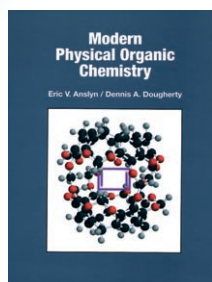




Modern Physical Organic Chemistry



Von Eric V. Anslyn und Dennis A. Dougherty. University Science Books, Sausalito, 2005. 1095 S., geb., 82,50 €.—ISBN 1-891-38931-9

Auch in der organischen Chemie ist heutzutage ein umfassendes Verständnis theoretischer Konzepte und physikalischer Methoden unabdingbar. Stand ganz am Anfang die systematische Beschreibung von synthetischen Stoffeigenschaften im Vordergrund, wurde die Organik seit den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts zunehmend „physikalischer“. Bahnbrechende Arbeiten zur experimentellen Aufklärung der Mechanismen grundlegender Reaktionen wie der S_N1 - und S_N2 -Reaktion (z.B. Ingold, Winstein) oder zur Theorie der pericyclischen Reaktionen (Woodward und Hoffmann) prägten das Bild. Das daraus resultierende Verständnis des quantitativen Zusammenhangs von Struktur und Reaktivität organischer Moleküle ist heute elementarer Bestandteil jeder Grundvorlesung. Der damalige Wissensstand zur physikalisch-organischen Chemie ist in dem 1987 erschienen Lehrbuchklassiker *Physical Organic Chemistry* von Neil Isaacs umfassend dargestellt worden. Die physikalisch-organische Chemie hat sich aber gerade in den letzten zwei, drei Jahrzehnten enorm weiterentwickelt. Zum einen ist eine Vielzahl neuer physikalischer Methoden und Techniken entwickelt worden, die es z.B. erlauben, re-

aktive kurzlebige Intermediate direkt spektroskopisch zu beobachten oder chemische Reaktionen in Echtzeit zu verfolgen. Zum anderen wird die Organik dank immer schnellerer Computer und besserer Rechenmethoden zunehmend „theoretischer“, da es mittlerweile möglich ist, auch für den Organiker interessante Moleküle direkt zu berechnen. Außerdem hat sich die physikalisch-organische Chemie weitgehend von der klassischen Mechanismen-Aufklärung des letzten Jahrhunderts hin zur Anwendung auch auf angrenzende Bereiche wie die Katalyse, supramolekulare Chemie, Bioorganik oder die Materialwissenschaften weiterentwickelt. Ein neues, modernes Lehrbuch zur physikalisch-organischen Chemie war daher überfällig. Anslyn und Dougherty, bekannt geworden durch ihre Arbeiten zur supramolekularen Chemie und zu nichtkovalenten Wechselwirkungen, schließen nun diese Lücke mit ihrem Buch *Modern Physical Organic Chemistry*. Selbst gestecktes Ziel war es dabei, neben den Grundlagen der physikalisch-organischen Chemie auch den Bezug zur aktuellen Forschung herzustellen. Dieser Balanceakt ist den beiden Autoren hervorragend gelungen.

Das umfangreiche Buch (ca. 1100 Seiten) gliedert sich in drei große Abschnitte: Molekulare Struktur und Thermodynamik (350 Seiten); Reaktivität, Kinetik und Mechanismen (450 Seiten) sowie Elektronische Struktur: Theorie und Anwendung (250 Seiten). Im ersten Abschnitt werden zuerst die Bindung und Struktur organischer Moleküle besprochen sowie die Eigenschaften von Lösungen und der verschiedenen zwischenmolekularen Kräfte, die für den Zusammenhalt von Molekülen sorgen. Danach folgt eine kurze Einführung in die supramolekulare Chemie. Nach einer Diskussion von Säuren und Basen schließt der Abschnitt mit den Grundlagen der Stereochemie.

Der zweite Abschnitt beschäftigt sich zuerst allgemein mit Energiediagrammen und Kinetik und beschreibt dann in diesem Zusammenhang relevante experimentelle Methoden wie Isotopeneffekte oder die Anwendung von Lineare-Freie-Energie-Beziehungen. Nach einem Ausflug in die Katalyse folgt eine ausführliche Darstellung der

wichtigsten organischen Reaktionen, allerdings nicht entsprechend dem in Vorlesungen meistens üblichen Ablauf gemäß den Stoffklassen, sondern streng nach Reaktionstyp: Addition und Eliminierung, Substitution sowie Umlagerungen. So wird z.B. für den Studenten vielleicht etwas ungewohnt die Substitution am Arenring und an Säurederivaten konsequent als Additions-Eliminierungs-Sequenz vor der klassischen nucleophilen Substitution an aliphatischen Verbindungen besprochen. Nach einem Kapitel über Übergangsmetallchemie endet der zweite Abschnitt mit einem Exkurs in die Welt organischer Polymere und der Materialwissenschaften.

Der dritte Abschnitt schließlich kehrt zuerst noch einmal zur (elektronischen) Struktur organischer Moleküle zurück, erläutert nun allerdings die hierfür zur Beschreibung heutzutage zur Verfügung stehenden Theorien (z.B. Grundlagen der Quantenmechanik, Hückel- und MO-Theorie, semiempirische und Ab-initio-Verfahren). Darauf aufbauend werden pericyclische und photochemische Reaktionen besprochen, bevor das Buch mit einem Kapitel über elektronische organische Materialien endet.

Bei all diesen Themen bemühen sich die Autoren stets um Aktualität und Bezüge zur modernen Forschung. In jedem Abschnitt finden sich auch ausgewählte Kapitel zu modernen Forschungsthemen wie supramolekulare Chemie, organische Polymere oder elektronisch-organische Materialien. Ebenso finden sich an vielen Stellen kurze Ausführungen eingestreut („Highlights“), die besondere Aspekte eines gerade behandelten Themas („Going deeper“) oder aktuelle Bezüge auch zu angrenzenden Gebieten („Connections“) behandeln. Bei den hierfür ausgewählten Fällen werden wie auch bei der im gesamten Buch zitierten Literatur Beispiele und Erkenntnisse bis in das Jahr 2003 hinein berücksichtigt. Durch solche Highlights werden elegant auch derzeit noch weiterhin offen diskutierte Fragen angesprochen (z.B. zur Bedeutung von „low-barrier hydrogen bonds“ bei der Enzymkatalyse oder der Bedeutung des σ -Gerüsts für die Symmetrie des Benzolmoleküls). Dies vermittelt dem Leser auch einen schönen

Einblick, dass wissenschaftliche Erkenntnisse nichts Statisches, sondern etwas Dynamisches sind, sich also permanent weiterentwickeln.

Aufgrund der erwähnten inhaltlichen Gliederung des Buches lässt es sich nicht vermeiden, dass viele Themen mehrfach behandelt werden, wenn auch jedes Mal unter einem anderen Gesichtspunkt. So wird die thermodynamische Stabilität des Norbornylkations bereits im ersten Abschnitt (S. 90) besprochen, sein Auftreten bei S_N -Reaktion dann ausführlich im zweiten Abschnitt (S. 662 ff.), während man die Beschreibung der elektronischen Struktur erst im dritten Abschnitt findet (S. 857). Aber ein gutes Register und entsprechende Querverweise im Text erleichtern das Auffinden der jeweiligen Textstellen.

Bei der ersten Auflage eines derart umfangreichen Buches bleibt es naturgemäß nicht aus, dass einige Fehler oder Ungereimtheiten auftauchen. Nur zwei Beispiele: In Kapitel 7.3 und 11.7 finden sich sehr unterschiedliche Zahlen zur Selektivität der H-Abstraktion bei der radikalischen Bromierung. Und bei der Besprechung der Torsionsbarriere im Ethanmolekül (Kap. 2.3) wird als Ursache lediglich die (vernachlässigbare) sterische Wechselwirkung zwischen den ekliptischen H-Atomen erwähnt. Andere Effekte wie Hyperkonjugation oder Pauli-Abstoßung bleiben ungenannt. Bei der sicherlich bald anstehenden Überarbeitung für die zweite Auflage sollten solche Ungereimtheiten korrigiert werden. Auch wäre es wünschenswert, dann zu den bisher ausschließlich verwendeten Energienangaben in kcal auch die entsprechenden Zahlenwerte in kJ aufzuführen.

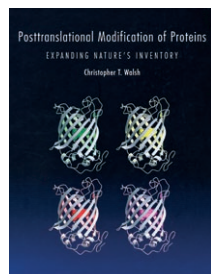
Insgesamt enthält das vorliegende Buch aber eine Fülle an wertvollen Informationen. Es ist didaktisch gut geschrieben und optisch mit durchweg zweifarbigen Abbildungen ansprechend gestaltet. Die Lektüre dieses sehr guten Buches kann nachdrücklich empfohlen werden, und der „Anslyn/Dougherty“ sollte in keiner Fachbibliothek fehlen. Er wird jedem Studenten eine wertvolle Hilfe im Studium sein, aber auch jedem

in der Forschung tätigen Chemiker kann er als Nachschlagewerk für physikalisch-organische Zusammenhänge wärmstens ans Herz gelegt werden. Insgesamt ist dieses Buch eine Investition, die sich lohnt.

Carsten Schmuck
Institut für Organische Chemie
Universität Würzburg

DOI: 10.1002/ange.200585348

Posttranslational Modification of Proteins



Expanding Nature's Inventory.
Von Christopher T. Walsh. Roberts & Company 2005.
576 S., geb.,
98.00 \$.—ISBN
0-9747077-3-2

Christopher T. Walsh gibt im vorliegenden Buch einen umfassenden Überblick über Modifikationen von Proteinen in der Zelle, die nach der Proteintranslation in vivo auftreten. Nach der Sequenzierung zahlreicher Genome wuchs in den letzten Jahren das Interesse an posttranslationalen Modifikationen, die die Zahl molekularer Varianten von Proteinen in der lebenden Zelle um Größenordnungen erhöhen. Es wird geschätzt, dass ca. 5 % des menschlichen Genoms für Enzyme codieren, die für die posttranslationale Modifikation von Proteinen von Bedeutung sind. Bedenkt man, dass das menschliche Proteom zehntausend- bis hundertfach komplexer ist als das Genom, wird deutlich, dass das Verständnis posttranslationaler Varianten eine grundlegende Voraussetzung ist, um physiologische Vorgänge in Zellen, Geweben und Organismen aufzuklären und zu verstehen.

Die wichtigsten posttranslationalen Modifikationen werden hier sehr klar und leicht verständlich beschrieben, stets mit Bezug zur aktuellen Literatur. Eine Einleitung, die die Grundlagen und Bedeutung der Proteintranslation und posttranslationalen Modifikation zusammenfasst, ermöglicht einen mühelosen Einstieg in das Thema. In den weiteren Kapiteln werden die an der posttranskriptionalen Modifikation von Proteinen beteiligten Enzyme ebenso wie die Rolle der Modifikationen in biologischen Vorgängen wie Signaltransduktion und Stoffwechsel klar und ausreichend detailliert beschrieben, sodass sich das Buch sehr gut für Studenten eignet, aber auch dem fortgeschrittenen Leser neue Aspekte aufzeigt. Behandelt werden dabei Phosphorylierung, Sulfurylierung, Methylierung, Lipidisierung, Hydroxylierung, Acetylierung, Glycosylierung, Carboxylierung und Amidierung von Proteinen. Des Weiteren werden Cofaktormodifizierungen, Ubiquitin, Cystinbildung, proteolytische Modifizierungen und selbstmodifizierende Reaktionen von Proteinen besprochen.

Die Ausführungen werden durch zahlreiche Beispiele vertieft, allerdings muss man aufpassen, dass einen die vielen Abkürzungen nicht verwirren. Eine Vielzahl sehr guter Abbildungen illustriert den Text, diese sind jedoch sehr knapp erklärt und für sich genommen manchmal schwer zu verstehen. Die Gliederung nach den unterschiedlichen Varianten von kovalenten Modifikationen an bestimmten Aminosäureseitenketten ermöglicht ein schnelles Zurechtfinden, wenn auch die Anordnung der einzelnen Kapitel zueinander nicht immer ganz nachzuvollziehen ist. Alles in allem ein höchst erfreuliches Buch zu einem aktuellen Thema, das Studenten und Wissenschaftlern der Biochemie ohne Bedenken empfohlen werden kann.

Annette G. Beck-Sickinger, Karin Mörl
Institut für Biochemie
Universität Leipzig