

**Fakultät für Chemie
Ruhr-Universität Bochum**

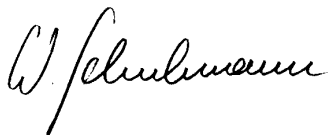
Forschung 2003

Research 2003

**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, telefonisch oder während eines Besuches über ihre Forschungsergebnisse mit Ihnen zu diskutieren.

Bochum, den 01.04.2004

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

Dr. Sebastian Polarz.....5

Lehrstuhl für Anorganische Chemie 2

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

Dr. Rochus Schmid7

JP Dr. Anjana Devi (Chemie anorganischer Materialien)8

Lehrstuhl für Organische Chemie 1

Prof. Dr. Sabine Müller (Bioorganische Chemie)9

Lehrstuhl für Organische Chemie 2

Prof. Dr. Wolfram Sander.....10

PD Dr. Götz Bucher.....11

Dr. Holger Bettinger12

Prof. Dr. Gerald Dyker (Metallorganische Synthesechemie)13

Lehrstuhl für Physikalische Chemie 1

Prof. Dr. Christof Wöll14

Dr. Gregor Witte15

Prof. Dr. Christian Herrmann (Protein-Interaktionen).....16

Lehrstuhl für Physikalische Chemie 2

Prof. Dr. Martina Havenith-Newen.....17

Prof. Dr. Hermann Weingärtner (Physikalische Chemie der Flüssigkeiten).....18

Prof. (em.) Dr. Albert Würflinger (Hochdruckuntersuchungen)19

Prof. (em.) Dr. Gerhard Schneider20

Lehrstuhl für Analytische Chemie

Prof. Dr. William Sheldrick21

Prof. Dr. Wolfgang Schuhmann (Elektroanalytik & Sensorik)22

Dr. Peter Zinn.....23

JP Dr. Raphael Stoll24

Lehrstuhl für Theoretische Chemie

Prof. Dr. Dominik Marx.....25

Dr. Nikos L. Doltsinis26

Dr. Bernd Meyer27

Prof. Dr. Volker Staemmler (Quantenchemie)28

Prof. (em.) Dr. Werner Kutzelnigg29

Lehrstuhl für Technische Chemie

Prof. Dr. Martin Muhler30

PD Dr. Kai-Olaf Hinrichsen.....31

Prof. Dr. Wolfgang Grünert (Struktur/Reaktivität heterogener Katalysatoren)32

Lehrstuhl für Biochemie 1

Prof. Dr. Michael Hollmann (Rezeptorbiochemie).....33

Lehrstuhl für Biochemie 2

Prof. Dr. Rolf Heumann (Molekulare Neurobiochemie)34

PD Dr. Kai Sven Erdmann.....35

PD Dr. Andrea Blöchl.....36

PD Dr. Irmgard Dietzel-Meyer (Elektrochemie neuraler Zellen).....37

Prof. Dr. Bernhard Hovemann (Molekulare Zellbiochemie)38

PD Dr. Klemens Störtkuhl39

Matthias Driess

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I: Cluster- und Koordinationschemie;

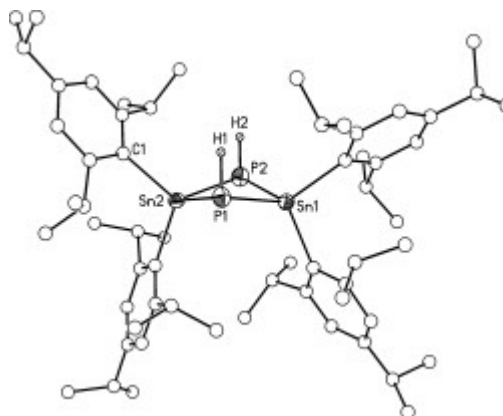
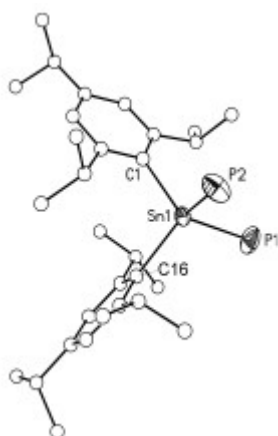
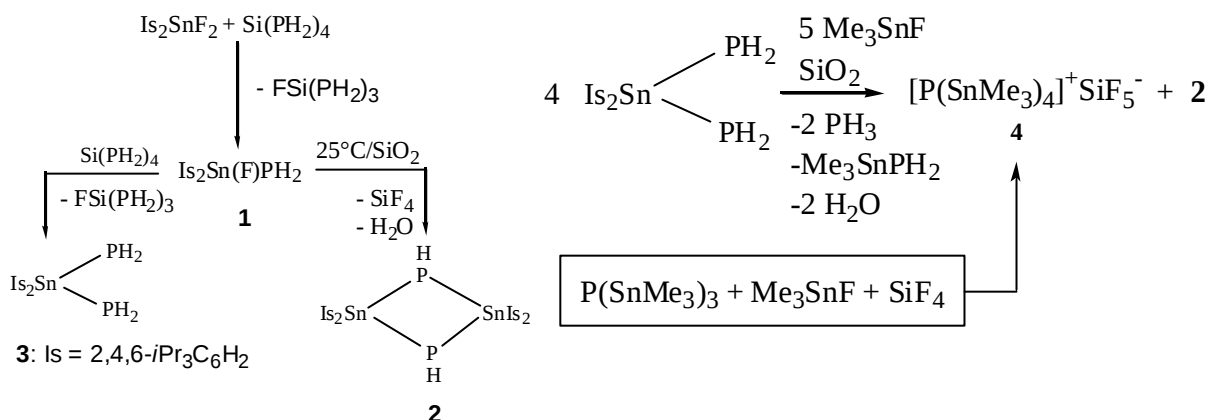
Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-322-4153; FAX: ++49-(0)234-3214378

email: matthias.driess@rub.de; <http://www.ruhr-uni-bochum.de/AC1>

Matthias Driess, Klaus Merz, Christian Monsé, *Chem. Commun.* **2003**, 2608-2609. „Synthesis of the first fluoro(phosphanyl)- and diphosphanyl-stannanes and surprising formation of $[P(SnMe_3)_4]^+SiF_5^-$ “

Monophosphanylierung des Difluorstannans Is_2SnF_2 ($Is = 2,4,6$ -Triisopropylphenyl) mit dem Tetraphosphanylsilan $Si(PH_2)_4$ führt zum ersten isolierbaren Fluor(phosphanyl)stannan $Is_2Sn(F)PH_2$ **1**, dass überraschend unter SiO_2 -promotierter Zersetzung zum 1,3,2,4-Distannadiphosphetan **2** und HF reagiert. Die doppelte Phosphanylierung von Is_2SnF_2 führt zum thermisch überraschend resistenten ersten Diphosphanylstannan $Is_2Sn(PH_2)_2$ **3** (stabil bis $180^\circ C$); letzteres reagiert mit Me_3SnF an der Glaswand unter quantitativer Umsetzung zum ersten Perstannylphosphonium-pentafluorosilicat **4**



Monophosphanylation of the difluorstannane Is_2SnF_2 ($Is = 2,4,6$ -triisopropylphenyl) with $Si(PH_2)_4$ furnishes the first isolable fluoro(phosphanyl)stannane $Is_2Sn(F)PH_2$ **1**, which readily undergoes unique SiO_2 -assisted decomposition to the 1,3,2,4-distannadiphosphetane **2** and HF. The double phosphanylation of Is_2SnF_2 leads to the first thermally surprising resistant diphosphanylstannane $Is_2Sn(PH_2)_2$ **3** (stable up to $180^\circ C$); the latter reacts with Me_3SnF at the glass-wall to give the first perstannylphosphonium pentafluorosilicate **4**.

Sebastian Polarz

AG Nanostructured Materials; Lehrstuhl für Anorganische Chemie I;

Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)-234-3224187; FAX: ++49-(0)-234-3214378

E-mail: sebastian.polarz@rub.de; <http://www.ruhr-uni-bochum.de/ac1>

V. Hornebecq, Y. Mastai, M. Antonietti, S. Polarz, Redox-Behaviour of Nanostructured Molybdenum-Oxide Mesoporous Silica Hybrid Materials, *Chem. Mater.*, **2003**, 15 (19), 3586.

Untersuchungen zum Einfluss auf chemische Reaktivität durch räumliche Einschränkungen im Nanometerbereich wurden durch die Synthese von Molybdäntrioxid-Nanopartikeln in den Poren eines geordnet mesoporösen SiO_2 -Materials ermöglicht. Schlüssel der Studie ist, dass sich gezielt poröse Materialien unterschiedlicher Porengrößen (im Bereich 1.5-20nm) erzeugen lassen. Die Größe der räumlichen Einschränkungen ist damit auf einer Skala lokalisiert, auf der die Beeinflussung von molekularen Prozessen erreicht werden kann. Die Reduktion von $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3$ zu "Molybdänblau" ($\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$) kann mittels UV/Vis Spektroskopie untersucht und damit kinetisch verfolgt werden. Es stellt sich heraus, dass die Kinetik der Reaktion in kleinen Poren (1.5nm Durchmesser) 1. Ordnung ist, während in größeren Poren (9.5nm Durchmesser) komplexere Reaktionsordnungen beobachtet werden können. Durch das poröse Trägersystem kann also die Reaktionskinetik nachhaltig beeinflusst bzw. in Richtung Ordnungen 1. Grades gezwungen werden.

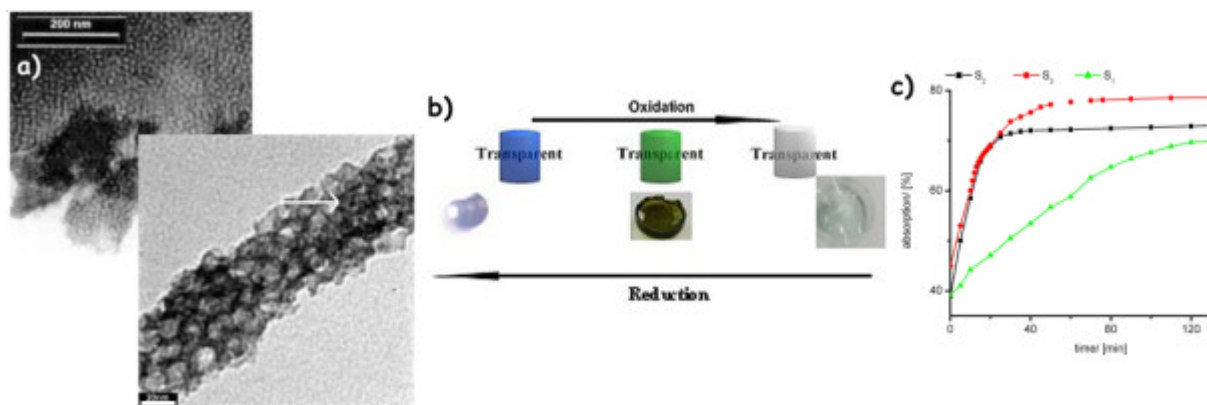


Fig. 1: (a) TEM-Aufnahmen von MoO_3 -Nanopartikeln in 9.5nm großen Poren. (b) Elektrochrome Reaktion der porösen Materialien bei Reduktion. (c) Kinetische Untersuchung für drei Porengrößen.

The synthesis of MoO_3 -nanoparticles inside meso-pores of SiO_2 enabled to study confinement effects on chemical reactivity. MoO_3 was produced in materials with differently sized pores (diameter 1.5 up to 20nm). The reduction of $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_3$ is connected to the electrochromic emergence of "Molybdenum-blue" ($\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{VI}}$) which was investigated by UV/Vis spectroscopy. Time dependent measurements showed that the kinetics of the reaction was forced to first order in small confinements (1.5nm) while more complex dynamics is dominant in larger pores (9.5nm diameter).

Roland A. Fischer

Anorganische Chemie II – *Organometallics & Materials*;

Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

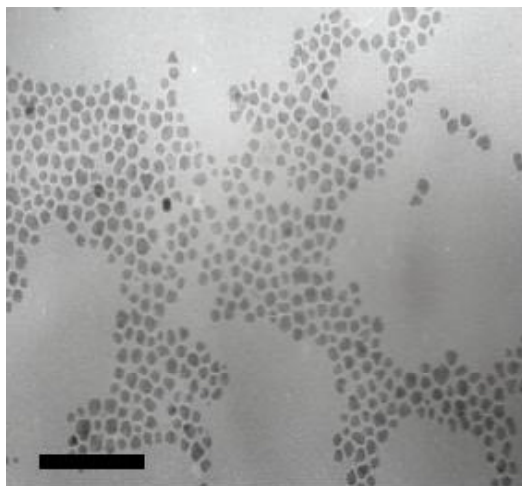
Tel.: ++49-(0)234-3224174; FAX: ++49-(0)234-3214174

E-mail: roland.fischer@ruhr-uni-bochum.de

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

J. Hambrock, M. K. Schröter, A. Birkner, C. Wöll, R. A. Fischer, "Nano-brass: Bimetallic copper/zinc colloids by a nonaqueous organometallic route using $[\text{Cu}(\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ and Et_2Zn as precursors", *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 4217-4222.

Die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ und Et_2Zn dienen als Vorstufen für die Synthese von nichtwässrigen Cu/Zn-Kolloiden. Durch Copolyolyse der Vorstufen in Gegenwart von Stabilisatoren wie Hexadecylamin bilden sich je nach Konzentration und den Bedingungen unterschiedliche Messing-Partikel mit Dimensionen im unteren nm-Bereich. Interessant ist, dass die Form der Nanopartikel, pyramidal, anisotrop oder sphärisch und die Größenverteilung durch des Cu:Zn-Verhältnis gesteuert werden kann. Die Verschiebung und letztendlich das Verschwinden der für Nanokupfer typischen, optisch angeregten Oberflächenplasmonen-Resonanz mit zunehmendem Zink-Gehalt ist eine Konsequenz der Legierungsbildung. Die Oberflächenchemie des Nano-Messings, z.B. die CO-Adsorption oder die Oxidation, ist für das Verständnis der kooperativen Effekte zwischen Cu und Zn bzw. ZnO des Cu/ZnO-Nanokomposits wichtig. Das Cu/ZnO-System ist ein bedeutender Katalysator für die heterogene Methanol-Synthese und ist ein Modellfall der sogenannten starken Metall-Substrat-Wechselwirkung. Diese Arbeit wurde im Rahmen des SFB-558 der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.



The compounds $[\text{Cu}(\text{OCH}(\text{Me})\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2]$ and Et_2Zn serve as precursors for the synthesis of non aqueous Cu/Zn colloids. Co-pyrolysis of the precursors in the presence of suitable surfactant such as hexadecylamine yields various brass particles with dimensions in the lower nm range depending on the concentration and conditions.

Fig. 1. TEM image of a 1:1 Cu/Zn non-aqueous nano-alloy, stabilised by hexadecylamine and redissolved in toluene (bar = 116 nm).

It is interesting to note, that the morphology of the particles: pyramidal, anisotropic or spherical and the size distribution can be tuned by the Cu:Zn ratio. The shift or disappearance of the optically activated surface plasmon resonance of nano-copper, depending on the zinc-content is a consequence of the alloying. The surface chemistry of nano-brass, e. g. the CO-adsorption or the oxidation, is relevant for the understanding of the co-operative effects between Cu and Zn, resp. ZnO of nanocomposites composed of Cu/ZnO. That system represents an important industrial catalyst for the heterogeneous methanol synthesis and serves as a model case for the so-called strong metal-support interaction. This work was funded by the Research Center 558 of the German Research Foundation (DFG).

Rochus Schmid

Anorganische Chemie II, Organometallics and Materials

Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel. ++49 234 32 28641 Fax. ++49 234 32 14174

rochus.schmid@ruhr-uni-bochum.de

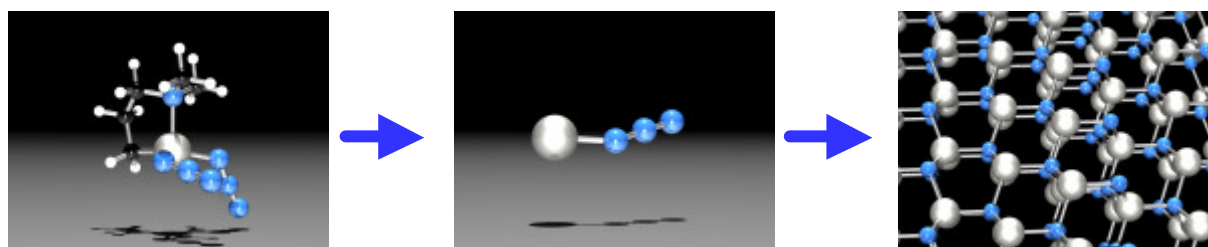
http://www.rub.de/aci2/html_mitarbeiter/set_schmid.htm

B. Wolbank, R. Schmid, *Chem. Vap. Deposition* **2003**, 9, 272-278.

Theoretical Investigation of the Gas-Phase Decomposition of $\text{Ga}(\text{N}_3)_2\text{Et}$ as a Model for a Single Molecule GaN Precursor

Vom DVD-Spieler bis zur winzigen LED-Taschenlampe: blaue Leuchtdioden und optoelektronische Bauteile auf der Basis von Gallium-Nitrid (Bild rechts) sind inzwischen allgegenwärtig. Mit dem intramolekular donorstabilisierten Gallium-azid BAZIGA (Bild links) können epitaktische GaN-Schichten in einem CVD Prozess abgeschieden werden, wobei die Einkomponenten-Vorstufe bereits sowohl Ga als auch N enthält. Doch wie funktioniert diese saubere thermische Zersetzung? Und wie kann sie durch gezielte Synthese noch weiter optimiert werden?

Um diese Frage zu klären wurden mögliche thermisch initiierte Reaktionsmechanismen in der Gasphase, hin zum nachgewiesenen Intermediat GaN_3 (Bild Mitte), durch theoretische Dichtefunktionalrechnungen untersucht. Ein radikalischer Zerfallsweg mit anfänglichem Ga-C Bindungsbruch wurde als kinetisch bevorzugt gefunden und ist konsistent mit den verfügbaren experimentellen Daten.



From the DVD-player to the tiny LED torch lights: blue light emitting diodes and optoelectronic devices on the basis of gallium nitride (figure right) can be found everywhere. With the intramolecular donor stabilized gallium azide BAZIGA (figure left) epitaxial GaN thin films can be deposited in a CVD process, where the single molecule precursor already contains both Ga and N. But how does this clean decomposition exactly work? And how can it be optimized by rational synthesis?

In order to clarify these questions possible thermally initiated reaction mechanisms, leading to the detected intermediate GaN_3 (figure center), were investigated by theoretical density functional theory type calculations. A radical pathway with an initial Ga-C bond breaking was found to be kinetically favored, which is consistent with the available experimental data.

Anjana Devi

AG Chemie Anorganischer Materialien; Lehrstuhl für Anorganische Chemie II,
Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3224150; FAX: ++49-(0)234-3214174

email: anjana.devi@ruhr-uni-bochum.de

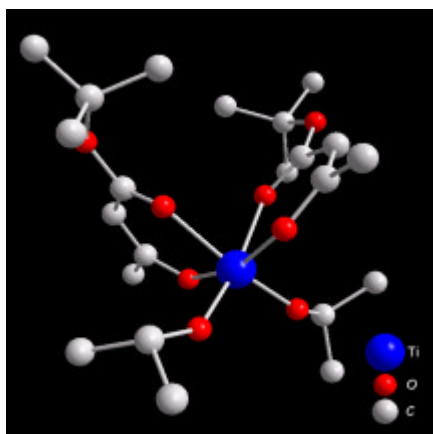
<http://www.ruhr-uni-bochum.de/aci2>

R. Bhakta, S. Regnery, F. Hipler, M. Winter, P. Ehrhart, R. Waser, A. Devi, *Chem. Vap. Deposition*, **9** (2003) 295-298. Mononuclear mixed-ketoester-alkoxide compound of Ti as a promising precursor for MOCVD of TiO_2 thin films.

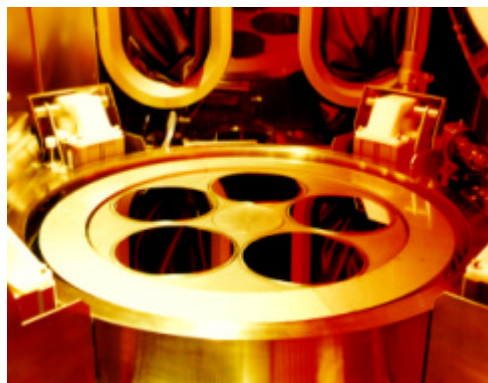
Dünne Metalloxidschichten der Gruppe IVb (TiO_2 , ZrO_2 und HfO_2) sind zur Zeit sehr gefragt in der fortgeschrittenen Materialtechnologie wie Computerspeichern, optischen Wellenleitern usw. Precursor spielen eine tragende Rolle bei der Herstellung der gewünschten Schichten durch metallorganische Dampfabscheidung (MOCVD).

Neue monomere gemischte Alkoxide vom Typ $[\text{M}(\text{OPr}^i)_2(\text{tbaoac})_2]$ ($\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; tbaoac = tert-Butylacetoacetat) von Ti^[a)], Zr und Hf mit niedrigem Schmelzpunkt sind synthetisiert und strukturell charakterisiert worden. Die neuen Precursor weisen überlegene thermische Eigenschaften auf, die einen niedrigen Schmelzpunkt mit ausgezeichneter Löslichkeit kombinieren, und wurden erfolgreich für die Eignung für MOCVD Anwendungen in einer kommerziell verwendeten großtechnischen CVD-Anlage der neuesten Art getestet.^[b)]

a)



b)



Thin metal oxide films of group IVb (TiO_2 , ZrO_2 and HfO_2) are currently in demand for advance materials technology including computer memories, optical wave-guides etc. Precursors play a crucial role in achieving desired thin films by metalorganic chemical vapour deposition (MOCVD).

Novel monomeric low melting mixed alkoxides of the type $[\text{M}(\text{OPri})_2(\text{tbaoac})_2]$, (where $\text{M} = \text{Ti, Zr, Hf}$; tbaoac = tert-butylacetoacetate) of Ti^[a)], Zr and Hf have been synthesised and structurally characterised. The new precursors exhibits superior thermal properties combining low melting with excellent solubility and were tested successfully for MOCVD applications using state-of-the-art commercial large-scale production CVD equipment.^[b)]

Sabine Müller

Org. Chem. - Bioorganik; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

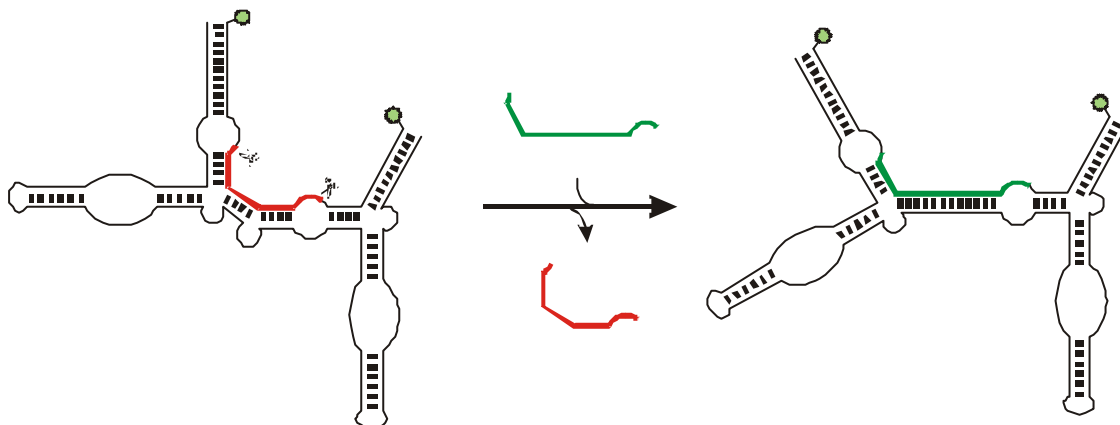
Tel.: ++49-(0)234-3227034; FAX: ++49-(0)234-3214783

email: sabine.müller@orch.ruhr-uni-bochum.de

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

R. Welz, K. Bossmann, C. Klug, C. Schmidt, H.-J. Fritz, S. Müller, *Angew. Chem.* **115** (2003) 2526-2530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 2424-2427. Site-directed alteration of RNA sequence mediated by an engineered twin ribozyme.

In den letzten Jahren hat sich RNA zu einem Focus für neue gentherapeutische Ansätze entwickelt; Antisense-RNA, interferierende RNA (RNAi) und *trans*-spaltende Ribozyme lassen sich zur Verhinderung unerwünschter Genexpression einsetzen. Als eine zusätzliche Option mit eigenem therapeutischem Potenzial können Ribozyme auch zur spezifischen RNA-Sequenzveränderung genutzt werden. Eine generelle Methode zur Manipulation eines willkürlich gewählten RNA-Abschnitts mit beliebiger Sequenz könnte die Tür zur phenotypischen Korrektur genetischer Defekte öffnen, ohne die entsprechende DNA anzugreifen. Eine solche Strategie erfordert ein Agens, das in strikt kontrollierter Art und Weise zwei RNA-Spaltungen und zwei Ligationen katalysiert. Eine synthetische, nur 141 Nukleotide lange RNA, die sich vom Hairpinribozym durch Tandemduplikation (darum Twinribozym genannt) ableitet, erfüllt alle funktionellen Anforderungen einer solchen Prozedur. Twinribozym HP-TW5 bewirkt die Insertion von vier Nukleotiden an einer spezifischen Stelle einer willkürlich gewählten Modell-RNA. Während dieses Prozesses werden 16 Nukleotide der Substratsequenz gegen 20 Nukleotide, die der Reaktionslösung als separates, synthetisches "Reparaturfragment" zugesetzt werden, ausgetauscht. Bis zu 30 % des Ausgangssubstrats wurden in das Insertionsprodukt überführt.



Recently, RNA has become a major focus of investigations into novel therapeutic schemes; antisense RNA, interfering RNA and trans-cleaving ribozymes are used to silence undesired gene expression. As an additional option with its own therapeutic potential, ribozymes may also be employed to specifically alter RNA sequence. A general method of manipulating at will any chosen patch of any given mRNA sequence could open the door to phenotypic correction of genetic disorders without interfering with the corresponding DNA. This requires an agent which promotes, in a strictly controlled fashion, two chain cleavage events and two ligations. An engineered RNA of only 141 nucleotides, derived from the hairpin ribozyme by tandem duplication (hence dubbed "twin ribozyme"), meets all functional requirements of such an approach. Twin ribozyme HP-TW5 inserts four nucleotides into a pre-determined site of an arbitrary model RNA. In the process, 16 nucleotides of residing substrate sequence are exchanged for 20 nucleotides which are added to the reaction mixture as a separate, synthetic "repair" fragment. Up to 30 % of input substrate is converted to insertion product.

Wolfram Sander

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

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

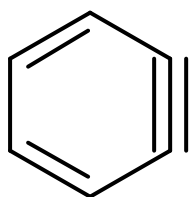
email: wolfram.sander@ruhr-uni-bochum.de

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

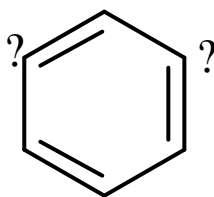
H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem.* **115** (2003) 519 – 546

100 Jahre Dehydroaromaten – 100 Years of Benzyne

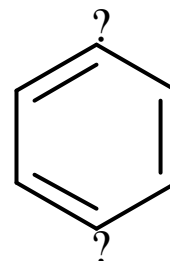
Seit nunmehr genau 100 Jahren stehen Didehydroaromaten, die sich formal durch Entfernen zweier Wasserstoffatome von einem aromatischen Ring ableiten, im Blickfeld der Organischen Chemie. Während ortho-Didehydrobenzol **1** als reaktive Zwischenstufe der nucleophilen aromatischen Substitution in jedem einführenden Lehrbuch über Reaktionsmechanismen Erwähnung findet, galten die meta- und para-Isomere (**2** und **3**) bis vor relativ kurzer Zeit als ausgesprochene Exoten. Diese Situation hat sich durch die Entdeckung der Endiin-Cytostatika, einer vielversprechenden Klasse von Antitumor-Wirkstoffen, schlagartig geändert und das Interesse verschiedenster Arbeitsgruppen weltweit wachgerufen. Didehydroaromaten und damit im Zusammenhang stehende Systeme zählen heute zu den am intensivsten untersuchten Verbindungen überhaupt. Dennoch sind viele Aspekte der Chemie dieser reaktiven Intermediate nach wie vor unverstanden. In dieser Arbeit skizzieren wir die historische Entwicklung und stellen aktuelle Tendenzen heraus.



1



2



3

Arynes, which are formally derived from aromatic rings by abstraction of two hydrogen atoms, have been a focus of organic chemistry for 100 years. In contrast to ortho-benzyne **1**, which is mentioned in almost every introductory textbook on organic reaction mechanisms as a reactive intermediate of nucleophilic aromatic substitution, the meta and para isomers (**2** and **3**) were regarded as rather exotic until recently. This situation has changed dramatically with the discovery of the enediyne antibiotics, a promising new class of antitumor drugs, and has aroused the interest of research groups from all branches of chemistry. Nowadays, arynes and related compounds are among the most intensively studied systems in chemistry. However, many aspects of the chemistry of these reactive intermediates are not well understood yet. In this review we outline the historical development with an emphasis on recent progress in this challenging field of research.

Götz Bucher

Lehrstuhl für Organische Chemie II, Ruhr-Universität Bochum

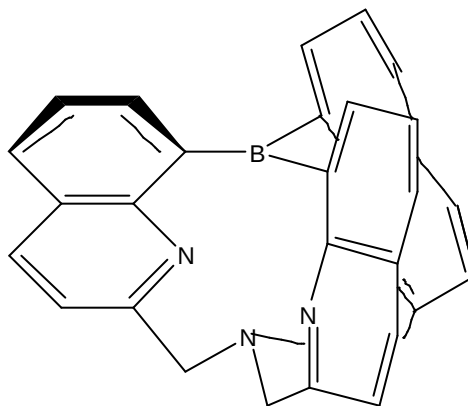
Universitätsstr. 150, D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3224421; FAX: ++49-(0)234-3214353

email: goetz.bucher@rub.de; <http://www.orch.ruhr-uni-bochum.de/bucher/bucher.html>

G. Bucher, *Angew. Chem.* **115** (2003) 4172-4175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4039-4042. DFT Calculations on a New Class of C_3 -symmetric Organic Bases: Highly Basic Proton Sponges and Ligands for Very Small Metal Cations.

What happens, if three nitrogen lone pairs are forced to interact with each other? To address this question, the geometries and proton affinities of a number of C_3 -symmetric proton sponges were calculated by standard density functional theory. The introduction of a third nitrogen lone pair is predicted to lead to a dramatic increase in basicity. Thus, the bridged tris-8-quinolylborane **6** is predicted to show a pK_a (of the conjugate acid, in acetonitrile) of 30.2, which brings it into the range of the most basic neutral nitrogen bases known. The data presented indicate, that this extraordinary basicity is mostly due to a strongly destabilizing interaction between the three quinoline lone pairs, which is more pronounced for the free bases than for the monocations.



6

pK_a (conjugate acid, in CH_3CN) = 30.2

Was passiert, wenn drei freie Stickstoff-Elektronenpaare zur Wechselwirkung gezwungen werden? Um dieser Frage nachzugehen wurden die Geometrien und Protonenaffinitäten einer Reihe C_3 -symmetrischer Protonenschwämme mittels Dichtefunktionaltheorie berechnet. Die Einführung eines dritten freien Elektronenpaars führt nach den Rechnungen zu einem dramatischen Anstieg der Basizität. So wird für das verbrückte Tris-8-chinolylboran **6** ein pK_a (der konjugierten Säure, in Acetonitril) von 30.2 berechnet, was es in unter die stärksten neutralen Stickstoffbasen einordnet. Die vorliegenden Daten deuten an, dass diese außergewöhnliche Basizität hauptsächlich auf eine stark destabilisierende Wechselwirkung zwischen den freien Chinolin-Elektronenpaaren zurückzuführen ist. Diese destabilisierende Wechselwirkung ist im Fall der freien Basen ausgeprägter als bei den Monokationen.

Holger F. Bettinger

Lehrstuhl für Organische Chemie 2; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

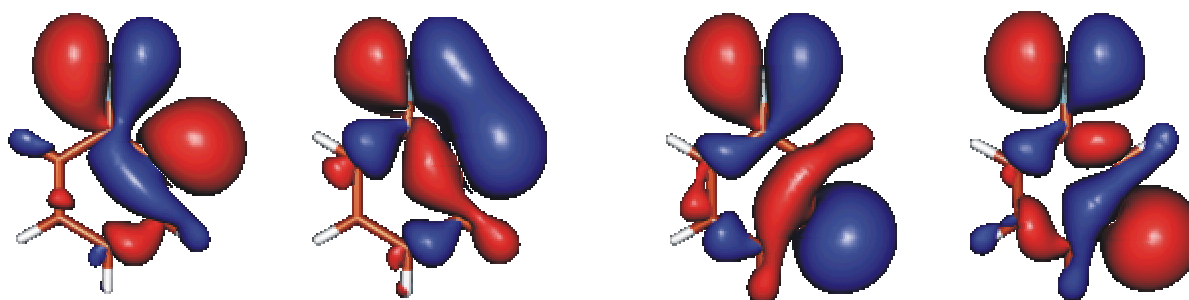
Tel.: ++49-(0)234-3224259; FAX: ++49-(0)234-3214353

email: Holger.Bettinger@ruhr-uni-bochum.de

<http://homepage.ruhr-uni-bochum.de/Holger.Bettinger>

Holger F. Bettinger, W. Sander. *J. Am. Chem. Soc.* **125**(2003) 9726-9733. Dehydrophenylnitrenes: Quartet versus Doublet States

Geometrien und Energien von 4-, 3- und 2-Dehydrophenylnitrenen (**3**, **4** und **5**) wurden mit Hilfe von Multikonfigurationsverfahren (CASSCF, MCQDPT, MRCI) und korrelationskonsistenten Triple- ζ Basissätzen untersucht. 4-Dehydrophenylnitrene **3** besitzt einen Quartettgrundzustand. Die adiabatischen Anregungsenergien zu den 2A_2 , 2B_2 , 2A_1 und 2B_1 Zuständen betragen 5, 21, 34 und 62 kcal mol $^{-1}$. Während der 2B_2 Zustand ausgeprägten Carben-Iminylnradikal-Charakter besitzt, kann der 2B_1 Zustand als Kombination eines planaren Allylnitrenes und eines Iminylpropan-1,3-diyl aufgefasst werden. 4A_2 -**3** stellt den Quartettzustand tiefster Energie dar, die Quartettzustände von **4** und **5** liegen energetisch um 3 und 1 kcal mol $^{-1}$ höher. Während **5** einen Quartettgrundzustand besitzt (der $^2A''$ -Zustand liegt 7 kcal mol $^{-1}$ höher), liegt für **4** der Dublettzustand ($^2A''$) 6 kcal mol $^{-1}$ tiefer als der Quartettzustand. Damit ist $^2A''$ -**4** das stabilste Dehydrophenylnitrenisomer. Seine geometrische Struktur zeigt die für "through-bond" Wechselwirkungen typischen Eigenschaften.



The geometries and energies of 4-, 3-, and 2-dehydrophenylnitrenes (**3**, **4**, and **5**) are investigated using complete active space self consistent field (CASSCF), multiconfiguration quasi degenerate second order perturbation (MCQDPT), and internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction (MRCI) theories in conjunction with a correlation consistent triple- ζ basis set. 4-Dehydrophenylnitrene **3** has a quartet ground state (4A_2). The adiabatic excitation energies to the 2A_2 , 2B_2 , 2A_1 , and 2B_1 states are 5, 21, 34 kcal mol $^{-1}$, and 62 kcal mol $^{-1}$, respectively. The 2B_2 state has pronounced closed-shell carbene/iminyln radical character, while the lowest energy 2B_1 state is a combination of a planar allyl radical and a 2-iminyln-propa-1,3-diyl. Among quartet states, 4A_2 -**3** is the most stable one while that of **4** and **5** (both $^4A''$) are 3 and 1 kcal mol $^{-1}$ higher in energy. **5** also has a quartet ground state and a $^2A''$ state 7 kcal mol $^{-1}$ higher in energy. On the other hand, the doublet-quartet energy splitting is -6 kcal mol $^{-1}$ for **4** in favor of the doublet state ($^2A''$). Hence, $^2A''$ -**4** is the most stable dehydrophenylnitrene, 3.5 kcal mol $^{-1}$ below 4A_2 of **3**. Its geometry shows the characteristic features of through-bond-interaction between the in-plane molecular orbitals at N and at C3. The $^2A'$ state of **4** resembles the 2A_1 state of **3** and lies 30 above $^4A''$ -**4**. The lowest-energy $^2A'$ state of **5**, on the other hand, resembles the 2B_2 state of **3** and lies 21 kcal mol $^{-1}$ above $^4A''$ -**5**.

Gerald Dyker

Metallorganische Synthesechemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

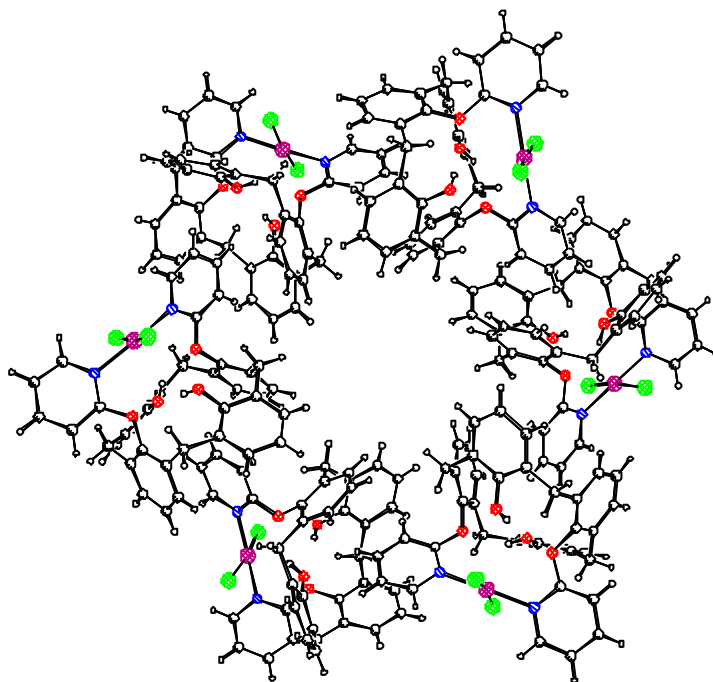
Tel.: ++49-(0)234-3224551; FAX: ++49-(0)234-3214353

email: Gerald.Dyker@rub.de

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

G. Dyker, M. Mastalerz, K. Merz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4355-4362. A Hexameric Supracycle from a Calix[4]arene.

Wir untersuchten eine einfache, ökonomische Methode zur selektiven O-Arylierung von Calix[4]arenen mit *N*-Heteroarenen, Temperatur-kontrolliert ohne Lösungsmittel. Die resultierenden mehrzähligen Liganden sind potentielle Bausteine für Übergangsmetall-Komplexe und supramolekulare Aggregate: Dipyridoxycalixarene zusammen mit Palladium(II)chlorid ergab einen Komplex mit faszinierender Kristallstruktur: sechs Moleküle des Palladium-Komplexes organisieren sich selbst zu einem hexameren Supracyclus mit einem äußeren Durchmesser von etwa 30 Å und einem inneren Durchmesser von etwa 7 Å, sechs Moleküle Dichlormethan beinhaltend. Die Supracyklen selber sind wiederum zu hexagonal angeordneten Röhren organisiert.



Crystal structure of the hexameric supracycle (view along the *c*-axis). Dichloromethane molecules are omitted (black = carbon, white = hydrogen, red = oxygen, blue = nitrogen, violett = palladium, green = chlorine).

We investigated a simple and economic method for the selective *O*-arylation of calix[4]arenes with *N*-heteroarenes via temperature control under neat conditions. The resulting multidentate ligands are potential building blocks for transition metal complexes or supramolecular aggregates: dipyridoxycalixarene together with palladium(II) chloride resulted in a complex with a fascinating crystal structure: six molecules self-assemble to hexameric supracycles with an outer diameter of roughly 30 Å and an inner diameter of roughly 7 Å bearing six molecules dichloromethane. The supracycles themselves are organized to hexagonal assembled tubes.

Christof Wöll

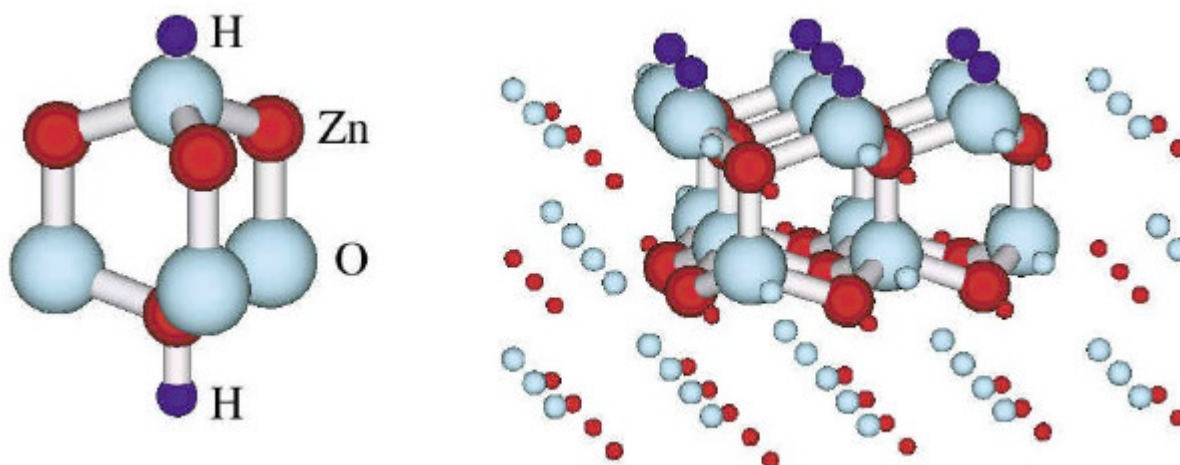
Lehrstuhl für Physikalische Chemie I; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-32 25529; FAX: ++49-(0)234-32 14182

email: woell@pc.rub.de; <http://www.pc.rub.de>

V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, U. Burghaus, S. Gil-Girol, and Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 10, 106102-1 - 3 (2003), *Stabilization of polar ZnO-surfaces: Validating microscopic models by using CO as a probe molecule.*

Die Bestimmung der Mikrostruktur inhomogener Metalloxidoberflächen stellt ein komplexes Problem dar. Im Rahmen dieser Studie konnte gezeigt werden, dass die Bestimmung der Adsorptionsenergie kleiner Sondenmoleküle – hier CO – eine zuverlässige Methode zur Charakterisierung komplexer Oberflächen darstellt. Durch Kombination verschiedener *first-principle* Rechnungen mit modernen Molekularstrahlmethoden, konnte zuverlässig gezeigt werden, dass die polare Sauerstoff-terminierte Oberfläche von ZnO entweder rekonstruiert oder Wasserstoff-terminiert ist. Dieses Ergebnis ist von großer Bedeutung im Hinblick auf die aktuelle Diskussion über die Stabilisierungsmechanismen von elektrostatisch instabilen polaren ZnO Oberflächen.



The determination of the structure of inhomogeneous metal oxide surfaces represents a formidable task. With the present study we demonstrate that using the binding energy of a probe molecule, CO, is a reliable tool to validate structural models for such complex surfaces. Combining several types of first-principles calculations with advanced molecular beam methods we are able to provide conclusive evidence that the polar O-terminated surface of ZnO is either reconstructed or hydrogen-covered. This finding has important consequences for the ongoing discussion on the stabilization mechanism of the electrostatically unstable (“Tasker type 3”) polar ZnO surfaces.

Gregor Witte

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

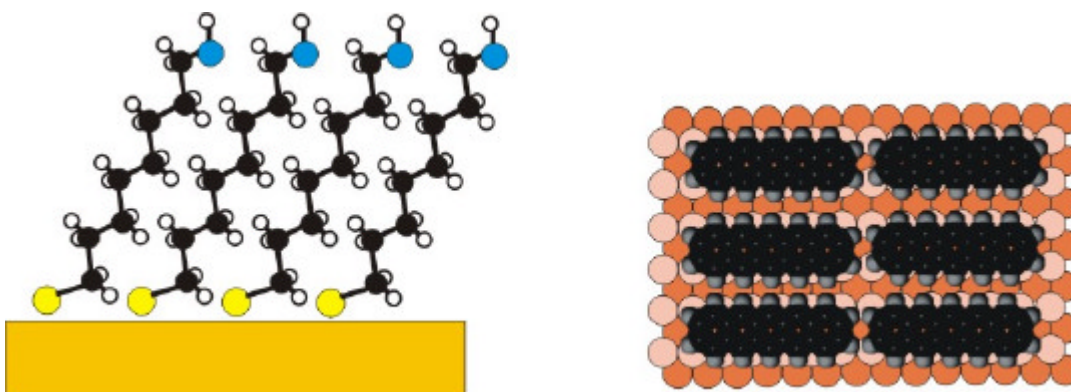
Tel.: ++49-(0)234-32 24222; FAX: ++49-(0)234-32 14182

email: witte@pc.rub.de; <http://www.pc.rub.de>

G. Witte and Ch. Wöll. *Phase Transitions* **76**, 4-5, 291-305 (2003).

Organic surface science: creating order and complexity using self-assembly.

Oberflächen organischer Materialien gewinnen zunehmend an Bedeutung, da ihre physikalisch chemischen Eigenschaften durch Wahl entsprechender Moleküle sehr speziell maßgeschneidert werden können. Solch spezifische Oberflächen können alternativ auch durch dünne organischen Schicht erreicht werden. Die Herstellung qualitativ hochwertiger Filme dieser *weicher Materialien* auf harten Metall-, Halbleiter- oder Isolatorsubstraten ist jedoch nicht ganz einfach und erfordert ein Verständnis der Substrat-Adsorbat Wechselwirkung auf molekularer Ebene. In diesem Artikel werden einige typische Probleme diskutiert, die beim epitaktischen Wachstum organischer Filme auf anorganischen Substraten auftreten. Anhand einiger Beispiele werden einige grundlegende Konzepte diskutiert, die speziell im Hinblick auf die Herstellung organischer Halbleiterschichten und die Bildung selbstassemblierender Organothiolat-Monolagen (sog. SAMs) auf Metalloberflächen von großer Bedeutung sind.



Surfaces of organic materials are receiving an increased attention since their physical and chemical properties can be tailored very specifically by the choice of an appropriate organic molecule. The fabrication of well-defined organic surfaces with a high degree of structural order, however, is not straightforward. In many cases the preferred route is to deposit organic molecules on a solid, inorganic substrate. The growth of soft matter, molecules, on hard matter, metals, semiconductors or insulators, however, requires a detailed understanding of the substrate-adlayer interaction on a molecular level. Here we will discuss typical problems encountered in the epitaxy of organic molecules on inorganic substrates. Some basic concepts are outlined and illustrated, with particular emphasis on the epitaxial growth of organic semiconductors relevant for making molecular electronics devices and on the formation of selfassembled organothiolate monolayers on metal surfaces.

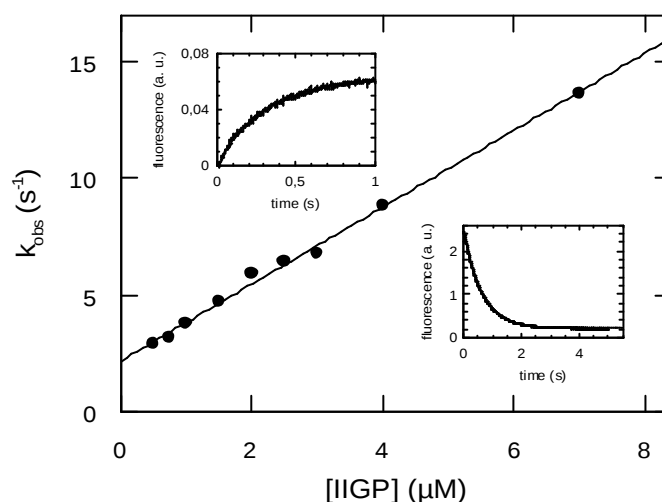
Christian Herrmann

Physikal. Chemie 1 – AG Protein-Interaktionen; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum
Tel.: ++49-(0)234-3224173; FAX: ++49-(0)234-3214785

email: Chr.Herrmann@ruhr-uni-bochum.de
<http://www.ruhr-uni-bochum.de/proin>

R. C. Uthaiiah, G. J. K. Praefcke, J. C. Howard, C. Herrmann, *J. Biol. Chem.* **278** (2003) 29336-29343. IIGP1, an interferon- γ inducible 47 kDa GTPase of the Mouse, showing cooperative enzymatic activity and GTP-dependent multimerisation

IIGP1 gehört zur Familie der p47 GTPasen, deren Expression in Mauszellen durch Interferon- γ induziert wird. Diese Proteine sind an der Abwehr intrazellulärer Pathogene beteiligt wie z. B. nach Infektion mit *Toxoplasma gondii* oder *Listeria monocytogenes*. In dieser Publikation präsentieren wir eine detaillierte biochemische und biophysikalische Charakterisierung von rekombinantem IIGP1. Die Gleichgewichtsdissoziationskonstanten für GTP und GDP sind vergleichbar mit Dynamin, dem bekanntesten Vertreter selbst-assemblierender GTPasen. Die hohen Geschwindigkeitskonstanten (siehe Abbildung) für Nukleotidbindung und insbesondere -dissoziation schlagen vor, dass im Gegensatz zu anderen GTPasen keine katalytischen Austauschfaktoren für die biologische Funktion notwendig sind. Die Hydrolyse von GTP erfolgt nach einem kooperativen Mechanismus. Die dem zugrunde liegende Selbst-Assemblierung kann mit Hilfe von Fluoreszenzmessungen und dynamischer Lichtstreuung analysiert werden und einen Beitrag zum Verständnis des molekularen Mechanismus liefern.



IIGP1 belongs to a well-defined family of 47 kDa GTPases whose members are present at low resting levels in mouse cells but are strongly induced transcriptionally by interferons and are implicated in cell autonomous resistance to intracellular pathogens. Here we present a detailed biochemical characterisation of IIGP1 using various biochemical and biophysical methods. IIGP1 binds to GTP and GDP with dissociation constants in the micromolar range with at least ten times higher affinity for GDP than for GTP. IIGP1 hydrolyses GTP to GDP and the GTPase activity is concentration-dependent with a GTP turnover rate of 2 min⁻¹ under saturating protein concentrations. Functional interaction between IIGP1 molecules is shown by nucleotide-dependent oligomerisation. IIGP1 shares micromolar nucleotide affinities, and oligomerisation-dependent hydrolytic activity with the 67 kDa GTPase hGBP1 (induced by type I and type II interferons), and with the paradigm of the self-activating large GTPases, the dynamins. The present analysis provides essential parameters to understand the molecular mechanism by which IIGP1 participates in this complex resistance programme.

Martina Havenith-Newen

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

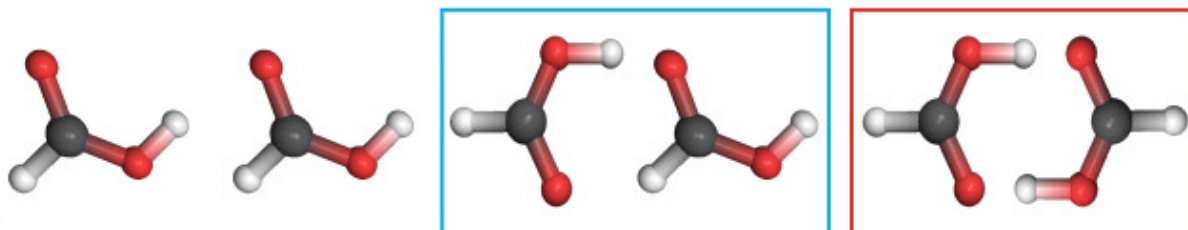
<http://www.ruhr-uni-bochum.de/pc2>

F. Madeja, M. Havenith, K. Nauta, R. E. Miller, J. Chocholou? ov? accepted for publication in J. Chem. Phys.: A polar isomer of formic acid dimer formed in helium nanodroplets.

Mit Hilfe von modernen laserspektroskopischen Messungen wurde das IR-Spektrum des (HCOOH)-Dimers untersucht. Dieses Spektrum wird umso einfacher, je niedriger die Temperatur des untersuchten Moleküls ist. Die tiefste Temperatur, 0,37 K, erreicht man mit supraflüssigen Helium-Nanotröpfchen. Im Gegensatz zu einer normalen Flüssigkeit, z.B. Honig, weist eine Supraflüssigkeit keine innere Reibung auf, d.h. die Moleküle können im Tropfen frei rotieren und schwingen.

Bei der Untersuchung des Ameisensäure-Dimers fanden wir überraschenderweise nicht das stabilste Dimer (rot umrandet), sondern die in der Mitte gezeigte Struktur. Theoretische Rechnungen zeigen, dass sich im He-Tropfen die beiden Moleküle aufgrund von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zunächst wie zwei Magnetenadeln zueinander ausrichten (links). Die Annäherung ergibt zunächst die blau umrandete Struktur. Eine weitere Umordnung zur stabilsten Struktur erfordert aufgrund einer Barriere zusätzliche Energie, die der Molekülkomplex bei 0,37 K nicht mehr aufbringen kann.

Unsere Beobachtung eröffnet neue Forschungsmöglichkeiten, da sich durch gezielte Anregung mit Laserlicht nun die gesamte Potentielle-Energie-Fläche untersuchen und mit theoretischen Modellen vergleichen lässt.



We investigated the IR spectrum of the (HCOOH) dimer using modern laser spectroscopic techniques. Such a spectrum becomes simpler when the temperature decreases. The lowest temperature, 0.37 K can be reached employing suprafluid helium nanodroplets. Contrary to ordinary liquids, e.g. honey, a suprafluid shows no internal friction, i.e. the molecules embedded in the liquid may freely rotate and vibrate.

Our investigation of the formic acid dimer surprisingly didn't yield the most stable dimer (red square) but the structure shown in the middle. Theoretical calculations show that – due to dipole dipole interactions - the molecules in the helium droplet align like magnetic needles while approaching each other (left picture). A further approach yields the blue marked structure. To reorient to the most stable structure the molecular complex needs additional energy to overcome a barrier. However, this energy is not available at 0.37 K.

Our observation opens new research opportunities, since by laser excitation the full potential energy surface may be accessed and compared to theoretical models.

Hermann Weingärtner

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

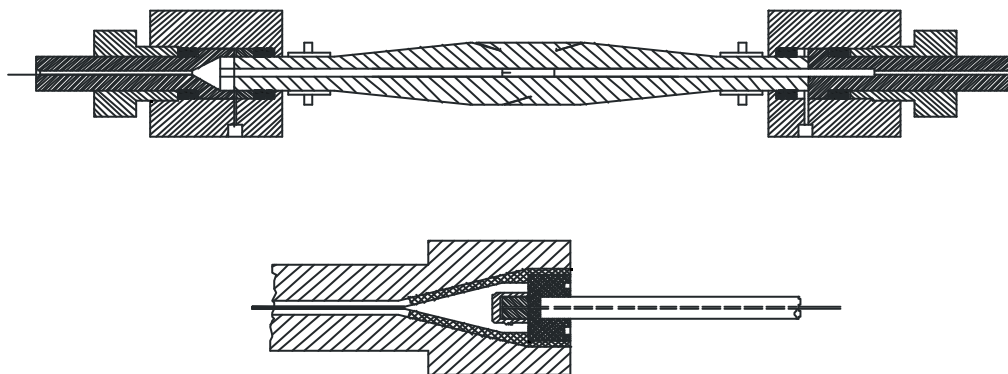
Tel.: ++49-(0)234-322-25535; FAX: ++49-(0)234-32-14293

email: Hermann.Weingaertner@ruhr-uni-bochum.de

H. Boll, E. U. Franck, H. Weingärtner. *J. Chem. Thermodyn.*, **35** (2003) 625-638.

Electrolysis of Supercritical Aqueous Solutions at Temperatures up to 800 K and Pressures up to 400 MPa

Supercritical Water Oxidation (SCWO) ist eine innovative und effektive Methode zur Zerstörung hochgiftiger organischer Schadstoffe. Dabei werden in einem Hochdruckreaktor hochgiftige Schadstoffe in überkritischem Wasser bei Temperaturen über der kritischen Temperatur des Wassers (374 °C) und bei Drücken über dem kritischen Druck von 220 bar gelöst und durch Sauerstoff oxidiert. Wir haben gezeigt, dass der Sauerstoff durch Elektrolyse alkalischer wässriger Lösungen *in situ* erzeugt werden kann. Dazu wurden ein Autoklav entwickelt, der die Elektrolyse alkalischer wässriger Lösungen bis zu 800 K und 4 kbar erlaubt. Unter 200 °C zeigen die Stromdichte?Potential?Kurven das bei Normalbedingungen auftretende Verhalten, nämlich einen Bereich sehr niedriger Stromdichten unterhalb der sog. Zersetzungsspannung und eine Ohmsches Verhalten mit steil ansteigenden Stromdichten oberhalb der Zersetzungsspannung. Bei hohen Temperaturen sinkt die Zersetzungsspannung und es werden fast lineare Stromdichte?Potential?Kurven über den gesamten Potentialbereich erhalten. Bei hohen Temperaturen und hohen Drücken konnten Stromdichten bis zu $35 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ erzeugt werden, die um zwei Größenordnungen über den Stromdichten in gewöhnlichen technischen Elektrolyseprozessen liegen.



Supercritical Water Oxidation (SCWO) is an innovative and effective method for destruction of highly toxic organic materials. In this process organic waste is oxidized in supercritical aqueous solutions at temperatures above the critical temperature of water (374 °C) and at pressures above its critical pressure (220 bar). We have shown that the oxygen necessary for aoxidation can be generated *in situ* by water electrolysis. For this purpose, we have designed an autoclave which allowed to electrolyse alkaline aquoues solutions up to 800 K und 4 kbar. Below 200 °C the current density ? potential curves show the familiar transition from a range of very low currents at low potentials to an Ohmic behavior with steeply increasing currents above the decomposition potential. At high temperatures the decomposition potential decreases, and eventually, almost linear current density ? potential curves are obtained. At high temperatures and high pressures, we achieved current densities up to $35 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, which are two orders of magnitude larger than usually applied in technical processes.

Albert Würflinger

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

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

email: Albert.Wuerflinger@ruhr-uni-bochum.de

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

A. Würflinger and S. Urban, in: W. Haase, S. Wrobel (eds.) *Relaxation phenomena in dielectric, magnetic and superconducting materials*; Springer (2003), 71-88. Dielectric Relaxation Processes in Condensed Matter Under Pressure. S. Urban and A. Würflinger, *ibid*, 181-204. Molecular Rotations in Liquid Crystals as seen by the Dielectric Spectroscopy Method

Pressure is an important parameter in materials science: it induces phase transformations, it confines the coexistence range of particular phases, it changes the intermolecular distance thus altering the intermolecular potential. The high compressibility of molecular and liquid crystals make these materials excellent systems for studying the influence of moderate pressures on various physical and chemical properties. Liquid crystals exhibit a wealth of polymorphism, where often pressure-induced or pressure-limited phases are observed. Therefore the application of pressure is indispensable for a full description of the phase behaviour. Many high-pressure devices are described in literature in order to establish phase diagrams or to investigate peculiarities such as reentrant or multicritical phenomena. In particular thermal methods (differential thermal analysis, DTA, differential scanning calorimetry, DSC, and thermobarometry) are widely used to detect phase transitions.

Moreover is the knowledge of the equation of state necessary for a full discussion of physical properties. The intermolecular distance can be varied in high-pressure experiments, in particular isothermal, isobaric, and isochoric state changes can be distinguished. The relaxation properties depend significantly on the path way chosen. Correspondingly, different activation parameters can be distinguished:

$$\text{activation enthalpy: } \Delta^{\ddagger}H = R \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial (1/T)} \right)_p ;$$

$$\text{activation energy: } \Delta^{\ddagger}U = R \left(\frac{\partial \ln \tau}{\partial (1/T)} \right)_v$$

It was found in several studies on liquid crystals that the activation energy is about half the value of the activation enthalpy, which means that the dielectric relaxation process (rising from molecular rotations around the short axes) is appreciably determined by steric effects.

The density change along a phase transition yields useful information about the configurational entropy and the volume dependence of the intermolecular potential.

Gerhard M. Schneider

Physikalische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum, Germany

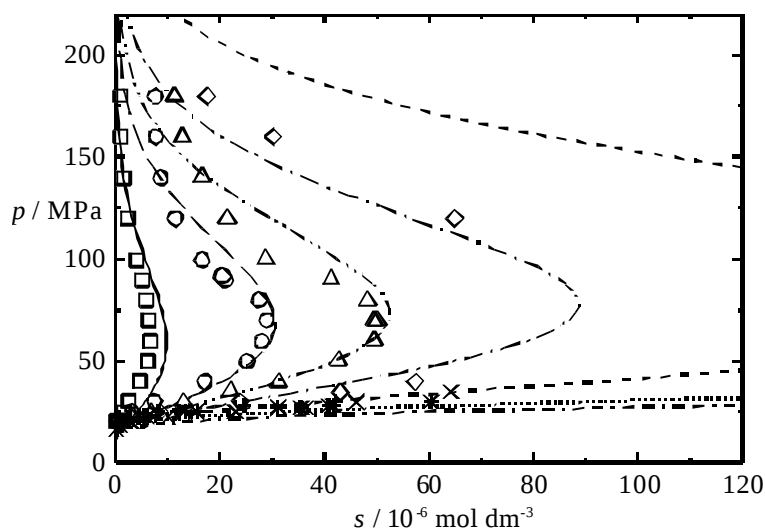
Tel.: ++49-(0)234-32 24250; FAX: ++49-(0)234-3214293

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

T. Kraska^a, J. Jurtzik^a, D. Tuma^{c,b}, G.M. Schneider^c; *Russ. J. Phys Chem.* **77**, Suppl.1 (2003) S51 – S57. Correlation of the solubility of low-volatile organic compounds in near- and supercritical fluids.

^a Universität zu Köln, Institut für Physikalische Chemie, D-50939 Köln, Germany; ^b jetzt: Universität Kaiserslautern, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, D-67653 Kaiserslautern, Germany; ^c Ruhr-Universität Bochum, Fakultät für Chemie, Physikalische Chemie, D-44780 Bochum, Germany

Basierend auf einer kürzlich entwickelten erweiterten Carnahan-Starling – van der Waals Zustandsgleichung für die genaue Wiedergabe von pVT -Daten in einem großen Druckbereich und im kritischen Gebiet wurden Löslichkeitsdaten von 1,4-Bis(octadecylamino)-9,10-anthrachinon (AQ18) in überkritischen Lösungsmitteln korreliert. Unter Verwendung eines Fugazitätsansatzes wurde die Löslichkeit dieses schwerflüchtigen Anthrachinonfarbstoffes in Kohlendioxid und Distickstoffmonoxid bis zu den Drücken, wo die Löslichkeitsisothermen ein Maximum durchlaufen (retrogrades Verhalten), erfasst. Die in dieser und zwei vorhergehenden Publikationen behandelten Stoffe sind Modellsubstanzen für organische Dispersionsfarbstoffe und für biologische Moleküle.



Correlation of the solubility of AQ18 in supercritical carbon dioxide. The symbols are the experimental data at the following temperatures: $T = 330\text{ K}$ (?), $T = 340\text{ K}$ (?), $T = 345\text{ K}$ (?), $T = 350\text{ K}$ (?), $T = 360\text{ K}$ (x), $T = 380\text{ K}$ (*), $T = 400\text{ K}$ (+). The curves are the calculations: $T = 330\text{ K}$ (solid), $T = 340\text{ K}$ (long dashed), $T = 345\text{ K}$ (dot-dot-dashed), $T = 350\text{ K}$ (dot-dashed), $T = 360\text{ K}$ (short dashed), $T = 380\text{ K}$ (dotted), $T = 400\text{ K}$ (dash-dash-dotted).

Based on a recently developed extended Carnahan-Starling – van der Waals equation of state for accurate modeling pVT -data within a large pressure range as well as in the critical region, solubility data of 1,4-bis(octadecylamino)-9,10-anthraquinone (AQ18) in supercritical solvents are modeled. By the implementation of a fugacity approach, we have correlated the solubility of this low-volatile anthraquinone dyestuff in carbon dioxide and nitrous oxide up to pressures where the solubility isotherms pass a maximum (retrograde behavior). The substances treated in this and two foregoing papers are model substances for organic disperse dyes but also for biological molecules.

William S. Sheldrick

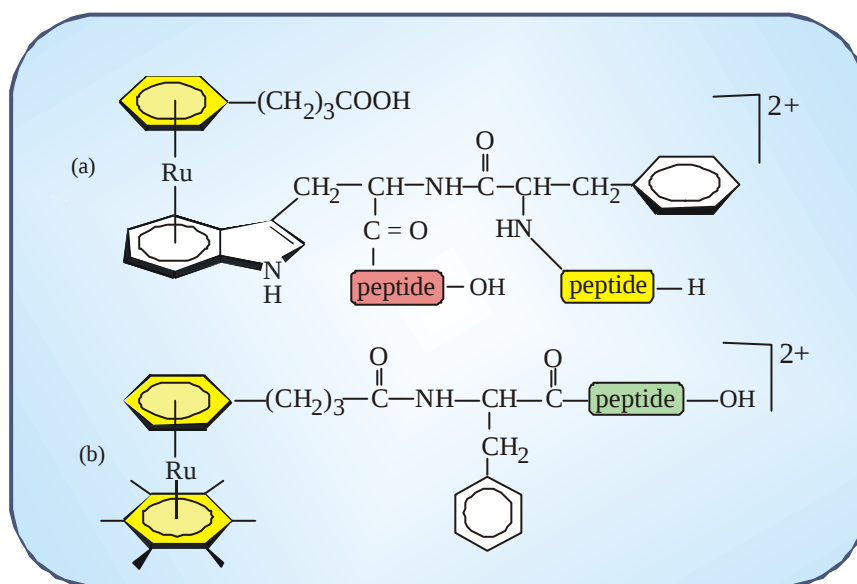
Lehrstuhl für Analytische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

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

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

R. Stodt, S. Gencaslan, I. M. Müller, W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem* (2003) 1873 - 1882. Preparation, reactivity and peptide labelling properties of (η^6 -arene)ruthenium(II) complexes with pendant carboxylate groups.

Neuartige funktionalisierte Halbsandwichkomplexe wie $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{COOH}\}\text{Ru}(\text{solv})_3]^{2+}$ eignen sich sowohl für die Kennzeichnung der aromatischen Seitenketten von Tryptophan, Tyrosin und Phenylalanin als auch für die allgemeine N-terminale Markierung von Peptiden. Die intramolekulare Beteiligung des tethered Carboxylatarms an der Koordinationssphäre des Rutheniumatoms begünstigt die in wässriger Lösung beobachtete quantitative chemospezifische η^6 -Koordination (a) von Aminosäureresten in der Reihenfolge der Donorfähigkeit $\text{Trp} > \text{Tyr} > \text{Phe}$. Nach Umsetzung des Halbsandwich-Komplexes mit Hexamethylbenzol erhält man durch Kopplungsreaktion mit dem ausgewählten Peptid entsprechende N-terminal markierte wasserlösliche Biomoleküle (b). Die Resonanzen der aromatischen Protonen des Sandwichfragments liegen im ^1H -NMR-Fenster des Peptides und ermöglichen somit eine zuverlässige quantitative Bestimmung von markierten Derivaten in biologischen Systemen.



Novel functionalised half-sandwich complexes such as $[\{\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_3\text{COOH}\}\text{Ru}(\text{solv})_3]^{2+}$ are eminently suitable for both marking the aromatic side chains of tryptophan, tyrosine and phenylalanine and for more general N-terminal labelling of peptides. The intramolecular participation of their pendant carboxylate arm in the coordination sphere of the ruthenium atom favours the observed quantitative chemospecific η^6 -coordination (a) of amino acid residues in aqueous solution in the order of electron-donating ability $\text{trp} > \text{tyr} > \text{phe}$. After treatment of the half-sandwich complex with hexamethylbenzene, a coupling reaction with the chosen peptide affords the corresponding N-terminally labelled biomolecule (b). The resonances of the aromatic protons of the sandwich fragment lie in the characteristic ^1H NMR spectral window for peptides and enable, therefore, reliable quantitative estimates of labelled derivatives in biological systems.

Wolfgang Schuhmann

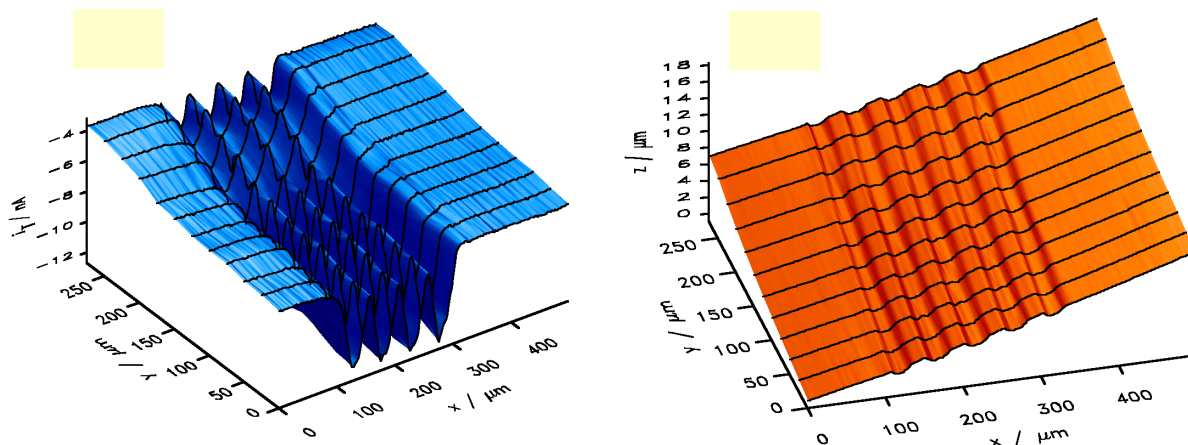
Anal. Chem. - Elektroanalytik & Sensorik; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

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

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

B. Ballesteros Katemann, A. Schulte, W. Schuhmann. *Chem. Eur. J.* **9**(2003) 2025-2033.
Constant-Distance Mode Scanning Electrochemical Microscopy Part I: Adaptation of a non-optical shear-force based positioning mode for SECM tips

Die nicht-optische Detektion von Scherkraftwechselwirkungen zwischen einer in Resonanz schwingenden Mikroelektrode erlaubt die hochgenaue Positionierung der aktiven Mikroelektrodenoberfläche in konstanter Distanz von einer Probe und bildet somit die Basis für die Visualisierung komplexer Proben mittels elektrochemischer Rastermikroskopie. Die Detektion der Scherkräfte gelang durch zwei Piezoplättchen, die mittels kleiner Messinghalter an die Mikroelektrode fixiert wurden. Das eine Piezoplättchen regt die SECM-Spitze zur Resonanzvibration an, während das zweite die Amplitude der Spitzenoszillation detektiert. In großer Nähe zur Probenoberfläche führen die ansteigenden Scherkräfte zu einer Dämpfung der Schwingungsamplitude sowie gleichzeitig zu einer Phasenverschiebung. Diese Änderungen können mittels eines Zweiphasen-Lock-In-Verstärkers phasensensitive verstärkt werden. Das Scherkraft- und somit abstandabhängige Signal des Lock-In Verstärkers wird benutzt, um einen effizienten rückgekoppelten Regelkreis zu etablieren, der die Distanz zwischen Mikroelektrode und Probe während des Abrasterns der Oberfläche konstant hält.



A non-optical shear-force based detection scheme for accurately controlling the tip-to-sample distance in scanning electrochemical microscopy (SECM) is presented. With this approach, the detection of the shear force is accomplished by mechanically attaching a set of two piezoelectric plates to the scanning probe and using one of the plates to excite the SECM tip to vibration at resonance, and the other one as a piezoelectric detector of the amplitude of the tip oscillation. In close proximity to the sample surface increasing shear forces lead to a damping of the vibration amplitude and a phase shift, effects which are effectively registered by connecting the detecting piezoelectric plate to a dual-phase analogue lock-in amplifier. The shear force and hence distance-dependent signal of the lock-in amplifier is used to establish an efficient, computer-controlled closed feedback loop enabling SECM imaging in a constant-distance mode of operation. The details of the SECM set-up with an integrated piezoelectric shear-force distance control are described, approach curves are shown and the performance is illustrated by imaging simultaneously the topography and conductivity of an array of Pt-band microelectrodes.

Peter Zinn

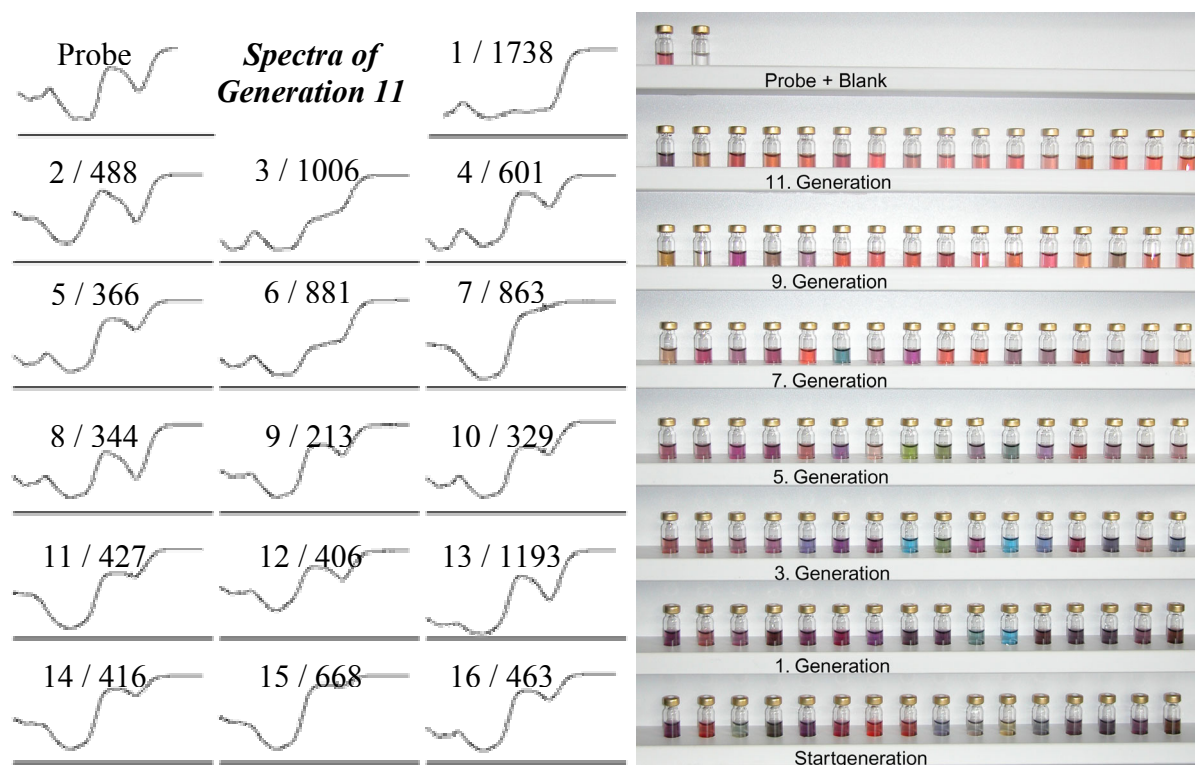
Lehrstuhl für Analytische Chemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3224193; FAX: ++49-(0)234-3214420

<mailto:Peter.Zinn@ruhr-uni-bochum.de>

P. Zinn, *Europäische Patentanmeldung* PCT/EP 03/07895. Verfahren und Anlage zur Lösung von Aufgaben der Adaptiven Chemie.

Adaptive Chemie ahmt die Prinzipien der natürlichen Evolution im Reagenzglas nach. Während die Triebkraft der natürlichen Evolution die beste Anpassung von Organismen an die vorhandenen Umweltbedingungen ist, wird die “in vitro“-Evolution durch Adaption einer oder mehrerer Substanzeigenschaften an gewünschte Vorgaben vorangetrieben. Adaptive Verfahren können vollständig automatisiert werden, so dass z. B. die Nachbildung einer Farbstoffmischung durch ein völlig autonom arbeitendes adaptives System von Generation zu Generation ohne äußere Eingriffe verbessert wird. Dabei treibt der Vergleich zwischen Probespektrum und Mischungsspektren die Farbanpassung voran. Im Beispiel zeigt Mischung 9 der 11. Generation die beste Übereinstimmung (kleinster Malus) mit dem Probespektrum.



The development of chemical products with desired properties is still a challenge in applied chemistry. As a promising technique adaptive chemistry utilizes the principles of natural evolution for such product developments. Selecting the products with best fitting of the desired properties the adaption is improving from generation to generation. As an example the figures above illustrate the adaption of dye mixtures to the color of a probe. While the lower generations are rather gaudy the adaption to the probe color is advanced in the upper generations. The best result with the smallest malus value gives mixture 9 in generation 11. Because the evolution process is self optimising it can fully be automated and external intervention can completely be avoided.

Raphael Stoll

Anal. Chem. / Biochemie II; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3225466; FAX: ++49-(0)234-3205466

email: Raphael.Stoll@ruhr-uni-bochum.de

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

R. Stoll, C. Renner, R. Buettner, W. Voelter, A.-K. Bosserhoff, T. A. Holak. *Prot. Science* **12** (2003) 510-519. Backbone dynamics of the human MIA protein studied by ^{15}N NMR relaxation: Implications for extended interactions of SH3 domains.

Das humane Melanom-inhibitorische Aktivitätsprotein (MIA) ist ein klinischer Marker fuer das maligne Melanom der Stadien III und IV im Menschen. In dieser Arbeit haben wir mittels mehrdimensionaler NMR-Spektroskopie die ^{15}N Relaxationseigenschaften des MIA Proteins untersucht und diese mit der MIA Struktur in Loesung verglichen (Abb. 1). Dabei konnte gezeigt werden, dass die zentralen β -Faltblaetter rigide sind und die aeusseren Schleifen, vor allem der distale Loop, eine erhoelte Flexibilitaet auf der Pico- bis Nanosekundenzeitskala aufweisen. Diese erklart die grosse mittlere Standardabweichungen des Proteinrueckgrats im Bereich des distalen Loops. Darueber hinaus zeigen weitere Reste des MIA Proteins im Bereich des RT-Loops, des n-Src Loops, des „Disulfid-Loops“, z. T. des distalen Loops und des Carboxyterminus signifikante Austauschbeitraege. Diese dynamischen Eigenschaften des MIA Proteins wurden mit der biologischen Aktivitaet verschiedener Punktmutanten verglichen.

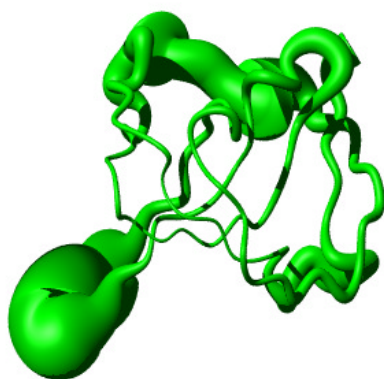


Abb. 1. Das Ensemble der NMR-Struktur des humanen MIA Proteins ist hier als „sausage plot“ dargestellt. Dabei gibt der variable Durchmesser des Proteinrueckgrats ein Maß fuer die mittlere Standardabweichung der Atompositionen an. In der beschriebenen Arbeit konnten diese Abweichungen im Hinblick auf dynamische Vorgaenge in der Struktur des MIA Proteins naeher untersucht werden.

The melanoma inhibitory activity (MIA) protein is a clinically valuable marker in patients with malignant melanoma as enhanced values diagnose metastatic melanoma stages III and IV. Here, we report the backbone dynamics of human MIA studied by ^{15}N NMR relaxation experiments. The folded core of human MIA is found to be rigid, but several loops connecting β -sheets, such as the RT-loop for example, display increased mobility on picosecond to nanosecond time scales. One of the most important dynamic features is the pronounced flexibility of the distal loop, comprising residues Asp 68 to Ala 75, where motions on time scales up to milliseconds occur. Further, significant exchange contributions are observed for residues of the canonical binding site of SH3 domains including the RT-loop, the n-Src loop, for the loop comprising residues 13 to 19, which we refer to as the “disulfide loop”, in part for the distal loop, and the carboxyl terminus of human MIA. The functional importance of this dynamic behavior is discussed with respect to the biological activity of several point mutations of human MIA. The results of this study suggest that the MIA protein and the recently identified highly homologous fibrocyte-derived protein (FDP)/MIA-like (MIAL) constitute a new family of secreted proteins that adopt an SH3 domain-like fold in solution with expanded ligand interactions.

Dominik Marx

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

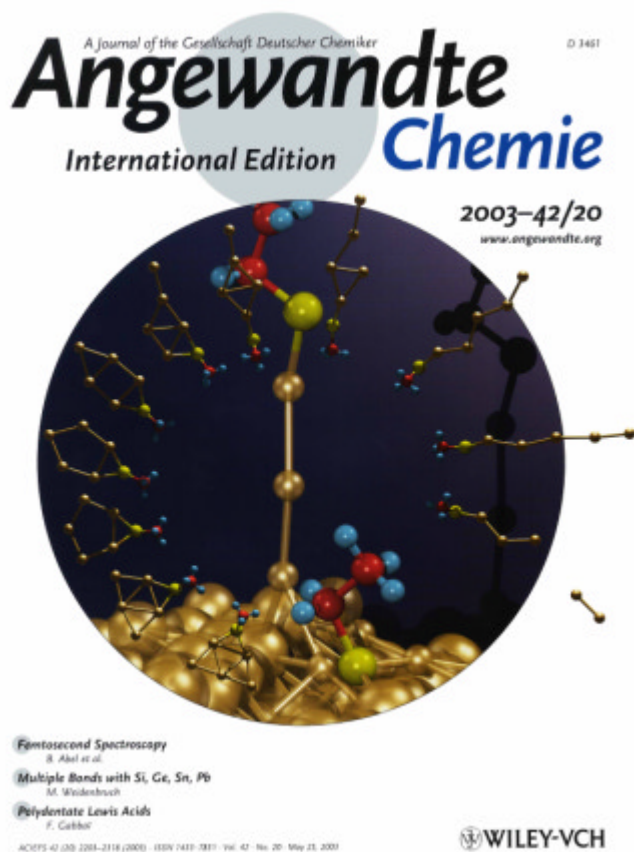
Tel.: ++49-(0)234-3228083; FAX: ++49-(0)234-3214045

email: Dominik.Marx@theochem.rub.de

<http://www.theochem.rub.de>

D. Krüger, R. Rousseau, H. Fuchs, and D. Marx. *Angew. Chem.* **115** (2003) 2353-2355. Auf dem Weg zur "Mechano-Chemie": mechanisch induzierte Isomerisierungen von Thiolat-Goldclustern; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 2251-2253. Towards "Mechanochemistry": Mechanically Induced Isomerizations of Thiolate-Gold Clusters

"Mechano-Chemie" bezeichnet den Einsatz äußerer mechanischer Kräfte zur Steuerung molekularer Reaktionen. Diese Verbindung von Chemie und Nanophysik wird anhand einer theoretischen Untersuchung illustriert: Durch mechanisches Ziehen an einem Thiolatmolekül wird ein Goldcluster zu einem Nanodraht gestreckt. Die Abbildung zeigt im Uhrzeigersinn die Isomerisierungsschritte als Folge einer externen Zugkraft, wie sie etwa in einem kraftmikroskopischen Experiment ausgeübt wird.



"Mechanochemistry" is the use of mechanical forces to induce and control molecular reactions. This link between chemistry and nanophysics is illustrated in a theoretical study: thiolate molecule is employed to stretch a gold cluster into a nanowire. The cover picture follows clockwise the isomerization steps that occur under the application of an external pulling force, such as that exerted by an atomic force microscope.

Medienecho dieser Arbeit:

- o Neue Zürcher Zeitung (NZZ) 13. August 2003;
- o Chemie Plus **7-8** (2003) 8;
- o Draht **5** (2003) 13;
- o Angewandte "Hot Paper".

Mediathek des Lehrstuhls mit weiteren Glanzlichtern:

<http://www.theochem.rub.de/go/media.html>

Nikos L. Doltsinis

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

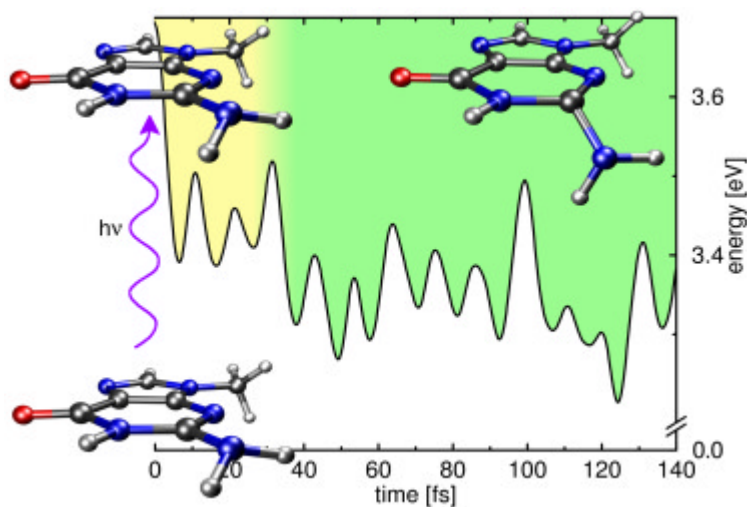
Tel.: ++49-(0)234-3226749; FAX: ++49-(0)234-3214045

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

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

H. Langer and N. L. Doltsinis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5(2003) 4516-4518. Selective photostabilisation of guanine by methylation.

Struktur und Dynamik von 7-Methyl (7Me) und 9-Methyl (9Me) keto Guanin (G) im elektronisch angeregten Zustand S_1 wurden mithilfe der Open-Shell Restricted Kohn-Sham Methode untersucht. Die S_1 -Struktur von 7Me-G unterscheidet sich wenig von der des unmethylierten 7H-G, während 9Me-G im Vergleich zu 9H-G überraschend grosse Geometrieänderungen zeigt. Insbesondere sollte die starke Nichtplanarität der Aminogruppe die optische Aktivität deutlich verringern. Desweiteren zeigen Molekulardynamik-Simulationen von 9Me-G, dass unmittelbar nach Photoanregung ein lokales Minimum mit einer quasiplanaren Struktur bevölkert wird, welche aber thermisch instabil ist und innerhalb von ~ 100 fs zur stark verzerrten globalen Minimumsstruktur relaxiert. Im Gegensatz dazu relaxiert 7Me-G schon nach ~ 10 fs zur nur leicht verzerrten globalen S_1 Minimumsstruktur. Diese Befunde erklären das Fehlen des 9Me-G Signals bei IR-UV Messungen im Molekülstrahl. Zudem könnten die besonderen photophysikalischen Eigenschaften des biologisch relevanten 9Me-G eine wichtige Rolle in der evolutionären Selektion der DNA-Basen gespielt haben.



Structure and dynamics of 7Me and 9Me keto G in the S_1 electronically excited state have been studied using restricted open-shell Kohn-Sham theory. The S_1 geometry of 7Me G deviates little from the unmethylated 7H G, whereas 9Me G surprisingly exhibits large structural differences compared to 9H G. In particular the strongly out-of-plane bent amino group of 9Me G is expected to significantly reduce its optical absorption. Furthermore, molecular dynamics simulations of 9Me G reveal that immediately after photoexcitation a local minimum corresponding to a quasi-planar geometry is populated which is, however, thermally unstable and decays to the heavily distorted global minimum structure within ~ 100 fs. In contrast, vertically excited 7Me G is seen to relax to its mildly distorted S_1 global minimum structure within ~ 10 fs. These findings explain the absence of a 9Me keto signal in molecular beam IR-UV spectroscopy. In addition, the special photophysical properties of the biologically relevant 9Me keto G may have played an important role in the evolutionary selection of DNA building blocks.

Bernd Meyer

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

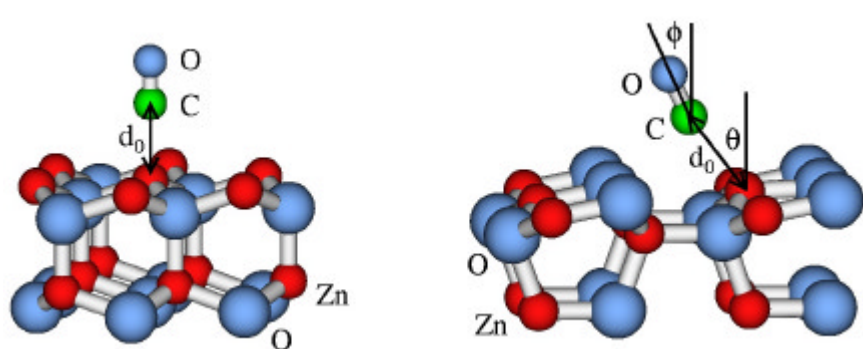
Tel.: +49-(0)234-322-6750, Fax: +49-(0)234-321-4045

Email: bernd.meyer@theochem.ruhr-uni-bochum.de

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

B. Meyer, D. Marx, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, L89-L94 (2003). First-principles study of CO adsorption on ZnO surfaces

Die Gleichgewichtsgeometrien und die Bindungsenergien von adsorbierten CO Monolagen auf den nichtpolaren sowie den polaren Zn- und O-terminierten Oberflächen von ZnO wurden mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie berechnet, und für die polaren Oberflächen wurde der Einfluss einer Wasserstoffbedeckung untersucht. Es wurde gefunden, dass CO ausschließlich an Zn-Ionen und OH-Gruppen bindet, wogegen die Wechselwirkung mit O-Atomen rein repulsiv ist. In Experimenten, in denen eine Chemisorption von CO auf der polaren O-terminierten Oberfläche beobachtet wurde, war deshalb CO entweder an Defekten und Stufenkanten adsorbiert oder die Oberfläche war wasserstoffbedeckt, wie vor kurzem in einer experimentellen Untersuchung spekuliert wurde. Insgesamt wurden deutliche Unterschiede in den Adsorptionseigenschaften von CO zwischen den sauberen und wasserstoffbedeckten polaren ZnO Oberflächen gefunden. Dies ermöglicht es einerseits, CO als Sondenmolekül einzusetzen, um die Terminierung von polaren ZnO Oberflächen zu identifizieren. Andererseits ist es dadurch möglich, durch Vergleich von theoretischen und experimentellen Ergebnissen, mikroskopische Modellvorstellungen über die komplexen, inhomogenen ZnO Oberflächen zu bestätigen oder zu widerlegen (siehe Beitrag der Physikalischen Chemie I, Phys. Rev. Lett. 90, 106102 (2003)).



Using density-functional theory we have calculated the equilibrium geometries and binding energies of a CO monolayer adsorbed on the nonpolar and the polar Zn- and O-terminated surfaces of ZnO, and for the polar surfaces the influence of a hydrogen coverage upon CO adsorption was studied. We find that CO only binds to Zn ions and to OH-groups, whereas the interaction with O atoms is purely repulsive. Therefore, in the experiments where a chemisorption of CO on the polar O-terminated surface was observed, CO was either bound to defects sites and step edges or the surface was hydrogen-covered, as has been speculated recently in an experimental study. Altogether, pronounced differences in the adsorption properties of CO are found for the clean and the hydrogen saturated polar surface terminations. This opens up the possibility to employ CO as a probe molecule to identify surface terminations, and by comparing theoretical and experimental results, to validate microscopic models of the complex, inhomogeneous polar ZnO surfaces.

Volker Staemmler

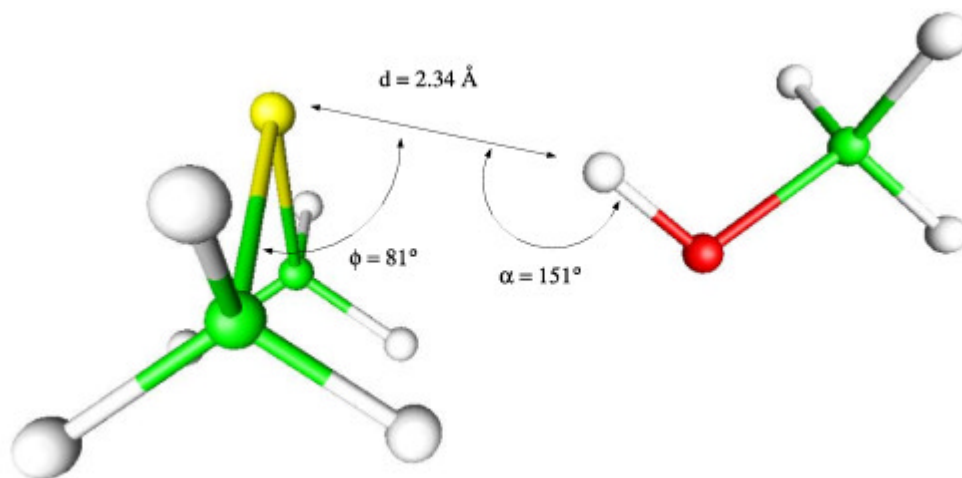
Lehrstuhl für Theoretische Chemie; Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

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>

F. Wennmohs, V. Staemmler, M. Schindler, *J. Chem. Phys.*, **119** (2003) 3208. Theoretical investigation of weak hydrogen bonds to sulfur

Wasserstoffbrücken spielen eine wichtige Rolle in vielen chemischen und biologischen Systemen. Bisher wurden fast ausschließlich Wasserstoffbrücken, an denen C, N und O-Atome beteiligt sind, theoretisch und experimentell untersucht. Es gibt aber neuere Hinweise auf Wasserstoffbrücken mit Schwefel-Atomen, vor allem in biologischen Systemen, die die Aminosäuren Cystein und Methionin enthalten. An zwei Modellverbindungen, Dimethylsulfid-Methanol und Dimethylthiocarbonyl-Methanol, haben wir die geometrische Struktur und die Bindungsenergie von Wasserstoffbrücken zum Schwefel mit sehr genauen quantenchemischen ab initio Methoden untersucht. Dabei ergab sich, dass die S $\cdots$ H-O Bindung eine sehr ähnliche Struktur hat wie die wohlbekannte O $\cdots$ H-O Bindung. Wie die Abbildung andeutet, spielt das 3p lone-pair Orbital am Schwefel die Rolle des Wasserstoff-Akzeptors. Überraschenderweise ist die S $\cdots$ H-O Bindungsenergie nur wenig kleiner als die der O $\cdots$ H-O Bindung. Aus den ab initio Rechnungen ergab sich ferner einen Satz von Kraftfeldparametern, die für Molekulardynamik-Simulationen von Proteinen mit Schwefel-Wasserstoffbrücken benutzt wurden.



Hydrogen bonds play a major role in many chemical und biological systems. So far, experimental and theoretical investigations were restricted nearly exclusively to hydrogen bonds involving C, N, and O atoms. However, there are recent hints that hydrogen bonds towards sulfur may exist, in particular in biological systems containing the amino acids cysteine or methionine. We used two model systems, dimethylsulfide-methanol and dimethylthiocarbonyl-methanol, to study the geometric structure and the binding energy of hydrogen bonds to sulfur by means of accurate quantum chemical ab initio methods. We found that the geometrical structure of the S $\cdots$ H-O bond is quite similar to that of the well known O $\cdots$ H-O bond. The above figure indicates that the 3p lone pair orbital at S plays the role of an H acceptor. Surprisingly, the binding energy of the S $\cdots$ H-O bond is only slightly smaller than that of the O $\cdots$ H-O bond. The ab initio calculations also provided a set of force field parameters which were used in molecular dynamics simulations of proteins containing hydrogen bonds to sulfur.

Werner Kutzelnigg

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

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

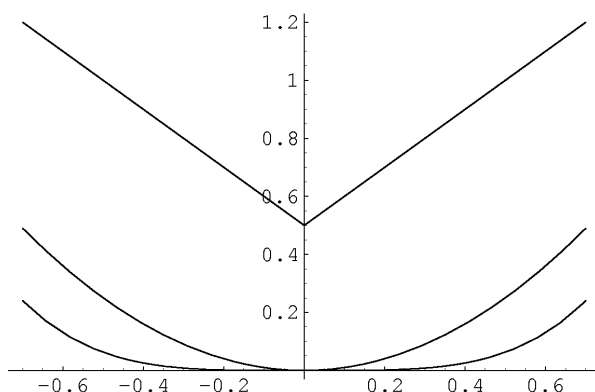
Email: werner.kutzelnigg@ruhr-uni-bochum.de

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

W. Kutzelnigg. in "Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics", (J.Rychlewski, ed.) Kluwer, Dordrecht, 2003, ISBN 1-4020-1674-3, pp 3-90. Theory of Electron Correlation

Die Elektronen in einem Atom oder Molekül sind nicht statistisch unabhängig, sondern *korreliert*. Die Elektronenkorrelation hat hauptsächlich zwei Ursachen: (a) Die Antisymmetrie der Gesamtwellenfunktion (Pauli-Prinzip, *Fermi-Korrelation*), (b) die elektrostatische Abstoßung der Elektronen (*Coulomb-Korrelation*). Vor allem die letztere ist ein Haupthindernis auf dem Weg zu genauen n -Elektronen-Wellenfunktionen. In diesem Artikel wird die Theorie der Elektronenkorrelation zusammenfassend dargestellt, mit dem Gewicht einerseits auf neueren Erkenntnissen, andererseits auf solchen, die zu Unrecht zu wenig bekannt sind.

Auf der Abbildung ist die Abszisse der Abstand zwischen zwei Elektronen, und die Ordinate die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass dieser Abstand auftritt. Die obere, die mittlere und die untere Kurve stellen zwei Elektronen dar, die *gekoppelt sind* zu einem *normalen* Singulett (antiparallele Spins), einem Triplett (parallele Spins) bzw. einem *Singulett unnatürlicher Parität*, z.B. in einem 1P_g -Zustand eines 2-Elektronen Atoms. Im letzteren Fall weichen die Elektronen einander noch stärker aus, als in einem Triplett-Zustand.



The electrons in an atom or a molecule are not statistically independent, but *correlated*. Electron correlation has two main origins: (a) The antisymmetry of the n -electron wave function (Pauli principle, *Fermi-correlation*), (b) the electrostatic repulsion of the electrons (*Coulomb correlation*). Mainly the latter is a main obstacle on the way to accurate n -electron wave functions. In this article the theory of electron correlation is reviewed, with the stress on aspects that are either topics of recent research, or that deserve to be better known.

In the figure the abscissa is the distance between two electrons, and the ordinate is the probability density that this distance is realized. The upper, middle and lower curve represent respectively a pair of electrons coupled to an *ordinary* singlet (antiparallel spins), a triplet (parallel spins) and a singlet of unnatural parity, e.g. in a 1P_g state of a 2-electron atom. In the last case the electrons avoid each other more strongly than in a triplet.

Martin Muhler

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

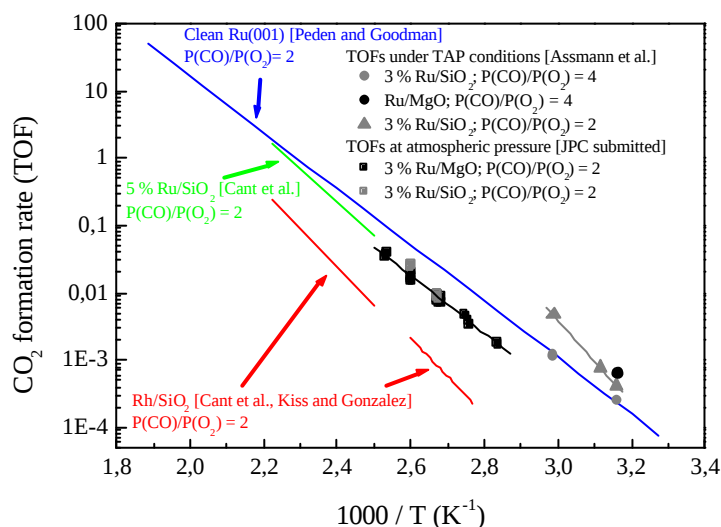
Tel.: ++49-(0)234-3226745; Fax: ++49-(0)234-3214115

email: muhler@techem.ruhr-uni-bochum.de

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

J. Aßmann, E. Löffler, A. Birkner, M. Muhler. *Catal. Today* **85**(2003) 235-249. Ruthenium as oxidation catalyst: bridging the pressure and materials gaps between ideal and real systems in heterogeneous catalysis by applying DRIFT spectroscopy and the TAP reactor

Es wurden zwei geträgerte Ru-Katalysatoren durch die chemische Gasphasenabscheidung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ auf MgO und SiO_2 hergestellt. Die Ru-Partikelgröße von etwa 2 nm wurde durch TEM-, XRD- und statische H_2 -Chemisorptionsmessungen abgesichert. Die Chemisorption von O_2 bei Raumtemperatur belegte die Bildung einer dünnen RuO_2 -Schicht. Die beobachteten C-O-Streckfrequenzen waren in guter Übereinstimmung mit HREELS-Ergebnissen, die mit der $\text{RuO}_2(110)$ -Einkristalloberfläche erhalten wurden. Die katalytische Aktivität wurde im Hochvakuum im TAP-Reaktor untersucht. Beide Katalysatoren erwiesen sich als hochaktiv für die Oxidation von CO mit O_2 , wobei die Reaktionstemperatur bis nahe Raumtemperatur abgesenkt werden konnte. Die Turnover-Frequenzen waren in guter Übereinstimmung mit kinetischen Daten der $\text{RuO}_2(110)$ -Einkristalloberfläche. Damit konnte sowohl die Material- als auch die Drucklücke erfolgreich überbrückt werden.



Two supported Ru catalysts were prepared by the chemical vapor deposition of $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ on MgO and SiO_2 (MOCVD). TEM, XRD, and static H_2 chemisorption measurements confirmed that the Ru particle size was about 2 nm on both supports. O_2 chemisorption measurements showed that a thin RuO_2 surface layer was formed on both catalysts under oxidizing conditions at room temperature. The observed C-O stretching frequencies were found to be in good agreement with HREELS and LEED data reported for the $\text{RuO}_2(110)$ single crystal surface. The catalytic activity was assessed under high vacuum conditions using the TAP reactor by co-feeding CO and O_2 . Both supported Ru catalysts were found to be highly active and stable under the CO oxidation conditions even down to room temperature. The turnover frequencies derived from steady-state measurements are in good agreement with data reported for the $\text{RuO}_2(110)$ single crystal surface under UHV conditions. Based on the results of the DRIFTS and the kinetic measurements, supported RuO_2 is identified as the catalytically active phase. Thus, both the materials and the pressure gap were bridged successfully.

Kai-Olaf Hinrichsen

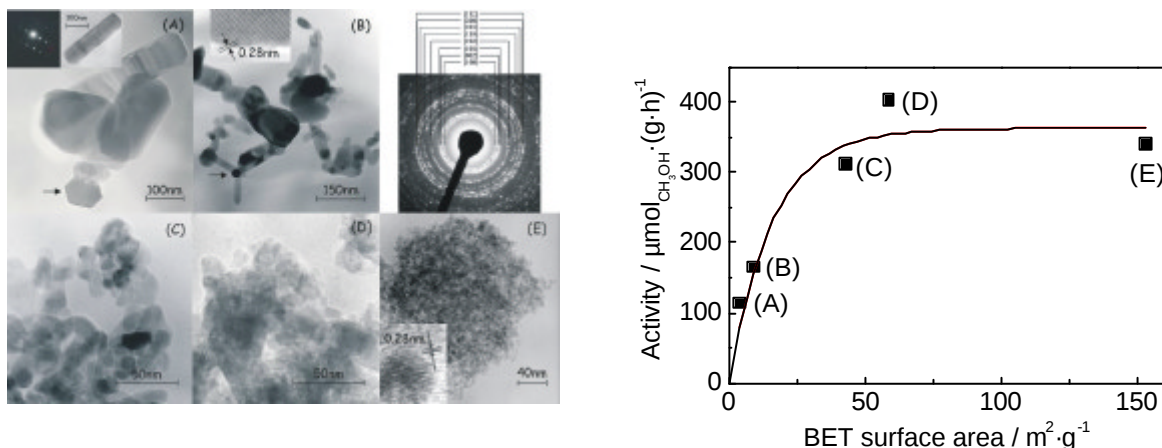
Lehrstuhl für Technische Chemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

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

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

H. Wilmer, M. Kurtz, K.V. Klementiev, O.P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** 4736-4742. Methanol Synthesis over ZnO - A Structure-Sensitive Reaction?

Die Antwort auf diese Frage ist eng verbunden mit der Identifizierung des aktiven Zentrums unter Reaktionsbedingungen; eine Fragestellung, die immer noch für die Heterogene Katalyse eine Herausforderung bedeutet. Als Grundlage für eine detaillierte Kinetik- und Charakterisierungsstudie dienten fünf verschiedene ZnO-Pulver, die sich auf Grund der Präparationsmethode (Flammensynthese, (Ko)Fällung und thermische Zersetzung) in der Kristallinität stark unterschieden. Als Methoden kamen unter anderem N₂-Physisorption, XRD, TEM (linke Abbildung: (A), (B) Flammensynthese, (C) Fällung, (D) Kofällung und (E) Zersetzung) und EXAFS zum Einsatz. Für die Katalyse wurde die Methanolsynthese als Testreaktion gewählt. Der Kurvenverlauf in der rechten Abbildung zeigt, dass die Reaktion an ZnO struktursensitiv ist, d.h. bestimmte Flächen zeichnen sich durch eine hohe Methanolbildungsgeschwindigkeit aus. Im Hinblick auf die im Bochumer Sonderforschungsbereich 558 „Metall-Substrat-Wechselwirkungen in der heterogenen Katalyse“ durchgeführten Studien wurden die stabilen polaren ZnO-Oberflächen als aktive Zentren für die Methanolbildung identifiziert.



The answer to this question lies in the identification of active sites which is still a challenge in heterogeneous catalysis. A total of five ZnO samples were studied, showing different degrees of crystallinity due to the various preparation methods (physical vapor synthesis, (co)precipitation, and thermolysis). Further characterization included N₂ physisorption, XRD, TEM (left figure: (A), (B) PVS, (C) precipitation, (D) coprecipitation, and (E) thermolysis), and EXAFS. With respect to catalysis, high-pressure methanol synthesis was carried out as a test reaction. A linear area-activity relationship for the highly crystalline materials was obtained, but at high BET surface areas a strong deviation from linearity was found. The observed phenomena provide evidence for a structure-sensitivity, suggesting that a specific active site is favored for methanol formation. Based on the current theoretical and experimental work in our ongoing Collaborative Research Center 558 „Metal-Substrate Interactions in Heterogeneous Catalysis“, the polar ZnO faces are assumed to be highly relevant for the catalytic activity under methanol synthesis conditions.

Wolfgang Grünert

Technische Chemie – Struktur/Aktivität heterogener Katalysatoren

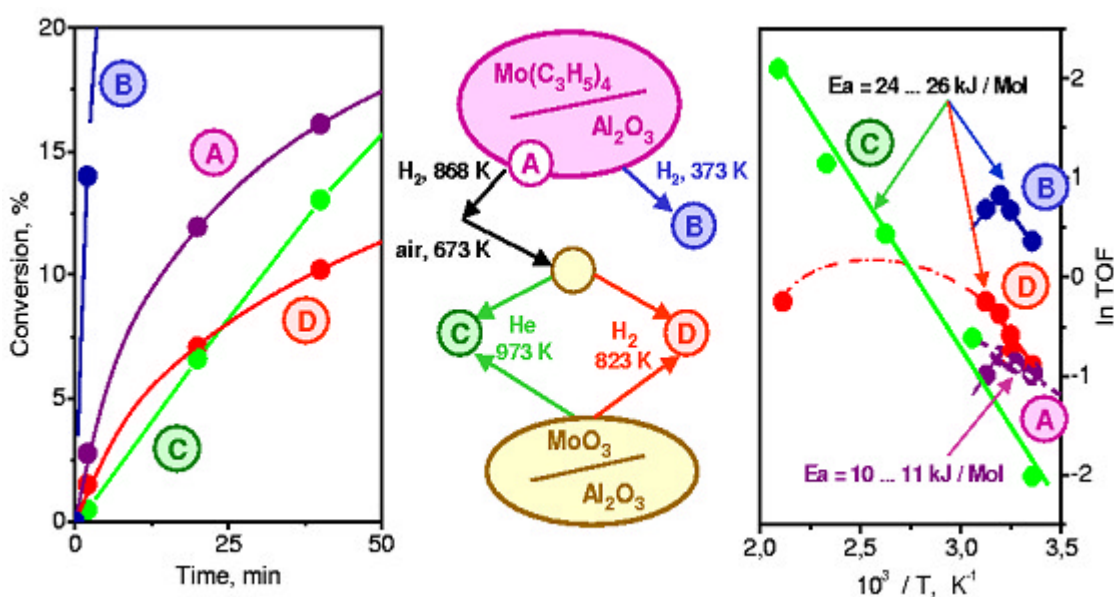
Ruhr-Universität Bochum, D-44780 Bochum

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

email: Wolfgang.Gruenert@techem.rub.de, <http://www.techem.rub.de/>

Wang Yi, M. Schwidder, W. Grünert, *Catal. Lett.* **86**(2003) 113-119. The identification of different active sites on Mo/Al₂O₃ metathesis catalysts

Die Fixierung von Mo-Allyl-Komplexen an Trägeroberflächen galt lange Zeit als Weg zu hochaktiven Katalysatoren für die Olefinmetathese, bei denen eine weitgehend einheitliche Struktur der aktiven Zentren vorliegt (Y. Iwasawa, *Adv. Catal.* 35 (1987) 187). Eine eingehende Untersuchung dieser Präparationsroute als Vorstudie für die Entwicklung von surface-science Modellen für Metathesekatalysatoren ergab, dass die aus auf γ -Al₂O₃ fixiertem Mo-Tetraallyl erzeugten Katalysatoren (A, B) tatsächlich hochaktiv, aber äußerst instabil sind. Weitere von Iwasawa empfohlene Redoxprozeduren führen zu Katalysatorzuständen, die ebenso aus einem konventionell getränkten MoO₃/Al₂O₃-Ausgangsmaterial zugänglich sind (D). Mo/Al₂O₃-Katalysatoren geringen Molybdängehalts werden nur durch eine thermische Hochtemperaturbehandlung in Inertgas in stabile Metathesekatalysatoren über-führt (C). Für keinen der erzeugten aktiven Zustände (A – D) kann von einer einheitlichen Zentrenstruktur ausgegangen werden.



Anchoring of Mo allyl complexes on the surface of solid supports has been long considered to be a route to highly active catalysts for olefin metathesis, which have a homogeneous structure of the active sites (Y. Iwasawa, *Adv. Catal.* 35 (1987) 187). A detailed study, which was undertaken with the intention to use this route for the development of surface science model metathesis catalysts, has now revealed that catalysts derived from Mo tetraallyl anchored on γ -Al₂O₃ (A, B) are indeed highly active but very unstable. Further redox treatment as proposed by Iwasawa leads to states that are accessible from conventional MoO₃/Al₂O₃ precursors as well (D). Mo/Al₂O₃ of low Mo content can be transformed into stable metathesis catalysts only by high-temperature treatment in inert gas (C). None of the states produced (A – D) is likely to possess a homogeneous site structure.

Michael Hollmann

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

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

email: Michael.Hollmann@ruhr-uni-bochum.de

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

N. Strutz-Seebohm, M. Werner, D.M. Madsen, G. Seebohm, Y. Zheng, C.S. Walker, A.V. Maricq, M. Hollmann *Journal of Biological Chemistry* **278** (2003) 44691-44701. Functional analysis of *C. elegans* glutamate receptor subunits by domain transplantation

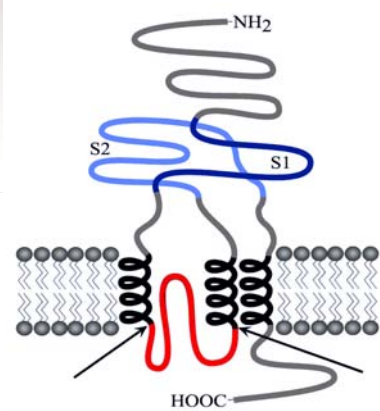
Ionotrope Glutamaterezeptoren (GluRs) sind nicht nur in Vertebraten die wichtigsten Vermittler der schnellen Neurotransmission sondern haben eine ähnliche Funktion auch in Invertebraten wie z.B. der Nematode *Caenorhabditis elegans*. In *C. elegans* wurden bislang 10 verschiedene GluR-Untereinheiten identifiziert und kloniert. Um die Ionenkanaleigenschaften dieser Rezeptoruntereinheiten zu studieren, analysierten wir glutamataktivierte Ionenströme in *Xenopus*-Oozyten, die entweder native *C. elegans*-GluR-Untereinheiten oder Chimären aus *C. elegans*-Ionenporen und Ratten-Untereinheiten exprimierten. Während die nativen Ionenkanäle nicht funktionell waren, leiteten neun von zehn *C. elegans*-Ionenporen Ströme nach Transplantation in Ratten-GluRs. *C. elegans*-Ionenporen besitzen an kritischen funktionsrelevanten Positionen Aminosäuren, die bei Vertebraten-GluRs nicht vorkommen. Wir konnten zeigen, dass in *C. elegans*-Ionenporen überraschenderweise an der sogenannten Q/R-Position, die an der engsten Stelle des Ionenkanals liegt und in Vertebraten-GluRs die Ionenpermeabilität sowie die Rektifizierungseigenschaften der Pore bestimmt, andere Aminosäuren wie Lysin und Prolin vorkommen können, ohne die Funktion zu beeinträchtigen.

GluR6 (Q)	FVI	ARFSPYEWYN-----PHPCNPDSVV-----ENNFTLLNSFWFGVGM	QGS-ELMPKALST	RIV
GluR1	FLV	SRFSPYEWHS-----EEFEGRDQTT-----DQNEFGIFNSLWFSLGAFM	QGC-DISPRSLSG	RIV
GLR1	FAI	SRFSPYEWRV-----EETS--RGGFT-----ISNDFSVYNCWFTLAAFM	QGT-DILPRISIG	RIL
GLR5	FAI	ANVTPYEWNLNFSCCTAHEPHPAAPATNQEAPI-----VMSNNYSFWNTWYVLSLTL	QGC-DFGPRAVST	RIL
GLR7	FAI	DRFSPYSFTN-----NKERYQNDIE-----KRQFSLKECLWFCMTSLT	QGG-GEAPKNISG	RIL
NMR1	FAI	DFKSPFERFY-----QADKEMEQLKKEFELWIGKDADENVNFGAMWFWGVLL	SGVSEKTPRSCSA	RIL
NMDAR1	YLL	DRFSPFGRFK-----VNSEEEEEED-----ALTLSAMWFSWGVLL	SGIGEGAPRSFSA	RIL

Above: Ion pore domain sequences of rat (GluR1(Q), GluR6, NMDAR1) and *C. elegans* (GLR1, GLR5, GLR7, NMR1) glutamate receptors. The arrow points to the Q/R editing site

Right: Topology of glutamate receptors in the plasma membrane. The domain in red between the two arrows forms the ion pore.

S1 and S2 are the extracellular ligand-binding domains. The three transmembrane domains are shown as black helices



Ionotropic glutamate receptors (GluRs) are not only abundant and important mediators of fast excitatory synaptic transmission in vertebrates, but serve a similar function in invertebrates such as the nematode *Caenorhabditis elegans*. In *C. elegans*, 10 different GluR subunits have been identified and cloned. To study the ion channel properties of these receptor subunits, we recorded glutamate-gated currents from *Xenopus* oocytes that expressed either native *C. elegans* GluR subunits or chimeric rat/nematode GluR subunits constructed between the *C. elegans* GluR pore domains and rat GluR subunits. While native subunits were non-functional, nine out of ten ion pores were found to conduct current upon transplantation into rat receptor subunits. *C. elegans* GluR ion pores, at a position homologous to a highly conserved site critical for ion permeation properties in vertebrate GluR pores, contain amino acids not found in vertebrate GluRs. We show that the pore-constricting Q/R site, which in vertebrate GluRs determines calcium permeability and rectification properties of the ion channel, in *C. elegans* can be occupied by other amino acids, including, surprisingly, lysine and proline, without loss of these properties.

Rolf Heumann

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

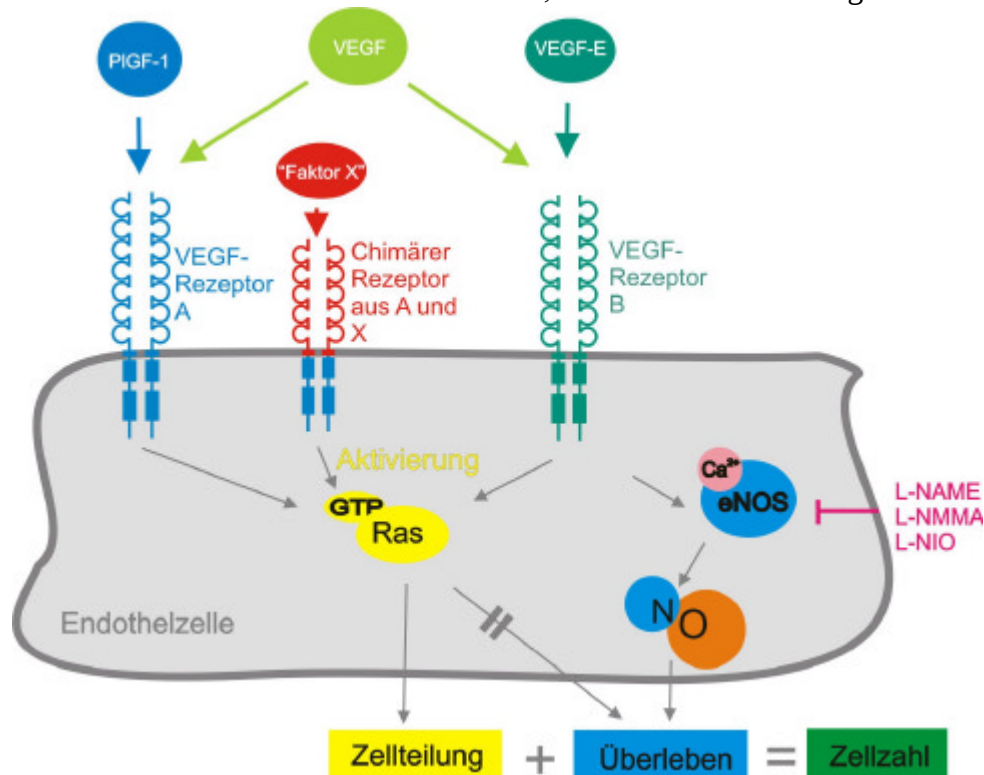
Tel.: ++49-(0)234-3224230; FAX: ++49-(0)234-3214105

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

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

S. Reiter, I. Radtke, W. Schuhmann, R. Heumann: *ChemieRubin* (2003), 38-42. Sag NO zum Überleben.

Tumore funktionieren Blutgefäße für die eigene Energieversorgung um, indem sie einen bestimmten endothelialen Wachstumsfaktor VEGF bilden: Dieser kann über zwei verschiedene Rezeptoren (A und B), die Prozesse der Blutgefäßbildung (Angiogenese) steuern. Da die Blutgefäßzellen mit beiden Rezeptoren ausgestattet sind, ist es schwierig deren jeweilige Funktionen getrennt zu verstehen. Wir haben daher den äußeren Teil des Rezeptors A durch rekombinante Gentechnologie so verändert, dass er ausschließlich von einem völlig anderen Wachstumsfaktor X aktiviert wird. Das Ergebnis zeigt, dass die Aktivierung beider VEGF Rezeptoren zur verstärkten Zellteilung führt, was durch eine Aktivierung eines bekannten Signalproteins und Proto-Onkogens Ras (Ratten Sarkom) bewirkt wird. Trotz der gemeinsamen Aktivierung von Ras durch den endothelialen Wachstumsfaktor signalisiert ausschließlich der Rezeptor B das Überleben von Gefäßzellen durch Bildung eines kleinen gasförmigen Moleküls, Stickoxid (NO). Diese Erkenntnisse sollen dazu verwendet werden Methoden zu finden, die den Tumor aushungern.



Tumors are able to promote massive angiogenesis ensuring their own energy supply by release of vascular endothelial growth factor, VEGF. The responding endothelial cells carry two different VEGF receptors A and B whose individual functions are not well understood. Therefore, we have created a chimeric receptor allowing to investigate the signaling of receptor A and B, respectively. Our results show that both receptors activate the proto-oncogene Ras, thus stimulating cell division. However, cell survival is selectively mediated by VEGF receptor B that stimulates synthesis of nitric oxide NO.

Kai Sven Erdmann

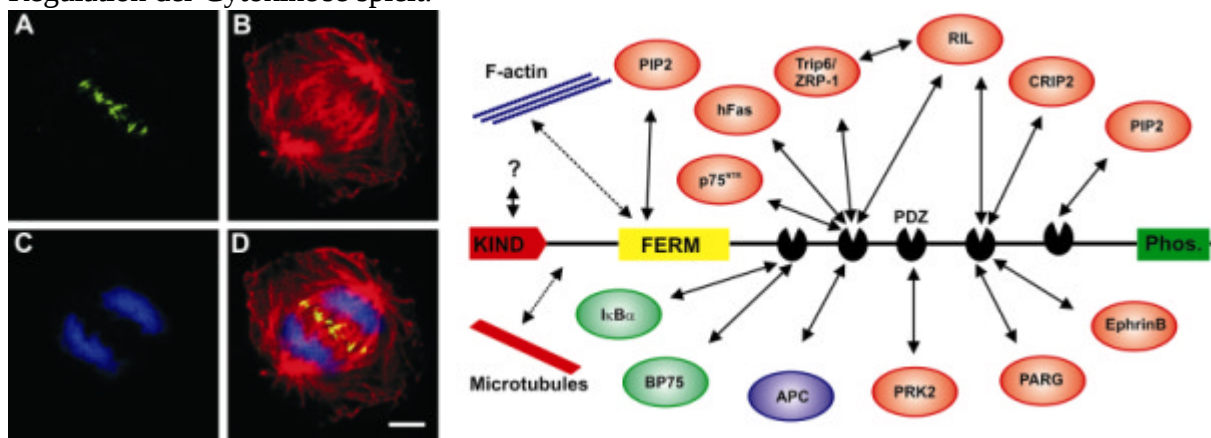
Lehrstuhl für Molekulare Neurobiochemie; Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

Tel.: ++49-(0)234-3224774; FAX: ++49-(0)234-3214105

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

L. Herrmann, T. Dittmar, Kai. S. Erdmann. *Mol. Biol. Cell.* **14**(2003) 230-240. The Protein Tyrosine Phosphatase PTP-BL associates with the midbody and is involved in the regulation of Cytokinesis

PTP-BL ist eine modular aufgebaute Proteintyrosinphosphatase mit einer bislang unbekannten Funktion. Sie besteht aus einer N-terminalen FERM Domäne, fünf PDZ Domänen sowie einer C-terminal lokalisierten Tyrosinphosphatase Domäne. Hier zeigen wir, dass PTP-BL an der Regulation der Cytokinese (letzte Schritt der Zellteilung) beteiligt ist. Wir zeigen, dass endogene PTP-BL während der Inter- und Metaphase an Centrosomen sowie an der Spindelmittelzone während der Anaphase lokalisiert vorliegt. Schliesslich findet sich die PTP-BL konzentriert im sogenannten „Midbody“ während der Cytokinese. Wir konnten nachweisen, dass das Signal für die Midbody- sowie Centrosomen-Lokalisation der PTP-BL aus einer 182 Aminosäuren langen Insertion einer N-terminalen Splice Variante besteht. Des weiteren war es uns möglich zu zeigen, dass die FERM Domäne mit dem kontraktilen Ringe assoziiert und mit filamentösem Aktin cosedimentiert werden kann, wohingegen der N-terminus mit Mikrotubulin assoziiert vorliegt. Die Erhöhung des Expressionslevels der Wildtyp PTP-BL oder einer PTP-BL Variante mit einer funktionell inaktiven Tyrosinphosphatase führt zu Defekten in der Cytokinese und zum Auftreten mehrkerniger Zellen. Aufgrund unserer Befunde schlagen wir vor, dass die PTP-BL eine Rolle in der Regulation der Cytokinese spielt.



PTP-BL is a highly modular protein tyrosine phosphatase of unknown function. It consists of an N-terminal FERM domain, five PDZ domains and a C-terminally located tyrosine phosphatase domain. Here we show that PTP-BL is involved in the regulation of cytokinesis. We demonstrate localization of endogenous PTP-BL at the centrosomes during inter- and metaphase, and at the spindle midzone during anaphase. Finally PTP-BL is concentrated at the midbody in cytokinesis. We show that PTP-BL is targeted to the midbody and centrosome by a specific splicing variant of the N-terminus characterized by an insertion of 182 amino acids. Moreover, we demonstrate that the FERM domain of PTP-BL is associated with the contractile ring and can be co-sedimented with filamentous actin, whereas the N-terminus can be co-sedimented with microtubules. We demonstrate that elevating the expression level of wildtype PTP-BL or expression of PTP-BL with an inactive tyrosine phosphatase domain leads to defects in cytokinesis and to the generation of multinucleate cells. We suggest that PTP-BL plays a role in the regulation of cytokinesis.

Andrea Blöchl

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

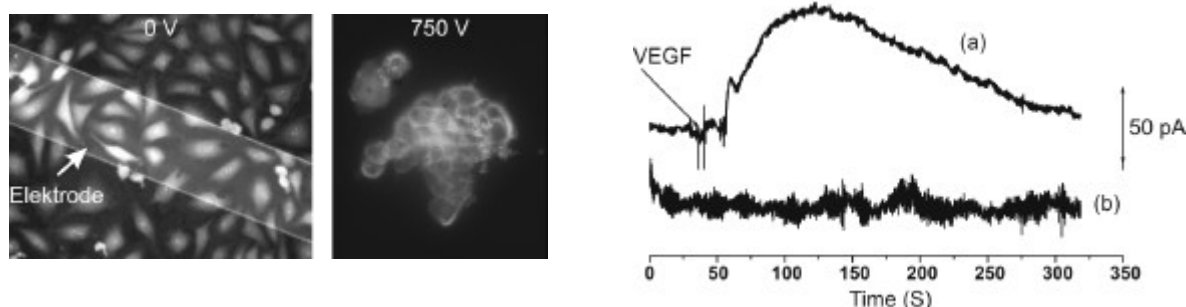
Tel.: ++49-(0)234-3226208; FAX: ++49-(0)234-3214105

email: Andrea.bloechl@RUB.de

N. Diab, J. Oni, A. Schulte, I. Radtke, A. Blöchl, W. Schuhmann. *Talanta*, 61 (2003) 43-51. Pyrrole Functionalized Metalloporphyrins as Electrocatalysts for the Oxidation of Nitric Oxide.

Der Nachweis des sekundären Botenstoffes NO ist wegen seiner geringen Stabilität schwierig und mit herkömmlichen Methoden ungenau. In der Arbeitsgruppe von W. Schuhmann wurden Biosensoren für NO-Messung durch zyklische Voltammetrie entwickelt, bei denen Pt-Mikroelektroden mit einem Film von Pyrrol-funktionalisierten Tetracarboxy-phenyl Porphyrin bzw. Trimethoxyphenylcarboxy-phenyl Porphyrin mit Ni, Pd und Mn als zentrales Metall modifiziert wurden. In Zusammenarbeit mit uns wurden diese Mikrosensoren entweder in Annäherung an die Zellen von oben, oder in Form von Arrays, bei denen die Zellen auf Filtereinsätzen über den Elektroden positioniert wurden, eingesetzt. Ein direktes Wachstum der Zellen auf den Elektroden war nicht möglich, da das für die Oxidation benötigte Potential die Zellen abtötete (Fig.1). In beiden Fällen konnte zeitaufgelöst die durch z.B. vascular endothelial growth factor (VEGF) ausgelöste NO-Freisetzung von Zellen nachgewiesen werden. (Fig.2).

Fig.1 Fig. 2



Due to its instability, the analysis of NO is difficult and with commonly used methods quite inaccurate. The group of W. Schuhmann developed biosensors, modified Pt-electrodes using a film of pyrrole-functionalised tetracarboxyphenyl porphyrin or trimethoxyphenylcarboxyphenyl porphyrin and Ni, Pd or Mn as central metals, for cyclic voltammetry of NO. These microsensor were tested in collaboration with us on cells releasing NO by stimulation with either vascular endothelial growth factor (VEGF) or bradykinin. We used two different approaches: the microelectrodes were either positioned above the cells or arrays in a 24-well format were produced and the cells induced into the system growing on filter inserts. Unfortunately, the cells could not be seeded directly onto arrays, since the applied potential for measuring NO-release killed cells growing on electrodes (Fig.1). With both methods we could detect time-resolved release of NO upon a stimulus (e.g. VEGF, Fig.2).

Irmgard Dietzel-Meyer

Molekulare Neurobiochem. – Elektrobiochemie neuraler Zellen

Ruhr-Universität Bochum; D-44780 Bochum

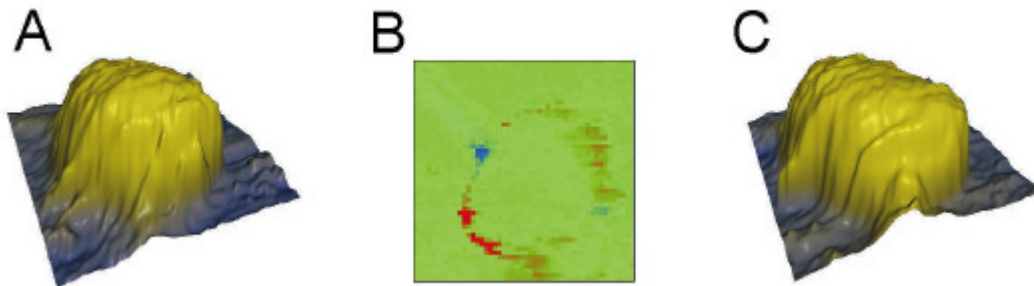
Tel.: ++49-(0)234-3225803; FAX: ++49-(0)234-3214105

email: Irmgard.D.Dietzel-Meyer@ruhr-uni-bochum.de

<http://homepage.ruhr-uni-bochum.de/Irmgard.Dietzel-Meyer/>

P. Happel, G. Hoffmann, S.A. Mann, I.D. Dietzel. *J. Microscopy* **212** (2003) 144-151.
Monitoring cell movements and volume changes with pulse-mode scanning ion conductance microscopy

Die gepulste Ionenleitfähigkeits-Rastermikroskopie (PM-SICM) erlaubt die Abbildung kompletter Zellkörper lebender kultivierter Zellen mit einer Auflösung von weniger als 1 μm . Da bei diesem Verfahren die Messelektrode die Oberfläche der Zelle über die Änderung des elektrischen Widerstandes zwischen Elektrodenspitze und Membran detektiert, ist eine berührungsfreie Beobachtung von Zelloberflächen möglich, so dass die Membran unbeschädigt bleibt. Durch Verwendung rückgekoppelter Piezosysteme gelang es uns nun, Zellen mehrmals hintereinander abzutasten und Lage- und Volumenänderungen im Stundenbereich zu untersuchen. Die Abbildung zeigt eine Gliazelle aus dem Gehirn eines ausgewachsenen Hausschweins, welche im Abstand von ca. 30 Minuten zweimal abgescannt wurde (A und C, abgebildetes Areal: 25 x 25 μm , laterale Schrittweite: 0,5 μm , vertikale Schrittweite: 0,1 μm). Durch Bildung der Differenzen zwischen den z-Koordinaten von A und C gelang es, lokale Volumenabnahmen (blau) und Volumenzunahmen (rot) zu quantifizieren und somit Formveränderungen kultivierter Zellen sichtbar zu machen (B). Einflüsse des Zytoskelettes, die homogenen Zellvolumenänderungen entgegenstehen und die Steuerung des Zellwachstums in definierte Richtungen werden mit diesem Verfahren der Untersuchung zugänglich.



Pulse-mode scanning ion conductance microscopy (PM-SICM) is a method to monitor changes in cell surfaces of living cells with a resolution of less than 1 μm . Using this method the surface of the cell is detected by a change in the electrical resistance that occurs when the electrode tip closely approaches the membrane surface. Thus it is possible to observe local membrane movements without damaging the cell. Using a feedback-controlled piezoelectric positioning system we now succeeded in repeatedly scanning the same cell several times and thus to observe changes in position and volume of single cells within a time span of hours. The figure shows a glial cell from the brain of a domestic pig which was scanned twice within a time interval of about 30 minutes (A and C: scanned area 25 x 25 μm , lateral scanning step: 0.5 μm , vertical step: 0.1 μm). Subtracting the differences between the z-coordinates shown in A and C local decreases in volume (blue) as well as increases (red) were quantified revealing local changes in cell shape. Using this method it thus becomes possible to investigate the role of the cytoskeleton in changes of cell shape as well as the regulation of cell growth in defined directions.

Bernhard Hovemann

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

Tel.: ++49-(0)234-3224235; FAX: ++49-(0)234-3204235

email: Bernhard.Hovemann@rub.de

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

A. Richardt, T. Kemme, S. Wagner, D. Schwarzer, M. Marahiel, and B.T. Hovemann *Journal of Biological Chemistry* **278** (2003) 41160-41166. Ebony: A novel nonribosomal peptide synthetase for γ -alanine conjugation with biogenic amines in *Drosophila*.

In dieser Arbeit geht es um die Bestimmung des Reaktionsmechanismus und der Substratspezifität des Ebony-Proteins. Ebony bildet eine Peptidbindung zwischen einer Aminosäure und einem Amin. Da Ebony starke Sequenzhomologie zu NichtRibosomalen Peptid-Synthetasen (NRPS) zeigt, wurde zunächst, untersucht, ob die Mutation eines für NRPS absolut notwendigen Serin-Restes in Ebony die enzymatische Aktivität beeinträchtigt. Die Untersuchung wurde *in vivo* in transgenen e^{-} Fliegen mit induzierbarer wildtyp- oder Ser/Ala-mutierte-cDNA durchgeführt. Das Scheitern der Rettung des e^{-} Phänotyps (schwarze Fliegen in Abb. 1, 4) mit Ser/Ala-mutierter cDNA im Gegensatz zu wildtypischer cDNA (Abb. 1, 3) weist auf funktionelle Homologie zu NRPS hin. Die Substratspezifität für die Aminosäure wurde indirekt durch Einbau von $[32]P$ in ATP bei der Rückreaktion gemessen. Außer γ -Alanin wird keine Aminosäure der verschiedenen Mixe als Substrat angenommen. Als Amin-Substrat wird eine Reihe biogener Amine und strukturell verwandter Substanzen akzeptiert (Abb. 2). Als Assay dient die Freisetzung von radioaktiver Markierung aus $[3]H$ - γ -Alanin beladenem Ebony Protein.

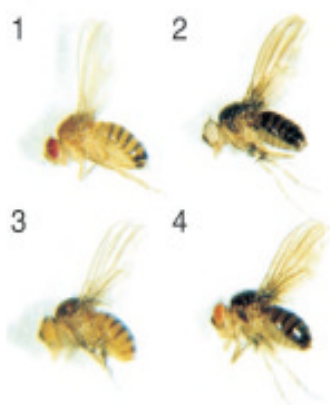


Abb. 1 Rettung des e^{-} Phänotyps

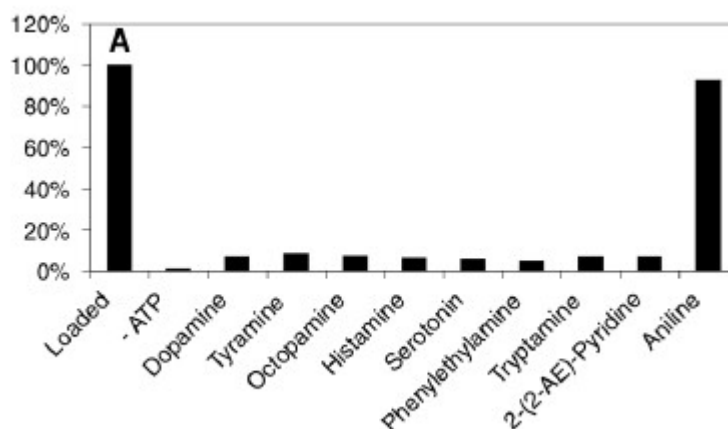


Abb. 2 $[3]H$ -Markierung von TCA-präzipitiertem Ebony

Our experimental data now show that Ebony uses a novel two-step reaction mechanism including amino acid activation via a conserved Serine bound phosphopantetheinyl cofactor followed by peptide bond formation. The procedure of amino acid activation and binding resembles that of NRPSs. Peptide bond formation and product release require a nucleophilic attack of an incoming primary amine that must meet specific structural prerequisites. Unlike in NRPSs a carboxyterminal domain with yet unknown function seems to be responsible for catalyzing the nucleophilic attack of the primary amines on the activated carboxy thioester group of γ -alanine. The mechanism of this reaction and that of dipeptide product release remain to be determined.

Klemens Störtkuhl

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

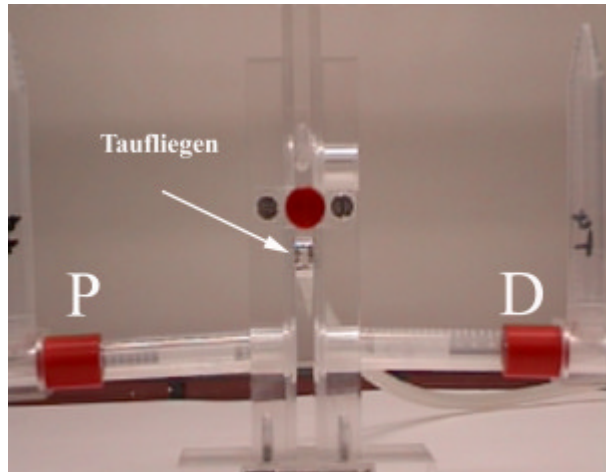
Tel.:++49-(0)234-322-6246; Fax.:++49-(0)234-320-6246

Email: klemens.stoertkuhl@ruhr-uni-bochum.de

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

Die Abbildung zeigt eine so genannte T-Maze Apparatur, in der die Verhaltenstests mit den Taufliegen durchgeführt werden. Dabei können die Fliegen zum Duftstoff (D) hinlaufen oder vom Duftstoff flüchten hin zur geruchslosen Kontrollseite (P)

This figure shows a T-maze aperture used to test olfactory behavior. Fruit flies have the choice between an odorant (D) and a side (P) without odorant. Flies will be attracted if they move into the tube (D) and are repelled if they escape into the tube (P)



Gisselmann G, Warnstedt M, Gamerschlag B, Bormann A, Marx T, Neuhaus EM, Stoertkuhl K, Wetzel CH, Hatt H. Characterization of recombinant and native Ih-channels from *Apis mellifera*. *Insect Biochem Mol Biol*. 2003 Nov;33(11):1123-34.

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 Prozesse, die von der Geruchserkennung bis hin zum Verhalten führen. 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 erhält die Fliege nun Fehlinformationen. Die Reaktion auf diese Informationen werden in einem Verhaltenstest, einer T.Maze Apparatur, überprüft. Fliegen, die den Or43a in zusätzlichen Rezeptorzellen auf der Antenne ausbilden empfinden den ursprünglich abschreckenden Duftstoff Benzaldehyd nun als attraktiver.

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 in a behavior test (T-maze test). Using these changes the principle of olfactory coding will be elucidated.

Veröffentlichungen

Anorganische Chemie 1	41
Anorganische Chemie 2	42
Organische Chemie 1	43
Organische Chemie 2	44
Physikalische Chemie 1	45
Physikalische Chemie 2	46
Analytische Chemie	48
Theoretische Chemie	50
Technische Chemie	51
Biochemie 1	53
Biochemie 2	53
Graduate School of Chemistry and Biochemistry (GSCB)	55
Dissertationen an der Fakultät für Chemie	56

Anorganische Chemie 1

- M. Driess, S. Rabe, K. Merz, Non-Wet Synthesis of Zn and ZnO Nanoparticles From Molecular Clusters. *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 1989 .
- M. Driess, L. Hu, K. Merz, Synthesis and Molecular Structures of Novel Metalla-siloxanes Containing Zn₃O₄ and Zn₆Si₆O₁₀ Cores. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 51-53.
- M. Driess, C. Monsé, D. Bläser, R. Boese, H. Bornemann, A. Kuhn, W. Sander, Synthesis and molecular structure of fluoro(triphosphanyl)silane and attempts to synthesize a silylidyne-phosphane. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 686, 294.
- K. Merz, S. Block, M. Driess, Facile synthesis and structural variation of novel heterobimetallic alkali metal-zinc alkoxides and siloxides. *Dalton Trans.* **2003**, 3365.
- M. Driess, K. Merz, R. Schoenen, S. Rabe, F. E. Kruis, A. Roy, A. Birkner, From Molecules to metastable solids: solid-state and chemical-vapor-synthesis (CVS) of nanocrystalline ZnO and Zn. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 273.
- J. Hambrock, S. Rabe, A. Birkner, A. Wohlfart, R. A. Fischer, M. Driess, Low-temperature approach to high surface ZnO nanopowders and a non-aqueous synthesis of ZnO colloids using the single-source precursor [MeZnOSiMe₃]₄ and related zinc siloxides. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1731.
- H. Wilmer, M. Kurtz, K. V. Klementiev, , O. P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, M. Muhler, Methanol Synthesis over ZnO – A Structure-Sensitive Reaction? *PCCP* **2003**, *5*, 4736.
- M. Driess, K. Merz, Ch. Monsé, Synthesis of the first fluoro(phosphanyl)- and diphosphanyl-stannanes and surprising formation of [P(SnMe₃)₄]⁺SiF₅⁻. *Chem. Commun.* **2003**, 2608-2609.
- M. Driess, M. Westerhausen, R. Mulvey, Cluster Growing Through Ionic Aggregation: Synthesis and Structural Principles of Main-Group Metal-Rich Nitrogen, Phosphorus and Arsenic Clusters. In : “Clusters of the Main-Group Elements” (Hrsg. M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim **2003**, chapter 3.6, p.391.
- M. Driess, Molecular Strategies To Solid State Materials. *J. Chimie France* **2003**, 234, 456.
- Monographie des Schwerpunktprogramms « Polyedermoleküle der Hauptgruppenelemente, M. Driess, H. Nöth (Editors): *Molecular Clusters of the Main-Group Elements*, Wiley-VCH
- M. Driess, S. Polarz, R. Fischer, Vom Molekül zum Material: Die Kunst der Anorganischen Synthese. *Chemie RUBIN*, Ruhr-Universität Bochum, **2003**, 6.
- A. Thomas, S. Polarz, M. Antonietti, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 5081, 5081. Formation of Excimers under Nano-Confinement Conditions.
- V. Hornebecq, Y. Mastai, M. Antonietti, S. Polarz, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3586. Redox-behaviour of nanostructured Molybdenum-oxide mesoporous silica hybrid materials.
- S. Polarz, B. Smarsly, *J. Nanoscience Nanotechnology* **2** (2003) 581. Nanoporous Materials.
- S. Polarz, *Handbook of organic-inorganic hybrid material and nanocomposites*, American Scientific Publishers, (2003) 165. Silica Organic Hybrid Materials.

Anorganische Chemie 2

- M. Cokoja, T. Steinke, C. Gemel, T. Welzel, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer, "Ligand properties of Cp*Ga: new examples of Mo-Ga and W-Ga complexes", *Journal of Organometallic Chemistry* **2003**, 684, 277.
- J. Hambrock, M. K. Schröter, A. Birkner, C. Woll, R. A. Fischer, "Nano-brass: Bimetallic copper/zinc colloids by a nonaqueous organometallic route using [Cu(OCH(Me)CH₂NMe₂)₂] and Et₂Zn as precursors", *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 4217.
- O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, E. Löffler, I. Ritzkopf, F. Schüth, M. Bandyopadhyay, S. Grabowski, H. Gies, V. Hagen, M. Muhler, L. H. Lu, R. A. Fischer, W. Grünert, "The structure of zinc and copper oxide species hosted in porous siliceous matrices", *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, 5, 4325.
- F. Hipler, M. Winter, R. A. Fischer, "N-H center dot center dot center dot S hydrogen bonding in 2-mercapto-5-methyl-1,3, 4-thiadiazole. Synthesis and crystal structures of mercapto functionalised 1,3,4-thiadiazoles", *Journal of Molecular Structure* **2003**, 658, 179.
- F. Hipler, S. G. Girol, W. Azzam, R. A. Fischer, C. Wöll, "Interaction of thiadiazole additives with metal surfaces: Reactions and thin-film formation on gold as a model surface", *Langmuir* **2003**, 19, 6072.
- R. Becker, A. Devi, J. Weiss, U. Weckenmann, M. Winter, C. Kiener, H. W. Becker, R. A. Fischer, "A study on the metal-organic CVD of pure copper films from low cost copper(II)dialkylamino-2-propoxides: Tuning the thermal properties of the precursor by small variations of the ligand", *Chemical Vapor Deposition* **2003**, 9, 149.
- J. Hambrock, S. Rabe, K. Merz, A. Birkner, A. Wohlfart, R. A. Fischer, M. Driess, "Low-temperature approach to high surface ZnO nanopowders and a non-aqueous synthesis of ZnO colloids using the single-source precursor [MeZnOSiMe₃]₄ and related zinc siloxides", *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, 1731.
- C. Gemel, T. Steinke, D. Weiss, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, "[M(GaCp*)₄] (M = Pd, Pt) as building blocks for dimeric homoleptic cluster compounds of the type [MPt(GaCp*)₅]", *Organometallics* **2003**, 22, 2705.
- J. Khanderi, A. Wohlfart, H. Parala, A. Devi, J. Hambrock, A. Birkner, R. A. Fischer, "MOCVD of gallium nitride nanostructures using (N₃)₂Ga{(CH₂)₃NR₂}, R = Me, Et, as a single molecule precursor: morphology control and materials characterization", *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13, 1438.
- T. Steinke, C. Gemel, M. Cokoja, M. Winter, R. A. Fischer, "Insertion of organoindium carbenoids into rhodium halide bonds: revisiting a classic type of transition metal-group 13 metal bond formation", *Chemical Communications* **2003**, 1066.
- G. Chaplais, K. Schlichte, O. Stark, R. A. Fischer, S. Kaskel, "Template assisted design of microporous gallium nitride materials", *Chemical Communications* **2003**, 730.
- L. H. Lu, A. Wohlfart, H. Parala, A. Birkner, R. A. Fischer, "A novel preparation of nano-Cu/ZnO by photo-reduction of Cu(OCH(Me)CH₂NMe₂)₂ on ZnO at room temperature", *Chemical Communications* **2003**, 40.
- R. Schmid, B. Wolbank, D. Basting, *Electrochemical Society, Proceedings* **2003**, PV 2003-12, 39-46. Investigation of Gas Phase Decomposition Mechanisms in GaN-CVD by Theoretical Methods: The Entropic Challenge

- H. M. Senn, P. M. Margl, R. Schmid, T. Ziegler, P. E. Blöchl, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 1089-1100. Ab initio molecular dynamics with a continuum solvation model
- B. Wolbank, R. Schmid, *Chem. Vap. Deposition* **2003**, *9*, 272-278. Theoretical Investigation of the Gas-Phase Decomposition of $\text{Ga}(\text{N}_3)_2\text{Et}$ as a Model for a Single Molecule GaN Precursor
- U. Patil, M. Winter, H. W. Becker, Devi A, *J. Mater. Chem.* **13**, (2003), 2177-2184. Synthesis and structure of mixed isopropoxide-beta-ketoester and beta-ketoamide zirconium complexes: Potential precursors for MOCVD of ZrO_2 .
- A. Devi, *ChemieRubin* (2003) 56. Organische Puffer machen Metalloxide flüssig: Chemische Verpackungskünste für neue Computerchips.
- R. Bhakta, S. Regnery, F. Hipler, M. Winter, P. Ehrhart, R. Waser, A. Devi, *Chem. Vap. Deposition*, **9** (2003) 295-298. Mononuclear mixed-ketoester-alkoxide compound of Ti as a promising precursor for MOCVD of TiO_2 thin films.
- J. Khanderi, A. Wohlfart, H. Parala, A. Devi, J. Hambrock, A. Birkner, R. A. Fischer, *J. Mater. Chem.*, **13**, (2003), 1438-1446. MOCVD of gallium nitride nanostructures using $(\text{N}_3)_2\text{Ga}\{(\text{CH}_2)_3\text{NR}_2\}$ $\text{R}=\text{Me, Et}$ as single molecule precursor: Morphology control and materials characterization.
- R. Becker, A. Devi, J. Weiß, U. Weckenmann, M. Winter, C. Kiener, H. W. Becker, R. A. Fischer, *Chem. Vap. Deposition*, **9**, (2003) 149-156. A study on the metalorganic chemical vapor deposition of pure copper films from low cost copper(II) dialkylamino-2-propoxides: Tuning the thermal properties of the precursor by small variations of the ligand.
- E. Maile, A. Devi, R. A. Fischer, *Proc. Electrochem. Soc.* **2** (2003) 975-981. Zinc amide compounds as potential precursors for the synthesis of zinc nitride.
- R. Bhakta, U. Patil, A. Devi, *Proc. Electrochem. Soc.* **2**, (2003) 1477-1483. MOCVD of TiO_2 thin films using a new class of metalorganic precursors.
- J. Khanderi, A. Wohlfart, H. Parala, A. Devi, R. A. Fischer, *Proc. Electrochem. Soc.* **2**, (2003) 1098-1103. Nanostructures of group-III nitrides by MOCVD using molecular precursors.
- S. Mukhopadhyay, K. Shalini, A. Devi, S. A. Shivashankar, *Proc. Electrochem. Soc.* **2**, (2003) 1275-1283. MOCVD of copper films from copper ethylacetoacetate: experiment and thermodynamic analysis.
- R. Bhakta, S. Regnery, F. Hipler, M. Winter, P. Ehrhart, R. Waser, A. Devi, *Chem. Vap. Deposition*, **9** (2003) 295-298. Mononuclear mixed-ketoester-alkoxide compound of Ti as a promising precursor for MOCVD of TiO_2 thin films.

Organische Chemie 1

- G. von Kiedrowski, S. Müller, *ChemieRubin*, (2003) 12-16. Programmierbare biomolekulare Nanokonstrukte: Molekulare Kopiermaschinen.
- F. V. Subach, S. Müller, V. N. Tashlitsky, O. V. Petruskene, E. S. Gromova, *Bioorg. Chem.* **29** (2003) 566-573. Preparation of DNA duplexes containing internucleotide phosphorothioate groups in various positions of the recognition site for the *EcoRII* restriction endonuclease.
- S. Müller, *ChemBioChem* **4** (2003) 991-997. Engineered ribozymes as molecular tools for site-specific alteration of RNA sequence.

- S. Müller, *ChemBioChem* **4** (2003) 817-819. Another face of RNA: Metabolite induced "Riboswitching" for regulation of gene expression.
- R. Welz, K. Bossmann, C. Klug, C. Schmidt, H.-J. Fritz, S. Müller, *Angew. Chem.* **115** (2003) 2526-2530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 2424-2427. Site-directed alteration of RNA sequence mediated by an engineered twin ribozyme.
- S. Vauléon, S. Müller, *ChemBioChem* **4** (2003) 220-224. External regulation of hairpin ribozyme activity by an oligonucleotide effector.

Organische Chemie 2

- H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, 100 Jahre Dehydroaromaten, *Angew. Chem.* **115** (2003) 519 – 546.
- H. F. Bettinger, W. Sander, Dehydrophenylnitrenes: Electronic and Molecular Structure, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 9726 – 9733.
- G. Bucher, A. Strehl, Wolfram Sander, Laser Flash Photolysis of Bissulfonyldiazomethanes: Partitioning between Hetero-Wolff Rearrangement and Intramolecular Carbene Oxidation by a Sulfonyl Group. *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 2153 – 2158.
- L. George, E. Sanchez, W. Sander, Matrix isolation infrared and ab initio study of formic acid–acetylene interaction: example of H... π and C–H...O interaction, *J. Chem. Phys. A* **107** (2003), 6850 – 6858.
- C. Kolano, W. Sander, Snm as a Photolabile Protection Group of the Cysteinyl Radical – Direct Evidence from Time-Resolved IR and UV-vis Spectroscopy, *Eur. J. Org. Chem.* (2003), 1074 – 1079.
- C. Kolano, G. Bucher, H. H. Wenk, M. Jäger, O. Schade, W. Sander, Photochemistry of 9-Fluorenoneoxime phenylglyoxylate: A Combined TRIR, TREPR and ab initio Study, *J. Phys. Org. Chem.* **17** (2003) 207 – 214.
- M. Driess, C. Monsé, D. Bläser, R. Boese, H. Bornemann, A. Kuhn, W. Sander, Synthesis and molecular structure of fluoro(triphosphanyl)silane and attempts to synthesize a silylidyne-phosphane, *J. Organomet. Chem.* **686** (2003) 294 – 305.
- G. Bucher, Revisiting the Reduction of Di-*tert*-butylketone with Alkali Metals, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 2229-2232.
- G. Bucher, Dichtefunktionalrechnungen an einer neuen Klasse C₃-symmetrischer organischer Basen: Hochbasische Protonenschwämme und Liganden für sehr kleine Metallkationen, *Angew. Chem.* **115** (2003) 4172-4175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4039-4042.
- T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaguchi, H. Niino, G. Bucher, Dicyanocarbodiimide and Trinitreno-*s*-triazine Generated by Consecutive Photolysis of Triazido-*s*-triazine in a Low-Temperature Nitrogen Matrix, *Angew. Chem.* **115** (2003) 5364-5367; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 5206-5209.
- G. Bucher, Sulfene - Pyridine Adducts: Lewis Acid / Base Complexes, Ylides, Pyridinium Sulfinat Zwitterions, or Carbene Ylide / SO₂ complexes?, *Eur. J. Org. Chem.* (2003) 3868-3874.
- G. Bucher, Photochemical Reactivity of Azides, in *CRC Handbook of Photochemistry, Second Edition*, Kapitel 44, CRC Press, Boca Raton (2003).

- H. F. Bettinger, B. I. Yakobson, G. E. Scuseria, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 5572-5580. Scratching the Surface of Buckminsterfullerene.
- D. Moran, F. Stahl, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 6746-6752. Towards Graphite: Magnetic Properties of Large Polybenzenoid Hydrocarbons.
- R. I. Kaiser, L. Vereecken, J. Peeters, H. F. Bettinger, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer, *Astron. Astrophys.* **406** (2003), 386-391. Elementary reaction of the phenyl radical, C_6H_5 , with C_3H_4 isomers and of benzene, C_6H_6 , with atomic carbon in extraterrestrial environments.
- T. Dumitrica, H. F. Bettinger, G. E. Scuseria, B. I. Yakobson, *Phys. Rev. B.* **68** (2003) 085412. Thermodynamics of Yield in Boron Nitride Nanotubes.
- H. F. Bettinger, *Chem. Phys. Chem.* **61** (2003) 43-51. Experimental and Computational Investigations of the Properties of Fluorinated Single-Walled Carbon Nanotubes.
- Terheiden, M. Michaelsen, G. Dyker, C. Mayer, *Magnetohydrodynamics* **39** (2003) 17-22. Nuclear Magnetic Resonance as a Tool for the Characterization of Magnetic Fluids.
- G. Dyker, D. Kadzimirsz, A. Thöne, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3162-3166. Synthesis of 1- and 3-Nitrobenzo[a]pyrene.
- G. Dyker, D. Kadzimirsz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 3167-3172. Synthesis of Benzo[a]pyren-6-yl-substituted Carboxylic Acids.
- G. Dyker, M. Mastalerz, K. Merz, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 4355-4362. A Hexameric Supracycle from a Calix[4]arene.
- G. Dyker, J. Heiermann, M. Miura, *Adv. Synth. Catal.* **345** (2003) 1127-1132. New Aspects of Synthesis and Properties of Arylated Cyclopentadienes.
- G. Dyker, D. Hildebrandt, J. Liu, K. Merz, *Angewandte Chemie* **115** (2003) 4536-4538, *Angewandte Chemie* **42** (2003) 4399-4402. Gold(III)chloride Catalyzed Domino Processes with Intermediary Isobenzopyrylium Salts.
- G. Dyker, E. Muth, A. S. K. Hashmi, L. Ding, *Adv. Synth. Catal.* **345** (2003) 1247-1252. Gold(III)chloride Catalyzed Addition Reactions of Electron-rich Arenes to Methyl Vinyl Ketone.
- G. Dyker, D. Kadzimirsz, G. Henkel, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 7905-7907. Macrocycles from Simple Building Blocks by a Multifold Heck-Type Coupling Reaction.

Physikalische Chemie 1

- V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, U. Burghaus, S. Gil-Giroland Ch. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 10, 106102-1 - 3 (2003), *Stabilization of polar ZnO-surfaces: Validating microscopic models by using CO as a probe molecule.*
- K. A. Fossler, R. G. Nuzzo, P. S. Bagus, Ch. Wöll, *J. Chem. Phys.* **118**, 11, 5115-5131, (2003). *The origin of soft vibrational modes of alkanes adsorbed on Cu: An experimental and theoretical investigation*
- W. Azzam, C. Fuxen, A. Birkner, Hai-Tao Ron, M. Buck, Ch. Wöll, *Langmuir* **19**, 12, 4958-4968, (2003). *Coexistence of Different Structural Phases in Thioaromatic Monolayers on Au(111).*

- F Hippler, S Gil-Girol, W Azzam, R A. Fischer, Ch. Wöll, *Langmuir* **19**, 6072-6080 (2003). *Interaction of thiadiazole model additives with metal surfaces: surface reaction and thin-film formation on gold.*
- G. Witte, Ch. Wöll, *Phase Transitions* **76**, 4-5, 291-305 (2003). *Organic surface science: creating order and complexity using self-assembly.*
- Ch. Boas, M. Kunat, U. Burghaus, B. Gumhalter, Ch. Wöll, *Phys. Rev. B.* **68**, 075403 (2003). *Determination of the lateral Xe-Xe potential in single xenon layer adsorbed on Cu(110) from surface phonon dispersion measurements.*
- W. Azzam, P. Cyganik, G. Witte, M. Buck, Ch. Wöll, *Langmuir*, **19**, 8262-8270, (2003). *Pronounced odd-even changes in the molecular arrangement and packing density of Biphenyl-based thiol SAM's: A combined STM and LEED study.*
- H. Wilmer, M. Kurtz, K.V. Klementiev, O.P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, Ch. Wölland M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4736-4742 (2003). *Methanol Synthesis over ZnO – A Structure-Sensitive Reaction?*
- M. Kunat, S. Gil Girol, U. Burghaus and Ch. Wöll, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14350-14356 (2003). *The interaction of water with the oxygen-terminated, polar surface of ZnO.*
- M. Kunat, U. Burghaus, Ch. Wöll, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 4962-4967 (2003). *Adsorption of hydrogen on the polar O-ZnO surface: a molecular beam study*
- J. Hambrock, M.K. Schröter, A. Birkner, Ch. Wölland R.A. Fischer, *Chem. Mater.* **15**, 4217-4222, (2003). *Nano-Brass: Bimetallic Copper/Zinc Colloids by a Nonaqueous Organometallic Route Using [Cu(OCH(Me)CH₂NMe₂)₂] and Et₂Zn as Precursors.*
- C. Herrmann, *Current Opinion in Structural Biology* **13** (2003) 122-129. Ras-effector interactions: after one decade
- L. Tickenbrock, K. Kößmeier, H. Rehmann, C. Herrmann, O. Müller, *J. Mol. Biol.* **327** (2003) 359-367. Differences between the interaction of β -catenin with non-phosphorylated and single-mimicked phosphorylated 20-amino acid residue repeats of the APC protein
- S. Hippler-Mreyen, J. P. Klare, A. A. Wegener, R. Seidel, C. Herrmann, G. Schmies, G. Nagel, E. Bamberg, M. Engel, *J. Mol. Biol.* **330** (2003) 1203-1213. Probing the sensory rhodopsin II binding domain of its cognate transducer by calorimetry and electrophysiology
- R. C. Uthaiyah, G. J. K. Praefcke, Jonathan C. Howard, C. Herrmann, *J. Biol. Chem.* **278** (2003) 29336-29343. IIGP1, an interferon- γ inducible 47 kDa GTPase of the Mouse, showing cooperative enzymatic activity and GTP-dependent multimerisation
- A. Brockhinke, R. Plessow, K. Kohse-Höinghaus, C. Herrmann, *Physical Chemistry, Chemical Physics* **5** (2003) 3498-3506. Structural changes in the Ras protein revealed by fluorescence spectroscopy

Physikalische Chemie 2

- N. Pörtner, A.F. Vilesov, M. Havenith, Spontaneous alignment of tetracene molecules in ⁴He droplets. *Chem. Phys. Lett.* **368**, 458 (2003)
- A. Hecker, M. Havenith, C. Braxmaier, U. Ströbner, A. Peters, High resolution Doppler-free spectroscopy of molecular iodine using a continuous wave optical parametric oscillator. *Optics Communications* **218**, 131 (2003)

- F. Madeja, A. Hecker, S. Ebbinghaus, M. Havenith, High resolution spectroscopy of ν_3 band of DCOOD. *Spectrochimica Acta A*, **59**, 1773 (2003)
- M. Havenith, B. A. Heß, Weakly interacting molecular complexes. Beitrag zu: *Interactions in Molecules*, Editor S. Peyerimhoff, Wiley-VCH, 2003, ISBN 3527-27732-3
- A. Hecker, I. Scheele, M. Havenith, IR-High resolution spectroscopy of the N_2O dimer: The torsional mode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 2333 (2003)
- F. Madeja, A. Hecker, S. Ebbinghaus, M. Havenith, High resolution spectroscopy of ν_3 band of the van der Waals complex Ar-DCOOH. *Mol. Phys.* **101**, 1511 (2003)
- I. Scheele, M. Havenith, High resolution IR-spectroscopy of the $(K_a, n) = (0,9)$ mode of the weakly bound van der Waals complex Ar-CO. *Mol. Phys.* **101**, 1423 (2003)
- M. Havenith, Comment on: Theoretical absorption spectrum of the Ar-CO van der Waals complex. *J. Chem. Phys.* **118**, 9596 (2003)
- R. Schiwon, G. W. Schwaab, E. Bründermann, M. Havenith, FIR Multilayer mirrors. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4119 (2003)
- H. Boll, E. U. Franck, H. Weingärtner, *J. Chem. Thermodyn.*, **35** (2003) 625-638. Electrolysis of Supercritical Aqueous Solutions at Temperatures up to 800 K and Pressures up to 400 MPa.
- H. Weingärtner, D. Marx, *ChemieRubin* (2003) 38-43. Wasser – mehr als ein Lösungsmittel: Das Eis ist heiß!
- S. Urban, B. Gestblom, W. Kuczynski, S. Pawlus, A. Würflinger; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (PCCP), **5**, (2003), 924-928. Nematic order parameter as determined from dielectric relaxation data and other methods.
- S. Urban, A. Würflinger, B. Gestblom, R. Dabrowski, J. Przedmojski; *Liq. Cryst.* **30**, (2003), 305-311. DTA, X-ray and dielectric relaxation studies of 14CB at atmospheric and elevated pressures.
- S. Urban, M. Massalska-Arodz, A. Würflinger, R. Dabrowski; *Liq. Cryst.* **30**, (2003), 313-318. Pressure-temperature phase diagrams of smectogenic 4'-alkyl-4-cyanobiphenyls (9CB, 10CB, 11CB and 12CB).
- A. Würflinger, Md.Forhad Mina, T. Asano, K. Higashi; *Reports of the Faculty of Science, Shizuoka University*, **37**, (2003) 27-40. Studies of phase transitions of alkanes by means of thermal measurements and X-ray analysis.
- A. Würflinger, S. Urban, in: W. Haase, S. Wrobel (eds.) *Relaxation phenomena in dielectric, magnetic and superconducting materials*; Springer (2003), 71-88. Dielectric Relaxation Processes in Condensed Matter Under Pressure.
- S. Urban, A. Würflinger, in: W. Haase, S. Wrobel (eds.) *Relaxation phenomena in dielectric, magnetic and superconducting materials*; Springer (2003), 181-204. Molecular rotations in liquid crystals as seen by the dielectric spectroscopy method.
- J. Czub, S. Pawlus, M. Sekula, S. Urban, A. Würflinger, R. Dabrowski; *Z. Naturforsch.* **58a**, (2003), 333-340. DTA and dielectric studies of a substance with the nematic, smectic A and smectic C polymorphism at ambient and elevated pressures.
- T. Kraska^a, J. Jurtzik^a, D. Tuma^{c,b}, G.M. Schneider^c; *Russ. J. Phys Chem.* **77**, Suppl.1 (2003) S51 – S57. Correlation of the solubility of low-volatile organic compounds in near- and supercritical fluids.

Analytische Chemie

- T. Kromp, W. S. Sheldrick, C. Näther *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 45 - 54. Network motifs and thermal properties of copper(I) halide and pseudohalide coordination polymers with 1,7- and 4,7-phenanthroline.
- R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, H. Mayer-Figge, W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 363 - 369. Synthesis, structure and reactivity of a new mononuclear molybdenum(VI) complex resembling active centres of molybdenum oxotransferases.
- R. Stodt, S. Gencaslan, I. M. Müller, W. S. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 1873 – 1882. Preparation, reactivity and peptide labelling properties of (η^6 -arene)ruthenium(II) complexes with pendant carboxylate groups.
- M. Kleine, D. Wolters, W. S. Sheldrick, *J. Inorg. Biochem.* **97** (2003) 354 - 363. The influence of methionine-containing peptides on the reaction of carboplatin with 5'-guanosine monophosphate: a comparison with cisplatin.
- R. Stodt, S. Gencaslan, A. Frodl, C. Schmidt, W. S. Sheldrick, *Inorg. Chim. Acta* **355** (2003) 242 - 253. Functional mono- and dinuclear peptide complexes featuring chemospecific κS - or η^6 -coordination of organometallic half-sandwich fragments.
- M. Heller, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 1589 - 1595. Alkali cation ligating chains and sheets of the macrocycle 1,7-dithia-18-crown-6 with bridging iodo- and thiocyanatocuprate(I) units.
- J. Mühle, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003) 2097 - 2102. Diaza crown ethers and cryptants as bridging ligands in lamellar copper(I) coordination polymers.
- Y. V. Mironov, O. A. Efremova, D. Y. Naumov, W. S. Sheldrick, V. E. Fedorov, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2003) 2591 – 2595. Synthesis and structures of compounds based on chalcocyanide tetranuclear rhenium clusters: bonding cluster complexes by diene-bridged Cu^{II} units.
- G. Atun, G. Hisarli, W. S. Sheldrick, M. Muhler, *J. Colloid Interf. Sci.* **261** (2003) 32 – 39. Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on Fuller's earth.
- V. Sethuraman, N. Stanley, P. T. Muthiah, W. S. Sheldrick, M. Winter, P. Luger, M. Weber, *Crystal Growth & Design* **3** (2003) 823 – 828. Isomorphism and crystal engineering: Organic ionic ladders formed by supramolecular motifs in pyrimethamine salts.
- P. Sengupta, R. Dinda, S. Ghosh, W. S. Sheldrick, *Polyhedron* **22** (2003) 447-453. Synthesis and characterisation of some biologically active ruthenium(II) complexes of thiosemicarbazones of pyridine 2-aldehyde and thiophene 2-aldehyde involving some ring substituted 4-phenylthiosemicarbazides and 4-cyclohexylthiosemicarbazide. Crystal structure of $cis-[Ru(PPh_3)_2(L-6H_2)(ClO_4)_2 \cdot 2H_2O]$ [L-6H=4-(cyclohexyl)thiosemicarbazone of pyridine 2-aldehyde].
- S. Reiter, I. Radtke, R. Heumann, W. Schuhmann, *ChemieRubin* (2003) 38-43. Sag NO zum Überleben!
- K. Habermüller, S. Reiter, H. Buck, T. Meier, J. Staepels, W. Schuhmann *Microchim. Acta* **143** (2003) 113-121. Reagentless Biosensors Based on Soluble PQQ-Dependent Glucose Dehydrogenase Entrapped in Hydrophilic Conducting Redoxpolymer Films
- F. Turcu, K. Tratsk-Nitz, S. Thanos, W. Schuhmann, P. Heiduschka *J. Neuroscience Meth.* **131** (2003) 141-148. Ink-jet printing for micropattern generation of laminin for neuronal adhesion

- N. Diab, A. AbuZuhri, W. Schuhmann. *Bioelectrochem.* **61** (2003) 57-63. Sequential-Injection Stripping Analysis of Nifuroxime Using DNA-Modified Glassy-Carbon Electrodes
- A. Pailleret, J. Oni, S. Reiter, S. Isik, M. Etienne, F. Bedioui, W. Schuhmann *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 847-852. In situ formation and scanning electrochemical microscopy assisted positioning of NO-sensors above human umbilical vein endothelial cells for the detection of nitric oxide release
- N. Diab, J. Oni, A. Schulte, I. Radtke, A. Blöchl, W. Schuhmann, *Talanta* **61** (2003) 43-51. Pyrrole functionalised metalloporphyrins as electrocatalysts for the oxidation of nitric oxide
- J. Oni, N. Diab, I. Radtke, W. Schuhmann. *Electrochim. Acta* **48** (2003) 3349-3354. Detection of NO release from endothelial cells using Pt micro electrodes modified with a pyrrole-functionalised Mn(II) porphyrin.
- S. Neugebauer, S. Isik, A. Schulte, W. Schuhmann. *Anal. Lett.* **36** (2003) 2005-2020. Acrylic acid-based copolymers as immobilization matrix for amperometric biosensors.
- E.V. Ivanova, V.S. Sergeeva, J. Oni, C. Kurzawa, A.D. Ryabov, W. Schuhmann. *Bioelectrochem.* **60** (2003) 65-71. Evaluation of redox mediators for amperometric biosensors. Ru-complex modified carbon-paste/enzyme electrodes
- M. Groppe, W. Schuhmann, S. Thanos, P. Heiduschka. *ABC – Analytical and Bioanalytical Chemistry* **376** (2003) 797-807. Measurement of nitric oxide production by the lesioned rat retina with a sensitive nitric oxide electrode.
- I. Bontidean, W. Schuhmann, E. Csöregi, in “Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology” (R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso, K. Heumann, eds.) John Wiley & Sons, NY, 2003, ISBN: 0-471-49214-0, pp. 471-483. Biosensors for monitoring of metal ions.
- A. Schulte, M. Etienne, F. Turcu, W. Schuhmann. *GIT Imaging & Microscopy* **5/2** (2003) 46-49. High-Resolution Constant-Distance Scanning Electrochemical Microscopy on Immobilized Enzyme Micropatterns
- B. Ballesteros Katemann, A. Schulte, W. Schuhmann. *Chem. Eur. J.* **9** (2003) 2025-2033. Constant-Distance Mode Scanning Electrochemical Microscopy Part I: Adaptation of a non-optical shear-force based positioning mode for SECM tips
- B. Ballesteros-Katemann, C. Gonzalez Ichauspe, P. Castro, A. Schulte, E. J. Calvo, W. Schuhmann. *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1115-1121. Precursor sites for localized corrosion on lacquered tinplates visualized by means of alternating current scanning electrochemical microscopy (AC-SECM).
- A. Schulte, W. Schuhmann. in “Science, Technology and Education of Microscopy: an Overview” Vol. II (ISBN 84-607-6699-3) (2003) Constant-Distance Mode Scanning Electrochemistry, 753-760.
- W. Schuhmann, E. Bensen, *Encyclopedia of Electrochemistry*, Vol. 3: Instrumentation and Electroanalytical Chemistry (A.J. Bard, M. Stratmann, P. Unwin, eds.), Wiley-VCH, Weinheim; ISBN 3-527-30395-2 (2003). Chapter 2-11, Biosensors, 350-384.
- W. Schuhmann, G. Wittstock. *Nachrichten aus der Chemie* **51** (2003) 333-336. Trendbericht Mikroelektrochemie.
- P. Zinn, *Europäische Patentanmeldung* PCT/EP 03/07895. Verfahren und Anlage zur Lösung von Aufgaben der Adaptiven Chemie.
- O. Lerch, P. Zinn *J. Chromtogr. A* **991** (2003) 77-97. Examinations on derivatisation and GC / CI / MS detection of selected synthetic and natural endocrine disruptors.

- R. Stoll, C. Renner, R. Buettner, W. Voelter, A.-K. Bosserhoff, T. A. Holak. *Prot. Science* **12** (2003) 510-519. Backbone dynamics of the human MIA protein studied by ^{15}N NMR relaxation: Implications for extended interactions of SH3 domains.
- A.-K. Bosserhoff, R. Stoll, J. P. Sleemann, F. Bataille, R. Buettner, T. A. Holak. *Lab. Invest.* **83** (2003) 1583-1594. Active detachment involves inhibition of cell-matrix contacts of malignant melanoma cells by secretion of melanoma inhibitory activity.
- D. Wolters, R. Stoll. *ChemieRubin* (2003) 50-55. Mit High-Tech-Werkzeugen Proteinen auf der Spur: Gegen Malaria und Tumore.

Theoretische Chemie

- C. Boehme, D. Marx. *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **125** (2003) 13362-13363. Glycine on a Wet Pyrite Surface at Extreme Conditions
- J. M. Stubbs, D. Marx. *J. Am. Chem. Soc.* **125** (2003) 10960-10962. Glycosidic Bond Formation in Aqueous Solution: On the Oxocarbenium Intermediate
- A. D. Boese, A. Chandra, J. M. L. Martinand D. Marx. *J. Chem. Phys.* **119** (2003) 5965-5980. From ab initio quantum chemistry to molecular dynamics: The delicate case of hydrogen bonding in ammonia
- D. Krüger, R. Rousseau, H. Fuchsand D. Marx. *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 2251-2253. Towards "Mechanochemistry": Mechanically Induced Isomerizations of Thiolate-Gold Clusters. *Angew. Chem.* **115** (2003) 2353-2355. Auf dem Weg zur „Mechano-Chemie“: mechanisch induzierte Isomerisierungen von Thiolat-Goldclustern
Medienecho dieser Arbeit:
 - Neue Zürcher Zeitung (NZZ) 13. August 2003.
 - Chemie Plus **7-8** (2003) 8.
 - Draht **5** (2003) 1.
 - Angewandte "Hot Paper".
- L. Knoll, Z. Vagerand D. Marx. *Phys. Rev. A* **67** (2003) 022506-1-022506-7. Experimental versus simulated Coulomb-explosion images of flexible molecules: Structure of protonated acetylene C_2H_3^+
- H. Forbert, D. Marx. *Comput. Phys. Commun.* **150** (2003) 267-273. Calculation of the permanent of a sparse positive matrix
- B. Meyer, D. Marx. *J. Phys.: Condens. Matter* **15** (2003) L89-L94. First-principles study of CO adsorption on ZnO surfaces
- B. Meyer, D. Marx. *Phys. Rev. B* **67** (2003) 035403-1-035403-11. Density-functional study of the structure and stability of ZnO surfaces
- N. L. Doltsinis, M. Sprik. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 2612-2618. Theoretical $\text{p}K_a$ estimates for solvated $\text{P}(\text{OH})_5$ from coordination constrained Car-Parrinello molecular dynamics
- H. Langer, N. L. Doltsinis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 4516-4518. Selective photostabilisation of guanine by methylation
- H. Langer, N. L. Doltsinis. *J. Chem. Phys.* **118** (2003) 5400-5407. Excited state tautomerism of the DNA base guanine: A restricted open-shell Kohn-Sham study
- A. Kohlmeyer und D. Marx. *RUBbits* „High Performance Computing an der RUB“ **11** (2003) 1. Bytes statt Bunsenbrenner

- S. Shi, Ch. Shi, K. Fink, V. Staemmler. *Chem. Phys.* **287**, 183 (2003). An ab initio Study of the Adsorption of CO on a Zn_4O_4 Cluster with Wurtzite-Like Structure
- V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, U. Burghaus, S. Gil Girol, Ch. Wöll. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 106102 (2003). Stabilization of Polar ZnO-Surfaces: Validating Microscopic Models by Using CO as a Probe Molecule
- M. Taut, K. Pernal, J. Cioslowski, V. Staemmler. *J. Chem. Phys.* **118**, 4861 (2003). Three Electrons in a Harmonic Oscillator Potential: Pairs versus Single Particles
- S. Lederer, A. Mertens, H. Winter, F. Aumayr, HP. Winter, V. Staemmler. *Nucl. Instr. and Meth. B* **203**, 23 (2003). Electronic Processes near Kinematic Threshold for Grazing Scattering of Fast Hydrogen Atoms from a LiF(001) Surface
- N. Rößler, V. Staemmler. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3580 (2003). Ab initio Calculations for the 2s and 2p Core Level Binding Energies of Atomic Zn, Zn Metal and Zn Containing Molecules
- F. Wennmohs, V. Staemmler, M. Schindler. *J. Chem. Phys.* **119**, 3208 (2003). Theoretical Investigation of Weak Hydrogen Bonds to Sulfur
- V. Staemmler, C. Wöll. *Rubin, Wissenschaftsmagazin der Ruhr-Universität Bochum, ChemieRubin* S. 28, 2003. Wie Moleküle an Oberflächen haften: Im chemischen Gang die Wände entlang
- E. Cancès, M. Defranceschi, W. Kutzelnigg, C. Lebris, Y. Maday, in "Handbook of Numerical Analysis" (J. P. Lions, ed.) Elsevier, Amsterdam, 2003, ISBN 0-444-51248-9, pp 3 -270. Computational Quantum Chemistry: a Primer.
- W. Kutzelnigg *Phys. Rev. A* **67** (2003) 032109. Diamagnetism in Relativistic Theory
- W. Kutzelnigg, *Int. J. Quantum Chem* **95** (2003) 404. n -Electron Problem and its Formulation in terms of k -particle Density Cumulants.
- W. Kutzelnigg. in "Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics", (J. Rychlewski, ed.) Kluwer, Dordrecht, 2003, ISBN 1-4020-1674-3, pp 3-90. Theory of Electron Correlation.
- W. Kutzelnigg. in "Explicitly Correlated Wave Functions in Chemistry and Physics", (J. Rychlewski, ed.) Kluwer, Dordrecht, 2003, ISBN 1-4020-1674-3, pp 275 -330. Direct Perturbation Theory of Relativistic Effects.

Technische Chemie

- X. Mu, U. Bartmann, M. Guraya, G.W. Busser, U. Weckenmann, R. Fischer, M. Muhler. *Appl. Catal. A: General* **248** (2003) 85-95. The preparation of Pd/SiO₂ catalysts by chemical vapor deposition in a fluidized-bed reactor.
- F. Resofszki, M. Muhler, S. Sprenger, U. Wild, Z. Paal. *Appl. Catal. A: General* **240** (2003) 71-81. Electron spectroscopy of sulfated zirconia, its activity in n-hexane conversion and possible reasons of its deactivation.
- R. Kojima, H. Enomoto, M. Muhler, K. Aika. *Appl. Catal. A: General* **246** (2003) 311-322. Cesium-promoted rhenium catalysts supported on alumina for ammonia synthesis.
- H. Over, M. Muhler. *Prog. Surf. Sci.* **72** (2003) 3-17. Catalytic CO oxidation over ruthenium – bridging the pressure gap.
- M.C. Carroll, B. Skrotzki, M. Kurtz, M. Muhler, G. Eggeler. *Scripta Materialia* **49/6** (2003) 527-532. Growth of copper particles in a Cu/ZnO methanol catalyst.

- C. Kiener, M. Kurtz, H. Wilmer, C. Hoffmann, H.-W. Schmidt, J.-D. Grunwaldt, M. Muhler, F. Schüth. *J. Catal.* **216** (2003) 110-119. High-throughput screening under demanding conditions: Cu/ZnO catalysts in high pressure methanol synthesis as an example.
- M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler. *Catal. Lett.* **86** (2003) 77-80. Deactivation of Supported Copper Catalysts for Methanol Synthesis.
- G. Atun, G. Hisarli, W.S. Sheldrick, M. Muhler. *J. Colloid Interface Sci.* **261** (2003) 32-39. Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller's earth.
- S. Geisler, I. Vauthey, D. Farusseng, H. Zanthoff, M. Muhler. *Catal. Tod.* **81** (2003) 413-424. Advances in catalyst development for oxidative ethylbenzene dehydrogenation.
- M. Schur, B. Bems, A. Dassenoy, I. Kassatkine, J. Urban, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl. *Angew. Chem.* **42** (2003) 3815-3817. Continuous Coprecipitation of Catalysts in a Micromixer: Nanostructured Cu/ZnO Composite for the Synthesis of Methanol. *Angew. Chem.* **115** (2003) 3945-3947. Kontinuierliche Cofällung von Katalysatoren in einem Mikromischer: nanostrukturierte Cu/ZnO-Komposite für die Methanolsynthese.
- J. Aßmann, E. Löffler, A. Birkner, M. Muhler. *Catal. Today* **85** (2003) 235-249. Ruthenium as oxidation catalyst: bridging the pressure and material gaps between ideal and real systems in heterogeneous catalysis by applying DRIFT spectroscopy and the TAP reactor.
- R. Naumann d' Alnoncourt, M. Kurtz, H. Wilmer, E. Löffler, V. Hagen, J. Shen, M. Muhler. *J. Catal.* **220** (2003) 249-253. The influence of ZnO on the differential heat of adsorption of CO on Cu catalysts: a microcalorimetric study
- H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, *J. Catal.* **215** (2003) 188-198. The Interaction of Hydrogen with Alumina-Supported Copper Catalysts: A TPA/TPD/IER Study.
- H. Wilmer, M. Kurtz, K. Klemendiev, O.P. Tkachenko, W. Grünert, O. Hinrichsen, A. Birkner, S. Rabe, K. Merz, M. Driess, C. Wöll, M. Muhler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 4736-4742. Methanol Synthesis over ZnO - A Structure-Sensitive Reaction?
- M. Kurtz, H. Wilmer, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Proc. of the DGMK-Conference „Innovation in the Manufacture and Use of Hydrogen“*, Hamburg, 2003, p. 307-312. The Relevance of Metal-Support Interactions in Methanol Synthesis and Water-Gas Shift Reaction.
- O. Hinrichsen, Beiträge zu den Stichwörtern “elementary step kinetics”, “global kinetics”, “macrokinetics”, “microkinetics” in: *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia* (Hrsg. Herrmann, Cornils, Wong, Schlögl), Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- H. Berndt, F.-W. Schütze, M. Richter, T. Sowade, W. Grünert, *Appl. Catal. B* **40**, 51-67. 2003). Selective catalytic reduction of NO under lean conditions by methane and propane over indium-cerium promoted zeolites
- Wang Yi, M. Schwidder, W. Grünert, *Catal. Lett.* **86** (1-3), 113-119 (2003). The identification of different active sites on Mo/Al₂O₃ metathesis catalysts
- T. Sowade, C. Schmidt, F.-W. Schütze, H. Berndt, W. Grünert, *J. Catal* **214**(1), 100-112 (2003). Relations between Structure and Catalytic Activity of Ce-In-ZSM-5 Catalysts for the Selective Reduction of NO by Methane. I. The In-ZSM-5 System

- H. Gies, S. Grabowski, M. Bandyopadhyay, W. Grünert, O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, A. Birkner, *Microporous and Mesoporous Materials*, **60** (2003), 31-42. Synthesis and Characterization of Silica MCM-48 as Carrier of Size-Confined Nanocrystalline Metal Oxides Particles inside the Pore System
- M. T. Reetz, M. Lopez, W. Grünert, W. Vogel, F. Mahlendorf, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003), 7414-7419. Preparation and Characterization of Colloidal Nanoparticles of Mixed Metal Oxides Containing Platinum, Ruthenium, Osmium and Iridium
- O. P. Tkachenko, K. V. Klementiev, E. Löffler, I. Ritzkopf, F. Schüth, M. Bandyopadhyay, S. Grabowski, H. Gies, V. Hagen, M. Muhler, Lianhai Lu, R. A. Fischer, W. Grünert, *PCCP* **5** (2003), 4325 – 4334. The structure of zinc and copper oxide species hosted in porous siliceous matrices
- B. Bogdanović, F. Schüth, J.M. Bellosta von Colbe, M. Felderhoff, W. Grünert, M. Härtel, K. Klementiev, A. Pommerin, B. Spliethoff, B. Tesche, C. Weidenthaler, B. Zibrowius, HasyLab report 2003. Correlated TEM-EDX and XAFS studies of Ti-doped sodium alenate
- A.Yu. Stakheev, O.P.Tkachenko, K.V. Klementiev, W. Grünert, G.O. Bragina, I.S. Mashkovsky, L.M. Kustov, HasyLab report 2003. The Formation of Small Rh Metal Particles on Graphitized Carbon
- R. Seidel, M. Muhler, W. Grünert, *chemRUBIN (Sonderheft RUBIN)* 2003, 44-49. Chemisch entzaubert: Zinkoxid steuert Katalyse
- S. Kühling, S. Laue, W. Grünert, B. Hitzmann, R. Ulber, *Nachr. Chem.* **51**, 352 (2003). „Technische Chemie“ – Trendbericht 2002

Biochemie 1

- N. Strutz-Seeböhm, M. Werner, D.M. Madsen, G. Seeböhm, Y. Zheng, C.S. Walker, A.V. Maricq, M. Hollmann *The Journal of Biological Chemistry* **278** (2003) 44691-44701. Functional analysis of *C. elegans* glutamate receptor subunits by domain transplantation
- E. DümpeImann, H. Mittendorf, B.J. Benecke, *RNA* **9** (2003) 432-442. Efficient transcription of the EBER2 gene depends on the structural integrity of the RNA.
- R. Trippe, H. Richly, B.J. Benecke, *Eur. J. Biochem.* **270** (2003) 971-980. Biochemical characterization of a U6 small nuclear RNA-specific terminal uridylyltransferase.

Biochemie 2

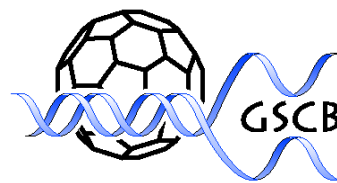
- S. Reiter, I. Radtke, R. Heumann, W. Schuhmann, *ChemieRubin* (2003) 38-43. Sag NO zum Überleben!
- K.S. Erdmann*, N. Kachel*, W. Kremer, P. Wolff, W. Gronwald, R. Heumann, H.R. Kalbitzer *J. Mol. Biol.* **334** (2003) 143-155. Structure determination and ligand interactions of the PDZ2b domain of PTP-Bas (hPTP1E): Splicing induced modulation of ligand specificity
- K.S. Erdmann *Eur. J. Biochem.* **270** (2003) 4789-4798. The Protein Tyrosine Phosphatase PTP-Basophil/Basophil-like: Interacting Proteins and Molecular Functions

- L. Herrmann, T. Dittmar, K.S. Erdmann *Mol. Biol. Cell* **14** (2003) 230-240. The Protein Tyrosine Phosphatase PTP-BL associates with the Midbody and is involved in the Regulation of Cytokinesis
- N. Diab, J. Oni, A. Schulte, I. Radtke, A. Blöchl, W. Schuhmann. *Talanta*, **61** (2003) 43-51. Pyrrole Functionalized Metalloporphyrins as Electrocatalysts for the Oxidation of Nitric Oxide.
- P. Happel, G. Hoffmann, S.A. Mann, I.D. Dietzel. *J. Microscopy* **212** (2003) 144-151. Monitoring cell movements and volume changes with pulse-mode scanning ion conductance microscopy.
- A. Richardt, T. Kemme, S. Wagner, D. Schwarzer, M. Marahiel and B.T. Hovemann *Journal of Biological Chemistry* **278** (2003) 41160-41166. Ebony: A novel nonribosomal peptide synthetase for α -alanine conjugation with biogenic amines in *Drosophila*
- Gisselmann G, Warnstedt M, Gamerschlag B, Bormann A, Marx T, Neuhaus EM, Stoertkuhl K, Wetzel CH, Hatt H. Characterization of recombinant and native Ih-channels from *Apis mellifera*. *Insect Biochem Mol Biol*. 2003 Nov; **33**(11):1123-34.



Ruhr Universität Bochum
Fakultät für Chemie

IPP made in Germany 
International Postgraduate Programmes
Internationale Promotionsprogramme



Graduate School of Chemistry and Biochemistry (GSCB)

Die Graduate School of Chemistry and Biochemistry (GSCB) bietet jungen Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern das komplette Spektrum der modernen Chemie: vom Design und der Aufklärung molekularer Strukturen bis hin zu neuen Materialien und den Biowissenschaften. Als erste fakultätsweite Graduate School der Ruhr-Universität wurde sie im Jahr der Chemie 2003 feierlich eröffnet und erhält als ausgewiesenes Zentrum wissenschaftlicher Exzellenz mit internationalem Focus eine Anschubfinanzierung des DAAD und der DFG im Rahmen des Programms „Promotion an Hochschulen in Deutschland“. Die Graduate School trägt das Label „IPP – Internationales Promotionsprogramm“.

Kernstück der GSCB ist ein neuer, strukturierter Promotionsstudiengang, der auf einem international kompatiblen 3(+1) Modell basiert: Studierende mit einem sehr guten Bachelorabschluss können schon nach einem einjährigen Vorbereitungsstudium in das dreijährige Forschungsstudium zum *Dr. rer. nat.* einsteigen, für welches normalerweise ein Diplom- bzw. Masterabschluss Voraussetzung ist. Alle Doktoranden im neuen Promotionsstudiengang sind automatisch Mitglied der Graduate School. Sie profitieren von einem anspruchsvollen Curriculum, englischsprachigen Lehrveranstaltungen und internationalem Umfeld und werden darüberhinaus fachlich und außerfachlich intensiv betreut. Für ausländische Doktoranden bietet die GSCB spezielle Deutschkurse, Unterstützung bei Einreise, Behördengängen und Wohnungssuche an.

Ziel der GSCB ist es, die Qualität der Doktorandenausbildung auf einer möglichst breiten Basis zu verbessern und so ein übertragbares Modell zu schaffen, dass in Anbetracht knapper Ressourcen auch in anderen Fakultäten umsetzbar ist. Die GSCB hat zur Zeit 67 Mitglieder (Stand 12/03), bis 2005 sollen es 180 – 200 werden, von denen ca. 30% ausländischer Herkunft sein sollen.

Weitere Infos: <http://www.ruhr-uni-bochum.de/gscb>

Promotionen in der Fakultät für Chemie
01.01.2003 bis 31.12.2003

Azzam, Waleed

Self-Assembled Monolayers on Gold made from Organothiols Containing an Oligophenyl-Backbone

Disputation: 25.06.2003; 1. Referent: Prof. Dr. Ch. Wöll

Becker, Ralf

Metallorganische Precursorchemie für das Cu/ZnO-System

Disputation: 21.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. R. A. Fischer

Becker, Friederike

Wechselwirkungen des Zytostatikums cis-[Ammindichloro(2-methylpyridin)platin(II)] (AMD 473) mit methioninhaltigen Peptiden

Disputation: 23.10.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W. S. Sheldrick

Berghaus, Carsten

Tetrapeptido-Methylenedioxyresorc[4]arene. Chirale Cavitanden - Synthese, Konformation und Funktion -

Disputation: 09.05.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Feigel

Bergmann, Markus

Infrarot- und Raman-spektroskopische Untersuchungen an Titan-haltigen mikro- und mesoporösen Materialien

Disputation: 17.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Muhler

Bleßenohl, Marco

FT-IR spektroskopische Untersuchungen des Mechanismus der H-*ras* p21 katalysierten GTPase

Disputation: 06.05.2003; 1. Referent: Prof. Dr. Klaus Gerwert

Brandsch, Thomas Zbigniew

Untersuchungen zur Selbstreplikation von Oligonucleotiden an Oberflächen

Disputation: 02.12.2003; 1. Referent: Prof. Dr. G. von Kiedrowski

Busch, Oliver M.

Hochdurchsatzmethoden für die Austestung von Feststoff-Katalysatoren

Disputation: 23.07.2003L ; 1. Referent: Prof. Dr. F. Schüth

Diab, Nizam Ahmad Saleh

Miniaturized Electrochemical Sensors for Local Measurements in the Vicinity of Living Cells

Disputation: 04.02.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W. Schuhmann

Feldhaus, Beatrix Renate

Periventriculäre Leukomalazie-Untersuchung Cytokin-induzierter Schädigungen von Oligodendrocyten-Vorläuferzellen und Protektion durch Corticoide

Disputation: 17.06.2003; 1. Referent: Prof. Dr. R. Heumann

Freitag, Corinna

Mechanistische Untersuchungen zur selektiven Oxidation von Alkylaromaten an V_2O_5/TiO_2 -Katalysatoren

Disputation: 29.01.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Muhler

Gail, Robert Christian

Wege zur Inaktivierung von Onkoproteinen: Die GTPase-Reaktion von Ras und Protein-Protein-Interaktionen von β -Catenin als Ansatzpunkte

Disputation: 05.05.2003; 1. Referent: Prof. Dr. A. Wittinghofer

Gantenberg, Marcus

Aggregation kleiner Moleküle in kryogenen Matrices

Disputation: 10.11.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W. Sander

Guschin, Dmitrii

Chemische Modifizierung von Pyranopterin und deren Metallkomplexe - Strukturelle Modelle für Zentren in Metalloenzymen -

Disputation: 28.04.2003; 1. Referent: Priv.-Doz. Dr. B. Fischer

Hambrock, Julia

Nichtwässrige Nano-Kolloide - Halbleiter-, Metall- und Kompositpartikel aus metallorganischen Precursoren -

Disputation: 23.04.2003; 1. Referent: Prof. Dr. R. A. Fischer

Hausbrand, Ren, Kay

Elektrochemische Untersuchungen zur Korrosionsstabilität von polymerbeschichtetem Zink-Magnesiumüberzug auf Stahlband

Disputation: 30.06.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Stratmann

Hecker, Andreas

Entwicklung optisch parametrischer Oszillatoren zur hochauflösenden Spektroskopie und Analyse des Van-der-Waals-Komplexes $(N_2O)_2$

Disputation: 03.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Havenith-Newen

Hentrich, Klaus

BKAP, ein neu entdecktes Protein, das mit dem C-Terminus des calcium- und spannungsabhängigen Kaliumkanals der Ratte interagiert

Disputation: 04.02.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Hollmann

Hipler, Frank

Chemie gegen Reibung und Verschleiß: Untersuchung molekularer Wirkungsmechanismen von Thiadiazol-Schmierstoffadditiven

Disputation: 22.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. R. A. Fischer

Johann, Thorsten

Neue Detektionsmethoden für den Einsatz in der Hochdurchsatz-Katalysatforschung basierend auf dem photoakustischen Effekt

Disputation: 11.02.2003; 1. Referent: Prof. Dr. F. Schüth

Kadzimirsz, Daniel

CC-Verknüpfungen zum Aufbau und zur Funktionalisierung carbocyclischer und heterocyclischer Ringsysteme

Disputation: 23.04.2003; 1. Referent: Prof. Dr. G. Dyker

Kettler, Raffael

Charakterisierung olfaktorischer Rezeptoren in *Drosophila melanogaster*

Disputation: 01.12.2003; 1. Referent: Prof. Dr. B. Hovemann

Kiel, Christina

Untersuchung von Ras/Effektor-Komplexen mit gezielt veränderten elektrostatischen Eigenschaften

Disputation: 27.06.2003; 1. Referent: Prof. Dr. A. Wittinghofer

Kleine, Marco

Wechselwirkung der Zytostatika Cisplatin und Carboplatin mit Oligonukleotiden im Beisein von methioninhaltigen Peptiden

Disputation: 16.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W. S. Sheldrick

Kolano, Christoph

Nachweis und Charakterisierung reaktiver Intermediate aus den Bereichen der organischen, bioorganischen und metallorganischen Chemie mittels zeitaufgelöster STEP/SCAN FT-IR-Spektroskopie

Disputation: 12.05.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W. Sander

Kursawe, Patrick

Autonomes System zur zielgerichteten Farbstoffkomposition unter Verwendung genetischer Algorithmen

Disputation: 08.12.2003; 1. Referent: Prof. Dr. H.-J. Götze

Kyas, Andreas

Unterschiedlich glycosidierte 2-Amino-2-desoxy-D-glucuronsäuren - Synthese und Verwendung zum Aufbau von Kohlenhydrat-Peptiden –

Disputation: 23.12.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Feigel

Kühn, Martin

Orientierung von Helix 9 in membrangebundenem Colicin A untersucht mit ESR-Spektroskopie und SDSL

Disputation: 03.11.2003; 1. Referent: Priv.-Doz. Dr. H.-J. Steinhoff

Lerch, Oliver

Automatisierte Spurenanalyse endokrin disruptiver Substanzen mittels GC/MS-Methoden - Festphasenextraktion, Derivatisierung, Tandem-MS-Detektion -

Disputation: 05.05.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W. Schuhmann

Lukas, Simon

Präparation und Charakterisierung ultradünner Polyacenfilme auf Metalloberflächen

Disputation: 21.10.2003; 1. Referent: Prof. Dr. Ch. Wöll

Lutter, Petra

Untersuchung des Einflusses vasoaktiver Substanzen auf das Proteom humaner Endothelzellen

Disputation: 08.05.2003; 1. Referent: Prof. Dr. H. E. Meyer

Meindl, Nadja Melanie

Das Importomer in der peroxisomalen Membran der Hefe *Saccharomyces cerevisiae*

Disputation: 16.06.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W.-H. Kunau

Meiswinkel, Andreas

Chirale Monophosphite als effiziente Liganden für die asymmetrische Hydrierung

Disputation: 30.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. T. Reetz

Meyer, Torsten

Analyse von luftgetragenen Stäuben am Arbeitsplatz auf Filtern mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse

Disputation: 29.10.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W. S. Sheldrick

Mühle, Jörg

Synthese, Struktur und Eigenschaften ionophorer Kupfer(I)halogenid- und -pseudohalogenidhaltiger Koordinationspolymere mit Diazakronenethern als Brückenliganden

Disputation: 05.02.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W. S. Sheldrick

Müllershausen, Florian

Desensitisierung der NO/cGMP-vermittelten Signaltransduktion

Disputation: 07.05.2003; 1. Referent: Prof. Dr. med. D. Koesling

Nadolny, Holger

Dielektrische und NIR-Untersuchungen von Struktur-Dynamik-Beziehungen in wasserstoffbrückengebundenen Flüssigkeiten

Disputation: 07.04.2003; 1. Referent: Prof. Dr. H. Weingärtner

Parala, Harish

Precursor Routes to Selected Metal and Semiconductor Nanomaterials: Crystals, Composites, Colloids of Au, GaN, InN, CdSe and TiO₂

Disputation: 16.06.2003; 1. Referent: Prof. Dr. R. A. Fischer

Richardt, Arnd

Untersuchungen zur *ebony* Mutation der Taufliege *Drosophila melanogaster*

Disputation: 17.06.2003; 1. Referent: Prof. Dr. B. Hovemann

Salmen, Benedikt

Alterations of Ca²⁺ mediated signaling in Tenascin-C and NCAM deficient mice

Disputation: 03.02.2003; 1. Referent: Prof. Dr. R. Heumann

Saric, Marc

Strukturelle und biochemische Charakterisierung von Ran-bindenden Kerntransportproteinen

Disputation: 15.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. A. Wittinghofer

Schiller, Carsten

Polyester und Calciumphosphate als resorbierbare Biomaterialien

Disputation: 28.10.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Epple

Schwarz, Daniel

Funktionelle und strukturelle Charakterisierung von Ras-Effektoren - Eigenschaften des kleinen Ras-Effektors Novel Ras Effector 1 (Nore1) -

Disputation: 11.02.2003; 1. Referent: Prof. Dr. A. Wittinghofer

Sommer, Knut

Neue LEWIS-Säuren für die Homogene Katalyse

Disputation: 30.09.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. T. Reetz

Stühler, Kai

Differentielle Proteomanalyse gastrointestinaler Karzinomzelllinien nach Rekonstitution des Tumorsuppressors DPC4/Smad4

Disputation: 10.11.2003; 1. Referent: Prof. Dr. H. E. Meyer

Tadic, Drazen

Synthese und Charakterisierung von Knochenmineral-ähnlichen Calciumphosphaten -

Herstellung eines synthetischen Biomaterials -

Disputation: 20.10.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Epple

Thoennessen, Oliver

Replikationsexperimente an offenen Systemen: Oligomerisierung von 5'-Amino-3'-phosphat-Oligodeoxynucleotidderivaten mit alternierenden Pyrimidin-Purin-Sequenzen

Disputation: 23.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. G. von Kiedrowski

Torre, Claudia

Untersuchungen zur gerichteten Evolution einer Epoxidhydrolase aus *Aspergillus niger*

Disputation: 11.11.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. T. Reetz

Tränkle, Jens Holger

Mechanismen der Signalübertragung durch PKC und Rho in Hefe und Säugern

Disputation: 17.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. A. Wittinghofer

Voßwinkel, Michael

Ring expansion and ring opening of heteroaromatic nitrenes

Disputation: 18.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. W. Sander

Wagner, Melanie

Semisynthetische Ras-Lipoproteine: Studium der intrazellulären Lokalisation, biologischen Aktivität und Membranassoziation

Disputation: 08.12.2003; 1. Referent: Priv.-Doz. Dr. J. Kuhlmann

Weiß, Özlem

Neue Lasermaterialien auf Basis von Molekularsieb-Laserfarbstoff-Kompositen

Disputation: 15.05.2003; 1. Referent: Prof. Dr. F. Schüth

Wennmohs, Frank

Theoretische Untersuchungen schwacher Wasserstoffbrückenbindungen zu Schwefel
Disputation: 17.10.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Schindler

Wilmer, Hagen

Kinetische Untersuchungen zur Bedeutung von Metall-Träger-Wechselwirkungen für die CO-Konvertierung und Methanolsynthese
Disputation: 17.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. M. Muhler

Wolf, Alexander

Entwicklung eines Nachweissystems zur Quantifizierung ausgewählter Gentranskripte aus Zellkulturmaterial sowie für krebsrelevante Punktmutationen in Marker-Genen
Disputation: 02.12.2003; 1. Referent: Priv.-Doz. Dr. J. Kuhlmann

Würtele, Martin R. A.

Strukturbiologie der Toxine ExoS und Fusicoccin - Wie zwei pathogene Organismen in die Biochemie der Zell-Regulation höherer Eukaryonten eingreifen -
Disputation: 13.05.2003; 1. Referent: Prof. Dr. A. Wittinghofer

Yildiz, Özkan

Strukturelle und funktionelle Charakterisierung des Uhrenproteins PERIOD
Disputation: 22.07.2003; 1. Referent: Prof. Dr. A. Wittinghofer

Zapatka, Marc

Differentielle Genexpressionsanalyse von Smad4 defizienten Pankreaskarzinomzelllinien nach Reexpression von Smad4
Disputation: 21.10.2003; 1. Referent: PD Dr. St. Hahn