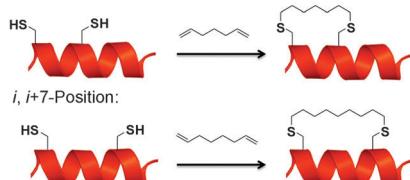
Makrocyclisierung von Peptiden

Y. Wang, D. H.-C. Chou* — **11081–11084**

A Thiol–Ene Coupling Approach to Native Peptide Stapling and Macrocyclization

Die selektive Modifizierung von Cysteinresten in nativen ungeschützten Peptiden mit einer Reihe von „Heftklammer“-Modifikationen zur Helixstabilisierung oder allgemeinen Makrocyclisierung wird durch eine neue Peptidheftungs- und Makrocyclisierungsmethode erreicht. Die Methode nutzt Thiol-En-Reaktionen zwischen zwei Cysteinresten und einem Dien und liefert gute Ausbeuten.

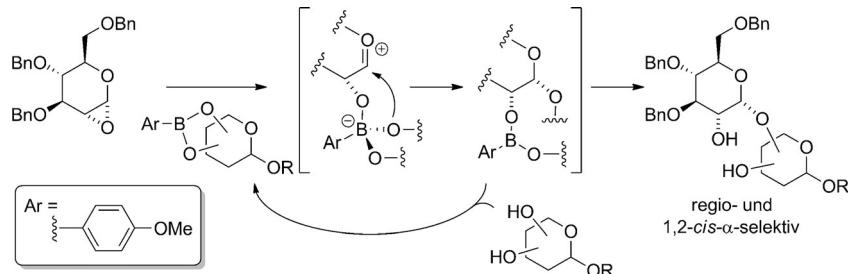
i, i+4-Position:



Kohlenhydrate

A. Nakagawa, M. Tanaka, S. Hanamura,
D. Takahashi*,
K. Toshima* — **11085–11089**

Regioselective and 1,2-*cis*- α -Stereoselective Glycosylation Utilizing Glycosyl-Acceptor-Derived Boronic Ester Catalyst



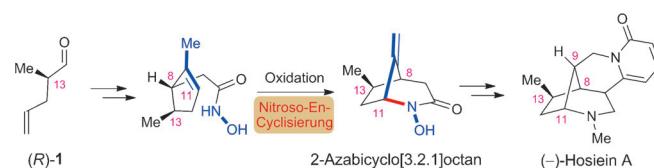
Donoren und Akzeptoren: Die Titelreaktion von 1*α*,2*α*-Anhydroglykosyldonoren und Diolglykosylakzeptoren liefert die entsprechenden 1,2-*cis*- α -Glykoside mit

hohen Stereo- und Regioselektivitäten. Die Glykosylierungsmethode wurde auf die Synthese eines Isoflavonglykosids angewendet.

Naturstoffe

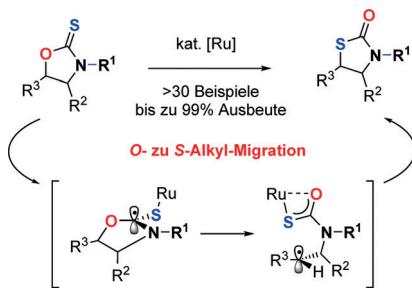
J. Ouyang, R. Yan, X. Mi,
R. Hong* — **11090–11093**

Enantioselective Total Synthesis of (–)-Hosiein A



Eine neue Nitroso-En-Cyclisierung zur Herstellung des 2-Azabicyclo[3.2.1]octan-Ringsystems wurde für die Totalsynthese von (–)-Hosiein A, einem neuen Lupinenalkaloid, entwickelt. Weitere beach-

tenswerte Schritte der Synthese sind die phosphanvermittelte stereoselektive Bromhydrinierung und eine einfache radikalische Debromierung, die durch Et₃B/Luft initiiert wird.

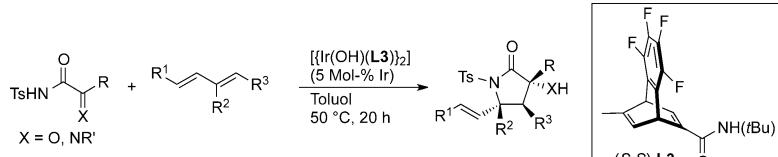


Ein radikalischer Schritt in eine neue Richtung: Eine praktische rutheniumkatalisierte O-Alkyl- zu S-Alkylmigration liefert strukturell vielseitige Thioxazolidinone in sehr guten Ausbeuten. Experimentelle und computergestützte Studien legen einen pseudoreversiblen radikalischen Reaktionsweg nahe, der mechanistische Parallelen zur klassischen Barton-McCombie-Reaktion aufweist.

Pseudoreversible Reaktion

W. Mahy, P. Plucinski, J. Jover,
C. G. Frost* — 11094–11098

Ruthenium-Catalyzed O- to S-Alkyl Migration: A Pseudoreversible Barton–McCombie Pathway



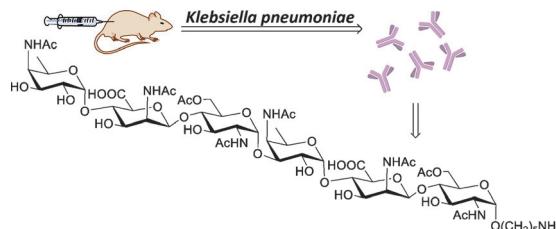
[3+2]-Anellierung: Die asymmetrische [3+2]-Anellierung von α -Oxo- und α -Iminocarboxamiden mit 1,3-Dienen wurde mithilfe von chiralen Hydroxoiridium-

Dien-Komplexen katalysiert. Die Reaktion liefert die entsprechenden γ -Lactame in hohen Ausbeuten und mit hoher Enantioselektivität.

Asymmetrische Anellierung

M. Hatano,
T. Nishimura* — 11099–11102

Hydroxoiridium/Chiral Diene Complexes as Effective Catalysts for Asymmetric Annulation of α -Oxo- and Iminocarboxamides with 1,3-Dienes



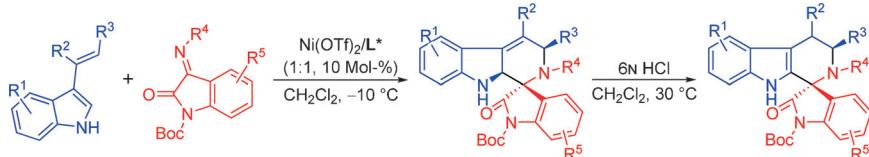
Alle Enterobakterien exprimieren das Polysaccharid ECA („enterobacterial common antigen“), das eine attraktive Zielstruktur für die Entwicklung von universellen Immuntherapien ist. Von ECA abgeleitete Oligosaccharide wurden che-

misch synthetisiert und genutzt, um immundominante Epitope zu identifizieren und einen monoklonalen Antikörper mit breiter Enterobakterien-Erkennung zu entwickeln.

Oligosaccharide

L. Liu, J. Zha, A. DiGiandomenico,
D. McAllister, C. K. Stover, Q. Wang,*
G.-J. Boons* — 11103–11107

Synthetic Enterobacterial Common Antigen (ECA) for the Development of a Universal Immunotherapy for Drug-Resistant *Enterobacteriaceae*



Eine asymmetrische Diels-Alder-Reaktion von 3-Vinyldolen mit von Isatin abgeleiteten Ketiminen führt zu Spiroindolonen mit hoher Regio-, Diastereo- und Enantioselektivität und ermöglicht die

schnelle Synthese des Antimalaria-Wirkstoffes NITD609. Die Stereoselektivität ist auf π - π -Wechselwirkungen zwischen den zwei Substraten und dem chiralen N,N' -Dioxid-Liganden zurückzuführen.

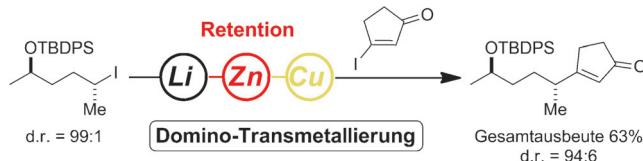
Aza-Diels-Alder-Reaktionen

H. F. Zheng, X. H. Liu,* C. R. Xu, Y. Xia,
L. L. Lin, X. M. Feng* — 11108–11112

Regio- and Enantioselective Aza-Diels–Alder Reactions of 3-Vinyldoles: A Concise Synthesis of the Antimalarial Spiroindolone NITD609

Dominoreaktionen

K. Moriya, M. Simon, R. Mose,
K. Karaghiosoff,
P. Knochel* **11113–11117**



Stereoselektive, konfigurationserhaltende Domino-Transmetallierung sekundärer Alkyllithiumverbindungen zu funktionalisierten, sekundären Alkylkupferreagentien

Die konfigurationserhaltende Domino-Transmetallierung unstabilisierter, funktionalisierter, sekundärer Alkyllithiumverbindungen mit $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{ZnBr}\text{-LiBr}$ und $\text{CuBr}\cdot 2\text{LiCl}\text{-Me}_2\text{S}$ ermöglicht die Herstellung sekundärer Alkylkupferverbindungen

unter Retention der Konfiguration. Das Abfangen mit verschiedenen Elektrophilen (Säurechloride, Ethylenoxid, Alkinylester, Ketale, Allylchloride) führt zu verschiedenen offenkettigen Produkten.
TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.



Pyrotechnik

J. J. Sabatini,* E.-C. Koch,* J. C. Poret,
J. D. Moretti,
S. M. Harbol **11118–11120**



Rote pyrotechnische Leuchtsätze – ohne Chlor!

Allein durch die Emission von $\text{SrOH}_{(g)}$ wird in einem chlorfreien roten Lichtsignalsatz mit hoher Lichtstärke basierend auf Magnesium, Strontiumnitrat, 5-Amino-1*H*-tetrazol oder Hexamethylenetetramin und Epon-Bindemittel das rote Licht erzeugt. Die ungünstige orange Emission von $\text{SrO}_{(g)}$ konnte erfolgreich unterdrückt werden. Die neuen zivil wie militärisch nutzbaren Formulierungen vermeiden die Bildung von PCBs, PCDDs und PCDFs.

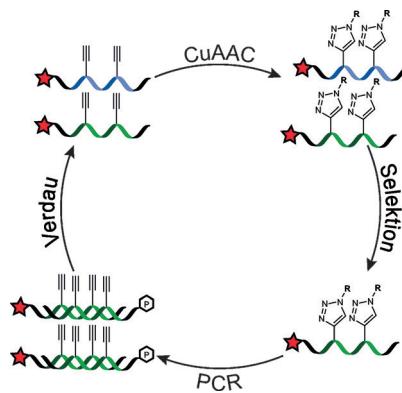


Molekulare Evolution

F. Tolle, G. M. Brändle, D. Matzner,
G. Mayer* **11121–11125**



Ein universeller Zugang zu Nucleobasen-modifizierten Aptameren



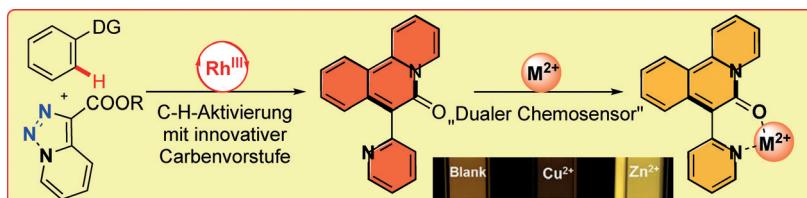
Evolution per Klick: Eine neuartige Methode ermöglicht die modulare Erweiterung der chemischen Diversität von Nucleinsäurebibliotheken und die Erzeugung von Nucleobase-modifizierten Aptameren mit beispiellosen Bindungseigenschaften. Die Wiedereinführung der Modifikation nach enzymatischer Replikation bietet Zugang zu einer Vielzahl chemischer Modifikationen, wodurch bisher nicht realisierbare In-vitro-Selektionsprozesse möglich werden.

C-H-Aktivierung

J. H. Kim, T. Gensch, D. Zhao,
L. Stegemann, C. A. Strassert,*
F. Glorius* **11126–11130**



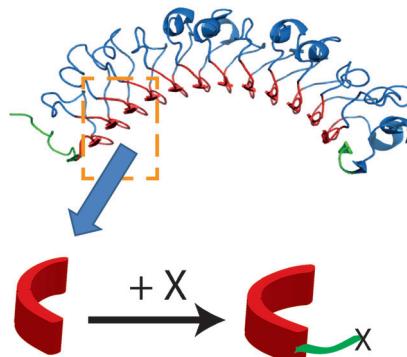
Rh^{III}-katalysierte C-H-Aktivierung mit Pyridotriazolen: direkter Zugang zu Fluorophoren zur Metallerkennung



Form(ung) folgt Funktion! Die erste C-H-Aktivierung mit Pyridotriazolen als Kupplungspartner gelang mit einem Rh^{III}-Katalysator. Die Pyridotriazole sind neue Carbenvorstufen in der C-H-Aktivierung und ermöglichen die gezielte Synthese fluoreszierender Strukturen mit einer Pyridingruppe als Chelator. Die Fluorophore können als duale Sensoren für die colorimetrische Detektion von Cu^{2+} und Fluoreszenzdetektion von Zn^{2+} genutzt werden.

reszierender Strukturen mit einer Pyridingruppe als Chelator. Die Fluorophore können als duale Sensoren für die colorimetrische Detektion von Cu^{2+} und Fluoreszenzdetektion von Zn^{2+} genutzt werden.

Die hochrepetitive Struktur von Decorin (oben im Bild) ermöglichte das Design von Peptiden, die repräsentativ für eine der beiden gegensätzlichen Seiten des Proteins sind. Eine stark bindende, von der Innenoberfläche abgeleitete Peptidsequenz (unten links) wurde mit einem Farbstoff verknüpft oder dimerisiert (X). Solche Peptide binden an Kollagen und ermöglichen die Steuerung der mechanischen Eigenschaften von Hydrogelen oder der Diffusion von Verbindungen in Kollagenen.



Peptide

S. Federico, B. F. Pierce, S. Piluso,
C. Wischke, A. Lendlein,
A. T. Neffe* **11131–11135**

Design von Decorin-basierten Peptiden,
die an Kollagen I binden, und ihr Potenzial
als Adhäsionssequenzen in
Biomaterialien



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.

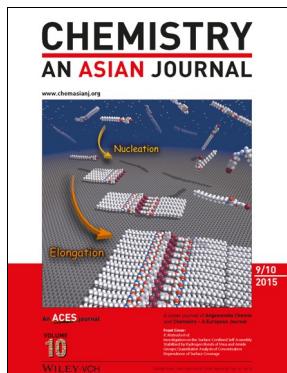


Dieser Artikel ist online
frei verfügbar
(Open Access).

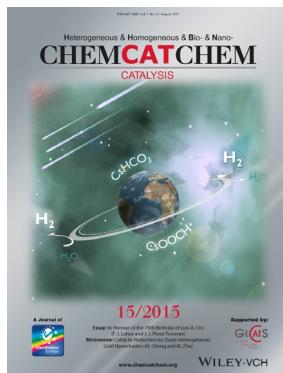


Hot Paper – von der Redaktion auf der
Basis von Gutachten als von großer
Bedeutung für ein besonders intensiv
bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

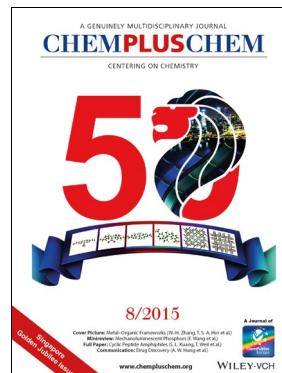
Weitere Informationen zu:



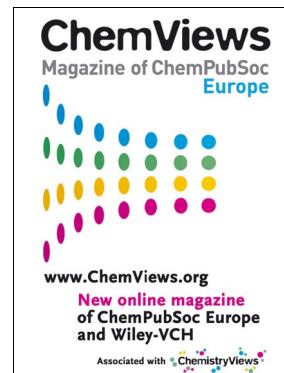
www.chemasianj.org



www.chemcatchem.org



www.chempluschem.org



www.chemviews.org