

## Bifunktionelle Polyphenoloxidasen: neuartige Funktionen in der Biosynthese pflanzlicher Farbstoffe

Dieter Strack\* und Willibald Schliemann\*

Wer kennt nicht die Braunfärbung eines aufgeschnittenen Apfels oder überreifer Bananen? Beide Vorgänge werden durch die Bildung komplexer Polyphenole hervorgerufen. Diese Verfärbungen werden durch Polyphenoloxidasen (PPOs), eine Gruppe kupferhaltiger Proteine, verursacht, die in Pflanzen häufig als latente an Thykaloidmembranen gebundene Enzyme beschrieben wurden.<sup>[1]</sup>

Innerhalb der PPOs können Tyrosinases, Catecholoxidases und Laccasen unterschieden werden, die alle zu den Kupferproteinen vom Typ 3 gehören und zweikernige Kupfer-Zentren enthalten.<sup>[2]</sup> Tyrosinases sind difunktionelle PPOs, die die Hydroxylierung von Phenolen zu *o*-Diphenolen (EC 1.14.18.1; Monophenol:Monooxygenase) und ihre weitere Oxidation zu *o*-Chinonen (EC 1.10.3.1; *o*-Diphenol:O<sub>2</sub>-Oxidoreduktase) katalysieren. Nur die zweite Reaktion kann von den so genannten Catecholoxidases beschleunigt werden.<sup>[3]</sup> Im Unterschied dazu bevorzugen Laccasen (EC 1.10.3.2, *p*-Diphenol:O<sub>2</sub>-Oxidoreduktase) *p*-Diphenole als Substrate; auch an der Ligninbiosynthese ist vermutlich ein Laccase-ähnliches Enzym beteiligt.<sup>[4]</sup>

Tyrosinases spielen eine entscheidende Rolle bei der Bildung brauner und schwarzer Pigmente in Mikroorganismen, Pilzen, Pflanzen, Tieren und beim Menschen. In Insekten zum Beispiel sind sie sowohl an der Melaninbildung der Kutikula und der Sklerotisierung des Exoskeletts beteiligt als auch an der Abwehr von Organismen, die sie durch den Einschluss in Melanin wehrlos machen können. Tyrosinases sind auch an der Bildung des schwarzen Farbstoff des Tintenfisches *Sepia officinalis* beteiligt. Bei vielen anderen Tieren sowie beim Menschen sind diese Enzyme verantwortlich für die Färbung der Haut und der Haare (Eumelanine, Phaeomelanine), während sie in Pflanzen bei Abwehrreaktionen gegen Insekten und mikrobielle Pathogene eine Rolle spielen sollen, was allerdings noch nicht endgültig bewiesen werden konnte.

Nimmt man die Aminosäure Tyrosin (4-Hydroxyphenylalanin) als Substrat, so wird diese durch die enzymatischen

Aktivitäten der Tyrosinase zu 3,4-Dihydroxyphenylalanin (Dopa) hydroxyliert und anschließend zu Dopachinon oxidiert. Letzteres unterliegt einer spontanen Michael-Addition unter Bildung von *cyclo*-Dopa, welches durch erneute Oxidation Dopachrom ergibt und zu Melanin polymerisiert. Dopa wird auch durch die Hydroxylierungsaktivität der Tyrosinase als ein Endprodukt in verschiedenen pflanzlichen Geweben gebildet<sup>[5]</sup> oder über Dopamin in die Biosynthese der Benzyltetrahydroisochinoline eingeschleust.<sup>[6]</sup> Jedoch bezüglich der bifunktionellen Natur gehörten die pflanzlichen PPOs zu jenen Enzymen, für die man eine Funktion suchte.<sup>[7]</sup> Diese Situation hat sich erst kürzlich geändert. Die Einbindung beider Funktionalitäten der PPO, der Hydroxylierungs- und Oxidationsaktivität, in die Biosynthese von niedermolekularen Sekundärstoffen ist in zwei verschiedenen Biosynthesewegen pflanzlicher Pigmente nachgewiesen worden: eine Tyrosinase ist an der Betalain-Biosynthese beteiligt<sup>[8]</sup> und eine Chalkon-spezifische PPO katalysiert die Auronbildung.<sup>[9]</sup>

Die an der Betalain-Biosynthese beteiligte Tyrosinase wurde im Portulakröschen (*Portulaca grandiflora*) und der Roten Rübe (*Beta vulgaris*) gefunden und beschrieben.<sup>[8]</sup> Abbildung 1 zeigt eine blühende *Portulaca*-Pflanze und eine entsprechende Kalluskultur, die Betacyane, eine Klasse rot-violetter Betalaine, bilden. Ähnlich wie die gelben Betaxanthine sind die Betalaine wasserlösliche, Stickstoff-enthaltende Farbstoffe, die in Blüten, Früchten und gelegentlich in vegetativen Geweben von Pflanzen der meisten Familien der Ordnung Caryophyllales vorkommen.<sup>[10]</sup> In diesen Pflanzen ersetzen die Betalaine die sonst in allen anderen Blütenpflanzen ubiquitären Anthocyane, eine Gruppe von Flavonoiden. Schema 1 veranschaulicht den Betacyan-Biosyntheseweg, bei dem nur zwei Enzyme benötigt werden: eine Tyrosinase und eine Dopa-4,5-dioxygenase. Die difunktionelle Tyrosinase katalysiert die sequenzielle Bildung von Dopa und Dopachinon. Das spontan aus Dopachinon gebildete *cyclo*-Dopa wird in vivo durch einen unbekannten Mechanismus gegen weitere Oxidation und Polymerisation geschützt. In vitro kann dieser Schutz durch den Zusatz reduzierender Agenten wie Ascorbinsäure in Tyrosinase-Bestimmungsansätzen erreicht werden.<sup>[8]</sup>

Ein anderer nicht aufgeklärter Vorgang schützt einen wesentlichen Teil des primären Tyrosin-Hydroxylierungsproduktes Dopa vor der zweiten oxidierenden Aktivität der Tyrosinase. Das ist essentiell, da Dopa als Substrat für die

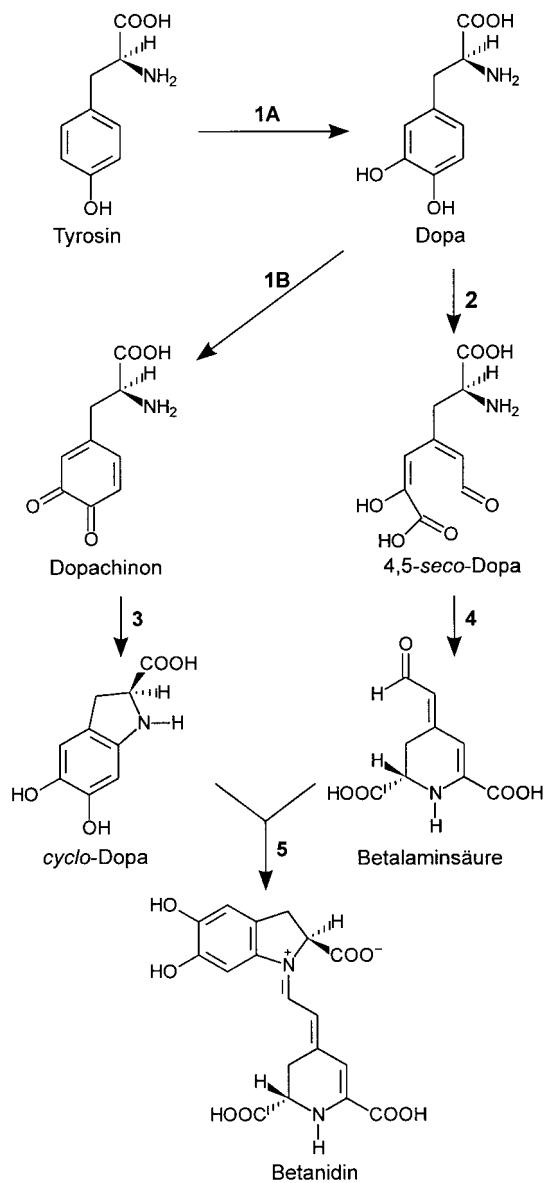
[\*] Prof. Dr. D. Strack, Dr. W. Schliemann  
Institut für Pflanzenbiochemie  
Abteilung Sekundärstoffwechsel  
Weinberg 3, 06120 Halle/Saale (Deutschland)  
Fax: (+49) 345-5582-1509  
E-mail: dstrack@ipb-halle.de  
wschliem@ipb-halle.de



Abbildung 1. Betacyan-akkumlierende *Portulaca*-Pflanze und eine entsprechende Kalluskultur (die Photographie wurde freundlicherweise von Dr. U. Steiner, Universität Freiburg, zur Verfügung gestellt).

Dopa-4,5-dioxygenase in der Betalain-Biosynthese verfügbar sein muss. Die Dopa-4,5-dioxygenase katalysiert die 4,5-extradiolische Spaltung des Dopa zu 4,5-seco-Dopa, das zur Betalaminsäure recyclysiert, die Teil des Chromophors der Betacyane ist. Betalaminsäure reagiert in einer spontanen Reaktion mit *cyclo*-Dopa unter Aldiminbildung zum Betanidin, das die Grundstruktur für eine Vielzahl von Glycosyl- und Acylglycosylkonjugaten ist.<sup>[10]</sup>

Die Betalain-spezifische Tyrosinase wurde aus *Portulaca*-Kalluskulturen (Abbildung 1) partiell gereinigt und charakterisiert.<sup>[8]</sup> Für die Enzymextraktion erwies sich die Anwesenheit von Ascorbinsäure, Kupfer-II-chlorid und hohen Kochsalzkonzentrationen (500 mM NaCl) als notwendig. Höchste Hydroxylierungsraten wurden beobachtet, wenn die Substrat-Puffer-Gemische mit O<sub>2</sub> gesättigt wurden und neben Ascorbinsäure noch Katalase enthielten. Die hydroxylierende Aktivität mit einem pH-Optimum von 5.7 war spezifisch für L-Tyrosin, das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von L- und D-Tyrosin war 1:0.2. Andere Monophenole wie Tyramin, 4-Cumarsäure und 4-Hydroxybenzoësäure wurden als Substrate nicht akzeptiert. Das Optimum der Dopa-Oxidaseaktivität der Tyrosinase lag bei pH 7.0. Das Enzym mit einer molekularen Masse von ca. 53 kDa erwies sich als Monomer. Die Tyrosinaseaktivität von sich entwickelnden Rote-Rüben-Keimlingen korrelierte mit der Betacyan-Akkumulation in den Hypokotylen. Diese Ergebnisse zeigten zum



Schema 1. Betacyan-Biosynthese, die von der difunktionellen Tyrosinase (Reaktion 1A, Hydroxylierung; Reaktion 1B, Oxidation) und der Dopa-4,5-dioxygenase (Reaktion 2) katalysiert wird. Es wird darauf hingewiesen, dass die Tyrosinase sowohl difunktionell in der Bildung von *cyclo*-Dopa als auch monofunktionell in der Dopa-Synthese wirkt. Die Reaktionen 3, 4 und 5 sind spontan ablaufende Prozesse. Das Produkt Betanidin ist der Grundkörper für Glycosyl- und Acylglycosylkonjugate (Farbstoffe), die die Anthocyane in den Pflanzen der meisten Familien der Caryophyllales ersetzen.

ersten Mal, dass beide Tyrosinasesreaktionen (Hydroxylierung und Oxidation) an der Bildung von niedermolekularen Sekundärstoffen, den Betacyanen, beteiligt sind.

Die kürzlich erschienene Publikation über eine weitere difunktionelle PPO, die an der Biosynthese einer anderen Klasse von pflanzlichen Pigmenten, den Auronen, beteiligt ist, war ein echter Durchbruch.<sup>[9]</sup> Es konnte die Funktion dieses Enzyms in der Biosynthese der Aurone in Blüten des Löwenmauls (*Antirrhinum majus*) (Abbildung 2) eindeutig nachgewiesen werden. Die Aurone gehören zusammen mit den Chalkonen, Flavanonen und Dihydroflavonolen zur Gruppe der seltenen Flavonoide.<sup>[11]</sup> Sie leiten sich alle vom



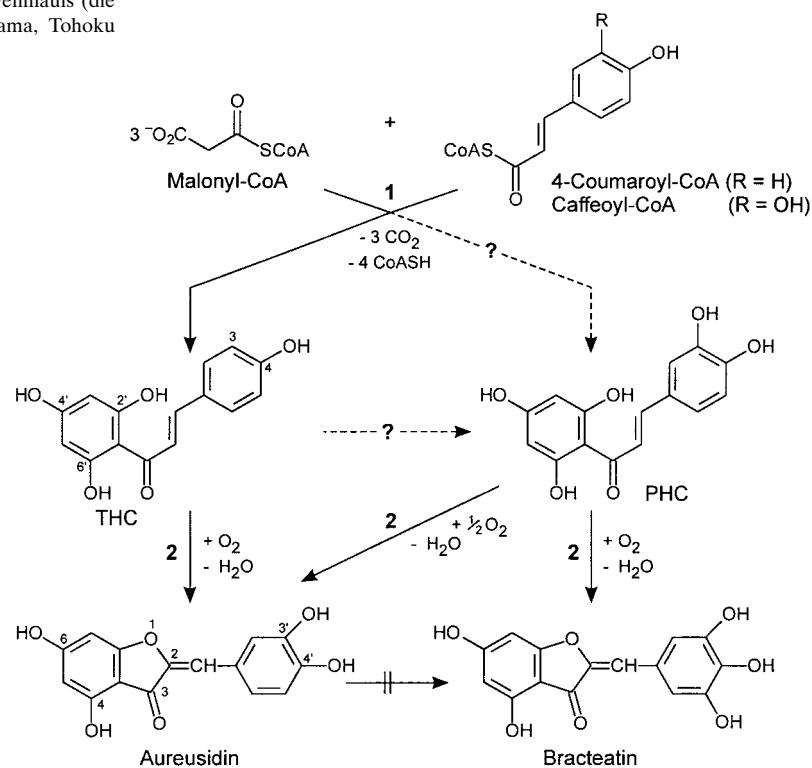
Abbildung 2. Auron-akkumulierender Blütenstand des Löwenmauls (die Photographie wurde freundlicherweise von Dr. T. Nakayama, Tohoku University, Sendai, Japan, zur Verfügung gestellt).

2-Benzylidencoumaran-3-on<sup>[12]</sup> ab, aber es fehlt ihnen der typische Flavonoid-Grundkörper; wie bei allen Flavonoiden sind Chalkone ihre unmittelbaren Biosynthese-Vorstufen.<sup>[13]</sup> Die goldgelben Aurone (lat. *aurum* = Gold) kommen in Form von Glycosiden in Blütenblättern einiger Vertreter der Asteraceae (z. B. *Cosmos*, *Coreopsis*), Scrophulariaceae (z. B. Löwenmaul), Cypripaceae und Fabaceae vor. Die 6-O-Glucoside des Aureusidins und Bracteatin sind die Hauptfarbstoffe der Löwenmaulblüten.

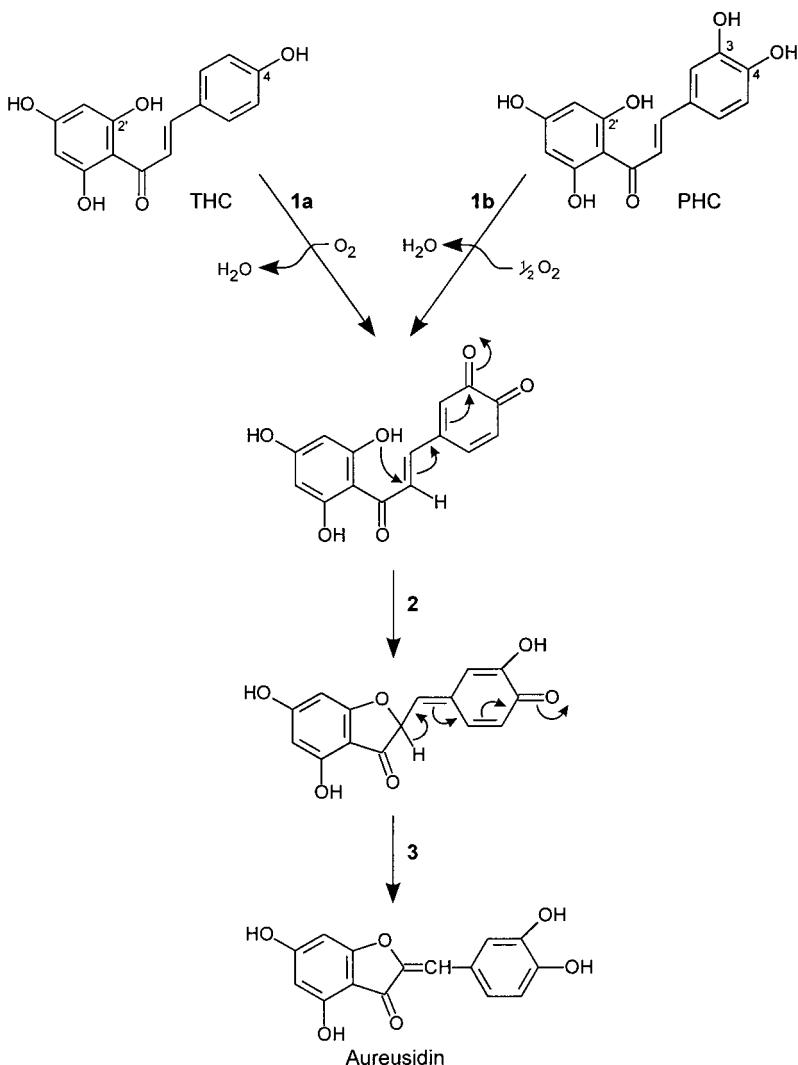
Vor fast 30 Jahren wurde für die Auron-Biosynthese eine Peroxidase-katalysierte oxidative Cyclisierung von Chalkonen postuliert, der eine spontane Dehydratation des Intermediates folgen sollte.<sup>[14]</sup> Im Unterschied dazu konnte nun mit einem Proteinextrakt aus Blütenknospen des Löwenmauls gezeigt werden,<sup>[9]</sup> dass sowohl die Hydroxylierung der Chalkone und ihre nachfolgende oxidative Cyclisierung durch ein Enzym, die Aureusidinsynthase, katalysiert wird, die sich als eine PPO erwies. Das gereinigte Enzym katalysiert in Anwesenheit von  $H_2O_2$  mit einem pH-Optimum von 5.4 die 3-Hydroxylierung von 4,2',4,6'-Tetrahydroxychalkon (THC) sowie die oxidative Cyclisierung zum Aureusidin als einzigem Produkt (Sche-

ma 2). Das Enzym mit einer molekularen Masse von 39 kDa erwies sich als Monomer. Die Aureusidinbildung verläuft mit einem äquimolaren Verbrauch von Sauerstoff, aber nicht von  $H_2O_2$ , dem eher die Rolle eines Enzymaktivators zufällt.<sup>[15]</sup> Ein viel besseres Substrat als THC ist 3,4,2',4',6'-Pentahydroxychalkon (PHC) (relative Aktivität 2210 %), das zu Aureusidin und Bracteatin im molaren Verhältnis von 6:1 umgewandelt wird. In diesem Fall ist das  $H_2O_2$  nicht für die Enzymaktivität erforderlich, denn seine Anwesenheit führte zu einem geringerem Umsatz. Aus diesen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass Aureusidin sowohl aus THC oder auch aus PHC gebildet werden kann. Bracteatin wird nicht durch 5'-Hydroxylierung von Aureusidin gebildet, sondern entsteht ausschließlich aus PHC. Nicht nur die freien Chalkone (THC, PHC) sind gute Substrate in vitro, sondern auch die entsprechenden 4'-O-Glucoside mit relativen Aktivitäten von 220 bzw. 2490 %.

Bezüglich des Mechanismus dieser Chalkon-spezifischen PPO-Aktivität wurde vorgeschlagen,<sup>[16]</sup> dass sowohl THC als auch PHC in ein 3,4-*o*-Chinonderivat umgewandelt wird, das durch nucleophilen Angriff der 2'-Hydroxygruppe auf die aktivierte Doppelbindung cyclisiert und durch nachfolgende Wasserstoffverschiebung das Endprodukt Aureusidin ergibt (Schema 3). Allerdings müsste für solche natürlich vorkommenden Aurone, die keine 3,4-Dihydroxygruppierung haben, ein anderer Reaktionsmechanismus postuliert werden.



Schema 2. Auron-Biosynthese in Löwenmaulblüten. Die Chalkon-spezifische PPO (Reaktionen 2) katalysiert die Hydroxylierung und/oder die Oxidation der Chalkone THC und PHC, aus denen dann Aureusidin und Bracteatin gebildet werden. Es ist nicht bekannt, ob PHC durch eine Chalkonsynthase (Reaktion 1), die Caffeoyl-CoA<sup>[19, 20]</sup> als Substrat verwendet, gebildet wird oder ob es durch eine putative B-Ring-Hydroxylase<sup>[19]</sup> unter Verwendung von THC entsteht. Andererseits ist eine Hydroxylierung von THC zu PHC (in reduzierendem Milieu) durch die Aureusidinsynthase vorstellbar, in Analogie zur Rolle der Betalain-spezifischen Tyrosinase (s. Schema 1).



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus<sup>[16]</sup> der Auronbildung aus THC (Reaktion 1a) oder PHC (Reaktion 1b) unter Katalyse der Aureusidinsynthase. Die Hydroxylierung und Oxidation wird durch eine zweistufige nichtenzymatische Cyclisierung abgeschlossen (Reaktionen 2 und 3).

Die Aminosäuresequenzen proteolytischer Fragmente der Aureusidinsynthase erwiesen sich als identisch mit Abschnitten der abgeleiteten Aminosäuresequenz eines Klons, der durch subtraktive Hybridisierung erhalten wurde und spezifisch in Farbstoff-enthaltenden Blütenblättern des Löwentauchs exprimiert wurde. Eine cDNA (*AmASI*) wurde mit Hilfe dieses Klons aus einer cDNA-Bank der Blütenblätter isoliert. Die den Vorläufer der Aureusidinsynthase kodierende cDNA enthält einen offenen Leserahmen von 1686 Basenpaaren, entsprechend 562 Aminosäuren. Durch Identifizierung zweier Histidin-reicher Kupfer-bindender Domänen und der Kupferbestimmung mit Atomabsorptionsspektrometrie konnte zweifelsfrei geklärt werden, dass es sich bei dem *AmASI*-Protein um ein zweikerniges Kupferenzym handelte, was man für eine difunktionelle PPO auch erwarten musste. Das *AmASI*-Protein zeigte sowohl signifikante Sequenzähnlichkeiten zu anderen pflanzlichen PPOs wie denen des Apfels (*Malus x domestica*) (Identität, 51%) und der Weintraube (*Vitis vinifera*) (47%) als auch zu zwei PPOs der Kermesbeere (*Phytolacca americana*) (48% und 49%). Die

Erhöhung des Transkriptlevels der PPO der Kermesbeere korrelierte mit der Betacyanbildung in den Früchten.<sup>[17]</sup>

Die Identifizierung der Aureusidinsynthase als ein PPO-Homolog war der Anlass, Tyrosinase aus *Neurospora crassa* auf Aureusidinsynthase-Aktivität zu testen,<sup>[9]</sup> und tatsächlich, Aureusidin wurde aus THC gebildet und damit die generelle Fähigkeit difunktioneller PPOs, Aurone aus Chalkonen zu bilden, nachgewiesen. Im Unterschied zu anderen PPOs zeigte die Aureusidinsynthase keine 3',4'-Dehydrogenierungsaktivität gegenüber Aureusidin und nur verschwindend geringe L-Dopa-Oxidase-Aktivität.<sup>[16]</sup> Schließlich ergab die Analyse der räumlichen und zeitlichen Expression des *AmASI*-Gens durch RNA-Gel-Blots eine enge Korrelation mit der Auronbildung während der Blütenentwicklung.

In Anbetracht der hier herausgestellten Ergebnisse, die neuartige überraschende Funktionen difunktioneller PPOs in der Biosynthese niedermolekularer pflanzlicher Sekundärstoffe nachwiesen, ist es sehr wichtig, den noch offenen Fragen zum molekularen Mechanismus dieser Enzymaktivitäten nachzugehen, eine Fragestellung, die von Decker et al. vor kurzem in dieser Zeitschrift thematisiert wurde.<sup>[18]</sup>

- [1] A. Trebst, B. Depka, *Photosynth. Res.* **1995**, *46*, 41–44.
- [2] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 47–64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 43–60.
- [3] C. Eicken, B. Krebs, J. C. Sacchettini, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1999**, *9*, 677–683.
- [4] „Carbohydrate and Their Derivatives Including Tannins, Cellulose and Related Lignins“: N. G. Lewis, L. B. Davin, S. Sarkar in *Comprehensive Natural Products Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: D. Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn, B. M. Pinto), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 617–745.
- [5] S. Teramoto, A. Komamine in *Biotechnology in Agriculture and Forestry*, Vol. 4 (Hrsg.: Y. P. S. Bajaj), Springer, Berlin, **1988**, S. 209–224.
- [6] M. Rueffer, M. H. Zenk, *Z. Naturforsch. C* **1987**, *42*, 319–332.
- [7] A. M. Mayer, *Phytochemistry* **1987**, *26*, 11–20.
- [8] U. Steiner, W. Schliemann, H. Böhm, D. Strack, *Planta* **1999**, *208*, 114–124.
- [9] a) T. Nakayama, K. Yonekura-Sakakibara, T. Sato, S. Kikuchi, Y. Fukui, M. Fukuchi-Mizutani, T. Ueda, M. Nakao, Y. Tanaka, T. Kusumi, T. Nishino, *Science* **2000**, *290*, 1163–1166; b) T. Sato, T. Nakayama, S. Kikuchi, Y. Fukui, K. Yonekura-Sakakibara, T. Ueda, T. Nishino, Y. Tanaka, T. Kusumi, *Plant Sci.* **2001**, *160*, 229–236.
- [10] W. Steglich, D. Strack in *The Alkaloids. Chemistry and Pharmacology*, Vol. 39 (Hrsg.: A. Brossi), Academic Press, London, **1990**, S. 1–62.
- [11] B. B. Bohm in *The Flavonoids. Advances in Research* (Hrsg.: J. B. Harborne, T. J. Mabry), Chapman & Hall, London, **1982**, S. 313–416.
- [12] In einer kürzlich erschienen Übersicht (J. B. Harborne, H. Baxter, *Handbook of Natural Flavonoids*, Vol. 2, Wiley, Chichester, **1999**, S. XI) wurde berichtet, dass Aurone in der Natur (*Z*)-konfiguriert vorkommen, jedoch wurde behauptet (P. W. Pare, N. Dmitrieva, T. J. Mabry, *Phytochemistry* **1991**, *30*, 1133–1135), dass dieser Verbindungstyp in pflanzlichem Material auch als *trans*-Isomer auftrat, aber die wiedergegebene Strukturformel zeigte tatsächlich das (*Z*)-Isomer. Da die (*E,Z*)-Stereochemie von Aureusidin und Bracteatin nicht angegeben war,<sup>[9]</sup> bleiben stereochemische Aspekte in den Schemata 2 und 3 unberücksichtigt.

- [13] „Polyketides and Other Secondary Metabolites Including Fatty Acids and Their Derivatives“: G. Forkmann, W. Heller in *Comprehensive Natural Products Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: D. Barton, K. Nakanishi, O. Meth-Cohn, U. Sankawa), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 713–748.
- [14] W. G. Rathwell, D. S. Bendall, *Biochem. J.* **1972**, *127*, 125–132.
- [15] A. Sanchez-Ferrer, J. N. Rodriguez-Lopez, F. Garcia-Canovas, F. Garcia-Carmona, *Biochim. Biophys. Acta* **1995**, *1247*, 1–11.
- [16] T. Nakayama, T. Sato, Y. Fukui, K. Yonekura-Sakakibara, H. Hayashi, Y. Tanaka, T. Kusumi, T. Nishino, *FEBS Lett.* **2001**, *499*, 107–111.
- [17] R. W. Joy IV, M. Sugiyama, H. Fukuda, A. Komamine, *Plant Physiol.* **1995**, *107*, 1083–1089.
- [18] H. Decker, R. Dillinger, F. Tuczek, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1656–1660; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1591–1595.
- [19] a) W. Heller, G. Forkmann in *The Flavonoids. Advances in Research Since 1980* (Hrsg.: J. B. Harborne), Chapman & Hall, London, **1988**, S. 399–425; b) W. Heller, G. Forkmann in *The Flavonoids. Advances in Research Since 1986* (Hrsg.: J. B. Harborne), Chapman & Hall, London, **1994**, S. 499–535.
- [20] A. B. Christensen, P. L. Gregersen, J. Schröder, D. B. Collinge, *Plant Mol. Biol.* **1998**, *37*, 849–857.

## Neue Wege zu porösen monolithischen Materialien mit einheitlicher Porenverteilung

Michael R. Buchmeiser\*

### Grundlagen poröser monolithischer Materialien

Porosität im weitesten Sinn ist ein wesentliches Strukturmerkmal vieler anorganischer und organischer Materialien. Mit ihrer Hilfe können nicht nur aktiv wesentliche Materialeigenschaften wie elektrische und thermische Leitfähigkeit, Brechungsindex, Dichte, Festigkeit oder Zähigkeit gesteuert werden. Porosität kann auch für diverse Transportprozesse sowie für alle Bereiche der molekularen Erkennung eingesetzt werden. So finden sowohl anorganische als auch organische poröse Materialien im Sinne von Membranen<sup>[1]</sup> breite Anwendungen in vielen Bereichen der Trennverfahren, z. B. der Membranfiltration zur Reinigung biochemisch relevanter Verbindungen und biologischer Fluide (Hämodialyse),<sup>[2]</sup> zur Reinigung von Gasen<sup>[3, 4]</sup> sowie in ionenselektiven Membranen.<sup>[5]</sup> Membranen für diese Anwendungen bestehen zum Teil aus isolierten Polymernetzwerken, zum Teil aus porösen Polymerfilmen,<sup>[6]</sup> wobei außer bei den Materialien zur Gastrennung vergleichsweise geringe Anforderungen an die Porenverteilung gestellt werden. Vor allem organische, poröse monolithische Materialien nehmen wegen ihrer spezifischen Eigenschaften in vielen Bereichen eine besondere Stellung ein.<sup>[7]</sup> Im weitesten Sinn umfasst der Begriff „Monolith“ eine durchgehende, aus einem Stück bestehende Struktur, die sich aus zusammenhängenden Substrukturen oder Kanälen zusammensetzt.<sup>[8]</sup>

Im Unterschied zu mesoporösen Monolithen sind die makroporösen Analoga dabei leicht durch Copolymerisation,

z. B. von Glycidymethacrylat und Ethylenmethacrylat, zugänglich. Die Derivatisierung kann hier durch eine Polymertransformation z. B. an den Epoxidgruppen erzielt werden. Solche Oberflächenkompatibilisierungen sind vor allem bei biologischen Anwendungen von großer Bedeutung, da durch eine entsprechende Oberflächenbehandlung unspezifische Adsorptionen verhindert werden können. Monolithische Materialien werden hauptsächlich als Trennmedien vor allem für Makromoleküle und Biopolymere verwendet, aber auch als Bioreaktoren.<sup>[9]</sup> Vor allem die von Fréchet et al.<sup>[10]</sup> entwickelten Systeme auf Polymerbasis (PS-DVB, Polymethacrylat) sowie die parallel entwickelten Kieselgel-Monolithen setzen neue Maßstäbe in den Trenntechniken. Generell sind die Mikrostrukturen dieser Materialien durch eine vergleichsweise breite Mikro- und Makroporenverteilung gekennzeichnet, welche durch den gezielten Einsatz binärer Lösungsmittelgemische zur Steuerung der Phasentrennung erreicht werden. Das Problem der breiten Funktionalisierung konnte erfolgreich durch Imprinting-Verfahren,<sup>[11]</sup> aber vor allem durch eine Übergangsmetall-katalysierte Monolithensynthese mit nachfolgender Oberflächenpropfpolymerisation gelöst werden.<sup>[12, 13]</sup>

### Materialien mit definierter Porosität

Verglichen mit der Synthese von Materialien mit kontinuierlicher Porenverteilung ist die Synthese mesoporöser Analoga mit *uniformen Porendurchmessern* durchaus nicht trivial. Solche Materialien mit *definierter* Porosität und einer Längendimension von zumindest einigen Mikrometern haben ein enormes Potential als „Advanced Materials“ für High-Tech-Anwendungen, z. B. für (Parallel-)Mikroelektrophorese-Systeme.<sup>[14–19]</sup> Ferner können definierte organische Porenstrukturen aufgrund der Zersetzbarkeit der Matrix zur

[\*] A. Univ.-Prof. Mag. Dr. M. R. Buchmeiser  
Institut für Analytische Chemie und Radiochemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2677  
E-mail: michael.r.buchmeiser@uibk.ac.at