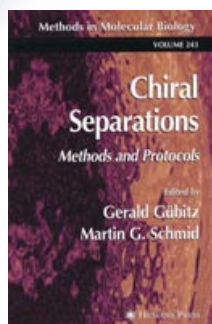




Chiral Separations



Methods and Protocols. Methods in Molecular Biology, Bd. 243. Herausgegeben von Gerald Gübitz und Martin G. Schmid. Humana Press, Totowa 2004. 448 S., geb., 99,50 \$.—ISBN 1-58829-150-2

Chiral Separations beschreibt moderne Analyseverfahren zur Trennung und Einzelquantifizierung von Enantiomeren. Von diesem jungen und dynamischen Forschungsgebiet erwarten die Herausgeber insbesondere in der pharmazeutischen Forschung eine zunehmend bedeutende Rolle bei der Synthese- und Reinheitskontrolle chiraler Wirkstoffe. Um den steigenden Anforderungen an „bioanalytische“ Enantiomerentrennungen gerecht zu werden, wurde in den vergangenen Jahren eine Vielfalt chiraler bioorganischer Moleküle als chirale Selektoren in den gängigen enantioselektiven Trennverfahren erprobt. Die Fachliteratur ist durch eine Flut dieser Detailinformationen nahezu unüberschaubar geworden, sodass es an der Zeit schien, einen aktuellen Überblick über die analytischen Verfahren zur Enantiomerentrennung vorzulegen. Dies ist mit dem vorliegenden Buch in ausgezeichneter Weise gelungen.

Als geläufige enantioselektive Trenntechniken werden chromatographische Methoden wie die Hochdruck-

Flüssigkeitschromatographie (HPLC), die Gaschromatographie (GC), die überkritische Flüssigkeitschromatographie (SFC) und die Dünnschichtchromatographie (TLC) behandelt. Ebenfalls Eingang finden Elektromigrations-Trennverfahren wie die Kapillar-Elektrophorese (CE) und die in jüngster Zeit sehr erfolgreiche Kapillar-Elektrochromatographie (CEC). Bei chromatographischen Methoden werden Enantiomere entweder direkt durch chirale Selektoren oder indirekt durch die Überführung von chiralen Analyten in diastereomere Derivate getrennt. Der Schwerpunkt des Buches liegt auf der direkten Trennung von Enantiomeren mithilfe chiraler Selektoren, deren Auswahl sich für den Anwender in der Praxis oft als schwierig gestaltet. Hier leistet das Buch gute Dienste.

Als mittlerweile klassische chirale Selektoren gelten Cyclodextrine, cyclische Oligosaccharide, die bereits seit 1959 in der Racematspaltung eingesetzt werden. Bei Kapillartrennsäulen für die GC, SFC, Nano-HPLC, CEC und HPLC werden Cyclodextrinmoleküle über geeignete Spacer chemisch an die stationäre Phase gebunden. Aus der GC sind die klassischen Chirasil-D-Val- und Chirasil-L-Val-Phasen bekannt, bei denen D- bzw. L-Valin-Moleküle chemisch an das Polysiloxan der stationären Phase gebunden sind. Chirale Metallkomplexe wie der Kupfer(II)-Komplex eines substituierten 4-Hydroxyprolins (Chiral-Plate) sowie Cellulose und seine Derivate werden in der TLC eingesetzt. Chirale amphiphile Verbindungen finden in der CE als pseudostationäre Phasen Anwendung. Kohlenhydrate, darunter Polysaccharide wie Chitosan, Chitin und Amylopectin, werden als chirale Selektoren in der HPLC und teilweise auch in der CE eingesetzt. Ebenfalls Anwendung in der CE finden Maltodextrine. Weitere chirale Selektoren sind Polysaccharide wie Amylose, Antibiotika wie Streptomycinsulfat, Kanamycinsulfat und Fradiomycinsulfat sowie viele weitere bioorganische Moleküle. Kommerziell erhältlich sind chirale stationäre Phasen, belegt mit makrocyclischen Antibiotika wie den Ansamycinen Rifamycin B und Rifamycin SV und den Glycopeptiden Vancomycin, Ristocetin, Teicoplanin. Ferner werden chirale Kronenether und deren Derivate in der LC,

CE und HPLC als chirale Selektoren in stationären Phasen eingesetzt. Die Liste chiraler Selektoren lässt sich durch Calixarene, chirale Polymere wie L-Phenylalanin-Polyacrylamide (Chiraspher) oder helicale Polymethacrylamide (Chiralpak OT) und chirale Proteine wie Rinderserumalbumin (BSA) fortsetzen.

Die Kapitel beginnen jeweils mit einer Erläuterung des zugrunde liegenden Trennprinzips, es folgt eine Liste der erforderlichen Gerätschaften und Reagentien und ein anwenderfreundliches Protokoll der Arbeitsschritte. In einer umfangreichen Tabelle (zwölf Seiten) werden chirale bioorganische Analyten mitsamt den geeigneten enantioselektiven Trennverfahren aufgeführt. Anhand von Fließschemata werden praktische Tipps zur Optimierung einer enantioselektiven Trennung gegeben. Nützliche Hinweise zur Auswahl der Analysetechnik, der mobilen Phase, des geeigneten Puffers (in der HPLC), zur Temperatur, Flussgeschwindigkeit, zu empfohlenen Ringgrößen häufig eingesetzter Cyclodextrine und zu Derivatisierungsmethoden werden angeboten. Kleine Warnungen vor häufigen Fehlern ermuntern dazu, neben den routinemäßig eingesetzten Analyseverfahren auch einmal neue, gegebenenfalls besser geeignete Methoden anzuwenden. Insofern fordert dieses Buch den „klassischen“ Analytiker heraus, der seine Trennmethode bislang getreu dem Motto „never change a winning team“ einsetzte.

Die Herausgeber bemühen sich um einen Blick in die Zukunft der enantioselektiven Analytik, wobei sie zum einen eine Miniaturisierung von Trennverfahren ausmachen. Nano-HPLC-Systeme und Chips im Mikromaßstab für die CE befinden sich bereits im Stadium der Entwicklung und erster Anwendungen. Zum zweiten scheint vor allem die CEC an Popularität zu gewinnen. Der synchronen cyclischen CE wird eine rosige Zukunft vorausgesagt, ebenso wie stereoselektiven Antikörpern als chiralen Selektoren für die ELISA-Technik, der Immunsensorik und Fluss-Injektions-Immunoassays (FIAs).

Vermisst wird allerdings ein fundiertes Kapitel über Anwendungen der GC in der Enantiomerentrennung. In der

enantioselektiven Analytik von Aminosäuren z.B. ist die GC den flüssigkeitschromatographischen Techniken für sämtliche klassische Matrices bezüglich Auflösung und Bestimmungsgrenze weit überlegen. Unscharfe oder nichtdefinierte Begriffe wie „racemic separations“, „enantiomeric separations“ und „chiral separations“ (Buchtitel!) sowie die Wortschöpfung „detection sensitivity“ sollten erfahrene Autoren vermeiden. Davon abgesehen sei dieses ausgezeichnete Buch aber jedem Labor empfohlen, das sich mit der Synthese und Analyse chiraler Verbindungen beschäftigt.

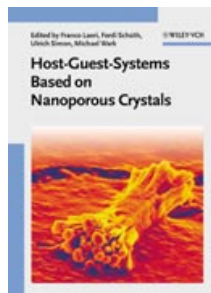
Uwe J. Meierhenrich

Institut für Physikalische Chemie
Universität Bremen
und

Laboratoire de Chimie Bioorganique
Université Nice Sophia Antipolis
(Frankreich)

DOI: 10.1002/ange.200385142

Host-Guest-Systems Based on Nanoporous Crystals



Herausgegeben
von Franco Laeri,
Ferd Schüth, Ulrich
Simon und Michael
Wark. Wiley-VCH,
Weinheim 2003.
XXV + 662 S.,
geb., 169.00 €. —
ISBN 3-527-30501-7

Das vorliegende Buch befasst sich mit dem Design und der Charakterisierung von Wirt-Gast-Systemen und verdeutlicht vor allem die Möglichkeiten eines Molekül-Engineering und nanotechnologischer Anwendungen. Es erscheint genau zum richtigen Zeitpunkt, denn dieses relativ neue Forschungsgebiet hat bereits ein vielfältiges Interesse geweckt. Dem Leser werden Möglichkeiten aufgezeigt, wie durch den Einschluss von molekularen und nanoskaligen Gästen in definierte poröse Matrices Materialien mit neuartigen Eigenschaf-

ten entwickelt werden können. Die Herstellung von solchen hochentwickelten Materialien gelingt allerdings nur unter Verwendung bestimmter zeotyper Materialien oder geordneter nanoporöser Strukturen und mithilfe anspruchsvoller experimenteller und rechnergestützter Verfahren.

Das Buch ist in vier Hauptteile gegliedert, die jeweils eine Sammlung thematisch zusammenhängender Beiträge umfassen. Jedem Abschnitt geht eine von einem der Herausgeber verfasste Einführung voraus. Neben einem Sachwortverzeichnis am Ende des Buchs findet sich in jedem Kapitel eine umfangreiche Liste mit Literaturhinweisen.

Die zwölf Kapitel des ersten Teils beschäftigen sich ausnehmend mit Synthesen. Behandelt werden unter anderem der direkte Aufbau und die Selbstorganisation funktioneller Wirt-Gast-Verbindungen und Verfahren zum Einschluss von Farbstoffen in zeotype Materialien und in geordnete mesoporöse Strukturen. In weiteren Kapiteln werden die Einlagerung von stabilen Metallclustern, Oxiden und Flüssigkristallen in die Hohlräume poröser Materialien und die Synthese mesostrukturierter Wirtssysteme diskutiert. Wie M. Wark in seiner Einführung hinweist, haben jüngere Arbeiten zur Synthese von Wirt-Gast-Systemen zu Verbindungen mit neuen optischen und anderen Eigenschaften geführt. Auf derartige Studien wird an mehreren Stellen des Buches näher eingegangen. Hervorzuheben sind die beiden Kapitel von Behrens et al., die eine sehr nützliche allgemeine Einführung in das Gebiet der organisch-anorganischen Hybridmesostrukturen geben.

Der zweite Teil des Buchs umfasst sechs Kapitel, die die Strukturen und das Verhalten von Wirt-Gast-Verbindungen unter verschiedenen Aspekten vorstellen. In der Einführung weist F. Schüth auf die Komplexität solcher Materialien hin und verdeutlicht die Rolle modernster Analysentechniken und Computerverfahren für Strukturstudien und Analysen der physikalisch-chemischen Eigenschaften. Das erste Kapitel bietet eine Übersicht über einige der gängigsten rechnergestützten Techniken, in den folgenden Kapiteln werden experimentelle Methoden wie Interferenzmikroskopie, Röntgenbeugung und

Neutronenbeugung zur Untersuchung von Gastmolekülen in zeolithischen Poren vorgestellt. Im abschließenden Kapitel dieses Teils werden DFT-Rechnungen zur Position von Kationen, Komplexen und Clustern in Zeolithen erörtert.

Elektrische Eigenschaften und die Elektronenstruktur von Wirt-Gast-Systemen sind unter anderem Gegenstand der sechs Kapitel des dritten Teils. Bereits in der Einführung, von U. Simon verfasst, wird auf den Einfluss der Wirt-Gast-Wechselwirkungen auf das elektrische Verhalten und die Elektronenstruktur hingewiesen. In drei Kapiteln werden vor allem die Ionenleitfähigkeit von Zeolithen, leitfähige Strukturen in mesoporösen Materialien und nanoporöse Halbleiter beschrieben. Zwei weitere Kapitel erläutern die Anwendung von Moleküldynamik- und DFT-Verfahren zur Untersuchungen von dielektrischen und magnetischen Eigenschaften. Das sechste Kapitel befasst sich mit der Elektronenstruktur von Zeolith-stabilisierten Ionen, wobei besonders auf die Wechselwirkungen zwischen Kation und Gerüst sowie auf die durch Hinzufügen oder Entfernen von Lösungsmittelmolekülen hervorgerufenen Effekte eingegangen wird.

Optische Eigenschaften von Molekularsieben sind schließlich das zentrale Thema des letzten Buchteils. F. Laeri betont in seiner Einführung noch einmal die Bedeutung kombinierter theoretischer und experimenteller Untersuchungen und macht auf die schwierige Fertigung von Materialien und Geräten mit der erforderlichen optischen Qualität aufmerksam. In den acht Kapiteln wird über die Modifizierung der Gasdurchlässigkeit durch optische Schaltung von Molekularsieb-Azobenzol-Membranen, photosensitive optische Eigenschaften zeolithischer Nanokomposite, konfokale Mikroskopie und Spektroskopie, Lasermaterialien, Lumineszenz metallorganischer Komplexe und in Polymeren eingebettete Wirt-Gast-Systeme berichtet.

Im Allgemeinen sind Multiautorenwerke durch eine gewisse Inhomogenität bezüglich Format, Stil und Inhalt der Beiträge gekennzeichnet. Dies trifft auf dieses Buch jedoch nicht zu. Den Herausgebern ist ein ansprechendes, homogen gestaltetes, gut lesbares