
Wie konnte ein Seidentuch den Duellanten vor der Kugel schützen?

Informationen und Experimente:
Prof. Dr. Beat Meier
Laboratorium für Physikalische Chemie
ETHZ Hönggerberg
Departement Chemie
CH- 8093 Zürich

Texte Allgemeine Hintergrundinformationen:
Dr. Barbara Brauckmann
ETHZ Hönggerberg
Departement Chemie
Leiterin Kommunikation
CH- 8093 Zürich
email: brauckmann@org.chem.ethz.ch

Besucherwesen:
Valérie Sebbaä
ETHZ Hönggerberg
Departement Chemie
Assistenz Kommunikation
CH- 8093 Zürich
email: molekuelmix@org.chem.ethz.ch

Inhaltsverzeichnis

- [Einführung](#)
- [Aussergewöhnliche mechanische Eigenschaften der Seide](#)
- [Spinnenseide enthält kristalline und nichtkristalline Bestandteile](#)
- [Wie entstehen die 3D- Strukturen des Fadens?](#)
- [Kasten: Festkörper Kernresonanz \(NMR\) an der ETHZ, Methodik und Messergebnisse](#)
- [Verwendete Literatur](#)

Einführung

Dass im Wilden Westen ein am Körper getragenes Tuch aus Seide den Duellanten rettete, weil es das abgefeuerte Projektil abschwächte oder auffing, behauptet eine Literaturstelle aus dem Jahr 1887, in der ein Gerichtsmediziner aus Arizona Schusswunden an Leichen und Überlebenden kommentierte. Noch widerstandsfähiger als die Seide von Seidenraupen ist das von Spinnen produzierte Fadenmaterial. Die aus Eiweissen bestehenden Fasern brauchen den Vergleich mit dem heute für kugelsichere Westen verwendeten Material Kevlar nicht zu scheuen. Sie besitzen nämlich eine höhere Zugkraft als Stahl und eine grosse Dehnbarkeit.

Um Spinnenseide nachzubilden und Kunstfasern zu konstruieren, die noch bessere Eigenschaften aufweisen als Nylon oder Kevlar, sollte zunächst der molekulare Aufbau genauer bekannt sein. Im Laboratorium für Physikalische Chemie an der ETH Zürich konnte mit Hilfe einer neu entwickelten Festkörper-Kernresonanz-Methode gezeigt werden, dass Struktur und Eigenschaften des Seidenfadens nicht nur von der im Erbgut der

Spinnen oder Raupen festgelegten Primärstruktur abhängen, sondern auch von den Details der während des Spinnvorganges stattfindenden Umformungen.

Aussergewöhnliche mechanische Eigenschaften der Seide

Raupen und Spinnen produzieren Proteine (Eiweissstoffe) genau definierter Länge und Zusammensetzung und verarbeiten sie zu Seide, dem "Hochleistungsfaden" der Natur.

Die vorrangig in China stattfindende Seidenproduktion von Raupen des Seidenspinners ***Bombyx mori***, beträgt derzeit weltweit etwa 70.000 Tonnen pro Jahr. Chemiker produzieren jährlich Millionen von Tonnen von Polymeren wie Nylon oder Kevlar. Diese setzen sich aus Polymer-Ketten unterschiedlicher Längen zusammen und werden oft unter Verwendung von Lösungsmitteln, erhöhtem Druck und bei hoher Temperatur hergestellt. Der Seidenfäden, der dem qualitativen Vergleich mit der Kunstfaser problemlos standhält, wird von den Tieren unter Normalbedingungen in wässriger Lösung abgesondert.

Spinnen können mit ihrem System von mehreren beweglichen Spinnwarzen unterschiedliche Arten von Seide absondern, von denen sich jede besonders für eine spezielle Aufgabe eignet. Bis zu fünf verschiedene Fäden kommen bei den verschiedenen Phasen des Netzbaus zum Einsatz, zwei weitere beim Einwickeln der Beute sowie als Flughilfe.

Manche Spinnen weben jede Nacht ein neues Netz und zehren jeweils ihr altes Netz auf, so dass sie ausser der Feuchtigkeit auch die Proteine der Fäden zurückgewinnen. Andere Netze können monatelang bestehen bleiben.

Die "belastbarsten" Seiden sind diejenigen, die von netzbauenden **Spinnen** erzeugt werden. Deren Fäden sind daher von besonderem Interesse für mögliche technische Anwendungen.

Neben kugelsicheren Westen wird auch über den Einsatz von Seide für Fallschirme, stabile Zelte, Kletterseile, Hängebrücken oder für medizinische Zwecke als Material für Operationsnähte oder künstliche Sehnenbänder spekuliert.

Spinnenseide enthält kristalline und nichtkristalline Bestandteile

Seiden sind fast ausschliesslich aus Aminosäuren zusammengesetzt. Die faserigen Seidenproteine bilden teilkristalline Feststoffe. Spinnen produzieren unterschiedliche Arten von Fäden in spezialisierten Drüsen. Die widerstandsfähige, elastische **Lebensleine** (Dragline, Zuggleine) wird meist in der "Grossen Spinnendrüse" hergestellt und hilft der Spinne, ihren Weg zu finden oder sich beim Fallen wieder aufzufangen.

Die unterschiedlichen Eigenschaften der Seiden kommen durch die charakteristische Reihenfolge oder Häufigkeit ihrer Aminosäurebausteine (Primärstruktur) zustande, sowie durch die Faltung und räumliche Anordnung der Aminosäure-Ketten (Sekundär- und Tertiärstruktur). Die Seide besteht aus den zwei **Seidenproteinen (Spidroine) MaSp 1 und 2**. Der Faden weist einen Durchmesser von etwa 1 bis 50 Mikrometern auf und ist damit um bis zu 50 mal dünner als ein menschliches Haar. Seiden der Spinne als auch der Seidenraupe weisen einen hohen Anteil der zwei einfachen Eiweissbausteine **Alanin** und **Glycin** auf.

Da die Züchtung von Spinnen im Vergleich zur Haltung von Seidenraupen schwierig erscheint, wird derzeit versucht, die Produktionsprozesse der Spinnenseide nachzuahmen und künstliche Seiden ähnlicher oder sogar besserer Qualität herzustellen. Im **Forschungs-Netzwerk "Seide: Eigenschaften und Produktion" der ESF (European Science Foundation)** arbeiten Zoologen, Physiker, Molekularbiologen, Chemiker und Spezialisten für Textilfasern zusammen.

Vor einiger Zeit konnten drei Spinnengene isoliert werden, die den Code zur Produktion der Spinnenproteinen beinhalten. Es gelang, die Spinnenseidengene zu vervielfältigen und in verschiedene Lebewesen zu übertragen. Inzwischen wird zum Beispiel versucht, Seidenproteine in der Milchdrüse nigerianischer Zwergziegen herzustellen. Allerdings lässt sich auf diese Weise nur eine entsprechende Eiweisslösung gewinnen. Das Trocknen, Formen und Verspinnen von Seidenfäden sowie die Entwicklung von Spinngeräten sind daher weiterhin Ansatzpunkte für viele Forschungsarbeiten. Als Grundlage für diese Arbeiten müssen die strukturellen und biophysikalischen Eigenschaften der Fadenstruktur möglichst genau untersucht werden.

Kernresonanz- und Röntgendiffraktions-Studien haben ergeben, dass die natürlichen Seidenstrukturen aus geordneten, kristallinen Bereichen bestehen, die in einer viel weniger geordneten "Matrix" eingebettet sind. Diese kristallinen Bereiche bestehen aus **β -Faltblättern**, in welchen die Proteinketten durch Wasserstoffbrücken

miteinander verbunden sind (Sekundärstruktur). Die Proteinkette ist dabei parallel zur Richtung des Fadens angeordnet. (Details zur Struktur siehe Kasten)

Auch **Schmetterlingsraupen** produzieren Seide. Die Gespinnstfäden aus dem Kokon des Götterbaumspinners ***Samia cynthia ricini*** (= *Philosamia ricini*) bestehen aus einer Seide, deren Primärstruktur sehr ähnlich zu derjenigen der Spinnenseide ist. Dieser Schmetterling (Familie Saturniidae) kommt aus Asien, wurde aber auch in warmen Gegenden Europas und Amerikas angesiedelt. Die mechanisch wesentlich weniger belastbare Seide wird Eri-Seide genannt und findet als Textilfaden Verwendung, zum Beispiel in Indien. Sie wird aber nicht vom Kokon abgerollt, sondern versponnen.

Bei der Seide von Spinnen und der Götterbaumspinnerraupen bestehen die kristallaufbauenden Beta-Faltblätter vorwiegend aus der Aminosäure Alanin. In der Primärstruktur dieser Seiden finden sich wiederholt Bereiche mit etwa 8 bis 12 Alaninen. Zum Teil können auch benachbarte Alanin-Glycin-Regionen in die kristallinen Bereiche eingebettet sein. Die weniger geordnete "Matrix", die etwa 70 Prozent der Faser ausmacht, besteht vor allem aus der Sequenz Gly-Gly-X, wobei X eine Aminosäure wie Serin, Tyrosin oder Glutamin darstellen kann.

Wie entstehen die 3D-Strukturen des Fadens?

Um zu klären, ob die Information für den Aufbau des Seidenfadens bereits in der genetisch festgelegten Reihenfolge der Aminosäuren enthalten ist, oder ob die dreidimensionalen Strukturen erst durch den Spinnprozess zustande kommen, wurden am **Laboratorium für physikalische Chemie der ETH Zürich** NMR Spektren von Seidenfäden der ***Spinnen Nephila madagascariensis*** und ***Nephila edulis*** sowie von Raupen des Schmetterlings *Samia cynthia ricini* aufgenommen.

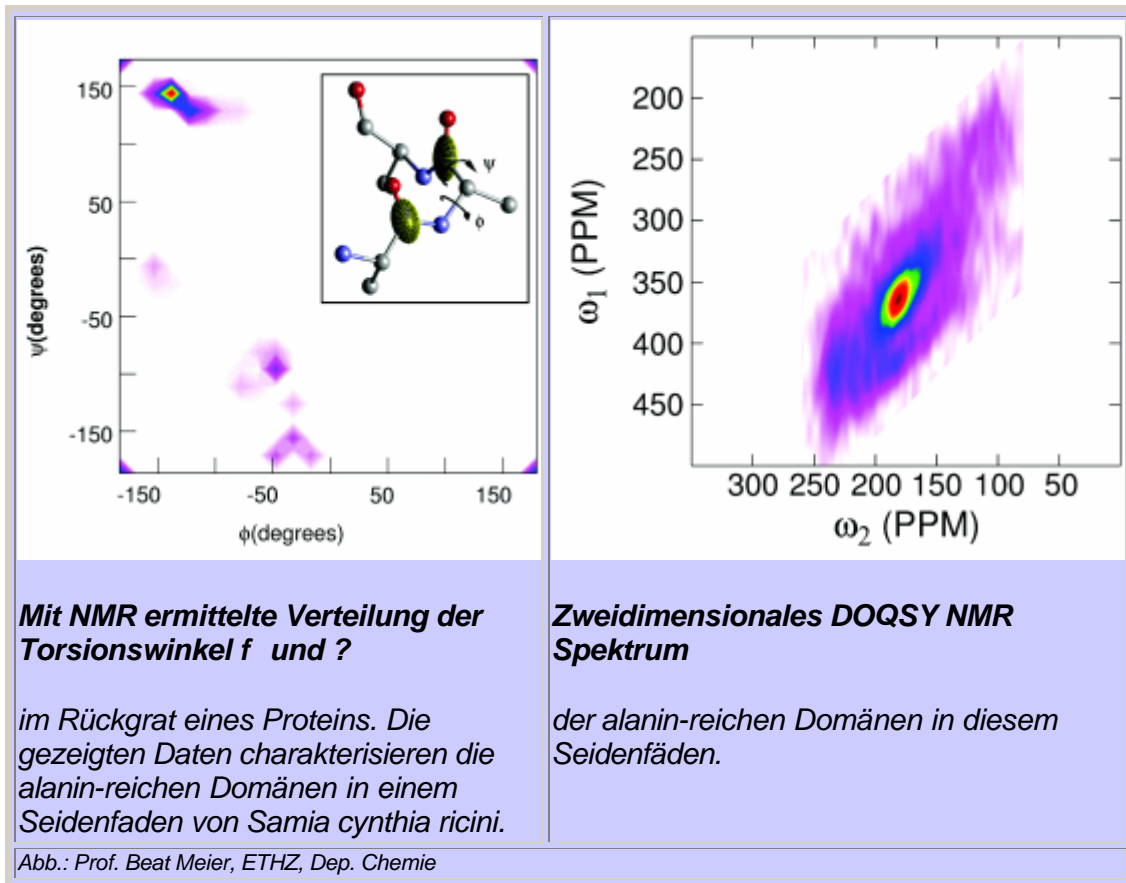


Die Goldene Seidenspinne Nephila in ihrem Netz

Photo: Fritz Vollrath, Universität Oxford

Die **Seidenspinnen** oder Radnetzspinnen der Gattung Nephila kommen in über 50 Arten in tropischen und subtropischen Gebieten vor. Ihre Körper werden bis zu 6 cm lang, und ihre Netze können einen Durchmesser von 2 Meter aufweisen. Die Spinnen ernähren sich von Grashüpfern, Fliegen und sonstigen Insekten, die sie in ihren Netzen fangen. Diese sind stabiler als die vieler anderer Spinnenarten, so dass sich sogar kleine Vögel darin verfangen können. Sobald sich die Beute in dem Netz verfängt, wird sie von der durch Vibrationen aufmerksam gewordenen Spinne in einen Seidenmantel eingewickelt.

Die Spinnen wurden für die Versuchsreihen mit Mehlwürmern und einer wässrigen Aminosäurelösung aufgezogen. Einige dieser Aminosäuren wurden mit magnetischen Isotopen wie ^{13}C versehen. Das Futter der Schmetterlingsraupen war ähnlich zusammengesetzt. Mit Hilfe einer neu entwickelten NMR-Methode liessen sich die **Torsionswinkelpaare** in dem Protein-Rückgrat bestimmen und so Einblicke in die molekulare Organisation des Fadens gewinnen. Die ermittelte Verteilung von Torsionswinkeln für die alanin-reichen Bereiche entspricht dem beta-Faltblatt. Solche Winkelverteilungen können aus NMR-Spektren ermittelt werden. (s. Abbildungen 2)



Zur experimentellen Untersuchung der Bedeutung des Spinnprozesses wurde der Raupe vor dem Spinnvorgang flüssige Seide direkt aus der Spinnrüse entnommen und auf einem Glasplättchen getrocknet. Der getrocknete Film wurde mit derselben NMR-Methode untersucht. In diesen Proben wurde für die alanin-reichen Bereiche eine völlig andere Sekundärstruktur, nämlich eine **α -Helix**, gefunden.

Damit wird deutlich, dass nicht nur die genetisch festgelegte Primärstruktur, sondern auch die Verarbeitung der flüssigen Seide einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften des Materials ausüben. Vermutlich trägt dieser Umstand zu den Schwierigkeiten bei, welche bisher trotz der gentechnischen Herstellung von Spinneneiweiss bei der Erzeugung künstlicher Spinnenseide auftraten.

Für die Chemiker liefert das molekulare Verständnis des Werkstoffes Seide möglicherweise den Schlüssel für die Entwicklung einer neuen Generation künstlicher, sogenannter Designer-Seiden, welche die Vorgaben des Naturproduktes Seide (und insbesondere der Spinnenseide), in viel höherem Masse erfüllen können als die heutigen Kunstprodukte. Idealerweise werden deren Eigenschaften durch gezielte Veränderungen in der Primärstruktur und des

Spinnprozesses auf den Bedarf für praktische Anwendungen abgestimmt.

Kasten: Festkörper Kernresonanz (NMR) an der ETHZ, Methodik und Messergebnisse

Bei der **NMR-Spektrometrie** (Kernresonanz) handelt es sich um eine häufig eingesetzte Methode zur Aufklärung von Molekülstrukturen in Lösung, reinen Flüssigkeiten und Gasen. Sie benutzt das magnetische Moment von einigen Atomkernen, wie zum Beispiel von Wasserstoff und dem Kohlenstoff-13 Isotop. Die magnetischen Eigenschaften eines Atomkerns hängen von dessen unmittelbarer Umgebung ab. Atomkerne fungieren daher gewissermassen als "Spione", welche dem Forscher Informationen über ihre unmittelbare Umgebung zukommen lassen.

NMR kann auch an Feststoffen betrieben werden. Die erhaltenen Spektren sind meist wesentlich komplexer als die von Flüssigkeiten oder Gasen. Sie enthalten im Prinzip mehr Information über das untersuchte System, sind aber oft schwieriger zu interpretieren, da die Spektren sehr komplex werden. Durch verschiedene Radiofrequenz-Pulssequenzen, schnelle Rotation der Probe um den sogenannten "magischen Winkel", und selektives Einbringen von magnetischen Isotopen in die Probe kann der Informationsgehalt derart gefiltert werden, dass nur noch die "interessanten" Wechselwirkungen erhalten bleiben, und herausgelesen werden können.

In der Arbeitsgruppe für Kernresonanz der Physikalischen Chemie an der ETH Zürich wurde eine **Festkörper-NMR-Technik** entwickelt, welche die Sekundärstruktur einer polymeren Eiweissverbindung wie Seide ermitteln kann. Dies geschieht im Rahmen der **zweidimensionalen NMR Spektroskopie**, für deren Entwicklung dem ETH Chemiker **Richard Ernst** 1991 der Nobelpreis für Chemie verliehen wurde. NMR-Methoden ermöglichen es, die geometrische Anordnung des Rückgrats der Proteinketten zu bestimmen. Dazu müssen für jede Aminosäure zwei Winkel, die sogenannten Torsionswinkel ϕ und ψ , bestimmt werden (s. Figur 2).

Details zur Struktur der Spinnenseide:

Mit NMR wurden auch Strukturinformationen über die "Matrix"-Bereiche von Seide gewonnen. Die Kombination der NMR Daten mit solchen aus der Röntgenstreuung und aus anderen spektroskopischen Methoden führt zu einem Modell für die Spinnenseide: die alaninreichen Bereiche des Polypeptidfadens liegen als Beta-Faltblatt vor und organisieren sich zu kleinen kristallinen Arealen innerhalb des Seidenfadens. Die Grösse

dieser Nanokristalle beträgt etwa $2 \times 5 \times 10$ Nanometer ($1 \text{ nm} = 1$ Millionstel mm) wie aus der Röntgenstreuung ersichtlich wird. Die glycinreichen Bereiche liegen auf einer Längenskala von 1 nm ungeordnet vor und lassen sich daher nicht mehr mit Röntgenmethoden, sondern nur mit NMR weiter charakterisieren. Erste Messungen legen nahe, dass hier eine völlig andere Sekundärstruktur vorliegt, nämlich eine Helix mit drei Aminosäuren pro Umdrehung, bei welcher die Wasserstoffbrücken zu den Nachbarmolekülen geknüpft werden (**3,-Helix**). Diese Bereiche sind aber nicht kristallin und weisen eine gewisse Unordnung in der Struktur auf.

Verwendete Literatur:

- Mündliche Mitteilungen von Prof. Dr. Beat Meier
- Teile von Publikationen von Fritz Vollrath, Beat Meier u.a.
(Details s. <http://www.nmr.ethz.ch/seidelit.html>)