

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Stand des Wissens . . . . .	1
1.2	Problemstellung . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>4</b>
2.1	Chiralität und Enantioselektivität . . . . .	4
2.2	Gewinnung enantiomerenreiner Epoxide . . . . .	5
2.2.1	Kinetische Racematspaltung mit Epoxidhydrolasen . . . . .	6
2.2.2	Mikrobiologische Epoxidhydrolasen . . . . .	8
2.2.3	Substrate filamentöser Pilz-Epoxidhydrolasen katalysierter Reaktionen . . . . .	9
2.3	Chirale Analytik . . . . .	11
2.3.1	Polarographie . . . . .	12
2.3.2	Kernresonanzspektroskopie in der Stereoisomerenanalytik . . . . .	12
2.3.3	Chromatographie an chiralen Phasen . . . . .	13
2.4	Immobilisierung von Biokatalysatoren . . . . .	13
2.4.1	Allgemeine Übersicht . . . . .	13
2.4.2	Verkapselung von Biokatalysatoren . . . . .	15
2.5	<i>Beauveria bassiana</i> und <i>Aspergillus niger</i> in der organischen Synthese . . . . .	17
2.6	Modellierungsbeispiele in der Biokatalyse . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>20</b>
3.1	Analytik . . . . .	20

3.1.1	Bestimmung der Styrolepoxid-Stereoisomeren . . . . .	20
3.1.2	Bestimmung der 1,2-Phenylethandiol-Stereoisomeren . . . . .	20
3.1.3	Messung der Phenylacetaldehydkonzentration . . . . .	21
3.1.4	Messung des gesamten organischen Kohlenstoffgehaltes in Lösun- gen . . . . .	21
3.1.5	Strukturbeweis der Produkte mittels NMR-Spektroskopie . .	21
3.1.6	Messung der Kohlenwasserstoffkonzentration in der Gasphase	22
3.1.7	Messung der Biotrockenmasse . . . . .	23
3.2	Biokatalyse . . . . .	23
3.2.1	Pilzkulturen . . . . .	23
3.2.2	Biomassenanzucht . . . . .	23
3.2.3	Messung der Wachstumskurven . . . . .	23
3.2.4	Biohydrolyse mit freiem Pilz . . . . .	24
3.2.5	Biohydrolyse mit gefriergetrocknetem Pilz . . . . .	25
3.2.6	Biohydrolyse in organischen Lösemitteln . . . . .	26
3.2.7	Bestimmung der Autohydrolyse- und Folgereaktion . . . . .	26
3.3	Immobilisierung . . . . .	27
3.3.1	Verkapselung der Biokatalysatoren in eine Polyvinylalkohol- matrix . . . . .	27
3.3.2	Biohydrolyse mit Immobilisaten . . . . .	27
3.3.3	Bestimmung des Diffusionsmechanismus . . . . .	27
3.3.4	Bestimmung der Diffusionskoeffizienten . . . . .	28
3.4	Aufschluss der Pilzzellen . . . . .	29
3.4.1	Aufschluss durch Gefriertrocknung . . . . .	29

3.4.2	Aufschluss mit dem Zellaufschlussgerät . . . . .	29
3.4.3	Aufschluss mit Ultraschall . . . . .	29
3.4.4	Aufschluss mit dem Ultraturrax . . . . .	30
3.4.5	Aufschluss mit gekühlten Lösemitteln . . . . .	30
3.4.6	Kombination der Aufschlussverfahren . . . . .	30
3.4.7	Anreicherung der Enzymfraktion . . . . .	30
3.4.8	Bestimmung der Substratbreite . . . . .	30
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>32</b>
4.1	Anzucht der Mikroorganismen . . . . .	32
4.1.1	Wachstumskurve <i>Aspergillus niger</i> . . . . .	32
4.1.2	Wachstumskurve <i>Beauveria bassiana</i> . . . . .	34
4.1.3	Optimierung der Wachstumstemperatur . . . . .	36
4.1.4	Zusammensetzung des Nährmediums . . . . .	36
4.2	Analytik . . . . .	39
4.2.1	Extraktion der Analyten . . . . .	39
4.2.2	Enantiomerentrennung der Epoxide . . . . .	39
4.2.3	Enantiomerentrennung der Diole mittels chiraler Hochleistungs- flüssigkeitschromatographie . . . . .	40
4.3	Reaktionssystem . . . . .	41
4.4	Reaktionsverlauf im Detail . . . . .	41
4.4.1	Autohydrolyse . . . . .	45
4.4.2	Folgereaktion . . . . .	45
4.4.3	Racemasen . . . . .	47

5.3	Batch-Reaktionsansatz unter Berücksichtigung der Immobilisatgeometrie . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>82</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>85</b>
	<b>Notation</b>	<b>85</b>
7.1	Bestimmung des Diffusionskoeffizienten in PVA-Membranen . . . . .	87
7.2	Anpassungsroutinen . . . . .	90
7.2.1	Biohydrolyse mit Pilzsuspension . . . . .	90
7.2.2	Eindimensionale Diffusion . . . . .	90
7.2.3	Biohydrolyse mit Immobilisaten . . . . .	93
	<b>Literatur</b>	<b>99</b>
	<b>Dank</b>	<b>106</b>
	<b>Abstract</b>	<b>107</b>