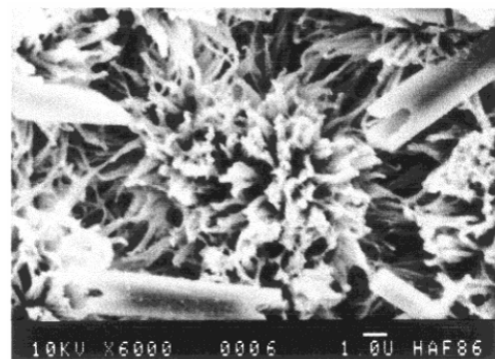
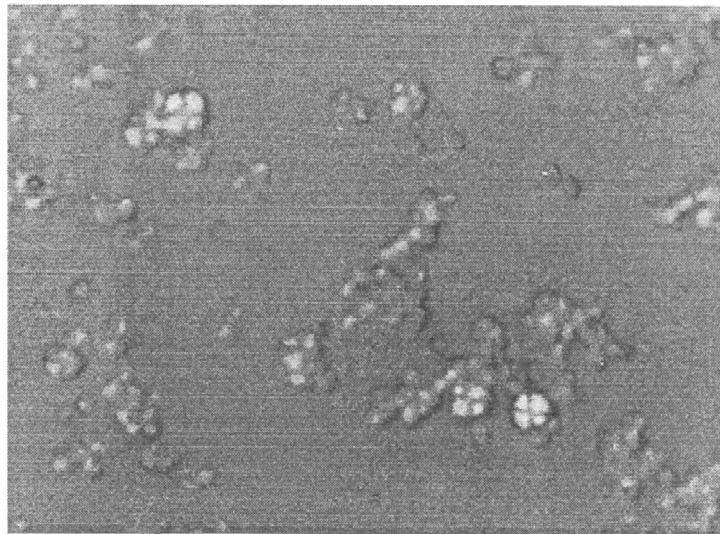
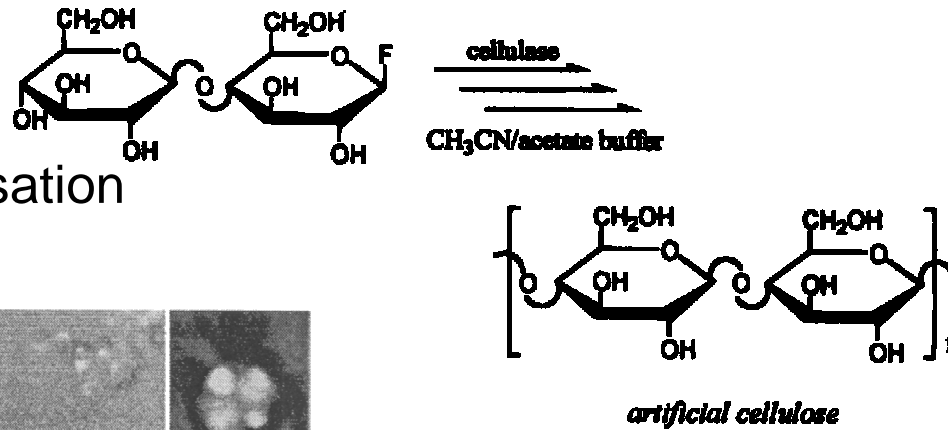


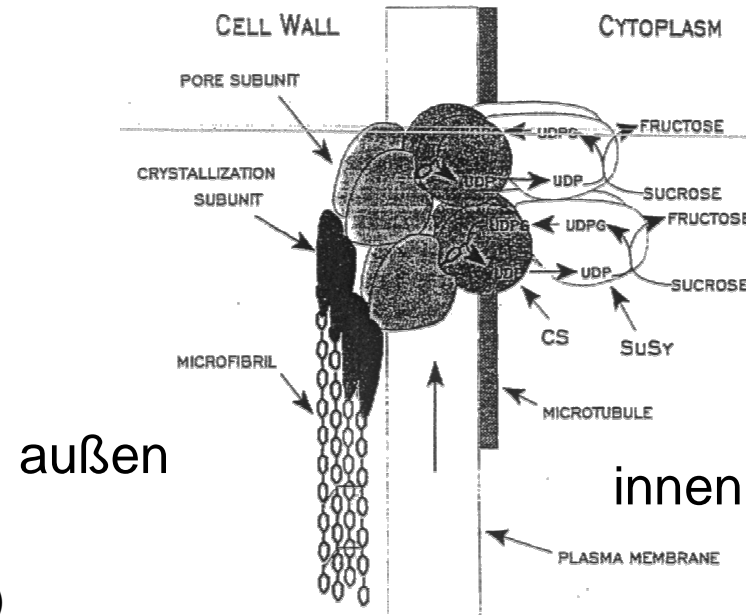
# Zellulose-Synthese

künstlich:  
enzymatische Polymerisation  
von Zellobiose-Fluorid

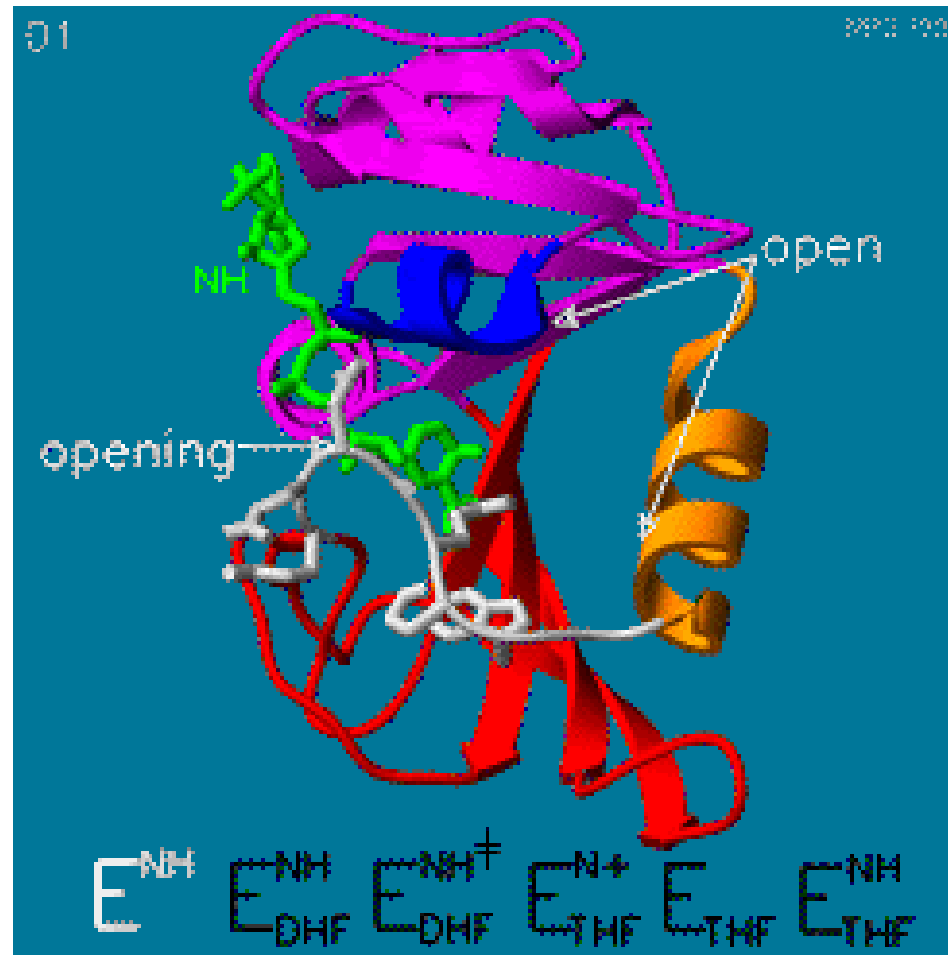


sphärolitische  
Kristalle

biologisch: Enzymkomplexe in der  
Zellmembran (*terminal complexes,*  
*TCs*)



# Enzym bei der Arbeit



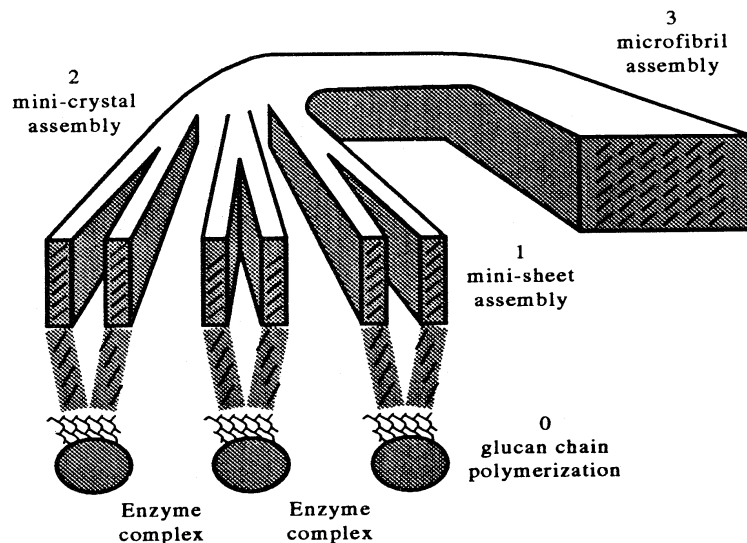
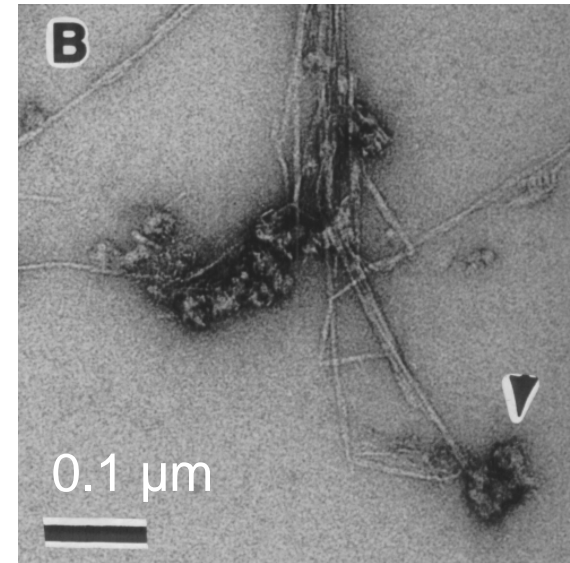
<http://chem-faculty.ucsd.edu/kraut/dhfr.html>

M. R. Sawaya, J. Kraut  
Loop and Domain Movements in the Mechanism of E. Coli Dihydrofolate Reductase  
*Biochemistry* **36**, 586-603 (1997)

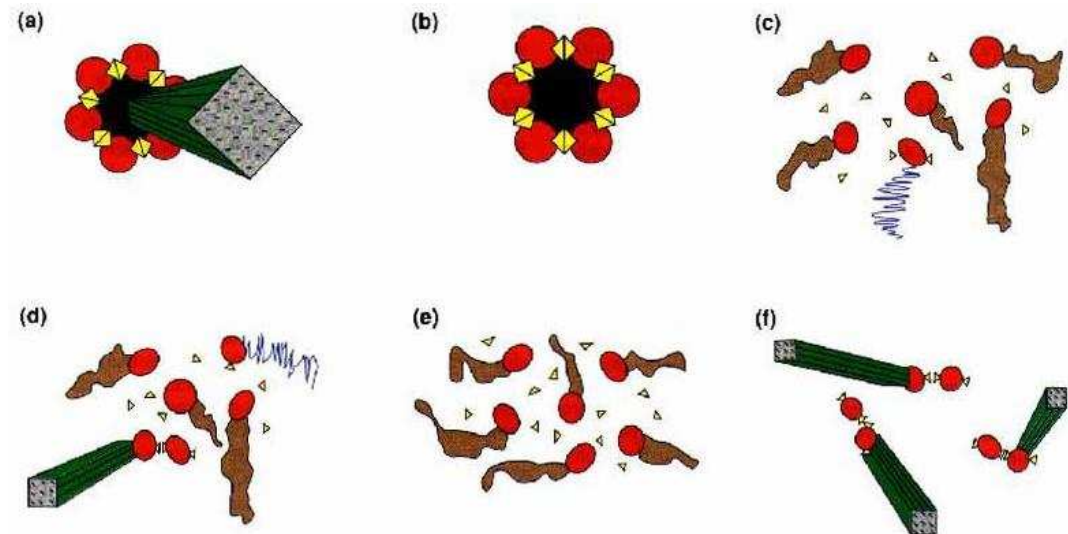
# Zellulose-Biosynthese

TCs konnten aus der Zellwand isoliert werden und produzieren Zellulose *in vitro*

spontane Kristallbildung:  
*Mikrofibrillen* (Nanokristalle)



2 Typen von TCs?



Polymerisierungsgrad (DP) und laterale Kristalldimension ( $\emptyset$ ) sind charakteristisch für Zellulose einer bestimmten Spezies:

|                       | DP              | $\emptyset$ (Å) |
|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Valonia (Alge)        | $\approx 17000$ | 250             |
| Baumwolle (nativ)     | $\leq 12000$    | 70              |
| Flachs                | 1500 – 2500     | 45              |
| Baumwolle (gebleicht) | 800 – 1800      | 70              |
| primäre Zellwand      | $\approx 1000$  | 20              |
| Holz                  | 600 – 1200      | 25 – 40         |

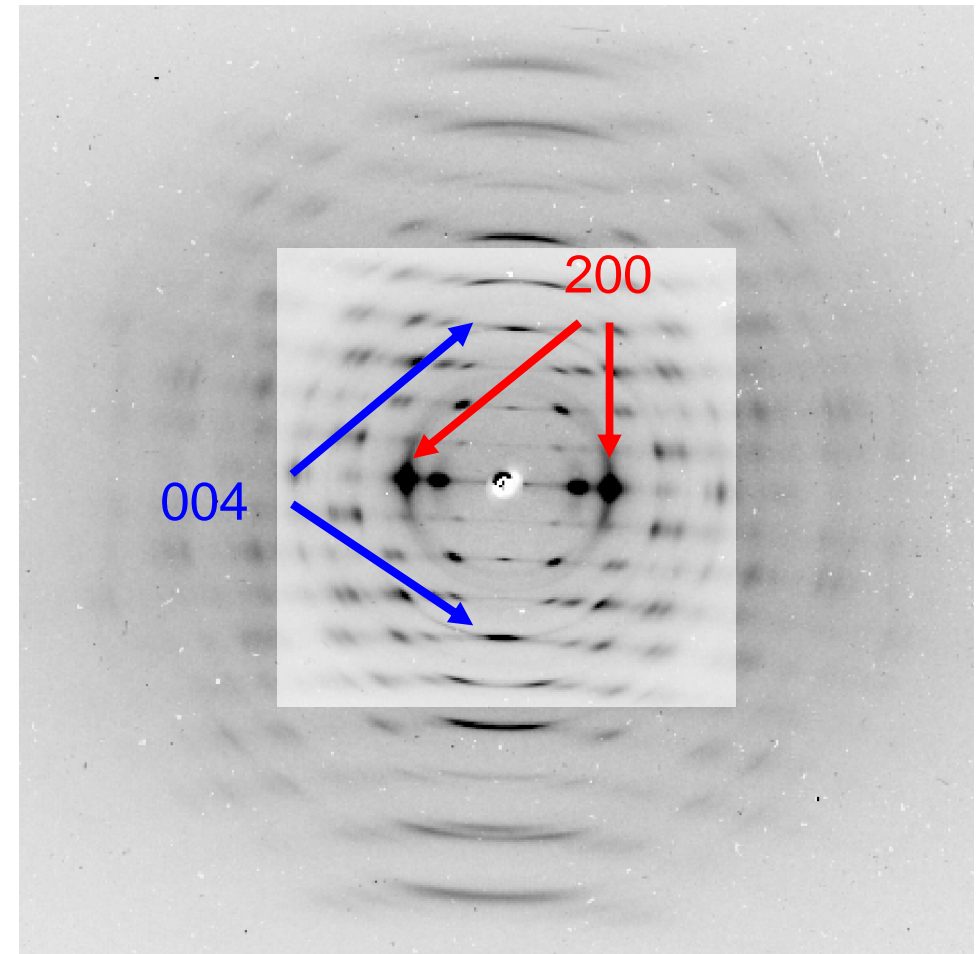
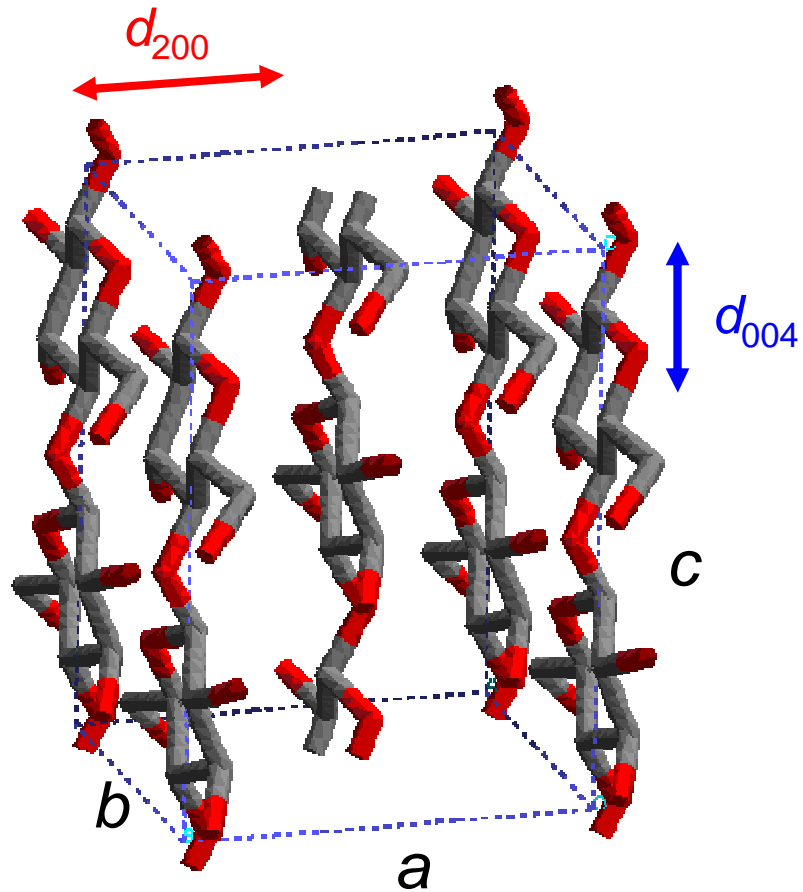
- *Durchmesser* der Mikrofibrillen (MFs) variiert über etwa eine Größenordnung: Was bedeutet das für die TCs?
- *Länge* der MFs ( $\mu\text{m}$ ) viel kleiner als nach DP zu erwarten!
- Einfluß auf *Kristallgröße* durch räumliche Begrenzung in der Zellwand



## 2.1.2 Kristallstruktur von Zellulose

- *native Zellulose I*: parallele Moleküle, monokline bzw. trikline Einheitszelle (I $\beta$  oder I $\alpha$ )
- *künstliche Zellulose II* (z. B. aus hydrolysiertem Holz: Viskose): antiparallele Moleküle, trikline Einheitszelle, andere Morphologie (kleiner und weniger perfekt geordnete Moleküle), thermodynamisch stabiler

**Einschub M1 – M3**  
*festkörperphysikalische Methoden*  
zur Charakterisierung nanokristalliner Materialien  
am Beispiel von Zellulose



einzelne Holzfaser (Pappel)



M. Müller, M. Burghammer, J. Sugiyama  
*Holzforschung* **60**, 474-479 (2006)

## M1: Elektronenmikroskopie

- direkte Methode; mit dem gleichen Gerät ist aber auch Diffraktion möglich (Beugungsbildebene, s. M3.2)
- Wellenlänge von Elektronen:  $\lambda \text{ (\AA)} = 12/\sqrt{E \text{ (eV)}}$

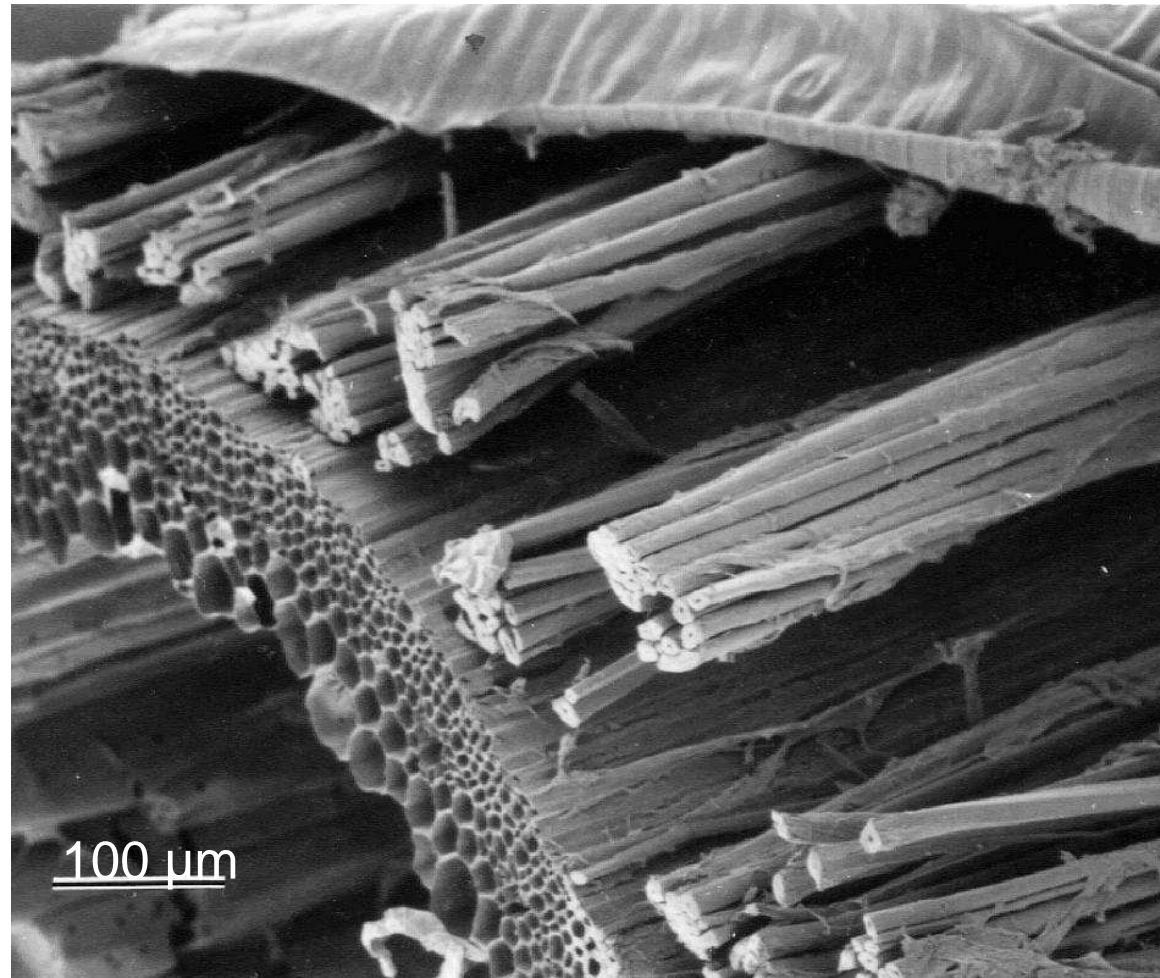
**starke Wechselwirkung** von Elektronen mit Materie, insbesondere mit *weicher* Materie: **niedrige Dosis** wird benötigt

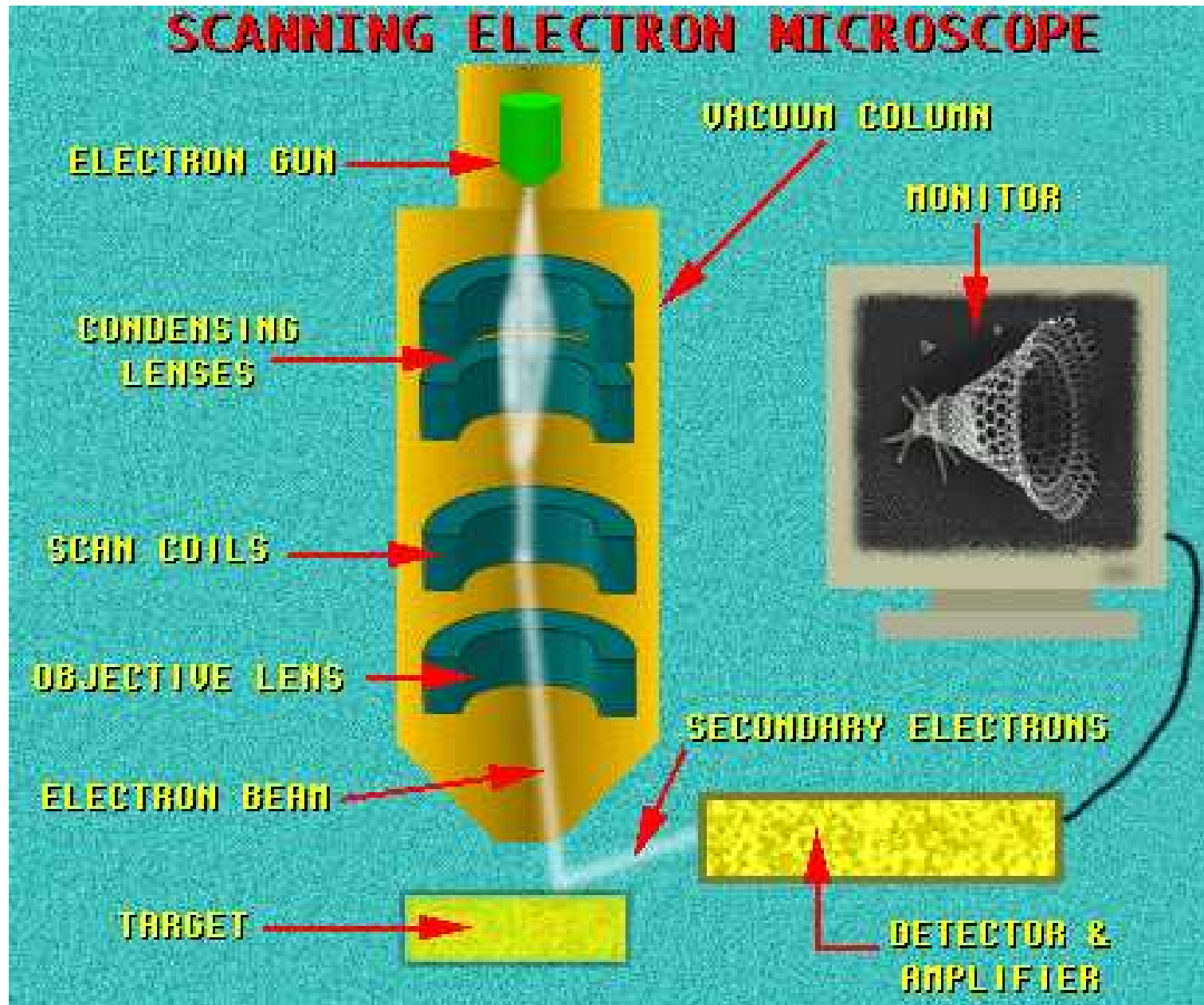
selbst dann: starke Strahlenschäden, Aufbrechen von Bindungen

## M1.1: SEM (Scanning Electron Microscopy)

Abbildung **dreidimensionaler** Objekte durch Abrastern mit Elektronenstrahl, Probe muß dafür leitend sein (Aufdampfen von Gold)

Beispiel: **SEM-Aufnahme eines Flachs-Stengels**

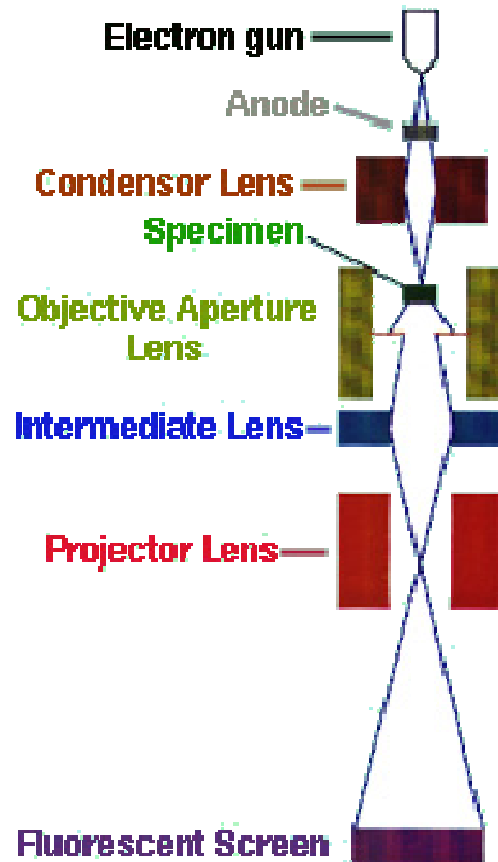




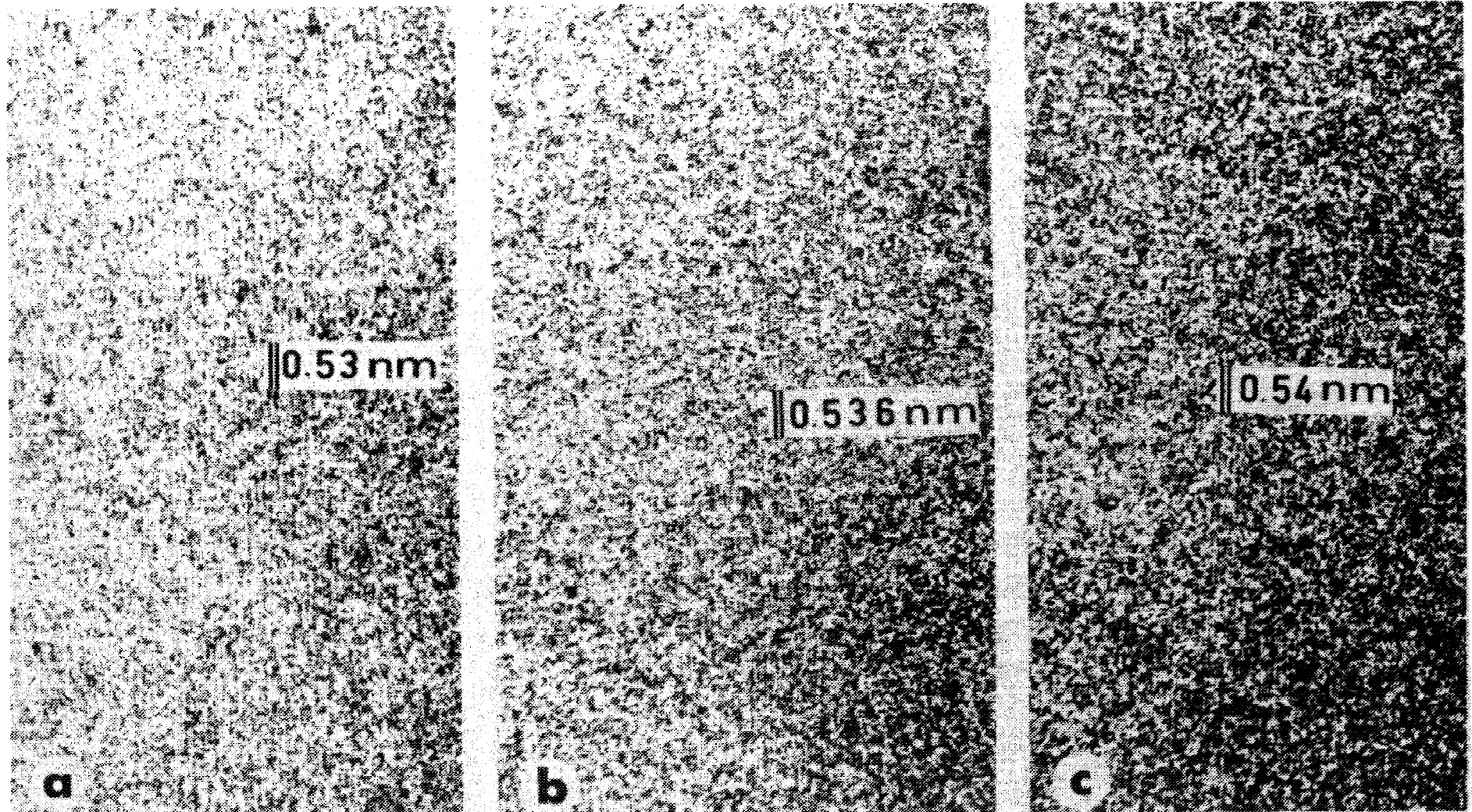


## M1.2: TEM (Transmissionselektronenmikroskopie)

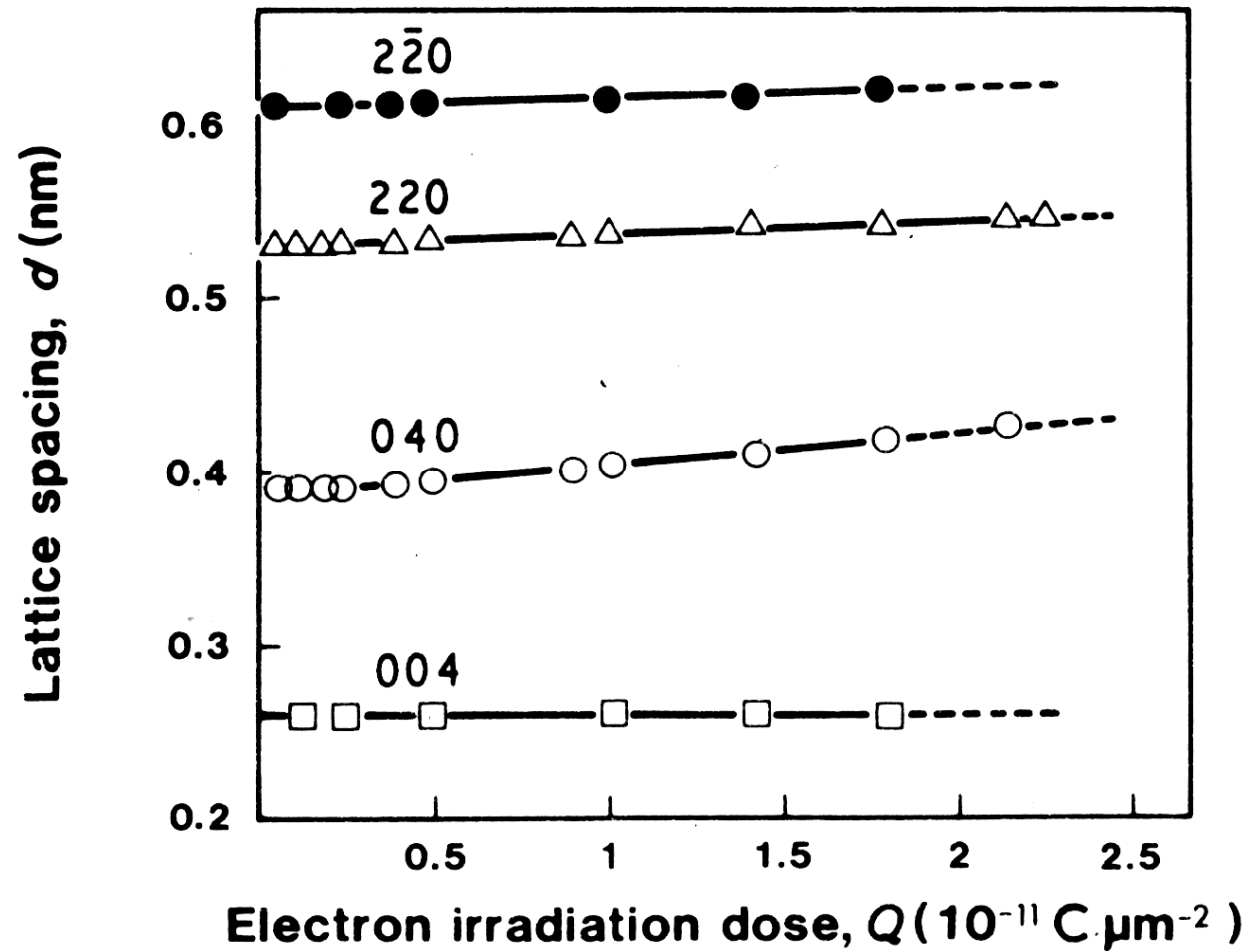
(aufwendige) Präparation sehr dünner Schnitte (starke WW!)  
damit **sehr lokale, oberflächensensitive, nicht zerstörungsfreie** Methode



TEM-Bilder dünner Schnitte von Zellulose-Mikrofibrillen  
bei verschieden starker Dosis



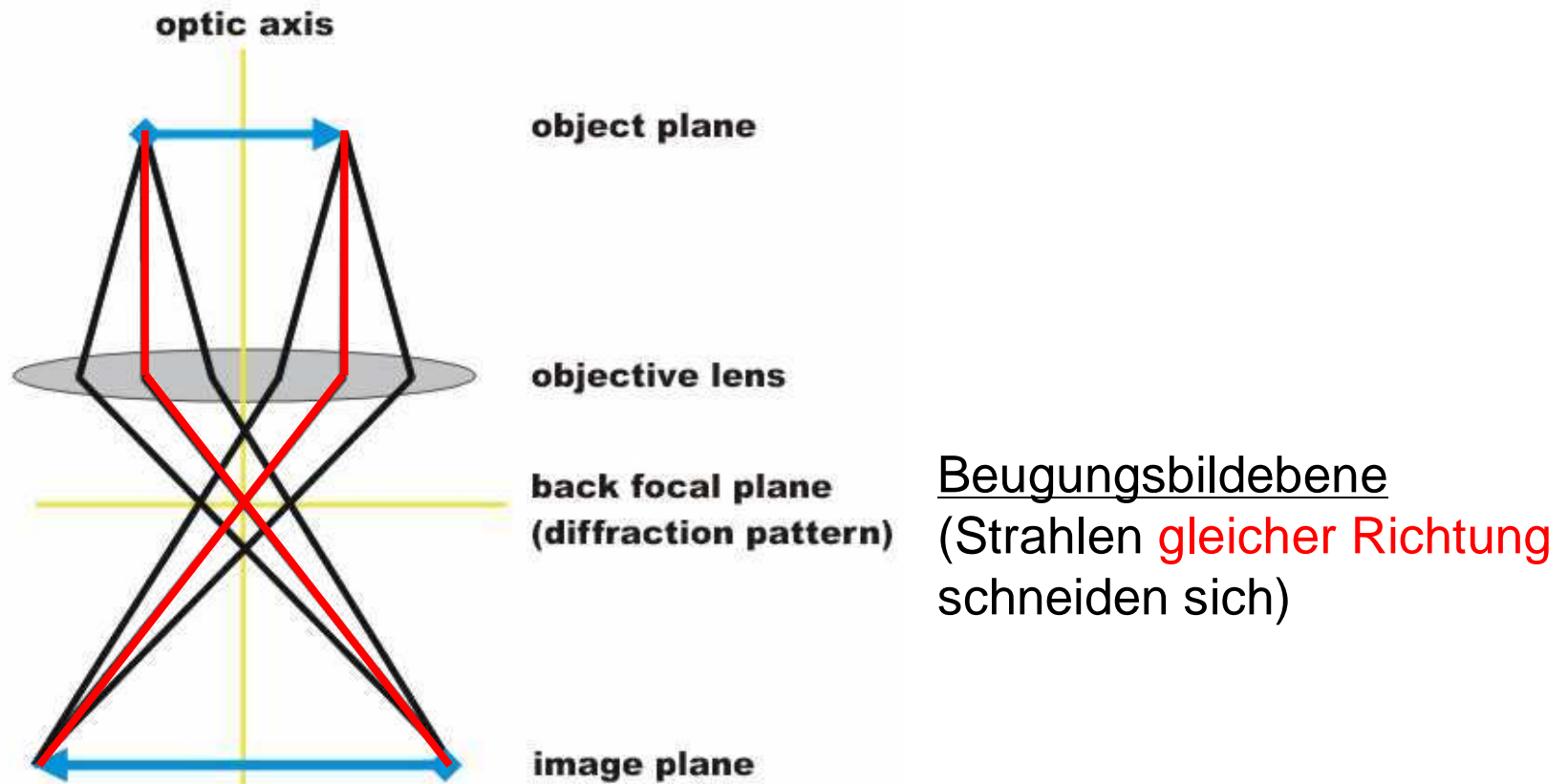
## Änderung der Gitterkonstanten in Kristallen mit der Dosis

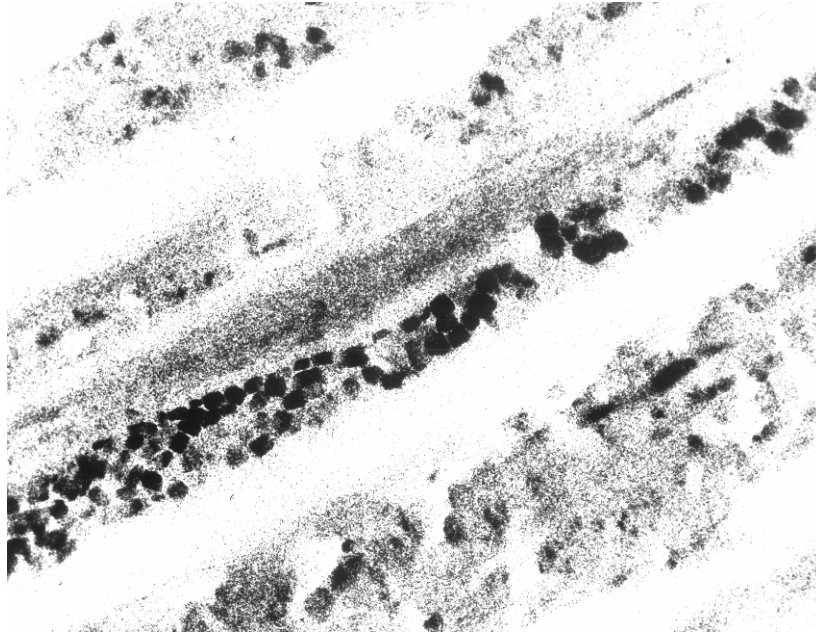


## Kontrasterhöhung (nötig wegen niedriger Dosis):

- (i) nachträgliches Filtern der EM-Aufnahmen (Computer)
- (ii) Bragg-Kontrasterhöhung

kleine Objektiv-Apertur (in Beugungsbildebene) stoppt Bragg-reflektierte Elektronen; kristalline Bereiche in Bragg-Bedingung tragen dann nicht zum Bild bei



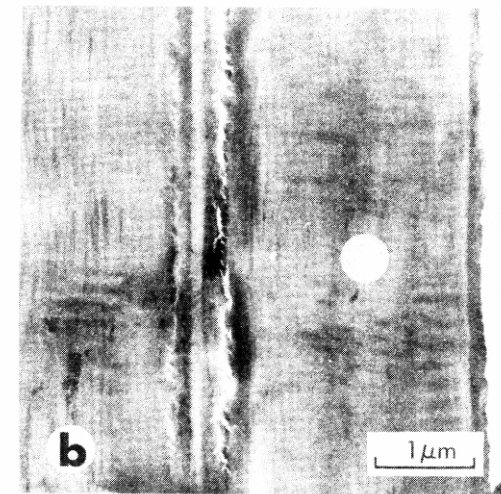
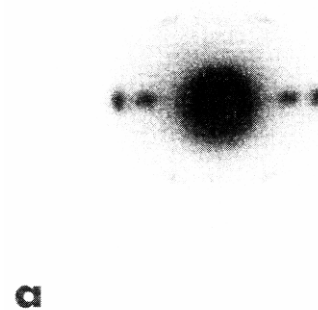


Algenzellwand (Valonia):

- Querschnitt durch Zellulose-MFs
- Bragg-Kontrast

H. Chanzy *et al.*,  
*Holzforschung* **40**, Suppl. 25-30 (1986)

Fichtenholzzelle



J.-F. Revol *et al.*, *Wood Sci.* **14**, 120-126 (1982)

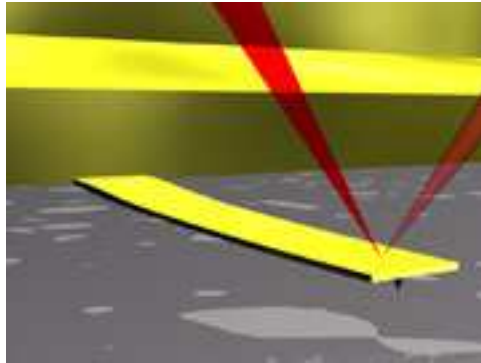


## M2: Rasterkraftmikroskopie

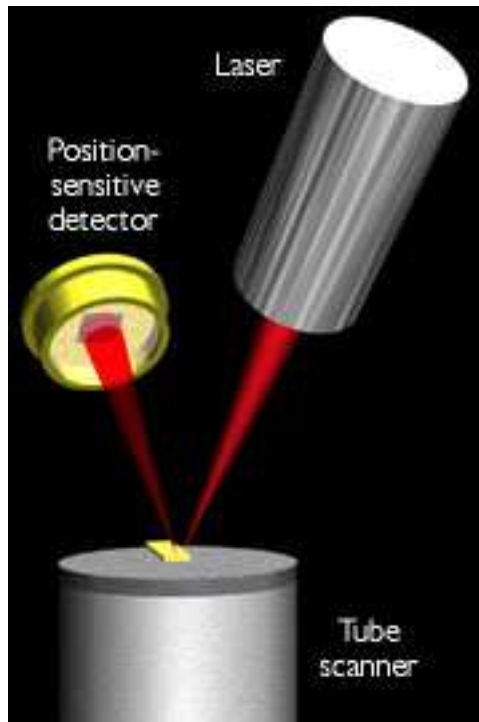
**direkte** Methode, nur für **Oberflächen**

- Prinzip: schwingende Spitze (aus Silizium) ändert Schwingungsfrequenz durch Kraft (van der Waals) von Probe
- Messung von Oberflächen **biologischer Proben** möglich
- fast **atomare Auflösung** möglich: Gitter an der Oberfläche sichtbar
- weitere Anwendungen: “Wegschaben” von Oberflächenmolekülen; Spannungs-Dehnungs-Messungen an einzelnen Moleküle (Ziehen); lokale Härtebestimmung (Drücken); Funktionalisierung der Spitze durch Anheften geeigneter Moleküle

# Rasterkraftmikroskopie

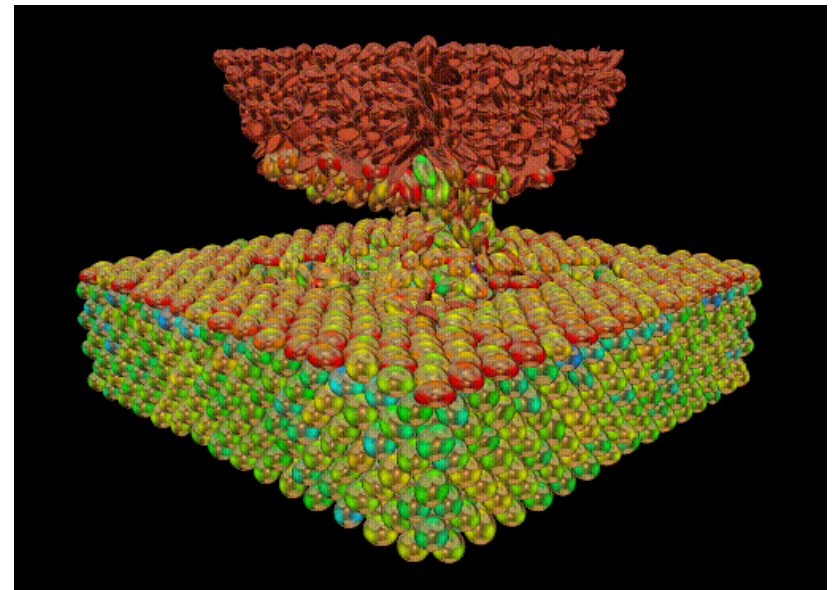


Prinzip

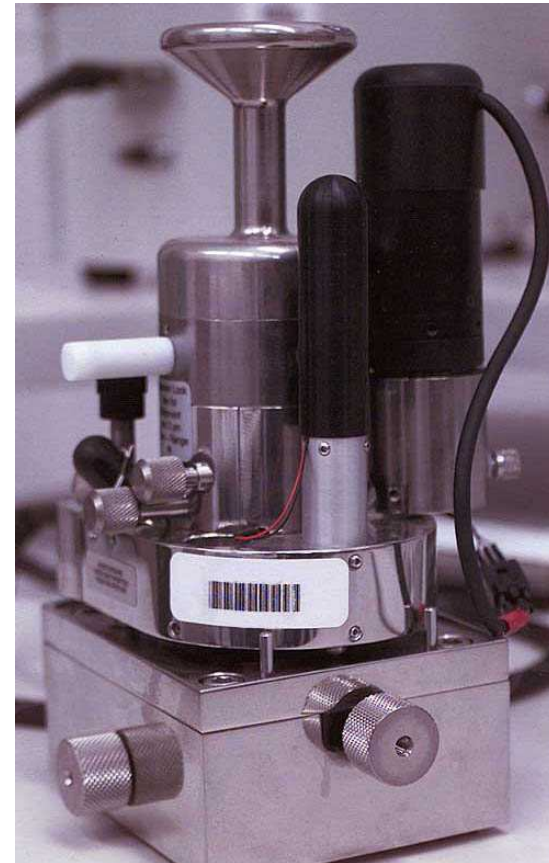


Aufbau

Was an der Spitze passieren kann...



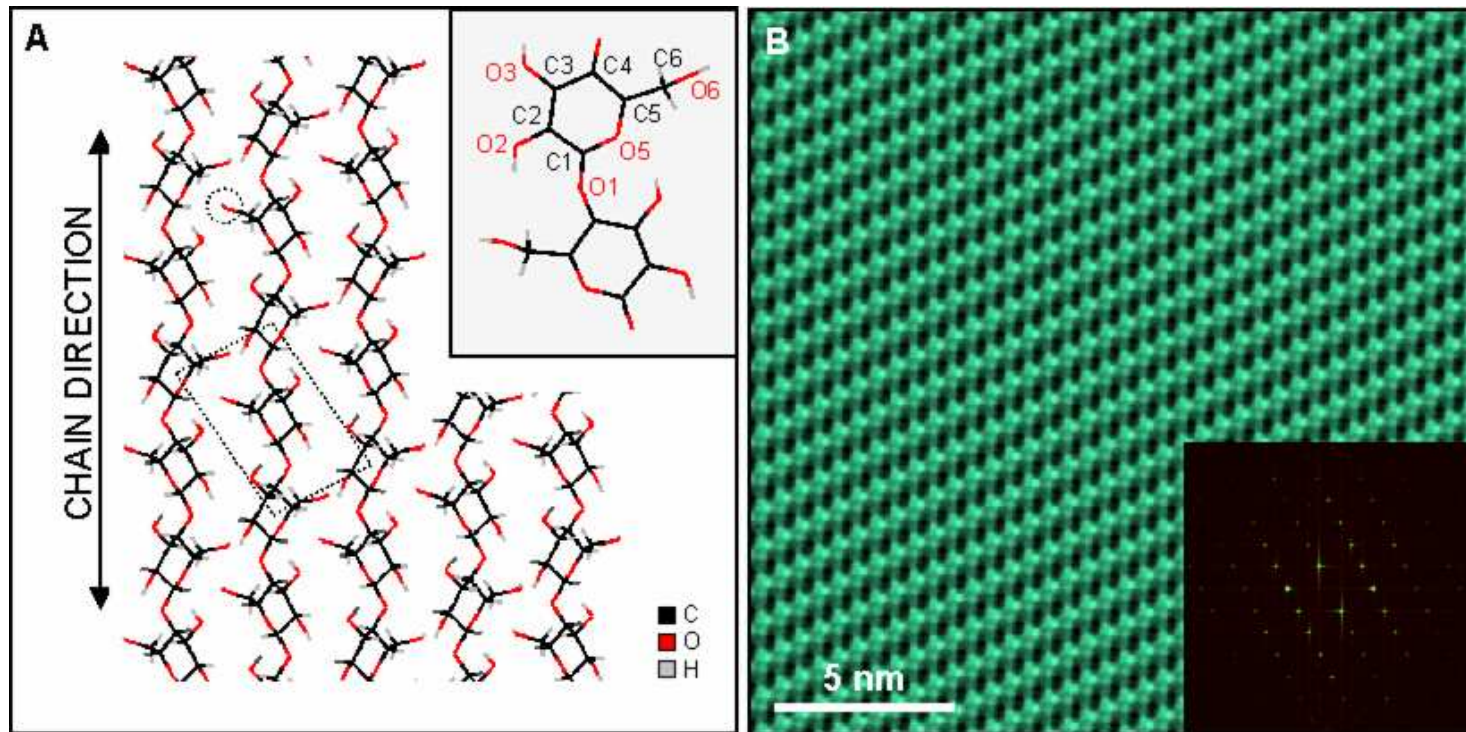
## Rasterkraftmikroskope



Geringer Platzbedarf!

## Rasterkraftmikroskopie (AFM) an Zellulose

- typische AFM-Spitze:  $k = 0.06 \text{ Nm}^{-1}$ ,  $r = 20 - 50 \text{ nm}$
- dennoch fast *atomare* Auflösung!

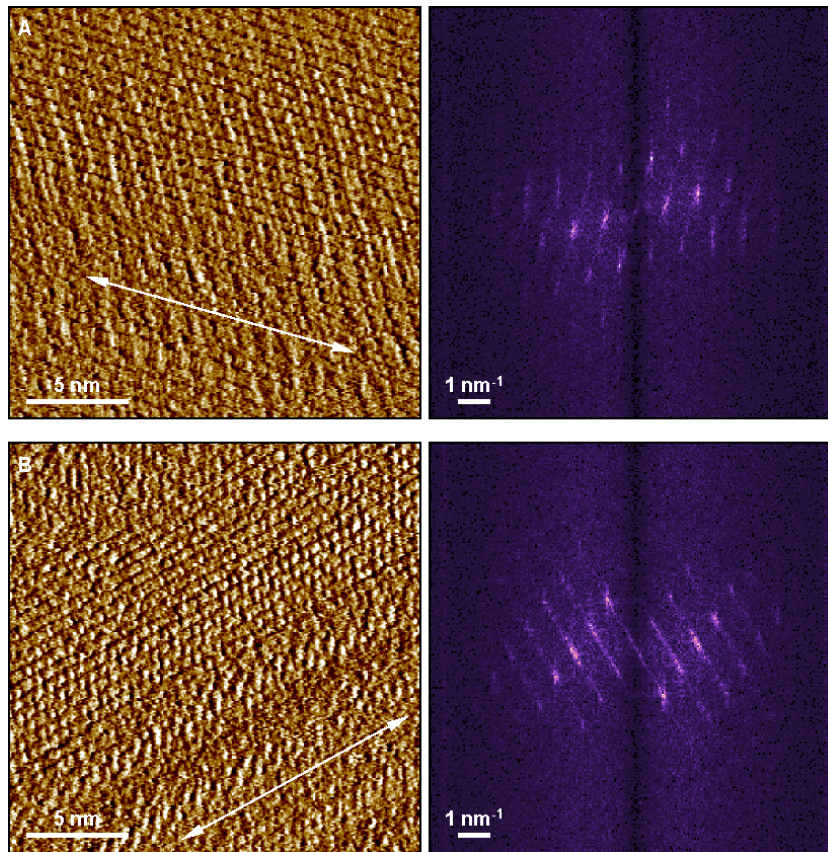


Aufsicht auf (100)-Fläche  
von Zellulose  $\alpha$

**Simuliertes** AFM-Bild mit  
Fourier-Transformation



## AFM-Bilder der (100)- Oberfläche mit Fourier-Transformation



## Vergleich mit Simulation zur Atom-Zuordnung

