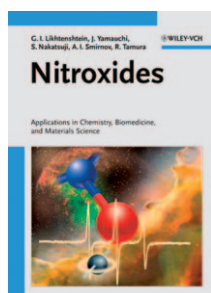


## Nitroxides



Applications in Chemistry, Biomedicine, and Materials Science. Von Gertz L. Likhstenshtein, Jun Yamauchi, Shin'ichi Nakatsuji, Alex I. Smirnov und Rui Tamura. Wiley-VCH, Weinheim 2008. 419 S., geb., 149.00 €.—ISBN 978-3-527-31889-6

Nitroxide sind stabile freie Radikale, die sich bei Elektronenspinresonanz(ESR)-spektroskopischen Untersuchungen der Struktur und Dynamik unzähliger Systeme aus der Chemie, Biologie und den Materialwissenschaften als äußerst nützlich erwiesen haben. Sie wurden dabei entweder als Spinsonden, die nicht kovalent mit dem zu charakterisierenden System verbunden sind, oder als kovalent gebundene Spinmarkierungen verwendet. Die Bedeutung der Nitroxide für ESR-spektroskopische Studien beruht auf zahlreichen Eigenschaften ihrer funktionellen Gruppe. Sie können auf vielfältige Weise synthetisiert werden, sodass maßgeschneiderte Moleküle erhalten werden. Die ESR-Signale der Nitroxide sind in hohem Maße von der Struktur und der Dynamik der Umgebung abhängig, und das ESR-Verhalten kann durch Computersimulationen quantitativ interpretiert werden. Für die ESR-Analyse sind diese beiden Merkmale außerordentlich wertvoll. Mithilfe von Simulationen der ESR-Spektren Nitroxid-markierter Verbindungen können die lokale Viskosität, Polarität und Position der Nitroxidgruppe quantifiziert werden. Aus der letztgenannten Information lassen sich die Struktur und Dynamik der Umgebung ableiten. Von der Konzentrationsabhängigkeit der ESR-Signalförmigkeit kann auf Abstände und die Stoßfrequenz der Nitroxide geschlossen werden. Außerdem können sehr reaktive, kurzlebige Radikale, die sich einer normalen ESR-Analyse entziehen, abgefangen und in Nitroxide umgewandelt werden, deren ESR-Spektren wiederum

wertvolle Informationen über diese kurzlebigen Spezies liefern. Um das Potenzial der Nitroxide in ESR-Analysen nutzen zu können, sind Kenntnisse über ihre Synthese und chemischen Eigenschaften unbedingt erforderlich.

Das vorliegende Lehrbuch liefert vielfältige Informationen über Nitroxide: Neben Synthesen und Eigenschaften werden theoretische Aspekte, das experimentelle Design und Anwendungen in ESR-Untersuchungen eingehend beschrieben. Zunächst werden die Grundkenntnisse vermittelt. Darauf aufbauend werden spezielle Themen erörtert. Der Leser kann sich anhand des Inhaltsverzeichnisses in dem sorgfältig geordneten Buch leicht orientieren. Auch das Stichwortverzeichnis trägt zum einfachen Auffinden spezieller Themen bei.

In Kapitel 1 vermittelt Jun Yamauchi anhand von Gleichungen und Diagrammen theoretische Grundkenntnisse zum Magnetismus aus der Sicht des Physikers. Die Ausführungen sind allerdings detaillierter, als dies zum Verständnis des ESR-Verhaltens der Nitroxide notwendig wäre. Sie sind jedoch für Studierende, welche die dem Magnetismus zugrunde liegende Physik verstehen wollen, sehr nützlich.

Das ebenfalls von Jun Yamauchi verfasste Kapitel 2 stellt das magnetische Verhalten von Verbindungen vor. Hier werden die Voraussetzungen erörtert, die ein Molekül aufweisen muss, um magnetisch aktiv zu sein. Die verschiedenen Arten des molekularen Paramagnetismus werden beschrieben. Auch die Nitroxidgruppe wird erstmals in diesem Kapitel angesprochen. Aufgrund der Stabilität und der einzigartigen N-O-Gruppierung können vielfältige funktionalisierte magnetische Materialien mit verschiedenen Eigenschaften hergestellt werden. Am Ende des Kapitels wird die Koordination von Nitroxiden an Metallzentren behandelt.

Die Beschreibung der ESR-Technik folgt in Kapitel 3. Doch zunächst geht Jun Yamauchi auf die bekanntere magnetische Kernresonanz (NMR) ein, um dem Leser die Gemeinsamkeiten und Unterschiede beider Phänomene vor Augen zu führen. Anschließend wird ein typisches ESR-Spektrum eines Nitroxids unter Berücksichtigung der Theorie und unter Verwendung von Gleichun-

gen interpretiert. Abschließend werden ESR-Pulstechniken vorgestellt. Dieses Kapitel ist ausgezeichnet als allgemeine Einführung in die ESR-Spektroskopie geeignet.

In Kapitel 4 berichtet Alex I. Smirnov über den Stand der ESR-Technologie und über aktuelle Anwendungen von Nitroxiden zur Untersuchung spinmarkierter Biomoleküle. Zahlreiche anspruchsvolle Experimente wie magnetische Resonanzspektren in der Zeitdomäne, Multifrequenz-ESR, die Liouville-Theorie und Quantenkohärenz-Experimente werden vorgestellt. Dies bildet eine gute Grundlage für das folgende Kapitel, in dem an verschiedene funktionelle Gruppen kovalent gebundene Nitroxid-Sonden und die daraus resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften im Mittelpunkt stehen.

Das von Shin'ichi Nakatsuji verfasste Kapitel 5 ist der Chemie der Nitroxide gewidmet. Zunächst beschreibt er in einem historischen Abriss die Entdeckung des ersten Nitroxid-Radikals, die Entwicklung der Synthese und die Verwendung als Spinquelle und Baustein in organischen Verbindungen und magnetischen Materialien. In den folgenden Abschnitten werden spezielle, funktionalisierte Nitroxide, ihre Verknüpfung mit Charge-Transfer-Komplexen und Übermolekülen sowie Anwendungen in der Biomedizin behandelt. Vor allem Chemiker, die sich allgemein mit der organischen Chemie der Nitroxide oder mit der Synthese spezieller Nitroxide beschäftigen, finden hier nützliche Informationen.

In Kapitel 6 geht Gertz I. Likhstenshtein auf Nitroxid-basierte ESR-spektroskopische Untersuchungen der Molekülstruktur und -dynamik ein. Die Rotation und diffusionsbedingte Bewegung eines Moleküls sind in hohem Maße von der Mikroviskosität des Lösungsmittels und der unmittelbaren Umgebung abhängig. Da das ESR-Spektrum eines Nitroxidmoleküls durch seine Rotations- und Diffusionsbewegungen beeinflusst wird, liefert es auch Informationen über die Mikroviskosität der Umgebung. Der Autor erörtert auch die Anwendung spezieller Nitroxid-Spinmarkierungen und -Spinsonden zur Messung der Mikroviskosität der Moleküldynamik.

Nitroxide spielen auch beim Spin-Trapping eine wichtige Rolle (Kapitel 7). In solchen Experimenten werden sehr reaktive Spezies, von denen aufgrund der Kurzlebigkeit kein ESR-Spektrum gemessen werden kann, durch Reaktion mit z.B. einem Nitron in stabile Nitroxide umgewandelt, die anschließend ESR-spektroskopisch untersucht werden können. Von der Struktur des Nitroxids kann auf die Struktur des abgefangenen Radikals geschlossen werden. In diesem Kapitel wird die Strategie des Spin-Trappings eingehend dargestellt. Zudem werden Redoxreaktionen erörtert, anhand derer Verknüpfungen der Nitroxide mit diamagnetischen Spezies untersucht werden können.

Anwendungen von Nitroxiden in Untersuchungen von Polymerisationen und polymeren Verbindungen stehen in Kapitel 8 im Mittelpunkt. Nitroxide vermitteln oberhalb 100 °C effektiv lebende oder kontrollierte Polymerisationen. Nach dieser Methode können Polymere mit geringer Dispersität und funktionellen Gruppen an den Kettenenden hergestellt werden. Außerdem wird in diesem Kapitel gezeigt, dass Nitroxide in der Photochemie und

Photophysik, als Liganden für Übergangsmetalle und als Sonden zur Untersuchung von Oberflächen und Nanopartikelstrukturen sehr nützlich sind.

Rui Tamura beschäftigt sich in Kapitel 9 mit der Synthese chiraler Nitroxide und deren Anwendung in ESR-Untersuchungen von Flüssigkeiten, Kristallen und Flüssigkristallen. Die Erzeugung eines Chiralitätszentrums nahe einer Nitroxidgruppe führt möglicherweise zu Verbindungen mit interessanten optischen, elektrischen und magnetischen Eigenschaften.

Die Spinmarkierung zählt zu den wichtigsten Anwendungen der Nitroxide in der Biochemie und Biophysik, wie Gertz I. Likhtenshtein in Kapitel 10 anhand von Strukturaufklärungen und Untersuchungen des dynamischen Verhaltens markierter Proteine und Enzyme beweist. Mithilfe ESR-spektroskopischer Untersuchungen von Nitroxid-markierten Enzymen, Membranproteinen, Biomembranen, DNA und Polysacchariden, um nur einige biologische Systeme zu nennen, konnten die Strukturen der entsprechenden aktiven Zentren bestimmt werden. Auch einige biomedizinische und medizinische Anwendungen werden in

diesem abschließenden Kapitel vorgestellt. In den letzten 10 Jahren wurden Nitroxide zunehmend als Sonden zur Untersuchung von In-vivo-Aktivitäten und der Wirkstoff-Freisetzung verwendet. Beispielsweise wurden Nitroxide eingesetzt, um das Redoxverhalten von Zellen zu erklären oder Zellen vor dem Angriff von freien Radikalen zu schützen.

Mit der Aussage der Autoren, dass die Nitroxide in vielerlei Hinsicht eine bemerkenswerte Klasse von Verbindungen sind, stimmen wir vollends überein. Besonders ihr charakteristisches ESR-Verhalten und die Möglichkeit, mithilfe der Computersimulation daraus auf die Molekülstruktur und die Moleküldynamik zu schließen, sind für Chemiker, Biologen und Materialwissenschaftler von unschätzbarem Wert. Diese hervorragende Lektüre trägt dazu bei, dass diese Tatsache allen Interessierten noch bewusster wird.

Nicholas J. Turro, Judy Y.-C. Chen  
Department of Chemistry  
University of Columbia, New York (USA)

DOI: 10.1002/ange.200885605