

## Enzymatische Synthese von stereoregulierten einheitlichen Polymeren

Von Beate Pfannemüller<sup>[\*]</sup>

Es wird über Versuche berichtet, Enzyme zur Herstellung von Modellsubstanzen gezielt einzusetzen.

Die enzymatische Synthese liefert streng stereoregulierte Polymere. Die nativen Biopolymeren sind aber in bezug auf ihr Molekulargewicht und ihre Molekulargewichtsverteilung durch die *in vivo* vorliegenden Bedingungen festgelegt, und es besteht keine Möglichkeit, diese beiden Parameter, die für die physikalischen Eigenschaften mitbestimmend sind, willkürlich zu verändern.

Am Beispiel der Synthese von Amylose mit Phosphorylase wird gezeigt, daß es bei Einhaltung bestimmter Bedingungen gelingt, *in vitro* neben der geregelten Struktur auch molekulareinheitliche Produkte beliebiger Kettenlänge enzymatisch zu synthetisieren. Mit Maltotetraose und höheren Oligomeren als Starter ist die Kinetik der phosphorolytischen Amylosesynthese mit der der anionischen Polymerisation vergleichbar: Die Geschwindigkeit von Kettenstart und Kettenwachstum sind gleich, eine Abbruchreaktion kann an den Amyloseendgruppen prinzipiell nicht eintreten; der Polymerisationsgrad läßt sich durch die Zahl der Startermoleküle und den Umsatz regeln. Da die Syntheseprodukte eine Poisson-Verteilung aufweisen, ist zu folgern, daß der Komplex Enzym-wachsende Kette nach jedem Reaktionsschritt dissoziiert (Mehrkettenreaktion). Bei Verwendung von Maltotriose als Starter tritt eine charakteristisch unsymmetrische Molekulargewichtsverteilung auf, da in diesem Fall eine geschwindigkeitsbestimmende Startreaktion vorgeschaltet ist.

Aus der nur begrenzten Spezifität des Enzyms für den Starter ergibt sich die Möglichkeit, die phosphorolytische Synthese auch zur Herstellung von definiert verzweigten Polymeren mit Kamm- und Sternstruktur nutzbar zu machen.

Die vielseitige Verwendbarkeit der gezielt synthetisierten Produkte wird an einigen Beispielen dargelegt:

1. Untersuchung der Wirkungsweise von Exo-, Endo- und Entzweigungsenzymen.
2. Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge auf die Konformation und Löslichkeit der Amylose in Wasser sowie auf die Eigenschaften des Amylose-Jod-Komplexes (ORD- und CD-Untersuchungen).
3. Untersuchung der Überstruktur der mit Jod komplexierten Substanzen im Elektronenmikroskop.

[Makromolekulares Kolloquium, am 28. April 1972 in Darmstadt]  
[VB 339]

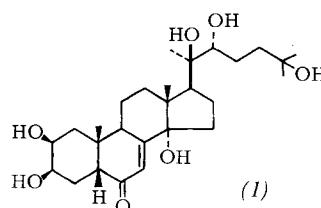
[\*] Dr. B. Pfannemüller  
Institut für makromolekulare Chemie der Universität  
78 Freiburg, Stefan-Meier-Straße 31

## RUNDSCHEAUF

**Arthropoden-Schlüpfhormone aus Pflanzen** behandeln H. Hikino und T. Takemoto. Derartige Phytoecdysone wurden aus Achyranthes- und Cyathula-Arten (*Amaranthaceae, Centrospermae*) isoliert, wo sie wahrscheinlich aus Cholesterin gebildet werden:  $\beta$ -Ecdyson (1), Inokosteron, Epiecdysteron, Rubrosteron, Amarasteron A und B, Capitasteron, Precyasteron, Cyasteron, Epicyasteron, Iso-  
cyasteron, Sengosteron, Poststeron. Gemeinsam sind diesen Verbindungen die  $2\beta,3\beta$ -Dihydroxy-, die  $14\alpha$ -Hydroxy-7-en-6-on- und die 20 (*R*),22(*R*)-Dihydroxy-Gruppierung. Es werden Isolierung, Chemie, Konstitutionsermittlung, Synthese und Stoffwechsel, physiologische Wirkungen der Ecdysterole bei höheren Tieren sowie die physiologischen

**Mit Übergangszuständen als Säuren und Basen** befaßt sich J. L. Kurz. Es kann gezeigt werden, daß der  $pK_a$ -Wert eines sauren aktivierten Komplexes ( $pK_a(+)$ ) aus beobachtbaren Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden kann. Besonders einfache Gesetze ergeben sich bei der  $H^+$ - oder  $OH^-$ -Katalyse. Aus den  $pK_a(+)$ -Werten lassen sich weitreichende Schlüsse qualitativer Art ziehen; ein Konzept zur quantitativen Interpretation der  $pK_a(+)$ -Werte ist vorhanden. Dies wird am Beispiel einer nucleophilen Verdrängungsreaktion, der Hydrolyse von Methylchlorid, illustriert. [Transition States as Acids and Bases. Accounts Chem. Res. 5, 1–9 (1972); 40 Zitate]

[Rd 501 –L]



Aktivitäten bei Arthropoden (besonders bei Insekten) besprochen. [Arthropod Moulting Hormones from Plants, Achyranthes and Cyathula. Naturwissenschaften 59, 91–98 (1972); 55 Zitate]

[Rd 500 –M]

**Die kritischen Konstanten von Elementen und anorganischen Verbindungen** hat J. F. Mathews gesammelt. Dieser Bericht erfaßt den Zeitraum von 1951 bis Dezember 1970; er ist als Fortsetzung älterer Arbeiten konzipiert<sup>[11]</sup>. Der Text enthält Angaben über Meßmethoden sowie über die Darstellung und/oder Reinigung der Substanzen. Die kritischen Konstanten sind in 16 umfangreichen Tabellen zusammengestellt. [The Critical Constants of Inorganic Substances. Chem. Rev. 72, 71–100 (1972); 159 Zitate]

[Rd 511 –L]

[1] K. A. Kobe u. R. E. Lynn, Chem. Rev. 52, 117 (1953); A. P. Kudchaker, G. H. Alani u. B. J. Zwolinski, ibid. 68, 659 (1968).