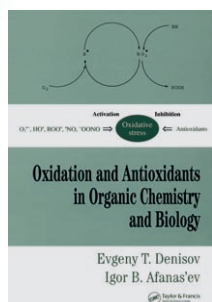




Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology



Von Evgeny T. Denisov und Igor B. Afanas'ev. CRC Press, Andover 2005. 1024 S., geb., 199.95 \$.—ISBN 0-8247-5356-9

Das vorliegende, in drei Teile gegliederte Buch ist eine Enzyklopädie der Oxidation organischer und biologisch aktiver Verbindungen durch molekularen Sauerstoff in flüssiger Phase. Die ersten beiden Teile wurden von Evgeny T. Denisov verfasst, einer Kapazität im Bereich der Kinetik radikalischer Reaktionen in flüssiger Phase an der Russischen Akademie der Wissenschaften; der dritte Teil stammt aus der Feder von Igor B. Afanas'ev, der als einer der führenden Experten auf dem Gebiet der biologisch relevanten freien Radikale gilt. Teil 1 behandelt die Oxidation organischer Verbindungen durch O_2 unter chemischen und kinetischen Aspekten, während sich Teil 2 Antioxidantien von Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen widmet. Teil 3 diskutiert physiologische und pathologische oxidative Prozesse in der Biologie.

Im Teil 1 werden zunächst frühe, in der Mitte des 19. Jahrhunderts aufgestellte Hypothesen zum Mechanismus von Kohlenwasserstoffoxidationen vorgestellt. Nach der Entdeckung, dass freie Radikale als aktive Intermediate solcher Reaktionen auftreten (1900), wurde die Theorie der Radikalketten-

reaktion formuliert. Alle elementaren Reaktionsschritte werden unter Berücksichtigung thermodynamischer und kinetischer Aspekte ausführlich erörtert. Auf mögliche Konkurrenzreaktionen wird ebenfalls eingegangen. Das Kapitel 3 beschäftigt sich ausschließlich mit Radikalbildnern. Hierzu gehören Substanzen wie Peroxide und Azoverbindungen, die thermisch an einer oder mehreren Bindungen gespalten werden, photolytisch und radiolytisch spaltbare Verbindungen sowie reaktive Gase wie Ozon, NO_2 und Halogene. In den Kapiteln 4 und 5 werden die Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen in Abwesenheit von Initiatoren bzw. die Cooxidation von Kohlenwasserstoffen mit oxidierten Spezies behandelt. Ein kurzer Abschnitt ist der katalytischen Kohlenwasserstoffoxidation mit Nitroxylradikalen gewidmet.

Eine Beschreibung des Modells sich überschneidender Parabeln, einer sehr wirksamen Methode zur Analyse von Radikalreaktionen, folgt in Kapitel 6. Dieses 1990 von Denisov entwickelte Verfahren ermöglicht es, aus empirischen Parametern die Aktivierungsenergien, Geschwindigkeitskonstanten und die räumliche Struktur des Übergangszustandes zu berechnen. Eine CD mit dem Programm liegt dem Buch bei. Mehrere beispielhafte Anwendungen auf Teilreaktionen der Kohlenwasserstoffoxidation werden anhand vieler Tabellen und nützlicher Daten diskutiert, wobei reaktionsbestimmende Faktoren wie Exothermie, Triplett-Abstoßung usw. sorgfältig evaluiert werden.

Die Kapitel 7–9 beschäftigen sich mit Oxidationen von Alkoholen und Ethern, Aldehyden und Ketonen, Aminen, Amiden und Estern. Neben detaillierten Erklärungen zu den Reaktionsmechanismen werden Lösungsmiteffekte, Polaritätsfaktoren usw. berücksichtigt. In Kapitel 10 werden homogenkatalytische Oxidationen von Kohlenwasserstoffen mit molekularem Sauerstoff beschrieben. Als Katalysatoren fungieren Übergangsmetallionen, Säuren und Basen. In den Kapiteln 11 und 12 wird kurz auf die Oxidation in heterogenen Mikrosystemen und auf die Sulfoxidation von Kohlenwasserstoffen eingegangen. Teil 1 endet mit einem Kapitel zur Oxidation von Polymeren,

einem sehr wichtigen Abbauprozess polymerer Materialien.

Teil 2 beginnt in Kapitel 14 mit einer Einführung in das Thema Antioxidantien. Hierbei werden die ersten Anwendungen dieser Verbindungen geschildert und ihre Klassifizierung erläutert. Im Folgenden wird die Theorie der Autoxidationshemmung umrissen, wobei die verschiedenen Hemmungsmechanismen erklärt werden. In Kapitel 15 werden radikalkettenabbrechende Antioxidantien wie Phenole und aromatische Amine vorgestellt. Faktoren, die ihre Reaktivität beeinflussen, werden eingehend analysiert. Der katalytische Kettenabbruchmechanismus zur Hemmung der Oxidation von Alkoholen und Aminen steht in Kapitel 16 im Mittelpunkt. Durch die Kreislauf-führung des Inhibitors können sich stöchiometrische Faktoren von 100 und mehr ergeben. Ein Bericht über Hydroperoxid-spaltende Antioxidantien mit dem Schwerpunkt auf Organophosphorverbindungen und schwefelhaltigen Verbindungen folgt in Kapitel 17. In Kapitel 18 berichtet Denisov über Synergieeffekte bei Gemischen aus zwei radikalkettenabbrechenden Antioxidantien oder einem radikalkettenabbrechenden Antioxidans und einem Peroxid-zersetzenden Reagens oder einem Peroxyl- und einem Alkylradikalfänger. Das experimentell wichtige Phenol-Polyphenol-Gemisch wird jedoch nicht erwähnt. Kurze Beschreibungen der Oxidation in polymerer Matrix und der heterogenen Oxidationshemmung folgen in den Kapiteln 19 und 20.

Im dritten Teil des Buches werden durch freie Radikale vermittelte biologische Prozesse wie Lipidperoxidation, oxidativer Abbau von Proteinen und DNA sowie Zellschädigungen behandelt. Zunächst werden in den Kapiteln 21 und 22 biologisch relevante Radikale wie das Superoxidion, Hydroxyl- und Peroxylradikale, Stickstoffmonoxid, Peroxynitrit und „freies“ Eisen, ihre enzymatische Erzeugung und ihre Eigenschaften besprochen. Die Bildung freier Radikale in den Mitochondrien und Mikrosomen unter besonderer Berücksichtigung der Mechanismen wird in den Kapiteln 23 und 24 beschrieben. In den Kapiteln 25 und 26 wird über die nichtenzymatische und enzymatische

Lipidperoxidation berichtet. Da die meisten Untersuchungen dieses oxidativen Prozesses *in vitro* durchgeführt wurden, wird eingehend diskutiert, ob und wie sich die Ergebnisse auf *In-vivo*-Systeme übertragen lassen. Auch der Oxidation von Lipoproteinen niedriger Dichte (LDL) wird Beachtung geschenkt, da α -Tocopherol in diesem Prozess sowohl als Anti- wie auch als Prooxidans fungiert. In Kapitel 27 erhält der Leser einen Überblick über oxidative Prozesse an Proteinen. In Kapitel 28 wird der Mechanismus der DNA-Schädigung durch freie Radikale besprochen, wobei auch auf die Reparatur solcher Schäden eingegangen wird.

Biologisch wichtige Antioxidantien (Radikalfänger wie phenolische Verbindungen, Ascorbinsäure, Dihydroliponsäure, Glutathion, Ubihydrochinone, Harnsäure etc.) und Chelatbildner werden in Kapitel 29 beschrieben. Oxidationshemmende Enzyme wie Superoxid-Dismutase und Katalase stehen in Kapitel 30 im Mittelpunkt. In den Kapiteln 31 und 32 werden die (mögli-

che) Rolle freier Radikale in pathologischen Prozessen wie kardiovaskulären Funktionsstörungen, Krebs, Diabetes, Entzündungen, Arthritis usw. diskutiert bzw. Nachweismethoden für reaktive Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen wie das Superoxid-Ion, das Hydroxylradikal, NO und Peroxynitrit vorgestellt.

Das breit gefächerte Gebiet der Oxidation organischer Verbindungen durch molekularen Sauerstoff wird in diesem Buch umfassend abgehandelt. Die Eigenschaften von Antioxidantien werden unter chemischen und biologischen Aspekten erörtert, und auch die Kinetik und Thermodynamik wichtiger Reaktionen wird ausführlich erklärt, wobei eine Fülle von physikochemischen Daten zusammengetragen wurde. Mithilfe der beiliegenden CD mit einem Programm zur Berechnung von Reaktionsenthalpien, Aktivierungsenergien und Geschwindigkeitskonstanten ist es leicht möglich, die relative Bedeutung möglicher Reaktionspfade zu beurteilen.

Die Aktualität des Buches ist größtenteils sehr hoch. Nur in einigen Bereichen, z. B. beim Thema Synergismus von Antioxidantien, wurden neuere Entwicklungen anscheinend übersehen. So fehlen leider Informationen über Pyridinol- und Pyrimidinol-Antioxidantien und Effekte durch Wasserstoffbrückenbindungen. Das Literaturverzeichnis mit vielen Hinweisen auf Arbeiten, die in russischen Zeitschriften publiziert wurden und deshalb in westlichen Ländern vielleicht weniger bekannt sind, ist sehr umfassend. Die Zahl der Tippfehler, falschen Formeln und unkorrekten Zitierungen hält sich in erträglichen Grenzen. Das Werk ist Wissenschaftlern, die sich mit chemischen und biochemischen Aspekten von Oxidationen und Antioxidantien beschäftigen, vorbehaltlos zu empfehlen.

Gian Franco Pedulli
Dipartimento di Chimica Organica
Università di Bologna (Italien)

DOI: 10.1002/ange.200585361



Fast, Individual, Popular...
REPRINTS
Available to order anytime!
Contact Carmen Leitner (e-mail: cleitner@wiley-vch.de)