

ischer Chemie

broich, Marburg
Marburg
schweig

mie sollen in Form einzel-
d weiterführende Themen
mfassen. Sie streben nicht
iner umfangreichen Mono-
Studenten der Chemie –
ben stehenden Chemikern
n rascher Entwicklung be-
nführen. Die Bücher sind
ung, aber auch – da sie
n beruhen – anstelle von
gestrebt, im Laufe der Zeit
rtigen Lernbüchern vorzu-
ch an Studenten anderer
r exemplarischen Darstel-



Biopolymere

Struktur und Eigenschaften

Von Prof. Dr. rer. nat. Gotthold Ebert
Universität Marburg

Mit zahlreichen Abbildungen



B.G. Teubner Stuttgart 1993

E 1 2 / 127



Prof. Dr. rer. nat. Gotthold Ebert

96/280

Geboren in Chemnitz (Sachsen). Studium der Chemie an der Universität Leipzig, 1959 Promotion am Physikalischen Institut bei Prof. Dr. A. Lösche über das dielektrische Verhalten adsorbierter Wassermoleküle an γ - Al_2O_3 , von 1960 bis 1963 Chemiker bei den Farbwerken Hoechst A.G., 1968 Habilitation an der naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg über die Superkontraktion von Keratinfasern, 1971 Professor für Chemie und Physik der Polymeren, 1976 und 1989 Gastprofessor am Polymer Department der Universität von Hokkaido in Sapporo (Japan), 1976/77 Gastprofessor am Tokyo Institute for Science and Technology, 1983 Award der Japan Society for the Promotion of Science, Gastprofessor am Institute of Industrial Science der Universität Tokyo 1983/1984, Gastprofessor an der Science University of Tokyo 1990.

Das Umschlagbild symbolisiert die Stabilisierung der rechtsgängigen α -Helix eines basischen Polypeptids wie z.B. Poly-(L-lysin) durch eine linksgängige suprahelicale Anordnung von spezifisch gebundenen Anionen.

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Ebert, Gotthold:

Biopolymere : Struktur und Eigenschaften / von Gotthold Ebert

Stuttgart : Teubner, 1993

(Teubner Studienbücher : Chemie)

ISBN 3-519-03516-2

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© B. G. Teubner Stuttgart 1992

Printed in Germany

Gesamtherstellung: Druckhaus Beltz, Hemsbach/Bergstraße

Umschlagentwurf: P.P.K.S – Konzepte, T. Koch, Ostfildern/Stuttgart

Inhalt

1.	Einleitung - Was sind Biopolymere?	1
2.	Polynucleotide (Nucleinsäuren)	4
2.1	Basenzusammensetzung der Polynucleotide	6
2.1.1	Chargaffsche Regel	8
2.2	Konformation der DNA im aggregierten Zustand ...	11
2.2.1	Die Polynucleotid-Doppelhelix	11
2.2.2	Die Doppelhelix-Familien	12
2.2.3	Die Doppelhelix-Furchung	14
2.2.4	Zuckerwellung	16
2.2.5	Orientierungs-Parameter von Basen und Pentosen .	18
2.2.6	Struktur-Parameter der verschiedenen DNA-Doppelhelix-Familien	21
2.2.7	Die DNA-Z-Doppel-Helix	24
2.2.8	Weitere Ergebnisse von Röntgen-Untersuchungen an Einkristallen von Oligonucleotiden	27
2.2.9	Die Hydratation der DNA-Doppelhelix	29
2.2.9.1	Unterschiedliche Hydratationszustände von A-, B-, C- und Z-DNA	32
2.2.10	Die Stabilisierung der Doppelhelix	36
2.3	Physikalisch-chemische Eigenschaften der DNA und ihre Konformation in Lösung	37
2.3.1	Untersuchung mittels UV-Absorption	37
2.3.2	Hypo bzw. Hyperchromie und Stapeleffekt	39
2.3.3	Stapeleffekt und zwischenmolekulare Wechselwirkungen	40
2.3.4	Optische Aktivität der DNA	41
2.3.5	Konformation und Konformations-Umwandlung der DNA in Lösung	41
2.3.5.1	Thermisch induzierte Konformations-Umwandlungen	42
2.3.5.2	pH-induzierte Konformations-Umwandlungen	43
2.3.5.3	Einfluß von Elektrolyten auf die DNA-Konformation in Lösung	46
2.3.5.4	Konformations-Umwandlungen bei hohen Salzkonzentrationen und bei Zugabe von organischen Lösungsmitteln	48
2.3.5.5	Intercalation von kondensierten aromatischen Ringsystemen und DNA-Konformation	49
2.3.5.6	Reversibilität der DNA-Doppelhelix-Knäuelumwandlung	51

... sind Biopolymere?	1
(Nucleinsäuren)	4
...setzung der Polynucleotide	6
...egel	8
...er DNA im aggregierten Zustand ...	11
...id-Doppelhelix	11
...k-Familien	12
...k-Furchung	14
.....	16
...Parameter von Basen und Pentosen .	18
...eter der verschiedenen DNA-	
...amilien	21
...el-Helix	24
...isse von Röntgen-Untersuchungen	
...en von Oligonucleotiden	27
...n der DNA-Doppelhelix	29
...ne Hydratationszustände von A-,	
...NA	32
...rung der Doppelhelix	36
...hemische Eigenschaften der DNA	
...rmation in Lösung	37
...mittels UV-Absorption	37
...rchromie und Stapeleffekt	39
...nd zwischenmolekulare Wechsel-	
.....	40
...rität der DNA	41
...nd Konformations-Umwandlung der	
.....	41
...zierte Konformations-Umwandlungen	42
...Konformations-Umwandlungen	43
...elektrolyten auf die DNA-Konforma-	
.....	46
...Umwandlungen bei hohen Salz-	
...n und bei Zugabe von organischen	
.....	48
...von kondensierten aromatischen	
...nd DNA-Konformation	49
...der DNA-Doppelhelix-Knäuelum-	
.....	51

2.4	Konformation und Funktion der Ribonuclein-	53
	säuren (RNA)	53
2.4.1	Die t-RNA	53
2.4.2	Die ribosomalen (r)-RNA	59
2.4.3	Struktur und Funktion von Viroiden	60
2.4.4	Virale RNA	62
2.4.5	Konformationsumwandlungen von RNA	63
2.4.6	Konformation und Konformationsumwandlungen von	
	synthetischen RNA	66
2.4.6.1	Die Z-RNA	72
2.5	Die Proteinbiosynthese (PBS)	72
2.5.1	Die Transkription	73
2.5.1	Unterschiede der Transkription bei Pro- und	
	Eukaryonten	73
2.5.2	Die Translation bei der Proteinbiosynthese	80
2.5.3	Die Regulation der Gen-Expression	86
2.5.3.1	Regulator-Gene, Struktur-Gene und Repressoren ..	87
2.5.3.2	Das Operon-Modell	88
2.5.4	Der genetische Code	90
2.5.4.1	Die Zuordnung der Codons	91
2.5.4.2	Universalität des genetischen Codes	95
3	Polypeptide und Proteine	96
3.1	Konformation von Polypeptiden und Proteinen	99
3.1.1	Sterische Grundlagen der Konformation von	
	Polypeptiden und Proteinen	100
3.1.1.1	Die Pauling-Corey'sche Peptideinheit	100
3.1.1.2	Die Rotationswinkel ϕ , ψ und ω	102
3.1.1.3	Erlaubte, partiell erlaubte und verbotene	
	Rotationswinkel	104
3.1.1.4	Einfluß der Seitenketten auf die Konformation .	104
3.1.2	Helicale Konformationen	107
3.1.2.1	Die α -Helix	107
3.1.2.2	Die β -Faltblattstruktur	110
3.1.2.3	Polyglycin-II und Polyprolin-Helices	113
3.1.2.4	Die ω -Helix	115
3.1.2.5	Die 3_{10} -Helix	118
3.1.2.6	Die π - oder β -Helices	119
3.1.3	Nichtperiodische Konformationen	120
3.1.3.1	Die β -turn-Konformationen	120
3.1.3.2	Der γ -turn	123
3.1.4	Supersekundärstrukturen und Domänen	124
3.1.5	Das Ramachandran-Diagramm	124

3.1.6	Arten zwischenmolekularer Wechselwirkungen	129
3.1.6.1	Polkräfte	129
3.1.6.2	Dispersionkräfte	131
3.1.6.3	Wasserstoffbrückenbindungen (HBB)	133
3.1.6.4	Die Struktur des flüssigen Wassers	135
3.1.6.5	Die hydrophoben Wechselwirkungen	142
3.1.6.6	Beeinflussung hydrophober Wechselwirkungen durch niedermolekulare Substanzen	153
3.1.7	Konformationsanalyse von Polypeptiden und Proteinen	156
3.1.8	Proteinkonformation und Krebs	158
3.2	Nucleoproteine	159
3.2.1	Histone	159
3.2.1.1	Primärstruktur der Histone	161
3.2.1.2	Konformation und Überstruktur der Histone	162
3.2.2	Protamine	167
3.2.2.1	Primärstruktur der Knochenfisch-Protamine	167
3.2.2.2	Konformation der Knochenfisch-Protamine	168
3.2.3	Säugetier-Protamine	169
3.2.3.1	Primärstruktur und Konformation der Säugetier- Protamine	170
3.3	Keratine	173
3.3.1	Chemie der Keratinfasern	178
3.3.2	Primärstruktur, Konformation und Überstruktur von α -Keratinen	182
3.3.3	Mechanische Eigenschaften von Keratinfasern ...	189
3.3.4	α - β -Umwandlung von Faserkeratinen	194
3.3.5	Die Glastemperatur T_g von Wolle	196
3.3.6	Physiologische Eigenschaften von Textilien aus Keratinfasern	197
3.4	Die β -Keratine	200
3.4.1	Überstruktur und Eigenschaften von β -Keratinen	202
3.4.2	Chemie der β -Keratine aus Vogelfedern	205
3.4.3	Primärstruktur und Konformation einiger Feder- und Hautschuppen- β -Keratine	208
3.5	Seiden - extrakorporale biogene Werkstoffe	211
3.5.1	Klassifizierung der Seiden	214
3.5.2	Zur Geschichte der Seiden-Nutzung	214
3.5.3	Lebensweise des Maulbeer-Seidenspinners Bombyx mori	216
3.5.4	Wildseiden	220
3.5.5	Chemische Zusammensetzung und Primärstruktur der Seidenfibroine	221

molekularer Wechselwirkungen.... 129
 129
 te..... 131
 ckenbindungen (HBB)..... 133
 es flüssigen Wassers..... 135
 n Wechselwirkungen..... 142
 hydrophober Wechselwirkungen
 lekulare Substanzen..... 153
 nalyse von Polypeptiden und
 156
 ation und Krebs..... 158
 159
 159
 der Histone..... 161
 nd Überstruktur der Histone..... 162
 167
 der Knochenfisch-Protamine..... 167
 er Knochenfisch-Protamine..... 168
 amine..... 169
 und Konformation der Säugetier-
 170
 173
 atinfasern..... 178
 , Konformation und Überstruktur
 n..... 182
 genschaften von Keratinfasern... 189
 g von Faserkeratinen..... 194
 atur T_c von Wolle..... 196
 Eigenschaften von Textilien
 ern..... 197
 200
 nd Eigenschaften von β -Keratinen 202
 eratine aus Vogelfedern..... 205
 und Konformation einiger Feder-
 en- β -Keratine..... 208
 korporale biogene Werkstoffe.... 211
 g der Seiden..... 214
 der Seiden-Nutzung..... 214
 s Maulbeer-Seidenspinners Bombyx
 216
 220
 mmensetzung und Primärstruktur
 oine..... 221

3.5.6 Primärstruktur von Sericin..... 224
 3.5.7 Konformation und Überstruktur von Bombyx mori
 Fibroin..... 225
 3.5.8 Primärstruktur und mechanische Eigenschaften
 von Seidenfibroin..... 228
 3.5.9 Spinnenseiden..... 229
 3.5.10 Muschelseiden..... 231
 3.6 Kollagen..... 233
 3.6.1 Vorkommen und Bedeutung von Kollagen..... 233
 3.6.2 Primärstruktur von Kollagenen..... 234
 3.6.3 Konformation fibrillenbildender Kollagene..... 236
 3.6.4 Biosynthese von Kollagen..... 238
 3.6.5 Gestalt der Tropokollagen-Moleküle in Lösung.. 242
 3.6.6 Thermische Stabilität der Konformation von
 Tropokollagen..... 243
 3.6.7 Denaturierung von unlöslichem Kollagen..... 245
 3.6.8 Rekonstitution und Morphologie von Kollagen-
 fibrillen..... 246
 3.6.9 Übersicht über die bisher bekannten Kollagen-
 typen..... 252
 3.6.9.1 Fibrillenbildende Kollagene..... 252
 3.6.9.2 Kollagene, die keine Fibrillen bilden..... 252
 3.6.9.3 Die Kollagene der Basalmembranen..... 253
 3.6.10 Kollagene von Invertebraten (Wirbellosen)..... 258
 3.7 Elastin..... 259
 3.7.1 Vorkommen und Eigenschaften von Elastin..... 259
 3.7.2 Primärstruktur von Elastin..... 261
 3.7.3 Gummielastischer- und Glaszustand von Elastin. 265
 3.8 Kontraktile Proteinsysteme..... 266
 3.8.1 Mikrotubuli, Cilien, Geißeln..... 266
 3.8.2 Muskelproteine..... 270
 3.8.2.1 Das Myosinmolekül..... 273
 3.8.2.2 Primärstruktur des Myosins..... 274
 3.8.2.3 Konformation und Überstruktur von Myosin..... 276
 3.8.2.4 Die Proteine der dünnen Filamente (Actin,
 Troponin, Tropomyosin)..... 278
 3.8.3 Die Muskelkontraktion..... 283
 3.8.3.1 Kontraktion der quergestreiften Muskulatur und
 Konformation der Muskelproteine..... 283
 3.8.3.2 Untersuchungen an Modellsystemen..... 285
 3.9 Fibrinogen und Fibrin..... 286
 3.9.1 Primärstruktur des Fibrinogens..... 286
 3.9.2 Konformation und Morphologie des Fibrinogens.. 290

3.9.3	Die Polymerisation des Fibrinogens zum Fibrin .	290
3.9.4	Der Abbau von Fibrin	293
3.10	Theoretische Grundlagen kooperativer Konforma- tionsumwandlungen	296
3.10.1	Helix-Knäuel-Umwandlungen	297
3.10.2	Helix-Helix-Umwandlungen	304
3.10.3	Doppelhelix-Knäuel-Umwandlung von Nuclein- säuren	308
3.11	Poly-(α -aminosäuren)	310
3.11.1	Darstellung von Poly-(α -aminosäuren)	310
3.11.2	Poly-(L-alanin)	315
3.11.3	Poly-(γ -methyl-L-glutamat)	316
3.11.4	Poly-(L-leucin)	317
3.11.5	Poly-(L-glutaminsäure)	321
3.11.6	Poly-(L-lysin)	324
3.11.7	Poly-(L-arginin)	325
3.11.8	Copolymere Poly-(α -aminosäuren)	326
4	Polysaccharide	330
4.1	Cellulose	330
4.1.1	Primärstruktur der Cellulose	332
4.1.2	Konformation und Überstruktur der Cellulose ...	333
4.1.3	Cellulosegewinnung	345
4.1.4	Fasern aus regenerierter Cellulose	346
4.2	Hemicellulosen, Pektine, Algen-, und mikro- bielle-Polysaccharide	354
4.2.1	Hemicellulosen	354
4.2.1.1	Mannane	354
4.2.1.2	Xylane	355
4.2.2	Pektine	357
4.2.3	Polysaccharide aus Algen und Seetangen	359
4.2.3.1	Alginsäuren	359
4.2.3.2	Alginsäureester	362
4.2.4	Alternierende [A(1,3)-B(1,4)] _n Polysaccharide mariner pflanzlicher Lebewesen	362
4.2.4.1	Agar-Agar	363
4.2.4.2	Carrageenan	364
4.2.5	Mikrobielle Polysaccharide	367
4.2.5.1	Gellan	368
4.2.5.2	Schizophyllan	369
4.2.5.3	Emulsan	370
4.2.5.4	Xanthan	371
4.2.5.5	Acetan	373

tion des Fibrinogens zum Fibrin . 290	4.2.5.6	Welan	374
Fibrin 293	4.2.5.7	Pullulan	374
Grundlagen kooperativer Konforma-	4.3	Aminoglucane	375
gen 296	4.3.1	Mucopolysaccharide	375
Umwandlungen 297	4.3.1.1	Die Hyaluronsäure	376
Umwandlungen 304	4.3.1.2	Die Chondroitinsulfate	379
Äußer-Umwandlung von Nuclein-	4.3.1.3	Dermatansulfat	381
. 308	4.3.1.4	Keratansulfat	381
. 310	4.3.1.5	Heparansulfat und Heparin	382
. 310	4.3.1.6	Modell-Untersuchungen der Wechselwirkungen von	
. 315		Mucopolysacchariden (Glycosaminoglycanen) (Mp)	
. 316		mit Polypeptiden (Pp)	386
. 317	4.3.2	Chitin	390
. 321	4.3.2.1	Chemische Eigenschaften des Chitins	391
. 324	4.3.2.2	Konformation, Überstruktur und physikalische	
. 325		Eigenschaften von Chitin	393
. 326	4.3.2.3	Anwendungsmöglichkeiten von Chitin für bio-	
. 330		medizinische Zwecke	397
. 330	4.3.2.4	Herstellung und Eigenschaften von Chitinfasern	
. 332		und -folien	398
. 333	4.3.3	Mureine	402
. 345	4.4	Speicherpolysaccharide	404
. 346	4.4.1	Stärke	404
. 354	4.4.1.1	Primärstruktur von Amylose und Amylopektin	405
. 354	4.4.1.2	Cyclodextrine	407
. 355	4.4.1.3	Konformation und Kristallstruktur der nativen	
. 357		Stärkepolysaccharide	408
. 359	4.4.1.4	Konformation und Kristallstruktur der V-Amy-	
. 359		losen	414
. 362	4.4.2	Galactomannane	419
. 362	4.4.2.1	Chemische Struktur der Galactomannane	419
. 363	4.4.2.2	Eigenschaften der Galactomannane	421
. 364	4.4.2.3	Derivate der Galactomannane	421
. 367	4.4.3	Glykogen	423
. 368	4.4.4	Dextrane	424
. 369	4.4.5	Fructane	424
. 370	4.4.5.1	Primärstruktur der Fructane	425
. 371	4.4.5.2	Konformation von Fructanen	427
. 373			
	5	Biogene Polyester mikrobieller Herkunft	428
	5.1	Poly-(β -hydroxybutyrat) (PHB)	429
	5.2	Copolymere von 3-Hydroxybutyrat und 3-Hydroxy	
		valerat	430

5.3	Poly-(3-hydroxybutyrat-co-4-hydroxybutyrat) P(3HB-co-4HB)	431
5.4	Poly- β -hydroxyalkanoate mit Alkanseitenketten von vier bis acht C-Atomen	432
5.5	C8-ungesättigte und verzweigte biogene Poly- ester	433
6	Netzwerke bildende Biopolymere: Lignin, Poly- isoprene, Japanlack	434
6.1	Lignin	434
6.1.1	Gewinnung von "Nativem Lignin"	434
6.1.2	Die chemische Struktur des Lignins	435
6.1.2.1	Biogenese des Lignins	436
6.1.2.3	Strukturaufklärung des Lignins durch chemischen Abbau	437
6.1.5	Abbau des Lignins	442
6.1.6	Die technische Bedeutung des Lignins	443
6.2	Polyisoprene : Kautschuk, Guttapercha, Balata	446
6.2.1	Das Vorkommen von Kautschuk	446
6.2.2	Die Gewinnung von Kautschuk-Latex	448
6.2.3	Die Zusammensetzung des Kautschuk-Latex	449
6.2.4	Aufarbeitung des Latex	449
6.2.4.1	Konzentrieren des Latex	449
6.2.4.2	Herstellung von festem Kautschuk aus Latex	451
6.2.5	Die Kautschuk-Biosynthese	453
6.2.6	Zusammensetzung und chemische Eigenschaften von Kautschuk	455
6.2.7	Die Kautschuk-Vulkanisation	457
6.2.8	Die Anwendung von Naturkautschuk	458
6.3	Japanlack (Urushi)	459
6.3.1	Vorkommen und Gewinnung des Ausgangsmaterials ..	460
6.3.2	Zusammensetzung des Saftes von Rhus vernici- fera etc.	461
6.3.3	Die oxidative Vernetzung des Urushiols bei der Lackhärtung	463
6.3.4	Herstellung von Japanlack	465
6.3.5	Mechanische Eigenschaften von Japanlack-Filmen	467
7	Literaturverzeichnis	470
8	Sachverzeichnis	526