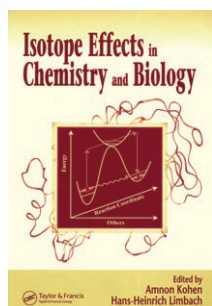




Isotope Effects in Chemistry and Biology



Herausgegeben von Amnon Kohen und Hans-Heinrich Limbach. CRC/ Taylor & Francis 2005. 1128 S., geb., 229.95 \$.—ISBN 0-8247-2449-6

Das vorliegende Buch beschreibt in eindrucksvoller Weise die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten von Isotopeneffekten in Chemie und Biologie. Den Herausgebern, die durch ihre eigenen Forschungen zu Isotopeneffekten wohl bekannt sind, ist es hierbei gelungen, führende Fachleute auf dem Gebiet als Autoren der insgesamt 42 Kapitel zu gewinnen. Das Buch kann sowohl als Nachschlagewerk für Wissenschaftler als auch als Lehrbuch für fortgeschrittene Studierende empfohlen werden, die ihr Wissen über die Einsatzmöglichkeiten von Isotopeneffekten vertiefen wollen. Jedes Kapitel enthält eine Vielzahl von Verweisen zur Sekundärliteratur.

Das Buch enthält mehrere Kapitel, die die zugrundeliegende Theorie und die Prinzipien von Isotopeneffekten erklären. Ein Beispiel ist der Beitrag von J. Bigeleisen, der, basierend auf seiner Erfahrung von mehr als 60 Jahren Forschung zu Isotopeneffekten (seine erste Veröffentlichung zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten für den Isotopenaustausch datiert vom Jahre 1947), die theoretischen Fundamente der Isotopeneffekte aus seiner Perspektive darstellt. M. Wolfsberg erklärt die Be-

rechnung von Isotopeneffekten mittels quantenmechanischer Verfahren innerhalb der Übergangszustandstheorie (TST), während der Beitrag von D. G. Truhlar auf die Anwendung der variationellen Übergangszustandstheorie (VTST) und auf multidimensionales Tunneling eingeht. A. M. Kuznetsov und J. Ulstrup beschreiben die Theorie der Isotopeneffekte im Hinblick auf Protonen- und Elektronentransfer in kondensierter Materie, während D. B. Northrop die Auswirkungen von (hydrostatischem) Druck auf kinetische Isotopeneffekte betrachtet.

Andere Aspekte von Isotopeneffekten in kondensierter Materie – wie z. B. Dampfdruck, molares Volumen, Kompressibilität usw. von Flüssigkeiten, Feststoffen und Lösungen – sind Gegenstand eines Beitrages von W. A. van Hook. Isotopeneffekte im Eis und die Ergebnisse der Symmetrisierung von Wasserstoffbrücken im festen Zustand sowie die Auswirkungen auf Raman- und Infrarot-Spektren bei hohen Drücken schildert K. Aoki. Isotopeneffekte auf spektroskopische Eigenschaften sind auch Thema anderer Kapitel. J. E. Del Bene erklärt den Effekt der Anharmonizität auf die IR- und NMR-Eigenschaften von über Wasserstoffbrücken gebundenen Komplexen, während sich Z. Mielke und L. Sobczyk speziellen Aspekten der IR-Spektroskopie und den Gründen für anomale H/D-Isotopeneffekte widmen. M. Hippler und M. Quack beschreiben die Prinzipien und Anwendungen der isotopenselektiven IR-Spektroskopie.

NMR-Studien von Isotopeneffekten in Wasserstoffbrücken sind Thema eines Beitrages von H.-H. Limbach. Es wird gezeigt, wie NMR-Techniken in flüssiger und fester Phase genutzt werden können, um die Isotopeneffekte starker Wasserstoffbrücken zu untersuchen, die als Modelle für die Übergangszustände von Protonentransferreaktionen mit hohen Aktivierungsbarrieren dienen. Ein- und Doppelmuldenpotentiale werden im Beitrag von C. L. Perrin besprochen, der darin erläutert, wie Systeme mit Wasserstoffbrücken durch Messung von pK_s -Werten, chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten untersucht werden können. P. E. Hansen widmet sich speziell den intramolekularen Wasserstoffbrücken und

beschreibt Long-Range- und Through-Space-Isotopeneffekte. Wasserstoffbrücken mit niedrigen Aktivierungsbarrieren und ihre Charakterisierung anhand von Isotopeneffekten werden von P. A. Frey untersucht.

Zwei Kapitel befassen sich mit Atmosphärenchemie: R. E. Weston beschreibt masseunabhängige Isotopeneffekte und ihren Effekt auf die verschiedenen Isotopologen mehrerer Atmosphärgase und deckt damit die meisten Isotopeneffekte in der Stratosphäre ab, während sich E. Roth mit Isotopeneffekten in der Troposphäre und mit den Effekten interstellarer Medien beschäftigt.

Weitere Themen, die in verschiedenen Kapiteln behandelt werden, sind kinetische Isotopeneffekte (KIEs) von kurzlebigen Radionukliden wie ^{11}C oder ^{18}F (O. Matsson), das ultraleichte Wasserstoffisotop Muonium (E. Roduner) sowie die Anreicherung und Trennung von Isotopologen einschließlich des mathematischen Hintergrunds (T. Ishida und Y. Fujii). Isotopeneffekte des Chlors werden von H. F. Koch im Zusammenhang mit dem Internal-Return-Mechanismus besprochen, während P. Paneth auf den Effekt in biologischen Systemen eingeht. Kinetische Isotopeneffekte in Protonenübertragungsreaktionen werden in zwei Beiträgen untersucht, ein weiterer Beitrag behandelt KIEs in nucleophilen Reaktionen. Es finden sich auch spezielle Beiträge zu sekundären Isotopeneffekten (A. C. Hengge) und zu Lösungsmittelisotopeneffekten (D. M. Quinn).

Computersimulationen von Isotopeneffekten enzymatischer Katalysen werden häufig mit einer Kombination von Quantenmechanik- und Molekülmechanikrechnungen durchgeführt, um einerseits das Reaktionszentrum genau zu beschreiben und andererseits die umgebende Protein- oder Lösungsmittelregion, die wegen ihrer Größe nur mit Kraftfeldmethoden beschrieben werden kann, zu berücksichtigen. A. Warshel stellt verschiedene Simulationen und KIE-Studien von Enzymen vor und weist auf mögliche Probleme hin, während ein weiterer Beitrag von M. J. Sutcliffe und N. S. Scrutton beschreibt, wie kinetische Isotopeneffekte genutzt werden können, um Prozesse in Enzymen zu untersuchen.

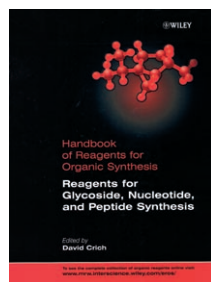
Mehrere Beiträge widmen sich der Anwendung von kinetischen Isotopen-effekten zur Untersuchung von Enzymen. Das Kapitel von R. L. Schowen gibt eine gute Einleitung zum Thema enzymatische Katalyse, während W. W. Cleland verschiedene mechanistische Aspekte anhand von Beispielen wie der Chorismat-Mutase oder der Oxalat-Decarboxylase erläutert. Der Einfluss des Substrats und pH-Werts auf Isotopeneffekte bei enzymkatalysierten Reaktionen wird im Beitrag von W. E. Karsten und P. F. Cook behandelt. Auch klassische Beispiele wie die Methan-Monooxygenase (MMO) oder P450 dürfen in einem solchen Buch natürlich nicht fehlen. So widmet J. D. Lipscomb der löslichen MMO und dem MMO-Regulatorprotein ein eigenes Kapitel, während P. F. Fitzpatrick das Cytochrom P450 in seinen Beitrag über enzymkatalysierte Hydroxylierungen aufgenommen hat. S. D. Schwartz sowie B. V. Plapp beschreiben die Verwendung von KIEs zur Untersuchung von Alkohol-Dehydrogenasen, während D. N. Silverman und I. Elder lösungsmittelabhängige Wasserstoffisotopeneffekte in katalytischen Reaktionen am Beispiel einer Anhydrase erläutern. Die Wasserstoffübertragung steht auch im Mittelpunkt des Beitrages von S. Hammes-Schiffer zum protonengekoppelten Elektronentransfer, und schließlich schildert A. Kohen, wie sich der KIE zur Bestimmung von Tunnelprozessen in Enzymen nutzen lässt. Weitere Kapitel behandeln den Mechanismus der Spaltung von C-H-Bindungen durch Enzyme wie Coenzym B₁₂ oder Lipoxigenase (W. Siebrand und Z. Smedarchina), die enzymatische Aktivierung von Sauerstoff (¹⁸O) (J. P. Klinman) und Isotopeneffekte durch enzymatische Bindungen (V. L. Schramm).

Isotope Effects in Chemistry and Biology ist ein empfehlenswertes Buch, das vor allem als Nachschlagewerk und zur Vertiefung des Themas ausgezeichnete Dienste leistet, aber auch zum Einsteig in dieses Gebiet hilfreich sein kann.

Thomas Straßner
Physikalische Organische Chemie
Technische Universität Dresden

DOI: 10.1002/ange.200585384

Reagents for Glycoside, Nucleotide, and Peptide Synthesis



Handbook of Reagents for Organic Synthesis. Von David Crich. John Wiley & Sons, Hoboken 2005. 768 S., geb., 125,00 €.—ISBN 0-470-02304-X

Das vorliegende, von David Crich herausgegebene Buch ist, wie der Titel verrät, natürlich ein Handbuch, doch ist es in Wirklichkeit nicht viel mehr? Dazu aber später. Etwa ein Drittel der in diesem Buch berücksichtigten Sachverhalte und Anwendungen von Reagentien ist, wie in der Einführung hervorgehoben wird, der *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis (EROS, veröffentlicht 1995)* entnommen worden, der erheblich größere Teil stammt aber aus Veröffentlichungen der letzten zehn Jahre. Somit ermöglicht dieses Buch dem Leser, sich eine aktuelle Literaturübersicht zu Reagentien zu verschaffen, die bei der Synthese von Glycosiden, Peptiden und Nucleosiden eine Rolle spielen. Der Einsatz der Reagentien wird in kurzen, eigenständigen Kapiteln beschrieben, die eine gelungene Mischung aus Kurzaufsatz und Lehrbuch darstellen. Dem Lehrbuchcharakter entspricht, dass in vielen Fällen auf die Reaktionsmechanismen oder Wirkungsweisen der Reagentien eingegangen wird, wodurch gleichzeitig die Anwendungsbreite der vorgestellten Verbindungen wie auch deren Grenzen umrissen werden. Das Handbuch erinnert in der Kapitelgestaltung an das Sachbuch *Organisch-chemische Experimentierkunst* von G. Hilgetag, vermeidet aber eine Untergliederung in Reagentien für Glycosid-, Reagentien für Nucleosid- und Reagentien für Peptidsynthesen. Die alphabetische Abhandlung der Verbindungen war eine kluge Entscheidung, da auf diese Weise viele Wiederholungen und Verweise auf andere Kapitel vermieden wurden. Diese wären sonst zwangsläufig notwendig, da in einer Reihe von Fällen Schutzgruppentechniken und Verknüp-

fungsmethoden bei den drei genannten Biomolekülen analog sind. Außerdem ist durch die Kombination der Biomoleküle mit- und untereinander, z. B. bei der Synthese von Fragmenten der Glycopeptide und Peptidoglycane, eine Zuordnung hinsichtlich des Synthesetyps in die eine oder andere Substanzklasse gar nicht mehr möglich.

Dieses Buch macht süchtig! Wenn man es als begeisterter Naturstoffchemiker einmal in die Hand genommen hat, kann man kaum wieder aufhören, darin zu blättern, und man wird sich rasch in dem einen oder anderen Kapitel festlesen. Es fasziniert vor allem durch die vielfältigen Möglichkeiten seiner Nutzung. Zum einen ist es ein wertvolles Nachschlagewerk für Studierende, die mit ihrer Bachelor-, Master- oder Doktorarbeit beschäftigt sind. So kann man sich z. B. unter dem Stichwort „1,3-Dicyclohexylcarbodiimides“ auf einen Blick mit den physikalischen Daten und der Löslichkeit dieses Reagens sowie mit seiner Lagerung, seinem Umgang und zusätzlichen Sicherheitshinweisen vertraut machen. In Form einer gekürzten Arbeitsvorschrift erhält man dann konkrete Hinweise zur experimentellen Handhabung der Verbindung, woran sich, mit den entsprechenden Literaturverweisen versehen, Angaben zum weiteren Einsatz in der Synthese anschließen. Alle diese Informationen sind für dieses Beispiel auf knapp drei Seiten gebündelt.

Erfahrenen Wissenschaftlern andererseits ermöglicht dieses Handbuch den Aufbau eines Methodenregisters. Hierzu ist allerdings eine Neuordnung der Reagentien nach entsprechenden Sachgebieten vorzunehmen, z. B. Oxidation, Reduktion, Glycosylierung, Aktivierung von Carboxygruppen etc. Der Wert dieses Buches wird weiter steigen, wenn ein derartiges Methodenregister, dessen Erstellung mit einem überschaubaren Arbeitsaufwand möglich ist, in einer späteren Auflage ergänzt werden könnte. Auf diese Weise kann das Handbuch auch als Grundlage für Vorlesungen über moderne Aspekte der Synthese von Oligosacchariden, Oligopeptiden und Oligonucleotiden genutzt werden, wobei die Auswahl der Schwerpunkte angesichts der Fülle an Material in einem weiten Rahmen variabel wären. So können methodische,