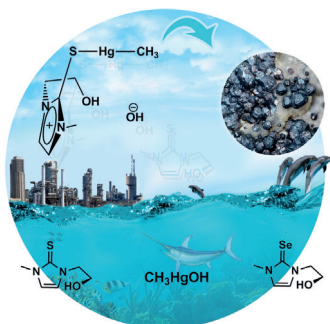
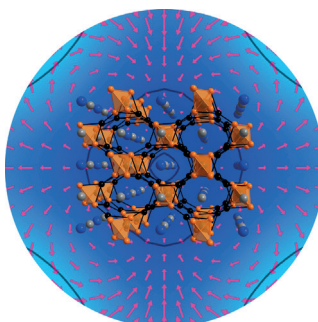


... werden ausgehend von einem gebogenen, X-förmigen Terpyridinliganden und  $\text{Zn}^{2+}$ - oder  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen erhalten, wie G. R. Newkome, C. Wesdemiotis et al. in der Zurschrift auf S. 9356 ff. beschreiben. Durch Änderungen der Konzentration oder Austausch der Gegenionen konnte ein Verschmelzungs-Spaltungs-Prozess zwischen einem Kuboktaeder und zwei Oktaedern ausgelöst werden, der an biologische Prozesse bei der Zellteilung erinnert.

## Intermetallphasen

M. G. Kanatzidis und Mitarbeiter beschreiben in ihrer Zurschrift auf S. 9318 ff. einen Intermetall-Halbleiter mit nichtzentrosymmetrischer Struktur. Die Bandlücke in  $\text{EuIr}_4\text{In}_2\text{Ge}_4$  ist eine direkte Konsequenz der starken Ir-Ir-Bindung.

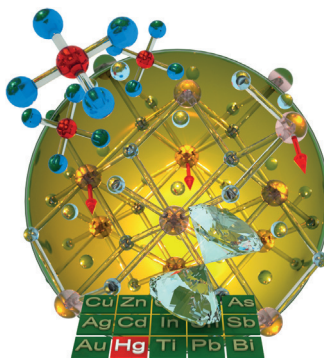


## Quecksilber-Schadstoffe

Ein Entgiftungsverfahren für Organoquecksilberverbindungen mit *N*-Methylimidazol-basierten Thionen/Selenonen unter physiologisch und umweltchemisch relevanten Bedingungen wird von G. Roy und Mitarbeitern in der Zurschrift auf S. 9455 ff. vorgestellt.

## Hohe Oxidationsstufen

$\text{HgF}_4$  und  $\text{HgF}_3$  könnten unter hohem Druck stabil sein. S. Miao und Mitarbeiter berechnen in ihrer Zurschrift auf S. 9412 ff. einen  $\text{HgF}_4$ -Molekülkristall und einen ausgedehnten  $\text{HgF}_3$ -Festkörper, der metallisch, ferromagnetisch und transparent für sichtbares Licht ist.



## So erreichen Sie uns:

### Redaktion:

E-Mail: [angewandte@wiley-vch.de](mailto: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](mailto: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](mailto: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](mailto:angewandte@wiley-vch.de)

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

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

### Abonnements:

[www.wileycustomerhelp.com](http://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](mailto: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 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](http://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.



„... Die Europäische Kommission beschloss 2013, das Graphene-Flagship-Projekt zu starten. Dieses Projekt bringt führende wissenschaftliche Institutionen aus ganz Europa mit unterschiedlicher Expertise zusammen. Das Graphen Flagship ist (zusammen mit dem Human Brain Project) das größte koordinierte Forschungsprojekt, das jemals in Europa gefördert worden ist ...“  
Lesen Sie mehr im Editorial von Andreas Hirsch.

## Editorial

A. Hirsch\* \_\_\_\_\_ 9262 – 9263

Das „Graphen Flagship“ – ein europäisches Großforschungsprojekt

Top-Beiträge der Schwesterzeitschriften der *Angewandten*

## Service

9280 – 9283



„Sollte ich im Lotto gewinnen, würde ich eine Kunstgalerie eröffnen.  
Meine größte Motivation ist Neues zu lernen. ...“  
Dies und mehr von und über Marinella Mazzanti finden Sie auf Seite 9284.

## Autoren-Profile

Marinella Mazzanti \_\_\_\_\_ 9284

## Nachrichten



M. C. Y. Chang



D. C. Crans



A. M. Echavarren



B. L. Feringa



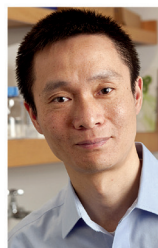
M. A. Garcia-Garibay

Arthur C. Cope Scholar

Awards 2015 \_\_\_\_\_ 9285



N. K. Garg



C. He



K. Itami



K. M. Nicholas



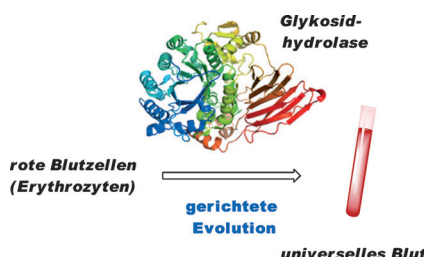
R. Sarpong

## Highlights

### Universelles Blut

Z. Sun, A. Ilie, M. T. Reetz\* 9288 – 9290

Ansätze zur Produktion von universellem Blut durch strukturgerichtete Evolution von Glykosidhydrolasen



**Eine Vision rückt näher:** Gerichtete Evolution wurde auf eine Glykosidhydrolase angewendet, um deren Aktivität für die selektive Abspaltung von A- und B-Antigenen von Oberflächenglykanen roter Blutzellen zu steigern. Die Ergebnisse sind ein wichtiger Schritt hin zur Produktion von universellem Blut.

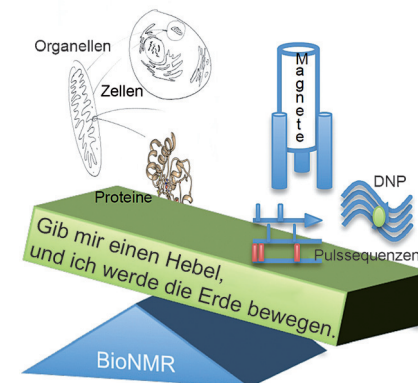
## Aufsätze

### Biomolekulare NMR-Spektroskopie

J.-H. Ardenkjaer-Larsen, G. S. Boebinger, A. Comment, S. Duckett, A. S. Edison, F. Engelke, C. Griesinger, R. G. Griffin, C. Hilty, H. Maeda, G. Parigi, T. Prisner, E. Ravera, J. van Bentum, S. Vega, A. Webb, C. Luchinat,\* H. Schwalbe,\* L. Frydman\* 9292 – 9317

Neue Ansätze zur Empfindlichkeitssteigerung in der biomolekularen NMR-Spektroskopie

**Bio-NMR mit neuem Spin:** Dieser Aufsatz liefert einen aktuellen Überblick über moderne Ansätze für die Verbesserung der Empfindlichkeit bei der biomolekularen NMR-Spektroskopie. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Zukunft von Ultrahochfeld-NMR-Systemen, aufkommenen NMR-Detektionstechniken, neuen Ansätzen zur Kernhyperpolarisation und Fortschritten bei der Probenvorbereitung.





## Zuschriften

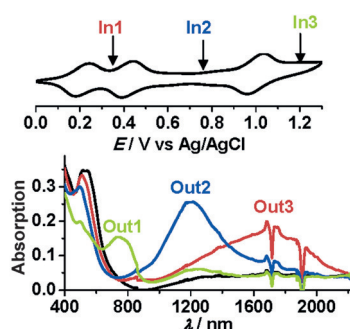
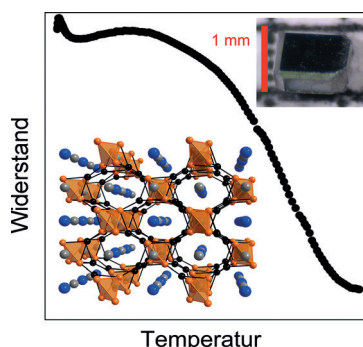
### Intermetallische Phasen

N. P. Calta, J. Im, A. P. Rodriguez, L. Fang,  
D. E. Bugaris, T. C. Chasapis,  
A. J. Freeman,  
M. G. Kanatzidis\* 9318–9323

Hybridization Gap and Dresselhaus Spin  
Splitting in  $\text{EuIr}_4\text{In}_2\text{Ge}_4$

Frontispiz

Ein intermetallischer Halbleiter mit nicht zentrosymmetrischer Struktur und der Zusammensetzung  $\text{EuIr}_4\text{In}_2\text{Ge}_4$  wird beschrieben. Die Bandlücke resultiert aus starken Ir-Ir-Bindungen, und Spin-Bahn-Kopplungen führen zu Spin-Aufspaltung an den Leitungs- und Valenzbandkanten, was durch den Dresselhaus-Term beschrieben wird.

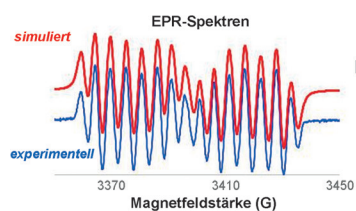


Ein Dirutheniumkomplex mit einer redoxaktiven Aminbrücke zeigt drei gut getrennte Redoxprozesse mit reiner Nahinfrarot(NIR)-Absorption für jeden Redoxzustand. Mit einem elektropolymerisierten Film (15–20 nm) eines verwandten vinylfunktionalisierten Komplexes mit drei elektrochemischen Eingängen und drei optischen NIR-Ausgängen wurden Flip-flop-, Flip-flap-flop- und Dreifachspeicherelemente realisiert.

### Molekulare Logikgatter

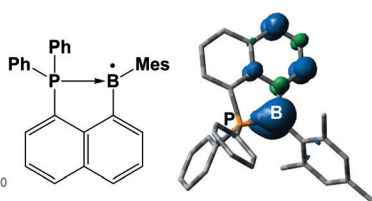
B.-B. Cui, J.-H. Tang, J. Yao,  
Y.-W. Zhong\* 9324–9329

A Molecular Platform for Multistate Near-Infrared Electrochromism and Flip-Flop, Flip-Flap-Flop, and Ternary Memory



Eine hohe Spindichte am Borzentrum zeigt ein neues, P-kordiniertes Borylradikal. Die Struktur des Radikals wurde

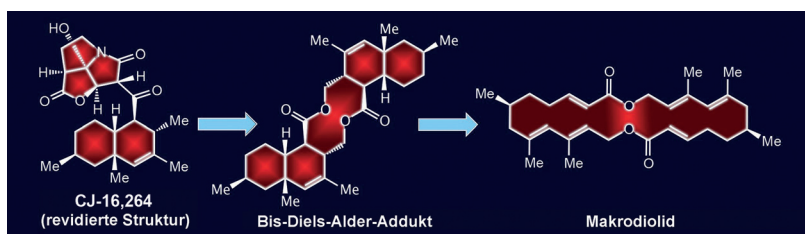
mithilfe von EPR-Spektroskopie und DFT-Rechnungen analysiert. Das Radikal geht eine Gomer-Dimerisierung ein.



### Borylradikale

A. J. Rosenthal, M. Devillard, K. Miqueu,\*  
G. Bouhadir,\*  
D. Bourissou\* 9330–9334

A Phosphine-Coordinated Boron-Centered Gomer-Type Radical



Rätsel um CJ-16,264 gelöst: Eine Synthese der ursprünglich zugewiesenen Struktur des Antibiotikums CJ-16,264 mittels einer neuartigen Strategie, die eine doppelte

transannuläre Diels-Alder-Reaktion einschließt, führte zur ersten Totalsynthese der Verbindung sowie zur Revision ihrer Struktur.

### Naturstoffe

K. C. Nicolaou,\* A. A. Shah, H. Korman,  
T. Khan, L. Shi, W. Worawalai,  
E. A. Theodorakis 9335–9340

Total Synthesis and Structural Revision of Antibiotic CJ-16,264



## Synthesemethoden

T. V. Q. Nguyen, W.-J. Yoo,  
S. Kobayashi\* 9341–9344



Effective Formylation of Amines with Carbon Dioxide and Diphenylsilane Catalyzed by Chelating bis( $\eta$ -NHC) Rhodium Complexes

**Ungewöhnlicher NHC-Ligand:** Rhodiumkomplexe mit einem stark elektronenschiebenden Bis(1,2,3-triazol-5-yliden)-Ligand katalysieren die reduktive Formylierung von Aminen mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  bei Raumtemperatur. Das Katalysatorsys-

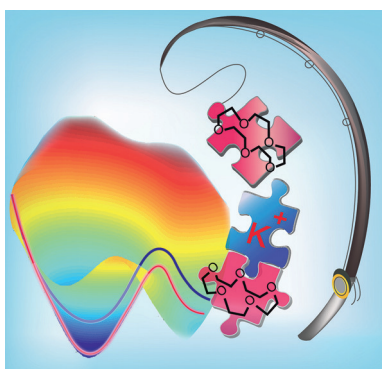
tem setzt auch Substrate mit verschiedenen reduzierbaren funktionellen Gruppen um und eignet sich für die Synthese biologisch aktiver Verbindungen. Tf = Triuormethansulfonyl.

## Molekulare Erkennung

T.-Y. Kuo, W.-H. Tseng,  
C.-h. Chen\* 9345–9349



Force Spectroscopy of Metal–Crown Ether Multivalency: Effect of Local Environments on Energy Landscape and Sensing Kinetics



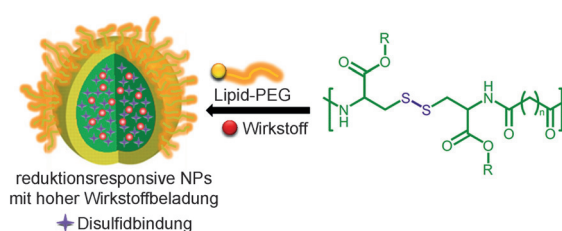
**Die mechanische Stärke** von multivalenten Metall-Kronenether-Wechselwirkungen wird mittels Einzelmolekül-Kraftspektroskopie quantitativ bestimmt. Die Bruchkraft liegt im zweistelligen Piko-newton-Bereich. Dynamische Kraftspektroskopie zeigt, dass der Einfluss der unmittelbaren Umgebung auf die Assoziation deutlich, auf die Dissoziation jedoch relativ unbedeutend ist.

## Nanomedizin

J. Wu, L. Zhao, X. Xu, N. Bertrand,  
W. I. Choi, B. Yameen, J. Shi, V. Shah,  
M. Mulvale, J. L. MacLean,  
O. C. Farokhzad\* 9350–9355



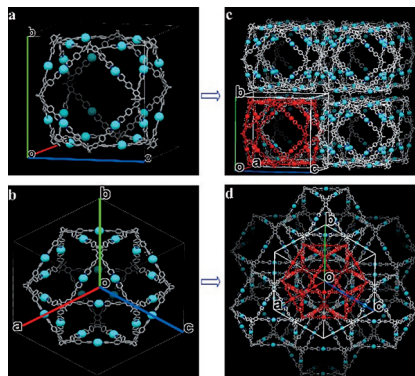
Hydrophobic Cysteine Poly(disulfide)-based Redox-Hypersensitive Nanoparticle Platform for Cancer Theranostics



**Fettsäure-Monomere** wurden zur Entwicklung einer hydrophoben Cystein-Polydisulfid-basierten redoxempfindlichen Nanopartikelplattform für die Krebstherapie verwendet. Das Modellsystem wurde genutzt, um die Zusammenhänge

zwischen Polymerstruktur, Nanopartikelhydrophobie und Redoxempfindlichkeit zu untersuchen. In-vitro- und In-vivo-Ergebnisse zeigten eine sehr gute Antikrebswirkung.

**Größer und größer:** Ein 6 nm großer Archimedischer Kuboktaeder aus X-förmigen Terpyridinliganden und 24 Metallionen ( $\text{Zn}^{2+}$  oder  $\text{Cd}^{2+}$ ) wurde hergestellt und mit Synchrotron-Röntgenbeugung analysiert. Durch Änderungen der Konzentration oder Austausch der Gegenionen konnte ein Fusions-Fissions-Schaltprozess zwischen dem Kuboktaeder und einem Oktaeder ausgelöst werden.



### Archimedische Polyeder

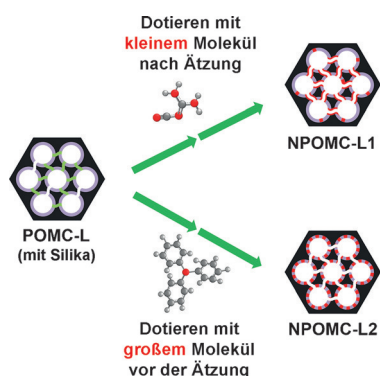
VIP

T.-Z. Xie, K. Guo, Z. Guo, W.-Y. Gao, L. Wojtas, G.-H. Ning, M. Huang, X. Lu, J.-Y. Li, S.-Y. Liao, Y.-S. Chen, C. N. Moorefield, M. J. Saunders, S. Z. D. Cheng, C. Wesdemiotis,\* G. R. Newkome\* **9356–9361**

Precise Molecular Fission and Fusion: Quantitative Self-Assembly and Chemistry of a Metallo-Cuboctahedron



Titelbild



**Die Kontrolle der Porengröße und Position der Dotierstelle ist der Schlüssel zu hochaktiven metallfreien Katalysatoren für Membran-Elektroden-Einheiten – beide Parameter haben entscheidenden Einfluss auf die Zugänglichkeit der Dotierstellen für Reaktanten. Ein metallfreier Katalysator mit großen Poren und präzise kontrollierten Dotierstellen ergab eine herausragende Einzelzelleistung.**

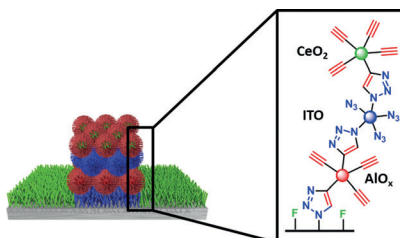
### Elektrokatalyse

S. Lee, M. Choun, Y. Ye, J. Lee, Y. Mun, E. Kang, J. Hwang, Y.-H. Lee, C.-H. Shin, S.-H. Moon, S.-K. Kim, E. Lee, J. Lee\* **9362–9366**

Designing a Highly Active Metal-Free Oxygen Reduction Catalyst in Membrane Electrode Assemblies for Alkaline Fuel Cells: Effects of Pore Size and Doping-Site Position



**Nano-Schichtkuchen:** Metalloxid-Nanopartikel, die mit Alkin- und Azid-tragenden Phosphonsäuren funktionalisiert sind, wurden durch eine 1,3-dipolare Huisgen-Cycloaddition in definierten Stapeln mit genauer Kontrolle über die lokale Abscheidung und Schichtzusammensetzung hergestellt. Der Einbau dieser Stapel in Kondensatoreinheiten demonstriert die allgemeine Anwendbarkeit des Prozesses für die Herstellung elektronischer Bauteile. ITO = Indium-Zinn-Oxid.



### 1,3-Dipolare Cycloaddition

S. H. Etschel, L. Portilla, J. Kirschner, M. Drost, F. Tu, H. Marbach, R. R. Tykwinski,\* M. Halik\* **9367–9370**

Region-Selective Deposition of Core-Shell Nanoparticles for 3D Hierarchical Assemblies by the Huisgen 1,3-Dipolar Cycloaddition



**Auf schnellem Weg** zu einzelnen Nanoschichten gelangt man durch Abblättern des protonierten schichtförmigen Titanats  $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (HTO). Dieser Prozess findet binnen Sekunden nach dem Mischen der Reaktanten statt, ohne dass, wie zuvor vermutet, ein gequollener Zustand durchlaufen wird. Abgeblätterte Nanoschichten könnten so in größerem Maßstab zugänglich sein.



### Nanoschichten

H. Yuan, D. Dubbink, R. Besselink, J. E. ten Elshof\* **9371–9375**

The Rapid Exfoliation and Subsequent Restacking of Layered Titanates Driven by an Acid-Base Reaction

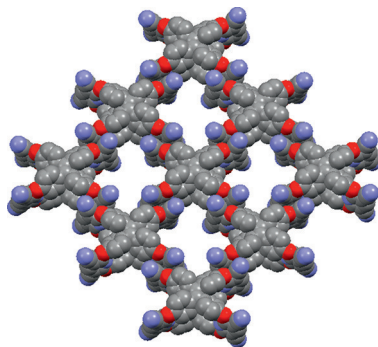


## Käfigverbindungen

C. Zhang,\* Z. Wang, L. Tan, T.-L. Zhai,  
S. Wang,\* B. Tan,\* Y.-S. Zheng,\*  
X.-L. Yang, H.-B. Xu — 9376–9380



A Porous Tricyclooxacalixarene Cage  
Based on Tetraphenylethylene



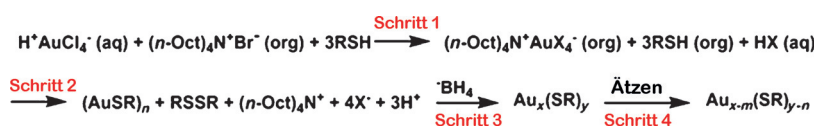
**Emittierender poröser Käfig:** Ein Tricyclooxacalixaren-Käfigmolekül wurde aus Triphenylethylen (TPE)-Bausteinen hergestellt. Seine poröse Struktur ermöglicht eine gute CO<sub>2</sub>-Speicherkapazität und hohe Selektivität für die Adsorption von CO<sub>2</sub> gegenüber N<sub>2</sub>. Das Molekül fluoresziert in Lösung und wurde als Einzelmolekülsystem für die mechanistische Untersuchung der aggregationsinduzierten Emission in TPE genutzt. C grau, N blau, O rot.

## Thiolinduziertes Ätzen

T. A. Dreier, C. J. Ackerson\* 9381–9384



Radicals Are Required for Thiol Etching of  
Gold Particles



**Eine radikal neue Einsicht:** Der Mechanismus des abschließenden Schritts bei der Synthese von auf Atomebene definierten Goldclustern war bislang unklar.

Ein thiolinduzierter Ätzprozess wird postuliert, der durch das Disauerstoff-Diradikal ausgelöst wird.

## Aluminiumhydroxide

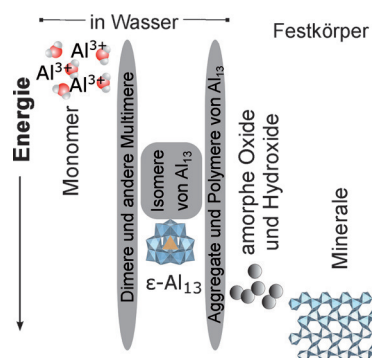
D. Reusser, W. H. Casey,  
A. Navrotsky\* 9385–9388



Energetic Insight into the Formation of  
Solids from Aluminum Polyoxyocations



**Innentitelbild**



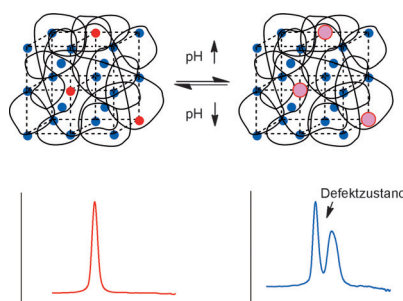
**Abwärts:** Kalorimetrische Messungen am ε-AlAl<sub>12</sub><sup>7+</sup>-Ion und seinen heterometallsubstituierten Formen liefern die ersten vom Entstehungsweg unabhängigen Werte für die Bildungsenthalpie (ΔH<sub>f,el</sub><sup>o</sup>) dieser Spezies in wässrigem Medium. Das AlAl<sub>12</sub><sup>7+</sup>-Ion ist festen Aluminium-(oxy)hydroxid-Phasen energetisch ähnlicher als den Monomeren in wässriger Lösung, was seine Rolle als Vorstufe für amorphe Aluminiumhydroxide erklärt.

## Kolloidale Kristalle

M. Chen, Y. Zhang, S. Jia, L. Zhou,  
Y. Guan, Y. Zhang\* 9389–9393



Photonic Crystals with a Reversibly  
Inducible and Erasable Defect State Using  
External Stimuli



**Künstliche Defekte:** Dotierte kolloidale Mikrogelkristalle wurden einfach aus zwei Mikrogelen mit der gleichen Größe zusammengesetzt. Ein Defektzustand in den Kristallen konnte durch äußere Anregung (siehe Bild) reversibel induziert und gelöscht werden.



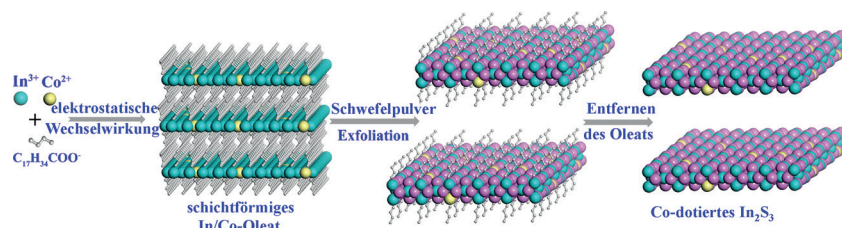
**Der Grenzbereich** der Superbasizität von neutralen Basen wurde untersucht. Ein einfaches Modell, das die Basizität mit der Größe des Molekülgerüsts verknüpft, wurde erstellt, validiert und für quantitative Vorhersagen genutzt. Einige der betrachteten Verbindungsfamilien sollten hohe Gasphasenbasizitäten von 340–370 kcal mol<sup>-1</sup> erzielen können.



### Bronsted-Superbasen

I. Leito,\* I. A. Koppel,\* I. Koppel,  
K. Kaupmees, S. Tshepelevitsh,  
J. Saame \_\_\_\_\_ 9394 – 9397

Basicity Limits of Neutral Organic  
Superbases



**Cobaltdotierung** von In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Schichten mit einer Dicke von drei Atomen (rechts) gelingt über ein schichtförmiges Hybrid als Intermediat. Untersuchungen mit transients Absorptionsspektroskopie

weisen die sehr kurze Elektronentransferzeit (ca. 1.6 ps) vom Valenzband in die neu gebildeten lokalisierten Zustände als eine Folge der Co-Dotierung aus.

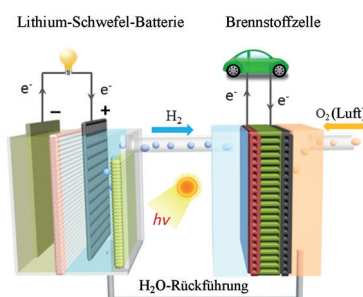
### Hybridmaterialien

F. Lei, L. Zhang, Y. Sun,\* L. Liang, K. Liu,  
J. Xu, Q. Zhang,\* B. Pan, Y. Luo,  
Y. Xie\* \_\_\_\_\_ 9398 – 9402

Atomic-Layer-Confined Doping for  
Atomic-Level Insights into Visible-Light  
Water Splitting



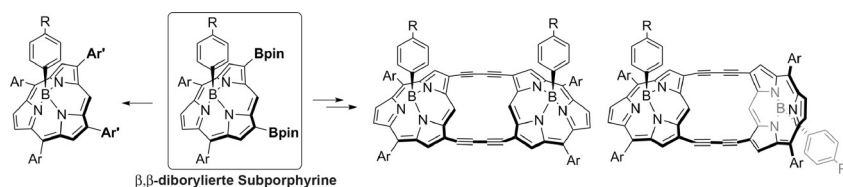
**Eine solarbetriebene** wiederaufladbare Li-S-Batterie wurde durch Einbringen eines Pt/CdS-Photokatalysators in die wässrige Polysulfidkathode hergestellt. Die bemerkenswerteste Eigenschaft dieses Aufbaus ist die simultan stattfindende elektrochemische Speicherung und chemische Umwandlung von Sonnenenergie. Die Ergebnisse eröffnen neue Möglichkeiten für erneuerbare Energiesysteme.



### Photoenergiespeicherung

N. Li, Y. R. Wang, D. M. Tang,  
H. S. Zhou\* \_\_\_\_\_ 9403 – 9406

Integrating a Photocatalyst into a Hybrid  
Lithium–Sulfur Battery for Direct Storage  
of Solar Energy



**Die Iridium-katalysierte Borylierung** von B-Aryl-Subphyrinato-Bor(III)-Komplexen mit freien *meso*-Positionen durch Bis(pinakolato)dibor ergibt regioselektiv 2,13-diborylierte Subphyrine in guten

Ausbeuten. Die Produkte sind Vorstufen für 2,13-diarylierte Subphyrine und doppelt beta,beta'-1,3-Butadien-verbrückte Subphyrindimere.

### Porphyrinoide

M. Kitano, Y. Okuda, E. Tsurumaki,  
T. Tanaka, H. Yorimitsu,  
A. Osuka\* \_\_\_\_\_ 9407 – 9411

beta,beta'-Diborylated Subphyrinato  
Boron(III) Complexes as Useful Synthetic  
Precursors



## Theoretische Chemie

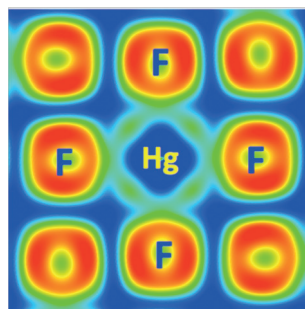
J. Botana, X. Wang, C. Hou, D. Yan, H. Lin, Y. Ma, M.-S. Miao\* — 9412–9415



Mercury under Pressure acts as a Transition Metal: Calculated from First Principles



Rücktitelbild



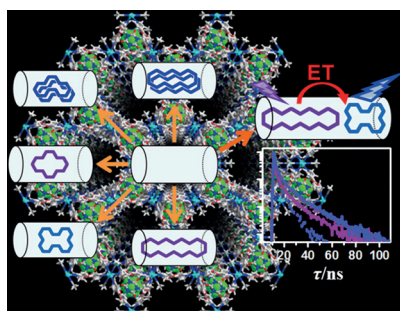
**Hoch hinaus:** Thermodynamisch stabile Formen von kristallinem  $\text{HgF}_3$  und  $\text{HgF}_4$  wurden in Ab-initio-Rechnungen mit DFT und PSO-Struktursuchmethoden identifiziert. Hg liegt in einer hohen Oxidationsstufe vor, und seine 5d-Elektronen nehmen an chemischen Bindungen teil.  $\text{HgF}_4$  ist ein Molekulkristall aus quadratisch-planaren  $\text{HgF}_4$ -Molekülen,  $\text{HgF}_3$  ein unendlicher Festkörper mit ungewöhnlichen Eigenschaften: metallisch, ferromagnetisch und transparent für sichtbares Licht.

## Metall-organische Gerüste

T. H. Noh, H. Lee, J. Jang, O.-S. Jung\* — 9416–9420



Organization and Energy Transfer of Fused Aromatic Hydrocarbon Guests within Anion-Confining Nanochannel MOFs



**Transfer im Kanal:** Die direkte Einlagerung und Organisation anellierter aromatischer Kohlenwasserstoffe gelang in den hydrophoben Nanokanälen der Metall-organischen Gerüste  $[\text{Zn}_3\text{L}_4(\text{CH}_3\text{CN})_6](\text{X})_6$  ( $\text{L} = 1,3,5\text{-Tris(isonicotinoyloxyethyl)cyanurat}$ ;  $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$  und  $\text{ClO}_4^-$ ). In den Nanokanälen ist ein Förster-Energietransfer von einem aromatischen Kohlenwasserstoff zum anderen möglich. ET = Energietransfer.

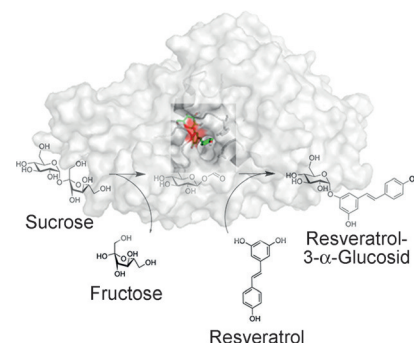
## Biokatalyse

M. E. Dirks-Hofmeister, T. Verhaeghe, K. De Winter, T. Desmet\* — 9421–9424



Creating Space for Large Acceptors: Rational Biocatalyst Design for Resveratrol Glycosylation in an Aqueous System

**Platz schaffen:** Basierend auf Modeling- und Docking-Studien wurde eine hitzstabile Saccharose-Phosphorylase entworfen, die für große Akzeptorsubstrate zugänglich ist. Die Variante R134A zeigte hohe Transglykosylierungsaktivität auf Resveratrol in einem wässrigen System und erforderte lediglich Saccharose als preiswerten Glykosyldonor. Eine erhebliche Promiskuität gegenüber einer Reihe weiterer polyphenolischer Akzeptoren wird ebenfalls beschrieben.



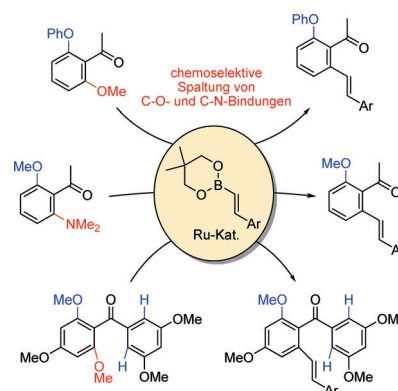
## Synthesemethoden

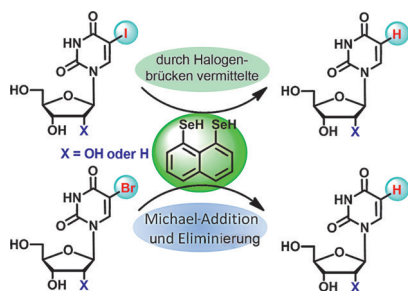
H. Kondo, N. Akiba, T. Kochi, F. Kakiuchi\* — 9425–9429



Ruthenium-Catalyzed Monoalkenylation of Aromatic Ketones by Cleavage of Carbon–Heteroatom Bonds with Unconventional Chemoselectivity

**Kleiner ist besser:** Die Titelreaktion ermöglicht die Spaltung von *ortho*-C-O- und *ortho*-C-N-Bindungen in aromatischen Ketonen. Ein direkter Vergleich der Spaltung der Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen weist auf eine ungewöhnliche Selektivität hin, wonach kleinere, stärker elektronenschiebende Gruppen leichter abgespalten werden. Eine selektive Monofunktionalisierung von C-O-Bindungen in Anwesenheit von *ortho*-C-H-Bindungen gelang ebenfalls.



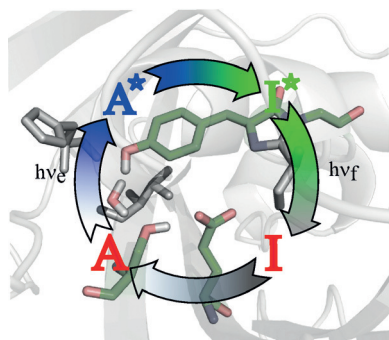


**Selenverbindungen** vermitteln die Dehalogenierung von halogenierten Nukleobasen und Nukleosiden in wässrigem Medium unter physiologischen Bedingungen. Se-Derivate könnten daher eine wichtigere Rolle bei der Verstoffwechselung halogenierter organischer Verbindungen zukommen. Auf diesem Ergebnis aufbauend könnten neuartige Reagentien für die DNA-Modifizierung und -Reparatur entwickelt werden.

### DNA-Reparatur

S. Mondal, D. Manna,  
G. Mugesh\* — 9430–9434

Selenium-Mediated Dehalogenation of Halogenated Nucleosides and its Relevance to the DNA Repair Pathway



**Protein-Protonendrähte:** Der lichtaktivierbare Protonentransport in grün fluoreszierendem Protein (GFP), das als Modell für Protein-Protonendrähte fungiert, wurde durch IR-Spektroskopie im Femto- bis Mikrosekundenbereich sowie durch Mutagenesestudien charakterisiert. Die Ergebnisse liefern ein genaues Bild von der Dynamik des langreichweitigen Protonentransfers in einem Protein.

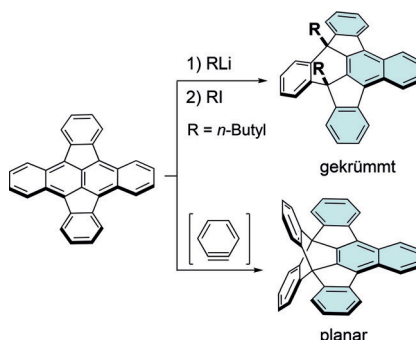
### Protonentransfer

S. P. Laptinok, A. Lukacs, A. Gil, R. Brust,  
I. V. Sazanovich, G. M. Greetham,  
P. J. Tonge,\* S. R. Meech\* — 9435–9439

Complete Proton Transfer Cycle in GFP and Its T203V and S205V Mutants



**Eben oder gekrümmt:** Eine effiziente Reaktion für die Synthese von elektronenarmen Tetrabenzo-kondensierten Pyracylenen (TBPs) wird vorgestellt. TBP geht eine einzigartige Additionsreaktion mit *n*-Butyllithium und Dehydrobenzol unter Bildung eines gekrümmten bzw. planaren  $\pi$ -Systems ein. Beide Verbindungen zeigen spezifische Emissionsfarben im festen Zustand mit hohen Quantenausbeuten.



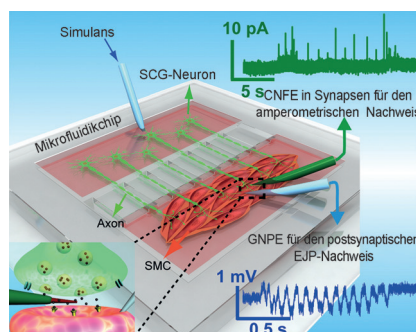
### Kondensierte Ringe

Chaolumen, M. Murata,\* Y. Sugano,  
A. Wakamiya, Y. Murata\* — 9440–9444

Electron-Deficient Tetrabenzo-Fused Pyracylene and Conversions into Curved and Planar  $\pi$ -Systems Having Distinct Emission Behaviors



**Ein Mikrofluidikchip** aus einer Kohlenstofffaser-Nanoelektrode (CFNE) und einer robusten Plattform für die Echtzeitmessung von einzelnen Freisetzungseignissen intrasynaptischer Vesikel und dem nachfolgenden Aufbau eines exzitatorischen Membranpotentials (EJP) wurde entwickelt. Mithilfe des Chips gelang die erste In-situ-Messung der synaptischen Transmission in Nervenzellmimetika.



### Nanobioanalytik

Y. T. Li, S. H. Zhang, X. Y. Wang,  
X. W. Zhang, A. I. Oleinick, I. Svir,  
C. Amatore,\* W. H. Huang\* — 9445–9450

Real-time Monitoring of Discrete Synaptic Release Events and Excitatory Potentials within Self-reconstructed Neuromuscular Junctions



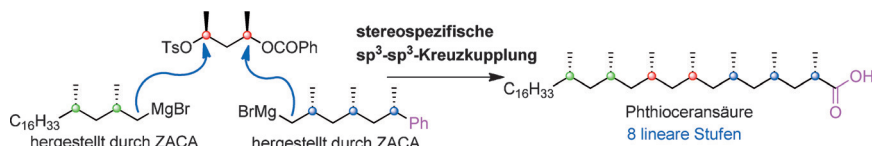


## Naturstoffsynthese

S. Xu, A. Oda, T. Bobinski, H. Li,  
Y. Matsueda, E. Negishi\* — 9451 – 9454



Highly Efficient, Convergent, and  
Enantioselective Synthesis of  
Phthioceranic Acid



**Eine stufenökonomische Synthese** von Phthioceransäure gelang mithilfe einer konzeptuell neuen Strategie. Eine ZACA-Pd-katalysierte Vinylierung wurde zur Herstellung kleiner Desoxypropionat-Bausteine genutzt. Zwei Cu-katalysierte stereospezifische  $sp^3$ - $sp^3$ -Kreuzkupplun-

gen verknüpften dann die Fragmente mit vollständiger Konfigurationsumkehr, um stereoselektiv große Polydesoxypropionate zu erhalten. ZACA = Zr-katalysierte asymmetrische Carboaluminierung von Alkenen.

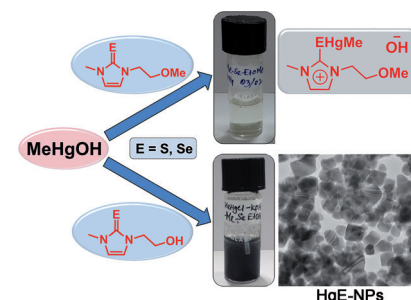
## Quecksilberverunreinigungen

M. Banerjee, R. Karri, K. S. Rawat,  
K. Muthuvel, B. Pathak,  
G. Roy\* — 9455 – 9459



Chemical Detoxification of  
Organomercurials

**So wird man Quecksilber los:** Unlösliche HgE-Nanopartikel (NPs; E = S, Se) entstehen unter physiologisch relevanten Bedingungen bei der Behandlung von Organoquecksilberverbindungen mit *N*-Methylimidazol-basierten Thionen/Selenen mit einem *N*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-Substituenten. Ohne *N*-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-Substituent gibt es keine NP-Bildung. Ein neuer Mechanismus für die Entgiftung von Organoquecksilberverbindungen wird beschrieben.



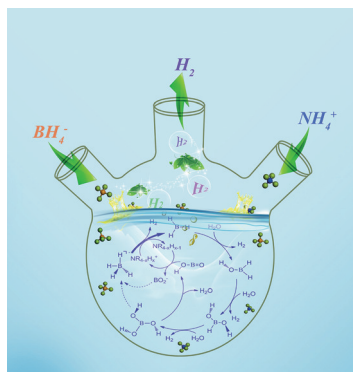
## Innen-Rücktitelbild

## Borhydridhydrolyse

L. Lu, H. Zhang,\* S. Zhang,\*  
F. Li — 9460 – 9464



A Family of High-Efficiency Hydrogen-  
Generation Catalysts Based on  
Ammonium Species



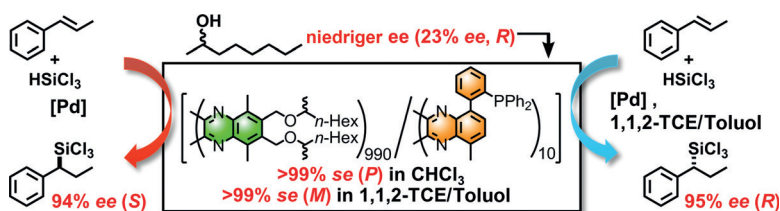
**Billiger und besser:** Die katalytischen Aktivitäten anorganischer Ammoniumionen für die Wasserstoffbildung durch Hydrolyse von Borhydriden sowie die zugehörigen Mechanismen wurden untersucht. Die Aktivitäten waren höher als diejenigen typischer Edelmetall/Übergangsmetall-Katalysatoren oder ihnen vergleichbar – allerdings sind die Ammoniumionen deutlich kostengünstiger, umweltverträglicher und leichter verfügbar.

## Chirale Polymerkatalysatoren

Y.-Z. Ke, Y. Nagata, T. Yamada,  
M. Sugimoto\* — 9465 – 9469

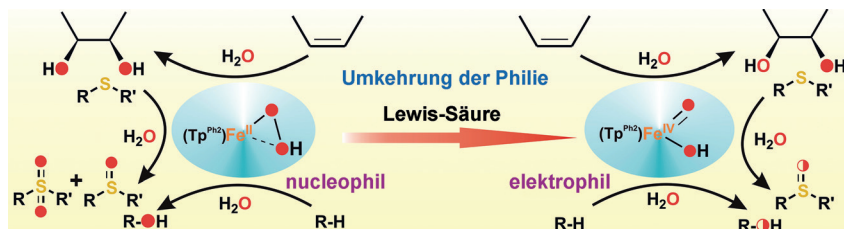


Majority-Rules-Type Helical  
Poly(quinoxaline-2,3-diyl)s as Highly  
Efficient Chirality-Amplification Systems  
for Asymmetric Catalysis



**Der Mehrheit beugen:** Poly(chinoxalin-2,3-diyl) mit PPh<sub>2</sub>-Gruppen und chiralen, von (*R*)-2-Octanol mit 23% ee abgeleiteten Seitenketten nimmt eine einhändig-helikale Konformation ein und diente als enantioselectiver Ligand in Pd-katalysier-

ten Reaktionen (siehe Schema; *se* = Drehsinnüberschuss). Die Chiralität des Polymers konnte durch einen Lösungsmittelleffekt geschaltet werden, um so die Synthese des enantiomeren Produkts zu ermöglichen.



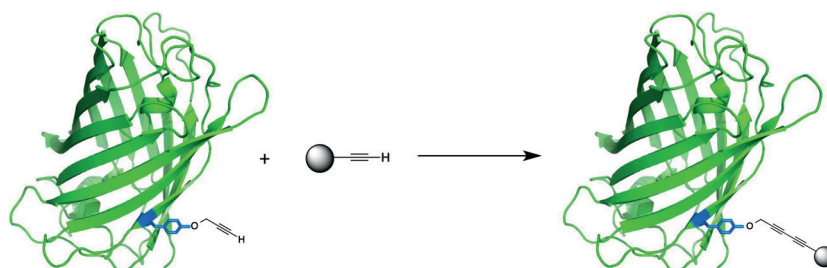
**Lewis-Säure-vermittelte O-O-Bindungs-spaltung:** Ein nucleophiles  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -Hydroperoxo-Oxidans, das durch oxidative Decarboxylierung eines  $\text{Fe}^{\text{II}}$ - $\alpha$ -Hydroxysäure-Komplexes gebildet wird, geht eine heterolytische O-O-Bindungsspaltung in

Gegenwart einer Lewis-Säure ein, wobei ein elektrophiles  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ -Oxo-Hydroxo-Oxidans entsteht. Dieses oxidiert Sulfide zu Sulfoxiden und Alkene zu *cis*-Diolen und hydroxyliert die starken C-H-Bindungen aliphatischer Substrate.

### Reactive Intermediate

S. Chatterjee, T. K. Paine\* — 9470–9474

Olefin *cis*-Dihydroxylation und Aliphatische C–H Bond Oxygenation by a Dioxygen-Derived Electrophilic Iron–Oxygen Oxidant



**Eine Glaser-Hay-Biokonjugation** liefert definierte lineare und hoch oxidierte Produkte. Die Glaser-Hay-Reaktion wurde dazu erstmals in wässrigem Medium und

zur Konjugation von Proteinen, niedermolekularen Substraten und festen Trägern angewendet.

### Biokonjugation

J. S. Lampkowski, J. K. Villa, T. S. Young, D. D. Young\* — 9475–9478

Development and Optimization of Glaser–Hay Bioconjugations



**Zeit für einen Wechsel:** Eine Kupferhydridspezies, die aus einem Kupfersalz und Alkyl-Grignard-Reagentien erhalten wurde, katalysiert die 1,2-Hydroalkylierung von 1,3-Dienen durch Alkylfluoride und Grignard-Reagentien. Die Alkyl-

gruppe des Alkylfluorids wird selektiv an einem inneren Kohlenstoffatom der 1,3-Diens eingeführt, und das Grignard-Reagens liefert als Hydridquelle das verzweigte terminale Alken sogar in Gegenwart von Alkenen und Alkinen.

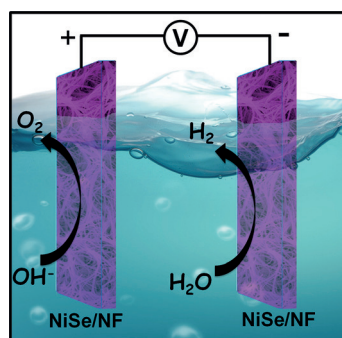
### Synthesemethoden

T. Iwasaki,\* R. Shimizu, R. Imanishi, H. Kuniyasu, N. Kambe\* — 9479–9482

Copper-Catalyzed Regioselective Hydroalkylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Grignard Reagents



**Katalytisch hoch aktive** und sehr stabile Filme aus NiSe-Nanodrähten, die hydrothermal in situ auf Nickelschaum abgeschieden wurden, (NiSe/NF) dienen als difunktionelle 3D-Elektrode für sowohl Sauerstoff- als auch Wasserstoffentwicklung in stark alkalischen Elektrolyt. Schon bei einer Zellspannung von 1.63 V liefert eine entsprechende Wasserelektrolyseur einen Strom von  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ .



### Wasserspaltung

C. Tang, N. Cheng, Z. Pu, W. Xing, X. Sun\* — 9483–9487

NiSe Nanowire Film Supported on Nickel Foam: An Efficient and Stable 3D Bifunctional Electrode for Full Water Splitting

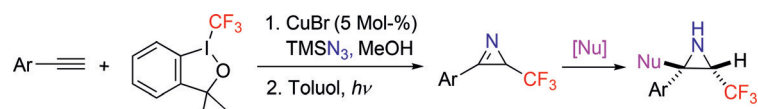


## Synthesemethoden

F. Wang, N. Zhu, P. Chen, J. Ye,  
G. Liu\* 9488–9492



Copper-Catalyzed  
Trifluoromethylazidation of Alkynes:  
Efficient Access to CF<sub>3</sub>-Substituted  
Azirines and Aziridines



Ein einfacher Weg zu CF<sub>3</sub>-substituierten Azirinen führt über eine kupferkatalysierte Trifluormethylazidierung von Alkinen und eine photokatalysierte Umlagerung. Sowohl terminale als auch interne Alkine

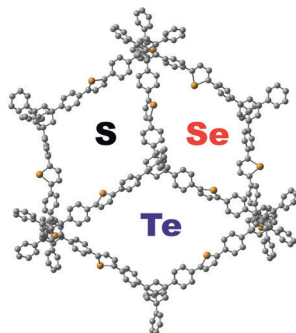
ergeben die Azirine in mäßigen bis guten Ausbeuten. Die Produkten können in verschiedene CF<sub>3</sub>-substituierte Aziridine umgewandelt werden. TMS = Trimethylsilyl.

## Poröse Polymermaterialien

P. F. Li, T. B. Schon,  
D. S. Seferos\* 9493–9498



Thiophene, Selenophene, and  
Tellurophene-based Three-Dimensional  
Organic Frameworks



### Elemente kontrollieren Eigenschaften:

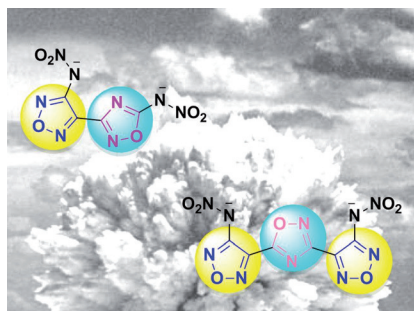
3D-Gerüststrukturen aus Adamantan-Eckeinheiten und Diphenylheterocyclen (S, Se und Te) als Linker wurden synthetisiert und charakterisiert. Die spezifische Oberfläche und die Porenweite des Gerüsts hängen von dem im Heterocyclen eingebauten Element ab, ebenso auch die optoelektronischen Eigenschaften. Ein Superkondensator wurde konstruiert, um die elektronische Aktivität zu zeigen.

## Hochenergetische Verbindungen

H. Wei, C. He, J. Zhang,  
J. M. Shreeve\* 9499–9503



Combination of 1,2,4-Oxadiazole and  
1,2,5-Oxadiazole Moieties for the  
Generation of High-Performance  
Energetic Materials



Platz vor Energie: Zwei Arten von hochenergetischen Salzen (siehe Struktur der Anionen) wurden durch die Verknüpfung von 1,2,4-Oxadiazol- und 1,2,5-Oxadiazol-Vorstufen erhalten. Die überlegenen Detonationseigenschaften und gute thermische Stabilität der Salze machen sie zu vielversprechenden Materialien mit hoher Energiedichte.

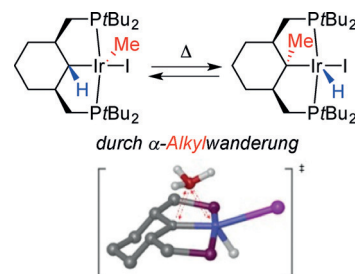
## Pinzettenkomplexe

K. J. Jonasson, A. V. Polukeev, R. Marcos,  
M. S. G. Ahlquist,  
O. F. Wendt\* 9504–9507

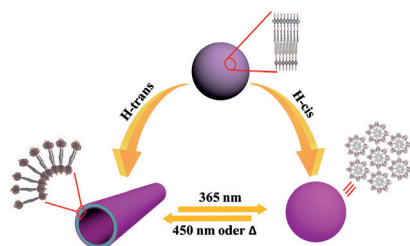


Reversible  $\alpha$ -Hydrogen and  $\alpha$ -Alkyl  
Elimination in PC(sp<sup>3</sup>)P Pincer Complexes  
of Iridium

Die  $\alpha$ -Alkyl-Eliminierung eines Iridium-Pinzeltenkomplexes wird beschrieben. Dieser fundamental neue Prozess für C(sp<sup>3</sup>)-C(sp<sup>3</sup>)-Bindungsspaltung zeichnet sich unter bestimmten Bedingungen durch eine niedrige Barriere aus, die mit der geläufigen  $\alpha$ -Wasserstoff-Eliminierung vergleichbar ist. Kinetische Studien, Aktivierungsparameter, und Dichtefunktionalrechnungen werden ebenfalls beschrieben.







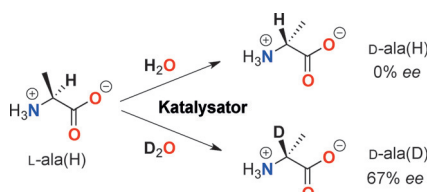
**Ein supramolekulares System**, dessen Struktur durch Lichteinstrahlung zwischen Nanoröhre und Nanopartikel geschaltet werden kann, wurde durch sekundäre Organisation von Selbstaggregaten amphiphiler Porphyrinderivate hergestellt (siehe Bild). Die Nanoaggregate wandeln sich durch Bestrahlung bei 365 und 450 nm wiederholt ineinander um.

## Supramolekulare Chemie

VIP

H.-L. Sun, Y. Chen, J. Zhao,  
Y. Liu\* 9508–9512

Photocontrolled Reversible Conversion of Nanotube and Nanoparticle Mediated by  $\beta$ -Cyclodextrin Dimers



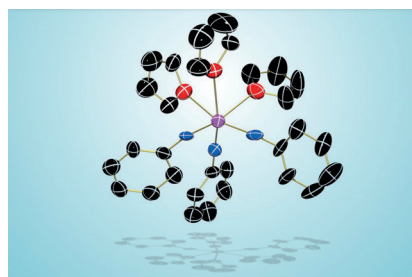
**D bevorzugt D:** Die Deuterierung von Alanin mit einer Kombination aus einem achiralen Pyridoxal-Analogon und einer chiralen Base als Katalysator ist stereoselektiv, die Protonierung hingegen nicht. Damit lässt sich eine racemische Mischung von Alanin katalytisch unter milden Bedingungen ohne Einsatz von Schutzgruppen deuterieren, wobei ein Enantiomerenüberschuss von deuteriertem D-Alanin resultiert.

## Stereoselektive Deuterierung

K. Moozeh, S. M. So,  
J. Chin\* 9513–9517

Catalytic Stereoinversion of L-Alanine to Deuterated D-Alanine

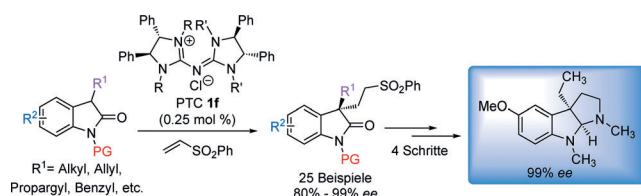
**Zu Dimeren reduziert:**  $[\text{U}(\text{NDIPP})_3(\text{thf})_3]$  wurde nach Umsetzung von  $[\text{U}(\text{thf})_4]$  mit  $\text{KC}_8$  in Gegenwart von 2,6-Diisopropylphenylazid ( $\text{N}_3\text{DIPP}$ ) isoliert. Die kristallographische Analyse offenbart eine neuartige *fac*-Uran-Tris(imido)-Spezies (siehe Bild; U violett, O rot, N blau, C schwarz). Die Ein-Elektronen-Reduktion des Komplexes ergibt das Dimer  $[\text{K}(\text{Et}_2\text{O})]_2[\text{U}(\text{NDIPP})_3]_2$ , das durch magnetische Messungen bei variablen Temperaturen und Feldern studiert wurde.



## Urankomplexe

N. H. Anderson, H. Yin, J. J. Kiernicki,  
P. E. Fanwick, E. J. Schelter,  
S. C. Bart\* 9518–9521

Investigation of Uranium Tris(imido) Complexes: Synthesis, Characterization, and Reduction Chemistry of  $[\text{U}(\text{NDIPP})_3(\text{thf})_3]$



**Ein Pentanidium-Phasentransferkatalysator** wurde verwendet, um die enantioselective konjugierte Addition zwischen 3-Alkyloxindolen und Phenylvinylsulfon herbeizuführen. Enantiomerenangereicherte

Oxindolderivate mit verschiedenen funktionellen Gruppen wurden hergestellt, und Synthesen im Gramm-Maßstab belegen die hohe Effizienz und Praxistauglichkeit der Strategie.

## Organokatalyse

L. Zong, S. Du, K. F. Chin, C. Wang,  
C.-H. Tan\* 9522–9525

Enantioselective Synthesis of Quaternary Carbon Stereocenters: Addition of 3-Substituted Oxindoles to Vinyl Sulfone Catalyzed by Pentanidiums

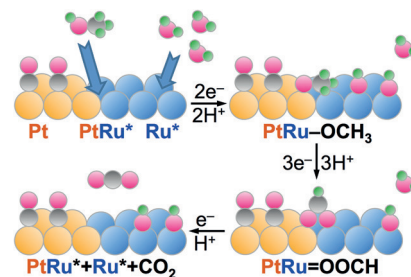
## Elektrokatalyse

D.-J. Chen, Y. Y. J. Tong\* — 9526–9530



Irrelevance of Carbon Monoxide Poisoning in the Methanol Oxidation Reaction on a PtRu Electrocatalyst

**Die Methanoloxidationsreaktion (MOR)** an einem Ru/Pt-Film und kommerziellem PtRu/C wurde durch Absorptionsspektroskopie bei abgeschwächter Totalreflexion/oberflächenverstärkter IR-Reflexion in situ untersucht. Ein revidierter Mechanismus wird vorgeschlagen, demzufolge CO an Pt-Zentren irrelevant ist und stattdessen Zentren an der Pt-Ru-Schnittstelle die Sauerstoffinsertion katalysieren, die zur Bildung von zweizähligem Formiat (=OOCH) führt und damit den direkten Reaktionspfad verstärkt.

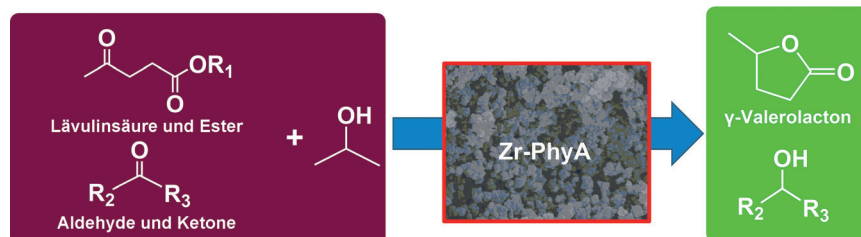


## Umwandlung von Biomasse

J. L. Song,\* B. W. Zhou, H. C. Zhou, L. Q. Wu, Q. L. Meng, Z. M. Liu, B. X. Han\* — 9531–9535



Porous Zirconium–Phytic Acid Hybrid: a Highly Efficient Catalyst for Meerwein–Ponndorf–Verley Reductions



**Alles natürlich:** Poröses Zirkoniumphosphonat (Zr-PhyA) wurde auf einfache Weise aus natürlicher Phytinsäure (PhyA) und  $\text{ZrCl}_4$  hergestellt und als Heterogenkatalysator in der Meerwein–Ponndorf–

Verley-Reduktion von Carbonylverbindungen eingesetzt. Zr und Phosphatgruppen tragen beide signifikant zur exzellenten katalytischen Aktivität von Zr-PhyA bei.

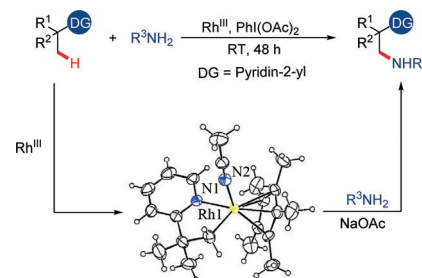
## C-H-Aktivierung

X. Huang, Y. Wang, J. Lan, J. You\* — 9536–9540



Rhodium(III)-Catalyzed Activation of  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}$  Bonds and Subsequent Intermolecular Amidation at Room Temperature

**Wegweisend:** Die Titelreaktion ermöglicht die Funktionalisierung von unreaktiven  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}$ -Bindungen in Gegenwart dirigierender Gruppen (DGs). Ein Rhodacyclus mit einem  $\text{SbF}_6^-$ -Gegenion wurde isoliert und wird als ein mögliches Zwischenprodukt vorgeschlagen.

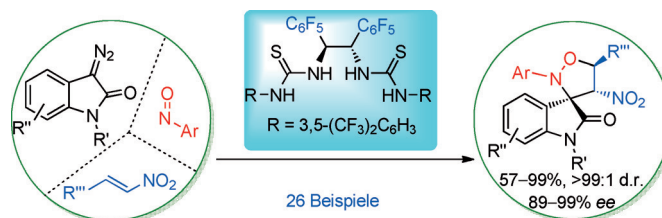


## Organokatalyse

M.-Y. Wu, W.-W. He, X.-Y. Liu,\* B. Tan\* — 9541–9545

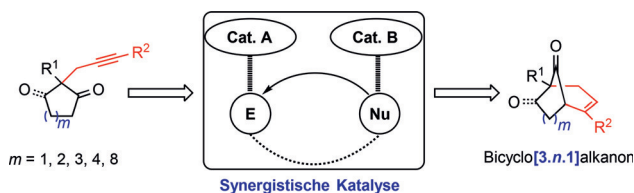


Asymmetric Construction of Spirooxindoles by Organocatalytic Multicomponent Reactions Using Diazooxindoles



**Mehrspielermodus:** Die hoch stereoselektive Mehrkomponentenreaktion von Diazooxindolen, Nitrosoarenen und Nitroalkenen wird mit einem neu entwickelten Wasserstoffbrücken-Katalysator

möglich. Die Spirooxindol-Produkte mit drei benachbarten Stereozentren werden in ausgezeichneten Ausbeuten isoliert.  $\text{R}''' = \text{Aryl}$  oder Alkyl.



### Synergistische Katalyse

S. Zhu,\* Q. Zhang, K. Chen,  
H. Jiang 9546–9550

Synergistic Catalysis: Metal/Proton-Catalyzed Cyclization of Alkynones Toward Bicyclo[3.n.1]alkanones

Eine hocheffiziente synergistische Metall/Proton-katalysierte Conia-En-Reaktion wurde für die Synthese von Bicyclo[3.n.1]alkanonen entwickelt und zur Modifizierung von Naturstoffen wie Methyl Dihydrojasmonat,  $\alpha,\beta$ -Thujon und

5 $\alpha$ -Cholestan-3-on verwendet. Auch ist eine Ringöffnung der Bicyclo[3.2.1]alkanone durch Nukleophile möglich, und die entsprechenden Produkte werden in sehr guten Ausbeuten erhalten.



Hintergrundinformationen sind unter [www.angewandte.de](http://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](http://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.

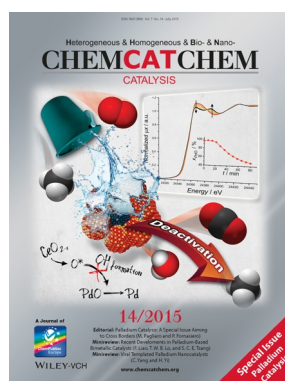


Hot Paper – von der Redaktion auf der Basis von Gutachten als von großer Bedeutung für ein besonders intensiv bearbeitetes Forschungsgebiet eingestuft.

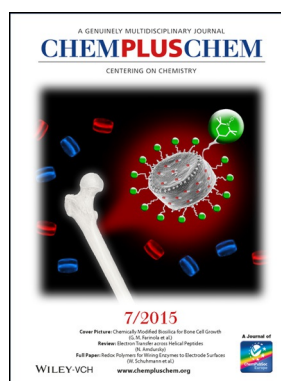
### Weitere Informationen zu:



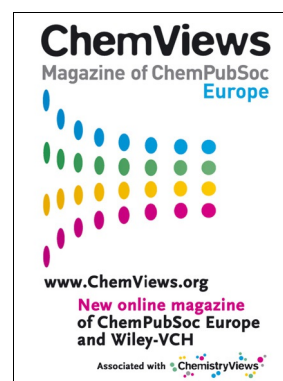
[www.chemasianj.org](http://www.chemasianj.org)



[www.chemcatchem.org](http://www.chemcatchem.org)



[www.chempluschem.org](http://www.chempluschem.org)



[www.chemviews.org](http://www.chemviews.org)