

Diss. Nr. 3896

Zur Reaktionskinetik der Oxydoreduktasen

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

AUGUST KAISER

dipl. Naturwissenschaftler ETH
geboren am 12. November 1937
von Au (Kanton Thurgau)

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. V. Prelog, Referent

Prof. Dr. E. Heilbronner, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1966

4. ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wurden verschiedene kinetische Modelle postuliert, die geeignet scheinen, den Reaktionsablauf bei den durch Oxydoreduktasen katalysierten Reaktionen zu beschreiben.
2. Die mathematische Behandlung solcher Modelle mit Hilfe der Steady state Methode wurde in allgemeiner Weise besprochen.
3. Die verschiedenen daraus resultierenden Gleichungen wurden hinsichtlich ihrer Eignung zur Auswertung experimenteller Ergebnisse untersucht.
4. Die Methodik der Messungen und deren Auswertung wurde besprochen. Es wird vorgeschlagen, an Stelle der Anfangsgeschwindigkeiten die genaueren allgemeinen Geschwindigkeiten an beliebigen Stellen des Reaktionsablaufs zur Auswertung zu verwenden.
5. Um die Anwendung der allgemeinen Geschwindigkeiten zu ermöglichen und um die in den Messungen enthaltene Information besser ausnützen zu können, wurden zwei neue Methoden der Auswertung entwickelt. Die eine benützt eine erweiterte Form der Dalziel-Gleichung, die neben den beiden Ausgangssubstraten noch das Produktcoenzym enthält (Coenzyminhibitionsmethode). Die andere besteht in der Anwendung der allgemeinen Geschwindigkeitsgleichung. Diese Methode macht es u. a. möglich, die kinetischen Parameter für Vorwärts- und Rückreaktion gleichzeitig aus Messungen nur in der einen Richtung zu bestimmen, wenn das Produktsubstrat als dritte Anfangskomponente mitvariiert wird.
6. Es wurden die Reaktionen der Alkoholdehydrogenase aus Pferdeleber (LADH) und einer e-Oxydoreduktase aus *Mucor javanicus* (MOR) mit Cyclohexanol (sowie 1-D-Cyclohexanol) und Cyclohexanon als Substrate sowie die Reaktion der LADH mit Aethanol und Acetaldehyd untersucht. Dabei erwiesen sich die erwähnten neuen Methoden als anwendbar und leistungsfähig.
7. Der Vergleich der beiden Enzyme zeigte, dass bei der LADH wahrscheinlich ein Einwegmechanismus vorliegt, wobei die Abspaltung des Coenzym am Schluss der Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist, während die Wasserstoffübertragung relativ rasch ist. Die Geschwindigkeit des Uebertragungsschrittes nimmt ab in der Reihenfolge Aethanol, Cyclohexanol, 1-D-Cyclohexanol. Bei der MOR ist die Wasserstoffübertragung zwischen Cyclohexanol und NADP der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Die Assoziations- und Dissoziationsschritte verhalten sich demgegenüber wie schnelle Gleichgewichte. Die Frage, ob dieselben in obligatorischer Reihenfolge oder als Zweiwegmechanismus geschehen, konnte nicht beantwortet werden.