

Abhängigkeit des Enzymmechanismus von allosterischen Effektoren bei der Isocitrat-Dehydrogenase

Von Dieter Palm (Vortr.) und Herbert Katzendobler^[*]

Aus der Abhängigkeit des Isotopeneffekts von *threo*-D₅-[2-³H]-Isocitrat und der Aktivierungsenergien von den Substratkonzentrationen und der Gegenwart des Effektors 5'-AMP bei der Reaktion der Isocitrat-Dehydrogenase aus Hefe ergab sich eine Abhängigkeit des Enzymmechanismus von den Liganden. Es findet ein Übergang von einem „random order rapid equilibrium mechanism“ bei kleinen NAD-Konzentrationen zu einem „compulsory ordered mechanism“ bei hohen NAD-Konzentrationen oder in Gegenwart von 5'-AMP statt. Damit konnte gezeigt werden, daß reine allosterische K-Systeme (Klassifizierung von Monod, Wyman und Changeux – verschiedene Affinität für verschiedene Enzymzustände) wahrscheinlich nicht existieren. Wie im gezeigten Beispiel beeinflusst eine zu unterschiedlicher Affinität führende Konformation der Bindungsstelle(n) auch das kinetische Verhalten des Enzyms.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Palm und H. Katzendobler
Physiologisch-Chemisches Institut der Universität
87 Würzburg, Koellikerstraße 2

Ein Vektor-Schema für Trennvorgänge

Von Holm Pauschmann^[*]

Alle Stoff-Trennvorgänge aufgrund unterschiedlicher Wanderungsgeschwindigkeiten werden auf Kombinationen dreier Elemente zurückgeführt:

1. Wanderungen, bei welchen sich die einzelnen Teilchenarten verschieden schnell bewegen,
2. Verschiebungen, welche alle Teilchenarten in gleicher Weise beeinflussen,
3. Gradienten, welche Wanderungen oder Verschiebungen verändern.

Diese Elemente sind infolge ihrer räumlichen Ausrichtung Vektoren, aus denen sich ein theoretischer „Baukasten“ entwickeln läßt, der zur Deutung vorhandener Trennverfahren und zur Entwicklung neuer Verfahren dienen kann. Einige Beispiele für neue oder mögliche Verfahren werden gezeigt, die Schlußfolgerungen in Grundsätzen zusammengefaßt.

[*] Dr. H. Pauschmann
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
74 Tübingen, Nauklerstraße 37A

Elektronenspinresonanz von ⁹⁹Tc(IV) in K₂[PtF₆] und SnO₂

Von H. H. Pieper (Vortr.), W. Krasser
und K. Schwochau^[*]

Die ESR-Hyperfeinstruktur-Spektren von ⁹⁹Tc(IV) in K₂[PtF₆]- und SnO₂-Einkristallen wurden im Q-Band bei 77°K bzw. 4.2°K in Abhängigkeit von der Kristallorientierung gemessen. Das Spektrum des Fluoro-Komplexes mit 10 Hfs-Linien entsprechend dem Kernspin $\frac{9}{2}$ h des Tc-99

[*] H. H. Pieper und K. Schwochau
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
517 Jülich, Postfach 365
W. Krasser
Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage
Jülich

zeigt in Übereinstimmung mit schwingungsspektroskopischen Ergebnissen eine starke Anisotropie, die in erster Näherung auf eine trigonale Verzerrung des oktaedrischen Ligandenfeldes zurückzuführen ist.

Das linienreiche, richtungsabhängige SHFS-Spektrum dotierter SnO₂-Einkristalle kann durch die Wechselwirkung des Tc(IV) mit den benachbarten Sn-Atomen erklärt werden. Die Teraufspaltung des Tc(IV) wird vom nahezu oktaedrischen Ligandenfeld der Sauerstoffatome und von den benachbarten Sn-Atomen bewirkt.

Beide Spektren wurden mit geeigneten Ansätzen des Spin-Hamilton-Operators beschrieben und die Konstanten berechnet.

Binäre Verbindungen des Bors mit Elementen der V. Hauptgruppe unter Erhaltung von ikosaedrischen Grundgerüsten: tetragonales Bornitrid und rhomboedrisches Borphosphid

Von Klaus Ploog (Vortr.), Peter Rauh, Wolfgang Stoeger
und Herbert Schmidt^[*]

In einer neu konzipierten Versuchsanordnung konnten wir durch Pyrolyse von BBr₃—H₂-Gemischen unter Zusatz von N₂ bei 1150 bis 1500°C ein tetragonales Bornitrid der Zusammensetzung B₅₃N bis B₂₈N darstellen. Mit steigender Darstellungstemperatur nimmt der Stickstoffgehalt des aufgewachsenen Materials von 2.40 bis 4.50 Gew.-% zu; in derselben Reihenfolge steigen die Dichten von 2.404 bis 2.460 g/cm³ und die Gitterkonstanten: a von 8.79 bis 9.02 Å und c von 5.08 bis 5.26 Å. Die Struktur dieser Verbindung leitet sich vom Gitter des „I-tetragonalen Bors“ ab: Das I-tetragonale Grundgerüst mit vier B₁₂-Ikosaedern und zwei B-Einzelatomen bleibt erhalten, und die N-Atome besetzen ein oder zwei der größeren tetraedrischen Lücken.

Analog erhielten wir durch Pyrolyse von BBr₃—PBr₃—H₂-Gemischen bei 1150°C ein rhomboedrisches Borphosphid der Zusammensetzung B₄₈P bis B₉P. Die sehr unterschiedlich zusammengesetzten Produkte leiten sich von derselben Grundstruktur ab: Wie im Borcarbid, B₁₃C₂, bilden rhomboedrisch verknüpfte B₁₂-Ikosaeder langgestreckte Hohlräume in [111]-Richtung, in denen theoretisch fünf Plätze pro Elementarzelle von B- und/oder P-Einzelatomen besetzt werden können. Mit steigendem Phosphorgehalt beobachtet man eine dreidimensionale Gitteraufweitung; a steigt von 5.83 bis 5.99 Å und c von 11.71 bis 11.98 Å (rhomboedrisch: a von 5.15 bis 5.29 Å und α von 68.9 bis 69.8°). Welche der fünf verfügbaren Gitterplätze pro Zelle von welcher Atomsorte besetzt werden, hängt sehr empfindlich von den Darstellungsbedingungen ab.

[*] Dr. K. Ploog, Dipl.-Chem. P. Rauh, Dr. W. Stoeger und
Dipl.-Chem. H. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

Photochemische Zwischenprodukte in der organischen Synthese

Von Horst Prinzbach^[*]

Durch direkte Lichtanregung werden Norbornadiene sowie 7-Methylen-, 7-Oxa- oder 7-Aza-Derivate über eine – sehr wahrscheinlich zweistufige – Cycloaddition in die Tetracyclen umgewandelt. Der hohe Energieinhalt dieser

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, Lehrstuhl für
Organische Chemie
78 Freiburg, Albertstraße 21