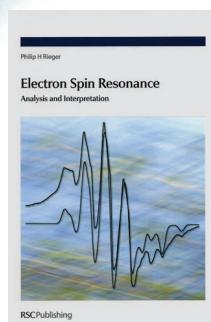




## Electron Spin Resonance



Analysis and Interpretation. Von Philip H. Rieger. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2007. 274 S., geb., 79.95 £.—ISBN 978-0-85404-355-1

Die elektronenparamagnetische Resonanzspektroskopie (EPR- oder ESR-Spektroskopie) ist die informativste Methode zur Aufklärung der elektronischen Struktur von Verbindungen mit ungepaarten Elektronen. Solche Verbindungen zeichnen sich in der Regel durch eine hohe Reaktivität oder durch katalytische Wirkung aus und spielen daher bei vielen chemischen Prozessen, aber auch in lebenden Organismen eine wichtige Rolle. Typische Anwendungen der EPR-Spektroskopie befassen sich mit der Katalysatorforschung, mit Metalloproteinen, Radikalenzymen und mit degenerativen Prozessen in lebenden Zellen, wie sie durch freie Radikale ausgelöst werden. Wichtige gegenwärtige Entwicklungsrichtungen der Methodik sind eine immer breitere Nutzung von Pulstechniken, Messungen bei höheren Feldern und Frequenzen und die Erweiterung des Technikrepertoires für ortsspezifisch spinmarkierte Biomakromoleküle.

Obwohl das vorliegende Buch keiner dieser neuen methodischen Richtungen zugeordnet werden kann, ist es doch eine sehr wertvolle Ergänzung der Literatur auf dem Gebiet der EPR-Spektroskopie. Die Grundlage

auch der modernsten Methoden und Anwendungen ist und bleibt das Verständnis und die Interpretation des unter kontinuierlicher Einstrahlung aufgezeichneten Spektrums (CW-EPR-Spektrum). Hier bietet das vorliegende Buch einen neuen, didaktisch sehr geschickt aufbereiteten Zugang.

Die besondere Stärke dieses Zugangs liegt in der konsequenten Beschränkung auf die Fragen, die sich bei der Messung und anschließenden Analyse der Spektren stellen. Die physikalischen Grundlagen werden nur in genau dem Maße behandelt, das zum Verständnis dieser praktischen Probleme nötig ist. Dadurch wird das Buch einem breiteren Anwenderkreis zugänglich sein als die existierenden Lehrbücher, die ein umfassendes Verständnis der Hintergründe anstreben und eher den Bedürfnissen methodisch arbeitender EPR-Spektroskopiker entsprechen.

Bereits das einführende Kapitel illustriert dieses Konzept des Autors sehr gut. Auf einem Raum von wenigen Seiten werden der Spin-Hamiltonian und technische Aspekte der Messung in einem Umfang behandelt, der ausreicht, um die anschließenden Betrachtungen zur Optimierung der Spektrenaufnahme zu verstehen. Die folgende kurze, zugleich aber vollständige und leicht verständliche Erklärung der Messparameter ist mir bisher noch nirgends in ähnlicher Qualität begegnet.

In den nächsten Kapiteln werden schrittweise die Komplikationen eingeführt, die sich in den Spektren durch die Kopplung des Elektronenspins an mehrere Kernspins in isotroper Lösung, durch die unvollständige Ausmittelung anisotroper Wechselwirkungen und durch die Orientierungsabhängigkeit von Parametern im Festkörper ergeben. Die theoretischen Konzepte werden dabei sehr anschaulich an Beispielspektren erläutert, deren Komplexität von Kapitel zu Kapitel ansteigt. Nachdem die Reduktion der Spektren auf Parameter des Spin-Hamiltonians erläutert worden ist, wird das Verhältnis dieser Parameter zur elektronischen Struktur erklärt und ebenfalls an Beispielen illustriert.

Auch die in EPR-Lehrbüchern sonst zu knapp behandelten oder völlig vernachlässigten Effekte des chemischen

Austauschs auf EPR-Spektren werden sehr gut verständlich erklärt. Das nicht einfache Thema der Spektren von Systemen mit mehreren ungepaarten Elektronen erfordert dann doch eine tiefere mathematische Durchdringung als in den vorhergehenden Kapiteln. Dadurch erhält der Leser, der sich an dieses Kapitel wagt, dann aber auch ein solides Rüstzeug für die analytische Berechnung von Energieniveaus und Übergangsdipolmomenten. Das abschließende Kapitel zu störungstheoretischen Ansätzen ist mathematisch noch einmal anspruchsvoller und setzt bereits ein recht eingehendes Verständnis der Quantenmechanik voraus. Hier hätte ich mir einen Literaturhinweis auf ein entsprechendes Lehrbuch gewünscht, das auch Nichtphysikern eine Arbeit mit diesem Kapitel ermöglichen könnte.

Die kurze Abhandlung fortgeschrittener Techniken im Anhang überzeugt leider weder in der Darstellung der Möglichkeiten dieser Techniken noch in der Auswahl und Kommentierung der Literatur. Auch bei der sehr kurz geratenen Behandlung von Nitroxid-Spinmarkern im Kapitel über kinetische Effekte vermisste ich geeignete Literaturhinweise, insbesondere auf die von Berliner und anderen herausgegebene Serie sehr informativer Bücher auf diesem Gebiet. Schließlich wäre noch ein Überblick über verfügbare Programme zur Simulation von EPR-Spektren angebracht gewesen, denn letztlich wird ein Anwender das aus der Lektüre dieses Buches gewonnene Wissen zur Arbeit mit solchen Programmen nutzen.

Insgesamt ist die Stoffauswahl aber sehr gut gelungen. Ein Student, der dieses Buch durchgearbeitet hat, verfügt über ein solides Methodenrepertoire für die Interpretation auch komplizierter EPR-Spektren. Durch den sehr einfach gehaltenen Einstieg und die dann nur graduell ansteigende Schwierigkeit werden selbst Studenten mit nur geringem mathematischem und physikalischem Grundlagenwissen die ersten Kapitel mit Gewinn lesen. Das Buch ist auch für erfahrene Wissenschaftler als Nachschlagewerk für die Spektralanalyse geeignet, weil sich für die meisten Problemtypen ein ausgearbeitetes Beispiel findet, das relativ leicht dem eigenen Problem angepasst werden kann.

Diese Beispiele können leicht über den bündigen, aber vollständigen Index gefunden werden. Obwohl ich davon abraten würde, eine Vorlesung über EPR-Spektroskopie allein auf der Grundlage dieses einen Buches zu konzipieren, bieten sich viele der einfach gehaltenen Abbildungen durchaus für die Illustration von Vorlesungen an.

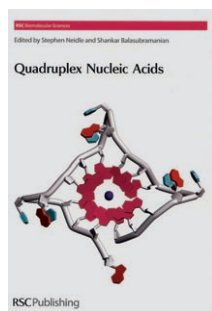
Nicht viele Bücher kann ich mit so gutem Gewissen weiterempfehlen. Ich selbst möchte Riegers Werk in meinem Bücherschrank nicht mehr missen.

Gunnar Jeschke

Lehrstuhl für Physikalische Chemie  
Universität Konstanz

DOI: 10.1002/ange.200785554

### Quadruplex Nucleic Acids



Herausgegeben von *Stephen Neidle* und *Shankar Balasubramanian*. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2007. 302 S., geb., 79.95 £.—ISBN 978-0-85404-374-8

Es ist kein neues Phänomen, dass guaninreiche Nucleinsäuresequenzen ungewöhnliche Strukturen bilden. In den G-Quadruplexen – auch G-Tetraden oder  $G_4$ -DNA genannt – interagieren vier Guaninreste desselben Strangs oder unterschiedlicher Stränge über ihre Watson-Crick- und Hoogsteen-Seite und bilden so ein planares G-Quartett. Die entstehenden mono-, di- oder tetramolekularen Strukturen werden zusätzlich durch die Bindung einwertiger Kationen (meist  $K^+$ ) im Zentrum der Tetrade stabilisiert. Im biologischen Milieu kennt man Quadruplexstrukturen seit einiger Zeit als Bestandteil der Telomere. Die sich vielfach wiederholende Sequenz d(TTAGGG) an den Enden der Chromosomen aller Vertebraten kann Quadruplexe bilden, deren Existenz sich durch NMR- und kristallographische Studien zumindest in vitro

nachweisen lässt. Trotzdem blieb die biologische Bedeutung dieser Strukturen lange Zeit im Dunkeln, und Nucleinsäurechemiker z.B. kannten Quadruplexe hauptsächlich als störendes Phänomen bei der Reinigung von guaninreichen Oligonucleotiden.

Die Forschung der vergangenen Jahre hat jedoch einiges an Erkenntnissen zur möglichen biologischen Rolle von G-Quadruplexen zusammengetragen, einhergehend mit immer besseren Methoden zur Charakterisierung der strukturellen Diversität von Quadruplexarchitekturen. Neben Proteinen, die Quadruplexe erkennen und mit ihnen wechselwirken, sind inzwischen auch eine Reihe kleiner organischer Moleküle bekannt, die an Quadruplexstrukturen binden und auf diese Weise stabilisierend wirken. Durch diese Art von Stabilisierung der einzelsträngigen Enden der Telomere in Quadruplexen lässt sich die Aktivität der Telomerase, eines Enzyms, das für die Verlängerung der Telomere nach jeder Zellteilung zuständig ist und damit eine wichtige Rolle bei der Tumorentwicklung und Proliferation spielt, inhibieren. Darüber hinaus wurden inzwischen Sequenzen mit Potenzial zur Quadruplexbildung in weiten Bereichen des menschlichen Genoms identifiziert. Als Strukturelemente in den Promotorregionen von Genen könnten sie beispielsweise als Transkriptionsregulatoren fungieren.

Das vorliegende Buch von Stephen Neidle und Shankar Balasubramanian trägt der aktuellen Entwicklung in diesem Forschungsgebiet Rechnung. In zehn Kapiteln wird der Leser mit den Eigenschaften, Strukturen und biologischen Funktionen von Quadruplexen bekannt gemacht. Dabei sind die Inhalte didaktisch sinnvoll sortiert. Kapitel 1 gibt eine allgemeine Einführung in die strukturellen Eigenschaften von Nucleinsäuren, leitet dann zum zentralen Thema des Buchs, den Quadruplexen, über und beschreibt experimentelle Methoden zu deren Charakterisierung. Die folgenden Kapitel 2 und 3 beleuchten die strukturellen Eigenschaften von Quadruplexen mehr im Detail; man lernt etwas über ihre Dynamik und Faltungskinetik und bekommt einen Einblick in die große Vielfalt von Quadruplexarchitekturen. Kapitel 4 und 5

ionen und anderen Liganden auf Quadruplexstruktur und -dynamik. Die Kapitel 6 bis 9 widmen sich der biologischen Bedeutung der G-Tetraden. Hier geht es vor allem um die Rolle der Telomerquadruplexe, den Einsatz von synthetischen Liganden zur Inhibierung der Telomeraseaktivität und darauf basierende mögliche therapeutische Strategien zur Krebsbekämpfung (Kapitel 6). Die bioinformatische Suche nach Quadruplexen im menschlichen Genom hat eine erstaunliche Anzahl von Sequenzbereichen mit Potenzial zur Quadruplexbildung hervorgebracht. Einige dieser Sequenzen wurden in Promotor-, Enhancer- und Silencer-Regionen von Genen identifiziert und lassen somit einen regulativen Einfluss auf die Genexpression vermuten (Kapitel 7). Darüber hinaus kennt man weitere quadruplexbildende Sequenzbereiche im Genom mit möglichen physiologischen Funktionen (Kapitel 8) und mit putativem Einfluss auf die Genomstabilität (Kapitel 9).

Das abschließende Kapitel 10 betrachtet Quadruplexe als Strukturbau- steine in der supramolekularen Chemie und in ihrer Funktion als Biosensorelemente. Besonders in diesem Kapitel wird deutlich, dass nicht nur DNA, sondern auch RNA und zahlreiche Nucleinsäureanaloga wie beispielsweise LNA Quadruplexe bilden können, bedingt durch die Fähigkeit von Guaninresten zur Selbstassoziation.

Insgesamt zeichnet das Buch ein facettenreiches Bild einer vertrauten Struktur, die in ihrer biologischen Bedeutung jedoch erst noch verstanden werden möchte. So beleuchten die Beiträge im ersten Teil umfassend und präzise strukturelle Details aller Arten von Quadruplexen. Mit einigen erklärenden Abbildungen mehr wäre der Inhalt von Kapitel 2 allerdings einfacher zu erschließen. Der zweite Teil stellt die vorliegenden Daten und Befunde zur biologischen Relevanz von Quadruplexstrukturen zusammen, ihre Interpretation bleibt jedoch in weiten Teilen spekulativ. Dennoch liest sich gerade dieser Teil sehr spannend, wirft er doch aufregende Fragen zur Organisation unseres Genoms und zur Regulation grundlegender zellulärer Prozesse auf. Der Leser, ob gestandener Wissenschaftler oder fortgeschrittener Student,