

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 Ribonucleinsäuren (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 <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-(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 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)] _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

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
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