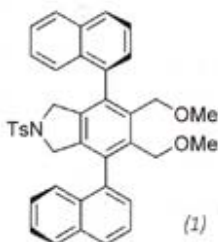


Chemie

Neuer „Chiral Pool“ für Dirole mit C₂-Symmetrie

☛ Axial-chirale Biaryle mit C₂-Symmetrie haben für die enantioselektive Katalyse große Bedeutung. Zahlreiche Methoden zu ihrer Herstellung sind bekannt, katalytische Verfahren wurden bislang allerdings kaum untersucht. Shibata et al. stellen nun eine sehr effiziente asymmetrische, kataly-



tische Methode zu Synthese von axial-chiralen Biarylen wie (1) vor, die auf einer Iridium-katalysierten [2+2]-Cycloaddition von Diinen und Alkinen mit Sauerstoffunktionalitäten in Gegenwart eines chiralen Liganden beruht. Der beste ist MeDUPHOS, 1,2-Bis(2,5-dimethylphospholano)benzol [*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8382]. Wegen der großen Flexibilität bezüglich des Substitutionsmusters sowohl im Alkin als auch im Diin eröffnet dieses Verfahren einen Zugang zu einem „Chiral Pool“ von Diolen mit C₂-Symmetrie. UW

Elektrochemische Detektion auf DNA-Chips

☛ Bei der Detektion von DNA-Hybridisierungs-Ereignissen auf Chipoberflächen sind relativ aufwendige spektroskopische Verfahren, basierend auf fluoreszierenden Markern, die gängige Methode. Schuhmann und Hartwich [*Angew. Chem.* 2004, 116, 3564] haben nun mit elektrochemischen Methoden einfach und schnell zwischen einzel- und doppelsträngiger DNA unterschieden. Sie fahren dazu die Mikroelektrode eines elektrochemischen Rastermikroskops in sehr geringem Abstand über die Chipoberfläche, wobei negativ geladene Eisenyanid-Komplexe

dem Elektrolyten zugegeben werden. Mit diesen Ionen kann ein Redoxstrom zwischen Mikroelektrode und Chipoberfläche aufrechterhalten werden, dessen Höhe von der Zahl der ebenfalls negativen Phosphatgruppen des DNA-Rückgrates abhängt. Aufgrund der höheren Anzahl von Phosphatgruppen bei der doppelsträngigen DNA kann letztere über eine Stromabnahme leicht detektiert werden. DK

Benzol: Ausnahme, nicht Regel

☛ Als ein grundlegendes Kriterium für Hückel-Aromatizität in ringförmigen Kohlenwasserstoffen (CH)_n mit (4n+2) π-Elektronen gilt das Vorliegen von identischen C-C-Bindungslängen wie in Benzol. Mit Ausnahme des [10]Annulens, das auf Grund von Ringspannung als nicht-planar angesehen wird, gilt dies seit über 40 Jahren auch für die höheren [4n+2]Annulene als Regel, die durch vielfältige Experimente scheinbar bestätigt wurde. Durch quantenchemisch berechnete ¹H-NMR-Verschiebungen, die als hochsensible Sonde für die korrekte Beschreibung von Strukturparametern herangezogen werden, konnten Wannere et al. [*Angew. Chem.* 2004, 116, im Druck] nun aber zeigen, dass [14]Annulene, [18]Annulene und [22]Annulene zwar aromatisch sind, aber deutlich alternierende C-C-Bindungslängen aufweisen. MH

Aminoglycosid-Mikroarrays gegen bakterielle Resistenz

☛ Bakterielle Resistenzen setzen die therapeutische Wirksamkeit von Aminoglycosid-Breitbandantibiotika herab. Hochdurchsatz-Methoden zur Identifizierung von Verbindungen, die schwach an Resistenzproteine und stark an therapeutische Targets binden, helfen, die Entwicklung besserer Antibiotika zu beschleunigen. Seeberger et al. [*Angew. Chem.* 2004, 116, 1618] beschreiben nun Aminoglycosid-Mikroarrays zur Untersuchung der Bindung von Aminoglycosiden an Resistenzproteine. Hybridisierung von zwei Aminoglycosid-Acetyltransferasen, die Antibiotika-Resistenz verursachen,

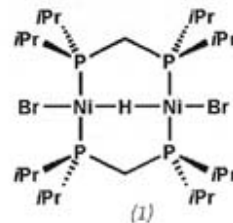
2'-Acetyltransferase (AAC(2')) aus *Mycobacterium tuberculosis* und 6'-Acetyltransferase (AAC(6')) aus *Salmonella enterica* mit entsprechenden Arrays führte zu Wechselwirkungen der immobilisierten Aminoglycoside sowohl mit AAC(2') als auch mit AAC(6'). Picomolare Mengen der Aminoglycoside auf den Oberflächen reichten für eine Bindung aus. Das Signal für Mannose als Negativkontrolle war signifikant schwächer als die Signale der übrigen getesteten Substanzen, was auf spezifische Wechselwirkungen hindeutet. JS, JU

Platonische Goldkörper

☛ Winzige Goldkristalle von etwa 100 bis 300 nm Durchmesser kristallisieren nach einer Methode von Yang et al. in Form von vier der fünf platonischen Körper aus [*Angew. Chem.* 2004, 116, 3759]. Beim reduktiven Verfahren in Gegenwart eines polymeren Stabilisators entscheidet dessen relative Konzentration, ob Tetraeder, Oktaeder oder Ikosaeder entstehen. Für die Herstellung von Goldwürfeln empfahl sich die Dotierung mit Silberionen. AT

Erste lineare M-H-M-Brücke

☛ Seit 1970 wurde mehrfach über zweikernige Übergangsmetallhydridkomplexe berichtet, die laut Röntgenbeugungsdaten eine lineare M-H-M-Anordnung aufweisen sollen – was in allen

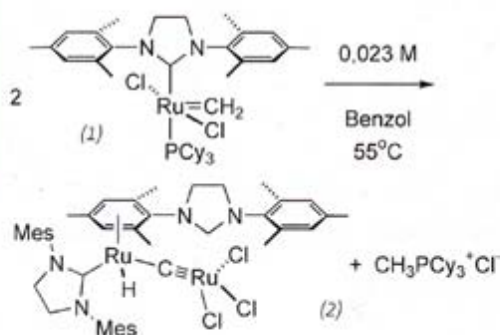


Fällen jedoch in jüngerer Zeit durch Neutronenbeugung widerlegt wurde. Im Kristall wich die Anordnung stets von der Linearität ab, mit Werten um 20° bis 60°. Mit (1) stellten Vicić, Schultz et al. die erste Verbindung her, deren lineare Struktur die Neutronenbeugung nun bestätigte [*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8132]. Der gemischtvalente Ni-Komplex

(1) wurde durch Reduktion von $[(\text{dippm})\text{NiBr}_2]$ (dippm = bis(diisopropylphosphino)methan) mit Adamantylzinkbromid als dunkelgrüner, paramagnetischer und hochreaktiver Feststoff erhalten und zeigt im Kristall einen Ni-H-Ni-Winkel von $177,9(10)^\circ$ und einen Ni-Ni-Abstand von $320,5(5)$ pm. HB

Das langsame Sterben der Olefinmetathese-Katalysatoren

Wohl keine Reaktion hat in den vergangenen Jahren ein ähnlich fulminantes Comeback gefeiert wie die Olefinmetathese. Der Grund dafür ist in der Entwicklung hocheffizienter Katalysatoren auf Rutheniumbasis zu suchen. Unklar war allerdings, warum die Katalysatoraktivität mit zunehmender Reaktionszeit generell abnimmt. Grubbs



et al. gelang nun erstmals die Isolierung und Identifizierung von Zersetzungsprodukten unter typischen Metathesebedingungen [*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 7414]. Es bilden sich ein zweikerniger Hydrido-Rutheniumkomplex (z. B. (1) \rightarrow (2)) und ein Phosphoniumsalz, was vermutlich durch Abdissozieren des Phosphinliganden im Katalysator initiiert wird. Der Hydridokomplex kann die Isomerisierung von Olefinen katalysieren, eine Konkurrenzreaktion bei vielen Olefinmetathesen. UW

Durch Isotopenaustausch zu Kristallmodifikationen

Isotopenaustausch ändert spektroskopische und kinetische Eigenschaften von Molekülen und generiert somit Informationen über Struktur und Reaktivität. Harbison et al. zeigten jetzt, dass die Molekülstruktur im Kristall ebenfalls signifikant Isotopeneinflüssen unterliegen kann [*J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8392]. Festkörper-NMR-Untersuchungen an den strukturell bereits charakterisierten Isotopomeren $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{-O-X-NC}_6\text{H}_4(4\text{-Me})$ ((1), (2); X = H, D) belegen, dass triklines (1) und monoklines (2) unverändert über einen größeren Temperaturbereich nebeneinander vorliegen. Eine Umwandlung lässt sich selbst durch Impfen mit Kristallen des jeweils anderen Polymorphs nicht herbeiführen. Alle Untersuchungen bestätigen: Die thermodynamische Stabilität der kristallinen Modifikationen hängt vom Ersatz H gegen D ab. HB

Photonen im Stapel

Photonische Kristalle zeichnen sich durch eine räumlich periodische Variation des Brechungsindex auf der Skala der Lichtwellenlänge aus. Diese Modulation führt dazu, dass sich Licht bestimmter Wellenlängen nicht im Kristall fortpflanzen kann. Damit eignen sich solche Materialien zur Kontrolle der Lichtemissionen und zur Lichtleitung. Die Fabrikation photonischer Kristalle hinreichender Qualität mit integrierten optisch aktiven Zentren ist immer noch schwierig. Ogawa et al. [*Science* 2004, 305, 227] konnten nun einen 3D-photonischen Kristall mit einer Struktur, die an einen Holzstapel erinnert, herstellen. Weiterhin integrierten sie eine lichtemittierende Schicht und künstliche Defektstellen in den Kristall. Die Lichtemission war nur an den Defektstellen zu beobachten, in den anderen Bereichen wurde sie durch den Kristall unterdrückt. JS

Hochauflösung dank individueller Elektronenspins

Die maximale Bildauflösung von tomographischen Methoden mit Elektronen- oder Kernspinresonanz liegt derzeit im Bereich von Mikrometern. Das Hauptproblem bei der Entwicklung echter mikroskopischer Magnetresonanzen liegt in der unzureichenden Empfindlichkeit herkömmlicher Induktionsdetektoren, welche Signale von mindestens 10^7 Elektronenspins bzw. 10^{12} Kernspins benötigen. Rugar et al. berichten über einen neuartigen kraftmikroskopischen Detektor mit ferromagnetischer Spitze (SmCo-Legierung) [*Nature* 2004, 430, 329], der prinzipiell in der Lage ist, bereits das Signal eines einzigen Elektronenspins zu erfassen: einzelne ungepaarte Spins in den e-Zentren von γ -bestrahltem SiO_2 wurden mit einer spatialen Auflösung von 25 nm abgebildet. SLMS

Käfige aus Wasser

Gleich zwei Arbeiten [*Science* 2004, 304, 1134 und 1137] beschäftigen sich mit protonierten Wasserclustern $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 4\text{--}27$) in der Gasphase, Modellsystemen für hydratisierte Protonen in wässrigen Säuren. Fast alle der größeren Cluster ($n = 10\text{--}20$ sowie $23\text{--}27$) zeichnen sich im IR-Spektrum durch charakteristische OH-Streckschwingungen von sowohl zwei- als auch dreifach wasserstoffverbrückten Molekülen aus. Der besonders stabile „magische“ Cluster mit $n = 21$ sowie der Cluster mit $n = 22$ scheinen keinerlei zweifach koordinierte H_2O -Moleküle zu enthalten, was auf eine hochsymmetrische Struktur (dodekaedrischer Käfig mit eingeschlossenem Wassermolekül?) hinweist. Unklar bleiben die Struktur des Clusters mit $n = 22$, die Bindungsorte der Protonen sowie die Rolle von Strukturisomeren. SLMS

Mit uns stimmt die Chemie...

- ✓ engagierte Betreuungsleistungen, Klasse Produkte und Dienstleistungen bei rundum fairen Preisen.
- ✓ Applikation - Kundendienst - Schulungen - Verkaufsberatung.
- ✓ 19 Wissenschaftler und Ingenieure sind immer für Sie da.
- ✓ spezialisiert - fokussiert - leistungsstark.

www.axelsemrau.de



Vertrauen Sie unserer
Betreuungsleistung!

INSTRUMENTE
AUTOMATISIERUNG
INNOVATIVE SYSTEMLÖSUNGEN
AXEL SEMRAU GMBH & Co. KG



Stefansbocke 47
45549 Sprockhövel
Tel.: 02339 1209 0
Fax: 02339 6030
eMail: info@axelsemrau.de