

chen Dogmatismus ist hier die autoritäre Forderung nach *Überführung aller stöchiometrischen Prozesse in katalytische Prozesse* zu nennen [in diesem Zusammenhang werden immer wieder P. T. Anastas (Weißes Haus) und T. C. Williamson (EPA) zitiert; auf Seite 4 sprechen diese von „stoichiometric reagents“ und „catalytic reagents“]. Für wahrhaft umweltfreundliche Bemühungen muss es aber gerade umgekehrt heißen: *Weg von der Katalyse, hin zur aufarbeitungsfreien stöchiometrischen Synthese wo immer das geht!* Hierfür sprechen über 1000 Festkörperreaktionen und einige stöchiometrische Reaktionen in Schmelzen mit unmittelbarer Produktkristallisation, die sich 100% Ausbeute erfreuen, aber an keiner Stelle des Bandes erwähnt werden. Es wäre schade, wenn sich „Green Syntheses“ zum Synonym für kompliziert und aufwändig entwickelte.

Gerd Kaupp

Institut für Organische Chemie I
der Universität Oldenburg

Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions.

Band 38 der Reihe Comprehensive Chemical Kinetics (Hrsg.: R. G. Compton und G. Hancock). Von Friedrich G. Helfferich. Elsevier Science, Amsterdam 2001. 426 S., geb. 244.00 \$.—ISBN 0-444-82606-8

Der vorliegende Band ist der jüngste einer langen Buchreihe mit der ehrgeizigen Zielsetzung, alle Aspekte der chemischen Kinetik, theoretische wie praktische, historische wie moderne, abzudecken. Er ist Teil eines als „Modern Methods, Theory, and Data“ bezeichneten Abschnitts.

Obwohl Prof. Helfferich diesen Band in erster Linie als praktisches Handbuch für Chemiker und Ingenieure in den Entwicklungsabteilungen der Industrie verfasst hat, stellt er in der Einleitung deutlich fest, dass besonders die, wie er es nennt, „fundamental kinetics“ beschrieben werden sollen. Das heißt nach seiner Definition, er beschäftigt sich mit Reaktionen als Teil von Elementarschritten. Diese Betrachtungsweise der Kinetik unterscheidet sich von dem

Blickwinkel, unter dem Physikochemiker, Organiker oder Chemieingenieure normalerweise die Kinetik sehen. Die Pionierarbeiten auf diesem Gebiet gehen zurück in die frühen zwanziger Jahre und sind mit Namen wie Michaelis und Bodenstein verbunden, die auch Chemikern bekannt sind, die sich nicht intensiv mit Kinetik befassen. Die Beziehung zwischen Grundlagenforschung und praktischer Anwendung ist in diesem Bereich der Kinetikforschung enger als in vielen anderen Bereichen der Chemie und wird durch Fortschritte auf dem Gebiet der In-situ-Messtechnik gefördert. Das ist meines Erachtens einer der Hauptgründe des vom Autor erwähnten wieder auflebenden Interesses an der Reaktionskinetik.^[*] Obwohl die Ursachen für dieses neue Interesse an der Reaktionskinetik aus Anwendungen in der Großchemie herrühren, ist dieses Phänomen heutzutage auch deutlich in der pharmazeutischen und Feinchemikalienindustrie zu erkennen.

Die ersten fünf Kapitel sind den zugrunde liegenden Konzepten, Definitionen und generellen Beschreibungen gewidmet, die man so auch in einem Standardlehrbuch über chemische Reaktionstechnik finden kann. Erst durch die übrigen Kapitel, insbesondere die Kapitel 6 und 7, hebt sich das vorliegende Buch von solchen Standardtexten ab. In den Kapiteln 6 und 7 werden mathematische Darstellungen von Mehrstufenreaktionen und Erklärungen von komplexen Reaktionsfolgen diskutiert, wobei eine außergewöhnliche Übertragung von chemischer Information in eine mathematische Beschreibung angewandt wird. Anwendungen dieser Konzepte auf homogenkatalytische Prozesse, Kettenreaktionen und Polymerisationen werden in den Kapiteln 8–10 vorgestellt. Über den Einsatz mathematischer Modelle wird in Kapitel 11 be-

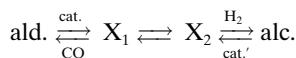
richtet. Das letzte Kapitel beschäftigt sich mit den Möglichkeiten, wie konkurrierende thermische und Massenübertragungsprozesse die Kinetik beeinflussen können. Heterogen katalysierte Reaktionen werden in diesem Band nicht beschrieben.

Dieses Buch wird Chemikern und Ingenieuren in der Entwicklung beim Scale-up chemischer Reaktionen von Nutzen sein; es füllt sicherlich eine Lücke in der Literatur über Reaktionskinetik. Allerdings ist zu befürchten, dass die spezielle Darstellungsweise Wissenschaftler, die in der Mathematik weniger bewandert sind, stellenweise abschrecken wird. So bringt Helfferich bei der Entwicklung von Methoden zur Beschreibung von Zwischenverbindungen in Mehrstufenreaktionen der Arbeit von Christiansen den schuldigen Respekt entgegen, obgleich er anmerkt, dass man folgenden Forschern auf diesem Gebiet mehr Beachtung geschenkt hat. Diese größere Bekanntheit der späteren Arbeiten, vor allem des bildhaften Ansatzes von King und Altman, ist meiner Meinung nach darauf zurückzuführen, dass sie für Chemiker und Biologen weitaus zugänglicher sind als Christiansens Matrixnotation. Insgesamt gesehen ist das vorliegende Buch aber übersichtlich geschrieben und gut lesbar. Diese wertvolle Eigenschaft macht es zu einem hilfreichen Werkzeug in der angewandten Kinetik, auch in Forschungsbereichen, die nicht im Buch aufgeführt sind. Der Leser wird leicht erkennen, dass die Ausführungen zu parallelen Reaktionen im Abschnitt 5.2 auch für asymmetrische katalytische Reaktionen gelten. Ebenso kann die Diskussion über gekoppelte Reaktionen in Abschnitt 5.3 auf die dynamische kinetische Racematspaltung ausgeweitet werden.

Es gibt allerdings einen Punkt, der meines Erachtens Chemiker, die mit qualitativen Aspekten komplexer Reaktionen vertraut sind, für die jedoch ein quantitativer kinetischer Ansatz Neuland ist, irreführen kann, nämlich die Beziehung zwischen stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen. Eine unterscheidende Definition beider Begriffe wird in Kapitel 1 gegeben, aber im folgenden Text wird dieser Unterschied immer verschwommener. Während erwähnt wird, dass der mathematische Ansatz der in Kapitel 6 und 7 vorge-

[*] In diesem Zusammenhang erscheint mir merkwürdig, dass jüngste Entwicklungen auf dem Gebiet der mikrokinetischen Analyse im Buch nicht erwähnt werden. Obwohl die publizierten Arbeiten heterogen katalysierte Reaktionen (die in diesem Buch nicht behandelt werden) betreffen, sind die Konzepte allgemein gültig und werden zweifellos bald auf komplexe Reaktionsfolgen angewandt werden (Zur mikrokinetischen Analyse siehe: G. Yaluris, J. E. Rekoske, L. M. Aparicio, R. J. Madon und J. Dumesic, *J. Catal.* **1995**, 153, 65).

stellten quantitativen Reaktionsaufklärung auf stöchiometrische, nicht auf katalytische Systeme angewandt wird, beziehen sich einige der in diesen Kapiteln angeführten Beispiele doch auf katalytische Reaktionen. So werden in Beispiel 7.4 mehrere vorgeschlagene Reaktionswege bei der Hydrocarbonyl-katalysierten Hydrierung von Aldehyden erörtert.



In einem dieser abgebildeten Reaktionswege werden zwar Zwischenverbindungen in der Umwandlung des Aldehyds in den Alkohol angegeben, aber der Katalysezyklus ist nicht geschlossen. Diese Tatsache wird einfach, in Klammern gesetzt, im Text vermerkt: „(step: cat.' + CO → cat. – not shown)“. Hier zeigt sich der wesentliche Unterschied zwischen einer stöchiometrischen Reaktion, die eine Open-end-Reaktion ist, und einer katalytischen Reaktion, die in sich geschlossen ist. Die wichtigen Folgen dieser Unterscheidung könnten einem Nichtspezialisten auf diesem Gebiet nicht klar sein.

Die Bedingungen für eine Anwendung der Regeln für stöchiometrische Reaktionsfolgen auf Katalysezyklen werden in Kapitel 8 erörtert. Demnach muss ein Schritt in der Reaktionsfolge dominant sein und der Katalysator überwiegend nur in Form einer Zwischenstufe vorkommen. Diese Bedingungen werden in realen katalytischen Systemen sehr oft nicht angetroffen, und es ist unmöglich, a priori vorherzusagen, ob sie angetroffen werden oder nicht. Die Einführung von „one-plus“-Geschwindigkeitsgleichungen als einen empirischen Ansatz zur Aufklärung komplexer Reaktionsfolgen trägt zu dieser Verwirrung bei der Unterscheidung zwischen stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen bei, denn die bekanntesten Beispiele dieser Form von Geschwindigkeitsgleichung finden sich in katalytischen Prozessen.

Kinetics of Homogeneous Multistep Reactions ist eine bedeutende Bereicherung der Literatur über Kinetik. Die Probleme, die ich hinsichtlich der Unterscheidung von stöchiometrischen und katalytischen Reaktionen angesprochen habe, werden zweifellos immer häufiger diskutiert werden, wenn im Zuge des

wieder auflebenden Interesses an der grundlegenden Reaktionskinetik weitere Reaktionen untersucht werden.

Donna G. Blackmond

Department of Chemistry

University of Hull (Großbritannien)

DNA Arrays. Methods and Protocols. Band 170 der Serie: *Methods in Molecular Biology*. Herausgegeben von *Jang B. Rampal*. Humana Press, Totowa 2001. 264 S., geb. 89.50 \$.— ISBN 0-896-03822-X

Das Buch soll einen Überblick über den aktuellen Stand der DNA-Mikroarray-Technologie geben und potentiellen Einsteigern mit Hilfe der angegebenen Protokolle die Möglichkeit eröffnen, auch in nicht speziell ausgestatteten Laboratorien Systeme für DNA-Array-Analytik zu etablieren.

Das noch junge und stark interdisziplinäre Forschungsgebiet der DNA-Mikroarrays wird in 17 Kapiteln beschrieben, die nahezu ausschließlich von Autoren aus Industrieunternehmen verfasst wurden. Dies spiegelt die kommerzielle Bedeutung der Mikroarray-Technologie wider, die zudem durch ein Kapitel über die auf diesem Gebiet engagierten Firmen und die kommerziellen Perspektiven der Technologie noch stärker hervorgehoben wird. Ein Kapitel über ethische Aspekte beleuchtet etwaige Probleme wie die Möglichkeit zur verpflichtenden DNA-Diagnostik, den notwendigen Datenschutz bei der elektronischen Kommunikation umfassender genetischer Daten und die potentielle Diskriminierung von Risikoträgern durch Versicherungen und Arbeitgeber. Eher allgemein gehalten sind neben der von Edwin Southern verfassten Einleitung auch die kurze Übersicht über die konfokale Fluoreszenzanalyse von DNA-Arrays und das Kapitel über die Bioinformatik, der eine Schlüsselrolle zukommt, um die Aufarbeitung der enormen Menge an Rohdaten, die bei Hybridisierungen anfällt, zu bewerkstelligen.

Eine Reihe von Kapiteln beschäftigt sich mit der Herstellung von Nucleinsäure-Arrays. So wird beispielsweise die photolithographische Synthese von

DNA-Arrays beschrieben. Inwieweit die hier als Kopie der Originalliteratur aufgelisteten „Kochvorschriften“ und NMR-Daten der mit photolabilen Schutzgruppen versehenen Phosphoramidite für den Praktiker interessant und relevant sind, ist jedoch fragwürdig, da die aufwändige Photolithographie wohl nur von wenigen Institutionen durchgeführt werden kann. Experimentell einfacher ist die Herstellung Gelimmobilisierter Nucleinsäure-Arrays. Die hierbei angewandte Kupplungsschemie ist in den entsprechenden Kapiteln jedoch lediglich in sehr allgemeiner Form unter Verweis auf Originalarbeiten dargestellt. Auch für die mit diesen Arrays realisierbaren Anwendungen werden keine Protokolle sondern lediglich Schemata und Literaturhinweise angegeben. Die Herstellung von DNA-Arrays durch Tintenstrahl- und andere Druckverfahren wird in zwei Kapiteln beschrieben. Zum Teil findet man hier detaillierte Protokolle, die jedoch für den durchschnittlichen Anwender kaum hilfreich sein dürften, da sich die Arbeitsvorschriften stark auf die jeweils spezifizierten Mikrodispenser und -plotter beziehen. Gleicher gilt in noch größerem Maße für das Kapitel über die automatisierte Genotypisierung mit den Massenspektrometern der US-Firma Sequenom.

In sechs Kapiteln werden konkrete Anwendungen von DNA-Arrays beschrieben. Hier finden sich zum Teil einige nützliche und auch allgemein anwendbare Protokolle für die Hybridisierungsanalyse von RNA oder für den Nachweis von Nucleinsäuren durch Tandem-Hybridisierung, die auch für verwandte experimentelle Fragestellungen einsetzbar sein sollten. Das Kapitel „DNA Sequencing by Hybridization“ (SBH) beschreibt drei gängige Formate der noch in der Entwicklung befindlichen SBH-Technik. Deren Ziel ist es, mit Hilfe umfassender DNA-Arrays bekannte Gensequenzen auf Mutationen zu untersuchen oder sogar unbekannte Gene de novo zu sequenzieren. Einige Protokolle zur Durchführung der SBH sind angegeben. Das Kapitel über die Herstellung von Oligonucleotid-Arrays zum Auffinden effektiver Antisense-Reagentien hebt sich positiv ab, da es nicht nur allgemein anwendbare Protokolle, beispielsweise für die Oberflä-