



Michael Graber (Autor)

Weitreichender Elektronentransfer in biologischen Systemen



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/1387>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil.....	1
1 Einleitung.....	2
1.1 Radikale in der Organischen Chemie.....	2
1.2 Radikalische Cofaktoren.....	2
1.3 Proteine und Radikale.....	3
1.4 Radikale und DNA.....	4
2 Grundlagen des Elektronentransfers.....	6
2.1 Die Marcus-Gleichung.....	6
2.2 Superaustauschmechanismus.....	7
2.3 Hoppingmechanismus.....	9
3 Der Elektronentransfer in der Ribonukleotid Reduktase.....	12
3.1 Eigenschaften der Klasse I Ribonukleotid Reduktase.....	12
3.2 Aufgabenstellung.....	17
3.3 Herstellung von R1 und R2.....	18
3.4 Stopped Flow Experimente.....	18
3.5 Laserflash Photolyse.....	21
3.5.1 Versuchsaufbau.....	21
3.5.2 Gegenüberstellung der verwendeten Käfigverbindungen.....	22
3.5.3 Syntheseübersicht der photolabil geschützten Substraten 10 und 11.....	25
3.5.4 Effizienz der photolytischen Spaltung.....	27
3.5.5 Bioaktivität von freigesetztem CDP.....	29
3.5.6 Ergebnisse der Laserflash Photolysen.....	30
3.6 Interpretation der Ergebnisse und Ausblick.....	31
3.7 Photochemische Generierung von Tyr ₃₅₆	33
3.8 Zusammenfassung: ET durch RNR.....	34
4 Reduktiver Elektronentransfer durch die DNA.....	35
4.1 Aufgabenstellung.....	35
4.2 Injektorsystem: Eigenschaften, Syntheseübersicht.....	36
4.3 Detektorsystem: Eigenschaften, Syntheseübersicht.....	39
4.4 Das Porphyrinradikal-Anion.....	42
4.5 DNA-Sequenzen.....	43
4.6 Laserflashphotolysen des DNA-Doppelstrangs 55.....	45
4.7 Interpretation der Ergebnisse.....	46
4.8 Zusammenfassung und Ausblick.....	47
Experimenteller Teil.....	49

5	Verwendete Apparaturen und Materialien	50
5.1	Apparaturen	50
5.2	Zuordnung der NMR-Signale	52
5.3	Lösungsmittel und Reagenzien	53
6	Synthesen.....	54
6.1	Cumarinylgeschütztes CDP	54
6.2	pHP-geschütztes CDP	58
6.3	T*-Injektor	63
6.4	Porphyrin-Detektor.....	72
7	Biologische Assays und allgemeine Arbeitsvorschriften	80
7.1	Überexpression und Aufreinigung von R1 und R2	80
7.2	Polyacrylamid-Gelelektrophorese von R1 und R2	82
7.3	Aktivitätsmessung von RNR	83
7.4	Messung der Bioaktivität von freigesetztem CDP.....	83
7.5	Stopped Flow Messungen	84
7.6	Laserflashphotolysen.....	84
7.7	DNA-Oligosynthese	85
7.8	HPLC-Reinigung von DNA-Strängen.....	85
7.9	Abspaltung der letzten Trityl-Gruppe eines DNA-Stranges	86
7.10	Maldi-Tof Messungen von DNA-Strängen	86
7.11	Konzentrationsbestimmung von DNA-Lösungen.....	87
7.12	Hybridisierung von DNA-Doppelsträngen.....	87
7.13	Schmelzkurven von Doppelstrang-DNA	88
8	Referenzen	89