

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Energie in biologischen Systemen.....	1
1.2	Energie in chemischen Systemen	7
1.3	Elektroenzymatik.....	10
1.3.1	Elektroenzymatische Regenerationszyklen	10
1.3.2	Elektroenzymatische Reaktionssequenzen	11
2	Aufgabenstellung.....	21
2.1	Zielsetzung	21
3	Elektrochemie unter biokatalytischen Aspekten	23
3.1	Einleitung	23
3.2	Systemuntersuchungen	25
3.2.1	Pufferkapazität und pH-Wert.....	25
3.2.2	Leitfähigkeit.....	27
3.2.3	Stromausbeute	30
3.2.4	Bestimmung der Sauerstoffkonzentration	32
3.2.5	Diffusion und Viskosität.....	34
3.3	Zusammenfassung	39
4	Biokatalyse unter elektrochemischen Aspekten	41
4.1	Einleitung	41
4.1.1	Chloroperoxidase.....	41
4.1.2	Sulfoxide.....	46
4.2	Systemuntersuchungen	53
4.2.1	Enzymstabilität	53
4.2.2	Enzymaktivität.....	55
4.3	Chemische Modifikation der Chloroperoxidase.....	72
4.4	Zusammenfassung	82
5	Elektroenzymatische Reaktionstechnik.....	85
5.1	Einleitung	85
5.1.1	Grundtypen chemischer Reaktoren	86
5.1.2	Limitierung durch Wasserstoffperoxid.....	87
5.1.3	Reaktionstechnische Kenngrößen	88
5.2	Versuche mit der rotierenden Ring-Scheiben-Elektrode (RRDE).....	90
5.3	Reaktoren und Begasung.....	97
5.3.1	2D-Zelle.....	97
5.3.2	3D-Zelle.....	98
5.4	Batch-Umsetzungen.....	103
5.4.1	Batch-Umsetzungen in der 2D-Zelle.....	103
5.4.2	Batch-Umsetzungen mit modifizierter CPO	106
5.4.3	Regulierung der Reaktionsrate	110
5.4.4	Veränderung der <i>tert</i> -Butanol-Konzentration	114

5.4.5	Zusammenfassung der Batch-Reaktionen	115
5.5	Produktion	117
5.5.1	Satzreaktor-Versuch mit optimierter Produktivität	122
5.5.2	Fed-Batch-Elektrolyse zur Sulfoxid-Produktion	123
5.5.3	Aufarbeitung	127
5.5.4	Isoliertes Produkt	129
5.6	Zusammenfassung	130
6	Diskussion und Ausblick	131
6.1	Einfluss des Oxidationsmittels	131
6.2	Elektrochemische H ₂ O ₂ -Dosierung	134
6.3	Verfahrensoptimierung	137
6.4	Verknüpfung	141
7	Zusammenfassung	143
8	Material und Methoden	145
8.1	Geräte	145
8.2	Chemikalien	146
8.3	Analytik	147
8.3.1	UV-Analytik	147
8.3.2	GC-Analytik	150
8.3.3	elektrochemische Analytik	151
8.3.4	Proteinanalytik	151
8.4	Messungen in der 3D-Zelle	152
8.4.1	Messung der Stromausbeute	152
8.4.2	Batch-Reaktionen	152
8.4.3	Verwendung der chemisch modifizierten CPO	153
8.4.4	Fed-Batch	153
8.5	Messungen in der 2D-Zelle	154
8.6	Produktaufarbeitung	154
8.7	Enzymmodifikation	155
8.7.1	CPO-Modifikationsreaktion	155
8.7.2	Bestimmung der freien Aminogruppen	155
8.7.3	Änderung der Hydrophobizität	155
8.7.4	Bestimmung der Temperaturstabilität	155
8.7.5	Einfluss des organischen Mediums auf die Enzymaktivität	155
8.8	Enzymkinetik	156
8.8.1	Peroxidase-Kinetik	156
8.8.2	Halogenase-Kinetik	156
8.9	Chemische Sulfoxidation	157
9	Anhang	158
9.1	Scientist-Modelle	158
9.1.1	Nicht-Lineare Regression für die Enzymkinetik	158
9.1.2	Simulation der Batch-Reaktionen	159

9.2	Eine kleine Einführung in die RRDE	160
9.2.1	Stofftransport an Elektrodenoberflächen.....	160
9.2.2	Die rotierende Elektrode.....	161
9.2.3	Strom-Spannungs-Kurven	163
9.2.4	Das Übertragungsverhältnis	166
9.2.5	Kinetische Untersuchungen mit der RRDE.....	166
9.3	Literaturverzeichnis	169