

# Biopolymere

## Struktur und Eigenschaften

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

Mit zahlreichen Abbildungen

Fachbereich Materialwissenschaft  
der Techn. Hochschule Darmstadt

Inv.-Nr.: 978



B.G. Teubner Stuttgart 1993

# 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

2.4	Konformation und Funktion der Ribonuclein- 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
<b>3</b>	<b>Polypeptide und Proteine .....</b>	<b>96</b>
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 $\phi$ , $\psi$ und $\omega$ .....	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 $\alpha$ -Helix .....	107
3.1.2.2	Die $\beta$ -Faltblattstruktur .....	110
3.1.2.3	Polyglycin-II und Polyprolin-Helices .....	113
3.1.2.4	Die $\omega$ -Helix .....	115
3.1.2.5	Die $3_{10}$ -Helix .....	118
3.1.2.6	Die $\pi$ - oder $\beta$ -Helices .....	119
3.1.3	Nichtperiodische Konformationen .....	120
3.1.3.1	Die $\beta$ -turn-Konformationen .....	120
3.1.3.2	Der $\gamma$ -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 $\alpha$ -Keratinen.....	182
3.3.3	Mechanische Eigenschaften von Keratinfasern...	189
3.3.4	$\alpha$ - $\beta$ -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 $\beta$ -Keratine.....	200
3.4.1	Überstruktur und Eigenschaften von $\beta$ -Keratinen	202
3.4.2	Chemie der $\beta$ -Keratine aus Vogelfedern.....	205
3.4.3	Primärstruktur und Konformation einiger Feder- und Hautschuppen- $\beta$ -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 <i>Bombyx mori</i> .....	216
3.5.4	Wildseiden.....	220
3.5.5	Chemische Zusammensetzung und Primärstruktur der Seidenfibroine.....	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 Konformationsumwandlungen.....	296
3.10.1	Helix-Knäuel-Umwandlungen.....	297
3.10.2	Helix-Helix-Umwandlungen.....	304
3.10.3	Doppelhelix-Knäuel-Umwandlung von Nucleinsäuren.....	308
3.11	Poly-( $\alpha$ -aminosäuren).....	310
3.11.1	Darstellung von Poly-( $\alpha$ -aminosäuren).....	310
3.11.2	Poly-(L-alanin).....	315
3.11.3	Poly-( $\gamma$ -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-( $\alpha$ -aminosäuren).....	326
<b>4</b>	<b>Polysaccharide.....</b>	<b>330</b>
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 mikrobielle-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)] <sub>n</sub> 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

4.2.5.6	Welan .....	374
4.2.5.7	Pullulan .....	374
4.3	Aminoglucane .....	375
4.3.1	Mucopolysaccharide .....	375
4.3.1.1	Die Hyaluronsäure .....	376
4.3.1.2	Die Chondroitinsulfate .....	379
4.3.1.3	Dermatansulfat .....	381
4.3.1.4	Keratansulfat .....	381
4.3.1.5	Heparansulfat und Heparin .....	382
4.3.1.6	Modell-Untersuchungen der Wechselwirkungen von Mucopolysacchariden (Glycosaminoglycanen) (Mp) mit Polypeptiden (Pp) .....	386
4.3.2	Chitin .....	390
4.3.2.1	Chemische Eigenschaften des Chitins .....	391
4.3.2.2	Konformation, Überstruktur und physikalische Eigenschaften von Chitin .....	393
4.3.2.3	Anwendungsmöglichkeiten von Chitin für bio- medizinische Zwecke .....	397
4.3.2.4	Herstellung und Eigenschaften von Chitinfasern und -folien .....	398
4.3.3	Mureine .....	402
4.4	Speicherpolysaccharide .....	404
4.4.1	Stärke .....	404
4.4.1.1	Primärstruktur von Amylose und Amylopektin ...	405
4.4.1.2	Cyclodextrine .....	407
4.4.1.3	Konformation und Kristallstruktur der nativen Stärkepolysaccharide .....	408
4.4.1.4	Konformation und Kristallstruktur der V-Amy- losen .....	414
4.4.2	Galactomannane .....	419
4.4.2.1	Chemische Struktur der Galactomannane .....	419
4.4.2.2	Eigenschaften der Galactomannane .....	421
4.4.2.3	Derivate der Galactomannane .....	421
4.4.3	Glykogen .....	423
4.4.4	Dextrane .....	424
4.4.5	Fructane .....	424
4.4.5.1	Primärstruktur der Fructane .....	425
4.4.5.2	Konformation von Fructanen .....	427
<b>5</b>	<b>Biogene Polyester mikrobieller Herkunft .....</b>	<b>428</b>
5.1	Poly-( $\beta$ -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- $\beta$ -hydroxyalkanoate mit Alkanseitenketten von vier bis acht C-Atomen .....	432
5.5	C8-ungesättigte und verzweigte biogene Poly- ester .....	433
<b>6</b>	<b>Netzwerke bildende Biopolymere: Lignin, Poly- isoprene, Japanlack .....</b>	<b>434</b>
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
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>470</b>
<b>8</b>	<b>Sachverzeichnis .....</b>	<b>526</b>