

**Uni-Taschenbücher 673**

# UTB

Eine Arbeitsgemeinschaft der Verlage

Birkhäuser Verlag Basel und Stuttgart

Wilhelm Fink Verlag München

Gustav Fischer Verlag Stuttgart

Francke Verlag München

Paul Haupt Verlag Bern und Stuttgart

Dr. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg

Leske Verlag + Budrich GmbH Opladen

J. C. B. Mohr (Paul Siebeck) Tübingen

C. F. Müller Juristischer Verlag.- R. v. Decker's Verlag Heidelberg

Quelle & Meyer Heidelberg

Ernst Reinhardt Verlag München und Basel

K. G. Saur München · New York · London · Paris

F. K. Schattauer Verlag Stuttgart · New York

Ferdinand Schöningh Verlag Paderborn

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

Eugen Ulmer Verlag Stuttgart

Vandenhoeck & Ruprecht in Göttingen und Zürich

Gotthold Ebert

# Biopolymere

Unter Mitarbeit von Christa Ebert

Mit einem Geleitwort  
von Prof. Dr. Dr. h. c. mult. H. Zahn

Mit 173 Abbildungen und 35 Tabellen

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

**Gotthold Ebert**, geboren in Chemnitz, studierte in Leipzig Chemie, promovierte dort 1959 am Physikalischen Institut mit einer Arbeit über das dielektrische Verhalten von sorbiertem Wasser bei *A. Lösche*. Es folgten ca. 3 Jahre Industrietätigkeit bei den Farbwerken Hoechst A. G. 1963 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Polymere der Philipps-Universität in Marburg bei *F. H. Müller*; Arbeiten über sorbiertes Wasser sowie differentialkalorimetrische Untersuchungen der Superkontraktion von Keratinfasern. 1968 Habilitation, seit 1971 Professor, 1976/77 Forschungsaufenthalt in Japan. Hauptarbeitsgebiete: Wasserstruktur, Ordnungs-Unordnungs-Übergänge in Keratinfasern, chemische Modifizierung von -SH und -NH<sub>2</sub>-Seitenketten von Proteinen und Poly- $\alpha$ -aminosäuren, Beeinflussung der Konformation von Poly- $\alpha$ -aminosäuren durch Seitenkettenwechselwirkungen, Dehnungskalorimetrie von Folien und Fasern aus Poly- $\alpha$ -aminosäuren.

**Christa Ebert** studierte in Frankfurt Chemie (*Th. Wieland, P. Royen*) und promovierte 1971 in Marburg mit einer Arbeit über fibrilläre Proteine auf dem Gebiet der Biopolymeren. Nach der Promotion war sie noch weitere vier Jahre am Institut für Polymere in Marburg tätig. Hauptarbeitsgebiete: Einfluß von chemischen Modifizierungen an biologischen Makromolekülen auf deren Struktur sowie Darstellung und Strukturaufklärung von Modellschubstanzen für fibrilläre und globuläre Proteine. Seit Ende 1975 ist sie Leiterin eines wissenschaftlichen Labors an der Frauenklinik der Universität Münster/Westf. und mit Arbeiten im Rahmen der Physiologie der Blutgerinnung beschäftigt.

CIP-Kurztitelaufnahme der Deutschen Bibliothek

**Ebert, Gotthold:**

Biopolymere / Gotthold Ebert.

Unter Mitarb. von Christa Ebert.

Mit e. Geleitw. von H. Zahn. —

Darmstadt: Steinkopff, 1980.

(Uni-Taschbücher; 673)

ISBN 978-3-7985-0476-9

ISBN 978-3-642-53775-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-53775-2

© 1980 Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Ursprünglich erschienen bei Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1980

Alle Rechte vorbehalten. Jede Art der Vervielfältigung ohne Genehmigung des Verlages ist unzulässig.

Einbandgestaltung: Alfred Krugmann, Stuttgart

Gebunden bei der Großbuchbinderei Sigloch, Leonberg

## Geleitwort

Daß der Bestand unserer Zivilisation auf der Weitergabe genetischer Information in Form eines Biopolymeren (der Desoxyribonucleinsäure) beruht, ist vielfach nicht jedermann bewußt. Daß biopolymere Naturstoffe wie Cellulose und Wolle jedoch seit Beginn der Menschheitsgeschichte eine überragende Rolle als Roh- und Werkstoffe spielen, dürfte allgemein bekannt sein. Obwohl wir heute in einem Zeitalter der Kunststoffe leben, sind natürliche Polymere nach wie vor unentbehrlich. Die Einsicht, daß biopolymere Naturstoffe wie z. B. die Wolle in der Summe ihrer Eigenschaften oft synthetischen Polymeren überlegen sind, hat zu einem verstärkten Interesse an diesen Naturprodukten geführt. Der Preisanstieg und die Verknappung des Erdöls werden möglicherweise diese Entwicklung noch beschleunigen.

Seit den bahnbrechenden Arbeiten *Hermann Staudingers*, die vor einem halben Jahrhundert die Existenz von Makromolekülen absicherten, wissen wir, daß die meisten Eigenschaften dieser Polymere nicht aus dem Verhalten ihrer monomeren Bausteine vorherzusagen sind. Der makromolekulare Aufbau bestimmt Struktur und Funktion der Biopolymeren und eröffnet nicht nur für Chemiker, Physikochemiker und Biochemiker ein faszinierendes Betätigungsfeld.

Wissenschaftliche Bedeutung und Umfang der auf diesem Gebiet erzielten Fortschritte sind gerade in den letzten Jahren so angewachsen, daß eine zusammenfassende Darstellung für Naturwissenschaftler in Studium und Beruf notwendig wurde. Im Gegensatz zu den USA, Japan und anderen Ländern sind die Informationen über Biopolymere in der deutschsprachigen Literatur ziemlich weit verstreut. Dies liegt wohl zum großen Teil daran, daß der Ausdruck „Polymere“ fast zu einem Synonym für Kunststoffe geworden ist. In den entsprechenden Lehrbüchern werden die Biopolymeren daher nur am Rande besprochen; in Lehrbüchern der Biochemie tauchen sie oft nur kurz oder unter anderen Gesichtspunkten auf.

Diese Lücke soll das vorliegende Taschenbuch schließen helfen, dessen Autor, *Gotthold Ebert* durch zahlreiche Publikationen auf dem Gebiete der Polymerphysik, besonders Strukturumwandlungen bei Proteinen und Polypeptiden, bekannt geworden ist. Er gehört zu den wenigen Deutschen, die auf dem schwierigen Grenzgebiet

zwischen Proteinchemie, Polymerphysik und Physikalischer Chemie erfolgreich tätig sind und sich einen internationalen Namen erworben haben.

Aachen, im April 1980

*H. Zahn*

## Vorwort

Die makromolekulare Chemie oder — allgemeiner — die Polymerwissenschaft wurde von *Staudinger* mit seinen Untersuchungen an Biopolymeren, wie den Polyisoprenen Kautschuk, Balata, Guttapercha sowie den Polysacchariden, insbesondere Cellulose und Stärke, begründet. Hierbei dienten zunächst synthetische Polymere wie das Polystyrol etc. als Modellsubstanzen. Diese heute auch als „Kunststoffe“ bezeichneten Produkte entwickelten sich seitdem in faszinierender Weise zu einem wirtschaftlich außerordentlich bedeutenden, eigenständigen Gebiet. Hierbei haben sie sich von den Biopolymeren in gewissem Umfang gelöst. Denn obwohl beide Gebiete sehr viele Gemeinsamkeiten besitzen, so unterscheiden sie sich doch in charakteristischer Weise. Hierzu gehört insbesondere die durch eine Matrizenreaktion erfolgende Synthese der Polynucleotide, der Polypeptide bzw. Proteine, die zu einer streng definierten Primärstruktur, d. h. identischer Zusammensetzung, Kettenlänge und Sequenz aller Molekeln einer Spezies, führt. Damit haben alle Molekeln einer Art identische Muster zwischenmolekularer Wechselwirkungen und sterischer Faktoren, wodurch wiederum die hierdurch vorgegebenen, sehr spezifischen Sekundär- und Tertiärstrukturen, die Kettenkonformation, identisch sind, im Unterschied zu den synthetischen Polymeren, die durch Polymerisations-, Polyadditions- oder Polykondensationsreaktionen in vitro erhalten werden. Entsprechendes gilt für die durch Zusammenlagerung mehrerer Einzelmolekeln entstehenden Strukturen höherer Ordnung von Biopolymeren.

So sind also diese Beziehungen zwischen Primärstruktur und Konformation der Polymermolekeln und ggf. ihre Anordnung zu Strukturen höherer Ordnung, deren Stabilisierung durch die o. a. Wechselwirkungen etc. und Struktur-Umwandlungen Hauptgegenstand der Biopolymeren-Forschung. Diese Strukturen sowie ihr physikalisch-chemisches Verhalten sind sowohl für die biologischen Funktionen als auch für die anwendungstechnischen Eigenschaften der als Rohstoffe genutzten Biopolymeren von größter Bedeutung. Dementsprechend ist hier versucht worden u. a. diese Zusammenhänge darzustellen. Damit waren gelegentliche Überschreitungen der Grenze zur Biochemie und Medizin ebenso notwendig wie der zur Textilforschung. Während Polysaccharide und Polyisoprene zu den klassischen Objekten der Polymerforschung gehören, sind bei

den Proteinen die Überschneidungen mit der Biochemie häufig. Dies gilt vor allem für die „funktionellen“ Proteine wie die Enzyme oder die hier ausführlicher behandelten Fibrinogene, die Muskelproteine etc. Hingegen sind die Skleroproteine, wie z. B. die Keratine und die Seidenfibroine, aber auch die Kollagene weitgehend Objekt der Polymer- bzw. der Textil- und Lederforschung. Dabei hat natürlich die Bedeutung dieser Polymeren als Rohstoffe eine große Rolle gespielt.

Auf der anderen Seite stehen die vorzugsweise als Modellsubstanzen dienenden synthetischen Poly- $\alpha$ -aminosäuren als „Biopolymere im weiteren Sinne“ (s. S. 3), an denen die Theorien der kooperativen Konformationsumwandlung entwickelt wurden, die aber z. T. auch eine gewisse technische Bedeutung haben.

Das vorliegende Taschenbuch ist aus einer 2-semesterigen Vorlesung und aus Seminaren hervorgegangen, wie sie seit etwa 12 Jahren in Marburg insbesondere den Chemie-Studierenden mit dem Wahlfach Makromolekulare Chemie am Institut für Polymere angeboten werden. Es wendet sich aber nicht nur an diese Art von Leserkreis, sondern es soll u. a. auch der kurzen Information für hieran interessierte Naturwissenschaftler an Instituten oder in der Industrie dienen.

Für ihre Unterstützung bei der Abfassung dieses Taschenbuchs sei einmal Herrn Dr. *H. Knipp* und Frau *I. Hass*, zum anderen Herrn *J. Steinkopff*, der die Anregung hierzu gegeben hat, und dem Verlag, insbesondere Herrn *Schäfer* für die verständnisvolle Zusammenarbeit herzlichst gedankt.

Marburg, im März 1980

*G. Ebert*

# Inhalt

<i>Geleitwort</i> . . . . .	V
<i>Vorwort</i> . . . . .	VII
<b>1. Einleitung</b> . . . . .	<b>1</b>
<b>2. Nucleinsäuren</b> . . . . .	<b>4</b>
2.1. Konformation der DNS . . . . .	9
2.2. Stabilisierung der Doppelhelix . . . . .	16
2.3. Konformationsumwandlungen von DNS . . . . .	19
2.3.1. Thermische Konformationsumwandlung . . . . .	20
2.3.2. pH-induzierte Konformationsumwandlung . . . . .	22
2.3.3. Stabilisierung und Destabilisierung der DNS-Konformation durch Ionen . . . . .	23
2.3.4. Reversibilität der Doppelhelix-Knäuelumwandlung . . . . .	25
2.4. Konformation und Funktion der RNS . . . . .	26
2.4.1. Die Konformation der t-RNS . . . . .	27
2.4.2. m-RNS . . . . .	31
2.4.3. Die ribosomalen RNS . . . . .	34
2.5. Synthetische Polynucleotide . . . . .	36
2.6. Konformationsumwandlungen von RNS . . . . .	39
2.7. Funktion der RNS . . . . .	46
2.7.1. Transkription . . . . .	47
2.7.2. Translation . . . . .	47
<b>3. Polypeptide und Proteine</b> . . . . .	<b>51</b>
3.1. Sterische Grundlagen der Konformation von Polypeptiden und Proteinen . . . . .	51
3.1.1. Die Winkel $\varphi$ und $\psi$ . . . . .	53
3.1.2. Die Winkel $\omega$ und $\chi$ . . . . .	54
3.1.3. Helices . . . . .	55
3.1.4. Erlaubte Konformation von Polypeptidketten . . . . .	61
3.2. Arten zwischenmolekularer Wechselwirkungen . . . . .	67
3.2.1. Polkräfte (13) . . . . .	67
3.2.2. Dispersionskräfte . . . . .	68
3.2.3. Wasserstoffbrückenbindungen (HBB) . . . . .	69

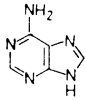


3.2.4.	Wasserstruktur . . . . .	72
3.2.5.	Hydrophobe Wechselwirkungen . . . . .	79
3.3.	$\alpha$ -Keratinfasern als Beispiel $\alpha$ -helicaler, fibrillärer Gerüstproteine . . . . .	94
3.3.1.	$\alpha \rightarrow \beta$ -Umwandlung von Faserkeratinen . . . . .	106
3.3.2.	Zug-Dehnungsverhalten von $\alpha$ -Keratinfasern . . . . .	107
3.3.3.	Physiologische Eigenschaften von Textilien aus Keratinfasern	110
3.4.	$\beta$ -Faltblattstrukturen in fibrillären Proteinen . . . . .	114
3.4.1.	Federkeratine . . . . .	114
3.4.2.	Seidenfibroin . . . . .	120
3.5.	Kollagen . . . . .	126
3.6.	Elastin . . . . .	136
3.7.	Helicale Strukturen in globulären Proteinen . . . . .	139
3.8.	$\beta$ -Faltblattstrukturen in globulären Proteinen . . . . .	140
3.9.	Lösliche fibrilläre $\alpha$ -helicale Proteine: Fibrinogen . . . . .	141
3.9.1.	Chemische Eigenschaften des Fibrinogens . . . . .	144
3.9.2.	Molekulare Struktur des Fibrinogens . . . . .	144
3.9.3.	Fibrinbildung . . . . .	146
3.9.4.	Abbau von Fibrinogen bzw. Fibrin . . . . .	148
3.10.	Poly- $\alpha$ -amino-säuren . . . . .	150
3.10.1.	Poly-(alanin) (PLA) . . . . .	152
3.10.2.	Poly( $\gamma$ -methyl-L(D)-glutamat) (PMG) . . . . .	153
3.10.3.	Poly-(L-leucin) (PLLeu) . . . . .	153
3.10.4.	Poly-L-glutaminsäure (PLGS) . . . . .	157
3.10.5.	Poly-L-lysin (PLL) . . . . .	159
3.10.6.	Polyprolin (PP) . . . . .	161
3.10.7.	Copolymere Poly- $\alpha$ -amino-säuren . . . . .	163
3.11.	Theoretische Grundlagen kooperativer Konformationsumwandlungen . . . . .	171
3.11.1.	Helix-Knäuel-Umwandlungen . . . . .	172
3.11.2.	Helix-Helix-Umwandlungen . . . . .	179
3.11.3.	Doppelhelix-Knäuel-Umwandlung von Nucleinsäuren . . . . .	183
3.12.	Konformation, Strukturen höherer Ordnung und Selbstorganisation (self-assembly) . . . . .	185
3.13.	Muskelproteine . . . . .	196
3.13.1.	Myosin . . . . .	198
3.13.2.	Proteine der dünnen Filamente (Actin, Troponin, Tropomyosin) . . . . .	203

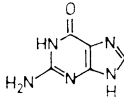
3.13.3.	Muskelkontraktion . . . . .	205
3.14.	Protein-DNS-Komplexe . . . . .	207
<b>4.</b>	<b>Polysaccharide . . . . .</b>	<b>210</b>
4.1.	Cellulose . . . . .	210
4.1.1.	Primärstruktur, Konformation und Überstruktur . . . . .	210
4.1.2.	Cellulosegewinnung . . . . .	221
4.1.3.	Herstellung und Eigenschaften von Cellulosefasern und -folien . . . . .	222
4.2.	Die Hemicellulosen . . . . .	229
4.2.1.	Mannane . . . . .	230
4.2.2.	Xylane . . . . .	231
4.3.	Pektinsäuren bzw. Pektine . . . . .	233
4.4.	Alginsäuren . . . . .	235
4.5.	Carrageenan . . . . .	237
4.6.	Mucopolysaccharide . . . . .	239
4.6.1.	Hyaluronsäure . . . . .	239
4.6.2.	Die Chondroitinsulfate (Chondroitin-4-sulfat, Chondroitin- 6-sulfat) . . . . .	243
4.6.3.	Dermatansulfat . . . . .	244
4.6.4.	Keratansulfat . . . . .	245
4.6.5.	Heparansulfat . . . . .	246
4.6.6.	Heparin . . . . .	248
4.7.	Wechselwirkungen von Mucopolysacchariden (Glycosamino- glycanen) (Mp) mit Polypeptiden (Pp) . . . . .	249
4.8.	Chitin . . . . .	253
4.8.1.	Chitinfasern und -folien . . . . .	261
4.9.	Mureine . . . . .	263
4.10.	Reservepolysaccharide . . . . .	265
4.10.1.	Stärke . . . . .	265
4.10.2.	Glycogen . . . . .	272
4.10.3.	Dextrane . . . . .	273
4.10.4.	Inulin . . . . .	273
<b>5.</b>	<b>Polyisopren . . . . .</b>	<b>274</b>
	<i>Literatur</i> . . . . .	277
	<i>Sachverzeichnis</i> . . . . .	295

## Einige Nucleinbasen und Nucleoside

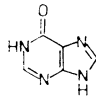
Basen :



Adenin (Ade)



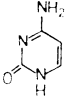
Guanin (Gua)



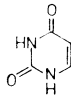
Hypoxanthin (Hyp)



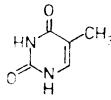
Purin



Cytosin (Cyt)



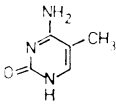
Uracil (Ura)



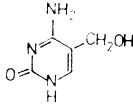
Thymin (Thy)



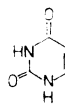
Imidazol



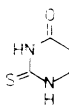
5-Methyl-  
cytosin (mC)



5-Hydroxy-  
methyl-cytosin (hmC)

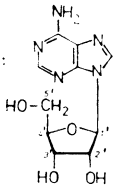


Dihydrouracil

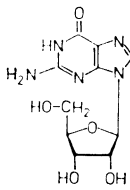


2-Thiouracil

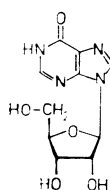
Nucleoside :



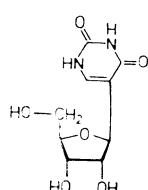
Adenosin (A)



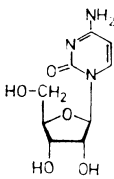
Guanosin (G)



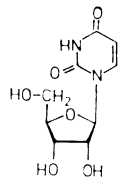
Inosin (I)



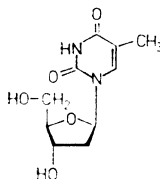
Pseudo-  
uridin (ψ)



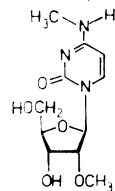
Cytidin (C)



Uridin (U)



Thyminid (dT)



N<sup>1</sup>, 2'-O-Dimethylcytidin