

Untersuchungen zum Mechanismus von Dehydrogenasereaktionen mit Isotopeneffektmessungen

Von D. Palm^[*]

Die klassischen kinetischen Methoden zur Untersuchung von Enzymreaktionen finden in jüngerer Zeit eine Ergänzung durch die selektive Erfassung schneller und auch geschwindigkeitsbestimmender, langsamer Teilschritte des komplexen Enzym-Mechanismus.

Langsame und irreversible Schritte sind durch Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit isotopensubstituierter Substrate auch in der Enzymkinetik nachzuweisen. Dies gilt insbesondere für die Isotopeneffekte (IE) der Wasserstoffisotope, bei denen sich primäre und sekundäre IE erfassen lassen^[1]. Daher eignet sich die Wasserstoffübertragung bei den NAD-abhängigen Dehydrogenasen für die Untersuchung der empirischen und theoretischen Zusammenhänge von IE mit enzymkinetischen Größen in bevorzugtem Maße.

Durch primäre IE (4,1 bis 6,8 bei 25 °C) der Substrate [1-T]-Äthanol, -Propanol und -Butanol läßt sich bei der Alkohol-Dehydrogenase (ADH) aus Hefe die geforderte geschwindigkeitsbestimmende Wasserstoffübertragung bestätigen, durch Zunahme des IE mit steigender Temperatur aber auch ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes zeigen. Bei der ADH aus Leber ist der kleine sekundäre IE (1,4 bis 1,6 bei 25 °C) für die homologen Alkohole in Übereinstimmung mit einer geschwindigkeitsbestimmenden Enzym-NADH-Dissoziation, unabhängig vom Substrat.

Die mit stereospezifisch markiertem [A-4-T]-NADH untersuchte Rückreaktion führt bei dem Hefeenzym wieder zu primären IE von 2 bis 5 (in Abhängigkeit von den entsprechenden homologen Aldehyden), während bei dem Leberenzym nur eine geringe Abweichung von 1 gefunden wird. Das sterisch gehinderte Substrat der Leber-ADH, 2-Methylcyclohexanon, hebt sich durch einen IE von 3,6 heraus; da 2-[T]-Methylcyclohexanon um 4,5 % schneller reagiert, kann der Ort der sterischen Hinderung näher gekennzeichnet werden^[2].

Bei der Lactat-Dehydrogenase aus Kaninchenmuskel entspricht der IE von 2,5 für L-[T]-Lactat einem Produkt zweier sekundärer IE, die durch Isomerisierung und Dissoziation des Enzym-NADH-Komplexes hervorgerufen werden. Diese Deutung schließt den kinetischen Einfluß ternärer Komplexe aus. Die Rückreaktion mit [A-4-T]-NADH zeigt einen ebenfalls auf Isomerisierungen zurückzuführenden IE bis 2,0, der aber unter dem Einfluß der Pyruvathemmung bei Konzentrationen $> 1 \cdot 10^{-3}$ M bis auf 1 zurückgeht.

[*] Doz. Dr. D. Palm
Chemisches Institut Weihenstephan und Organisch-
Chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21

[1] H. Simon u. D. Palm, *Angew. Chem.* 78, 993 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 920 (1966).

[2] D. Palm, *Z. Naturforsch.* 21 b, 540, 647 (1966); D. Palm, T. Fiedler u. D. Ruhrseitz, *ibid.* 23 b, 623 (1968).

Schließlich können die Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase und die 6-Phosphogluconat-Dehydrogenase einem ähnlichen Mechanismus wie die Hefe-ADH zugeordnet werden.

[GDCh-Ortsverband Konstanz,
am 30. Mai 1968]

[VB 161]

Transportprozesse von Edelgasen in Festkörpern, speziell Kernbrennstoffen

Von K. E. Zimen^[*]

Es gibt Festkörper-Systeme, in denen Edelgase natürlich erzeugt werden: Mineralien, welche U, Th oder K enthalten, aus denen dann ⁴He, ²¹⁹Rn, ²²⁰Rn, ²²²Rn oder ⁴⁰Ar in geologischen Zeiten entstehen; zum anderen Meteorite, in denen teils Uredelgase vorhanden sind, teils kosmogene Edelgase durch Spallations-Kernreaktionen gebildet werden.

Daneben gibt es Festkörper-Systeme, vor allem die Kernbrennstoffe, in denen sich künstlich Edelgase bilden. Die Spaltprodukte von U oder Pu bestehen zu rund 30 % aus Kr und Xe. Man kann ferner in fast alle Festkörper Edelgase künstlich einbauen, sei es durch Kernreaktion, Ionenbeschuß, Kernrückstoßeffekt oder Eindiffusion.

Die natürlich oder künstlich erzeugten Edelgase liegen in den betreffenden Festkörpern im allgemeinen in atomar-disperser Form vor und diffundieren nach ihrer Bildung heraus, da die Löslichkeit extrem gering ist. Auch durch den Rückstoß bei der Kerntransmutation (knock-out-Effekt) und gegebenenfalls durch Blasenbildung und Blasenwanderung in einem Temperatur-Gradienten können die Edelgasatome entweichen. Daneben tragen naturgemäß Veränderungen des Festkörpers – durch Verdampfung, Rekristallisation und Oberflächenreaktion – zur Edelgasabgabe bei.

Die Untersuchung des Verhaltens und des Transportes von Edelgasen in Festkörpern begann mit der sogenannten Hahn-schen Emanier-Methode, bei der die natürlichen Emanationen benutzt wurden, um physikalische und chemische Veränderungen des Festkörpers als Funktion von Temperatur oder Zeit qualitativ zu beobachten. Heute können Diffusionskoeffizient und Aktivierungsenergie der Edelgasatome quantitativ ermittelt werden und in einzelnen Fällen der Mechanismus für den Transportvorgang. Es erscheint sogar möglich, aus der Kinetik der Edelgasdiffusion und aus der Beobachtung der Rückstoßeffekte Aufschlüsse über die Feinstruktur und Fehlordnung in kristallinen und amorphen Festkörpern zu erhalten, die mit den nur auf periodische Struktur ansprechenden Beugungsmethoden (Röntgen, Neutronen) nicht gewonnen werden können. Praktische Bedeutung hat vor allem die Spaltgasabgabe aus Kernbrennstoffen wegen des Druckaufbaus in den Brennelementen sowie der Kontamination der Kühlkreisläufe bei defekten Brennelementhüllen.

[GDCh-Ortsverband Darmstadt,
am 28. Mai 1968]

[VB 121]

[*] Prof. Dr. K. E. Zimen
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100