

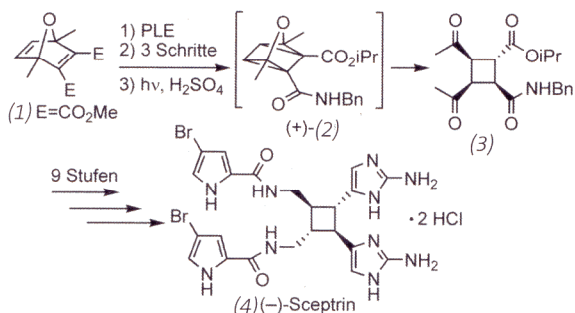
Chemie

Eisiges Templat

☞ Kompositmaterialien sind oft mechanisch deutlich stabiler als reine Materialien: So ist die Biegefestigkeit von Muschelschalen etwa hundertmal größer als die von Calcit, ihrem Hauptbestandteil. Wie wichtig für ein hochfestes Material neben seinen Bestandteilen dessen interne Morphologie ist, zeigten Deville et al. Ihnen gelang es, Aluminiumoxid-Keramik-Kompositen die Perlmutterstruktur aufzuprägen, indem sie die Primärverbackung der Oxidpartikel in gefrierendem Wasser vornahmen [*Science* 2006, 311, 515]. Das Wasser gefriert dabei in parallelen Dendrimer-schichten, die die Keramik in die Zwischenräume verdrängten. Nach Entfernung des Wassers ließen sich die entstandenen Hohlräume entweder mit einem organischen Harz oder Aluminiumlegierungen füllen, wobei Materialien mit einer vervielfachten Festigkeit entstanden. AT

(-)-Sceptrin enantioselektiv aus Oxaquadracyclanen

☞ Marine Alkaloide sind aufgrund ihrer Strukturen und Wirkungen attraktive Zielmoleküle. Baran et al. gelang ein eleganter Zugang zu (-)-Sceptrin (4) aus dem *meso*-7-Oxanorbornadienester (1). Dessen Desymmetrisierung und photochemische Valenzisomerisierung ergibt das chirale Oxaquadracyclan (2) [*Angew. Chem.* 2006, 118, 256]. An die Photolyse im Säuren schließt sich direkt eine kationische Fragmentierungskaskade an, die das unsymmetrische Cyclobutanderivat (3) liefert. Einige weitere Schritte führen zum Alkaloid (4). UJ



Lichtgesteuert von der Helix zum Knäuel und zurück

☞ Foldamere können reversibel zwischen ihren stabilen, meist helicalen Konformationen wechseln. Das macht diese synthetischen Oligomere zu Modellen für die Untersuchung der Proteinfaltung. Dazu mussten bisher jedoch Temperatur, Lösungsmittel oder pH-Wert geändert werden. Hecht et al. [*Angew. Chem.*, im Druck] stellen nun ein helicales Foldamer vor, in dem zwei Oligo(m-phenylethynyl)-Ketten über einen *trans*-Azobenzol-Linker miteinander verknüpft sind, der durch Bestrahlen mit UV-Licht in die *cis*-Form wechselt, wodurch das Gesamtmolekül in eine geknäuelte Konformation übergeht. Die Umwandlung ist thermisch umkehrbar. JE/OW

Mikrogele am Zug

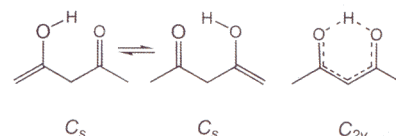
☞ Hydrogele sind aussichtsreiche Kandidaten für Aktuatoren in der Nanowelt, z. B. als „künstliche Muskeln“ im Kleinformat. Die Kraft resultiert aus einer Volumenänderung im Gel, ausgelöst durch eine äußere Störung des thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Ausdehnungs- und Rückstellkräften im Polymer Netzwerk. Dies kann eine Variation der Temperatur oder des pH-Werts sein. Interpenetrierende Poly(vinylalkohol)/Chitosan-Netzwerke beispielsweise quellen im Säuren, auch bei externer Zugbelastung, hingegen schrumpfen sie unter kompressiver Belastung. Die Ursache hierfür liegt im nichtlinearen Verhalten des E-Moduls dieser Gele bei zunehmender Kompression. Der Übergang von niedrigmodulig zu hochmodulig liegt bei pH 2 deutlich höher als bei pH 7, wodurch die Spannungs-Dehnungs-Kurven überkreuzen. Jenseits des Kreuzungspunktes tritt daher Schrumpfen auf. Da reale Aktuatoren im Einsatz immer auch einer Zug- oder Druckbelastung ausgesetzt sind, machen solche Untersuchungen einen ersten Schritt hin zu gebrauchstauglichen Systemen [*Nature Mater.* 2006, 5, 48]. OW

Reaktive Template

☞ Template wie Aluminiumoxid-Membranen oder makroporöses Silicium können nicht nur formgebende Matrices für Nanostrukturen mit einem exzellenten Aspektverhältnis sein [*Nachr. Chem.* 2005, 53, 1212], sondern auch selbst als reaktive Komponenten dienen, wie Schlecht et al. fanden [*Angew. Chem.* 2006, 118, 317]. Diese Möglichkeit der selektiven und vollständigen Umwandlung unterscheidet diesen Ansatz grundlegend von der Oberflächenfunktionalisierungen an porösen Templaten. Aus der Einkomponentenvorstufe Sn(SePh)₄ können je nach Templat und Reaktionsbedingung monodisperse Nanostrukturen aus Sn, SnSe oder SnO₂ entstehen. Letztere sind ein vielversprechendes Sensormaterial für reduzierende Gase; Sn-Röhren können mit Au- und Pt-Nanopartikeln zu katalytisch aktiven bimetallic Strukturen verarbeitet werden. PR

Acetylaceton-Enol: symmetrisch

☞ Acetylaceton (AcAc) und Malonaldehyd (MA) sind prototypische Systeme für die Keto-Enol-Tautomerie. Im Allgemeinen wird der energetisch günstigsten Enolform beider Verbindungen ein Doppelminimumpotential zugeschrieben, in dem zwei C_s-symmetrische Minima durch einen C_{2v}-symmetrischen Übergangszustand



mit einer niedrigen Barriere für den Protonentransfer verbunden sind. Während dieses Bild für die MA-Enolform experimentell bestätigt werden konnte, sind quantenchemische und experimentelle Ergebnisse für die AcAc-Enolform in diesem Punkt widersprüchlich. Bei der Auswertung hochaufgelöster Rotationsspektren fanden Caminati und Grabow nun aber eindeutige Hinweise auf das Vorliegen einer C_{2v}-symmetrischen Minimumstruktur für die AcAc-Enolform [*J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 854]. RB/MH