

Möglichkeiten und Grenzen der enzymatischen Polynucleotidsynthese

Von G. Feix^[*]

In den letzten Jahren konnten aus Mikroorganismen sowie aus Zellen höherer Organismen viele sowohl DNA als auch RNA synthetisierende Enzyme isoliert werden. Einige dieser Enzyme konnten soweit gereinigt werden, daß mit ihrer Hilfe die zellfreie Synthese einer Vielzahl von Polynucleotiden möglich wurde, die einer chemischen Synthese bisher nicht zugänglich waren.

Die Enzyme katalysieren die lineare Verknüpfung von Nucleotiden, wobei die 3'-Hydroxygruppe der Ribose oder Desoxyribose der wachsenden Polynucleotidkette mit der 5'-Hydroxygruppe des hinzukommenden Nucleotids durch eine Phosphordiester-Brücke verbunden wird.

Die Nucleotide werden entweder rein statistisch entsprechend der Zusammensetzung der Substrat-Nucleotide oder in einer spezifischen Sequenz in einer matritzen-abhängigen Reaktion nach dem Prinzip der Basen-Komplementarität nach *Watson* und *Crick* in die Nucleinsäure eingebaut.

Die hohe Spezifität der Enzyme ermöglicht einerseits den Aufbau komplizierter Nucleinsäuren, die biologisch aktiv sind, bildet aber andererseits eine Grenze für die Synthese von Nucleinsäuren aus Substraten, die von den Enzymen nicht angenommen werden.

Eine Modifikation der Enzyme sowie eine gezielte Veränderung der Inkubationsbedingungen der enzymatischen Reaktion hat kürzlich die Synthese neuer Nucleinsäuren ermöglicht. Die präparative Ausnutzung der enzymatischen Polynucleotidsynthese wird zunehmend an Bedeutung gewinnen.

[*] Doz. Dr. G. Feix
Institut für Biologie III
(Genetik und Molekularbiologie) der Universität
78 Freiburg, Schänzlestraße 9-11

Zur Charakterisierung der intermittierend polymerisationsaktiven Spezies löslicher Ziegler-Natta-Katalysatoren

Von G. Fink (Vortr.), D. Schnell, B. Brenner und R. Rottler^[†]

Es wird die Kinetik der Polyreaktion von Äthylen mit löslichen Ziegler-Natta-Katalysatoren vom Typ $(C_5H_5)_2TiX_2/AIX_3$ (mit X=Cl, C_2H_5 oder höherem Alkyl) sowohl im Strömungsrohr als auch im Rührreaktor in Toluol und Cyclohexan als Lösungsmitteln diskutiert. Weiter werden Untersuchungen über den komplizierten Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit beim Übergang von homogener zu durch ausfallendes Polymeres heterogener Phase behandelt. Außerdem wird die Katalysatorkonzentration im Polymeren mit der Polymerisationsgeschwindigkeit korreliert, und zwar unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die aktive Spezies ein Gleichgewichtsprodukt ist.

Den Befunden in Lösung werden Ergebnisse der Äthylenpolymerisation in der Gasphase gegenübergestellt, wobei ein „lösliches“ Ziegler-Natta-Katalysatorsystem entsprechend seinem Aggregatzustand bei Raumtemperatur lö-

[*] Dr. G. Fink, Dipl.-Chem. D. Schnell, Dipl.-Chem. B. Brenner und Dipl.-Chem. R. Rottler
Institut für Technische Chemie der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

sungsmittelfrei verwendet wurde. Mit den gewonnenen Erkenntnissen wird versucht, die Zusammenhänge zwischen Bildung, Konzentration und Lebensdauer der aktiven insertierenden Spezies sowie Besonderheiten der Verteilungsfunktion der gebildeten Oligomeren zu erklären.

Zur Modifikationsumwandlung (II nach I) von Poly-1-butene

Von G. Goldbach^[*]

Von den vier bekannten Kristallformen des Poly-1-butens sind die tetragonale Modifikation II und die hexagonale Modifikation I nicht nur technisch bedeutsam, sondern auch wissenschaftlich interessant. Beim Abkühlen der Schmelze kristallisiert im allgemeinen zunächst die instabile Modifikation II aus, die dann je nach den experimentellen Bedingungen mehr oder weniger schnell in die stabile Modifikation I übergeht.

Das Referat behandelt die Kinetik der Umwandlung von II nach I als Funktion der Parameter Temperatur, thermische Vorgeschichte, Zusätze und äußere Spannungen oder Dehnungen. Für die Untersuchungen wurden dilatometrische, IR-spektroskopische und mechanisch-dynamische Methoden angewendet.

Die Halbwertszeit der Umwandlung von II nach I besitzt eine komplizierte Temperaturabhängigkeit mit Minimum. Die Temperaturlage des Minimums hängt von der chemischen Natur der Zusätze, der thermischen Vorgeschichte und der Größe der von außen aufgebrachten Deformation ab. Die Größe der Halbwertszeit wird maßgeblich durch die Molekülbeweglichkeit in den *amorphen* Bereichen und durch innere Spannungen bestimmt. Die Beteiligung der amorphen Bereiche an der Umwandlung wird durch IR-spektroskopische, kalorische und mechanisch-dynamische Messungen belegt.

Die Untersuchungen über den Einfluß mechanischer Spannungen, die in einem großen Temperaturbereich von $-196^{\circ}C$ bis zur Schmelztemperatur der Modifikation II (ca. $115^{\circ}C$) durchgeführt wurden, ergaben, daß die einachsige Deformation unterhalb der Sprödbruch- oder Streckspannung im wesentlichen in den amorphen Bereichen abläuft. Eine merkliche Deformation der Kristallite erfolgt erst beim Erreichen der Streckspannung. Demnach existiert eine (untere) kritische Dehnung, unterhalb der (für eine gegebene kurze Zeit) keine (II nach I)-Umwandlung abläuft. Die kritische Dehnung besitzt eine komplizierte, aber deutbare Temperaturabhängigkeit.

[*] Dr. G. Goldbach
Chemische Werke Hüls AG
437 Marl

Über Ppropfreaktionen auf SiO_2 -Oberflächen

Von N. Fery, R. Hoene und K. Hamann^[†]

1. N. Fery (Vortr.): Eine stabile Verknüpfung von organischen Makromolekülen mit der Oberfläche von amorphem SiO_2 ist über die Si—C-Bindung möglich. Durch Umsetzung mit Thionylchlorid wurden nach *Boehm*^[1] die Siloxan- und Silanolgruppen auf der Partikeloberfläche in Si—Cl-Gruppen übergeführt.

[*] Dr. N. Fery, Dr. R. Hoene und Prof. Dr. K. Hamann
2. Institut für Technische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Wiederholdstraße 10/1