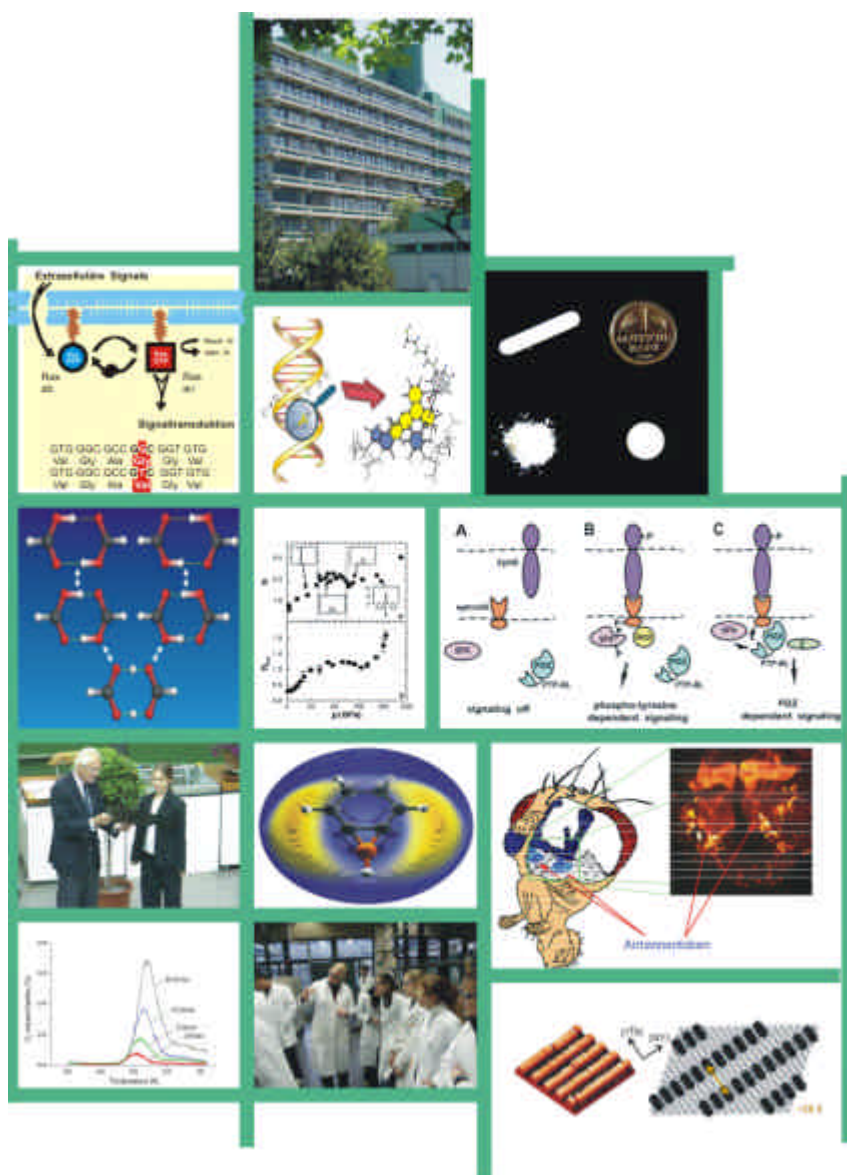


Fakultät für Chemie Ruhr-Universität Bochum

Forschung 2002

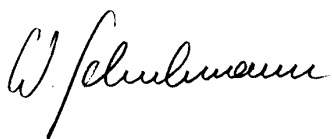


Research 2002

Faculty of Chemistry Ruhr-Universität Bochum

Dieser Jahresbericht soll einen kurzen Eindruck über die Vielfältigkeit der Forschung in der Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum vermitteln. Wenn Sie zu den einzelnen Themen weitere Informationen wünschen, können Sie unter den angegebenen Adressen der Homepages der Arbeitsgruppen oder über die Homepage der Fakultät (www.ruhr-uni-bochum.de/chemie) vertiefte Einblicke erhalten. Sicher sind die Leiter der Arbeitsgruppen auch jederzeit bereit, telephonisch oder während eines Besuches über ihre Forschungsergebnisse mit Ihnen zu diskutieren.

Bochum, den 01.05.2003

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'W. Schuhmann', written in a cursive style.

(Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann; Fakultätsbeauftragter für Öffentlichkeitsarbeit)

Beispiele aus der Forschung

Lehrstuhl für Anorganische Chemie 1

Prof. Dr. Matthias Driß (Cluster- und Koordinationschemie)4

Prof. Dr. Matthias Epple (Festkörperchemie)5

Lehrstuhl für Anorganische Chemie 2

Prof. Dr. Roland Fischer (Organometallics & Materials)6

Lehrstuhl für Organische Chemie 1

Prof. Dr. Günter von Kiedrowski7

Lehrstuhl für Organische Chemie 2

Prof. Dr. Wolfram Sander8

Dr. Holger Bettinger9

Prof. Dr. Gerald Dyker (Organische/Metallorganische Chemie)10

Prof. Dr. Dieter Hasselmann (Radikalchemie)11

Lehrstuhl für Physikalische Chemie 1

Prof. Dr. Christof Wöll12

Dr. Uwe Burghaus13

Dr. Gregor Witte14

Prof. (em.) Dr. Friedrich Stuhl (Laser & Luftchemie)15

Lehrstuhl für Physikalische Chemie 2

Prof. Dr. Martina Havenith (Hochauflösende Laserspektroskopie)16

Prof. (em.) Dr. Albert Würflinger (Hochdruckuntersuchungen)17

Prof. (em.) Dr. Gerhard Schneider18

Lehrstuhl für Analytische Chemie

Prof. Dr. William Sheldrick (Analytik & Strukturchemie)19

Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann (Elektroanalytik & Sensorik)20

Dr. Dirk Wolters21

Lehrstuhl für Theoretische Chemie

Prof. Dr. Dominik Marx (Ab-initio Simulationen)22

Dr. Nikos L. Doltsinis23

Dr. Prof. Dr. Volker Staemmler (Quantenchemie)24

Dr. Karin Fink25

Prof. (em.) Dr. Werner Kutzelnigg26

Lehrstuhl für Technische Chemie

Prof. Dr. Martin Muhler (Heterogene Redoxkatalyse)27

PD Dr. Kai-Olaf Hinrichsen28

Prof. Dr. Wolfgang Grünert (Struktur/Reaktivität heterogener Katalysatoren)29

Lehrstuhl für Biochemie 1

Prof. Dr. Michael Hollmann (Rezeptorbiochemie)30

Prof. Dr. Bernd-Joachim Benecke (Genregulation)31

Lehrstuhl für Biochemie 2

Prof. Dr. Rolf Heumann (Molekulare Neurobiochemie)32

Dr. Kai Sven Erdmann33

PD Dr. Irmgard Dietzel-Meyer (Elektrochemie neuraler Zellen)34

Prof. Dr. Bernhard Hovemann (Molekulare Zellbiochemie)35

PD Dr. Klemens Störtkuhl36

Veröffentlichungen und Promotionenab 37

Matthias Driess

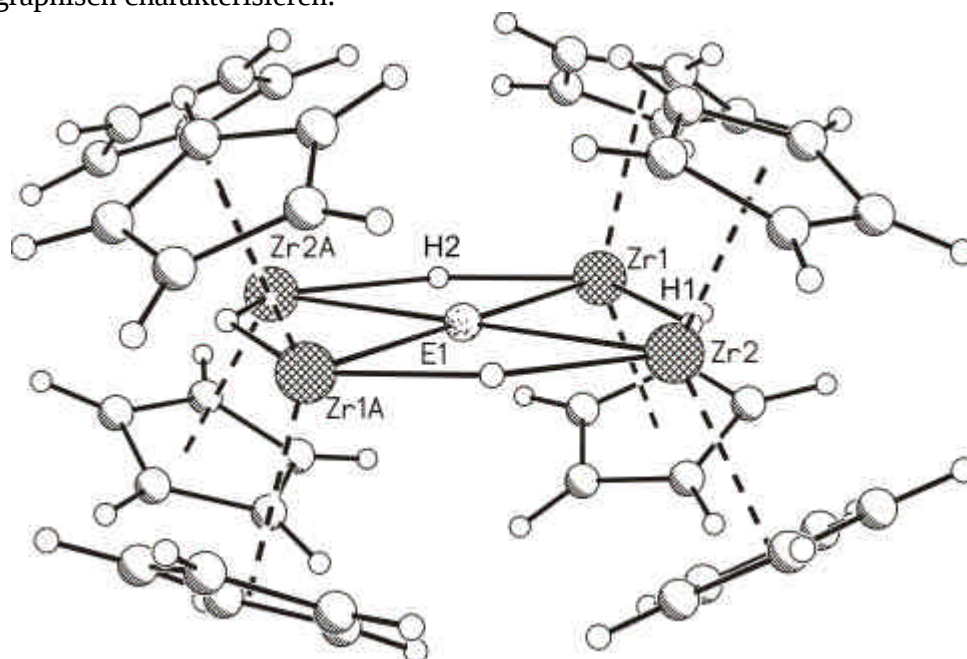
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I: Cluster- und Koordinationschemie

Ruhr-Universität Bochum, 44801 Bochum

E-mail: matthias.driess@rub.de; <http://www.rub.de/ac1>

M. Driess, H. Ackermann, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 450-453. As[P(NMe₂)₃]²⁺ as Simultaneous As(I) and P(I) Source: Synthesis and Density Function Calculation of Planar Tetracoordinate Arsonium and Phosphonium Ions

Die fulminante Erkenntnis von van't Hoff und LeBel vor ca. 130 Jahren, dass koordinativ gesättigte Kohlenstoffatome in Methanderivaten (CR₄) tetraedrisch koordiniert sind, markiert einen Meilenstein in der Stereochemie und implizierte seither die Existenz von rechts- und linkshändigen Molekülen in der Natur (Chiralität). Kürzlich wurde erstmals gezeigt, dass auch stabile Methanderivate mit planar tetrakoordinierten Kohlenstoffatomen zugänglich sind. Diese auch als „anti-van't Hoff-Le Bel“ Verbindungen bezeichneten Systeme schienen allerdings für isovalenzelektronische Verbindungen des Typs ER₄ mit schweren Hauptgruppenelementen E (z.B. E = Si, Al, P⁺ etc.) weit schwieriger erreichbar. Wir konnten nun zeigen, dass der metallorganische Substituent R = Cp₂Zr(H) (Cp = C₅H₅) für schwere Hauptgruppenelemente E in Verbindungen des Typs ER₄ tatsächlich der Ligand der Wahl ist, um bevorzugt eine „anti-van't Hoff-LeBel“ Konfiguration zu erhalten. Im konkreten Fall konnten wir erstmals ein planar-koordiniertes Arsoniumion AsR₄⁺ synthetisieren und auch kristallographisch charakterisieren.



The astonishing insight of van't Hoff and LeBel ca. 130 years ago that coordinatively saturated carbon atoms in methane derivatives (CR₄) are tetrahedral coordinated marks one of the milestones in stereochemistry and implied the existence of right- and left-handed molecules in nature (chirality). Recently, it has been shown for the first time that stable methane derivatives with planar tetracoordinated C-atoms are also accessible. These systems, named as “anti-van't Hoff-LeBel” compounds, appeared even more difficult to reach for isoelectronic compounds of the type ER₄ with heavier main-group elements E (e.g., E = Si, Al, P⁺ etc.). We have now shown that the organometallic substituent R = Cp₂Zr(H) (Cp = C₅H₅) is indeed a ligand of choice for heavy main-group elements in compounds of the type ER₄ to favor a “anti-van't Hoff-LeBel” configuration. In the present case we synthesized and structurally characterized for the first time a planar tetracoordinated arsonium ion AsR₄⁺.

Matthias Eppler

Anorganische Chemie – Festkörperchemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

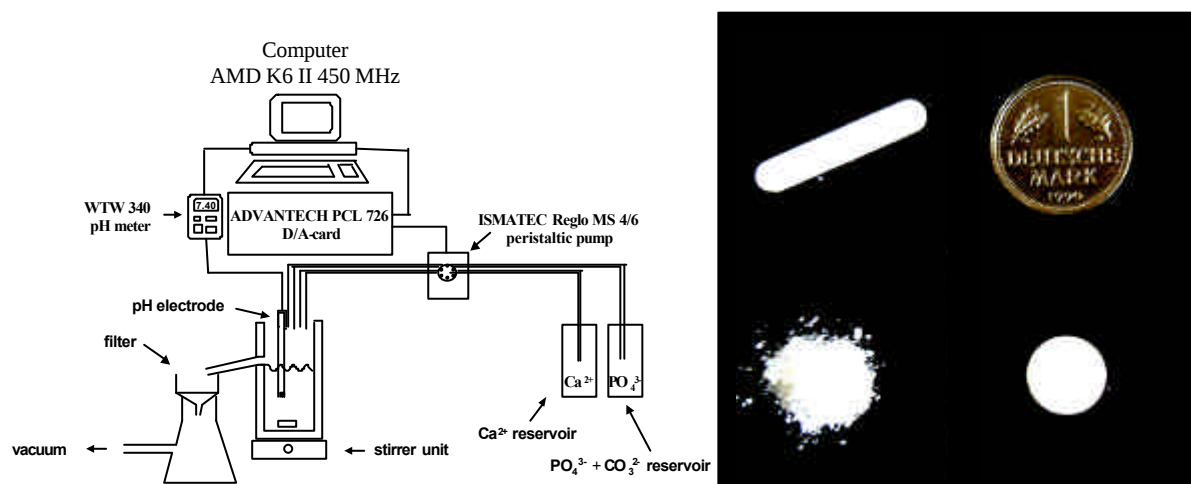
Tel.: ++49-(0)234-3224151; FAX: ++49-(0)234-3214558

email: Matthias.eppler@ruhr-uni-bochum.de

<http://www.ruhr-uni-bochum.de/solidstatechem>

D. Tadic, F. Peters, M. Eppler, *Biomaterials* **23** (2002) 2553–2559. Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites.

Die Synthese von biokompatiblen und biodegradierbaren Werkstoffen, die als Knochenersatzmittel in der klinischen Chirurgie dienen können, wird weltweit mit grosser Intensität verfolgt. Es wurde ein spezielles Fällungsverfahren zur Herstellung von Knochenmineral-analogenem Carbonatapatit entwickelt, das die kontinuierliche Synthese dieses Materials in unbegrenzter Menge bei gleichbleibender Qualität erlaubt. Der Carbonat-Gehalt im Festkörper kann über das Mischungsverhältnis von Phosphat zu Carbonat in den Fällungslösungen eingestellt werden. Alle wesentlichen Reaktionsparameter (Temperatur, pH, Rührgeschwindigkeit, Lösungszusammensetzung und Übersättigung) werden kontrolliert und registriert. Über die Einstellung dieser Parameter lässt sich ein nichtstöchiometrischer Hydroxylapatit mit definierter Kristallinität (von amorph über nanokristallin zu kristallin), Morphologie und Carbonatgehalt reproduzierbar herstellen. Die gute Löslichkeit unter den Bedingungen der osteoklastären Resorption konnte *in vitro* bei konstantem pH (4.4) gezeigt werden. Das zunächst erhaltene Pulver kann zu Zentimeter-grossen Objekten verarbeitet werden, die eine hohe mechanische Stabilität mit einer guten Biodegradierbarkeit vereinen.



There is an ongoing research on biocompatible and biodegradable bone substitution materials for clinical surgery. Bone-mineral-like carbonated hydroxyapatite was prepared by rapid mixing of aqueous solutions of a continuous computer-controlled reactor. The variation of the carbonate content in the solid product is possible by adjustment of the ration of phosphate to carbonate in the initial solution. The principal reaction parameters (temperature, pH, stirrer speed, solution composition and supersaturation) are controlled and monitored. By controlling these processing parameters, a non-stoichiometric hydroxyapatite with fine-tuned crystallinity (from amorphous over nanocrystalline to crystalline), morphology, and carbonate content can be reproducibly prepared. The higher solubility under the conditions of osteoclastic resorption was tested *in vitro* at constant pH (4.4). This material can be processed into solid bodies that can serve as bone substitution implants that are both mechanically stable and biodegradable.

Roland A. Fischer

Anorganische Chemie II – *Organometallics & Materials*;

Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

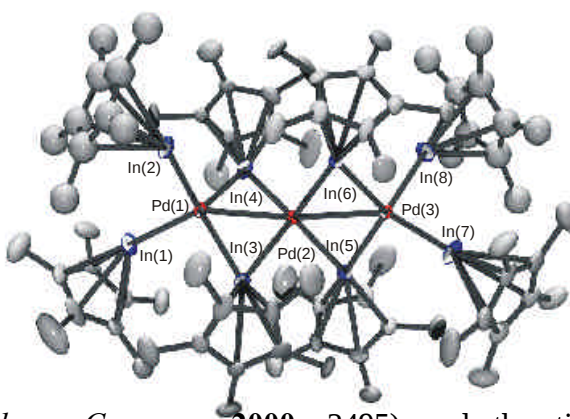
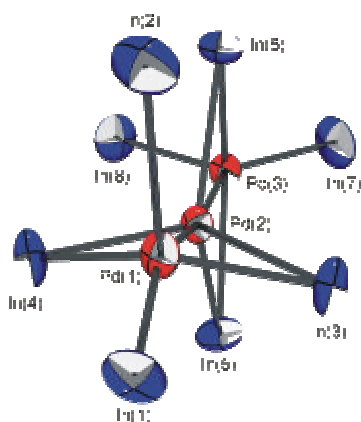
Tel.: ++49-(0)234-3224174; FAX: ++49-(0)234-3214174

E-mail: rfischer@aci.ruhr-uni-bochum.de

<http://www.ruhr-uni-bochum.de/aci2>

T. Steinke[‡], C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Angew. Chem.*, **114** (2002) 4955-4957.
[Pd₃(InCp*)₄(μ₂-InCp*)₄]: drei linear angeordnete Palladium-Atome in einer fluktuierenden Verpackung aus acht [Cp*In]-Liganden

Der Komplex [Pt₂(GaCp*)₂(μ₂-GaCp*)₃] (*Chem. Commun.* **2000**, 2495) und die aus [(tmeda)Pd(CH₃)₂] mit [Cp*In] im Überschuß quantitativ zugängliche Titelverbindung [Pd₃(InCp*)₄(μ₂-InCp*)₄] stellen die ersten Vertreter einer neuen Reihe homoleptischer Übergangsmetall/Gruppe-13 Metall-Komplexe [M_a(ER)_b] (b > a > 1) dar, für die keine klassischen Strukturanaloga existieren. Die Reduktion von Pd(II) zu Pd(0) wird von einer Methylgruppenübertragung auf das In(I)-Zentrum, also einer Oxidation zu dem In(III)-Nebenprodukt [Cp*In(CH₃)₂] begleitet. Die Molekülstruktur entspricht drei kantenverknüpften PdIn₄-Tetraedern. Unter UV-Bestrahlung wird die Cp*-Verpackung in Form von Decamethylfulvalen abgespalten und in Gegenwart von stabilisierenden Liganden wie N(Oct)₄Br und Hexadecylamin bilden sich kleine Nanopartikel deren Zusammensetzung derzeit untersucht wird. Die Titelverbindung kann somit als embryonale intermetallische Phase eingepackt in eine „Frischhaltefolie“ aus Cp*-Liganden betrachtet werden.



The complex [Pt₂(GaCp*)₂(μ₂-GaCp*)₃] (*Chem. Commun.* **2000**, 2495) and the title compound [Pd₃(InCp*)₄(μ₂-InCp*)₄] are the first examples for a novel series of homoleptic transition metal/group-13 metal compounds [M_a(ER)_b] (b > a > 1), which has no classical structure analogs. The complex Pd₃In₈ is accessible via the reaction of [(tmeda)Pd(CH₃)₂] with excess of [Cp*In]. The reduction of Pd(II) to Pd(0) is accompanied by a methyl group transfer to the In(I) center, i.e. an oxidation giving the In(III) side product [Cp*In(CH₃)₂]. The molecular structure consists of three edge bridging PdIn₄ tetrahedrons. The photolysis of a solution of this complex results in a selective cleavage of the Cp* shell under formation of decamethylfulvalene. In the presence of stabilizing ligands like N(Oct)₄Br and hexadecylamine small colloids are formed, which are currently investigated. The title compound can be regarded as a embryonic intermetallic phase wrapped into a hydrocarbon shell.

[‡] gefördert durch den Promotions-Preis der Wolfgang Seel Stiftung

Günter von Kiedrowski

Lehrstuhl für Bioorganische Chemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3223218; FAX: ++49-(0)234-3214355

email: Kiedro@ernie.orch.ruhr-uni-bochum.de

L.-H. Eckardt, K. Naumann, W.-M. Pankau, M. Rein, M. Schweitzer, N. Windhab, G. von Kiedrowski, *Nature* **420** (2002) 286. Chemical copying of connectivity.

Unser Ziel ist der Selbstaufbau von Nanokonstrukten mit definierter und vorhersagbarer 3D-Geometrie. Konstrukte dieses Typs werden als implementierbare Prototypen sog. „Nanobots“ gesehen [P. Ball in *New Scientist* 15.03.2003, p.50ff.]. Für den Selbstaufbau verwenden wir synthetische 3-Arm-Bausteine, deren Arme aus unterschiedlichen DNA-Sequenzen bestehen. Wir konnten im letzten Jahr zeigen, dass die Konnektivitätsinformation in diesen Bausteinen durch chemische Verfahren kopiert werden kann.



We aim at the self-assembly of nanoconstructs with defined and predictable 3D-geometry. Such constructs have been viewed as implementable prototypes of “nanobots” [P. Ball in *New Scientist* 15.03.2003, p.50ff.]. The self-assembly is based on synthetic 3-armed building blocks carrying different DNA-sequences. Last year, we have been able to show that the connectivity information of such building blocks can be copied by chemical means.

Wolfram Sander

Lehrstuhl für Organische Chemie II; Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

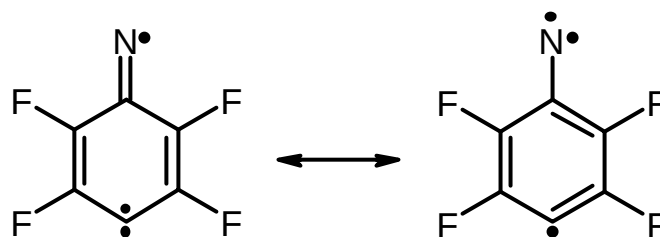
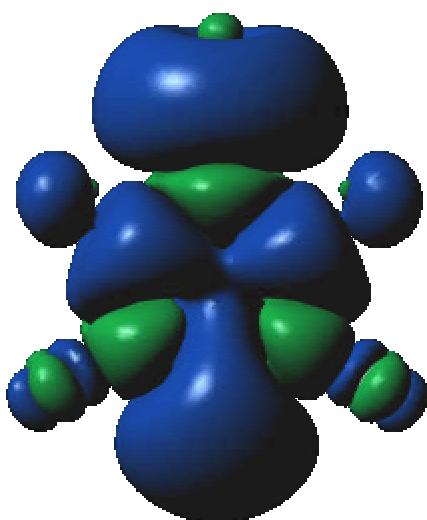
Tel.: ++49-(0)234-3224593; FAX: ++49-(0)234-3214353

email: wolfram.sander@ruhr-uni-bochum.de; <http://www.ruhr-uni-bochum.de/aksander>

H. H. Wenk, W. Sander, *Angew. Chem.* **114** (2002) 3873 – 3876. 2,3,5,6-Tetrafluor-phenylnitren-4-yl: Ein Nitrenradikal mit Quartett-Grundzustand

Die Synthese von organischen High-Spin-Molekülen ist von grundsätzlicher Bedeutung für das Verständnis der Wechselwirkung ungepaarter Elektronen. Ziel dieser Arbeiten ist es, kleine Moleküle in einem möglichst hohen Spinzustand zu synthetisieren und zu charakterisieren. Einen Schritt weitergekommen sind wir mit der Synthese eines Moleküls, das sowohl ein Nitren als auch ein Phenylradikal ist und mit drei ungepaarten Elektronen in einem Quartett-Grundzustand vorliegt. Mögliche Anwendungen für solche Moleküle könnte bei der Entwicklung organischer Magnete liegen.

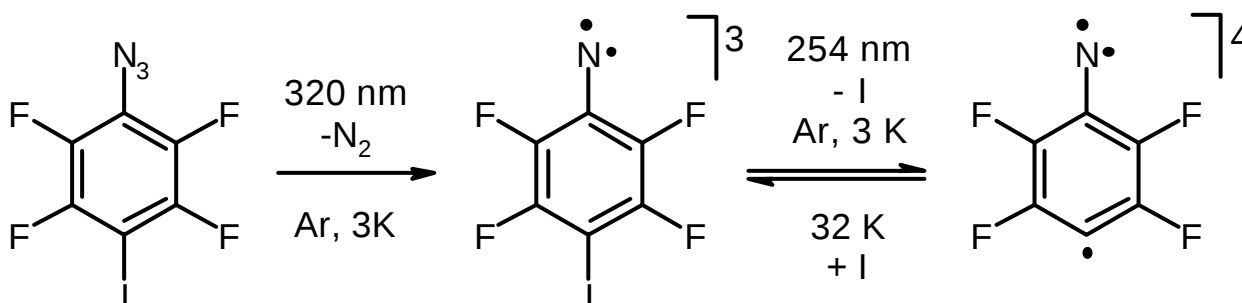
The Synthesis of organic high spin molecules is of fundamental interest to understand the interaction of unpaired electrons. The goal of this work is the synthesis and characterization of small molecules with a high spin state. One step towards this goal was the synthesis of a molecule that resembles both a nitrene and a phenyl radical. With three unpaired electrons this molecule has a quartet ground state. A future applications of these type of molecules might be the development of organic magnetic material.



Spin density distribution in the nitrene radical

Top: Resonance structures

Left: Spin density surface



Synthesis of the nitrene radical in a low temperature matrix.

Holger F. Bettinger

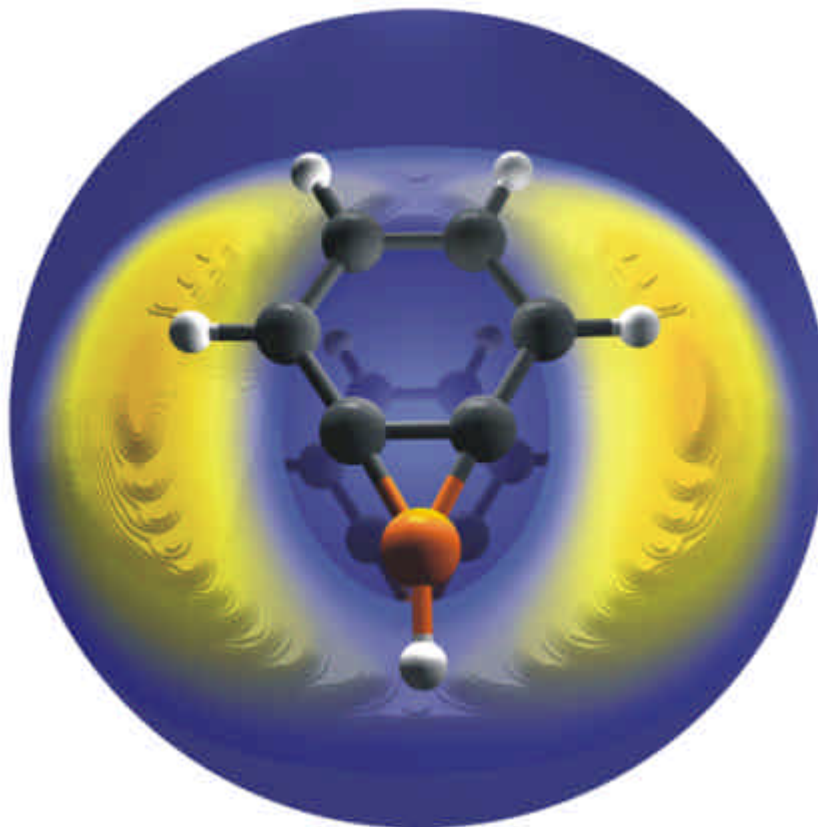
Lehrstuhl für Organische Chemie II; Ruhr-Universität Bochum; 44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3224529; FAX: ++49-(0)234-3214353

e-mail: Holger.Bettinger@ruhr-uni-bochum.de

R. I. Kaiser, H. F. Bettinger, Gas-Phase Detection of the Elusive Benzoborirene Molecule, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2456-2458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 2350-2352.

Durch Kombination von Experimenten mit gekreuzten Molekularstrahlen und *ab initio* Rechnungen fanden wir, dass die Reaktion von Benzol mit Boratom zur Bildung von Benzoboriren und Wasserstoffatom führt. Wir untersuchen gegenwärtig den Mechanismus dieser Reaktion mit Hilfe von computerchemischen Methoden. Darüber hinaus arbeiten wir daran, Phenylborylen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-B}$) in Inertgasmatrixen zu isolieren. Durch intramolekulare Insertion des B in die α -ständige CH-Bindung könnte das Benzoboriren aus dem Phenylborylen zugänglich sein.



By combining crossed beam experiments with high-level *ab initio* computations, the reaction of benzene and boron atom was found to result in benzoborirene and hydrogen atom. Present research concentrates on the elucidation of the mechanism of this reaction by means of quantum chemical techniques. In addition, work aiming at the isolation of phenylborylene ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-B}$) in inert gas matrices is currently undertaken. By an intramolecular insertion of B into an *ortho*-CH bond, benzoborirene might be accessible from phenylborylene.

Gerald Dyker

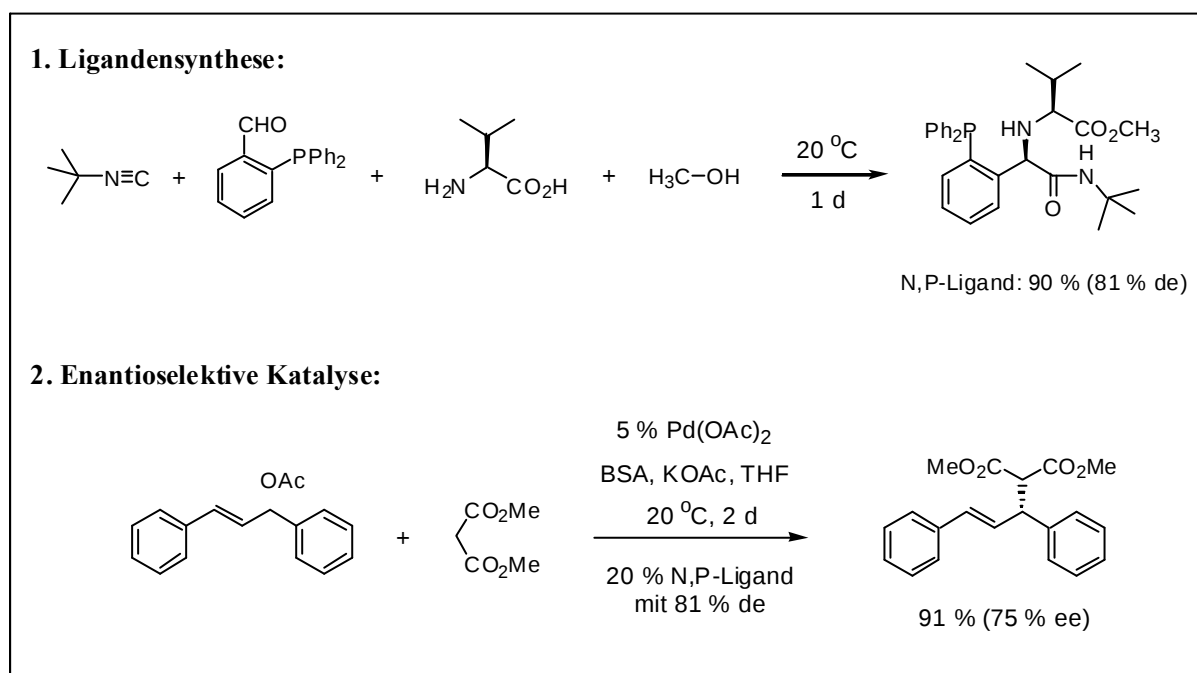
Organische/Metallorganische Chemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3224551; FAX: ++49-(0)234-3214353

email: Gerald.Dyker@ruhr-uni-bochum.de

G. Dyker, K. Breitenstein and G. Henkel: **Synthesis of novel chiral ligands from amino acids by the Ugi reaction** *Tetrahedron: Asymmetry* **13** (2002) 1929-1936.

In Metalloenzymen, die wegen ihrer Reaktivität und ihrer Selektivität als Katalysatoren faszinieren, sind Koordinationsstellen für Metalle an ein Peptid-Rückgrad gebunden, dessen chirale Information letztlich auf den eingebundenen Aminosäuren beruht. Von daher liegt die Idee nahe, auch kurzkettige, koordinationsfähige Peptide als chirale Liganden in der Übergangsmetall-Katalyse einzusetzen. Mit Hilfe der 4-Komponenten-Ugi-Reaktion ist uns der rationelle Aufbau von multifunktionalisierten Molekülen gelungen, die an Peptide erinnern und Phosphine oder Pyridine als künstliche prosthetische Gruppen aufweisen. Die Tauglichkeitsprüfung dieses neuen Ligandentyps gelang am Beispiel der Palladium-katalysierten allylischen Substitution (s. u.).



Metalloenzymes are fascinating catalysts because of their unique reactivity as well as selectivity. The metal ions as centers of the reactivity are bound to coordination sites at the peptide backbone, whose chirality finally derives from the incorporated amino acids. We succeeded in the synthesis of multifunctionalized molecules in a single preparative step, making use of a remarkable domino process, the so-called Ugi-four-component-reaction. This new type of chiral ligand reminds of short peptides with a phosphine or a pyridine as artificial prosthetic group and proved its utility in the palladium-catalyzed allylic substitution (see above).

Dieter Hasselmann

Radikalchemie, Organische Chemie II; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

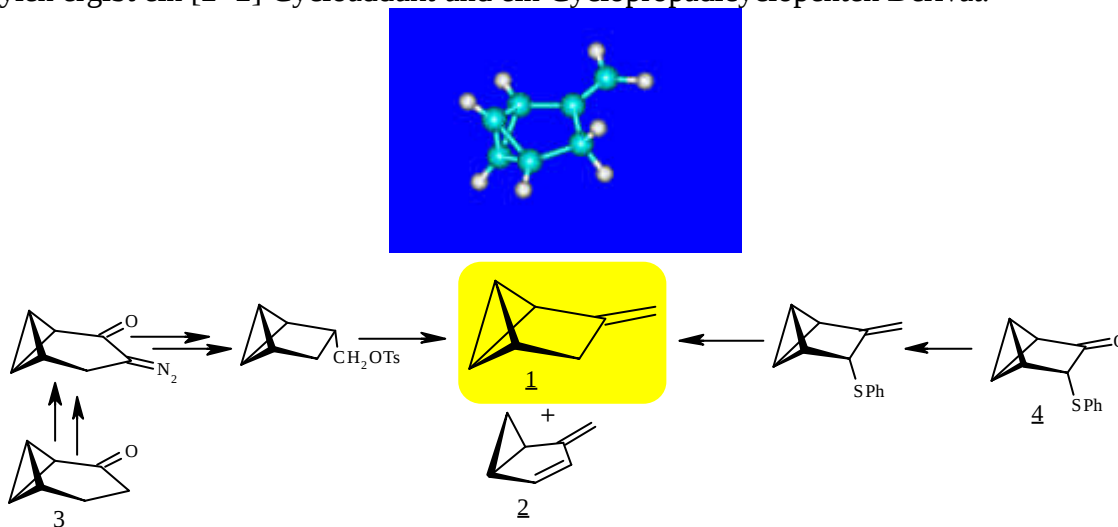
Tel.: ++49-(0)234-3224437; FAX: ++49-(0)234-3214109

email: hasselmann@orch.ruhr-uni-bochum.de

<http://www.ruhr-uni-bochum.de/chemie/>

D. Hasselmann, K. Loosen, T. Fischer, U. Kunz, and M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 1374 –1379. *3-Methylenetricyco[3.1.0.0^{2,6}]hexane, a Tricyclic Isomer of Toluene: Synthesis and Addition onto Tetracyanoethylene*

Im Vordergrund unserer Arbeiten stehen Untersuchungen zur *Synthese gespannter Kohlenstoff-Verbindungen* und zu den *Mechanismen ihrer thermisch induzierten Reorganisationsprozesse*. Detaillierte Kenntnis von thermischen Isomerisierungen gespannter Kohlenwasserstoffen liefert Informationen über die Stärke chemischer Bindungen, die Größe von Spannungsenergien und die Regeln, die Bindungsreorganisationen bestimmen. Gegenstand früherer Studien von uns waren gespannte Methylenbicycloalkene und *endo,endo*-überbrückte Bicyclo[1.1.0]butane. Die Anwesenheit beider Strukturelemente in einem Molekül führt zu einer speziellen Situation, insbesondere, wenn beide Substrukturen zueinander in Konjugation stehen. Jetzt gelang es erstmals, die hochgespannte Titelverbindung **1**, ein tricyclisches Isomer von Toluol, auf zwei Wegen zu synthetisieren. Eine mehrstufige Ringkontraktionsroute führte ausgehend vom tricyclischen Keton **3** zum Zielmolekül **1** und zum Homofulven **2**. Alternativ konnte **1** und weitere Kohlenwasserstoffe in einer Zweischnittsequenz aus dem Phenylsulfanylketon **4** erhalten werden. Umsetzung von **1** mit Tetracyanethylen ergibt ein [2+2] Cycloaddukt und ein Cyclopropadicyclopenten-Derivat.



Placed in the forefront of our research are investigations on the *syntheses of strained carbon compounds* and the *mechanisms of their thermally induced reorganizations*. Detailed knowledge of thermal isomerisations of strained hydrocarbons provides information about the strength of chemical bonds, the magnitude of strain energies, and the rules governing bond reorganizations. Our previous studies have been focused on strained methylenebicycloalkenes and *endo,endo*-bridged bicyclo[1.1.0]butanes. The presence of both structural elements within a molecule results in a special situation, particularly if these subunits are in conjugation with each other. Now we report for the first time on the synthesis by two ways of the highly strained title compound **1**, a tricyclic isomer of toluene. A multistep ring-contraction route starting from tricyclic ketone **3** resulted in a mixture of the title compound **1** and the homofulvene **2**. In a second synthesis, **1** and additional hydrocarbons was obtained from the phenylsulfanyl substituted ketone **4** in a two-step sequence. Treatment of **1** with tetracyanoethylene gave rise to a [2+2] cycloadduct and a cyclopropadicyclopentene derivative.

Christof Wöll

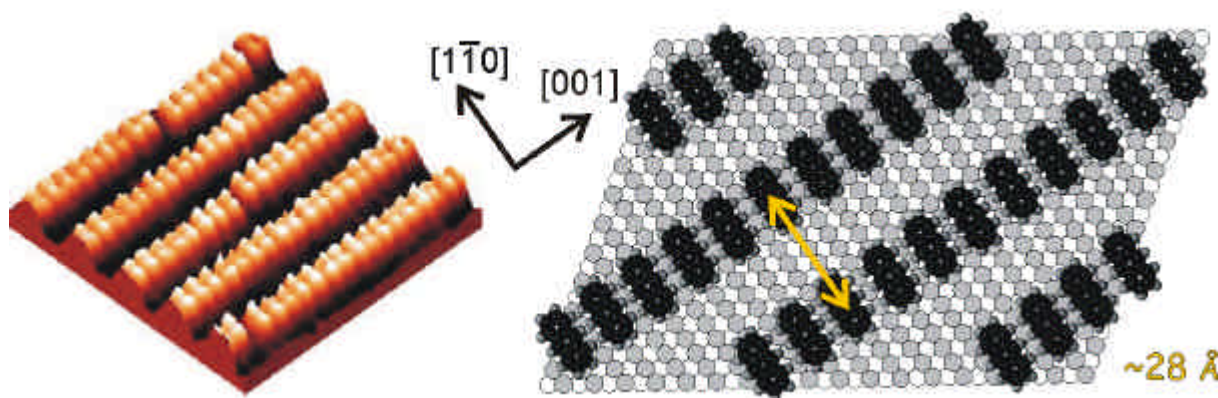
Lehrstuhl für Physikalische Chemie 1, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3225529; FAX: ++49-(0)234-3214182

email: woell@pc.ruhr-uni-bochum.de; Internet: <http://www.pc.ruhr-uni-bochum.de>

S. Lukas, G. Witte, and Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 028301-1. Novel mechanism for molecular self-assembly on metal substrates: Unidirectional rows of pentacene on Cu(110) produced by a substrate-mediated repulsion.

The formation of one-dimensional, unidirectional nanoscopic molecular structures by self-assembly on metal substrates with a long range ordering up to several hundred nanometers has been achieved by a novel mechanism, an oscillatory modulation of the adsorption energy due to an adsorption-induced modification of the substrate. For the case of pentacene ($C_{22}H_{14}$) adsorbed on Cu(110) annealing at 400 K produces a regular pattern of molecular wires one molecule wide and a wire-to-wire distance of 28 ± 2 Å. Similar results were obtained for the somewhat shorter molecule anthracene ($C_{14}H_{10}$) revealing virtually the same row-separation. This indicates that the underlying mechanism is rather general and can be applied to other acenes.



Die Bildung von eindimensionalen, einheitlich ausgerichteten und bis zu einigen hundert Nanometern großen supramolekularen Strukturen bestehend aus Acenen konnte auf der Kupfer(110)-Oberfläche beobachtet werden. Ursache für die Strukturbildung ist ein neuer Mechanismus: eine oszillierende Modulation der Adsorptionsenergie hervorgerufen durch adsorptionsinduzierte Modifizierung des Substrats. Im Fall von Pentacen ($C_{22}H_{14}$) konnte durch Tempern bei 400 K eine Struktur aus parallelen molekularen Drähten erzeugt werden. Hierbei entspricht die Breite der Drähte gerade der Länge eines Moleküls während der Drahtabstand mit 28 ± 2 Å bestimmt wurde. Ähnliche Resultate wurden mit dem kürzeren Anthracen ($C_{14}H_{10}$) erzielt, das praktisch den gleichen Reihenabstand aufweist. Dies legt nahe, dass es sich hier um einem universell verwendbaren Mechanismus (für Acene) handelt.

Uwe Burghaus

Am Lehrstuhl für Physikalische Chemie I; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

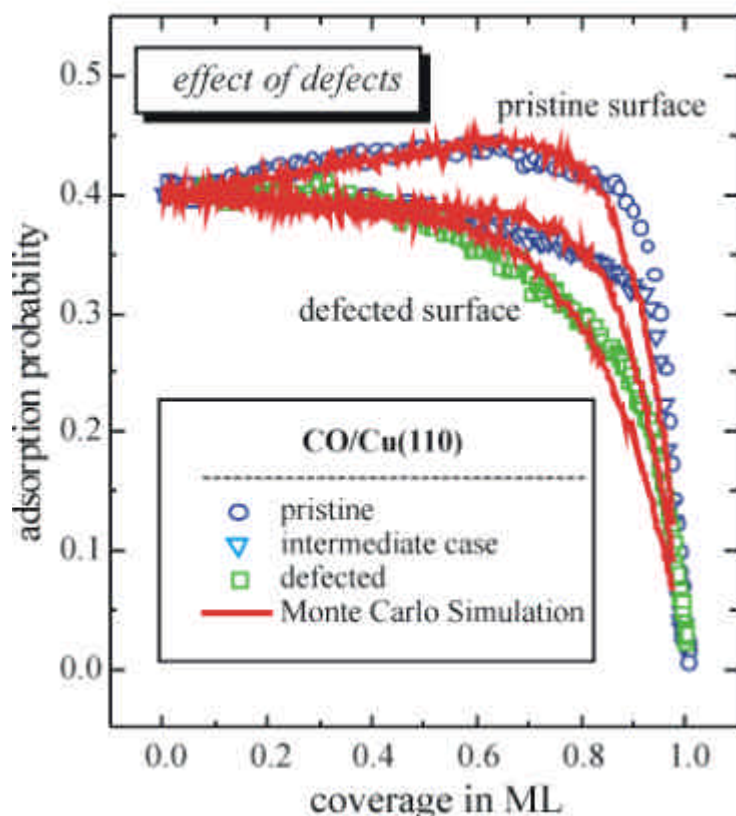
Tel.: ++49-(0)234-3224220; FAX ++49-(0)234-3214182

Email: burghaus@pc.ruhr-uni-bochum.de

<http://www.uweburghaus.de> (<http://www.pc.ruhr-uni-bochum.de>)

Effect of defects and pre-adsorbates on adsorption probabilities: a Monte Carlo Simulation point of view, *Surface Science* **507-510** (2002) 736, by J. Stephan, U. Burghaus

Studying the effect of defects on surface reactions is currently a vital research topic since those special adsorption sites might be the active sites for many heterogeneously catalyzed surface reactions such as the synthesis of methanol. A simple example is to probe the reactivity of a catalyst towards the adsorption of a prototype molecule as a function of the density of defects. Again a simple way to sample that reactivity is a determination of the so-called adsorption probability. The figure shows how the reactivity of the catalyst can be tuned by varying the density of defects. In that case, the defects have to be artificially generated by bombarding the surface with rare gas ions. The solid lines show the result of Monte Carlo Simulations which allow us to quantify and to characterize the influence of those defects. For the smooth surface, the surface coverage dependent adsorption probability increases with coverage (auto-catalytic adsorption); and the effect is quenched by the defects, i.e., the initial slope of the curves decreases with increasing defect density.



Der Einfluss von Oberflächen-defekten kann entscheidend die Eigenschaften von Katalysatoren beeinflussen, da diese die aktiven Zentren der Reaktion sein können. Im Laborversuch sind solche Effekte simulierbar indem Defekte künstlich durch Edelgasbeschuss (sputtern) von Oberflächen erzeugt werden. Wie sich die Reaktivität als Funktion der Defektdichte modulieren lässt zeigt die Abbildung. Hierbei wurde die Adsorptionswahrscheinlichkeit von CO an der Cu(110) Oberfläche gemessen und mit Monte Carlo Rechnungen simuliert. (Siehe auch M. Kunat, Ch. Boas, Th. Becker, U. Burghaus, and Ch. Wöll, *Surface Science* **474** (2001) 114).

Gregor Witte

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

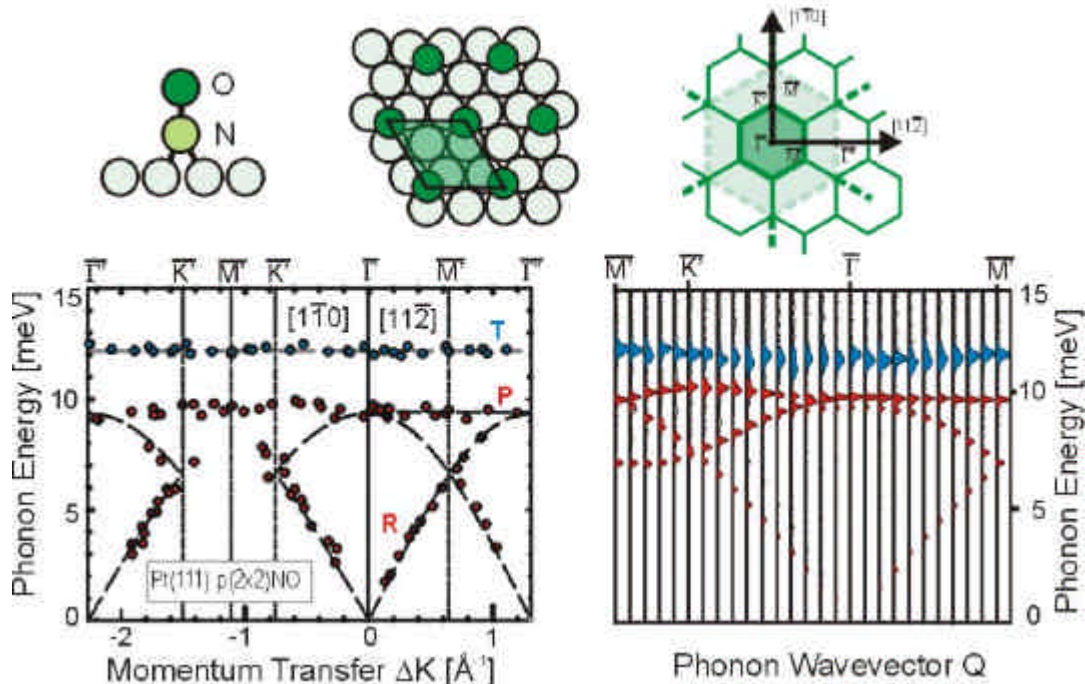
Tel.: ++49-(0)234-32-24222; FAX: ++49-(0)234-32-14182

email: witte@pc.ruhr-uni-bochum.de

<http://www.pc.ruhr-uni-bochum.de/~witte>

G. Witte, *Surf. Sci.* **502-503** (2002) 405-416. Low frequency vibrational modes of adsorbates.

The vibrational spectrum of adsorbate systems reveals characteristic low energy modes of typically $\leq 15\text{meV}$ which belong to external modes. Due to their low frequency they are thermally occupied even at low temperatures and play an important role in a variety of surface phenomena such as energy accommodation, diffusion and sliding friction. Whereas these properties have been studied quite extensively for model systems of isolated adsorbate on low indexed surfaces, the situation becomes more complex in case of saturated monolayers. In this brief review some related properties of the low energy vibrational dynamics of more complex systems are discussed including the influence of defects, mode identification in saturated monolayer and the coupling with surface phonons. Finally also the low energy dynamics of large adsorbate molecules is briefly discussed.



Das Schwingungsspektrum von Adsorbatsystemen zeigt charakteristische niederenergetische Moden mit Energien von typischerweise weniger als 15meV , die von externen Moden herrühren. Aufgrund ihrer niedrigen Energie sind diese Moden bereits bei sehr tiefen Temperaturen thermisch besetzt und spielen deshalb eine wichtige Rolle bei einer Reihe von Oberflächenphänomenen wie z.B. Energiedissipation, Diffusion oder Reibung. Während die Eigenschaften solcher Moden bisher überwiegend für Modellsysteme von isolierten, auf idealen Einkristalloberflächen adsorbierten Molekülen untersucht worden sind, ist die Situation aufgrund zusätzlicher Kopplungen im Falle gesättigter Molekülschichten deutlich komplexer. In diesem Übersichtsartikel werden die entsprechenden Eigenschaften der niederenergetischen Schwingungsdynamik einiger komplexerer Systeme erläutert, wobei u.a. der Einfluss von Oberflächendefekten, die Modenanalyse im Falle gesättigter Molekülschichten und Kopplung mit Oberflächenphononen, sowie die Schwingungsdynamik großer Moleküle diskutiert werden.

Friedrich Stuhl

Physikalische Chemie I - Laser- und Luftchemie

Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel. und Fax: ++49-(0)234-3226713

email: friedrich.stuhl@ruhr-uni-bochum.de; <http://ruhr-uni-bochum.de/agstuhl>

A. Hake und F. Stuhl, J. Chem. Phys. **117**, 2518 (2002).

State-to-state rate constants for the rotational relaxation of $\text{NH}(\text{A}^3\Pi, v=0)$ radicals in inelastic collisions with NH_3 .

Drehimpulseigenschaften in sehr kleinen Molekülen, als Beispiel Imidogen

Wenn stickstoffhaltige Substanzen anwesend sind, spielt das Imidogenradikal (NH) bei Verbrennungsvorgängen eine wichtige Rolle. Im letzten Jahr haben wir seine spektroskopischen und reaktionskinetischen Eigenschaften für einzelne Energieniveaus in dessen elektronisch angeregten ($\text{A}^3\Pi, v=0$) Zustand untersucht, der für den Laser induzierten Fluoreszenznachweis dieser Radikale wichtig ist. Die untersuchten Zustände sind in der Abbildung gezeigt. Für die einzelnen Energieniveaus wurden gemessen: die Strahlungslebensdauern, Lösch- und Relaxationsgeschwindigkeitskonstanten. Als Stoßpartner für die kinetischen Untersuchungen wurde NH_3 , gewählt, welches ein großes Dipolmoment besitzt. Bei den Relaxationsmessungen bestimmten wir Geschwindigkeitskonstante für die stoßinduzierten inelastischen Übergänge vom Zustand (N, F_i, e oder f) zum Zustand (N', F_i', e oder f), die durch ihre Drehimpulse charakterisiert sind. Die beobachteten Trends für dieses System werden in dem oben gegebenen Zitat beschrieben und verglichen mit Zuständen anderer Symmetrie.

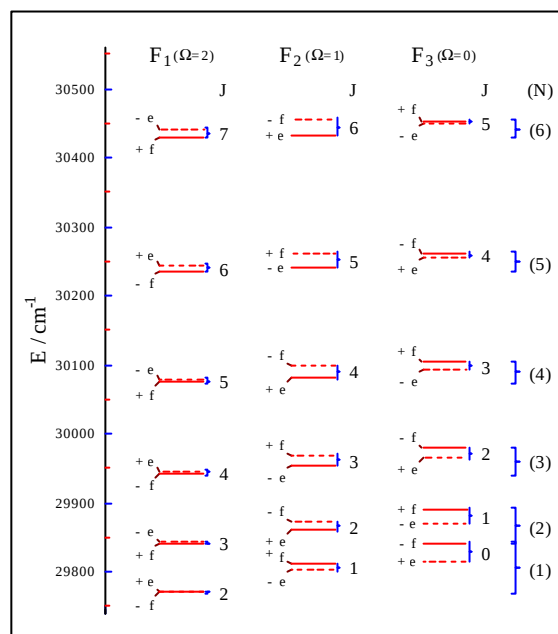


Abbildung: Aufspaltung der Rotationszustände N des $\text{NH}(\text{A}^3\Pi, v=0)$ Radikals in die drei Spinzustände F_i und jeweils zwei Λ -Dubletts e und f . Die angegebenen Termbezeichnungen sind charakteristisch für die Drehimpulseigenschaften im zweiatomigen Molekül.

Angular momenta in very small molecules, for example imidogen

Last year we have investigated spectroscopic and kinetic properties of isolated levels of the electronically excited ($\text{A}^3\Pi, v=0$) state of the imidogen (NH) radical as they are displayed in the figure with the term designations representing angular momenta. This radical is of importance in combustion systems containing nitrogen species. The excited state is used in the laser induced fluorescence monitoring of NH. Here we have determined state-to-state relaxation rate constants from state (N, F_i, e oder f) to (N', F_i', e oder f), quenching rate constants, and radiative lifetimes. The collision partner was NH_3 . The observed propensities are described in the work given above. Our work compares the data with those of our previous results obtained in our laboratory for molecules of different symmetry properties.

Martina Havenith

Physikalische Chemie II; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

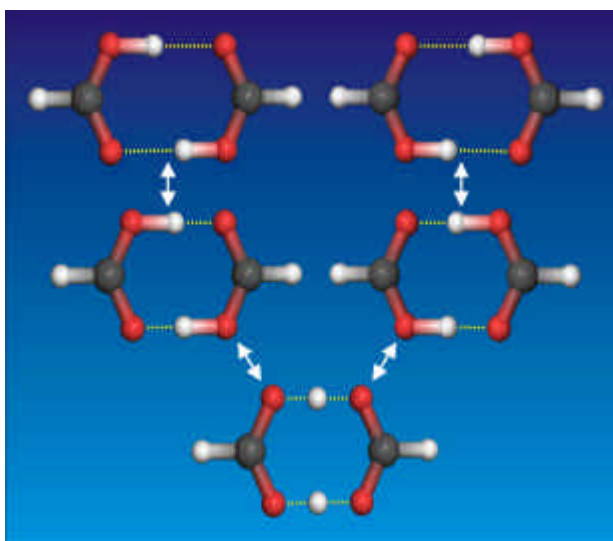
Tel.: ++49-(0)234-3224249; FAX: ++49-(0)234-3214183

email: martina.havenith@ruhr-uni-bochum.de<http://www.ruhr-uni-bochum.de/pc2>

F. Madeja, M. Havenith, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 7162-7168. High resolution spectroscopy of carboxylic acid in the gas phase: Observation of proton transfer in $(\text{DCOOH})_2$

Wasserstoffbrückenbindungen spielen in der Natur eine große Rolle. In der DNA-Doppelhelix treten sie in Form von Doppel- und Dreifachbindungen auf. Die Bindungsenergie von Wasserstoffbrückenbindungen liegt mit etwa 10 kJ/mol größenordnungsmäßig zwischen denen chemischer Bindungen (~ 100 kJ/mol) und denen von van-der-Waals-Wechselwirkungen (~ 1 kJ/mol).

Ameisensäure ist der kleinste organische Prototyp mit einer doppelten H-Bindung. Zum ersten Mal ist es nun am Lehrstuhl für physikalische Chemie II der RUB gelungen, die Zeitkonstante des Protonentransfers von Ameisensäuredimer anhand von Untersuchungen des $(\text{DCOOH})_2$ zu bestimmen. Die Tunnelfrequenz beträgt 170 MHz (entspricht 5.8 nsec) und wächst bei Anregung der C-O-Schwingung. Der Tunnelprozess ist damit langsam im Vergleich zu molekularen Dreh- und Schwingungsbewegungen. Die spektroskopisch bestimmten Trägheitsmomente des Moleküls bestätigen die theoretisch vorhergesagte planare C_{2h} -Struktur.



Hydrogen bonds play an important role in nature. Double and triple hydrogen bonds determine the shape of the DNA double helix structure. Their 10 kJ/mole binding energies are intermediate between those of chemical bonds (~ 100 kJ/mole) and those of van-der-Waals interactions (~ 1 kJ/mole).

Formic acid is the smallest organic prototype that can form a double hydrogen bond. For the first time researchers in the Physical Chemistry II department succeeded to determine the time constant of proton transfer in formic acid dimer. Investigations of $(\text{DCOOH})_2$ yielded a tunnel frequency of 170 MHz (corresponding to 5.8 nsec) which increases at excitation of the C-O stretch. In conclusion, tunneling is slow compared to rotational and vibrational motions of the molecule. The molecular moments of inertia determined spectroscopically confirm the theoretically predicted planar C_{2h} -structure.

Albert Würflinger

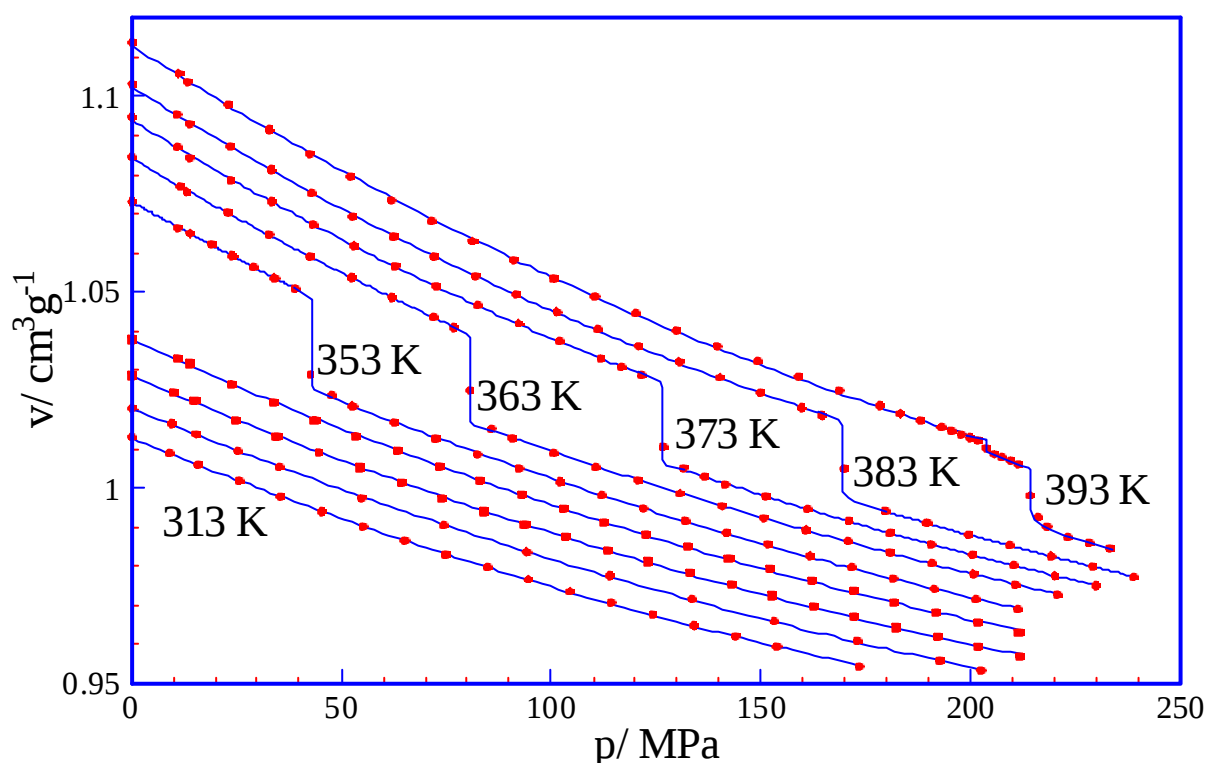
Physikalische Chemie II – Plastische und flüssige Kristalle

Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

Tel. ++49-(0)234-32-24258; Fax: ++49-(0)-321-4183

e-mail: Albert.Wuerflinger@ruhr-uni-bochum.de

In unserer Gruppe werden plastische und flüssige Kristalle mit verschiedenen Methoden unter Druck untersucht. Mittels Differentialthermoanalyse (DTA) werden die p(T)-Phasendiagramme erstellt; so wurde kürzlich eine neue Hochdruckphase in 8BT gefunden. Die Phasenumwandlung ist auch in Volumen-Messungen als kleine Stufe erkennbar (siehe die 393 K - Isotherme in der Abbildung). Ferner erhält man aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit von dielektrischen Relaxationsmessungen Aktivierungsgrößen, die mit den Molekülorientierungen verbunden sind.



In our group we investigate plastic and liquid crystals using different methods. With the help of differential thermal analysis (DTA) p,T- phase diagrams are established. Thus a new high-pressure phase has been recently detected in 8BT. The phase transition is also visible as a small step in pVT measurements (see the isotherm at 393 K in the figure). Moreover, dielectric measurements in function of temperature and pressure yield activation quantities which are associated with molecular rotations.

Gerhard M. Schneider

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum

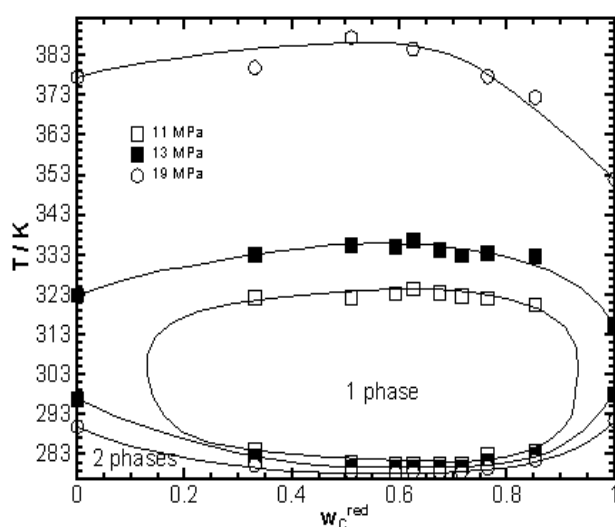
Tel. ++49-(0)234-32-24250; Fax: ++49-(0)-32-14293

e-mail: Gerhard.Schneider@ruhr-uni-bochum.de

A.L. Scheidgen, G.M. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002) 963 – 967. New phase phenomena in ternary systems at high pressures – Cosolvency and miscibility windows up to 100 MPa.

In ternary systems sometimes cosolvency effects are to be found where the mutual miscibility in the ternary mixture is increased in comparison with those in the binaries. The solubility of a mixture of two substances in a given solvent can, e.g., be higher than that of each of the pure substances alone. In the figure, $T(w_C(\text{red}))$ isobars at 11, 13 and 19 MPa, respectively, are presented for the ternary system CO_2 (A = solvent) + 1-heptanol (B) + pentadecane (C) where $w_C(\text{red})$ is the solvent-free or reduced mass fraction of substance C with $w_C(\text{red}) \equiv w_C/(w_B + w_C)$. The figure demonstrates increased mutual miscibility in the ternary region. Especially remarkable is the 11 MPa isobar that consists of a closed loop where the homogeneous one-phase region is (most unusually) situated inside the loop (socalled isobaric solubility window). Cosolvency effects are important for separations by Supercritical Fluid Extraction (SFE) using near- or supercritical CO_2 as a solvent.

In ternären Systemen werden manchmal Cosolvency-Effekte gefunden, wo die gegenseitige Mischbarkeit in der ternären Mischung im Vergleich zu den binären Systemen vergrößert ist: So kann z.B. die Löslichkeit einer Mischung von zwei Substanzen in einem gegebenen Lösungsmittel höher sein als die von jeder der reinen Substanzen im gleichen Lösungsmittel. In der Abbildung sind $T(w_C(\text{red}))$ -Isobaren bei 11, 13 und 19 MPa für das ternäre System CO_2 (A = Lösungsmittel) + 1-Heptanol (B) + Pentadecan (C) wiedergegeben, wo $w_C(\text{red})$ der lösungsmittelfreie oder reduzierte Massenbruch der Substanz C ist; es gilt $w_C(\text{red}) \equiv w_C/(w_B + w_C)$. Die Abbildung demonstriert erhöhte gegenseitige Mischbarkeit im ternären Bereich. Besonders bemerkenswert ist die 11 MPa Isobare, die aus einer geschlossenen Kurve (sogen. isobares Löslichkeitsfenster) besteht, wobei sich (höchst ungewöhnlich) der homogene einphasige Bereich innerhalb der Kurve befindet. Diese Effekte sind wichtig bei Trennungen durch überkritische Fluidextraktion (SFE) unter Verwendung von nah- und überkritischem CO_2 als Lösungsmittel.



William S. Sheldrick

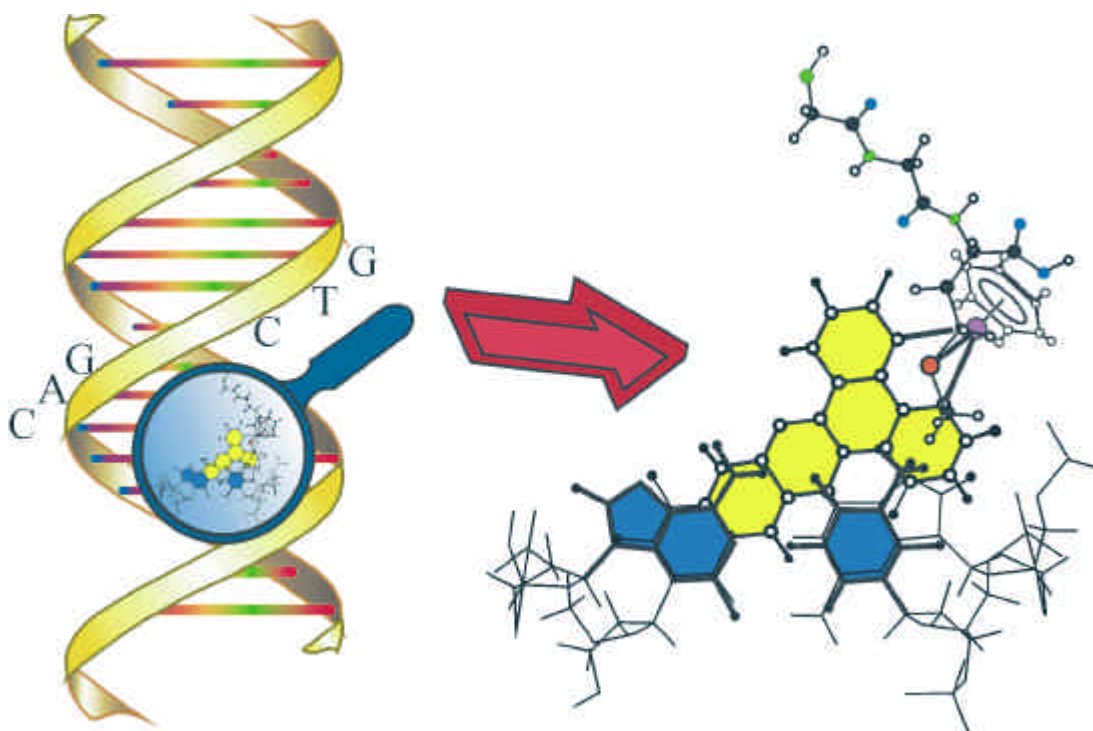
Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

Tel: ++49(0)234-3224192; Fax: ++49-(0)234-3214420

email: william.sheldrick@ruhr-uni-bochum.de; <http://www.ruhr-uni-bochum.de/anachem/>

A. Frodl, D. Herebian, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3664 - 3673.
 Coligand tuning of the DNA binding properties of bioorganometallic complexes of the type $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{amino acid})(\text{dppz})]^n+$, $n = 1 - 3$.

Solche bioorganische Halbsandwich-Komplexe weisen eine stabile Intercalation in der DNA auf, wobei die experimentellen Bindungskonstanten in der Coligand-Reihenfolge $\text{C}_6\text{H}_6 < \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3 < \text{C}_6\text{Me}_6$ stark zunehmen. NMR-Studien sprechen sich für eine neuartige seitliche Wechselwirkung innerhalb der großen Furche des Hexanucleotids $\text{d}(\text{GTCGAC})_2$ aus. Die Schmelztemperaturerhöhungen von ca. 18°C für CT-DNA übertreffen sehr deutlich die bisher beobachteten Werte für Metallointercalatoren und deuten daraufhin, dass spezifische dipolare Wechselwirkungen zu einer effizienten Doppelstrang-Stabilisierung trotz geringer Basenüberlappung führen können.



Such bioorganometallic half-sandwich complexes exhibit stable intercalation into DNA with a striking trend to higher binding constants for the coligand series $\text{C}_6\text{H}_6 < \text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3 < \text{C}_6\text{Me}_6$. NMR studies are consistent with a novel side-on interaction with the model hexanucleotide $\text{d}(\text{GTCGAC})_2$ from its major groove. Unparalleled increases for metallointercalators of up to 18°C in the CT DNA melting temperature suggest that specific dipolar interactions between dppz and the DNA nucleobases promote duplex stabilisation in a highly efficient manner despite lack of deep ligand penetration.

Wolfgang Schuhmann

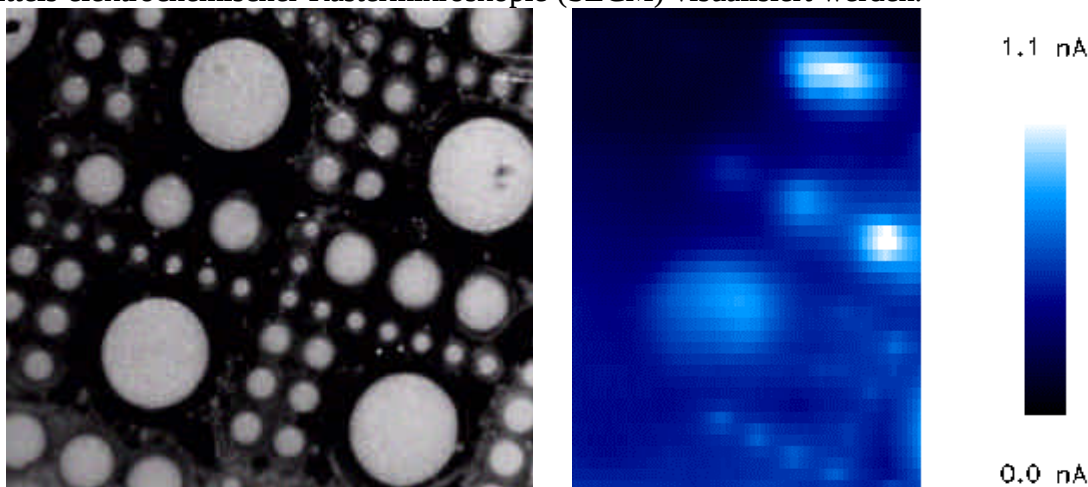
Anal. Chem. - Elektroanalytik & Sensorik; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3226200; FAX: ++49-(0)234-3214683

email: Wolfgang.Schuhmann@ruhr-uni-bochum.de
<http://www.ruhr-uni-bochum.de/elan>

C. Kurzawa, A. Hengstenberg, W. Schuhmann, *Anal. Chem.* **74** (2002) 355-361. An Immobilization Method for the Preparation of Biosensors Based on pH Shift Induced Deposition of Biomolecule-Containing Polymer Films

Die Miniaturisierung amperometrischer Biosensoren ist abhängig von der Verfügbarkeit von Methoden, biologische Erkennungselemente wie z.B. Enzyme nicht-manuell auf Transduceroberflächen zu immobilisieren. Aus einer wässrigen Polymersuspension wird die Abscheidung von Polymerfilmen auf Elektrodenoberflächen elektrochemisch durch die Oxidation von Wasser unter Bildung von Protonen initiiert. Im Diffusionsfeld des so lokal generierten H^+ -Gradienten werden Carboxylatgruppen am Polymer titriert, was zu einer Änderung der Löslichkeit der Polymerkette und schließlich zur Präzipitation des Polymers auf der Elektrodenoberfläche führt. Um die Eigenschaften und Grenzen dieser neuen Immobilisierungsmethode zu evaluieren, wurden Glucose-Biosensoren durch Einschluss von Glucoseoxidase und amperometrischer Detektion von enzymatisch gebildetem H_2O_2 hergestellt und optimiert. Weiterhin wurde das Miniaturisierungspotential dieser nicht-manuellen Immobilisierungstechnologie durch selektive Modifikation von Mikrobandelektrodenarrays und planaren, kreisförmigen Mikroelektrodenstrukturen untersucht. Die immobilisierte Enzymaktivität konnte mittels elektrochemischer Rastermikroskopie (SECM) visualisiert werden.



Miniaturization of amperometric biosensors is crucially dependent on the availability of methods for the non-manual immobilization of biological recognition elements on the transducer surface. From an aqueous polymer suspension the precipitation of a polymer film with entrapped biological recognition elements is initiated by electrochemically-induced oxidation of H_2O at the electrode surface. Using the locally generated H^+ gradient, acidic side-chains of the polymer are titrated leading to a change in the polymer solubility and hence to the controlled deposition of a polymer film. In order to investigate the properties and limitations of this immobilization technology the specific features of a glucose biosensor based on polymer-entrapped glucose oxidase and amperometric detection of enzymatically generated H_2O_2 were investigated. In addition, the miniaturization potential of this non-manual immobilization technology was evaluated investigating the modification of microband electrode arrays and circular planar microelectrode structures. The immobilized enzyme activity could be visualized by means of scanning electrochemical microscopy (SECM).

Dirk Wolters

Anal. Chem. – Biomolekulare Massenspektrometrie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780

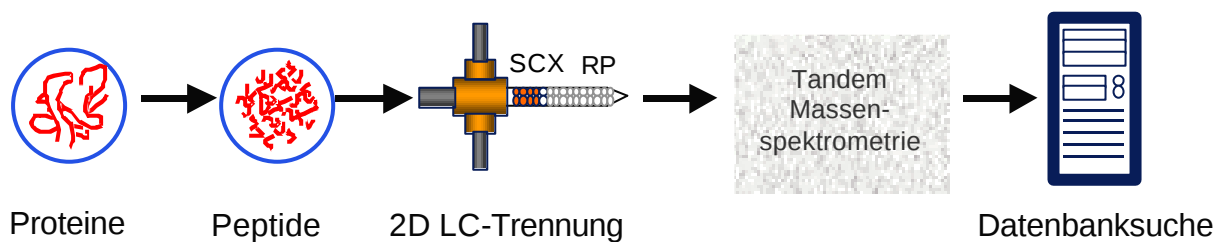
Tel.: ++49-(0)234 3225463; ++49-(0)234 3214742

email: Dirk.Wolters@ruhr-uni-bochum.de<http://www.ruhr-uni-bochum.de/anachem/wolters-masse/masse.html>

Florens L, Washburn MP, Raine JD, Anthony RM, Grainger M, Haynes JD, Moch JK, Muster N, Sacci JB, Tabb DL, Witney AA, Wolters D, Wu Y, Gardner MJ, Holder AA, Sinden RE, Yates JR, Carucci DJ, *Nature* 2002 Oct 3;419(6906):520-6. A proteomic view of the *Plasmodium falciparum* life cycle

Die Malaria ist insbesondere in Ländern der dritten Welt die bedrohlichste Tropenkrankheit, an der nach Schätzung der Weltgesundheitsorganisation pro Jahr mehr als eine Million Menschen sterben. Der Malariaerreger durchläuft bei der Infektion verschiedene Entwicklungszyklen in seinen Wirten, der Anopheles Mücke und dem Menschen

Vier für den Parasiten bedeutende Entwicklungszyklen wurden mit der von uns entwickelten „Multidimensionalen Protein-Identifikationstechnologie“ (MudPIT) untersucht. Insgesamt wurden 2.400 Proteine identifiziert, funktionell untersucht und verglichen. Mehrere hundert dieser bislang unbekannten Proteine konnten als Membran- oder Oberflächenproteine identifiziert werden, die vermutlich eine zentrale Rolle bei der Zellinvasion durch den Malariaerreger spielen. Entgegen der bislang gültigen Meinung, dass die Oberflächenproteine der var- und rif-Genfamilie nur im Blutzyklus auf der Oberfläche von infizierten Erythrozyten auftreten, gelang erstmals der Nachweis, dass diese Proteine in großem Umfang auch in einem sehr frühen Entwicklungsstadium (Sporozoiten) gebildet werden, um die Immunabwehr des Menschen zu überlisten. In diesem Zyklus sind die Körperzellen noch nicht infiziert, der Ausbruch der Krankheit ließe sich verhindern, indem die Entwicklung des Parasiten unterbrochen wird. Kenntnisse der Abläufe auf Proteinebene in den einzelnen Zyklen könnten der Schlüssel sein, neue Medikamente oder gar Impfstoffe gegen Malaria zu entwickeln.



Especially, in the third world countries Malaria is one of the most dangerous tropical diseases and causes at least one million deaths annually. The life cycle of the Malaria parasite *Plasmodium falciparum* differs in its hosts- the Anopheles mosquito and human.

We developed the MudPIT technology (Multidimensional Protein Identification technology) to study four of the most important stages. A total number of more than 2.400 proteins were compared and functionally profiled. Several hundreds of these proteins were found to be membrane or surface proteins, which might play a crucial role in immune evasion. Unexpectedly, the antigenically variant *var* and *rifin* proteins, defined as molecules on the surface of the infected erythrocyte, were also largely expressed in the early sporozoite stage. These ‘smoke screen’ proteins were thought to be involved in immune evasion. In such an early life cycle, those proteins would be an ideal potential target because human cells are not infected, yet. New and better designed drugs or vaccines could substantially and persistently interrupt the life cycle of this complex Malaria parasite.

Dominik Marx

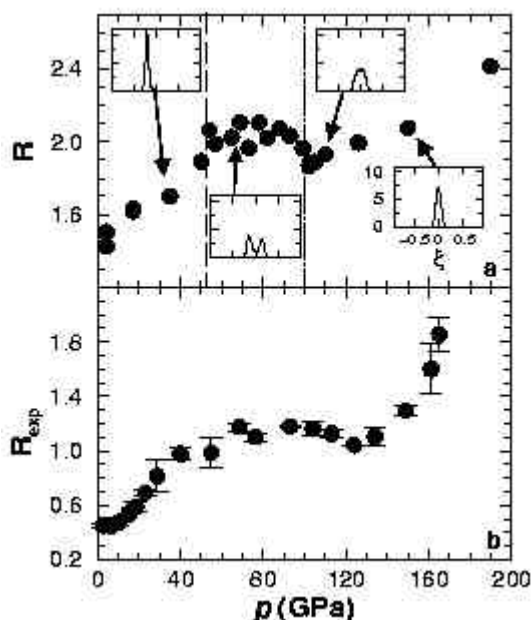
Lehrstuhl für Theoretische Chemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3228083; FAX: ++49-(0)234-14045

email: dominik.marx@theochem.ruhr-uni-bochum.de<http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de>

Magali Benoit, Aldo H. Romero, and Dominik Marx, *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 145501.
 Hydrogen-Bond Centering in Dense Ice

Die Eigenschaften von Wasserstoffbrücken hängen stark von ihrer Länge ab. Bei Verkürzung ändert sich das Protonentransferpotential von einer Doppelminimum- in eine Einfachminimumsituation. Im Sinne der chemischen Bindung in Eis heißt das, dass „normale H-Brücken“ (bei denen das Proton eine kurze kovalente Bindung mit dem Donorsauerstoff eingeht) in zentrierte H-Brücken (bei denen das Proton "genau zwischen Donor und Akzeptor sitzt") degenerieren. Ab initio Simulationen beleuchten den Mechanismus und erlauben es, eine vermeintliche Diskrepanz zwischen IR/Raman Spektroskopie und Röntgendiffraktion zu beseitigen.



The properties of hydrogen bonds depend crucially on their length. Upon shortening, the proton transfer potential changes from a double-well to a single-well situation. In terms of chemical bonding in ice this implies that “standard H-bonds” (where the proton forms a covalent bond with the donor oxygen) degenerate into centered H-bonds (where the proton is “equally shared between donor and acceptor”). Ab initio simulations uncover the mechanism of this process and allow to resolve an apparent disagreement of IR/Raman and X-ray diffraction experiments.

RUB Pressemitteilung:

<http://www.ruhr-uni-bochum.de/pressemitteilungen-2002/msg00272.html>

Mediathek des Lehrstuhls mit weiteren Glimmlichtern:

<http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/go/media.html>

Nikos L. Doltsinis

Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

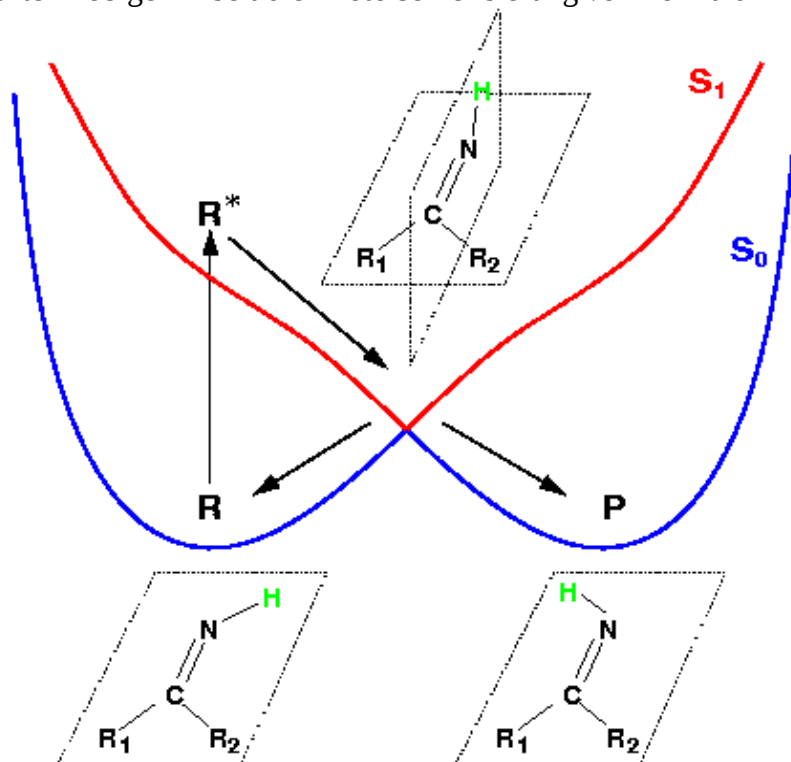
Tel.: ++49-(0)234-3226749; FAX: ++49-(0)234-3214045

email: Nikos.Doltsinis@theochem.ruhr-uni-bochum.de

<http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/~nikos.doltsinis>

N. L. Doltsinis and D. Marx, *Phys. Rev. Letters* **88** (2002) 166402. Nonadiabatic Car-Parrinello Molecular Dynamics.

Die ab initio Simulation photochemischer Reaktionen erfordert im wesentlichen zwei Dinge: eine zuverlässige Elektronenstrukturmethode zur Berechnung von Grund- und angeregten elektronischen Zuständen sowie ein Verfahren um Molekulardynamik auf nichtadiabatisch gekoppelten Potentialflächen zu betreiben. In der vorliegenden Arbeit werden Energien und Gradienten sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustand 'on the fly' im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie berechnet, während nichtadiabatische Effekte durch einen 'surface hopping' Algorithmus berücksichtigt werden. Diese neue Methode ist weniger rechenaufwändig als bereits existierende Verfahren und eignet sich deshalb besonders um die Photochemie von grossen Systemen sowie Molekülen in Lösung zu untersuchen. Als einfaches Testbeispiel diente in obiger Arbeit die Photoisomerisierung von Formaldimin.



Simulating photochemical reactions from first principles requires two main ingredients, a reliable electronic structure method for calculating ground and excited electronic states and a technique to perform molecular dynamics on nonadiabatically coupled potential energy surfaces. In the present scheme, both ground and excited state energies and gradients are computed 'on the fly' within the framework of density functional theory, whereas nonadiabatic effects are incorporated through a surface hopping algorithm. This new method is therefore computationally less demanding than existing approaches and thus particularly suited to describe the photochemistry of large molecules and condensed phases. As a prototypical test example we have applied the method to study the photoisomerisation of formaldimine.

Volker Staemmler

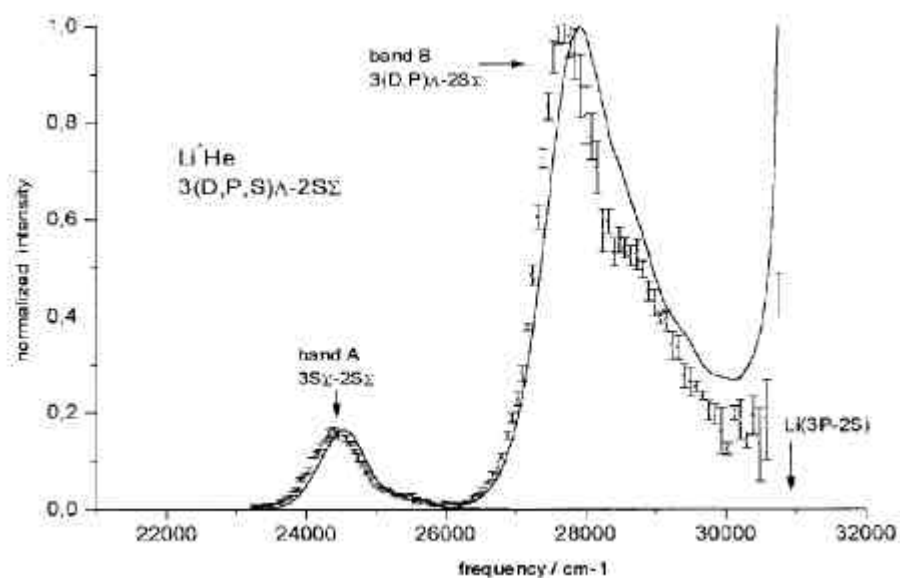
Lehrstuhl für Theoretische Chemie; Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3226752; FAX: ++49-(0)234-3214045

email: Volker.Staemmler@theochem.ruhr-uni-bochum.de
<http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de>

W. Behmenburg, A. Kaiser, H. Bettermann, T. Grycuk, V. Staemmler, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **35**, (2002) 747. The Near UV Emission Spectra of the Li*He Excimers: Experimental and Theoretical Studies

Eine korrekte Interpretation von UV-Spektren kleiner Moleküle ist in der Regel ohne begleitende quantenchemische ab initio Rechnungen nicht möglich. Das gilt vor allem für instabile Moleküle und kurzlebige Zwischenprodukte, wie zum Beispiel Excimere, also Moleküle, die nur in elektronisch angeregten Zuständen stabil sind, nicht aber im Grundzustand. Für das LiHe Excimer ist es uns gelungen, durch Kombination von sehr genauen ab initio Berechnungen der Potentialkurven und Oszillatorstärken mit quantenmechanischen Spektrensimulationen bei endlichen Temperaturen alle Details der experimentellen Laserspektren zu verstehen und nahezu quantitativ zu reproduzieren. Dabei waren insbesondere die beiden breiten, unstrukturierten Banden im Emissionsspektrum und der Ursprung der Satellitenpeaks im Absorptionsspektrum in der Nähe der Li 2p→3d Resonanzlinie von Interesse. Die Abbildung zeigt einen Vergleich des berechneten mit dem experimentellen Emissionsspektrum von LiHe im nahen UV.



In most cases, a correct interpretation of the UV-spectra of small molecules is not possible without the help of quantum chemical ab initio calculations. This holds true in particular for instable molecules and short-lived intermediates, such as for instance excimers, i.e. molecules which are only stable in electronically excited states, but not in the ground state. In the case of the LiHe excimer molecule, a combination of highly accurate ab initio calculations of potential energy curves and oscillator strengths with the simulation of spectra at finite temperatures made it possible to understand all details of the experimental laser spectra and to reproduce all spectral features with a high degree of accuracy. The two broad structureless bands in the emission spectrum and the origin of the satellite peaks in the absorption spectrum in the vicinity of the Li 2p→3d resonance line were of particular interest. The Figure shows a comparison between the calculated and the experimental emission spectrum of LiHe in the near UV.

Karin Fink

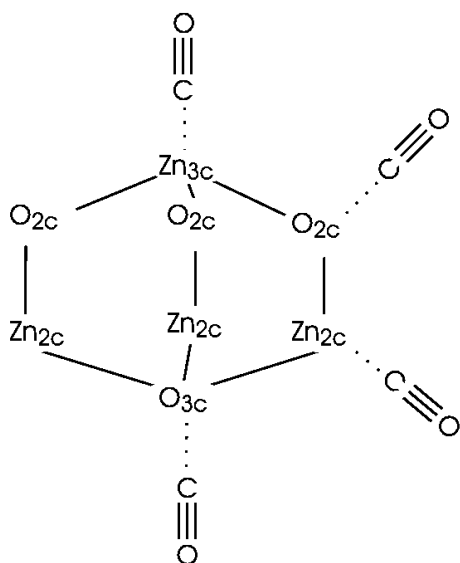
Lehrstuhl für Theoretische Chemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3222125; FAX: ++49-(0)234-3214045

Email: Karin.Fink@ruhr-uni-bochum.de; <http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de>

S. Shi, Ch. Shi, K. Fink and V. Staemmler *Chem. Phys.* 287 (2003) 183. An ab initio study of the adsorption of CO on a Zn_4O_4 cluster with wurtzite-like structure

Die Adsorption von CO an verschiedenen Oberflächen von ZnO ist experimentell und theoretisch von großem Interesse, da ZnO eine der Komponenten des Katalysators Cu/ZnO/ Al_2O_3 ist. Dieser Katalysator wird industriell in der Methanolsynthese und der Wassergas-Shift-Reaktion verwendet. Wir haben die Adsorption von CO an einem freien Zn_4O_4 -Cluster mit Wurtzitstruktur mit quantenchemischen ab initio Methoden auf Hartree-Fock-Niveau und unter Berücksichtigung von dynamischer Korrelation untersucht. Der Cluster enthält sowohl zweifach als auch dreifach koordinierte Zn- und O-Atome und kann somit als Modell für reguläre Terrassenplätze, Ecken und Stufenkanten dienen. Die Rechnungen zeigen, dass das CO am stärksten am zweifach koordinierten Zn mit 0.52 eV gebunden ist. Am dreifach koordiniertem Zn beträgt die Bindungsenergie 0.33 eV. An den O-Atomen ist die Bindung mit weniger als 0.1 eV sehr schwach.



The adsorption of CO on different surface planes of ZnO is of great experimental and theoretical interest, since ZnO is one of the components of the Cu/ZnO/ Al_2O_3 catalysts which are widely employed in two important industrial processes: the methanol synthesis and the water-gas shift reaction.

We have studied the adsorption of CO on a free Zn_4O_4 cluster with a wurtzite-like structure by means of quantum-chemical ab initio methods at the Hartree-Fock level and with inclusion of electron correlation effects. The Zn_4O_4 cluster contains two-fold and three-fold coordinated Zn and O atoms and can therefore serve as a model substrate for the adsorption of CO on different adsorption sites at terraces, step edges, and corners of various ZnO surface planes. The calculations show that CO binds most strongly to the two-fold and the three-fold coordinated Zn atoms; the calculated binding energies are 0.52 and 0.33 eV, respectively. The

bonding of CO to the oxygen atoms of the Zn_4O_4 cluster, on the other hand, is very weak; the binding energies are less than 0.1 eV and the „side-on“ adsorption geometries are more favourable.

Werner Kutzelnigg

Lehrstuhl für Theoretische Chemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3228482; FAX: ++49-(0)234-3214045

Email: werner.kutzelnigg@ruhr-uni-bochum.de

<http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de>

W. Kutzelnigg, D. Mukherjee *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 4787-4800. Irreducible Brillouin conditions and contracted Schrödinger equations for n -electron systems. II. Spinfree formulation

Zur quantenchemischen Beschreibung eines Atoms oder Moleküls verwendet man traditionell die n -Elektronen-Wellenfunktion Ψ . Diese ist eine sehr komplizierte Größe. In neuerer Zeit versucht man deshalb, eine Theorie zu formulieren, bei der die wesentlich einfacheren sog. reduzierten k -Teilchen-Dichtematrizen γ_k , bzw. deren Kumulanten λ_k im Mittelpunkt stehen. Die meiste relevante Information ist in der Einteilchen-Dichtematrix γ_1 und der Kumulante λ_2 der 2-Teilchen-Dichtematrix γ_2 . Diese Größen haben den Vorteil *extensiv* zu sein und mit der Größe des Systems linear zu skalieren. In dieser Arbeit geht es vor allem um Atome oder Moleküle in offenschaligen Zuständen, bei denen sich sog. spinfreie Dichtematrizen Γ_k und Kumulanten Λ_k als vorteilhaft erweisen. Die letzteren, deren Definition nicht ganz trivial ist, werden hier erstmals vorgestellt. Eine Hierarchie von k -Teilchen-Näherungen beginnt mit einem Hartree-Fock-artigen Ansatz für offenschalige Systeme als Einelektronen-Näherung, gefolgt von einer Zweielektronen-Näherung etc.

Die zu lösenden Gleichungen werden vorteilhaft durch Diagramme dargestellt, wie auf der beiliegenden Abbildung zu sehen. Jedes Diagramm entspricht dabei einem algebraischen Ausdruck, wobei z.B. ein Kreuz ein Matrixelement des Einelektronen-Hamilton-Operators, eine durchbrochene Linie ein Matrixelement der Wechselwirkung zwischen Elektronen, und ein offenes Rechteck ein Matrixelement der spinfreien Kumulante Λ_2 (bzw. Λ_3) bedeutet. Die Linien mit Pfeilen symbolisieren Indices, die Basisfunktionen zählen. Das Verschwinden der Summe der angegebenen Diagramme ist eine Bedingung zur Bestimmung von Γ_1 .

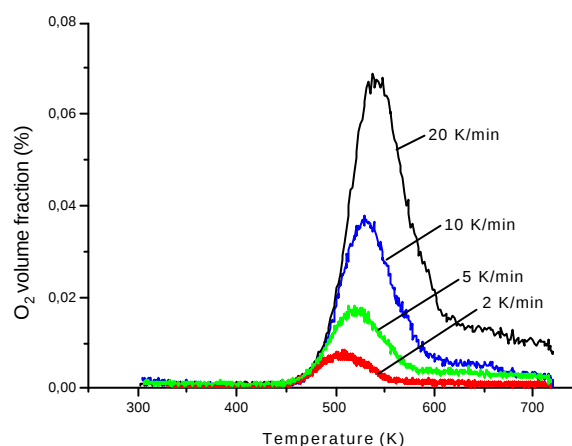
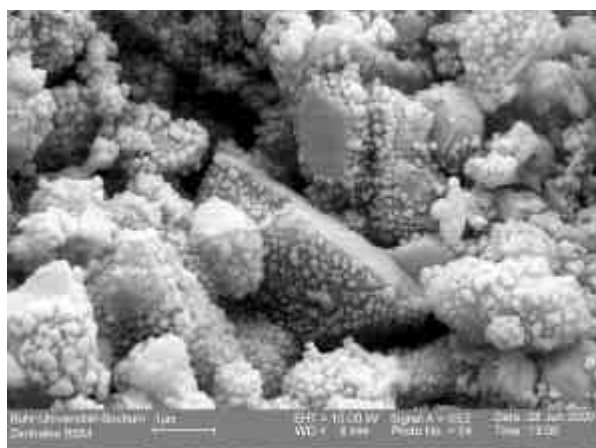


In traditional Quantum Chemistry the n -electron wave function Ψ plays the central role. Since it is very complicated, there have been recent attempts to formulate a theory in terms of the much simpler one-particle density matrix γ_1 and the cumulants λ_k of the k -particle density matrices γ_k . These quantities are much more compact than the n -electron wave function Ψ , but they contain the same *relevant* information. Moreover they have the advantage of being *extensive* and scaling linearly with the size of the system. The present work deals mainly with open-shell states, for which the spinfree counterparts Γ_1 and Λ_k of the γ_1 and λ_k turn out to be recommended. These are presented here for the first time. A hierarchy of k -particle approximations starts with a Hartree-Fock-like approach for open-shell states, followed by a 2-electron approximation etc.

The equations to be solved are conveniently represented by diagrams, as is seen on the enclosed figure. Each diagram corresponds to an algebraic expression, e.g. a cross means a matrix element of the one-electron Hamiltonian, a broken line represents a matrix element of the electron-electron interaction and an open rectangle a matrix element of the spinfree two-particle cumulant Λ_2 or Λ_3 . Lines with arrows symbolize indices, that count orbitals. Vanishing of the sum of the indicated diagrams is a condition for the determination of Γ_1 .

<http://www.techem.ruhr-uni-bochum.de>

Zur Bestimmung der Geschwindigkeit der assoziativen Sauerstoffdesorption von einem Silber-Trägerkatalysator (15 Gew.% Ag/ α -Al₂O₃) wurden in einem Mikroreaktor bei atmosphärischem Druck temperaturprogrammierte Desorptionsexperimente (TPD) durchgeführt. Die Sättigungsbedeckung an adsorbiertem atomarem Sauerstoff (O_{ads}) wurde durch eine einstündige Sauerstoffdosierung bei 523 K erzielt, gefolgt vom Abkühlen im Sauerstoffstrom auf Raumtemperatur. Die TPD-Profile wiesen nahezu symmetrische O₂-Signale bei 500 K auf, die auf eine assoziative Desorption von metallischen Silber-Oberflächenatomen hinweisen. Die Variation der Heizrampen von 2 bis 20 K/min führte zu einer Verschiebung der O₂-TPD-Signallagen von 508 nach 542 K. Die mikrokinetische Analyse der TPD-Profile ergab eine Aktivierungsenergie der Desorption von 149 ± 2 kJ mol⁻¹ und einen zugehörigen präexponentiellen Faktor von $2 \times 10^{12} \pm 1 \times 10^{12}$ s⁻¹ in guter Übereinstimmung mit kinetischen Parametern, die bei der O₂-Desorption von Ag(111)- und Ag(110)-Einkristalloberflächen im Ultrahochvakuum beobachtet wurden.



The associative desorption kinetics of O₂ from a 15 wt% Ag/α-Al₂O₃ catalyst were studied under atmospheric pressure in a microreactor set-up by performing temperature-programmed desorption (TPD) experiments. Saturation with chemisorbed atomic oxygen (O_{ads}) was achieved by dosing O₂ for 1 hour at 523 K and at atmospheric pressure followed by cooling in O₂ to room temperature. The TPD spectra showed almost symmetric O₂ peaks centered above 500 K indicating associative desorption of O₂ from Ag metal surface sites. By varying the heating rates from 2 to 20 K min⁻¹, the O₂ TPD peak maxima were found to shift from 508 to 542 K, respectively. A microkinetic analysis of these TPD traces yielded an activation energy for desorption of 149 ± 2 kJ mol⁻¹ and a corresponding preexponential factor of 2 × 10¹² ± 1 × 10¹² s⁻¹ in good agreement with the kinetic parameters reported for O₂ desorption under UHV conditions from Ag(111) and Ag(110) single crystal surfaces.

Kai-Olaf Hinrichsen

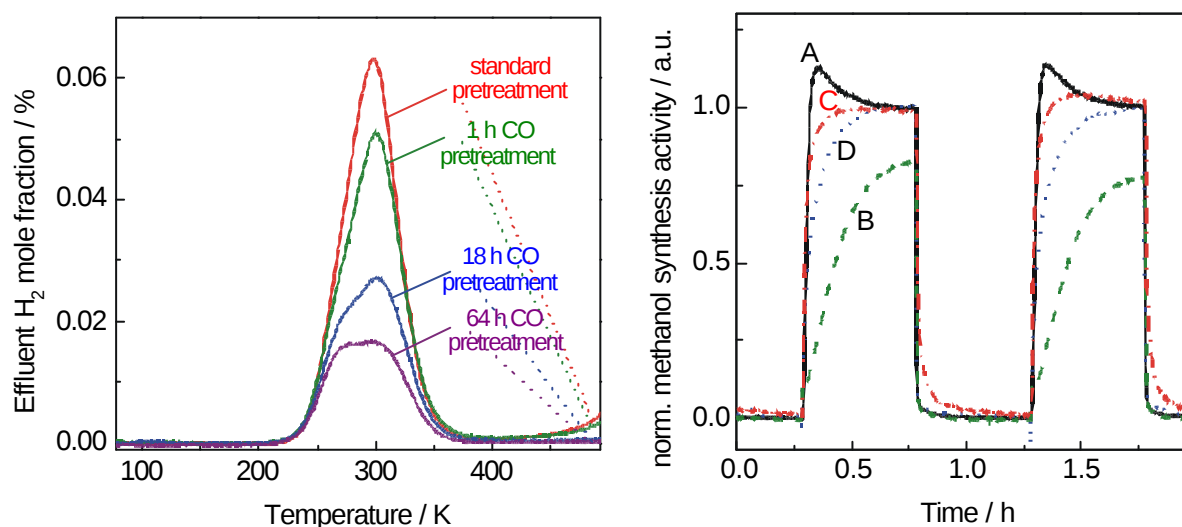
Lehrstuhl für Technische Chemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3226907; Fax: ++49-(0)234-3214115

email: olaf@techem.ruhr-uni-bochum.de; <http://www.techem.ruhr-uni-bochum.de>

H. Wilmer and O. Hinrichsen, *Catal. Lett.* **82** (2002) 117-122. Dynamical Changes in Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts

Der Einsatz instationärer Reaktionsführung kann zur Aufklärung von komplexen Reaktionsmechanismen sowie der Funktionsweise von heterogenen Katalysatoren unter reaktionsnahen Bedingungen angewendet werden. Mit Hilfe von temperaturprogrammierten Methoden (linke Abbildung: Serie von Wasserstoff-Desorptionsexperimenten, aufgenommen nach verschiedenen Dosierzeiten von CO) können reversible dynamische Prozesse am Cu/ZnO-System nachgewiesen werden, die in Anlehnung an das „Dynamic Alloy Model“ der Topsø-Gruppe auf eine Morphologieänderung der Partikel sowie auf eine Bildung sogenannter CuZnO_x-Spezies zurückzuführen sind. Aktivitätsmessungen zur Methanolsynthese in Kombination mit einer Variation der Vorbehandlung des Katalysators zeigen (rechte Abbildung: Vorbehandlungsgas A: CO, B: H₂, C: He, D: CO₂), dass sich der Katalysator in Abhängigkeit vom gewählten Redoxpotential in der Gasphase dynamisch verändert und dass es unter stark reduzierten Bedingungen zu einer bevorzugten Bildung dieser sehr aktiven CuZnO_x-Spezies kommt.



The use of transient operation in heterogeneous catalysis is particularly helpful for elucidating complex reaction mechanisms and the functions of a catalyst under working conditions. Temperature-programmed methods (left figure: a series of hydrogen desorption spectra obtained after different dosing times of CO) are applied to provide experimental evidence for dynamical changes in the Cu/ZnO system, presumably by a change of the morphology of the metallic Cu particles and the strong synergy between Cu and ZnO, leading to CuZnO_x species. This observation is in good agreement with results of the Topsø group published recently as the „dynamic alloy model“. Methanol synthesis activity measurements combined with a variation of the pretreatment conditions (right figure: pretreatment gas A: CO, B: H₂, C: He, D: CO₂) demonstrates the reversibility of the structural changes. Upon a change of the redox potential of the gas phase, highly active CuZnO_x species are formed when severe reducing conditions were applied.

Wolfgang Grünert

Lehrstuhl Technische Chemie, Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

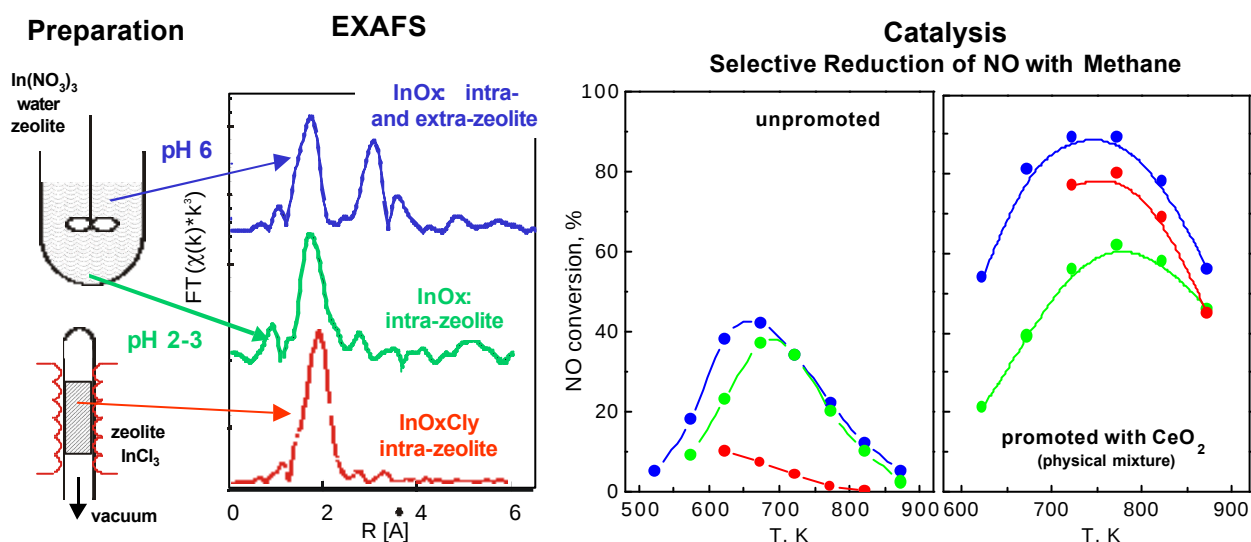
Tel.: ++49-(0)234-3222088; FAX: ++49-(0)234-3214115

email: W.Gruenert@techem.ruhr-uni-bochum.de

<http://www.techem.ruhr-uni-bochum.de>

C. Schmidt, T. Sowade, E. Löffler, A. Birkner, W. Grünert, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 4085; T. Sowade, C. Schmidt, F.-W. Schütze, H. Berndt, W. Grünert, *J. Catal.*, in press

ZSM-5 zeolites were modified with indium via various aqueous and non-aqueous routes. Structure and intra- or extra-zeolite location of the indium species were studied by X-ray absorption and photoemission techniques. The activity of the materials in the selective catalytic reduction (SCR) of NO by methane was investigated in absence and in presence of a physically admixed CeO_2 promotor. Aqueous preparations provide extra- and/or intra-zeolite indium oxo species depending on the pH value. In dry preparations using InCl_3 , chlorine remains in the indium coordination sphere. Without CeO_2 , neither extra-zeolite In oxo species nor intra-zeolite InOxCly species have particular merit for the SCR reaction. They activate methane unselectively for total oxidation (not shown in the figure). In presence of CeO_2 , which improves the availability NO_2 formed from NO, this unselective reaction channel is switched over to become selective, which results in a high extra activity.



Relation between preparation, structure and catalytic behaviour of CeO_2 -promoted In-ZSM-5 catalysts in the selective catalytic reduction of NO by methane

ZSM-5 – Zeolithe wurden über wässrige und nichtwässrige Prozeduren mit Indium modifiziert. Struktur und intra-oder extra-zeolithische Position der entstandenen Indiumspezies wurden durch Röntgenabsorptions- und Photoemissionsmethoden studiert. Die Aktivität der Materialien in der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von NO durch Methan wurde in Ab- und Anwesenheit eines (physikalisch zugemischten) CeO_2 -Promotors untersucht. Wässrige Präparationsrouten führen, je nach pH-Wert, zur Bildung extra- und/oder intra-zeolithischer sauerstoffkoordinierter In-Spezies. Bei trockenen Präparationen (Indiumquelle InCl_3) verbleibt Chlor in der Koordinationssphäre des Indiums. Ohne Promotierung kann weder für extra-zeolithische In-Oxo-Spezies noch für intra-zeolithischen InOxCly -Spezies SCR-Aktivität nachgewiesen werden: Sie aktivieren Methan unselektiv zur Totaloxidation. In Gegenwart von CeO_2 , das die ausreichende Verfügbarkeit von NO_2 (aus NO) sichert, schlägt dieser unselektive Reaktionskanal in einen selektiven um und erbringt eine hohe Zusatzaktivität.

Michael Hollmann

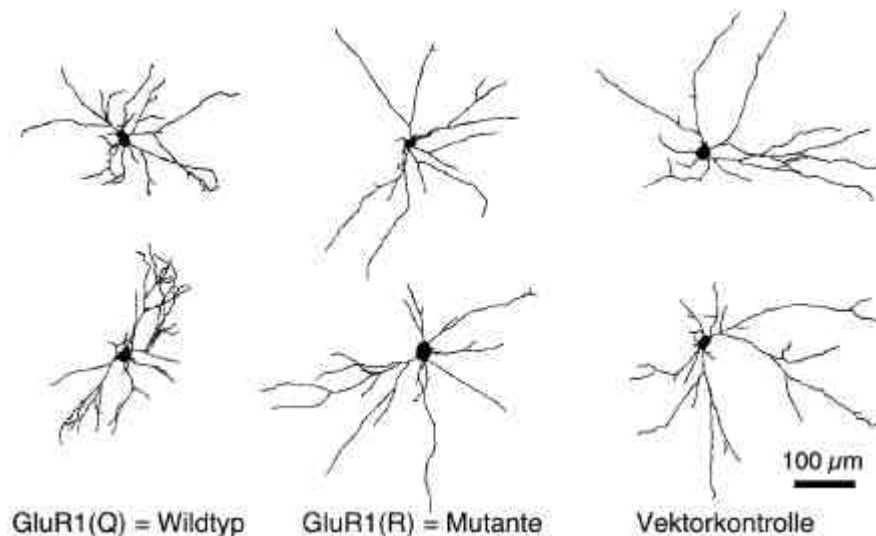
Lehrstuhl Biochemie I - Rezeptorbiochemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3224225 FAX: ++49-(0)234-3214244

E-mail: Michael.Hollmann@ruhr-uni-bochum.de<http://www.ruhr-uni-bochum.de/receptor-bioch.html>

F.M. Inglis, R. Crockett, S. Korada, M. Hollmann, R.G. Kalb (2002) *J. Neurosci.* **22**(18): 8042-8051. The AMPA receptor subunit GluR1 regulates dendritic architecture of motor neurons

Die Dendritenbäume von Neuronen spielen eine entscheidende Rolle bei der ungeheuer komplexen Verschaltung der Zellen des Nervensystems. Seit langem ist bekannt, dass spezifische synaptische Aktivität eine wichtige Grundvoraussetzung für die Etablierung des korrekten Verschaltungsmusters ist. Wir haben einen möglichen molekularen Mechanismus dieses Prozesses an Motoneuronen der Ratte untersucht, indem wir die Auswirkungen der Überexpression von Wildtyp-Glutamaterezeptoren sowie Mutanten mit unterschiedlichen Ionenkanaleigenschaften auf die Dendritenbaumtopologie studiert haben. Unsere Daten zeigen, dass der calciumpermeable Glutamaterezeptor vom AMPA-Typ, GluR1(Q), eine signifikante Zunahme der Dendritenverzweigungen sowie der Zahl der Dendritenendpunkte bewirkt, wobei die Gesamtlänge des Dendritenbaums konstant bleibt. Ein calcium-impermeabler mutierter Glutamaterezeptor hingegen, GluR1(R), beeinflusst den Dendritenbaum nicht. Dieses Ergebnis zeigt, dass durch synaptische Aktivität verursachter postsynaptischer Calciumeinstrom durch Glutamaterezeptoren entscheidend an der Etablierung des Dendritennetzwerks mitwirkt.



The dendritic arborization of neurons plays a decisive role in establishing the amazingly complex connectivity in the central nervous system. Synaptic activity has long been known to play a major role in shaping the extent as well as the precise layout of this connectivity. We investigated a possible molecular mechanism of this process in rat motor neurons by assessing the impact of overexpression of wildtype and mutant glutamate receptor subunits on dendritic arborization. Our data show that the calcium-permeable AMPA-type glutamate receptor GluR1(Q) causes a significant increase in the number of dendritic branch points as well as the number of branch tips with no change in the total length of the dendritic tree. By contrast, a non-calciumpermeable mutant receptor, GluR1(R), does not alter arborization. This result points to a role of synaptic activity-triggered postsynaptic calcium influx through glutamate receptors in the shaping of the dendritic network.

Bernd-Joachim Benecke

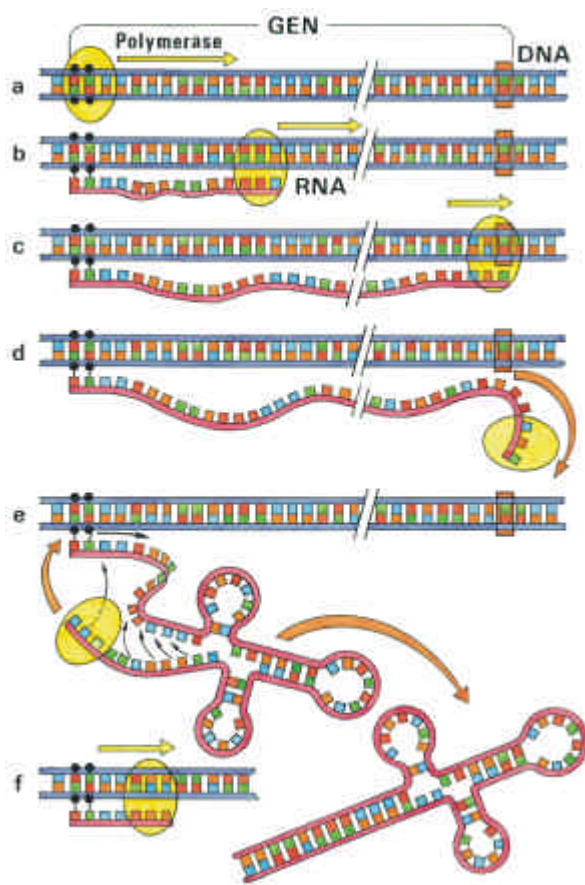
AG-Genregulation; Biochemie I; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-322 4233; FAX: ++49-(0)234-3214034

email: bernd.benecke@ruhr-uni-bochum.de

E. Dümpelmann, H. Mittendorf, B.J. Benecke. *RNA* 9 (2003). Efficient transcription of the EBER2 RNA gene depends on the structural integrity of the RNA.

Struktur Mutanten kleiner stabiler RNAs haben gezeigt, daß dies die Transkription ihrer Gene durch RNA Polymerase III stark vermindert. "Single-round transcription" belegt, daß der Defekt im Bereich der Re-Initiation auf demselben Template liegt. Wie kann nun die Faltung eines RNA Produkts seine eigene Synthese beeinflussen? Das abgebildete Modell erläutert eine RNA-Struktur-abhängige Kontrolle der Re-Initiation. Dieses Modell etabliert eine neue Form der Genregulation, mit einer bisher nicht bekannten Funktion von RNA als einer Art "Transkriptionsfaktor".



Transcriptional Regulation by RNA Folding

- a - RNA Polymerase III initiates at start site
- b - Transcription elongation
- c - Polymerase encounters termination signal, 5' end of RNA still attached to start site
- d - Transcription termination; polymerase stays attached to 3' end of RNA
- e - Spontaneous folding of RNA brings polymerase back to start site
 - Polymerase displaces 5' end of RNA from initiation complex;
 - Polymerase releases 3' end = free RNA
- f - Reinitiated polymerase performs second round of transcription.

Summary:

Facilitated re-initiation guided by correct RNA structure

Structural mutants of small stable RNAs show that transcription of these genes by RNA polymerase III is strongly reduced. Single-round transcription of mutant genes indicates that re-initiation on the same template molecule is impaired. How can folding of an RNA product exert influence on its own synthesis? The model presented describes a structure-dependent control of re-initiation. This model constitutes a new aspect of gene regulation, with a novel role of RNA as some kind of "transcription factor".

Rolf Heumann

Biochemie II-Molekulare Neurobiochemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

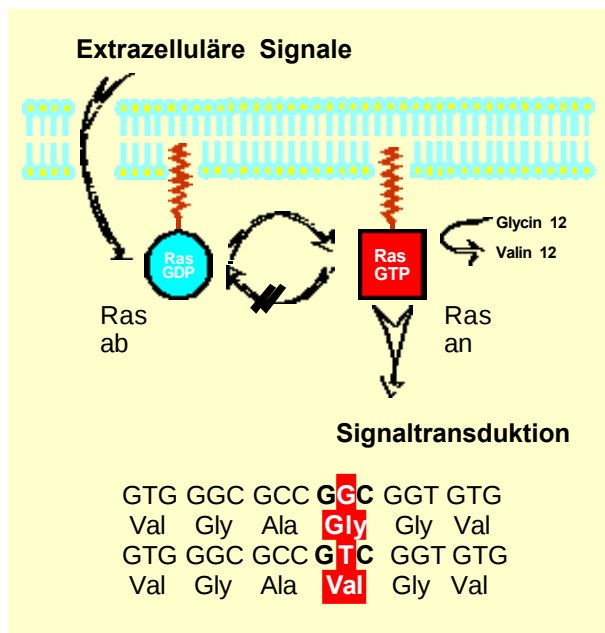
Tel.: ++49-(0)234-3224230; FAX: ++49-(0)234-3214105

email: rolf.heumann@ruhr-uni-bochum.de

<http://www.ruhr-uni-bochum.de/mol-neurobio/Lehrstuhl/Molneurobio.html>

R. Heumann. Rubin 1, 12- 16, 2001: Krebsgen gegen Nervenleiden. R. Heumann, M. Manns: Society for Neuroscience, Program No. 618.3., 2002. Attenuated hippocampal learning ability correlates with reduced precursor cell proliferation in synRas mice carrying a constitutive activation of Ras in neurons.

Das intrazelluläre Signalprotein Ha-Ras kann durch Mutation permanent aktiviert werden (linkes Bild) und zur Krebsentstehung beitragen. Krebs entsteht einerseits durch unkontrollierte Stimulation der Zellteilung, andererseits durch Verhinderung des natürlich vorkommenden Zellsterbens (Apoptose). Nervenzellen können sich in der Regel nicht mehr teilen. Unter Verwendung eines neuronalen Promotors für Synapsin haben wir das permanent aktivierte Ha-Ras-Gen in Nervenzellen eingeführt (synRas-transgene Mäuse), wobei das Absterben von Nervenzellen nach Verletzung verhindert wird. Jetzt untersuchen wir, ob auch das natürlich vorkommende Absterben von Nervenzellen durch Ha-Ras Aktivität reguliert wird. In einer für die Verarbeitung von Gedächtnisprozessen notwendigen Gehirnregion, dem Hippokampus findet auch im erwachsenen Gehirn eine Neubildung von Nervenzellen statt (Bild auf rechter Seite, Pfeile). Wir können zeigen, dass diese Neubildung von Nervenzellen in synRas Mäusen drastisch herabgesetzt ist. Da in der entsprechenden Region des Hippokampus in synRas Mäusen weniger Enzyme produziert werden, die das natürlich vorkommende Zellsterben (Apoptose) verursachen, untersuchen wir jetzt, ob die Stabilisierung der Nervenzellen durch Ha-Ras die Ursache für die reduzierte Neubildung darstellt und, ob dies mit einer veränderten Gedächtnisleistung einhergeht.

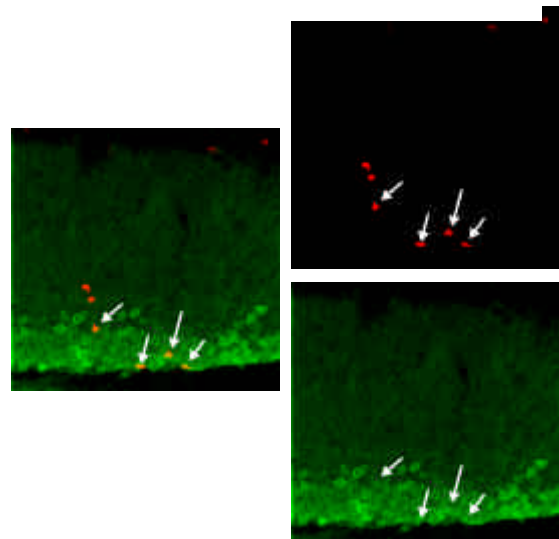


Hippokampus:

Neue Zellen: rot (oberes Bild)

Nervenzellen: grün (unteres Bild)

Neue Nervenzellen: gelb (linkes Bild)



Ras is an universal eukaryotic intracellular protein integrating extracellular signals from multiple receptor types. To investigate the effects of Ras activity in the brain of the adult nervous system, constitutively activated Val12- Ha-Ras was expressed selectively in neurons of transgenic mice using a neuronal synapsin promoter (left figure). In the resulting synRas-transgenic mice the normal generation of neurons in the hippocampus of adult mice was investigated (right figure). We found a reduced synthesis of neuronal precursor cells and this was correlated with a reduced learning performance in an 8-arm radial maze assay.

Kai Sven Erdmann

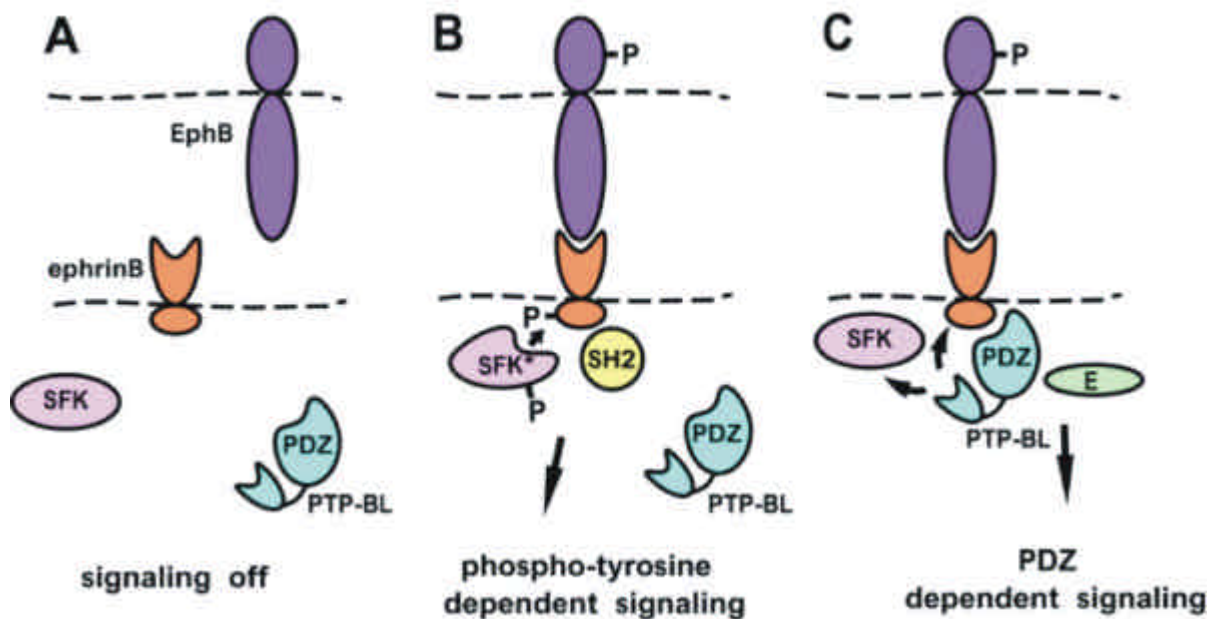
Lehrstuhl für Molekulare Neurobiochemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3225774; FAX: ++49-(0)234-3214105

email: kai.s.erdmann@ruhr-uni-bochum.de

A. Palmer, M. Zimmer, K.S. Erdmann, V. Eulenburg, A. Porthin, R. Heumann, U. Deutsch, R. Klein *Mol. Cell.* **4** (2002) 725-737. EphrinB Phosphorylation and reverse signaling: regulating by Src kinases and PTP-BL phosphatase

EphrinBs sind Transmembranrezeptoren, die sowohl eine Funktion in der Steuerung von Axonen haben als auch in die Bildung des Blutgefäßsystems involviert sind. EphrinBs verfügen über eine einzige Transmembrandomäne und haben einen kurzen cytoplasmatischen Rest. Nach der Bindung an eph-Rezeptoren werden hochkonservierte Tyrosinreste phosphoryliert. In dieser Arbeit haben wir zeigen können, dass die Src-Kinase Familie ein positiver Regulator der EphrinB Phosphorylierung ist. Zeitlich verzögert bindet dann die Proteintyrosinphosphatase PTP-BL an EphrinB und dephosphoryliert den Rezeptor. Unsere Daten lassen auf einen „Switch“-Mechanismus in der Signalweitergabe von Ephrinen schließen. Dieser Mechanismus schaltet von einer zuerst Phosphotyrosin-abhängigen Signalweitergabe auf einen PDZ Domänen-abhängige Signaltransduktion um.



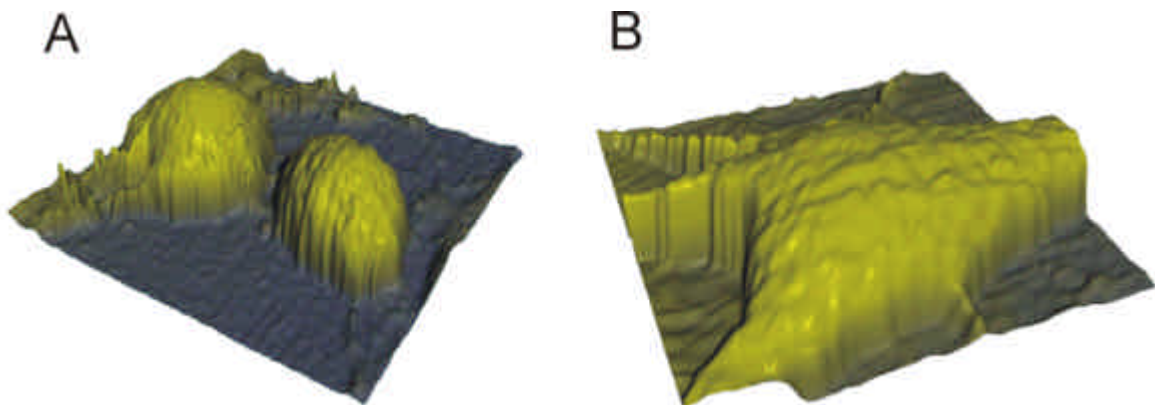
EphrinBs are transmembrane receptors involved in the regulation of axonal guidance and angiogenesis. EphrinBs contain a single transmembrane domain and a short cytoplasmic domain. Upon binding to the eph-receptors ephrinBs undergo tyrosine phosphorylation at highly conserved tyrosines (B). Here we have shown, that Src family kinases (SFK) are positive regulators of ephrinB phosphorylation. With delayed kinetics, ephrinB recruits the cytoplasmic PDZ domain containing protein tyrosine phosphatase PTP-BL and are dephosphorylated (C). Our data suggest the presence of a switch mechanism that allows a shift from phosphotyrosine/SFK-dependent to PDZ-dependent signalling.

Irmgard D. Dietzel-Meyer

Molekulare Neurobiochemie – Elektrobiophysik neuronaler Zellen
 Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum
 Tel.: ++49-(0)234-3225803 -21470; FAX: ++49-(0)234-3214105
 email: Irmgard.Dietzel-Meyer@ruhr-uni-bochum.de
<http://homepage.ruhr-uni-bochum.de/Irmgard.Dietzel-Meyer>

S. Mann, G. Hoffmann, A. Hengstenberg, W. Schuhmann, I. D. Dietzel *J. Neuroscience Methods* (2002) 113-117. Pulse-mode scanning ion conductance microscopy-a method to investigate cultured hippocampal cells

Wir haben eine neuartige Variante eines "Ionenleitfähigkeits-Rastermikroskopes" (SICM) entwickelt. Das SICM verwendet das Prinzip, dass bei hinreichender Annäherung einer Glaskapillarelektrode an einen Isolator in einer Elektrolytlösung eine Widerstandsänderung auftritt. Unter Konstanthaltung des Widerstandes lassen sich mit diesem Verfahren die Oberflächen von z.B. Membranen lebender Zellen in Kulturschalen mit Auflösungen von weniger als 1 μm abtasten. Unser Verfahren verwendet im Gegensatz zu herkömmlichen SICMs, bei denen der Abstand zwischen Elektrodenspitze und Oberfläche konstant reguliert wird, Strompulse zur Annäherung an die Oberfläche, verbunden mit einem Rückzug der Elektrodenspitze bei jeder Verschiebung der Elektrodenspitze. Dieses Verfahren ermöglicht, die Oberflächen von Zellen mit überhängenden Membranabschnitten vollständig darzustellen. Die Abbildung zeigt die Konturen einer lebenden Satellitenzelle (Oligodendrozyte) aus der weißen Substanz des Gehirns eines Hausschweins (A) und eines Astrozyten aus dem Gehirn einer neugeborenen Ratte (B) in Zellkultur. Die Elektrodenspitze wurde in z-Richtung in Schritten von 0,1 μm und horizontal in 0,5 μm Schritten verschoben. x-y Ebene: (A) 50 x 50 μm , (B) 30 x 30 μm , Höhe der Zelle in (A) $\sim 15 \mu\text{m}$, in (B) $\sim 9 \mu\text{m}$.



We have developed a new variant of a scanning ion conductance microscope (SICM). In SICM-microscopy the resistance change which occurs if a glass capillary electrode approaches an insulating surface in an electrolyte solution is used to scan the surfaces of e.g. living cells in tissue culture with resolutions of less than a μm . In contrast to previous methods where the distance between insulator and electrode is kept constant our microscope uses test current pulses and a retraction of the electrode tip when the probe is advanced to an adjacent position. This variant method allows one to obtain images of the complete surfaces of cells containing overhanging membrane areas. The figure shows the contours of a living oligodendrocyte from the white matter of the pig (A) and of an astrocyte from postnatal rat brain (B) in tissue culture. The electrode tip was advanced in lateral steps of 0.5 μm and in horizontal steps of 0.1 μm . x-y plane: 50 x 50 μm in (A) and 30 x 30 μm in (B), height of the cells in (A) $\sim 15 \mu\text{m}$, in (B) $\sim 9 \mu\text{m}$.

Bernhard Hovemann

AG-Molekulare Zellbiochemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

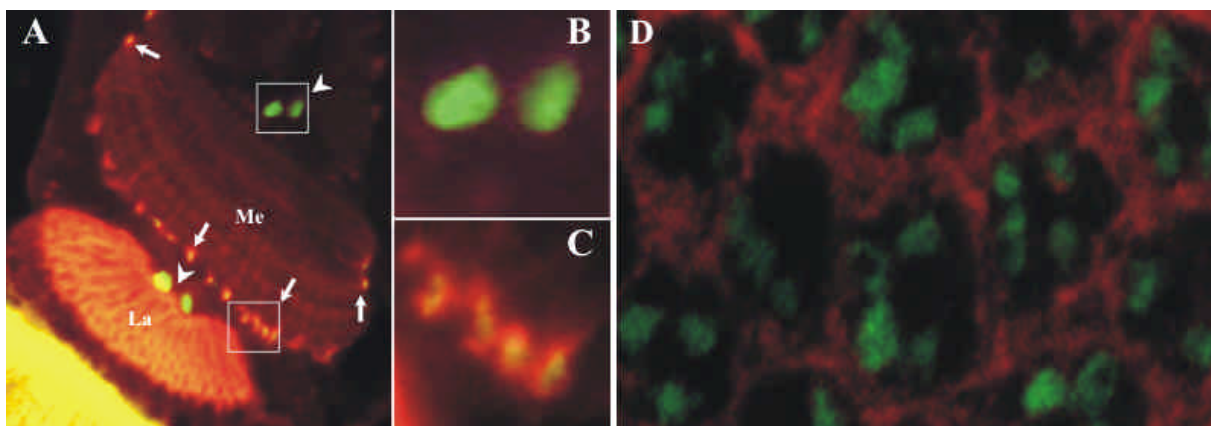
Tel.: ++49-(0)234-322-4235; FAX.: ++49-(0)234-322-4235

email: Bernhard.Hovemann@ruhr-uni-bochum.de

<http://www.ruhr-uni-bochum.de/ag-hovemann>

A. Richardt, J. Ryback, K. F. Störtkuhl, I. A. Meinertzhagen, and B. T. Hovemann, J. Comp. Neurol. 452 (2002) 93-102, Ebony Protein in the *Drosophila* Nervous System: Optic Neuropile Expression in Glial Cells.

Es wird angenommen, dass das Ebony Protein biogene Amine wie Dopamin und Histamin mit β -Alanin fusioniert. Auf diese Art könnte es die Konzentration an aktivem Neurotransmitter oder Neuromodulator kontrollieren. Um die Funktion von Ebony im Nervensystem, insbesondere in der visuellen Signaltransduktion, zu verstehen, haben wir seine Expression in „whole mount“ und Gefrierschnitten der Fliege bestimmt. Wir haben uns dabei insbesondere auf die Expression in den optischen Loben adulter Tiere konzentriert. Die Kolo-kalisation von Ebony Protein mit Glia Zellmarkern in Gefrierschnitten wies Glia Expression in der epithelialen Glia der Lamina und in der Neuropilglia der distalen Medulla nach. Dieser Nachweis wurde durch elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigt. Die nachgewiesenen Orte der Ebony Expression stimmen beide mit Orten der Histamin Neurotransmitter Freisetzung der Photorezeptoren des Komplexauges überein.



Expression of Ebony in glial cells of the optic lobe:

Colocalization of Ebony immunoreactivity (red) with β -Galactosidase tagged (green) cells of the Medulla neuropile glia (Arrows), enlarged in C. The giant glial cells of the inner and outer optic chiasm (Arrowheads and B for enlargement of the inner chiasm giant glial cells) are devoid of ebony staining. D) Confocal microscopy of sagittal sections of the lamina identifies Ebony positive cells (red) as epithelial glia cells. These cells envelop the cartridges of the lamina shown by the green fluorescent photoreceptor axons. Me: Medulla; La: Lamina.

Ebony is thought to conjugate biogenic amines like dopamine and histamine with β -alanine. Thereby it may control the amount of active neurotransmitter or neuromodulator. To understand Ebony function in the nervous system, particularly in transmission of the visual signal, we determined its expression in whole mount and slice preparations of the fly. Attention was focussed on expression in the adult optic neuropiles. Colocalization of Ebony with glial cell markers in frozen sections demonstrated glial expression of ebony in epithelial glia of the lamina and neuropile glia of the distal medulla. This finding was confirmed by electron microscopic examination. The glial expression sites of ebony have in common that they match the two sites of histamine neurotransmitter release from the compound eye's photoreceptors.

Klemens Störtkuhl

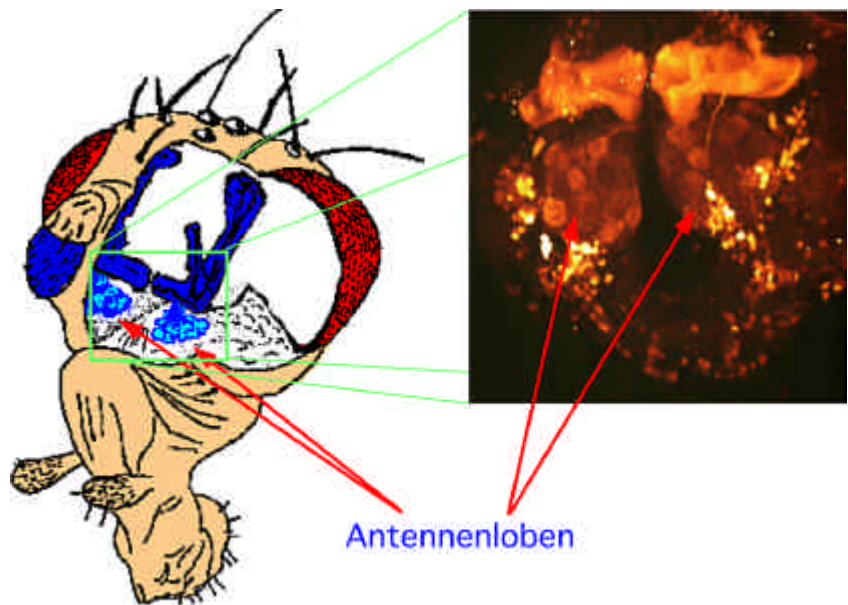
AG-Molekulare Zellbiochemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.:++49-(0)234-322-6246; Fax.:++49-(0)234-320-6246

Email: klemens.stoertkuhl@ruhr-uni-bochum.de<http://www.ruhr-uni-bochum.de/ag-hovemann>

In der Abbildung ist links eine Schemazeichnung mit einem geöffneten Kopf einer Taufliege zu sehen. Das Geruchssystem ist blau unterlegt, die Pfeile deuten auf den Antennenlobus mit seinen Untereinheiten, den Glomeruli hin.

In der Abbildung rechts ist das Bild eines Gehirns der Taufliege zu erkennen, das mithilfe eines Konfokalmikroskops aufgenommen wurde. Der Antennenlobus ist hier vergrößert dargestellt, die Pfeile deuten auf die Glomeruli hin.



Störtkuhl, K.F.; Hovemann B.T.; Wenn Marzipan nach Banane riecht 2002 RUBIN 1:62-67

Kürzlich wurden ca. 60 Gene in der Taufliege *Drosophila melanogaster* entdeckt, die offensichtlich Geruchsrezeptoren kodieren. Einer dieser Rezeptoren wurde auf seine olfaktorische Funktion hin überprüft. Dieser Geruchsrezeptor erkennt Benzaldehyd, eine nach Marzipan riechende Substanz, sowie Cyclohexanon, Cyclohexanol und Benzylalkohol. Weitere Untersuchungen betreffen nun die Geruchskodierung im Antennenlobus. Dort werden die von der Antenne stammenden Signale verarbeitet. Durch ein genau festgelegtes Verschaltungsmuster zwischen Antenne und Antennenlobus kann die Fliege eine Vielzahl an Duftstoffen unterscheiden. Durch gezielte Veränderungen dieses Verschaltungsmusters werden abweisende Duftstoffe für die Taufliege plötzlich attraktiver. Das Prinzip der olfaktorischen Kodierung kann so entschlüsselt werden.

Recently more than 60 genes have been isolated that code for olfactory receptor proteins. One of which was Or43a that was tested for olfactory function. Studies to identify olfactory function revealed several ligands for this receptor, which are cyclohexanol, cyclohexanone, benzyl alcohol and benzaldehyde, a substance that smells like almond. Further investigations will now focus on the antennal lobe. Here the olfactory signals coming from the antenna are processed in the antennal lobe subunits, called glomeruli. A defined neuronal connectivity of incoming fibers from the antenna and the antennal lobe is essential for the correct olfactory coding. Using distinct changes in this neuronal network, repelling substances become now more attractive odorants. Using these changes the principle of olfactory coding will be elucidated.

Veröffentlichungen

Anorganische Chemie 1	38
Anorganische Chemie 2	39
Organische Chemie 1	40
Organische Chemie 2	40
Physikalische Chemie 1	41
Physikalische Chemie 2	43
Analytische Chemie	44
Theoretische Chemie	47
Technische Chemie	48
Biochemie 1	49
Biochemie 2	49
Dissertationen an der Fakultät für Chemie	50

Veröffentlichungen

Anorganische Chemie 1

- M. Driess, H. Ackermann, J. Aust, K. Merz, C. van Wüllen, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 467-470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 450-453. Das Diphosphan-donorstabilisierte Arseniumkation $\text{As}[\text{P}(\text{NMe}_2)_3]_2^+$ als simultane P(+1)- und As(+1)-Quelle: Synthese des ersten metallorganisch-substituierten Arsoniumkations mit einem planar-tetrakoordinierten Arsenatom und seines Phosphorhomologs.
- M. Driess, F. Franke, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 643-644, 468-478. ó-Metathesis Reaction and E-H Activation (E = P, As) of Diphosphanyl- and Diarsanyl-silanes in the Presence of the Metal Complex Fragments $[(\text{dppe})\text{M}]$ (M = Ni, Pd, Pt).
- M. Driess, L. Hu, K. Merz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 51. Synthesis and Molecular Structures of Novel Metallasiloxanes Containing Zn_3O_4 and $\text{Zn}_6\text{Si}_6\text{O}_{10}$ Cores
- M. Driess, K. Merz, *Acta Cryst.* 2002, *C58*, i101-i102. Germanium (IV)chloride at 193 K
- H. Ackermann, J. Aust, M. Driess, K. Merz, C. Monsé, C. van Wüllen, *Phosphorus, Sulfur and Silicon* **2002**, *177*, 1613-1616. How To Tame Planar And Main Group Metal-Substituted Onium Ions Of Phosphorus and Arsenic
- M. Driess, In "Modular Chemistry" (Ed. H. Vilkinen), Kluwer, Dordrecht, **2002**, 204. Modular Chemistry with Metal-Rich Main-Group Element Phosphanides and Arsanides
- M. Driess, R. Janoschek, In "Advances and Highlights in Inorganic Chemistry" (Ed. A. Crowley, G. Wulfsberg), Science Books, Sausalito, California, **2002**, 489. Unusual Electronic Structures in Group 14 and Group 15 Element Clusters
- G. Eggeler, M. Eppe, "Neue Werkstoffe: mehr als die Natur erlaubt" in: „Die heimlichen Siegerbranchen des 21. Jahrhunderts“ (Hrsg.: G.P. Löw, W. Koch, J. Wegmann), FAZ-Verlag 2002, S. 165-187.
- M. Rehbein, R.D. Fischer, M. Eppe, *Thermochimica Acta* **382** (2002) 143-149. Preparation of intermetallic phases of noble metals and tin by thermolysis of metal-organic coordination polymers.
- B. Hasse, J. C. Marxen, W. Becker, H. Ehrenberg, M. Eppe, *Journal of Molluscan Studies* **68** (2002) 249-254. A crystallographic study of the love dart (*gypsobellum*) of the land snail *Helix pomatia*.
- D. Tadic, F. Peters, M. Eppe, *Biomaterials* **23** (2002) 2553–2559. Continuous synthesis of amorphous carbonated apatites.
- A.L.C. Lagoa, H.P. Diogo, M.E.M. da Piedade, K. Schwarz, M. Eppe, *Journal of Physical Chemistry B* **106** (2002) 10764-10770. Driving force for the thermally induced solid state polymerization of alkali metal halogeno acetates: A thermochemical analysis.
- S.V. Dorozhkin, M. Eppe, *Angewandte Chemie* **114** (2002) 3260-3277. Die biologische und medizinische Bedeutung von Calciumphosphaten; S.V. Dorozhkin, M. Eppe, *Angewandte Chemie International Edition Englisch* **41** (2002) 3130-3146. Biological and medical significance of calcium phosphates.
- F. Peters, M. Eppe, *Freiberger Forschungshefte* **E3** (2002) 104-123. Die Kristallisation von Calciumphosphaten unter konstanten Bedingungen mit der Doppeldiffusionstechnik.
- H. Tiemann, I. Sötje, G. Jarms, C. Paulmann, M. Eppe, B. Hasse, , *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (2002) 1266-1268. Calcium sulphate

hemihydrate in statoliths of deep-sea medusae.

- D. Bogdanski, M. Köller, D. Müller, G. Muhr, M. Bram, H.P. Buchkremer, D. Stöver, J. Choi, M. Epple, *Biomaterials* **23** (2002) 4549-4555. Easy assessment of the biocompatibility of Ni-Ti alloys by *in-vitro* cell culture experiments on a functionally graded Ni-NiTi-Ti material.
- S. V. Dorozhkin, E. I. Dorozhkina, F. Peters, M. Epple, *European Journal of Trauma* **28** (2002) 115-116. *In vitro* simulation of calcium phosphate crystallization from modified *simulated body fluid*.
- M. Epple, J. Choi, M. Köller, D. Bogdanski, G. Muhr, D. Müller, *European Journal of Trauma* **28** (2002) 139-141. Calcium phosphate coating of Nitinol shape memory alloys for surgical application.
- M. Epple, C. Schiller, C. Rasche, M. Wehmöller, H. Eufinger, S. Weihe, *European Journal of Trauma* **28** (2002) 134-136. Individual biodegradable implants for cranial bone reconstruction.
- D. Tadic, M. Epple, *European Journal of Trauma* **28** (2002) 136-137. Amorphous calcium phosphates as bone substitution materials.
- A.L.C. Lagoa, H.P. Diogo, M.E.M. da Piedade, L.M.P.F. Amaral, R.C. Guedes, B.J. Costa Cabral, D.V. Kulikov, S.P. Verevkin, M. Siedler, M. Epple, *Journal of Physical Chemistry A* **106** (2002) 9855-9861. Energetics of the C-Cl bond in CH₃CH(Cl)COOH. Enthalpy of formation of (S)-(-)-2-chloropropionic acid and of the 1-carboxyethyl radical.
- S. Weihe, C. Schiller, C. Rasche, M. Wehmöller, H. Eufinger, M. Epple, *Biomedizinische Technik* **47** Suppl. 1 (2002) 488-490. Ein gradiert Kompositwerkstoff für den Einsatz im Bereich des Hirn- und Gesichtsschädels.
- D. Bogdanski, M. Köller, M. Bram, D. Stöver, H.P. Buchkremer, J. Choi, M. Epple, G. Muhr, *Biomedizinische Technik* **47** Suppl.1 (2002) 500-502. Schnelle Analyse der Biokompatibilität mittels gradiert Probekörper am Beispiel von Ni-NiTi-Ti.

Anorganische Chemie 2

- W. Azzam, B. I. Wehner, R. A. Fischer, A. Terfort, C. Wöll. *Langmuir* **18** (2002) 7766-7769. Bonding and orientation in self-assembled monolayers of oligophenyldithiols on Au substrates.
- F. Hipler, R. A. Fischer, J. Müller. *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* (2002) 1620-1626. Examining thermolysis reactions and tautomerism of 2-mercapto-5-methyl-1,3,4-thiadiazole and 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole.
- Q. M. Cheng, O. Stark, F. Stowasser, A. Wohlfart, R. A. Fischer. *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 2470-2474. A study on the thermal properties and the solid state pyrolysis of the Lewis acid/base adducts [X₃M N(SnMe₃)₃] (X = Cl, Br; M = Al, Ga, In) and [Cl₂MeMN(SnMe₃)₃] (M = Al, Ga) as molecular precursors for group 13 nitride materials.
- Q. M. Cheng, O. Stark, K. Merz, M. Winter, R. A. Fischer. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* (2002) 2933-2936. Lewis base properties of tris(trimethylstannyl)amine: unusually short M-N bonds of the adduct compounds [X₃MN(SnMe₃)₃] (X = Cl, Br; M = Al, Ga, In) and [Cl₂MeMN(SnMe₃)₃] (M = Al, Ga).
- U. Weckenmann, S. Mittler, K. Naumann, R. A. Fischer. *Langmuir* **18** (2002) 5479-5486. Ordered self-assembled monolayers of 4,4'-biphenyldithiol on polycrystalline silver: Suppression of multilayer formation by addition of tri-n-butylphosphine.

- H. Parala, A. Devi, R. Bhakta, R. A. Fischer. *J. Mater. Chem.* **12** (2002) 1625-1627. Synthesis of nano-scale TiO₂ particles by a nonhydrolytic approach.
- D. Weiss, M. Winter, K. Merz, A. Knufer, R. A. Fischer, N. Frohlich, G. Frenking. *Polyhedron* **21** (2002) 535-542. Synthesis, structure and bonding situation of [(dcpe)Pt(InCp*)₂] and {(dcpe)Pt[GaC(SiMe₃)₃]₂} - two novel examples of platinum complexes of low valent Group 13 metal species.
- A. Wohlfart, A. Devi, E. Maile, R. A. Fischer. *Chem. Commun.* (2002) 998-999. Morphology controlled growth of arrays of GaN nanopillars and randomly distributed GaN nanowires on sapphire using (N₃)₂Ga[(CH₂)₃NMe₂] as a single molecule precursor.
- J. Hambrock, R. Becker, A. Birkner, J. Weiss, R. A. Fischer. *Chem. Commun.* (2002) 68-69. A non-aqueous organometallic route to highly monodispersed copper nanoparticles using [Cu(OCH(Me)CH₂NMe₂)₂].
- T. Steinke, C. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer. *Angew. Chem.-Int. Edit.* **41** (2002) 4761-4763. [Pd₃(InCp*)₄](⁻²-InCp*₄): Three linearly arranged Palladium atoms wrapped into a fluxional shell of eight InCp* ligands.

Organische Chemie 1

- K. Lenssen, P. Jantscheff, G. von Kiedrowski, U. Massing, *ChemBioChem* **3** (2002) 852. Combinatorial synthesis of new cationic lipids and HTS-screening of their transfection properties.
- G. von Kiedrowski. Lobrede anlässlich der Verleihung der Ehrenbürgerwürde an Manfred Eigen. In: Bochumer Universitätsreden (D. Petzina, Hrsg.), Bochum 2002.
- L. Eckardt, K. Naumann, W.M. Pankau, M. Rein, M. Schweitzer, N. Windhab, G. von Kiedrowski. *Nature* **420** (2002) 286. Chemical Copying of Connectivity.
- G. von Kiedrowski, S. Klussmann, T. Klein, J.P. Fürste, DE 59903121D erteilt am 21.11.2002. Chemische Evolution durch exponentielle Amplifikation molekularer Matrizen.
- a) G. von Kiedrowski, J.P. Fürste, S. Klussmann, T. Klein, DE 19854946C2 erteilt am 3.1.2002. Klonieren und Kopieren an Oberflächen. b) J. P. Fürste, G. von Kiedrowski, T. Klein, S. Klussmann, EP 1135527B1 erteilt am 16.10.2002. Cloning and Copying on Surfaces.
- G. von Kiedrowski, W.M. Pankau, S. Mönninghof. Europäische Patentanmeldung 02010593.8. Thermostable and monoconjugatable gold cluster complexes.
- G. von Kiedrowski, L. Eckardt, K. Naumann, W.M. Pankau, M. Rein. Europäische Patentanmeldung 02025940.4. Chemical copying of connectivity information in branched DNA structures.

Organische Chemie 2

- H. Bornemann, F. Scheidt, W. Sander, *Int. J. Chem. Kinetics* **34** (2002) 34 – 38. Thermal Decomposition of 2-Ethyl-hexylnitrate.
- H. Bornemann, W. Sander, *J. Organomet. Chem.* **641** (2002) 156 – 164. Reactions of Methyl(phenyl)silylene with CO and PH₃ - the Formation of Acid-Base Complexes.
- W. Sander, M. Exner, M. Winkler, A. Balster, A. Hjerpe, E. Kraka, D. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2002) 13072 – 13079. Vibrational Spectrum of m-Benzynes – a Matrix Isolation and Computational Study

- H. H. Wenk, W. Sander, *Angew. Chem.* **114** (2002) 3873 – 3876. 2,3,5,6-Tetrafluorophenylnitren-4-yl: Ein Nitrenradikal mit Quartett-Grundzustand
- P. G. Jones, P. Bubenitschek, W. Sander, S. Wierlacher, *Acta Cryst.* **E58** (2002) 555 – 556. trans-3,6-Bis(chloro-phenyl-methylene)-1,2,4,5-tetrathiane.
- H. H. Wenk, W. Sander, *Eur. J. Org. Chem.* (2002) 3927 – 3935. Matrix Isolation and Spectroscopic Characterization of the Perfluorinated ortho- and meta-Benzyne.
- D. Hasselmann, K. Loosen, T. Fischer, U. Kunz, and M. Christl, *Eur. J. Org. Ch* (2002) 1374 –1379. 3-Methylenetricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane, a Tricyclic Isomer of Toluene: Synthesis and Addition onto Tetracyanoethylene
- G. Dyker, K. Breitenstein, G. Henkel, *Tetrahedron: Asymmetry* **13** (2002) 1929-1936. Synthesis of novel chiral ligands from amino acids by the Ugi reaction
- G. Dyker *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis* Vol I; Ed. E. Negishi, Wiley-VCH (2002) 1255-1282. Intramolecular Heck Reaction: Synthesis of Heterocycles
- G. Dyker *Organic Synthesis Highlights V* Ed. H.-G. Schmalz, Wiley-VCH (2002) An Eldorado for the Homogeneous Catalysis,
- A. Sobanov, A. N. Vedernikov, G. Dyker, B. N. Solomonov, *Mendeleev Commun.* **12** (2002) 14-15 Synthesis and reactivity of extremely thermally stable trialkylpalladium(IV) complexes supported with 1,4,7-triazacyclononane
- H. F. Bettinger, T. Dumitrica, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B.* **65** (2002) 041406. Mechanically induced defects in BN nanotubes
- I. Hahndorf, Y. T. Lee, R. I. Kaiser, L. Vereecken, J. Peeters, H. F. Bettinger, P.R. Schreiner, P. v. R. Schleyer, W. D. Allen, H. F. Schaefer, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 3248-3262. A combined crossed beam, ab initio, and RRKM investigation of reaction of carbon species with aromatic molecules I: benzene, C₆H₆(X¹A_{1g}) and d₆-benzene, C₆D₆(X¹A_{1g}),
- A. Y. Timoshkin, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer. *Inorg. Chem.*, **41** (2002) 738-747. Ring, Chain, and Cluster Compounds in the Cl-Ga-N-H system and their role in GaN CIVPE
- L. Vereecken, J. Peeters, H. F. Bettinger, R. I. Kaiser, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer. *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 2781-2789. Quantum Chemical Study of the Reaction of Phenyl Radicals with Propyne
- R. I. Kaiser, H. F. Bettinger. *Angew. Chem.*, **114** (2002) 2456-2458; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **41** (2002) 2350-2352. Gas Phase Detection of the Elusive Benzoborirene Molecule
- L. Vereecken, H. F. Bettinger, J. Peeters., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 2019-2027. Reactions of Chemically Activated C₉H₉[†] Species I: The Product Distribution of the Reaction of Phenyl Radicals with Propyne
- H. F. Bettinger, A. D. Rabuck, G. E. Scuseria, N.-X. Wang, V. A. Litosh, R. K. Saini, W. E. Billups. *Chem. Phys. Lett.* **360** (2002) 509-514. Pathways for the Thermal Decomposition of C₆₀H₂

Physikalische Chemie 1

- S. Lukas, G. Witte, Ch. Wöll. *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 28301. Novel Mechanism for Molecular Self-Assembly on Metal Substrates: Unidirectional Rows of Pentacene on Cu(110) Produced by a Substrate-Mediated Repulsion

- K.A. Fossler, R.G. Nuzzo, P.S. Bagus, Ch. Wöll, *Angewandte Chemie* **114** (2002) 1811. Adsorption von Cyclopropan und Cyclohexan auf Cu(111)-Oberflächen: eine experimentelle und theoretische Untersuchung zur Natur der CH-Metall-Wechselwirkung. *Angewandte Chemie Intern. Edition* **41** (2002) 1735 The adsorption of cyclopropane and cyclohexane on Cu(111): An experimental and theoretical investigation on the nature of the CH-metal interaction
- S. Reiß, H. Krumm, A. Niklewski, V. Staemmler, Ch. Wöll, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 7704. The adsorption of acenes on rutile $\text{TiO}_2(110)$: A multi-technique investigation
- Th. Becker, A. Birkner, G. Witte, Ch. Wöll, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 115401. Microstructure of the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(11\bar{2}0)$ Surface
- R. Arnold, W. Azzam, A. Terfort, Ch. Wöll, *Langmuir* **18** (2002) 3980. Preparation, Modification and Crystallinity of Aliphatic and Aromatic Carboxylic Acid Terminated Self-Assembled Monolayers
- M. Kunat, S. Gil Girol, T. Becker, U. Burghaus, and Ch. Wöll, *Phys. Rev. B.* **66**, 081402-1 (2002). Stability of the polar surfaces of ZnO: A reinvestigation using He-atom scattering
- P.S. Bagus, V. Staemmler, Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 096104-1 (2002) Exchange-like effects in adsorbate/metal interactions: Importance for interface dipole and work function
- A. Kühnle, S. Vollmer, T.R. Linderoth, G. Witte, C. Wöll and F. Besenbacher, *Langmuir*, **18**, 5558 (2002) Adsorption of Dodecanethiol on Cu (110): Structural Ordering upon Thiolate Formation
- W. Azzam, B.I. Wehner, R.A. Fischer, A. Terfort, and Ch. Wöll, *Langmuir*, **18**, 7766 (2002) Bonding and Orientation in self-assembled monolayers of oligophenyldithiols on Au substrates
- A. Siber, B. Gumhalter, and Ch. Wöll, *J. Phys. Condens. Matter*, **14**, 5913 (2002) Kinematic effects in the Debye-Waller factor and sticking probabilities in low-energy atom-surface scattering
- L. Ruppel, G. Witte, and Ch. Wöll, T. Last, S. F. Fischer and U. Kunze, *Phys. Rev. B* **66**, 245307 (2002) Structural, chemical and magnetic properties of Fe films grown on InAs(100)
- G. Witte, *Surf. Sci.* **502-503**, 405 (2002) Low frequency vibrational modes of adsorbates
- J. Stephan, U. Burghaus, *Surf. Sci.* **507-510**, 736 (2002) Effect of defects and pre-adsorbates on adsorption probabilities: a Monte Carlo Simulation point of view
- P. Meden, M. Kind, and F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 2757. Rotationally resolved quenching and relaxation of $\text{CH}(A^2\Delta, v=0, N)$ in the presence of CO.
- A. Hake and F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 2513. State-resolved radiative lifetimes of the $\text{NH}(A^3\Pi, v=0)$ radical and rate constants for the quenching by NH_3 .
- A. Hake and F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 2518. State-to-state rate constants for the rotational relaxation of $\text{NH}(A^3\Pi, v=0)$ radicals in inelastic collisions with NH_3 .
- M. Kind, P. Meden, and F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* **117** (2002) 11152. Fate of isolated $\text{CH}(B^2\Sigma, v=0, J)$ states in inelastic collisions with CO.

Physikalische Chemie 2

- M. Havenith, *Springer Tracts of Modern Physics*, **176** (2002). Infrared Spectroscopy of molecular clusters
- F. Madeja, P. Markwick, M. Havenith, K. Nauta, R.E. Miller, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 2870. Rotationally resolved infrared spectroscopy of h_2 - and d_1 -formic acid monomer in liquid He-droplets
- M. Kunze, P. Markwick, N. Pörtner, J. Reuss, M. Havenith, *J. Chem. Phys.*, **116** (2002) 7473. IR-MW double resonance spectroscopy of OCS in pure ^4He and mixed $^4\text{He}/^3\text{He}$ clusters,
- F. Madeja, M. Havenith *J. Chem. Phys.*, **117**, (2002) 7162. High resolution spectroscopy of carboxylic acid in the gas phase: observation of proton transfer in $(\text{DCOOH})_2$,
- G. Gimmler, M. Havenith, *J. Mol. Spec.*, **216**, (2002) 315 – 321. High resolution IR-spectroscopy of the $\text{N}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{N}_2\text{O}-\text{D}_2\text{O}$ van der Waals complexes,
- R. Zander, P. Rupprath, G. M. Schneider, H. Weingärtner, E. Rohne, J. Brandt, *Tribologie und Schmierungstechnik* **49** (1), 30–37, 2002. Neue Labormethode zur Beurteilung des Schaumverhaltens von Fluiden
- T. Kraska, K. O. Leonhard, D. Tuma, G. M. Schneider, *Fluid Phase Equilibria* **194–197**, 469–482, 2002. Correlation of the solubility of low-volatile organic compounds in near- and supercritical fluids. Part II: Applications to Disperse Red 60 and two disubstituted anthraquinones
- L. Scheidgen, G. M. Schneider, *Fluid Phase Equilibria* **194–197**, 1009–1028, 2002. Complex phase equilibrium phenomena in fluid ternary mixtures up to 100 MPa: Cosolvency, holes, windows, and islands – Review and new results
- G. M. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (6), 845–852, 2002. Aqueous solutions at pressures up to 2 GPa: gas-gas equilibria, closed loops, high-pressure immiscibility, salt effects and related phenomena
- L. Scheidgen, G. M. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (6), 963–967, 2002. New phase phenomena in ternary systems at high pressures – Cosolvency and miscibility windows up to 100 MPa
- D. Tuma, B. Wagner, G. M. Schneider, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (6), 968–973, 2002. Temperature, pressure and density dependencies of the solubilities of low-volatility organic compounds in compressed gases. Part 1. Solution energies from solubility data for disperse dyestuffs up to 20 MPa
- T. Kraska, K. O. Leonhard, D. Tuma, G. M. Schneider, *J. Supercrit. Fluids* **23**, 209 – 224, 2002. Correlation of the solubility of low-volatile organic compounds in near- and supercritical fluids. Part I: Applications to adamantane and α -carotene
- G. M. Schneider, *Fluid Phase Equilibria* **199**, 307 – 317, 2002. High-pressure phase equilibria and spectroscopic investigations up to 200 MPa on fluid mixtures containing fluorinated compounds: A review
- H. Weingärtner, M. Holz, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **98** (2002) 121-155. NMR studies of self-diffusion in liquids.
- A. Oleinikova, H. Weingärtner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 955-962. Liquid-liquid coexistence curves of reentrant phase transitions beyond the asymptotic range.
- A. Volmari, H. Weingärtner, *J. Mol. Liquids* **98/99** (2002) 293-301. Cross terms and Kirkwood factors in dielectric relaxation of pure liquids.

- P. Negrier, L.C. Pardo, J. Salud, J. Ll. Tamarit, M. Barrio, D.O.Lopez, A. Würflinger, and D. Mondieig: Polymorphism of 2,2-dichloropropane (CH₃)₂CCl₂: Crystallographic characterization of the ordered and disordered phases; *Chem. Mater.* **14**, (2002) 1921-1926.
- A. Würflinger and S. Urban: pVT measurements on *n*-octyl-isothiocyanato-biphenyl (8BT) at elevated pressures; *Liq. Cryst.* **29**, (2002) 799-804.
- A. Würflinger and L.C. Pardo: Thermodynamic Measurements on CH₃CCl₃, (CH₃)₂CCl₂, and on nC₂₀H₄₂ at High Pressures; *Z. Naturforsch.* **57a**, (2002), 177-183.
- S. Urban and A. Würflinger: Phase diagram and dielectric relaxation studies of *n*-hexyl-isothiocyanato-biphenyl (6BT) in the smectic E phase under high pressure; *Z. Naturforsch.* **57a**, (2002) 233-236.
- S. Urban, M. Massalska-Arodz, A. Würflinger, and K. Czuprynski: Pressure-temperature phase diagrams for four 4,4'-dialkylbiphenyl compounds; *Z. Naturforsch.*, **57a**, (2002) 641-644.
- J. Czub, S. Pawlus, M. Sekula, S. Urban, A. Würflinger, R. Dabrowski: DTA and Dielectric Studies of a Substance with the Nematic, Smectic A and Smectic C Polymorphism at Ambient and Elevated Pressures. www.e-LC.org/articles.

Analytische Chemie

- D. J. Brauer, M. Hingst, K. W. Kottsieper, C. Liek, T. Nickel, M. Tepper, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **645** (2002) 14 - 26. Synthesis of multiply functionalized and chiral phosphine ligands by Pd-catalyzed P-C and C-C coupling reactions.
- D. Herebian, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 966-974. Synthesis and DNA binding properties of bioorganometallic (η^5 -pentamethyl-cyclopentadienyl)iridium(III) complexes of the type [$(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{Aa})(\text{dppz})\text{]}^{n+}$ (dppz = dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine), *n* = 1,3, with S-coordinated amino acids (Aa) or peptides.
- W. Wirth, J. Blotevogel-Baltronat, U. Kleinkes, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta* **339** (2002) 14 - 26. Interaction of (amine)M(II) complexes (amine = dien, en; M = Pd, Pt) with purine nucleoside 2'-, 3'- and 5'-monophosphates - the role of the phosphate site for specific metal fragment-nucleotide recognition by macrochelation.
- T. Röttgers, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1305-1310. One-to three Dimensional CuI and CuCN Based Coordination Polymers containing the Alkali Cation Ligating Thiocrown Ether 1,10-Dithia-18-Crown-6.
- M. Südfeld, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **628** (2002) 1366-1372. Solvolysis Products of the Types [$\text{RhMeL}_2(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{]}^{2+}$ and [$\text{RuCl}_{3-x}\text{L}(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)\text{]}^{(x)+}$ (*x* = 1,2) and Preparation and Structure of [$\text{Ru}([9]\text{aneS}_3)(\text{Me}_3[9]\text{aneN}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$].
- A. Schlüter, K. Bieber, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta* **340** (2002) 35 - 43. Preparation, structure and coordination properties of (η^6 -*p*-cymene)ruthenium(II) sandwich complexes of catechol and 5-hydroxyindole derivatives.
- A. Frodl, D. Herebian, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 3664 - 3673. Coligand tuning of the DNA binding properties of bioorganometallic (η^6 -arene)ruthenium(II) complexes of the type [$(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{amino acids})(\text{dppz})\text{]}^{n+}$ (dppz = dipyrido [3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine), *n* = 1 - 3.

- D. Haldar, S. K. Maji, W. S. Sheldrick, A. Banerjee, *Tetrahedron Letters* **43** (2002) 2653 - 2656. First crystallographic signature of the highly ordered supramolecular helical assemblage from a tripeptide containing a non-coded amino acid.
- O. Herd, D. Hoff, K. W. Kottsieper, C. Liek, K. Wenz, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 5034 - 5043. Novel Water-Soluble Secondary and Tertiary Phosphines with Disulfonated 1,1'-Biphenyl Backbones and Dibenzophosphole Moieties.
- R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002) 4434-4439. A family of mononuclear molybdenum-(VI) and -(IV)oxo complexes with a tridentate (ONO) ligand.
- S. Gaspar, W. Schuhmann, T. Laurell, E. Csöregi, *Reviews in Analytical Chemistry*, **21** (2002) 245-266. Design, Visualization, and Utilization of Enzyme Microstructures Built on Solid Surfaces.
- A. Lynch, K. Eckhard, G. McMahon, R. Wall, P. Kane, K. Nolan, W. Schuhmann, D. Diamond. *Electroanalysis* **14** (2002) 1397-1404. Cation binding selectivity of partially substituted Calix[4]arene esters.
- F. D. Munteanu, M. Mosbach, A. Schulte, W. Schuhmann, L. Gorton, *Electroanalysis* **14** (2002) 1479-1487. Fast-scan cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy studies of the pH-dependent dissolution of 2-electron mediators immobilized on Zirconium phosphate-containing carbon pastes.
- W. Schuhmann, K. Habermüller, in "Electrochemical Microsystem Technologies" (J.W. Schultze, T. Osaka, M. Datta, eds.), New Trends in Electrochemical Technology, Vol. 2, Taylor & Francis, London, 2002; ISBN 0 415 27355 2. "Miniaturisation of Biosensors"; S. 409-428.
- M. Held, W. Schuhmann, K. Jahreis, H.-L. Schmidt. *Biosens. Bioelectron.* **17** (2002) 1089-1094. Microbial Biosensor Array with Transport Mutants of *Escherichia coli* K12 for the Simultaneous Determination of Mono- and Disaccharides
- A. Vilkanauskyste, T. Erichsen, L. Marcinkeviciene, V. Laurinavicius, W. Schuhmann. *Biosens. Bioelectron.* **17** (2002) 1025-1031. Reagentless Biosensors Based on Co-Entrapment of a Soluble Redox Polymer and an Enzyme within an Electrochemically Deposited Polymer Film
- W. Schuhmann, in „Elektronentransfer in Chemie und Biochemie“ (J. Russow, H.J. Schäfer, eds.) Beiträge der Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Angewandte Elektrochemie vom 26.-28. September 2001; GDCh-Monographie, Bd. 23, 2001; ISBN 3-936028-03-6; 2002 Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt am Main; „Design von Elektronentransferpfaden zwischen Redoxenzymen und Elektrodenoberflächen“; S. 319-328.
- M. Niculescu, T. Erichsen, V. Sukharev, Z. Kerenyi, E. Csöregi, W. Schuhmann. *Anal. Chim. Acta* **463** (2002) 39-51. A quinoxaline alcohol dehydrogenase based reagentless amperometric biosensor for ethanol monitoring during wine fermentation.
- C. Kurzawa, A. Hengstenberg, W. Schuhmann, in „Technische Systeme für Biotechnologie und Umwelt – Biosensorik und Zellkulturtechnik“ (D. Beckmann, M. Meister, S. Heiden, R. Erb, eds.) Initiativen zum Umweltschutz, Band 41, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2002, ISBN 3 503 06645 4. „Immobilisierung von Enzymen durch elektrochemisch induzierte Abscheidung von Polymeren“. S. 131 – 135.

- B. Ngounou, S. Janiak, C. Kurzawa, J. Wylamrzy, A. Golloch, W. Schuhmann. in "Dresdner Beiträge zur Sensorik", Band 16, Sensoren im Fokus neuer Anwendungen (J. P. Baselt, G. Gerlach, eds.), w.e.b, Dresden, 2002, pp. 121-128. Elektrochemisch induzierte pH-Wert Modulation und lokalisierte Abscheidung von Polymeren als Basis für die Entwicklung amperometrischer Biosensoren. 5. DSS, Dechema-Monographien
- S. Mann, G. Hoffmann, A. Hengstenberg, W. Schuhmann, I. D. Dietzel *J. Neuroscience Meth.* (2002) 113-117. Application of Scanning Ion Conductance Microscopy to Investigate Cultured Hippocampal Neurons Pulse-mode scanning ion conductance microscopy-a method to investigate cultured hippocampal cells
- E. Mikeladze, A. Schulte, M. Mosbach, A. Blöchl, E. Csöregi, R. Solomonias, W. Schuhmann, *Electroanalysis* **14** (2002) 393-399. Redox Hydrogel-Based Bienzyme Microelectrodes for Amperometric Monitoring of L-Glutamate
- A. Schulte, S. Belger, W. Schuhmann. in „*Material Science Forum*” Vol. **394-395** "Shape Memory Materials and its Applications" (Y.Y. Chu, L.C. Zhao, eds.), TransTechPublications Ltd., Uetikon-Zürich, 2002, pp. 145-148. Corrosion of NiTi shape memory alloys: Visualization by means of potentiometric „constant distance“ scanning electrochemical microscopy.
- W. Schuhmann, *Rev. Mol. Biotech.* **82** (2002) 425-441. Amperometric enzyme biosensors based on optimised electron-transfer pathways and non-manual immobilisation procedures.
- B. Ballesteros Katemann, W. Schuhmann, *Electroanalysis* **14** (2002) 22-28. Fabrication and Characterization of Needle-Type Pt-Disk Nanoelectrodes
- C. Kurzawa, A. Hengstenberg, W. Schuhmann, *Anal. Chem.* **74** (2002) 355-361. An Immobilization Method for the Preparation of Biosensors Based on pH Shift Induced Deposition of Biomolecule-Containing Polymer Films
- B. Ballesteros-Katemann, A. Schulte, E. J. Calvo, M. Koudelka-Hep, W. Schuhmann *Electrochem. Commun.* **4** (2002) 134-138. Localised electrochemical impedance spectroscopy with high lateral resolution by means of alternating current scanning electrochemical microscopy
- M.J. MacCross, W.H. McDonald, A. Saraf, R. Sadygov, J.M. Clark, J.J. Tasto, K.L. Gould, D. Wolters, M Washburn, A. Weiss, J.I. Clark, J.R. Yates, III Shotgun identification of protein modifications from protein complexes and lens tissue. *Proc Natl Acad Sci.* 2002, 99(12), 7900-5
- Koller, M.P. Washburn, B.M. Lange, N.L. Andon, C. Deciu, P.A. Haynes, L. Hays, D. Schieltz, R. Ulaszek, J. Wei, D. Wolters, J.R. Yates, III Proteomic survey of metabolic pathways in rice *Proc Natl Acad Sci* 2002, 99(18), 11969-11974
- L. Florens, M.P. Washburn, J.D. Raine, R.M. Anthony, M. Grainger, J.D. Haynes, J.K. Moch, N. Muster, J.B. Sacci, D.L. Tabb, A.A. Witney, D. Wolters, Y. Wu, M.J. Gardner, A.A. Holder, R.E. Sinden, J.R. Yates, D.J. Carucci A proteomic view of the *Plasmodium falciparum* life cycle *Nature* 2002 Oct 3;419(6906):520-6

Theoretische Chemie

- S. Thiel, M. Pykavy, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* **116**, (2002) 762. Rotational Alignment in the Photodesorption of CO from Cr₂O₃(0001): A Systematic Three-Dimensional ab initio Study.
- W. Behmenburg, A. Kaiser, H. Bettermann, T. Grycuk, V. Staemmler, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35**, (2002) 747. The Near UV Emission Spectra of the Li⁺He Excimers: Experimental and Theoretical Studies.
- S. Reiß, H. Krumm, A. Niklewski, V. Staemmler, Ch. Wöll, *J. Chem. Phys.* **116**, (2002) 7704. The Adsorption of Acenes on Rutile TiO₂(110): A Multi-Technique Investigation
- V. Staemmler, K. Fink, *Chem. Phys.* **278**, (2002) 79. An ab initio Cluster Study of the Magnetic Properties of the CoO(001) Surface.
- H. Winter, A. Mertens, R. Pfandzelter, V. Staemmler, *Phys. Rev. A* **66**, (2002) 022902. Energy Transfer of keV Ne Atoms to the Lattice of a LiF(001) Surface under Channeling.
- P. S. Bagus, V. Staemmler, Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **89**, (2002) 096104. Exchangelike Effects for Closed-Shell Adsorbates: Interface Dipole and Work Function.
- W. Kutzelnigg and D. Mukherjee Irreducible Brillouin conditions and contracted Schrödinger equations for *n*-electron systems. II. Spinfree formalism *J. Chem. Phys.* **116**, 4787 (2002)
- W. Kutzelnigg Perturbation Theory of Relativistic Effects, in *Relativistic Electronic Structure Theory. Part I. Fundamentals*, edited by P. Schwerdtfeger, (Elsevier, Amsterdam, 2002)
- B. Kirchner, J. Stubbs, and D. Marx. *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 215901. Fast Anomalous Diffusion of Small Hydrophobic Species in Water.
- D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 186402. Pulling Monoatomic Gold Wires with Single Molecules: An *Ab Initio* Simulation. *Dynamische Animation*: •www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/go/afm.html.
- M. Benoit, A. H. Romero, and D. Marx. *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 145501. Reassigning Hydrogen-Bond Centering in Dense Ice.

Medienecho dieser Arbeit:

- A. Vogel, *Geheimnis des Hochdruck-Eises entschlüsselt*,
- Deutschlandfunk „Forschung Aktuell“, gesendet am 24.10.2002; •P. Wich, *Die Jagd nach Eis X*, *Nachr. Chem.* **51** (2003) 42.
- M. E. Tuckerman, D. Marx, and M. Parrinello, *Nature* **417** (2002) 925-929. The nature and transport mechanism of hydrated hydroxide ions in aqueous solution.
Medienecho dieser Arbeit:
 - *Hydroxide ions: Picture this*, *Nature* **417**, ix (2002) *Wanderung von OH⁻ Defekten in Wasser: Das Rätsel basischer Lösungen*, *Chemie in Labor und Biotechnik*, **7** (2002) 243. R. Ludwig, *Das Transportverhalten hydratisierter Hydroxid-Ionen in Wasser* („Highlights“ Artikel), *Angew. Chem* **115** (2003) 268-271. M.E.J. Schilling, Säure-Base-Konzept: Das Ende des Tunneleffekts - Die Chemiebücher müssen umgeschrieben werden, *Chem. Rundschau*, **16**, 14 (2002)
 - N. L. Doltsinis and D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002) 166402. Nonadiabatic Car-Parrinello molecular dynamics. *Dynamische Animation*: www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/go/surfhop.html.
 - N. L. Doltsinis and D. Marx, *J. Theor. Comput. Chem* **1** (2002) 319-349. First Principles Molecular Dynamics Involving Excited States and Nonadiabatic Transitions.

- J. Grotendorst, D. Marx, and A. Muramatsu, Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms. (John von Neumann Institute for Computing, FZ Jülich 2002); Hardcover Version: ISBN 3-00-009057-6, Electronic Version: www.fz-juelich.de/nic-series/volume10/. Audio Visual Version: www.fz-juelich.de/video/wsqs/.
- N. L. Doltsinis, in *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems*, edited by J. Grotendorst, D. Marx, and A. Muramatsu (NIC, FZ Jülich, 2002) 377-397. Nonadiabatic Dynamics: Mean-Field and Surface Hopping. <http://www.fz-juelich.de/nic-series/volume10>
- N. L. Doltsinis and D. Marx, *Phys. Rev. Letters* **88** (2002) 166402. Nonadiabatic Car-Parrinello Molecular Dynamics.
- N. L. Doltsinis and D. Marx, *J. Theor. Comp. Chem.* **1** (2002) 319-349. First Principles Molecular Dynamics Involving Excited States and Nonadiabatic Transitions.

Technische Chemie

- D. Szmigiel, H. Bielawa, M. Kurtz, O. Hinrichsen, M. Muhler, W. Rarog, S. Jodzis, Z. Kowalczyk, L. Znak, J. Zielinski. *J. Catal.* **205** (2002) 205-212. The Kinetics of Ammonia Synthesis over Ruthenium-Based Catalysts: The Role of Barium and Cesium.
- O. Hinrichsen, A.C. van Veen, H.W. Zanthoff, M. Muhler, in *In situ Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis* (Ed. J. Haw), Wiley-VCH (2002) 226-269. TAP Reactor Studies.
- A.C. van Veen, O. Hinrichsen, M. Muhler. *J. Catal.* **210** (2002) 53-66. Mechanistic Studies on the Oxidative Dehydrogenation of Methanol over Polycrystalline Silver Using the Temporal-Analysis-of-Products Approach.
- C. Zupanc, A. Hornung, O. Hinrichsen, M. Muhler. *J. Catal.* **209** (2002) 501-514. The Interaction of Hydrogen with Ru/MgO Catalysts.
- G.W. Busser, O. Hinrichsen, M. Muhler. *Catal. Lett.* **79** (2002) 49-54. The temperature-programmed desorption of oxygen from an alumina-supported silver catalyst.
- H. Wilmer, O. Hinrichsen, *Catal. Lett.* **82** (2002) 117-122. Dynamical Changes in Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts.
- C. Schmidt, T. Sowade, E. Löffler, A. Birkner, W. Grünert, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 4085-97. Preparation and Structure of In-ZSM-5 catalysts for the selective reduction of NO by hydrocarbons
- F. Heinrich, C. Schmidt, E. Löffler, M. Menzel, W. Grünert, *J. Catal.* **212** (2002) 157-172. Fe-ZSM-5 catalysts for the selective reduction of NO by isobutane – the problem of the active sites.
- W. Grünert, in „Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters“ (Bode, Hans, Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim 2002 (ISBN 3-527-30491-6), S. 229. Catalytic Reduction of NO_x in oxygen-rich gas streams: Progress and Challenges in Catalyst Development
- O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, W. Grünert, *Hasylab report* 2002. The reduction of copper in porous siliceous matrices
- K. Klementiev, A. Stakheev, O. P. Tkachenko, N. Tolachev, W. Grünert, *Hasylab report* 2002. Reduction of carbon-supported Pd and Pt catalysts: An in-situ EXAFS study
- W. Grünert, *Nachr. Chem. Lab.* **50** (2002) 71. Europacat V (Tagungsbericht zur 5. Europäischen Katalysekonferenz, 2.-7. 9. 2001, Limerick, Ir)

Biochemie 1

- F.M. Inglis, R. Crockett, S. Korada, M. Hollmann, R.G. Kalb, *Journal of Neuroscience*, **22**(18) (2002) 8042-8051. The AMPA receptor subunit GluR1 regulates dendritic architecture of motor neurons.
- A. Thalhammer, I. Everts, M. Hollmann, *Molecular and Cellular Neuroscience*, **21**(4) (2002) 521-533. Inhibition by lectins of glutamate receptor desensitization is determined by the lectin's sugar specificity at kainate but not AMPA receptors.
- N. Strutz, C. Villmann, H.-G. Breitingner, M. Werner, R.J. Wenthold, P. Kizelsztejn, V.I. Teichberg, M. Hollmann, *The Journal of Biological Chemistry*, **277** (2002) 48035-48042. Kainate binding proteins (KBPs) are rendered functional ion channels upon transplantation of two short pore-flanking domains from a kainate receptor.

Biochemie 2

- Palmer, A., Zimmer, M., Erdmann, K.S., Eulenburg, V., Porthin, A., Heumann, R., Deutsch, U., and Klein, R. *Mol. Cell*, **9**, 725-737 (2002) EphrinB phosphorylation and reverse signaling: regulation by Src kinases and PTP-BL phosphatase
- Richardt, A., Ryback, R., Störtkuhl, K.F., Meinertzhagen, I.A., and Hovemann, B.T. (2002) The Ebony protein in the *Drosophila* nervous system: optic neuropile expression in glial cells. *The Journal of Comparative Neurology*, **452**, 93-102
- Störtkuhl, K., Hovemann, B. (2002) RUBIN, **12-1**, 62-67. Wenn Marzipan nach Banane riecht.
- Martin F., Kim M.S., Hovemann B. and Alcorta, E. (2002) Factor analysis of olfactory responses in *Drosophila melanogaster* enhancer trap lines as a method for ascertaining common reception components for different odorants. *Behavior Genetics*, **32**, 79-88
- Gisselmann, G., Pusch, H., Hovemann, B.T. and Hatt H. (2002). Primary structure and Functional Expression of a *Drosophila* Histamine-Gated Ion Channel. *Nature Neuroscience*, **5**, 11-12
- Richardt, A., Rybak, J., Störtkuhl, K.F., Meinertzhagen, I.A., and Hovemann, B.T. (2002) The ebony protein in the *Drosophila* nervous system: optic neuropile expression in glial cells. *J.Comp. Neurol* **452**:93-102
- A. Palmer, M. Zimmer, K.S. Erdmann, V. Eulenburg, A. Porthin, R. Heumann, U. Deutsch, R. Klein *Mol. Cell*. **4** (2002) 725-737. EphrinB Phosphorylation and reverse signaling: regulating by Src kinases and PTP-BL phosphatase.
- S. Mann, G. Hoffmann, A. Hengstenberg, W. Schuhmann, I. D. Dietzel *J. Neuroscience Methods* (2002) 113-117. Pulse-mode scanning ion conductance microscopy - a method to investigate cultured hippocampal cells

Dissertationen 2002

Block, Klaus	Darstellung, Stabilität und Reaktivität von Carbonyl-O-oxiden (31.10.2002; Prof. Dr. W. Sander)
Boas, Christian	Wechselwirkung von Physisorbaten an und mit Metalloberflächen: experimentelle Untersuchungen an Dünnschichten physisorbierter Edelgase mittels Helium-Atom-Streuung (23.09.2002; Prof. Dr. C. Wöll)
Boldt, Simone	The role of mitogen-activated protein kinases in the regulation of apoptosis (10.07.2002; Prof. Dr. R. Heumann)
Bollmann, Olaf	Beiträge zum thermischen Verhalten C5-substituierter 2-Methylenbicyclo[2.1.1]hexane: zur Synthese und zum Substituenteneinfluß auf Stereomutation und Cycloreversion (19.04.2002; Prof. Dr. D. Hasselmann)
Bornemann, Holger	Darstellung, Struktur und Reaktivität von labilen Organosiliciumsystemen in kryogenen Matrices (31.10.2002; Prof. Dr. W. Sander)
Eipper, Andreas	Neue Methoden für die gerichtete Evolution von Enzymen (24.09.2002; Prof. Dr. M.T. Reetz)
Erichsen, Thomas	Entwicklung von Instrumenten und Biosensoren zum Einsatz in der Prozesskontrolle (16.12.2002; Prof. Dr. W. Schuhmann)
Eulenburg, Volker	Funktionelle Charakterisierung der Interaktion der Protein-Tyrosin-Phosphatase PTP-BL mit Ephrin Bs (07.01.2002; Prof. Dr. R. Heumann)
Garcia Serres, Ricardo	Mononuclear (nitrido)- and (nitrosyl)iron complexes with functionalised tetraazamacrocyclic ligands (19.12.2002; Prof. Dr. K. Wieghardt)
Geisler, Simone	Oxidative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol: Katalysatorentwicklung unterstützt durch Hochdurchsatztechnik (22.10.2002; Prof. Dr. M. Muhler)
Gimmler, Guido	Hochauflösende Infrarot-Spektroskopie an den Van-der-Waals-Komplexen N ₂ O-H ₂ O und N ₂ O-Ar (26.02.2002; Prof. Dr. M. Havenith-Newen)
Hartmann, Matthias	Die Freisetzung von BDNF an glutamatergen Synapsen und die Stimulation der Filopodienbildung durch den tranktierten BDNF-Rezeptor TrkB.T1 (25.06.2002; Prof. Dr. R. Heumann)
Heinrich, Frank	Selektive katalytische Reduktion von Stickstoffmonoxid mit Kohlenwasserstoffen an eisenmodifizierten Zeolithen (17.07.2002; Prof. Dr. W. Grünert)
Hoffmann, Christian	Entwicklung von Methoden für die parallelisierte Herstellung und Ausprüfung von Feststoffkatalysatoren (16.04.2002; Prof. Dr. F. Schüth)
Hu, Bin	Identification of the paralemmin protein family and initial characterization of palmdelphin, a member of the family (01.02.2002; Prof. Dr. M. Kilmann)

Huntrieser, Achim	Oligodentate, wasserlösliche Phosphane: Synthese, Charakterisierung, Liganden-Austauschreaktion und Hydroformylierung (16.07.2002; Prof. Dr. M. Driß)
Karaguni, Ioanna-Maria	Neue NSAIDs für die Tumörprävention und -therapie: Wirkungen von Derivaten des Sulindacs in zellbiologischen und biochemischen Modellen (24.09.2002; PD Dr. O. Müller)
Kleitz, Freddy	Ordered mesoporous materials: template removal, frameworks and morphology (17.04.2002; Prof. Dr. F. Schüth)
Kohl, Rüdiger	Spurenanalytische Erfassung zytostatisch wirksamer Stickstoff-Lost-Derivate in aquatischen Umweltkompartimenten mittels gaschromatographischer Verfahren: Entwicklung, Optimierung, Validierung ; Realprobenmessungen (26.06.2002; Prof. Dr. H.-J. Götze)
Krein, Michael	Herstellung und Anwendung von nanostrukturierten Metalloxid-Kolloiden (16.12.2002; Prof. Dr. M.T. Reetz)
Kromp, Torsten	Design, Struktur und thermische Eigenschaften Kupfer(I)halogenid- und Kupfer(I)pseudohalogenid-haltiger Koordinationspolymere mit N-heterocyclischen Brückenliganden (23.09.2002; Prof. Dr. W.S. Sheldrick)
Kuate, Seraphin	Development and characterization of simian immunodeficiency virusbased vectors for gene transfer and immunization (22.10.2002; Prof. Dr. K. Überla)
Lehnen, Rainer Josef	Untersuchungen zur katalysierten Hydrochlorierung von metallurgischem Silizium mit Siliziumtetrachlorid und Wasserstoff in einem Laborfestbettreaktor (04.07.2002; Prof. Dr. M. Muhler)
Lenßen, Karl Christian	Kombinatorische Festphasensynthese neuer kationischer Lipide und High-Throughput-Screening ihrer Transfektionseigenschaften (17.12.2002; Prof. Dr. G. v. Kiedrowski)
Madeja, Frank	Hochauflösende Spektroskopie von Ameisensäure und Ameisensäurekomplexen in der Gasphase und in superfluiden Heliumtröpfchen (26.02.2002; Prof. Dr. M. Havenith-Newen)
Marcus, Katrin	Analyse des Phosphoproteoms humaner Thrombin-stimulierter Thrombozyten (09.07.2002; Prof. Dr. H.E. Meyer)
Martin, Thomas	Aktivierungsenergien für die Energieübertragung von schwingungsangeregten NH/ND(a,v)-Radikalen auf Sauerstoff und Aufbau einer Synthesanlage für HN 3 -Helium-Gasgemische (23.04.2002; Prof. Dr. F. Stuhl)
Meden, Peter	Kinetik inelastischer Stöße von CH(A 2 $\tilde{A}$, v=0)- und CH(B 2 $\tilde{O}$ - ,v=0)-Radikalen mit CO-Molekülen (23.04.2002; Prof. Dr. F. Stuhl)
Mengesdorf, Thorsten	Die Rolle des endoplasmatischen Retikulums bei der Ausbildung des neuronalen Zellschadens (10.07.2002; Prof. Dr. R. Heumann)

Mittendorf, Hendrik	Identifizierung und Charakterisierung von 7S K RNA-bindenden Proteinen (07.02.2002; Prof. Dr. B.-J. Benecke)
Neumann, Thorsten	Beiträge zur Chemie der Ethinylphosphane (05.03.2002; Prof. Dr. M. Drieß)
Niederhoff, Karsten	Untersuchungen zur Funktion von Pex14p im peroxisomalen Matrixproteinimport der Hefe <i>Saccharomyces cerevisiae</i> (29.10.2002; Prof. Dr. W.-H. Kunau)
Nolte, Andreas	Molekularbiologische Untersuchungen zur Biogenese von Peroxisomen: Struktur-/Funktionsanalyse von Pex17p (29.10.2002; Prof. Dr. W.-H. Kunau)
Pankau, Wolf Matthias	Thermostabile und monokonjugierbare Goldcluster-Komplexe (17.12.2002; Prof. Dr. G. v. Kiedrowski)
Rein, Michael	Oligonucleotide: Bausteine für supramolekulare Nanostrukturen (06.09.2002; Prof. Dr. G. v. Kiedrowski)
Sacharidou, Eftychia	Study of the proteasomal protein degradation in the CNS of the V12-HaRas transgenic mouse model (18.03.2002; Prof. Dr. R. Heumann)
Schoen, Markus	Katalytische Untersuchungen zur Styrolsynthese an Eisenoxidkatalysatoren (25.10.2002; Prof. Dr. M. Muhler)
Schöneborn, Holger	Selbstreplizierende Oligonucleotide: zum Einfluss der Matrizenlänge bei kinetischen Untersuchungen auf der Basis des Fluoreszenz-Resonanz-Energie-Transfers (25.02.2002; Prof. Dr. G. v. Kiedrowski)
Seewald, Michael J.	Kristallographische und biochemische Untersuchungen zum Proteinkomplex Ran RanBP1· RanGAP (09.12.2002; Prof. Dr. A. Wittinghofer)
Sell, Thorsten	Monodentate P-Liganden für die homogene asymmetrische Hydrierung (16.12.2002; Prof. Dr. M.T. Reetz)
Sowade, Thomas	Selektive katalytische Reduktion von NO mit Methan an mit Indium und Cer modifizierten Zeolithkatalysatoren (12.12.2002; Prof. Dr. W. Grünert)
Stark, Oliver	Gerhard Beiträge zur Precursorchemie von GaN-Materialien: Gruppe-III-Amid/Azide und Gruppe-III-Tris(trimethylstannyl)amin-Addukte (25.04.2002; Prof. Dr. R.A. Fischer)
Stodt, Ralf	Synthese von carboxylathaltigen (ζ 6 -Aromat)Ruthenium(II)-Komplexen zur N-terminalen und ζ 6 -Markierung von Aminosäuren und Peptiden (15.07.2002; Prof. Dr. W.S. Sheldrick)
Susen, Kathrin	Untersuchungen zur Signaltransduktion des α -Amyloids über den p75LNTR (18.07.2002; PD Dr. A Blöchl)
Tejero Ezpeleta, Maria-Pilar	Untersuchungen der Pyrolyse von Silan zur Herstellung von polykristallinem Silizium (30.01.2002; PD Dr. L. Mleczko)
Tielmann, Patrick	Neue Methoden zur Optimierung von Biokatalysatoren in der organischen Synthese (29.10.2002; Prof. Dr. M.T. Reetz)