

**Strukturanalyse der druckinduzierten Phasen  
einer DPPC-Membran  
mittels Molekulardynamischer Simulation**

Dissertation

eingereicht an der Fakultät Chemie der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von: Melanie Anna Sofia Fahrenkämper  
aus: Herdecke

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>10</b>
2.1	Grundlagen der Molekulardynamik . . . . .	10
2.2	Langreichweitige Wechselwirkungen . . . . .	13
2.2.1	Particle-Mesh-Ewald-Summation . . . . .	14
<b>3</b>	<b>Das System</b>	<b>15</b>
3.1	Das Kraftfeld . . . . .	15
3.2	Simulationsaufbau . . . . .	15
3.3	Simulationsparameter . . . . .	17
3.4	Die simulierte Membran . . . . .	17
3.5	Die Phasen des Lipid-Systems . . . . .	18
<b>4</b>	<b>Strukturanalyse</b>	<b>21</b>
<b>5</b>	<b>Gruppenverteilung</b>	<b>23</b>
5.1	Allgemeine Charakteristika der Gruppenverteilungen . . . . .	24
5.2	Vergleich der Ergebnisse . . . . .	32
<b>6</b>	<b>Orientierung</b>	<b>34</b>
6.1	Orientierung der Molekülgruppen . . . . .	34
6.1.1	Orientierung des Vektors $\vec{V}_{P-N}$ in den verschiedenen Phasen	35
6.1.2	Intramolekulare P-N-Abstandsverteilung für die verschiedenen Phasen . . . . .	38
6.1.3	Orientierung der Glyceringruppe . . . . .	41
6.1.4	Intramolekulare C1-C3-Abstandsverteilung in der Glyceringruppe . . . . .	43
6.1.5	Orientierung des Alkylkettenvektors $\vec{V}_{C1-C15}$ . . . . .	44
6.1.6	Intramolekulare C1-C15 und CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> Abstandsverteilungen der Alkylkette und für die verschiedenen Phasen . . . . .	48
6.2	Orientierung einzelner Bindungen . . . . .	51
6.2.1	Orientierung einzelner Bindungen innerhalb der Glyceringruppe . . . . .	52



## Inhaltsverzeichnis

6.2.2	Orientierung der Carboxylbindungen innerhalb der Alkylketten . . . . .	57
6.2.3	Orientierung ausgesuchter Bindungen innerhalb der Alkylketten . . . . .	61
<b>7</b>	<b>Konformation der Moleküle</b>	<b>68</b>
7.1	Konformation der Kopfgruppe für die $P_{\beta'}$ Phase . . . . .	71
7.2	Konformation der Kopfgruppe für die $L_{\beta i}$ Phase bei 1800 bar . . .	75
7.3	Konformation der Kopfgruppe für die $L_{\beta i}$ Phase bei 3000 bar . . .	78
7.4	Konformation der Kopfgruppe für die Gel III Phase . . . . .	79
7.5	Konformation der Kopfgruppe für die Gel IV Phase . . . . .	85
7.6	Konformation der Kopfgruppe für die Gel V Phase . . . . .	88
7.7	Vergleich der Konformation der Kopfgruppe . . . . .	91
7.8	Konformation der Glyceringruppe für die $P_{\beta'}$ Phase . . . . .	94
7.9	Konformation der Glyceringruppe für die $L_{\beta i}$ Phase bei 1800 bar .	105
7.10	Konformation der Glyceringruppe für die $L_{\beta i}$ Phase bei 3000 bar .	111
7.11	Konformation der Glyceringruppe für die Gel III Phase . . . . .	119
7.12	Konformation der Glyceringruppe für die Gel IV Phase . . . . .	125
7.13	Konformation der Glyceringruppe für die Gel V Phase . . . . .	132
7.14	Vergleich der Konformationen der Glyceringruppe . . . . .	139
7.15	Auswirkungen der Konformationen der Glyceringruppe auf die Struktur der Alkylketten . . . . .	145
7.16	Konformation der Alkylketten für die $P_{\beta'}$ Phase . . . . .	148
7.17	Konformation der Alkylketten für die $L_{\beta i}$ Phase bei 1800 bar . . .	157
7.18	Konformation der Alkylketten für die $L_{\beta i}$ Phase bei 3000 bar . . .	162
7.19	Konformation der Alkylketten für die Gel III Phase . . . . .	166
7.20	Konformation der Alkylketten für die Gel IV Phase . . . . .	170
7.21	Konformation der Alkylketten für die Gel V Phase . . . . .	174
7.22	Vergleich der Konformation der Alkylketten für die verschiedenen Phasen . . . . .	178
<b>8</b>	<b>Paarverteilung</b>	<b>181</b>
8.1	Radiale Paarverteilung der Kopfgruppe . . . . .	181
8.2	2D-Paarverteilungsfunktionen . . . . .	183
8.3	2D-Paarverteilungsfunktionen der Kopfgruppe . . . . .	185
8.3.1	Zylindrische Paarverteilung der Kopfgruppe . . . . .	185
8.3.2	Ebenenpaarverteilung der Kopfgruppe . . . . .	194
8.4	Zusammenfassung: Paarverteilungsfunktionen der Kopfgruppe . .	208
8.5	Paarverteilungen der Glyceringruppe und der Alkylketten . . . . .	210
8.6	Zusammenfassung Paarverteilungen der Glyceringruppe und der Alkylketten . . . . .	223

*Inhaltsverzeichnis*

<b>9 Die Struktur des Hydrat-Wassers</b>	<b>225</b>
9.1 Orientierung des Wassers entlang der Bilayernormalen . . . . .	225
9.2 Paarverteilungen des Wassers . . . . .	232
9.2.1 Vergleich der Paarverteilungen des Wassers in den verschie- denen Phasen der Membran . . . . .	248
9.3 Paarverteilungen zwischen Wasser und verschiedenen Atomen der Membran . . . . .	249
<b>10 Zusammenfassung</b>	<b>254</b>
<b>11 Anhang (Auf beigelegter CD)</b>	<b>265</b>
11.1 das System . . . . .	265
11.1.1 Anhang Gruppenverteilung . . . . .	317
11.2 Ergebnisse für die $L_{\beta i}$ Phase bei 1800 bar . . . . .	317
11.2.1 Ergebnisse für die $L_{\beta i}$ Phase bei 3000 bar . . . . .	321
11.2.2 Ergebnisse für die Gel IV Phase bei 5000 bar . . . . .	325
11.2.3 Ergebnisse für die Gel IV Phase bei 10000 bar . . . . .	328
11.2.4 Ergebnisse für die Gel V Phase bei 15000 bar . . . . .	331

# 1 Einleitung

Lebendige Organismen sind aus einer Vielzahl anorganischer und vor allen Dingen organischer Moleküle aufgebaut. Die grundlegenden Funktionen der Lebewesen, egal ob Einzeller oder Mensch, werden von den Biomolekülen gesteuert. Die Funktionen, die Größe und die Eigenschaften dieser Biomoleküle sind extrem vielfältig. Lipide, Proteine und Kohlenhydrate sind neben der DNA die wichtigsten Arten von Biomolekülen. Aus ihnen werden Zellen aufgebaut.

Während „einzelne“ Moleküle durch kovalente Bindungen zwischen den Atomen gebildet werden, und sich durch Konstitution, Konfiguration und Konformation beschreiben lassen, bilden viele Biomoleküle supramolekulare Einheiten aus. Supramoleküle sind Moleküle, die über das Einzelmolekül hinaus Strukturen aufbauen. Durch intermolekulare Wechselwirkungen kommt es zu einer Zusammenlagerung der Moleküle zu Molekülkomplexen, wie etwa Aggregaten und Membranen. Biomembranen dienen als Trennschicht zwischen verschiedenen Bereichen innerhalb einer lebenden Zelle oder auch zwischen dem Inneren einer Zelle und dem Zellaußenraum. Innerhalb der Zelle trennen Biomembrane das Innere von Organellen oder Vakuolen vom Cytoplasma. Eine Biomembran ist jedoch nicht nur eine passive Trennschicht, sondern sie spielt eine aktive Rolle beim Transport von Molekülen und Informationen von einer Seite zur anderen.

Biomembranen bestehen im wesentlichen aus Lipiden und Proteinen. Lipide sind Biomoleküle, die zum größten Teil wasserunlöslich sind, sich aber gut in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan oder Ether lösen. Die Gruppe der Lipide setzt sich aus vielen verschiedenen Substanzklassen zusammen, nämlich Fettsäuren, Fette, Wachse, Steroide, Carotinoide, Sphingolipide, Glykolipide oder Phospholipide. Die letzten drei Lipidarten gehören zu den membranbildenden Lipiden. Sämtliche membranbildende Lipide haben einen amphiphilen Charakter. Sie bestehen aus einer kleinen polaren Gruppe und einer oder mehreren langen Alkylketten, die für den gesamtlipophilen Charakter verantwortlich sind.

Die Lipide sind das Grundgerüst der Zellmembranen. Im polaren Lösungsmittel, welches im lebenden Organismus Wasser ist, bilden sich spontan verschiedene Strukturen aus. Dies sind hochsymmetrische Aggregate wie Micellen oder Doppelschichten. Bei den Bilayern zeigt der hydrophile Anteil, im folgenden als Kopfgruppe bezeichnet, nach außen in das polare Lösungsmittel hinein. Die hydrophoben Alkylketten richten sich in das Innere der Schicht. So wird eine hydrophob/hydrophile Grenzfläche vermieden.

In die Lipid-Matrix der einzelnen Schichten werden zusätzlich Steroide wie das Cholesterin eingebaut, die über hydrophobe Wechselwirkungen mit den Lipiden,

## 1 Einleitung

die ansonsten flexible Biomembran verfestigen. Da die Biomembran vor allem eine Trennschicht zwischen verschiedenen Bereichen darstellt, ist sie für die meisten Moleküle undurchlässig. Kleinere lipophile Moleküle wie z.B. Kohlendioxid, Alkohole und Harnstoff können frei durch die Lipiddoppelschicht der Membran diffundieren. Um die Durchlässigkeit der Membran für lipophile oder große Teilchen wie Wasser, Ionen oder Zuckermoleküle zu ermöglichen, sind in die Membran verschiedene Kanal- und Transportproteine eingelagert, die für den Transport bestimmter Stoffe zuständig sind. Die Proteine haben nur eine sehr geringe Stützfunktion der Biomembran, da sie durch die Lipidschichten „schwimmen“.

Der Anteil an Lipiden in einer Biomembran ist abhängig von der Art der Zellen und kann zwischen 25% und 75 % variieren. Biomembrane sind sehr komplex in ihrem Aufbau und damit experimentell nur schwer zugänglich. Es hat sich in Experimenten gezeigt, dass eine reine Lipidmembran als Modell für eine Biomembran sehr gut geeignet ist, denn der Lipidanteil bildet als Lipiddoppelschicht die Grundsubstanz der Membran und ist für ihre besonderen physikochemischen Eigenschaften verantwortlich. Durch Analyse einer Lipidmembran können also auch die Eigenschaften einer Biomembran untersucht werden.

Beispielsweise ist bei der Betrachtung von Lipidmembranen und gleichermaßen auch Biomembranen zu erkennen, dass sie trotz ihrer ausgezeichneten Trennfähigkeit für polare Substanzen flexibel sind und mechanisch schwer zu zerstören. Die Analyse ergibt, dass die Flexibilität durch die gute laterale Beweglichkeit der Lipidmoleküle innerhalb der Membran entsteht.

Lipiddoppelschichten können in unterschiedlichen Phasen vorliegen. Die Alkylketten sind in der fluiden Phase wie in einer Flüssigkeit ungeordnet und sehr beweglich. In dieser Phase wird die Lipiddoppelschicht auch als zweidimensionale Flüssigkeit beschrieben. Werden Druck, Temperatur und/oder Konzentration des Lösungsmittels nun geändert, so werden die Beweglichkeit der Ketten eingeschränkt und die Wechselwirkungen zwischen polarer Kopfgruppe und Solvenz geändert und damit auch die Struktur der gesamten Membran. Daraus resultierend kommt es zu grundlegenden Änderungen der physikalischen Eigenschaften der Membran. Es bilden sich Gelphasen aus. Die Viskosität steigt mit Ausbildung der Gelphasen sprunghaft an. Während thermotropes und lyotropes Phasenverhalten sehr ausführlich sowohl experimentell als auch mittels Molekulardynamischer Simulation untersucht worden sind, ist die druckinduzierte Phasenänderung bisher nur unvollständig beschrieben worden.

Doch auch die Untersuchung einer reinen Lipidmembran ist sehr komplex und oftmals können die Ergebnisse der Experimente nicht ausreichend interpretiert werden. Dies gilt insbesondere dann, wenn die experimentelle Durchführung durch extreme äußere Bedingungen, wie einem hohen Druck, nur eingeschränkt möglich ist.

Viele Details in der Struktur bleiben dem Experimentator verschlossen. Um nun die Ergebnisse der verschiedenen Experimente durch strukturelle Details zu ergänzen, wird in dieser Arbeit die Lipidmembran des Lipids DPPC (**D**ipalmitoyl-

## 1 Einleitung

sn-glycero-**p**hosphatidyl**ch**olin) mittels Molekulardynamischer Simulation untersucht. Das DPPC ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

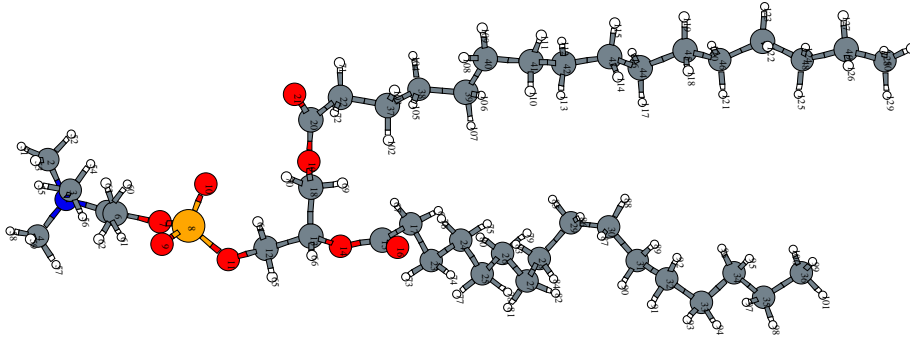


Abbildung 1.1: Das DPPC Molekül

Da diese Membran experimentell bereits häufig untersucht wurde und daraus viele Messdaten zumindest für einige der Phasen der Membran existieren, konnte das Simulationsmodell für diese Membran mit den entsprechenden experimentellen Befunden verglichen werden. Schwächen und Stärken der Simulation lassen sich bewerten. Andererseits können die experimentellen Daten mit Hilfe solcher Simulationen besser verstanden werden, insbesondere durch eine detaillierte Beschreibung der Struktur sämtlicher druckinduzierten Phasen.

Erste Membransimulationen wurden bereits 1983 von Berendsen und van der Ploeg an einer Dodekanmembran durchgeführt [1] und [2]. Auch Simulationen von DPPC-Membranen haben eine lange Historie. So haben Marrink und Berkowitz bereits 1993 erste Untersuchungen der Phasengrenze zwischen Wasser und einer DPPC Membran in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration durchgeführt [3]. Ein Jahr später erfolgten detaillierte Untersuchungen von Marrink und Berendsen zum Transport von Wasser durch eine DPPC-Membran [4].

Das aufstellen eines NPT-Ensembles in der fluiden Phase gelang der Gruppe um Shinoda [5] bereits 1994. Shinoda et al. produzierten auch in nachfolgenden Jahren wichtige Ergebnisse wie zum Beispiel Untersuchungen über Einfluß von Polarisation und elektrostatisches Potenzial auf die dynamischen und strukturellen Eigenschaften an der Grenzfläche [6] oder einer Voronoi Analyse zur Ermittlung des Lipidplatzbedarfs [7]. Die Phasengrenzfläche zwischen Wasser und Membran war Objekt zahlreicher Untersuchungen wie zum Beispiel bei Zhou und Schulten [8]. Größtes Problem war die Kürze der Simulation, die sich auf einige hundert Pikosekunden beschränkte.

Mitte der neunziger Jahre konnten durch die steigende Rechnerleistung erstmals DPPC Membrane bei konstantem Druck und oder konstanter Temperatur über einen Zeitraum von bis zu einer Nanosekunden untersucht werden [9] oder aber die Anzahl der Membranmoleküle wie bei Xiang et al. [10] gesteigert werden. Die Länge der Trajektorie ermöglicht es zuverlässigere Aussagen über das System

## 1 Einleitung

zu machen zum Beispiel konnten dynamische Eigenschaften nun besser beschrieben werden. Ebenso gelangen zuverlässigere Aussagen über die experimentell gut zugänglichen Ordnungsparameter der Alkylketten [11], [12].

Der Einfluß der Oberflächenspannung ist ein viel diskutiertes Thema bei der Simulation von Biomembranen und deren Grenzfläche zum Wasser. Erfolgreiche Simulationen mit einem NP $\gamma$ T-Ensemble wurden beispielweise von Feller und Pastor durchgeführt [13], [14]. Die Miteinbeziehung der Oberflächenspannung in die Simulation ist allerdings schwierig und Bedarf eines großen Geschicks. Die experimentelle Bestimmung der Oberflächenspannung an einer flüssig-flüssig-Phasengrenze ist ebenfalls schwierig. Gemessene Ergebnisse weichen beträchtlich voneinander ab. Ebenso wie die Überlegung, ob es sinnvoll ist die Oberflächenspannung mit einer Simulation einzubeziehen oder nicht [15], [16] und wenn ja wie diese abgeschätzt werden kann [17].

Doch nicht nur die fluide und die flüssigkristalline Phase waren Gegenstand der Untersuchungen in den neunziger Jahren. Es gab auch erste Untersuchungen der Gel-Phase [18] und der Vergleich zur flüssigkristallinen Phase [19]. Allerdings waren die bisher simulierten Gel-Phasen allesamt temperatur- und nicht druck-induziert.

Erfahrungen und Erkenntnisse aus dieser Zeit schafften die Grundlage für diese Arbeit. Ende der Neunziger begannen aufgrund der verbesserten Rechenleistungen Simulationen die nicht nur reine Lipidmembrane in Wasser untersuchten, sondern verschiedenen Fragestellungen nachgingen, wie zum Beispiel dem Verhalten einer Hybridmembran aus Phospholipiden und Alkanthiol an einer Gold-Oberfläche [20] oder das Verhalten einer Lipidmembran in Wasser an einer Substratoberfläche [21].

Auch der Einfluß kleiner Moleküle oder Kationen auf die Struktur und die Dynamik der Membran wurde untersucht [22] und [23]. Aber auch die Abbildung biologischer Systeme wurde immer detaillierter, zum Beispiel durch Simulation von Lipidcholesterolmischmembranen [24] oder durch Einlagerung eines Peptids oder eines Proteins in die Membran und deren Organisation und Anordnung in die Membran [25, 26, 27, 28].

Doch auch altbekannte Fragestellungen konnten mit den sich verbessernden Rechenleistungen wieder neu behandelt werden, wie die Frage nach der Diffusion von Wasser durch eine Lipidmembran [29]. Auch die Grenzfläche zwischen Membran und Wasser wird noch genau untersucht [30]. Auch die Frage wie groß die für das Lösungsmittel erreichbare Membranfläche ist, kann mit Hilfe einer Simulation geklärt werden [31].

Vergleiche mit dem Experiment zeigen zusehend bessere Übereinstimmungen mit dem Experiment wie in den Arbeiten von Lindahl und Edholm. Zum Beispiel bei der Betrachtung der Dynamik des Systems und dem Vergleich mit NMR-Relaxationsraten [32] oder den EPR Spektren [33]. Diese Gruppe beschäftigte sich aber auch mit verschiedenen Problemstellungen die sich aus der Simulation ergeben, wie Fluktuationen in der Bilayerschichtdicke [34] dem Abbau der

## 1 Einleitung

Oberflächenspannung [35] oder die Möglichkeit der Aggregatbildung mittels Simulationstechniken zu beschreiben [36].

Strukturelle und dynamische Eigenschaften der reinen Lipidmembran werden nach wie vor untersucht. Zum Beispiel beschäftigten sich Essmann und Berkowitz [37] mit den dynamischen Eigenschaften einer Lipidmembran. Aber auch die Alkylkettenkonformation wurden genau untersucht [38] und [39].

Neuere Studien zeigen auch Interesse an anderen Phasen der Biomembran wie in den Untersuchungen von Venable [40], der sich mit dem Verhalten der  $L_{\beta_i}$  Phase beschäftigte oder Cascales, der sich mit dem druckinduziertem Phasenübergang von flüssigkristallin zur  $P_{\beta'}$  Phase beschäftigt.[41].

# 2 Theorie

## 2.1 Grundlagen der Molekulardynamik

Die Molekulardynamische Simulation ist eine Technik, mit der strukturelle und dynamische Eigenschaften eines Systems bestimmt werden können. Mit ihr werden die Eigenschaften eines Systems aus den inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der Moleküle erschlossen. Sie wird zum einen benutzt, um sich einen Überblick über ein unbekanntes System zu verschaffen, zum anderen, so wie hier in dieser Arbeit, sollen experimentell schwer oder nicht zugängliche Eigenschaften erfasst werden. Diese werden dann mit den messbaren Eigenschaften in einen Gesamtkontext gesetzt, um so eine vollständige Beschreibung des Systems zu erhalten.

Bei der Molekulardynamische Simulation wird ein System aus  $N$  miteinander wechselwirkenden Teilchen beschrieben. Es wird eine Trajektorie berechnet, welche die Koordinaten der Teilchen als Funktion der Zeit darstellt. Im klassischen Sinn bedeutet die Erfassung der Koordinaten und der Geschwindigkeiten eine vollständige Erfassung des Systems, mit der man auf alle strukturellen und dynamischen Eigenschaften des Systems schließen kann. Um die Trajektorie zu berechnen, wird die zweite Newtonsche Bewegungsgleichung für alle Teilchen innerhalb eines kleinen Zeitschritts gelöst.

$$\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} \quad (2.1)$$

Hierbei ist  $\vec{r}_i(t)$  die Ortskoordinate des  $i$ -ten Teilchens zum Zeitpunkt  $t$ ,  $\vec{F}_i$  die Kraft, die auf das Teilchen  $i$  zum Zeitpunkt  $t$  wirkt und  $m_i$  die Masse des  $i$ -ten Teilchens.

Die Kraft wird über die negative Ableitung der potentiellen Energie  $E$  bestimmt.

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i} \quad (2.2)$$

Hierbei werden die Wechselwirkungsenergien in Abhängigkeit von der Teilchenpositionen (im Allgemeinen die Kernpositionen der Atome) berechnet, so dass alle auf das Wechselwirkungszentrum wirkenden Kräfte über die Positionen der anderen Wechselwirkungszentren bestimmt werden können.



## 2 Theorie

Es ist wichtig, dass die potenzielle Energie des Systems mit einem analytisch differenzierbaren Ausdruck beschrieben wird und sich mit geringem numerischen Aufwand bestimmen lässt. Dazu werden sogenannte „Kraftfelder“ aufgestellt, aus denen sich die Energie des Gesamtsystems durch Summation der Wechselwirkungsterme zwischen den jeweiligen Teilchen (Atomen) ergibt. Hierbei werden zum einen Terme für die intermolekularen und zum anderen für die intramolekularen Wechselwirkungen aufgestellt und addiert.

Die intramolekularen Wechselwirkungen setzen sich aus bindenden und nicht-bindenden Wechselwirkungen zusammen:

Die 1-2-Paarbindungspotenziale, die durch ein harmonisches Paarpotenzial (2.3) beschrieben werden).

Die 1-3 Bindungswinkelpotenziale, die ebenfalls durch ein harmonisches Potenzial (2.4) beschrieben werden.

die 1-4 Diederwinkelpotenziale, die sich in echte und unechte Diederwinkelpotenziale aufgliedern. Die echten Diederwinkelpotenziale (2.6), die die Torsion um eine Bindung über eine Fourierreihenentwicklung beschreiben und die unechten Potenziale (2.5), die verhindern, dass sich planbare Strukturen wie hier die  $sp^2$  hybridisierten Carbonylgruppen aus ihrer Ebene hinaus drehen.

Sowohl die nichtbindenden intramolekularen Wechselwirkungen als auch die intermolekularen Wechselwirkungen setzen sich aus dem Coulomb- und dem Lennard-Jones-Potenzial (2.7) zusammen. Die nichtbindenden Wechselwirkungen werden für alle Atomkombinationen, die bereits durch die bindenden Potenziale beschrieben wurden, mithilfe eines Skalierungsfaktors abgeschaltet.

Es gilt also für die intramolekulare potenzielle Energie:

$$E_{intra} = \sum_i \sum_{\substack{bd(j,i) \\ j>i}} \frac{1}{2} k_{ij}^b (\|\vec{r}_{ij}\| - r_{ij}^0)^2 \quad (2.3)$$

$$+ \sum_i \sum_{\substack{bd(j,i) \\ j>i}} \sum_{\substack{bd(k,j) \\ k>j}} \frac{1}{2} k_{ijk}^a (\omega_{ijk} - \omega_{ijk}^0)^2 \quad (2.4)$$

$$+ \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} \sum_{l>k} \frac{1}{2} k_{ijkl}^{id} (\psi_{ijkl} - \psi_{ijkl}^0)^2 \quad (2.5)$$

$$+ \sum_i \sum_{\substack{bd(j,i) \\ j>i}} \sum_{\substack{bd(k,j) \\ k>j}} \sum_{\substack{bd(l,k) \\ l>k}} \left( \sum_{n=1}^{N_{ijkl}^{pd}} k_{ijkln}^{pd} \cos(\phi_{ijkl} - \phi_{ijkln}^0) \right) \quad (2.6)$$

$$+ \sum_i \sum_{\substack{mol(j,i) \\ j>i}} \left[ \frac{f_{ij}^q}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{\|\vec{r}_{ij}\|} + 4f_{ij}^{LJ} \epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{\|\vec{r}_{ij}\|^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{\|\vec{r}_{ij}\|^6} \right) \right] \quad (2.7)$$

## 2 Theorie

Das Kürzel *bd* steht für Bindung und gibt an, dass in der entsprechende Summation nur Atome berücksichtigt werden, die durch eine Bindung miteinander verknüpft sind. Das Kürzel *mol* steht entsprechend für Molekül und sorgt dafür, dass für die Summation nur Atome innerhalb eines Moleküls berücksichtigt werden.

Hierbei ist  $k_{ij}^b$  die Kraftkonstante des harmonischen Bindungspotenzials zwischen den Atomen *i* und *j* und  $r_{ij}^0$  der Gleichgewichtsabstand zwischen den beiden Atomen.

$k_{ijk}^a$  ist die Kraftkonstante des harmonischen Bindungswinkelpotenzials zwischen Atomen *i*, *j* und *k* und  $\omega_{ijk}^0$  der Gleichgewichtsbindungswinkel zwischen den drei Atomen.

$k_{ijkl}^{id}$  ist die Kraftkonstante für die unechten Diederwinkelpotenziale zwischen den Atomen *i*, *j*, *k* und *l* und  $\psi_{ijkl}^0$  der Gleichgewichtstorsionswinkel zwischen den Atomen.

$N_{ijkl}^{pd}$  gibt die Anzahl der Terme der Fourierreihenentwicklung für das Diederwinkelpotenzial zwischen den Atomen *i*, *j*, *k* und *l* an,  $k_{ijkln}^{pd}$  ist die Kraftkonstante des *n*-ten Fourierterms für den entsprechenden Diederwinkel und  $\phi_{ijkln}^0$  der entsprechende Gleichgewichtsdiederwinkel des *n*-ten Terms.

$f_{ij}^q$  ist ein intramolekularer Skalierungsfaktor für das Coulombpotenzials,  $q_i$  und  $q_j$  sind die Ladungen miteinander wechselwirkenden Teilchen,  $\vec{r}_{ij}$  der Abstand zwischen den Teilchen,  $f_{ij}^{LJ}$  der intramolekulare Skalierungsfaktor des Lennard-Jones-Potenzials,  $\epsilon_{ij}$  und  $\sigma_{ij}$  die Lennard-Jones-Parameter.

Für die intermolekularen Wechselwirkungen gilt folgendes Potenzial:

$$E_{inter} = \sum_i \sum_{\substack{-mol(j,i) \\ j>i}} \left[ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{\|\vec{r}_{ij}\|} + 4\epsilon_{ij} \left( \frac{\sigma_{ij}^{12}}{\|\vec{r}_{ij}\|^{12}} - \frac{\sigma_{ij}^6}{\|\vec{r}_{ij}\|^6} \right) \right] \quad (2.8)$$

Für das intermolekulare Wechselwirkungspotenzial gilt die gleiche Nomenklatur wie oben. Die Negation des Kürzels *mol* gibt an, dass die Summation nur für Teilchen durchgeführt wird, die sich in unterschiedlichen Molekülen befinden.

Des weiteren werden für die Bindungen zu Wasserstoffen Einschränkungen in das Kraftfeld eingebracht. Bei diesen Bindungen werden die Bindungslängen auf einen bestimmten Abstand fixiert. Dazu wird in den folgenden Simulationen der LINCS-Algorithmus [42] verwendet. Der ist im Gegensatz zu dem verbreiteteren SHAKE-Algorithmus nicht-iterativ und auf zwei Schritte begrenzt. Nachdem zuerst die Koordinaten ohne Beschränkung (*constraints*) bestimmt wurden, wird im ersten Schritt des LINCS-Algorithmus der neue Bindungsvektor in die Ebene des alten Bindungsvektors projiziert. Im zweiten Schritt wird dann die Länge des Bindungsvektors korrigiert. Dadurch ist dieser Algorithmus sehr viel schneller und stabiler als der SHAKE-Algorithmus. Obwohl er nicht iterativ ist, liefert LINCS für Beschränkungen der Bindungslängen sehr gute Ergebnisse.

## 2.2 Langreichweitige Wechselwirkungen

Die Behandlung der intermolekularen Wechselwirkung ist nicht trivial. Sowohl das Lennard-Jones Potenzial als auch das Coulomb Potenzial wirken prinzipiell auf unbegrenzte Entfernung. Während das Lennard-Jones-Potenzial aufgrund der großen Potenzen von  $r$  im Nenner ( $\frac{1}{r^{-12}}, \frac{1}{r^{-6}}$ ) mit steigendem Abstand schnell gegen 0 geht, ist das Coulomb-Potenzial mit  $\frac{1}{r}$  sehr langreichweitig.

Dies hat Auswirkungen auf die Behandlung der beiden Wechselwirkungen. Im folgenden soll beschrieben werden, wieso das Lennard-Jones Potenzial als kurzreichweitig bezeichnet werden kann, und warum das Coulomb Potenzial nicht.

Es wird ein allgemeines Potential mit der folgenden Form betrachtet:

$$U(\vec{r}) = \frac{k}{|\vec{r}|^p} \quad (2.9)$$

Hierbei muss untersucht werden, wie groß der Fehler  $\Delta U$  ist, wenn das Potenzial am Ort  $\vec{r}$  in einem unendlichen Teilchensystem konstanter Dichte nur über die Teilchen bestimmt wird, die innerhalb eines Maximalabstands  $r_{cut}$  liegen

Dazu muss folgendes Integral gelöst werden:

$$\Delta U = \int_{r_{cut}}^{\infty} \frac{f}{r^p} 4r^2 dr = 4f \int_{r_{cut}}^{\infty} r^{p-2} dr \quad (2.10)$$

Dabei zeigt sich, dass  $\Delta U$  nur für  $p > 3$  nicht divergiert. Damit ist  $\Delta U$  beim Lennard-Jones Potential (mit  $p = 6$  und  $p = 12$ ) endlich und wird mit größer werdendem Abstand immer kleiner. Das heißt, bei genügend groß gewähltem Abstand ist der gemachte Fehler vernachlässigbar. Außerdem kann er auch durch Gleichung 2.10 abgeschätzt werden und wird entsprechend korrigiert. Aus diesem Grund darf das Lennard-Jones Potenzial als kurzreichweitig behandelt werden. Beim Coulombpotenzial dagegen divergiert  $\Delta U$  nach Gleichung 2.10. Im Fall der Lennard-Jones Wechselwirkungen kann mit einem cutoff-Radius gearbeitet werden. Im Falle der Coulomb Wechselwirkung die Benutzung eines cutoff-Radius auch dadurch zu Artefakten führen, dass zum Beispiel durch das Abschneiden einer Molekülhälfte, sich ein Molekül mit einem Teil innerhalb des cutoff-Abstands befindet und mit dem anderen Teil außerhalb. Besitzen die Atome des Moleküls Partialladungen, so kann dies dazu führen, dass ein Teilchen im Zentrum der cutoff-Kugel dann nur ein geladenes Molekülfragment 'sieht'.

### 2.2.1 Particle-Mesh-Ewald-Summation

Es gibt viele Verfahren zur Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen. Hier wird die Particle-Mesh-Ewald-Summation (kurz PME) verwendet, um die Coulomb-Wechselwirkung zu bestimmen.

Das Ewaldverfahren unterteilt die Summe über alle Coulombwechselwirkungen in kurzreichweitige und langreichweitige Beiträge. Die kurzreichweitigen Beiträge können innerhalb eines cut-off-Radius direkt berechnet werden. Die Summierung der langreichweitigen Wechselwirkungsanteile wird mittels Fouriertransformation von dem realen Raum in den reziproken Gitterraum übertragen. Im reziproken Gitterraum konvergiert die Summe und kann so bestimmt werden.

$$V = V_{real} + V_{rez} \quad (2.11)$$

Es ergibt sich  $V_{real}$  aus:

$$V_{real} = \sum_{i,j} \phi(r_j - r_i) \quad (2.12)$$

$\phi$  kann als ein durch eine Fehlerfunktion gedämpftes Coulomb Potenzial betrachtet werden. Somit ergibt sich für den Realraumteil der Energie ein Ausdruck, der mit Hilfe eines cutoffs behandelt werden kann.

$$V_{real} = \frac{f}{2} \sum_{\substack{-mol(j,i) \\ i,j}}^N \sum_{\vec{n}_x} \sum_{\vec{n}_y} \sum_{\vec{n}_z} q_i q_j \frac{erfc(\beta r_{ij,n})}{\|\vec{r}_{ij}\|} \quad (2.13)$$

Für den reziproken Raum gilt:

$$V_{rez} = \sum_k \tilde{\phi}(k) \tilde{\rho}(k) \quad (2.14)$$

Hierbei sind  $\tilde{\phi}(k)$  das Potenzial und  $\tilde{\rho}(k)$  die Ladungsdichte im reziproken Raum. Bei geeigneter Wahl des Konvergenzparameters  $\beta$  kann sowohl der Ausdruck für  $V_{real}$  schnell konvergieren. Es bleibt als rechenintensiver Schritt die Fouriertransformation der Ladungsverteilung. Um diesen Schritt zu beschleunigen, wird die Fast-Fourier-Transformation verwendet. Dazu werden die Ladungen der Teilchen auf ein regelmäßiges Gitter interpoliert. Dieses wird dann mittels Fourier in den reziproken Gitterraum transformiert.

# 3 Das System

## 3.1 Das Kraftfeld

Für die Kopf- und Glyceringruppe des DPPCs wurde das AMBER 4 Kraftfeld [43] verwendet. Die Kraftfeldparameter der Diederwinkel sind im AMBER4 Kraftfeld nicht vollständig vorhanden beziehungsweise nicht optimal geeignet für das Lipidsystem. Deswegen wurden die Parameter für die Diederwinkel neu bestimmt (Siehe Anhang 11.1). Dazu wurden mittels quantenmechanischer Rechnung Die Potenziale des Systems für verschiedene Diederwinkel bestimmt, so das für jeden anzupassenden Diederwinkel ein quantenmechanisch berechnetes Potenzialdiagramm entstand. Dann wurden die Kraftfeldparameter mittels Anfittung an die quantenmechanischen Potenziale bestimmt. Dazu wurde ein Potenzialdiagramm für den entsprechenden Diederwinkel ohne Kraftfeldparameter bestimmt und die Differenz zum quantenmechanischem Potenzialverlauf berechnet. An die so ermittelten Werte der Differenz wurde dann eine Funktion, bestehend aus mehreren Sinus- und Kosinus- Termen, angepasst. Kraftkonstanten, Multiplizität und Phasenverschiebung der einzelnen Terme der Funktion ergeben dann die Kraftfeldparameter. Ein Großteil der so ermittelten Kraftkonstanten für die Diederwinkel konnten aus Arbeit von Schmelter [44] entnommen werden. Für diese Arbeit mussten nur zwei Diederwinkel, wie beschrieben, neu angepasst werden. Die Partialladungen konnten sogar vollständig von Schmelter [44] übernommen werden. Dieser hat die Partialladung mit Hilfe der RESP-Methode [45] bestimmt. Für die Alkylkette wurde das all-atom-OPLS-Modell verwendet, um das elektrostatische Potential der Alkylkette adäquat beschreiben zu können. Des weiteren wurden alle Bindungen zu Wasserstoffatomen auf die Gleichgewichtsbindungslänge fixiert. Während der Equilibrierung des Systems mit MOSCITO (siehe unten) wurde der SHAKE-Algorithmus verwendet. Für die Simulation unter GROMACS wurde der schnellere und stabilere LINCS-Algorithmus gewählt. Für das Wasser wurde das flexible SPC/E Modell von Berendsen et al. [46] eingesetzt.

## 3.2 Simulationsaufbau

Für den Aufbau des Systems wurde zunächst mittels quantenmechanischer Rechnung die energieminierte Struktur eines einzelnen DPPC-Moleküls ermittelt.

### 3 Das System

Dieses wurde so orientiert, dass die Längsachse des Moleküls parallel zur y-Achse liegt. Dann wird dieses Molekül auf einer 10 mal 10 Gitterfläche vervielfacht. Hierbei beträgt die Gitterbreite 1 nm. Auf jedem Gitterplatz liegt ein Molekül, welches um einen zufälligen Winkel um seine Längsachse gedreht wurde. Im Anschluss daran wurde ein zweites Gitter erstellt und um  $180^\circ$  gedreht. Beide Gitter wurden dann so zusammengesetzt, dass sich die endständigen Glieder der Ketten bei geringstmöglichem Abstand nicht berühren. Das System wurde bei 10 K simuliert, um starke repulsive Wechselwirkungen zwischen den DPPC Molekülen zu minimieren. Dann wurde auf 323,15K aufgeheizt. 6125 Wassermoleküle wurden oberhalb und unterhalb der Lipiddoppelschicht hinzugefügt. Um eine vollständige Hydratation zu jedem Zeitpunkt der Simulation sicherzustellen, wurden etwas mehr Wassermoleküle gewählt, als für eine vollständige Hydratation notwendig ist. Die Hydratation der DPPC Membran, wurde mit einer angelegten Oberflächenspannung von 30 mN/m im Np $\gamma$ T-Ensemble durchgeführt. Nach erfolgter Hydratation der Membran und einer weiteren kurzen Equilibrierphase wurde der Druck auf 1000 bar erhöht. Dann erfolgte die eigentliche Equilibrierphase über einen Zeitraum von 1 ns.

Nach der Hydratation und der Druckerhöhung wird auf das Anlegen einer Oberflächenspannung verzichtet. Die Bestimmung der Oberflächenspannung ist bei diesem System nicht ganz unproblematisch. Die Abweichung, die durch die Verwendung der Oberflächenspannung der verschiedenen Quellen in der Literatur entsteht [47], [48], ist deutlich größer, als die Abweichung, die durch Wechsel auf ein NpT-Ensemble gemacht wird. Es wird allerdings darauf geachtet, dass die Druckkopplung für alle drei Raumrichtungen voneinander unabhängig durchgeführt wird. Dies erfolgt durch das Verwenden der gleichen Kompressibilitätswerte in allen drei Raumrichtungen. Dabei ist darauf zu achten, dass keine Kompressibilität entlang der Diagonalen des Raumes gesetzt wird, da es sonst zu einer Verzerrung der Box kommt und diese dann nicht mehr rechtwinklig ist.

Ausgehend von dem equilibrierten System bei 1000 bar wurden alle weiteren Phasen durch Erhöhung des Drucks aus diesem System gebildet.

Der Aufbau der Membran und die Equilibrierung der P $_{\beta'}$  Phase erfolgte mit dem Programmpaket MOSCITO. Für die eigentliche Simulation wurde das GROMACS Simulationspaket 3.2 verwandt. Dieses wurde zu dem damaligen Zeitpunkt neu in die Software des Arbeitskreises implementiert. Es bietet gegenüber dem MOSCITO Programmpaket Vorteile in der Datenverwaltung und Speicherung. Der Speicherplatz der Trajektorien ist bei dem GROMACS Paket aufgrund von Datenkompression deutlich geringer. Ebenso wird die Rechenzeit pro Nanosekunde Simulationszeit deutlich herabgesetzt.

### 3.3 Simulationsparameter

Die Simulationen starten nach einer Equilibrierungsphase von 1 ns und erstrecken sich über einen Simulationszeitraum von 5 ns. Der Zeitschritt beträgt 2 fs. Die Startkonfiguration der simulierten Systeme sind so aufgebaut, dass die y-Koordinate des benutzten kartesischen Koordinatensystems längs der Bilayernormalen liegt. Zur Behandlung der langreichweitigen Wechselwirkungen wird die oben beschriebene Particle-Mesh-Ewald-Methode verwandt. Der cutoff-Radius für die kurzreichweitigen Anteile der Ewaldsummation wird auf 0,8 nm festgelegt. Für die FFT (Fast Fourier Transformation) wird ein Gitter für die Teilchenladungen erstellt, welches anstelle der tatsächlichen Ladungspositionen in den reziproken Raum transformiert wird. Die Ordnung der Interpolation liegt bei vier. Zur Dimensionskontrolle des Gitters wird ein maximaler Gitterabstand 0.12 nm definiert.

Die Lennard-Jones-Wechselwirkungen werden, wie oben beschrieben, als kurzreichweitige Wechselwirkungen behandelt. Der cutoff-Radius für diese Wechselwirkungen wird auf 0,95 nm festgelegt. Die so berechneten Energien und Drücke werden bezüglich des verwandten cutoff-Radius korrigiert.

Die Temperatur wird mithilfe des Berendsen Thermostats [49] auf 323,15 K sowohl für Wasser als auch DPPC eingeregelt. Die Kopplungszeit für das Temperaturbad wird auf 0,5 ps festgelegt.

Der Druck wird durch das Berendsen Barostat für die jeweilige Phase eingeregelt. Die Druckregelung erfolgt anisotrop. Für alle Richtungen wird eine Kompressibilität von  $4,5 \cdot 10^{-5}$  bestimmt. Für das Druckbad wird eine Kopplungszeit von 0,75 ps eingestellt.

### 3.4 Die simulierte Membran

Die simulierte Membran besteht aus 200 DPPC Molekülen, 100 in jeder Schicht, wie in 3.2 beschrieben.

Das Molekül selbst wird in drei Bereiche unterteilt. Die polare Kopfgruppe bestehend aus der positiv polarisierten Cholingruppe und der negativ polarisierten Phosphatgruppe, die amphiphile Glyceringruppe, die mit den Fettsäuren verestert ist und den lipophilen Alkylketten.

Um zu gewährleisten, dass bei den hohen Drücken der nachfolgend beschriebenen Phasen die Simulation nicht festfriert; wird die Dynamik des Systems überwacht. Dazu wird der Diffusionskoeffizient aus den mittleren quadratischen Verschiebungen (MQV) für jedes System bestimmt. In nachfolgender Grafik ist exemplarisch die MQV für das Hydratwasser für das bei einem Druck von 1000 bar simulierte System aufgetragen.

### 3 Das System

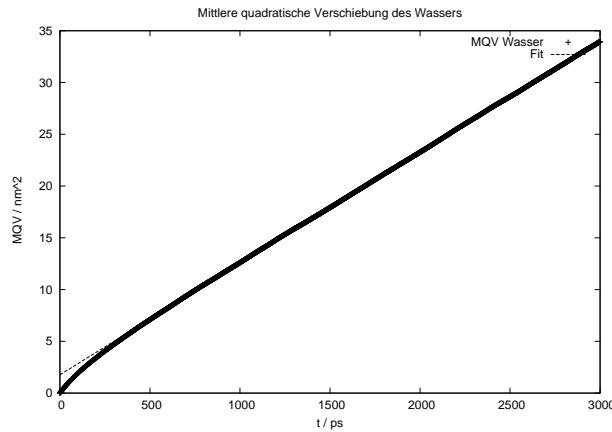


Abbildung 3.1: MQV für das Hydratwasser bei 1000 bar

Aus den MQVs ergeben sich für die unterschiedlichen Simulationen folgende Diffusionskoeffizienten.

Druck / bar	D / $\frac{m^2}{s}$
1000	$1,796 \cdot 10^{-9}$
1800	$1,727 \cdot 10^{-9}$
3000	$1,693 \cdot 10^{-9}$
5000	$1,537 \cdot 10^{-9}$
10000	$1,139 \cdot 10^{-9}$
15000	$0,927 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 3.1: Difusionskoeffizienten des Hydratwassers bei verschiedenen Drücken

## 3.5 Die Phasen des Lipid-Systems

Dieses Kapitel soll einen kurzen Überblick über die verschiedenen Phasen des Systems verschaffen, die in experimentellen Strukturuntersuchung beobachtet wurden.

Vom DPPC sind sieben verschiedene Phasen bekannt. Diese sind in dem nachfolgendem Phasendiagramm 3.2 dargestellt. Das Phasendiagramm ist experimentell mittels Neutronenbeugung [50] erstellt worden.

Von diesen sieben Phasen, lassen sich sechs Phasen bei der gewählten Temperatur von 50° Celsius mittels Druckänderung erreichen.



### 3 Das System

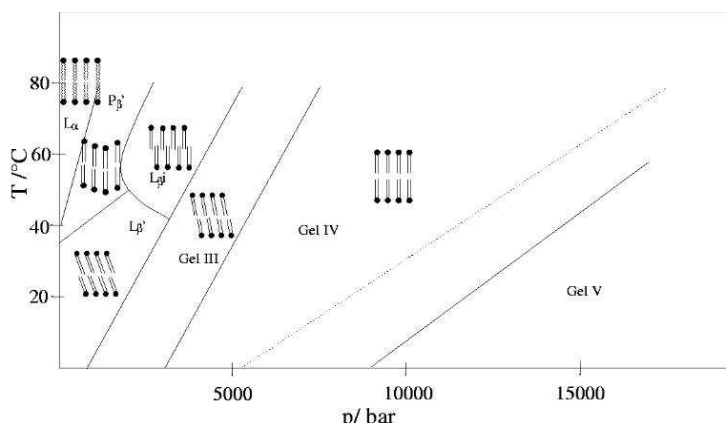


Abbildung 3.2: Phasendiagramm des Systems

Dabei handelt es sich um folgende Phasen:

Die  $L_\alpha$  Phase ist eine flüssigkristalline Phase, die bei Normaldruck und gegebener Temperatur stabil ist. Diese Phase ist bereits mehrfach ausführlich und mit vielen unterschiedlichen Methoden untersucht worden. Insbesondere ist eine Untersuchung mittels Molekulardynamischer Simulation von Ralf Schmelter [44] durchgeführt worden, an die sich die Strukturanalyse der weiteren druckinduzierten Phasen in dieser Arbeit anschließt.

Die  $P_{\beta'}$  Phase ist die erste Gel-Phase des Systems. Ihr wird eine wellige Überstruktur zugeordnet. Diese kann mithilfe der Molekulardynamischen Simulation nicht untersucht werden, da die Boxgröße deutlich kleiner als die Wellenlänge dieser Überstruktur ist. Die Packung der Moleküle in dieser Phase ist hexagonal. Des Weiteren wird aufgrund der lamellaren Abstände eine gestreckte Konformation der Moleküle insbesondere der Ketten vorgeschlagen.

Die  $L_{\beta_i}$  Phase ist eine interkalierte Phase. Bei dieser Phase interkalieren beide Enden der gegenüberliegenden Alkylketten miteinander, so dass der lamellare Abstand deutlich geringer wird. Die Moleküle sind auch hier entlang der Bilayernormalen gestreckt. Die Packung der Moleküle ist hexagonal.

In der Gel III Phase sind die Moleküle zur Membrannormalen geneigt. Es wurde eine quadratische Packung bestimmt.

Die Gel IV Phase hat wieder eine hexagonale Packung. Es liegt keine Neigung der Moleküle vor.

Die Gel V Phase weist ebenfalls eine hexagonale Packung auf. Die Moleküle sind gestreckt. Der lamellare Abstand ist gesunken.

Zuerst wurden kurze Testsimulationen bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Diese Simulationen zeigten bei ausgesuchten Struktureigenschaften so deutliche Unterschiede zueinander, dass ihnen eindeutig verschiedene Phasen zugeordnet werden konnten. Die in dieser Arbeit folgende Auswertung der simulierten Phasen zeigt, dass dieses experimentelle Phasendiagramm mit den Druckbereichen der simulierten Phasen bei der gewählten Temperatur gut übereinstimmt und die ex-

### 3 Das System

perimentellen Phasen eindeutig den simulierten zugeordnet werden können. Da sich auch innerhalb der Phasen druckabhängige Änderungen ergeben, werden alle Simulationen bei 50° Celsius und im mittleren Druckbereich der Phasen durchgeführt, nämlich:

- 1000 bar für die  $P_{\beta'}$  Phase,
- 5000 bar für die Gel III Phase,
- 10000 bar für die Gel IV Phase und
- 15000 bar für die Gel V Phase.

Ausnahme bildet die  $L_{\beta_i}$  Phase. Für diese Phase sollen exemplarisch neben den strukturellen Besonderheiten der Phase auch die druckabhängigen Strukturänderungen innerhalb einer Phase untersucht werden und den Änderungen durch den Wechsel in eine andere Phase gegenübergestellt werden. Die  $L_{\beta_i}$  Phase wurde ausgewählt, weil sie die Phase mit dem kleinsten Druckbereich ist und sich dadurch bei einer Druckerhöhung um  $\Delta p$  die deutlichsten Änderungen zeigen. Für die  $L_{\beta_i}$  Phase werden sieben Simulationen durchgeführt. Die Druckdifferenz zu jeder Simulation beträgt 200 bar. Der Simulationsbereich reicht von 1800 bar bis 3000 bar. Da sämtliche untersuchten druckabhängigen Änderungen innerhalb dieser Phase linear zum Druckanstieg verlaufen, beschränkt sich diese Arbeit mit der Darstellung der Ergebnisse für den geringsten Druck von 1800 bar und dem höchsten Druck von 3000 bar.

## 4 Strukturanalyse

Die Strukturanalyse der Hochdruckphasen der hydratisierten Membran erstreckt sich auf drei Bereiche: die Struktur der einzelnen DPPC-Moleküle, die übergeordnete Struktur der Membran und die Struktur des Exzess-Wassers.

Zunächst wird das Molekül in einzelne Gruppen unterteilt: Die polare Kopfgruppe, bestehend aus der Cholin- und der Phosphatgruppe, die Glyceringruppe, welche die unpolaren Ketten und die polare Kopfgruppe miteinander verbindet, und die Alkylketten.

Als Erstes wird die Lage der Gruppen entlang der Membrannormalen mittels Gruppenverteilung untersucht. Dabei wird zum einen die Lage der Gruppen innerhalb einer Membranseite betrachtet aber auch eine mögliche Interkalation der gegenüberliegenden Seiten.

Als nächstes wird die Orientierung des Moleküls untersucht. Hierbei werden die Orientierungen der Gruppen relativ zur Membrannormalen bestimmt. Dadurch kann ein möglicher Tilt des Moleküls oder der Alkylketten, der experimentell in einigen Phasen bestimmt wurde, festgestellt werden. Im Anschluss daran wird der intramolekulare Abstand der einzelnen funktionellen Gruppen zueinander untersucht. Dieser kann sich in Abhängigkeit von der gegenseitigen Orientierung ändern, zum Beispiel durch ein Abknicken einer Gruppe. Danach wird die Orientierung einiger spezifischer Bindungen untersucht, die maßgeblichen Einfluss auf die Orientierung der Gruppen haben.

Die genaue Gestalt des Moleküls wird aber durch die Konformation gegeben. Daher wurden Diederwinkelverteilungen untersucht. Diese wurden sowohl für die Drehung um die Vektoren zwischen den Schwerpunkten der verschiedenen Gruppen, als auch um einzelne Bindungen innerhalb der verschiedenen Molekülgruppen betrachtet. Eine genaue Beschreibung der Molekülkonformationen erfordert aber eine Angabe der Konformationsabfolge aufeinanderfolgender Diederwinkel. Denn diese Kombination aus mehreren Bindungen ist entscheidend für die Gestalt der Gruppe und somit des Moleküls.

Im zweiten Teil der Strukturanalyse wird nun die intramolekulare Lage der Gruppen verschiedener Moleküle zueinander innerhalb der Membran untersucht. Dazu werden Paarverteilungen bestimmt. Zuerst werden eine radiale Paarverteilungen berechnet. Die Gestalt der Paarverteilung ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen. Da es sich bei DPPC aber nicht um kugelsymmetrische Moleküle, sondern um stabförmige Moleküle handelt, wird die intermolekulare Struktur mittels radialer Paarverteilung nur unzureichend beschrieben. Daher werden zweidimensionale Paarverteilungen betrachtet. Mit diesen kann sowohl eine gestaffelte

#### 4 *Strukturanalyse*

Anordnung der Moleküle festgestellt werden, aber auch die laterale Packung der Moleküle, die ein entscheidendes Kriterium für die Unterscheidung verschiedener Phasen ist.

Der letzte Punkt der Strukturanalyse stellt die Untersuchung der Wechselwirkung der Membran mit dem Wasser dar. Zuerst wird die Orientierung der Wassermoleküle relativ zur Membrannormalen untersucht. Im Anschluss daran wird die zweidimensionale Paarverteilung des Wassers in Abhängigkeit von der Eindringtiefe in die Membran berechnet.

## 5 Gruppenverteilung

In diesem Kapitel wird die örtliche Verteilung der Moleküle und der einzelnen Molekülgruppen entlang der Bilayernormalen und damit auch die relative Lage der einzelnen Molekülgruppen zueinander untersucht.

Bei der Ermittlung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten wird über die Zeit und die Schichten senkrecht zur Bilayernormalen gemittelt. Um die temporären Fluktuationen zu beschreiben, wird die Simulation in Zeitblöcke von 50 ps unterteilt, über die zunächst zeitlich einzeln gemittelt wird. Die minimalen und maximalen Werte dieser Blockmittel werden durch „Fehlerbalken“ dargestellt (siehe beispielsweise 5.1). Die „Fehlerbalken“ entsprechen nicht den aus der Statistik bekannten Fehlerbalken, die aus der Varianz bestimmt werden, sondern sind Schwankungsintervalle. Aus statistischen Gründen sind die „Fehlerbalken“ bei Wasser und den Alkylgruppen deutlich kleiner als bei den Kopfgruppen. Die Breite der Peaks beschreibt die Fluktuation der Positionen längs der Bilayernormalen. Die Ausbildung von Doppelpeaks kann auf eine gestaffelte Anordnung entlang dieser Normalen hinweisen.

Bei allen Simulationen fällt zunächst eine Asymmetrie der Gruppenverteilungen in der Membran auf. Diese betrifft sowohl die Position der Peaks entlang der Membrannormalen als auch die Form der Peaks. Die Asymmetrie der Form der Peaks wurde bereits in früheren MD-Simulationen von Lipidmolekülen [44], [51], [52] [5], [6], [47], [53] und [54] beobachtet. Vermutlich sind Boxgröße und Simulationszeit nicht ausreichend, um eine vollständig symmetrische Membran zu erreichen. Die geringe Boxgröße und die damit verbundene Randeffekte sorgen eventuell für eine Deformation der Membranoberfläche. Diese könnte die Asymmetrie der Membran erklären.

Die Asymmetrie der Position ist die triviale Folge aus der Tatsache, dass in der Simulation die Membranmitte nicht fixiert ist und nicht genau in der Mitte der Simulationsbox entspricht. Der als Massenschwerpunkt der Membran bestimmte Membranmittelpunkt liegt in allen Simulationen etwa 0,25nm vom Boxmittelpunkt entfernt. Die in den Tabellen angegebenen Schwerpunkte der einzelnen Gruppen beziehen sich jeweils auf den Membranmittelpunkt als Nullpunkt der y-Achse (Richtung der Membrannormalen) ebenso wie die in den Abbildungen 5.1 bis 5.4 angegebenen Gruppenverteilungen, die über beide Membranseiten gemittelt sind.

Um diese Asymmetrie der Membran zu beschreiben, wird eine Gaußverteilung an die Peakmaxima der Verteilungen für die Kopfgruppen auf den beiden Membranseiten getrennt mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Verfahrens angepasst [55].

## 5 Gruppenverteilung

$$f(y) = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{1}{2} \frac{(d-\mu)^2}{\sigma^2}\right) \quad (5.1)$$

Die Lage der Maxima und Breite der Gaußverteilungen werden dann für die jeweiligen Phasen und die beiden Seiten der Membran in Tabelle 5.1 angegeben. Neben den Kopfgruppen wird auch die Membranmitte genauer untersucht, um herauszufinden, ob und inwieweit die beiden Seiten der Membran miteinander in Kontakt treten oder überlappen. Dazu werden die Verteilungen der beiden endständigen  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen beider Alkylketten bestimmt und aufgetragen.

Da die beiden Alkylketten, nachfolgend mit SN1 und SN2 bezeichnet, ein unterschiedliches Verhalten zeigen, werden auch die Verteilungen der ersten  $\text{CH}_2$ -Gruppe der jeweiligen Kette und die sie verbindenden Estergruppen betrachtet. Im folgenden Abschnitt 5.1 wird zunächst der allgemeine Verlauf der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten am Beispiel einer einzelnen Phase diskutiert. Die entsprechenden Verteilungen der anderen Drücke werden hier auch abgebildet (kleine Abbildungen); die Unterschiede, die sich dann bei Druckänderung ergeben, werden dann im darauffolgenden Abschnitt weiter erläutert.

### 5.1 Allgemeine Charakteristika der Gruppenverteilungen

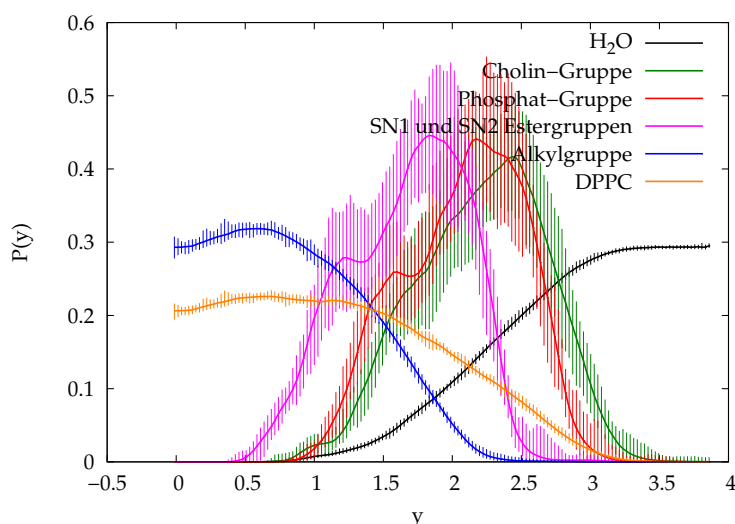


Abbildung 5.1: Gruppenverteilung für die  $P_{\beta'}$  Phase

## 5 Gruppenverteilung

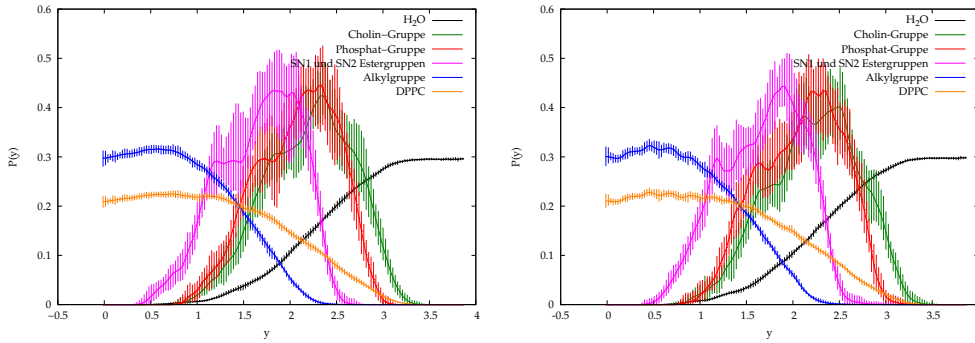


Abbildung 5.2: Gruppenverteilung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei a.) 1800 bar und b.) 3000 bar

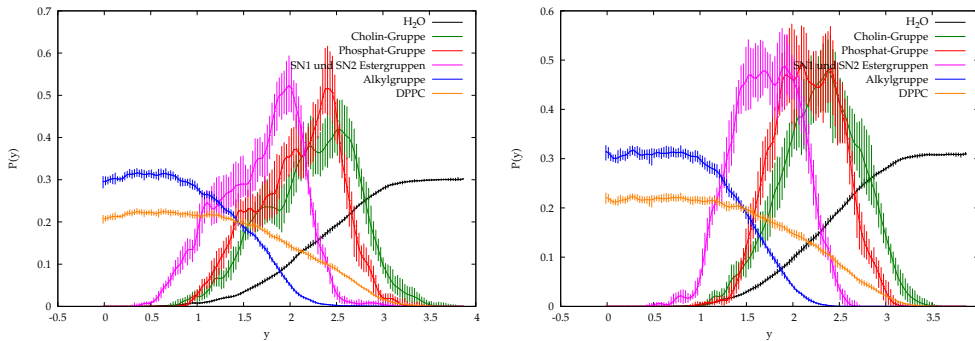


Abbildung 5.3: Gruppenverteilung der a.) Gel III Phase bei und b.) Gel IV Phase

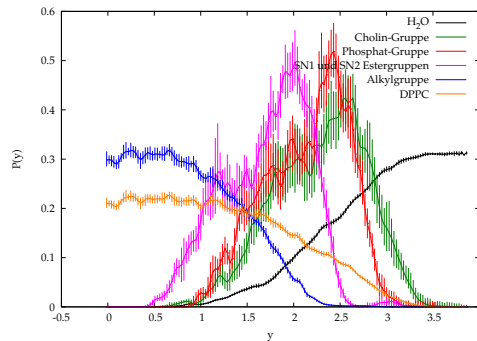


Abbildung 5.4: Gruppenverteilung der Gel V Phase

Die Verteilung der Schwerpunkte der DPPC-Moleküle (orangefarbene Linien in Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3) zeigt ein lokales Minimum bei  $y = 0$ . Dieses Minimum findet sich auch in den Verteilungen der  $\text{CH}_n$ -Gruppen der Alkylketten wieder (blaue Linie). Die endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Membranzunahme weist auf einen Überlapp der beiden Lipidschichten hin. Dies wird an den Verteilungen der endständigen  $\text{CH}_2$ - und  $\text{CH}_3$ -Gruppen in den nachfolgenden Abbildungen 5.5 bis 5.7 untersucht. Aufgrund der hohen Beweg-

## 5 Gruppenverteilung

lichkeit der endständigen Gruppen sind die entsprechenden „Fehlerblaken“ so groß, dass deren Angabe die Diagramme unübersichtlich machen wird (siehe kleines, in Abbildung 5.5 eingefügtes Diagramm. Deswegen werden die Fluktuationen in den großen Abbildungen nicht dargestellt.

Die Abbildung 5.5 zeigt in der Membranmitte (bei  $y = 0$ ) jeweils ein Maximum für die Verteilung der SN1-(magenta) und SN2-(rot)  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Das Maximum für die SN1-Gruppe ist dabei schmaler als das der SN2-Gruppe, das eine Schulter in positiver  $y$ -Richtung aufweist.

Die Verteilung für die endständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe der SN1-Kette (schwarz) weist nur einen Peak mit leichter Schulter auf, wohingegen die Verteilung für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe der SN2-Kette (grün) einen Doppelpeak hat. Diese Verteilung legt nahe, dass die SN2-Alkylketten der gegenüberliegenden DPPC-Moleküle im Bereich der  $\text{CH}_3$ -Gruppe teilweise überlappen. Die Verteilungen der SN1-Gruppen weisen nur einen sehr schlanken Peak ohne jegliche Schulter auf, was ein Hinweis darauf ist, dass die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der gegenüberliegenden Moleküle auf der selben Höhe entlang der Membrannormalen liegen. Der etwas breitere Peak der Verteilung für die  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit mal mehr oder weniger ausgeprägter Schulter kann ein Indiz für eine teilweise Überlappung bis in diesen Bereich sein. Hierbei ist zu vermuten, dass die SN1-Kette nicht exakt parallel zur Membrannormalen ausgebildet ist, da sich sonst zwei getrennte Maxima ausbilden müssten.

Einen besonderen Stellenwert bei der Interkalation der Membranseiten nimmt die  $L_{\beta_i}$  Phase ein. Diese Phase zeigt als einzige eine Interkalation der Alkylketten im Experiment. Auch hier in der Gruppenanalyse zeigt sie eine deutlich stärkere Überlappung der Alkylketten, wie in der nachfolgenden Abbildung 5.6 zu sehen, als die anderen Phasen. Dies ist in den Abbildungen 5.6 a.) und b.) zu erkennen. Die Doppelpeaks der  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind deutlich stärker ausgeprägt. Desweiteren verbreitern sich die Peaks der  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Diese stärkere Ausbildung der  $\text{CH}_2$  Doppelpeaks in Kombination mit der Verbreiterung des Peaks der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zeigt, dass die endständigen Methylgruppen jetzt bis zu den  $\text{CH}_2$ -Gruppen hin überlappen.

Wie in den Abbildungen 5.1 bis 5.3 verdeutlicht, überlappen die Verteilungen der Carboxylkohlenstoffe der SN1- und SN2- Estergruppen (magentafarbene Linie) mit denjenigen der Alkylgruppen erwartungsgemäß signifikant. Auch die Verteilungen der Phosphor bzw. der Stickstoffe der Phosphat- bzw. Cholingruppen (rote und grüne Linie) überlagern die Alkylgruppen, wenn auch nicht so stark wie die Estergruppen. Mögliche Ursachen für den unterschiedlichen Überlappungsgrad sind die starken Fluktuationen der Positionen der Molekülgruppen innerhalb der Querschnittsfläche ( $x$ - $z$ -Ebene der Membran) aber auch die unterschiedlichen Positionen der SN1- und der SN2-Alkylgruppen. Zur Klärung wird die in Abbildung 5.11 dargestellte Verteilung der Carboxylkohlenstoffe der Estergruppen und der ersten  $\text{CH}_2$  Gruppe der jeweiligen Ketten getrennt für die SN1- und die SN2-Gruppe berechnet.



## 5 Gruppenverteilung

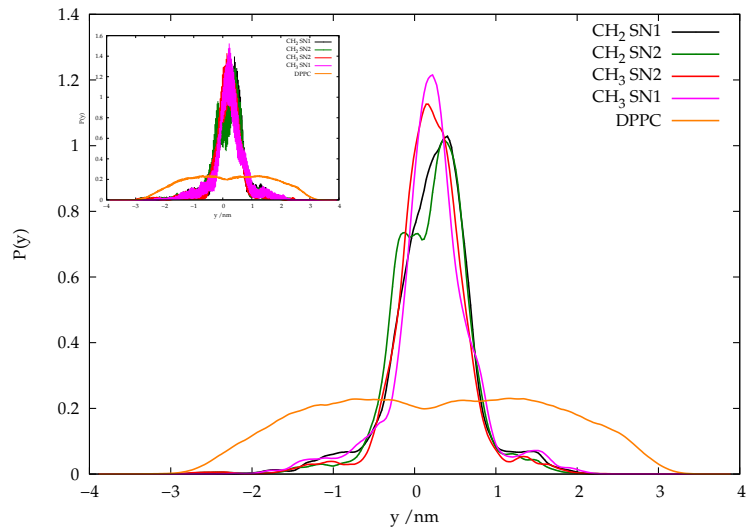


Abbildung 5.5: Gruppenverteilung für die endständigen Alkylgruppen der  $P_{\beta'}$  Phase

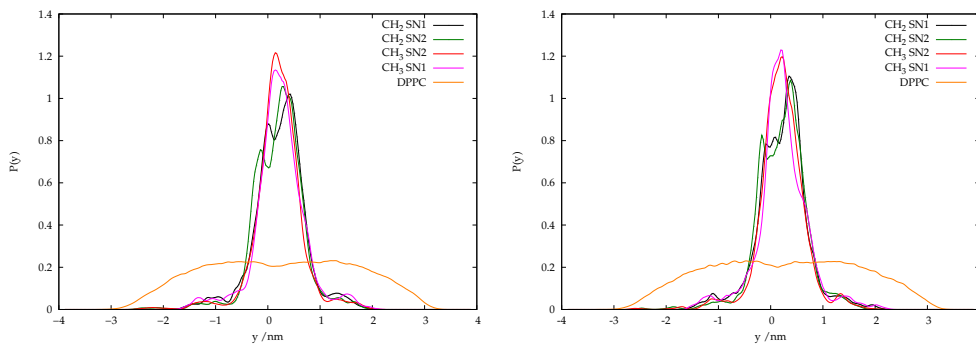


Abbildung 5.6: Gruppenverteilung für die endständigen Alkylgruppen der  $L_{\beta i}$  Phase bei a.) 1800 bar und b.) 3000 bar

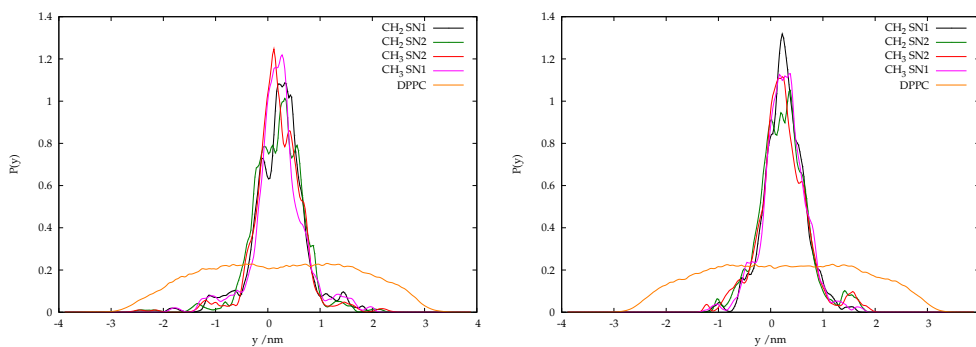


Abbildung 5.7: Gruppenverteilung für die endständigen Alkylgruppen a.) der Gel III Phase und b.) der Gel IV Phase

## 5 Gruppenverteilung

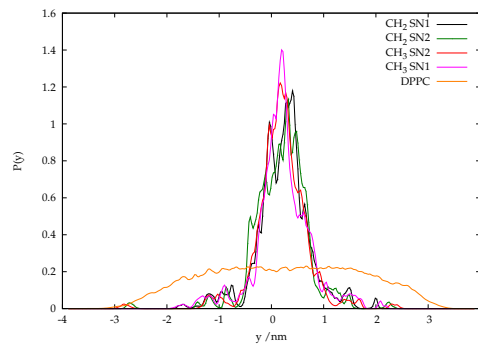


Abbildung 5.8: Gruppenverteilung für die endständigen Alkylgruppen der Gel V Phase

Alle auszumachenden Unterschiede zwischen den Verteilungen der SN1- und SN2-Gruppen bei der über Zeit und Ort durchgeführten Mittlung liegen weit innerhalb der Schwankungsbreiten. Damit können die Unterschiede in den Verteilungen nur ein erstes Indiz für die Konformation in diesem Bereich der Moleküle sein.

Es ist zu erkennen, dass die Estergruppenverteilung der SN1-Gruppe etwas weiter von der Membranzentrum entfernt ist als die der SN2-Gruppe. Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen: Die Konformation des einzelnen Moleküls, vergleiche mit Abbildung 5.9 und einen Tilt des Gesamtmoleküls zur Membrannormalen siehe Abbildung 5.10. In Kapitel 7.8 wird gezeigt, dass für die untersuchten Phasen die Konformation der Einzelmoleküle verantwortlich ist.

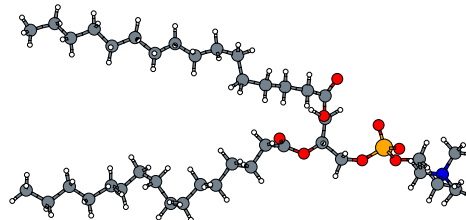


Abbildung 5.9: Mögliche Konformation, die zu einem unterschiedlichen Abstand der Estergruppen zum Membranzentrum führt

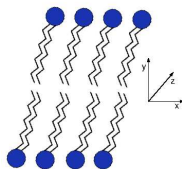


Abbildung 5.10: Tilt der Membran zur Membrannormalen

## 5 Gruppenverteilung

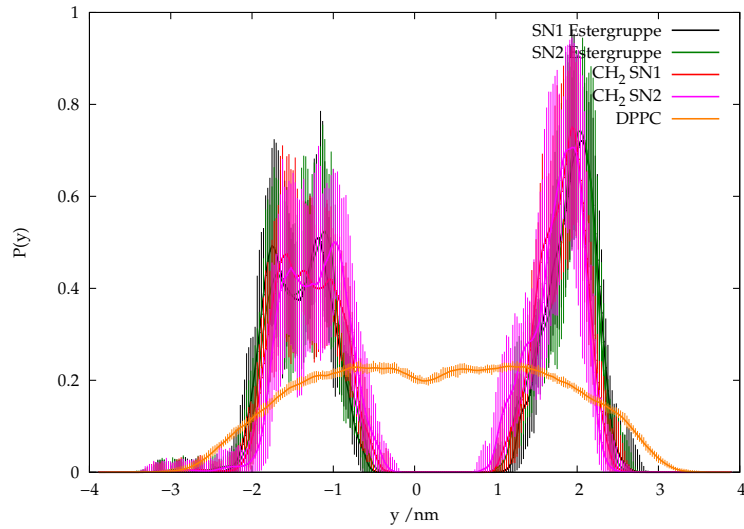


Abbildung 5.11: Gruppenverteilung der Estergruppen und des jeweils ersten Alkylkettenglieds für die  $P_{\beta'}$  Phase

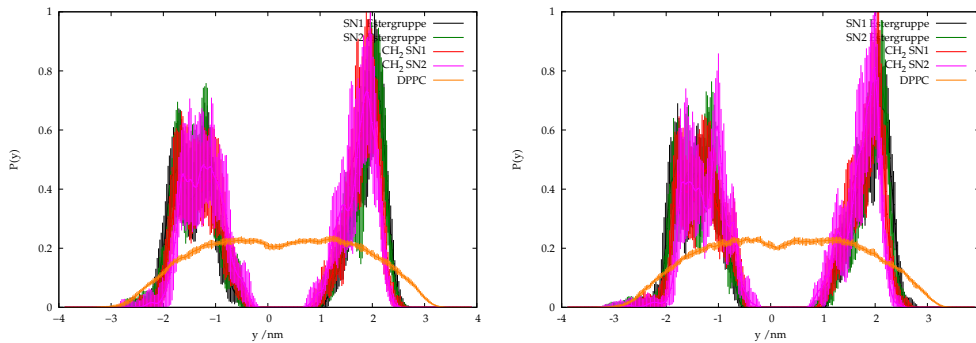


Abbildung 5.12: Gruppenverteilung der Estergruppen und des jeweils ersten Alkylkettenglieds für die  $L_{\beta_i}$  Phase a.) bei 1800 bar und b.) bei 3000 bar

Die Betrachtung der Positionen der Kopfgruppen in Abbildung 5.1 bis 5.3 zeigt, dass die Cholingruppe einen sehr geringen Abstand zur Phosphatgruppe aufweist. Der mittlere Abstand ist etwa halb so groß, wie man aufgrund der Bindungsabstände der einzelnen Atome erwarten würde (siehe Position  $\mu$  in Tabelle 5.1. Im Gegensatz dazu entspricht der Abstand der Phosphatgruppe zur Glyceringruppe dem Abstand der gewichteten Schwerpunkte der einzelnen Atome (etwa 3Å. Dies deutet darauf hin, dass die Bindung zwischen Cholin- und Phosphatgruppe nicht parallel zur Bilayernormalen ausgerichtet ist, die Bindung zwischen Phosphat- und Glyceringruppe dagegen schon. Dies wird später bei der Untersuchung der Orientierungsverteilungen deutlich.

Da nur auf einer Seite der Membran Doppelpeaks auftreten, kann man mit dieser Gruppenverteilung nicht sagen, ob eine versetzte Anordnung der Moleküle inner-

## 5 Gruppenverteilung

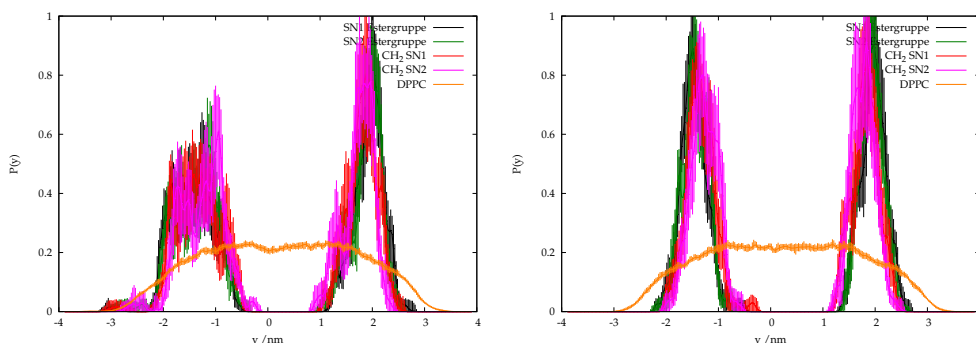


Abbildung 5.13: Gruppenverteilung der Estergruppen und des jeweils ersten Alkylkettenglieds für a.) die Gel III Phase und b.) die Gel IV Phase

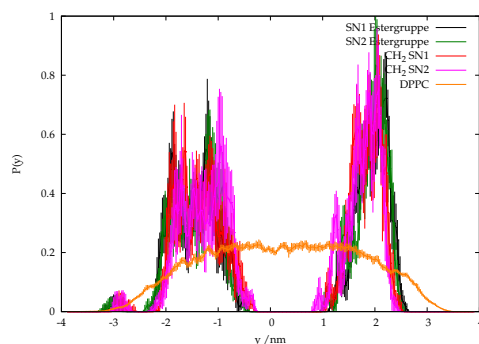


Abbildung 5.14: Gruppenverteilung der Estergruppen und des jeweils ersten Alkylkettenglieds für die Gel V Phase

halb der Membran, wie in Abbildung 5.15 dargestellt, vorliegt. Es ist aber zu vermuten, dass die Anordnung nicht gestaffelt ist, da die Seite, auf der die Doppelpelaks auftreten, auch mit einer sehr großen temporären Schwankung behaftet ist und die Blockmittelwerte aller Molekülgruppenverteilungen innerhalb der Fehlerbalken liegen.

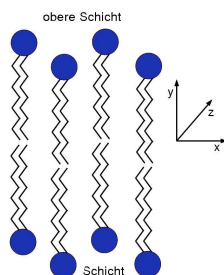


Abbildung 5.15: gestaffelte Anordnung der Moleküle

Als letztes soll anhand der Tabelle 5.1 die Asymmetrie der Gruppen betrachtet

## 5 Gruppenverteilung

Gruppe	Druck / bar	$\mu/\text{nm}$	$\sigma/\text{nm}$
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> im Bereich $y < 0$	1000	-2,24	0,43
	1800	-2,25	0,44
	3000	-2,28	0,44
	5000	-2,27	0,47
	10000	-2,34	0,34
	15000	-2,34	0,48
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> im Bereich $y > 0$	1000	2,24	0,36
	1800	2,25	0,38
	3000	2,28	0,39
	5000	2,27	0,34
	10000	2,34	0,26
	15000	2,34	0,37
PO <sub>4</sub> im Bereich $y < 0$	1000	-2,10	0,42
	1800	-2,11	0,42
	3000	-2,13	0,42
	5000	-2,12	0,45
	10000	-2,17	0,26
	15000	-2,16	0,47
PO <sub>4</sub> im Bereich $y > 0$	1000	2,11	0,32
	1800	2,11	0,32
	3000	2,16	0,35
	5000	2,11	0,30
	10000	2,16	0,25
	15000	2,18	0,30
Glycerin im Bereich $y < 0$	1000	-1,80	0,32
	1800	-1,83	0,35
	3000	-1,83	0,35
	5000	-1,82	0,37
	10000	-1,85	0,20
	15000	-1,85	0,41
Glycerin im Bereich $y > 0$	1000	1,76	0,21
	1800	1,78	0,23
	3000	1,75	0,26
	5000	1,78	0,22
	10000	1,82	0,18
	15000	1,78	0,23

Tabelle 5.1: Schwerpunkte  $\mu$  und Breite  $\sigma$  der angepassten Gaußfunktion

## 5 Gruppenverteilung

werden. Dort sind neben den Positionen  $\mu$  der an die Verteilungen angepassten Gaußkurven auch deren Breiten  $\sigma$  angegeben. Die Schwerpunkte sind annähernd symmetrisch verteilt. Es fällt auf, dass die Verteilungen für die Gruppen mit negativen  $y$ -Koordinaten breiter und flacher (Halbwertsbreite  $\sigma$ ) sind. Die Breite der einzelnen Gruppen nimmt auf beiden Seiten der Membran in Richtung der Alkylketten ab. Das unterstützt die These, dass sich die Cholingruppe von der Membrannormalen weg neigt.

### 5.2 Vergleich der Ergebnisse

Die Verteilung des Massenschwerpunkts des gesamten DPPC's, sowie die der  $\text{CH}_2$ -Gruppen dieser Alkylketten zeigen bei Drücken bis 5000 bar ein lokales Minimum bei  $y \approx 0$ . In den Verteilungen der Simulationen bei 10000 bar und bei 15000 bar ist dieses Minimum verschwunden.

Bei der Untersuchung der endständigen Alkylketten fällt auf, dass bei allen untersuchten Drücken und Phasen eine Interkalation der beiden Membranseiten auftritt. Eine besonders weitreichende Überlappung findet man bei 3000 bar (der hohe Druckbereich der  $L_{\beta_i}$  Phase) und der Gel III Phase. Experimentell [50] wurde auch bei der Gel III Phase eine geringere Membrandicke gefunden, diese aber durch einen Tilt der Alkylketten erklärt.

Die genauere Betrachtung der Estergruppen zeigt in der  $P_{\beta'}$  Phase nur eine Konformation, in den beiden Simulationen der  $L_{\beta_i}$  Phase und der Simulation der Gel III Phase treten zwei Konformationen auf. Bei den Simulationen der Gel IV und der Gel V Phase sind die Verteilungen zunehmend diffuser.

Bei der Untersuchung der Kopfgruppen sieht man bei allen Phasen, dass die Cholingruppe aufgrund der stärkeren Fluktuationen der Bindungsabstände und der Breite der Verteilungen viel beweglicher ist, als die anderer Kopfgruppen. Bei allen Drücken weist die Cholingruppe einen Tilt zur Membrannormalen auf. Bei den beiden höchsten Drücken scheint der Tilt etwas stärker als bei den anderen Phasen zu sein.

Eine gestaffelte Anordnung ist bei der  $P_{\beta'}$  Phase nicht zu beobachten, bei der Simulation für 1800 bar zeigt sich nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeitsdichte für eine zweite Anordnung der Moleküle in der Membran. Für 3000 bar und 5000 bar ist eine gestaffelte Anordnung sehr deutlich. Die Verteilungen für 10000 bar und 15000 bar sind zu diffus, um mehr als eine Vermutung auf eine gestaffelte Anordnung zuzulassen.

Die Asymmetrie ist bei allen Phasen stark ausgeprägt. Lediglich bei der Simulation für einen Druck von 10000 bar ist sie etwas geringer.

Zuletzt soll die Lage der Schwerpunkte der Gruppenverteilungen betrachtet werden. Alle betrachteten Schwerpunkte der Kopfgruppen zeigen dasselbe Verhalten. Den geringsten Abstand zum Mittelpunkt der Membran findet sich bei der Si-

## 5 Gruppenverteilung

mulation der  $P_{\beta'}$  Phase und der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar. Für die Simulation der  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar ist die Lage der Schwerpunkte um 0.04 nm nach außen verschoben. Bei der Simulation der Gel III Phase verschiebt sich die Lage des berechneten Schwerpunktes im Vergleich zur Simulation bei 3000 bar um 0.02 nm nach innen. Dieser Trend ist aber aufgrund der auftretenden Doppelpeaks mit Vorsicht zu bewerten. Die Gel IV Phase zeigt, bezogen auf die Gel III Phase, eine deutliche Verschiebung aller Schwerpunkte um 0.11 nm. Die Gel V Phase lässt die Schwerpunkte um 0.5 nm näher zusammenrücken. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Abstand der Kopfgruppen auf beiden Seiten der Membran abhängig von der betrachteten Phase ist. Hier fällt auf, dass sich der Abstand mit dem Druck vergrößert, was im ersten Moment widersprüchlich erscheint. Eine Erklärung hierfür wird sich bei der Untersuchung der Orientierung und der Konformation finden.

# 6 Orientierung

In diesem Kapitel sollen sowohl die Orientierungen verschiedener funktioneller Gruppen, als auch die einzelner Bindungen innerhalb der Gruppen zur Membrannormalen untersucht werden. Die räumlichen Gruppenverteilungen haben ein sehr unterschiedliches Verhalten in den einzelnen Phasen gezeigt. Sowohl die Breite der gesamten Membran als auch die Positionen der einzelnen Gruppen variieren. Die Orientierung der einzelnen Gruppen zueinander ist eng verknüpft mit der Position der Moleküle in der Membran. Beispielsweise hat ein Tilt der Alkylketten oder der Cholingruppe Einfluss auf die Gruppenverteilung, die Membrandicke und auch auf die Gestalt der gesamten Membran.

Zuerst soll in diesem Kapitel die Orientierung der verschiedenen Gruppen zur Membrannormalen untersucht werden. Im Anschluss daran werden einzelne Bindungen innerhalb der funktionellen Gruppen bezüglich ihrer Orientierung untersucht.

Zur Bestimmung der Orientierungen werden Vektoren  $\vec{V}_i$  zwischen den verschiedenen funktionellen Gruppen beziehungsweise entlang einzelner Bindungen definiert und die Winkel  $\phi$  zwischen den Vektoren und der Bilayernormalen bestimmt. Dann wird die Verteilung  $P(\cos \phi)$  berechnet und gegen  $\cos(\phi)$  aufgetragen.

Des Weiteren werden die Verteilungen der Längen dieser Vektoren bestimmt, um damit die intramolekularen Abstände der einzelnen funktionellen Gruppen zu erhalten.

In den nachfolgenden Beschreibungen der Abbildungen werden zur Veranschaulichung der Orientierung direkt die Winkel für die Maxima angegeben und nicht die Cosinuskwerte des Winkels.

## 6.1 Orientierung der Molekülgruppen

Als erstes sollen die Orientierung der funktionellen Gruppen zur Membrannormalen betrachtet werden. Von besonderem Interesse sind hierbei die Orientierung der Cholingruppe, der Glyceringruppe sowie der Alkylketten. Um die Orientierung der Cholingruppe zu beschreiben, wird ein Vektor  $\vec{V}_{P-N}$  definiert, der zwischen dem Phosphoratom der Phosphatgruppe und dem Stickstoffatom der Cholingruppe aufgespannt wird.

Aus sterischen Gründen wäre eine Ausrichtung des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$  parallel zur Bilayernormalen zu erwarten. Allerdings ist die Kopfgruppe stark polarisiert. Daher stoßen sich die benachbarten Cholingruppen beziehungsweise die benachbarten



## 6 Orientierung

Phosphatgruppen zweier Moleküle voneinander ab. Aufgrund dieser elektrostatischen Wechselwirkungen ist also entweder eine gestaffelte Konformation, oder aber eine Neigung der Cholingruppe zur Bilayernormalen zu erwarten.

Die intramolekularen P-N-Abstandsverteilungen (Länge des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$ ) weisen bei allen Simulationen eine Schulter und zwei Maxima auf (siehe Abbildung 6.4 bis 6.6). Im Gegensatz zu den teilweise asymmetrischen Maxima der Orientierungsverteilungen haben die Funktionen im Bereich der Maxima hier annähernd die Form einer Gaußverteilung. Deswegen werden, wie auch schon in dem Kapitel 5 mit Hilfe des Levenberg-Marquardt-Verfahrens Gaußfunktionen an die jeweiligen Bereiche angefitet. So können Schwerpunkte und Breite der einzelnen Peaks und der Schulter sehr genau bestimmt werden.

Auch die Glyceringruppe kann einen unterschiedlichen Platzbedarf haben und so maßgeblich zur Gestalt der Membran beitragen. Sie kann beispielsweise eine gestreckte Form entlang der Membrannormalen annehmen oder sich aber senkrecht zur Membrannormalen anordnen. Zur Untersuchung der Glyceringruppe wird ein Vektor  $\vec{V}_{glyc1-3}$  definiert, der vom ersten bis zum dritten C-Atom der Glycerinkette reicht. (Die Nummerierung innerhalb der Glyceringruppe ist in Abbildung 6.20 zu sehen.

Um die Orientierung der Alkylketten zu beschreiben, wird für jede Kette ein Vektor  $\vec{V}_{C1-C15}$  definiert. Dieser Vektor reicht vom ersten bis zum letzten C-Atom der jeweiligen Alkylkette. Um die Orientierung vollständig zu beschreiben, wird zuerst die Verteilung von  $\cos(\phi)$  wie oben beschrieben berechnet und aufgetragen. Anschließend soll überprüft werden, ob die Alkylketten einen einheitlichen Tilt zur Membrannormalen aufweisen. Dazu wird der Vektor  $\vec{V}_{C1-C15}$  in die Membranebene projiziert und die Verteilung des Winkels  $\Phi$  zur x-Achse der Membran berechnet.

Des weiteren wird die Verteilung der Länge der Vektoren für beide Ketten aufgetragen, ebenso wie die Verteilung der Abstände der endständigen SN1- und SN2-Alkylgruppen zueinander.

### 6.1.1 Orientierung des Vektors $\vec{V}_{P-N}$ in den verschiedenen Phasen

In den nachfolgenden Abbildungen sind die Orientierungsverteilungen des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$  zur Bilayernormalen für die verschiedenen Drücke dargestellt. An dem unterschiedlichen Aussehen der Orientierungsverteilungen des Vektors zwischen der Cholin- und der Phosphatgruppe  $\vec{V}_{P-N}$  sind die strukturellen Unterschiede der Kopfgruppen in den verschiedenen Phasen zu erkennen.

Die große Breite der Verteilungen zeigt, dass alle Winkel (von  $0^\circ$  bis  $180^\circ$ ) vorkommen. So findet sich das Hauptmaximum bei allen Verteilungen, außer denen

## 6 Orientierung

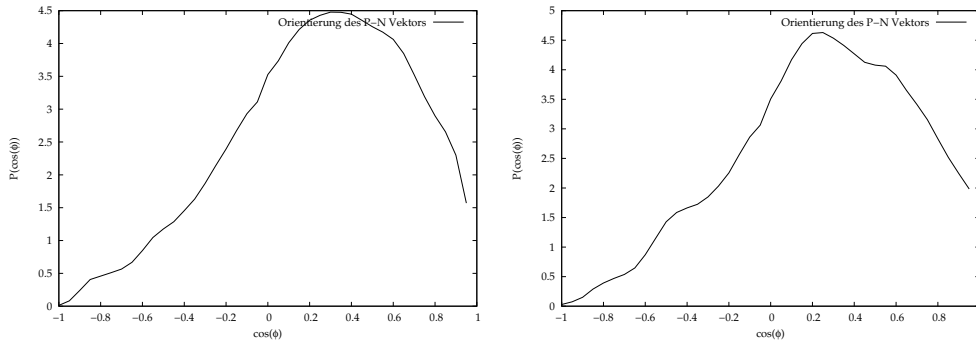


Abbildung 6.1: Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$  a.) für die  $P_{\beta'}$  Phase und b.) für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

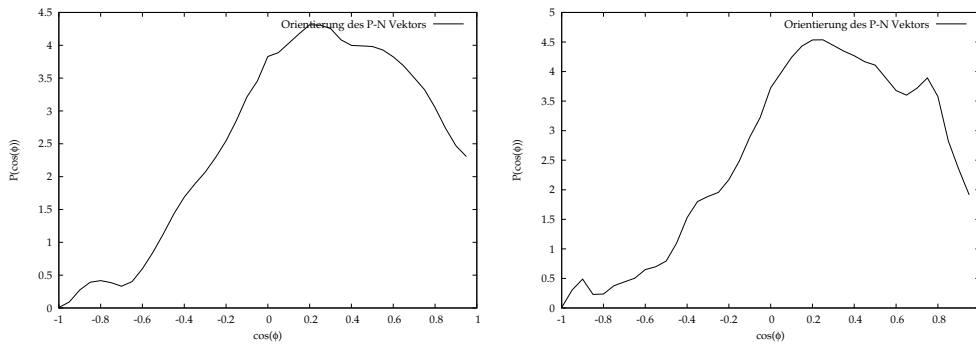


Abbildung 6.2: Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$  a.) für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar und b.) für die Gel III Phase

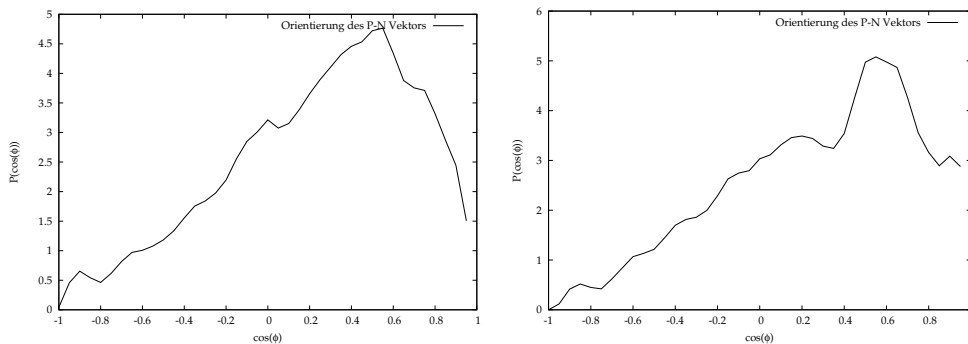


Abbildung 6.3: Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$  a.) für die Gel IV Phase und b.) für die Gel V Phase

der Gel IV und der Gel V Phase, bei einem Winkel zwischen  $70^\circ$  und  $75^\circ$ . Hierbei verschiebt sich der Schwerpunkt dieses Hauptmaximums bei höheren Drücken zu größeren Winkeln.

Sowohl bei der  $L_{\beta i}$  Phase als auch bei der Gel IV und Gel V Phase tritt ein zwei-

## 6 Orientierung

tes Maximum bei einem Winkel von etwa  $56^\circ$  auf. Dieses Maximum nimmt mit steigendem Druck zu, während das Maximum bei etwa  $70^\circ$  an Bedeutung verliert. Die Zunahme des Maximums bei  $56^\circ$  zeigt, dass die Ausrichtung der Kopfgruppe mit zunehmendem Druck parallel zur Bilayernormalen wird. Auch bei der Gel III Phase tritt dieses Maximum auf, ist aber kleiner. Die Schwankungen der Position dieses Maximums sind für die verschiedenen Phasen marginal. Dies bedeutet, dass die Konfiguration, die zu diesem Maximum führt, phasenunabhängig und druckstabil ist.

Ursache für die beiden Maxima ist das Auftreten von zwei unterschiedlichen Molekülkonformationen innerhalb der Membran. Diese entstehen durch unterschiedliche Molekülabstände innerhalb der Kristallstrukturen der jeweiligen Phase. Hierbei ist der intermolekulare Abstand der Kopfgruppe entlang der Neigungsrichtung der Kopfgruppe ein anderer als orthogonal zu dieser Neigungsrichtung. Entlang der Neigungsrichtung stehen die Moleküle enger zusammen, so dass sie, um die elektrostatische Abstoßung zu minimieren, einen größeren Neigungswinkel in dieser Richtung annehmen.

Ein weiteres Maximum, das bei allen Phasen, wenn auch nur mit geringer Intensität auftritt, liegt in einem Bereich von  $140^\circ$  bis  $155^\circ$ . Dieses Maximum ist bei der  $P_{\beta'}$  Phase nur als Schulter zu sehen. Bei der Untersuchung der verschiedenen Gel Phasen zeigen sich bei diesem Maximum eine Verschiebung zu kleineren Winkeln für einen höher werdenden Druck. Innerhalb der  $L_{\beta_i}$  Phase ist dieses Verhalten genau entgegengesetzt, bei höherem Druck erhält man einen größeren Winkel.

Die Schulter, die sich in der  $P_{\beta'}$  Phase bei fast  $130^\circ$  ( $\cos \phi = -0.84$ ) zeigt, verschwindet in beiden Verteilungen der  $L_{\beta_i}$  Phase. In den Verteilungen der Gel Phasen zeigt sich diese dann wieder. Ihre Abwesenheit ist also ein strukturelles Merkmal der  $L_{\beta_i}$  Phase. Eine Erklärung hierfür wird die Untersuchung der Konformation in der  $L_{\beta_i}$  Phase geben.

In der Gel III und der Gel IV Phase findet sich ein weiteres Maximum bei etwa  $40^\circ$ . Dieser geringe Winkel könnte daraufhin deuten, dass sich die Moleküle in einer gestaffelten Anordnung befinden. Denn bei einer nicht gestaffelten Anordnung würden sich die gleich polarisierten funktionellen Gruppen der benachbarten Moleküle sonst sehr nah kommen.

Die Gel IV und die Gel V Phase zeigen noch ein weiteres Maximum bei  $90^\circ$ . Dieses Maximum zeigt, dass die Kopfgruppen über einen höheren Platz verfügen müssen, da dies die sterisch ungünstigste Position ist. Dieser größere Platz trotz eines höheren Drucks, wird vermutlich seine Ursache in der Konformation der Alkylketten haben. Spreizen diese sich so weit ab, dass sie der bestimmende Faktor für den Platzbedarf innerhalb der  $xz$ -Ebene sind, wird sich die Kopfgruppe dem lateralen Druck beugen und eine Neigung von  $90^\circ$  einnehmen.

### 6.1.2 Intramolekulare P-N-Abstandsverteilung für die verschiedenen Phasen

In den nachfolgenden Abbildungen sind die P-N-Abstandsverteilungen, die sich aus der Länge des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$  (schwarze Kurve) ergeben, dargestellt. Diese Verteilungen sind im Gegensatz zu den vorangegangenen Gruppen- und Orientierungsverteilungen sehr glatt und schmal. Dies liegt daran, dass hier nur intramolekulare Bewegungen eingehen, während die zu einer großen Verschiebung führenden Fluktuationen der Membran keinen Einfluß haben. An dieser aus den Simulationen bestimmten Verteilungen, werden die durch Gleichung 6.1 beschriebenen Gaußverteilungen an die einzelnen Abschnitte der Kurven angepasst (angepasste Verteilung an Kurvenabschnitt 1 rote Kurve, angepasste Verteilung an Kurvenabschnitt 2 blaue Kurve, angepasste Verteilung an Kurvenabschnitt 3 grüne Kurve, Anpassung an die gesamte Verteilung violett).

$$P(y) = \frac{f}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(y - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6.1)$$

In der nachfolgenden Tabelle 6.1 sind die Ergebnisse der Anpassung also die Parameter der Gaußverteilung, zusammengefasst, sowie das Maximum der Verteilung  $P(\mu)$ .

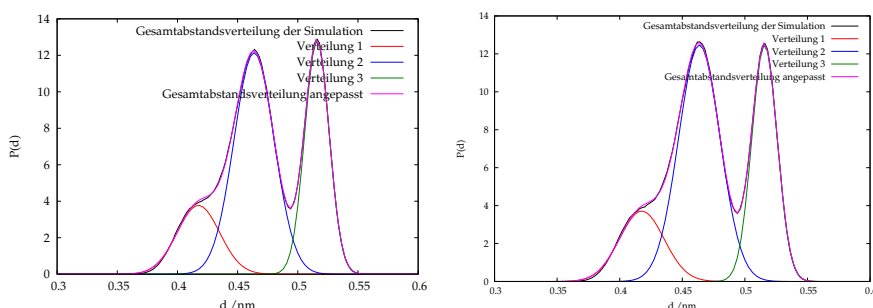


Abbildung 6.4: Intramolekulare P-N-Abstandsverteilung a.) für die  $P_{\beta'}$  Phase bei 1000 bar und b.) für die  $L_{\beta_i}$  Phase 1800

Die Verteilungen haben unabhängig von der jeweiligen Phase die gleiche Gestalt. Man erkennt drei Maxima die jeweils annähernd die Form einer Gaußverteilung besitzen. Die gute Übereinstimmung der Maxima mit einer Gaußverteilung lassen die Fits in den Abbildungen erkennen. Diese drei Maxima sind drei unterschiedlichen Konformationen der Kopfgruppe zuzuordnen, die im nachfolgenden Kapitel 7.1 genauer untersucht werden.

Vergleicht man die einzelnen Phasen miteinander, so stellt man fest, dass sich die Breite  $\sigma$  der Gaußverteilung nicht ändert. Die Lage des Schwerpunktes verschiebt

## 6 Orientierung

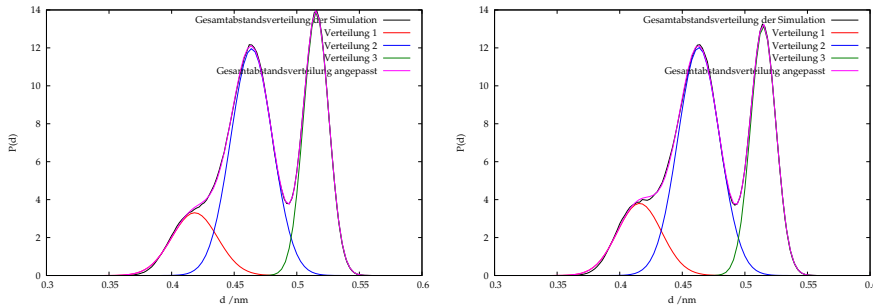


Abbildung 6.5: Intramolekulare P-N-Abstandsverteilung für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei a) 3000 bar und b.) derGel III Phase

Druck	Verteilung	$\mu/\text{nm}$	$\sigma/\text{nm}$	f	$P(\mu)$
1000 bar	Verteilung 1	0,417	0,017	0,166	3,95
	Verteilung 2	0,463	0,016	0,509	12,32
	Verteilung 3	0,515	0,010	0,325	12,88
1800 bar	Verteilung 1	0,417	0,017	0,165	3,90
	Verteilung 2	0,463	0,016	0,519	12,63
	Verteilung 3	0,515	0,010	0,316	12,54
3000 bar	Verteilung 1	0,418	0,018	0,151	3,48
	Verteilung 2	0,463	0,016	0,498	12,15
	Verteilung 3	0,515	0,010	0,351	13,95
5000 bar	Verteilung 1	0,415	0,017	0,168	3,86
	Verteilung 2	0,463	0,016	0,500	12,17
	Verteilung 3	0,514	0,010	0,333	13,25
10000 bar	Verteilung 1	0,413	0,017	0,204	4,68
	Verteilung 2	0,461	0,016	0,496	11,97
	Verteilung 3	0,513	0,010	0,301	11,99
15000 bar	Verteilung 1	0,412	0,019	0,176	3,65
	Verteilung 2	0,461	0,016	0,492	12,45
	Verteilung 3	0,512	0,010	0,333	13,33

Tabelle 6.1: Schwerpunkte  $\mu$ , Breite  $\sigma$ , die Fläche f der angepassten Gaußfunktion und  $P(\mu)$  die Höhe des jeweiligen Maximums

## 6 Orientierung

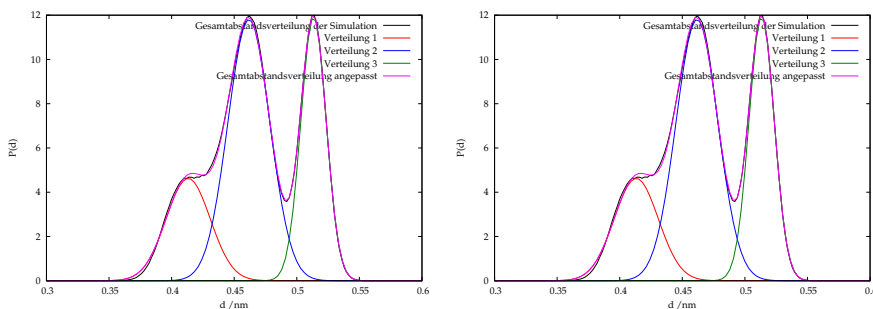


Abbildung 6.6: Intramolekulare P-N-Abstandsverteilung für a) die Gel IV Phase und b) die Gel V Phase

sich bei höheren Drücken minimal zu geringeren Abständen, wobei sich die Lage des Maximums 1 mit 0,05 nm am stärksten gegenüber 0,02 nm für Maximum 2 und 0,03 nm für Maximum 3 ändert. Diese Verschiebung findet erst in den Verteilungen der Gel III, IV und V Phasen statt. In denen der  $P_{\beta'}$  und der  $L_{\beta i}$  Phase ist keine Verschiebung zu erkennen. Die Lage der Kopfgruppe innerhalb der Membran verschiebt sich, wie in Kapitel 5.2 durch die Gruppenverteilungen beschrieben, mit steigendem Druck zu einem größeren Abstand zur Membranmitte. Dieses Verhalten liegt, wie hier gezeigt, nicht an einer sich ändernden Gestalt der Kopfgruppe, so dass die Ursachen für die größere laterale Ausdehnung der Membran in einem anderen Bereich der Moleküle zu suchen sind.

Unterschiede in den Abstandsverteilungen für die verschiedenen Phasen findet man in der Höhe der einzelnen Maxima. Diese ergeben sich aus dem wie in Gleichung 6.1 berechnetem Faktor  $f$ . Dieser beschreibt die Abweichung von der normierten Gaußverteilung. Da die Höhe des Maximums nicht nur von  $f$  sondern auch von  $\sigma$  abhängt, ist aus Gründen der Übersichtlichkeit die größte Wahrscheinlichkeit  $P(\mu)$  des Maximums in den Tabellen zusätzlich aufgeführt. Zuerst soll nun das Maximum 1 betrachtet werden. Die Höhe des Maximums sinkt beim Vergleich der  $P_{\beta'}$  mit der  $L_{\beta i}$  und auch bei Erhöhung des Drucks innerhalb der  $L_{\beta i}$  ab. Vergrößert man den Druck weiter, so vergrößert sich das Maximum für die Gel III und die Gel IV Phase wieder. Die Gel V Phase hingegen zeigt das Maximum mit der geringsten Höhe.

Vergleicht man nun die Maxima 2 und 3 in den verschiedenen Phasen miteinander, so erkennt man in der Simulation bei 1800 bar, dass dort das Maximum 3 höher ist, als das Maximum 2. Bei allen anderen Phasen ist dies genau entgegengesetzt. Die deutlichsten Unterschiede in der Höhe der beiden Maxima zeigen sich in der Simulation bei 3000 bar. Damit gleicht der Kurvenverlauf eher dem der Gel III Phase als dem der Simulation der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar. Dies zeigt deutlich, dass auch innerhalb der Phasen druckabhängig strukturelle Unterschiede zu finden sind und dass bereits kurz vor dem Phasneübergang erste strukturelle Anpassungen an die nächste Phase stattfinden.

### 6.1.3 Orientierung der Glyceringruppe

Als nächstes werden die Orientierungen der Glyceringruppe untersucht. Hierzu wird die Winkelverteilung zwischen der Bilayernormalen und dem Vektor bestimmt der von C1 bis C3 der Glyceringruppe zeigt (siehe Abbildung 6.20). Ein Winkel von  $0^\circ$  bedeutet also eine Ausrichtung parallel zur Bilayernormalen in Richtung Membranmitte, ein Winkel von  $90^\circ$  eine Ausrichtung senkrecht zur Bilayernormalen.

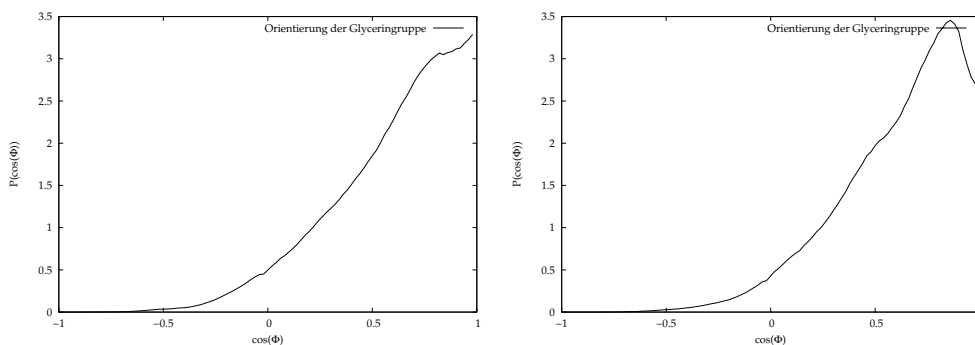


Abbildung 6.7: Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{glyc-1-3}$  a.) für die  $P_{\beta'}$  Phase und b.) für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

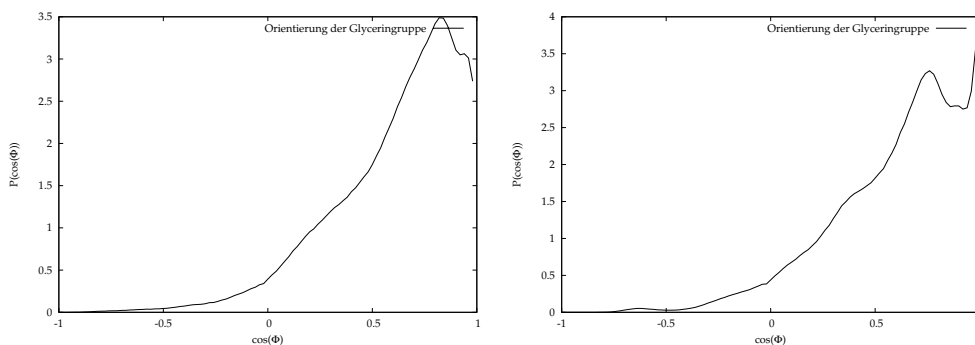


Abbildung 6.8: Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{glyc-1-3}$  a.) für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar und b.) für die Gel III Phase

Für die  $P_{\beta'}$  Phase in der Abbildung 6.7 a.), der Gel III Phase in 6.8 b.) und der Gel V Phase in Abbildung 6.9 b.) erkennt man eine breite Verteilung, die bis zu einem Winkel von  $11^\circ$  hin kontinuierlich ansteigt und dort ihr absolutes Maximum hat. Dies entsteht durch eine nicht zur Bilayernormalen parallele Orientierung der Phosphatsauerstoff-Kohlenstoffbindung.

Ein relatives Maximum findet sich außerdem bei  $35^\circ$ . Dieses Maximum kann auf eine alltrans-Konformation aller Bindungen der Glyceringruppe mit einem idealen Bindungswinkel von  $109,5^\circ$  und einer Orientierung der Bindung zwischen dem

## 6 Orientierung

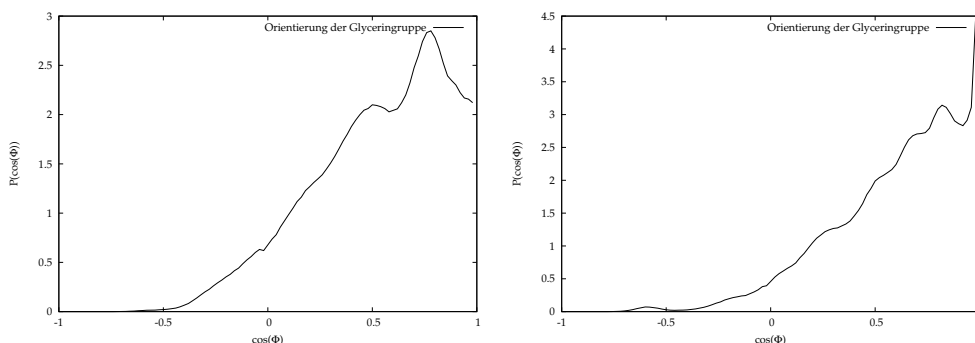


Abbildung 6.9: Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{glyc-1-3}$  a.) für die Gel IV Phase und b.) für die Gel V Phase

ersten und dem zweiten Kohlenstoffatom der Glycerringruppe parallel zur Bilayernormalen zurück geführt werden.

Im Gegensatz zu dem kontinuierlichen Anstieg zeigen die Verteilungen der  $L_{\beta i}$  Phase bei beiden Drücken in der Abbildung 6.7 b.) und 6.8 a.) sowie die Verteilung der Gel IV Phase ein absolutes Maximum bei etwa  $36^\circ$ .

In den Verteilungen der  $L_{\beta i}$  Phasen und der Gel Phasen befindet sich eine Schulter bei einem Winkel von etwa  $60^\circ$ . Diese entsteht durch eine zweite Orientierung. Diese Orientierung ist abhängig von der Konformation der Glycerringruppe und erklärt sich durch eine Drehung in eine *gauche*-Stellung des Diederwinkels, um die Bindung zwischen den ersten beiden Kohlenstoffatomen der Glycerringruppe. Dies wird in Kapitel 7.8 näher erläutert.

Mit zunehmendem Druck steigt Strukturierung der Verteilung. In der Gel III Phase, der Gel IV Phase und der Gel V Phase tritt ein zusätzliches Maximum bei etwa  $130^\circ$  auf. Es zeigt eine völlig neue Orientierung, die auf eine andere Konformation zurückzuführen ist. Bei dieser neuen Konformation wird der Diederwinkel zwischen dem Sauerstoff, der die Glycerin- mit der Phosphatgruppe verbrückt und den drei Kohlenstoffatomen des Glycerins in *cis*-Position gedreht (siehe Kapitel 7.8).

Allgemein beobachtet man bei Druckanstieg eine Verschiebung der Maxima zu größeren Winkeln. Diese stärkeren Winklungen hat wie unten gezeigt wird Einfluß auf den Abstand zwischen dem Anfang und dem Ende der Glycerringruppe sowie das Auftreten von Maxima, die sich aus einer anderen Konformation als der *alltrans* Konformation ergeben.



### 6.1.4 Intramolekulare C1-C3-Abstandsverteilung in der Glycingruppe

Wie zu erwarten gibt es bei dieser Abstandsverteilung ein sehr schmales Maximum. In Abbildung 6.10 sind die Verteilungen aller Drücke zu erkennen. Alle Maxima weisen eine Breite von etwa einer halben Bindungslänge auf. Die Breite ergibt sich primär aus den Schwingungen des Bindungswinkels. Des Weiteren ist eine leichte Verschiebung der Verteilungen von etwa einer hundertstel Bindungslänge in Richtung kleinerem Abstand, also einer Stauchung der Glycingruppe bei steigendem Druck zu beobachten. Dies geht mit der Verschiebung der Orientierungswinkel bei Druckerhöhung konform.

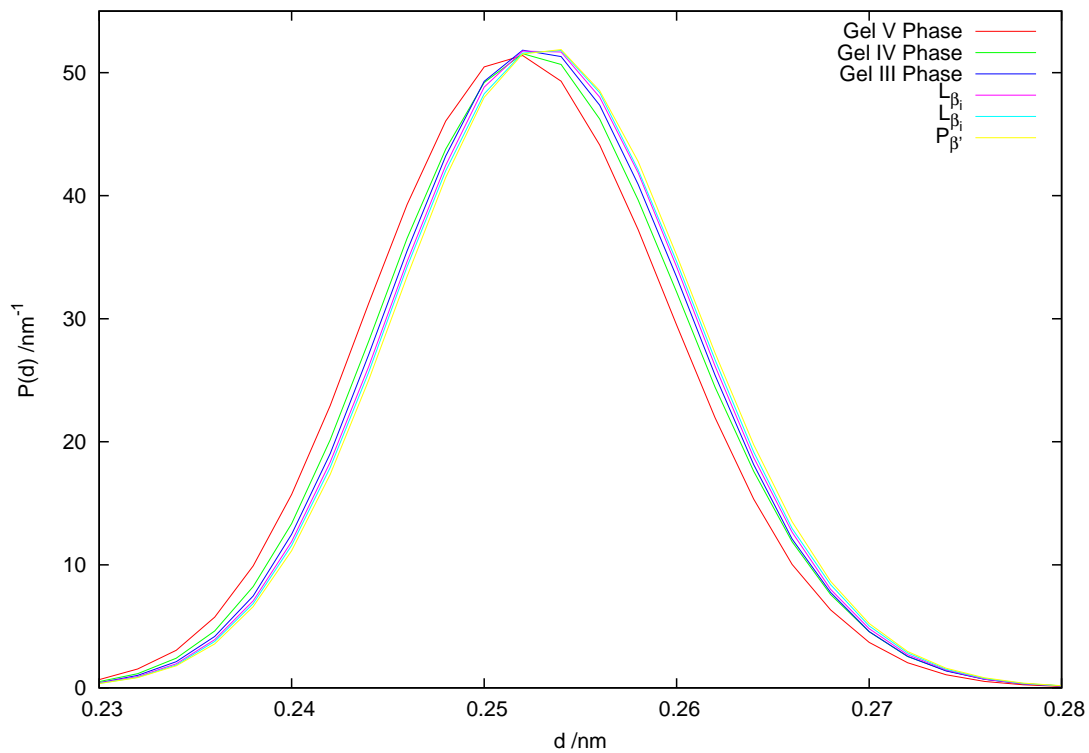


Abbildung 6.10: Vergleich der Intramolekularen C1-C3 Abstandsverteilungen

## 6 Orientierung

### 6.1.5 Orientierung des Alkylkettenvektors $\vec{V}_{C1-C15}$

In diesem Kapitel werden die Orientierungen der beiden Alkylketten untersucht. Dazu wird ein Vektor definiert, der sich vom ersten (C1) zum letzten (C15) C-Atom der jeweiligen Alkylkette erstreckt. Zuerst wird die Orientierung des Vektors zur Membrannormalen (Abbildungen 6.11, 6.12 und 6.13) untersucht. Dabei zeigt sich, ob die Alkylketten eine bevorzugte Neigung aufweisen. Des weiteren wird der Vektor  $\vec{V}_{C1-C15}$  in die xz-Ebene projiziert und die entsprechende Winkelverteilung  $P(\Theta)$  in Abbildungen 6.14, 6.15 und 6.16 aufgetragen. Diese Projektion zeigt, ob sich die jeweiligen Ketten in dieselbe Richtung neigen oder in unterschiedliche.

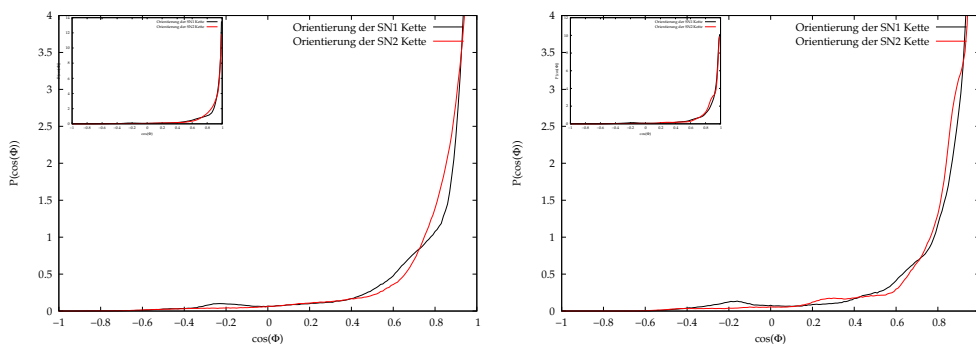


Abbildung 6.11: Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{C1-C15}$  zur Membrannormalen a.) in der  $P_{\beta'}$  Phase und b.) in der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

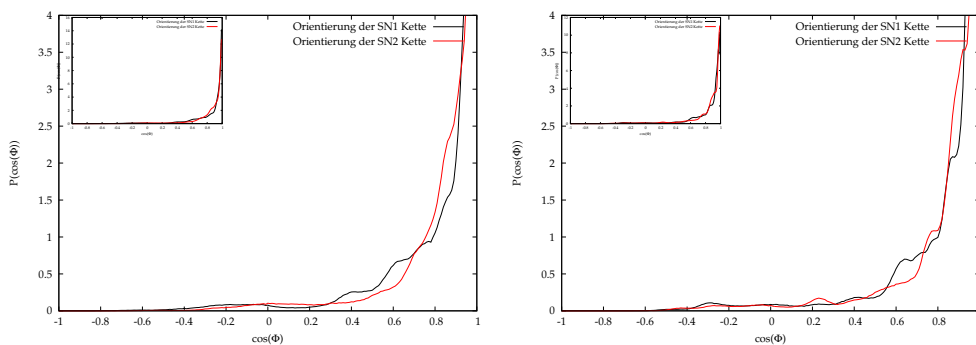


Abbildung 6.12: Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{C1-C15}$  zur Membrannormalen a.) in der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar und b.) in der Gel III Phase

Für die Verteilungsfunktionen der Orientierung des Vektors zur Membrannormalen gilt, dass ein Winkel von  $0^\circ$  bedeutet, dass kein Tilt vorliegt, beziehungsweise der Tilt durch Orientierung der letzten Alkylkettenglieder ausgeglichen

## 6 Orientierung

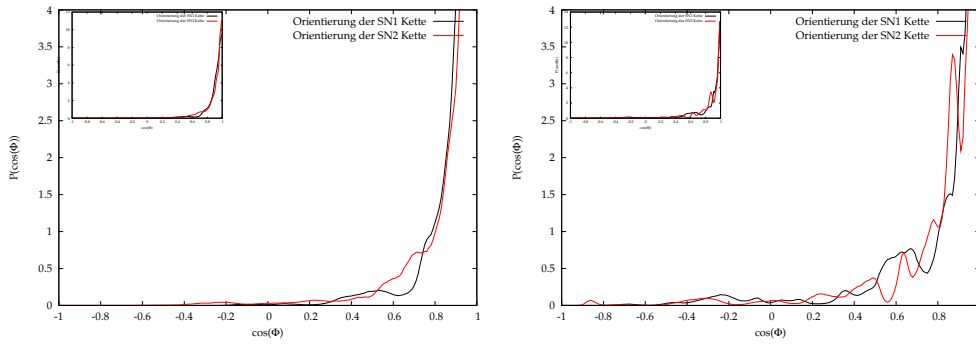


Abbildung 6.13: Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{C1-C15}$  zur Membrannormalen a.) in der Gel IV Phase und b.) in der Gel V Phase

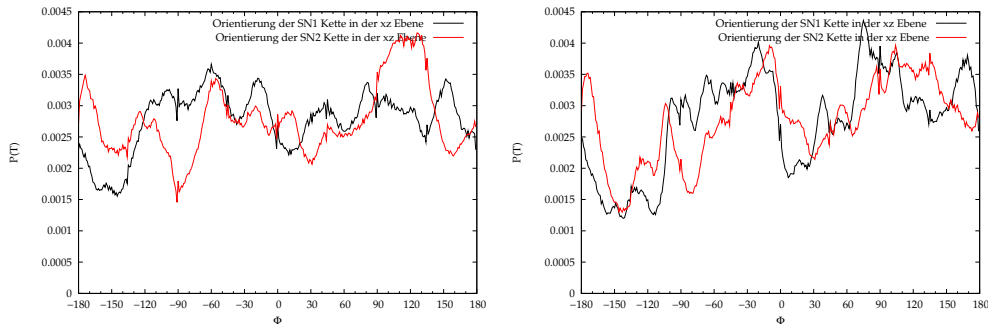


Abbildung 6.14: Winkelverteilung der Projektion in die x-z-Ebene für a.) die  $P_{\beta'}$  Phase und b.) die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

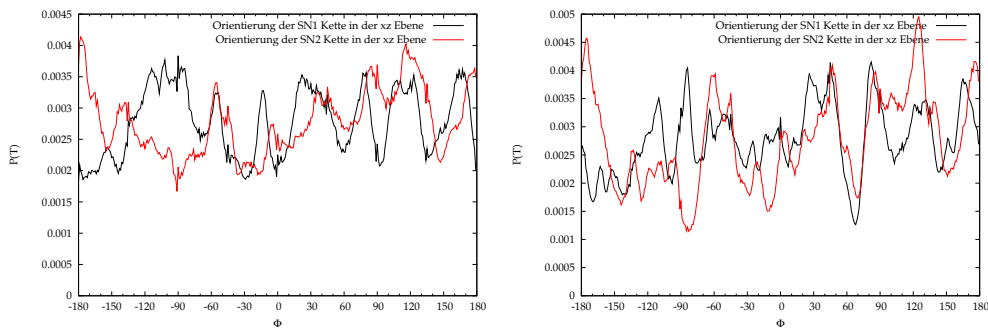


Abbildung 6.15: Winkelverteilung der Projektion in die x-z-Ebene für a.) die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar und b.) die Gel III Phase

würde.

Aller Verteilungen steigen in Richtung kleinerer Winkel an und haben ihr Maxi-

## 6 Orientierung

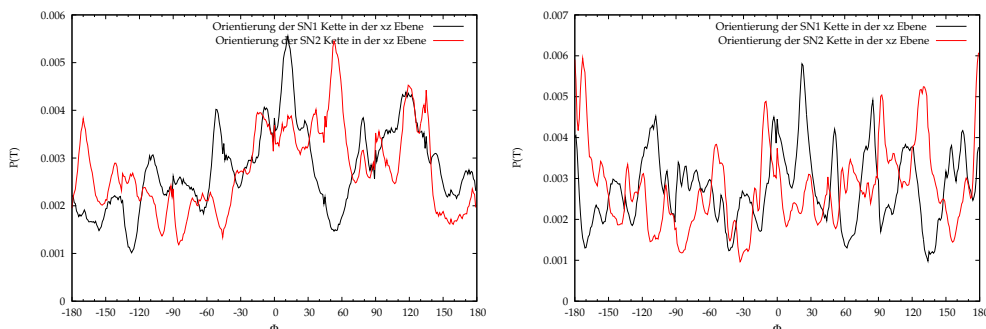


Abbildung 6.16: Winkelverteilung der Projektion in die x-z-Ebene für a.) die Gel IV Phase und b.) die Gel V Phase

imum bei  $0^\circ$ . Die Maxima der Verteilungen liegen in allen Phasen außer der  $L_{\beta i}$  Phase für die SN1-Alkylketten etwas höher als für die SN2-Alkylketten. In der  $L_{\beta i}$  Phase sind für beide Ketten die Maximumswinkel identisch.

Ursache für diese Verschiebung der Orientierungswinkelmaxima zwischen SN1- und SN2- Kette sind zum einen die elektrostatischen Abstoßungen der Carboxylgruppe und dadurch bedingte sterische Hinderungen in diesem Bereich und die platzintensiven Konformationen der Alkylketten, die einer genau parallelen Anordnung trotz des erhöhten Platzbedarfs des gesamten Moleküls entgegenwirken. Zum anderen ist auch die Orientierung und die Konformation der Glycerin-Gruppe entscheidend für die Ausrichtung der Ketten. Die SN1-Kette weist bedingt durch die Orientierung der Glycerin-Gruppe eine etwas Die Abwesenheit der Verschiebung der Maximumswinkel in der  $L_{\beta i}$  Phase ist eine phasenspezifische Besonderheit und entsteht durch die stärkere Interkalation der Phasen, die die Beweglichkeit der endständigen Gruppen einschränkt.

Bei der Simulation der  $L_{\beta i}$  Phase verschieben sich die Orientierungsmaxima bei steigendem Druck zu kleineren Winkeln. Eine für alle Phasen einheitliche druckabhängige Verschiebung der maximalen Häufigkeit ist aber nicht zu beobachten. Im weiteren Verlauf fallen alle Verteilungsfunktionen gleichmäßig und langsam in Richtung größerer Winkel ab. Dieser sanfte Abfall begründet sich in der hohen Beweglichkeit der Alkylgruppe. Mit zunehmenden Druck zeigen sich Nebenmaxima bei größeren Winkeln. Auch die Höhe der Maxima bei größeren Winkeln nimmt zu. Diese größeren Winkel der Alkylketten entstehen nicht durch einen Tilt, sondern durch eine Knäulung der Alkylketten. Diese wird bei der Untersuchung der Konformationen näher beschrieben.

Bei den Nebenmaxima finden sich einige, die in allen oder mehreren Phasen auftreten: Bei der SN1-Kettenverteilung finden sich relative Maxima bei etwa  $40^\circ$  und bei etwa  $100^\circ$ , die in der  $P_{\beta'}$ , in der  $L_{\beta i}$  und der Gel III Phase auftreten. Auch bei der SN2-Kettenverteilung finden sich in mehreren Phasen relative Maxima die bei gleichen Winkeln auftreten, wie zum Beispiel die bei etwa  $40^\circ$  oder

## 6 Orientierung

bei  $55^\circ$ .

Dass das Hauptmaximum und auch das relative Maximum bei  $40^\circ$  für beide Kettenverteilungen identisch sind, kann ein Indiz für einen gemeinsamen Tilt der Alkylgruppen sein. Um den gemeinsamen Tilt nun letztendlich zu verifizieren, wird die Verteilung des in die xz- Ebene projizierten Vektors herangezogen.

Die Phasen zeigen alle einen unterschiedlichen Verlauf. Für die  $P_{\beta'}$  Phase zeigen die Verteilungen der SN1- und SN2-Kette keine gemeinsamen Maxima, aber einen phasenverschobenen sehr ähnlichen Kurvenverlauf. Dies zeigt, dass die beiden Alkylketten in ihrem Neigungsverhalten voneinander abhängig sind.

Für die Verteilung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei einem Druck von 1800 bar findet man einen sehr ähnlichen Kurvenverlauf, wobei allerdings die Lage der Maxima der SN2-Gruppe zu größeren Winkeln hin verschoben ist. Diese Phasenverschiebung nimmt in Richtung größerer Winkel zu. Es ist also von einem gemeinschaftlichen Tilt auszugehen.

Für die Simulation dieser Phase bei einem Druck von 3000 bar kann man erst ab einem Winkel  $-50^\circ$  einen ähnlichen Kurvenverlauf erkennen. Auch hier ist die Verteilung der SN2-Kette zu größeren Winkeln phasenverschoben. Ebenso nimmt auch hier die Phasenverschiebung bei größeren Winkeln zu. Das heißt, dass auch hier zumindest über einen weiten Bereich der Simulation ein kollektiver Tilt auftritt.

Bei den Verteilungen der Gel III Phase nehmen die Höhenunterschiede der Minima und Maxima innerhalb einer Verteilung im Gegensatz zu den Simulationen bei kleineren Drücken zu. Hier erkennt man einen parallelen Kurvenverlauf ab einem Winkel von etwa  $-60^\circ$ . Die Phasenverschiebung zwischen SN1- und SN2-Kette ist viel geringer als bei den Simulationen der  $L_{\beta_i}$  Phase, nimmt aber auch wieder in Richtung höherer Winkel zu. Auch in dieser Phase findet sich ein kollektiver Tilt der Alkylkette.

Die Verteilungen bei den Simulationen der Gel IV und der Gel V Phase zeigen keinen gleichen Kurvenverlauf. Einzige Gemeinsamkeit bei der Gel IV Phase ist die nahezu identische Höhe und Breite des absoluten Maximums. Die Lage des Maximums der SN2-Kettenverteilung ist allerdings um etwa  $40^\circ$  zu einem höheren Winkel hin verschoben. Die Gestalt dieses einen Maximums ist kein ausreichendes Indiz für einen gemeinsamen Tilt. Die Gel V Phase zeigt ein noch eindeutigeres Bild, da hier keinerlei Übereinstimmungen vorliegen. Es ist zu beachten, dass die Intensität der Minima und Maxima mit steigendem Druck zunimmt.

### 6.1.6 Intramolekulare C1-C15 und CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub> Abstandsverteilungen der Alkylkette und für die verschiedenen Phasen

Die C1-C15 Abstandsverteilungen für die Alkylketten werden aus der Länge des Vektors  $\vec{V}_{C1-C15}$  für die jeweilige Kette bestimmt. In den nachfolgenden Abbildungen ist die Verteilung der SN1-Alkylkettenlänge rot und die der SN2-Kettenlänge blau dargestellt. Des Weiteren wird die Abstandsverteilung zwischen den endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen der SN1- und der SN2-Alkylkette in schwarz aufgetragen.

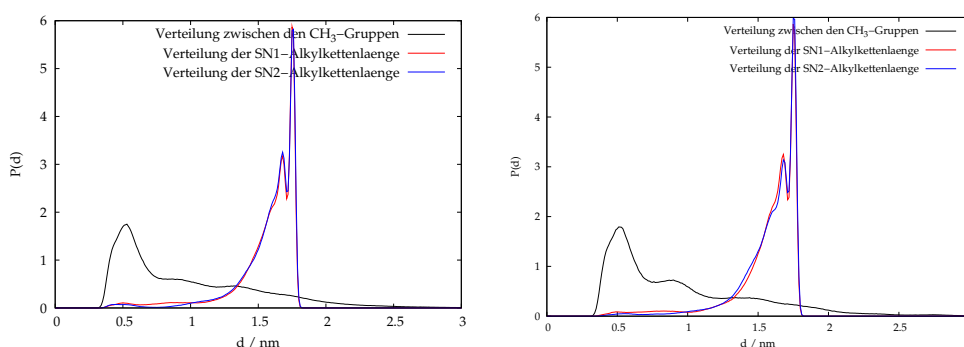


Abbildung 6.17: Abstandsverteilung des Vektors  $\vec{V}_{C1-C15}$  a.) für die  $P_{\beta'}$  Phase bei 1000 bar und b.) für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

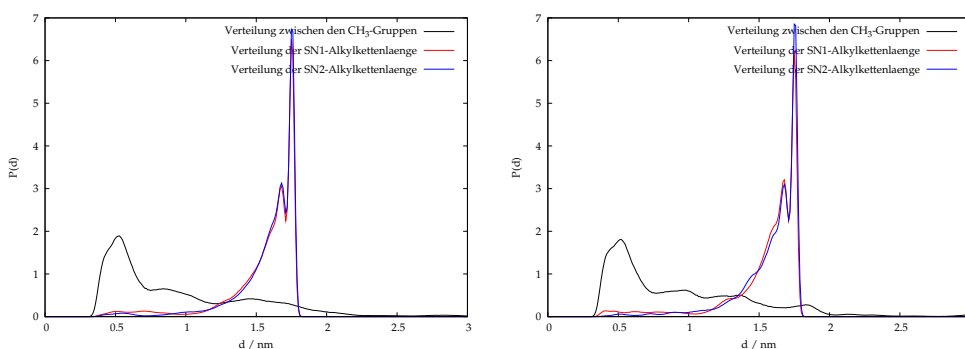


Abbildung 6.18: Abstandsverteilung des Vektors  $\vec{V}_{C1-C15}$  a.) für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar und b.) für die Gel III Phase bei 5000 bar

Zuerst soll die Abstandsverteilung der endständigen Alkylgruppen untersucht werden. Für die Simulationen bei einem Druck von 10000 bar in Abbildung 6.17 a erkennt man ein deutliches Maximum bei 0,52 nm. Die Verteilungen beginnen alle bei 0,32 nm. Dies ist der geringstmögliche Abstand der Schwerpunkte der beiden Gruppen und entspricht dem absolutem Mindestabstand der Gruppen aufgrund

## 6 Orientierung

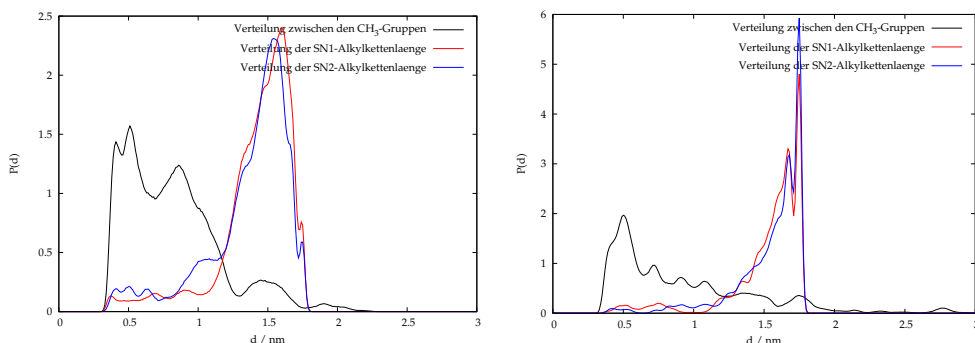


Abbildung 6.19: Abstandsverteilung des Vektors  $\vec{V}_{C1-C15}$  a.) für die Gel IV Phase bei 10000 bar und b.) für die Gel V Phase bei 15000 bar

des Volumens der  $\text{CH}_3$ -Gruppen. Die Verteilungen reichen alle bis zu einem Abstand von fast 3 nm. Dieser Abstand ist der maximal mögliche Abstand, wenn man die Orientierung der beiden Vektoren  $\vec{V}_{C1-C15}$  für die jeweilige Alkylkette berücksichtigt. Dazu wird bei der relativen Orientierung der beiden Vektoren zueinander der größtmögliche Winkel, der sich aus beiden Orientierungsverteilungen ergibt, eingesetzt.

Genau wie bei der Winkelverteilung findet man auch bei der Abstandsverteilung ein sanftes Abklingen des Maximums, welches bei höher werdenden Drücken mehrere relative Maxima zeigt. Das Aussehen der Abstandsverteilung der beiden endständigen Alkylgruppen wird also stark von den beiden Orientierungsverteilungen beeinflusst. Welchen Anteil die Konformation innerhalb der Alkylketten an der Abstandsverteilung hat, wird in Kapitel 7.15 beschrieben.

Vergleicht man nun die Abstandsverteilungen bei verschiedenen Drücken, so erkennt man für die  $P_{\beta'}$  Phase ein sehr deutliches absolutes Maximum, das stark asymmetrisch ist. Zuerst ist ein steiler Anstieg im Kurvenverlauf mit einer leichten Schulter zu erkennen und dann ein sanfter Abfall mit zwei Plateaus bei 0,9 nm und 1,3 nm. Für die beiden Simulationen der  $L_{\beta i}$  Phase zeigt sich ein sehr ähnlicher Kurvenverlauf, bei dem die Lage des absoluten Maximums unverändert bleibt. Statt der beiden Plateaus finden sich nun zwei relative Maxima. Die beiden Maxima entfernen sich mit zunehmendem Druck etwas voneinander und liegen in der Verteilung der Simulation bei 3000 bar bei 0,85 nm und 1,46 nm. In der Gel III Phase dargestellt in Abbildung 6.18 b findet man neben diesen drei Maxima weitere Maxima bei größeren Abständen aber auch eine deutliche Schulter links des absoluten Maximums. Die Gel IV Phase Abbildung 6.19 a hat ein stark verändertes Aussehen. Aus der Schulter links des Maximums ist ein separiertes Maximum geworden, ein weiteres Maximum bei kleinen Abständen tritt mit großer Häufigkeit auf, und die Verteilung endet bereits bei einem Abstand von 2,3 nm. Diese starke Veränderung kann nicht allein durch die Orientierung der beiden Vektoren erklärt werden und hat vermutlich ihre Ursache in der Konfor-

## 6 Orientierung

mation der Alkylketten. Die Verteilung der Gel V Phase erstreckt sich wieder, wie in Abbildung 6.19 b gezeigt, über einen Bereich von 3 nm und zeigt links vom Hauptmaximum eine Schulter ähnlich der Gel III Phase. Rechts des absoluten Maximums finden sich mehrere relative Maxima, die ähnliche Positionen haben, wie die Maxima der Gel IV Phase sich aber von dieser in der Wahrscheinlichkeit unterscheiden.

Nun sollen die Längenverteilungen des Vektors  $\vec{V}_{C1-C15}$  für die beiden Alkylketten genauer betrachtet werden. Beide Längenverteilungen haben einen nahezu identischen Kurvenverlauf. Deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf finden sich nur in den Simulationen der Gel IV und der Gel V Phase. Erste geringere Abweichungen sind auch schon in der Gel III Phase zu erkennen. Die  $P_{\beta'}$  Phase und die  $L_{\beta_i}$  verhalten sich in dieser Verteilung identisch. Ansonsten treten zwei dicht bei einander liegende Maxima bei einem Abstand von 1,68 nm und 1,75 nm für die SN1-Kettenverteilung und bei 1,70 nm sowie bei 1,76 nm für die SN2-Kettenverteilung auf. Nach dem zweiten Maximum fällt die Verteilung steil ab und endet bei einem Abstand von 1,83 nm. Dieser Abstand entspricht etwa der all-trans-Konformation (siehe Kapitel 7.15). Sämtliche Verteilungen haben auch einen minimalen Abstand von 0,36 nm. Dies entspricht einer stark geknäulten Konformation der Kette. In dem Bereich zwischen 0,36 nm und 1,68 nm steigt die Kurve langsam aber stetig an. In diesem Bereich sind auch die deutlichsten Unterschiede zwischen den Simulationen zu erkennen. Bei der Simulation der Gel IV Phase fehlt das zweite sehr hohe Maximum bei 1,75 nm. Bei diesem Abstand ist für die SN2 Kette eine Schulter zu erkennen. Des weiteren fällt eine kleine Verschiebung der beiden Verteilungen zueinander auf. Dieses abweichende Verhalten kann an dieser Stelle noch nicht geklärt werden. Dazu muss die Konformation in dieser Simulation genauer betrachtet werden.



## 6.2 Orientierung einzelner Bindungen

Nun sollen die Orientierungen einzelner Bindungen untersucht werden. Bei der Untersuchung der Orientierungsverteilung des Vektors  $\vec{V}_{glyc-1-3}$ , der die Orientierung der gesamten Glyceringruppe beschreibt, wurde gezeigt, dass die gesamte Orientierung der Gruppe durch die Orientierung einer einzelnen Bindung, wie zum Beispiel die Orientierung einer Sauerstoff-Kohlenstoffbindung, erheblich beeinflusst wird.

In nachfolgender Abbildung sind die untersuchten Bindungen innerhalb der Glyceringruppe dargestellt.

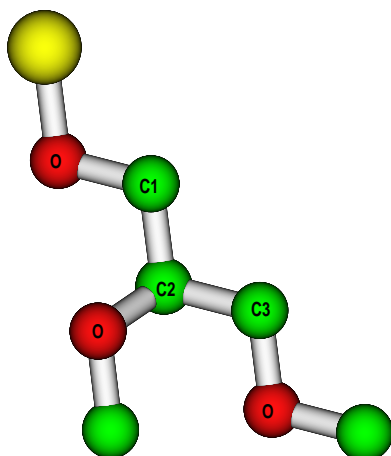


Abbildung 6.20: Nomenklatur der Glycerin-Gruppe

Von besonderer Bedeutung sind die Orientierungsverteilungen einzelner Bindungen innerhalb der beiden Alkylketten. Dort entscheiden die Orientierung und die Konformation einzelner Bindungen über den Platzbedarf eines ganzen Moleküls. Haben die Alkylketten eine nahezu all-trans-Konformation, ist der Platzbedarf gering, wohingegen bei vielen Gauche-Konformationen ein großer Platzbedarf für die Kette und somit auch für das gesamte Molekül entsteht. Dieser unterschiedliche Platzbedarf ist abhängig von der untersuchten Phase.

In den ersten Abbildungen werden die mit den Glyceringruppen veresterten Carboxylgruppen untersucht, in einer weiteren werden ausgesuchte C-C-Bindungen der Alkylketten dargestellt.

## 6 Orientierung

### 6.2.1 Orientierung einzelner Bindungen innerhalb der Glyceringruppe

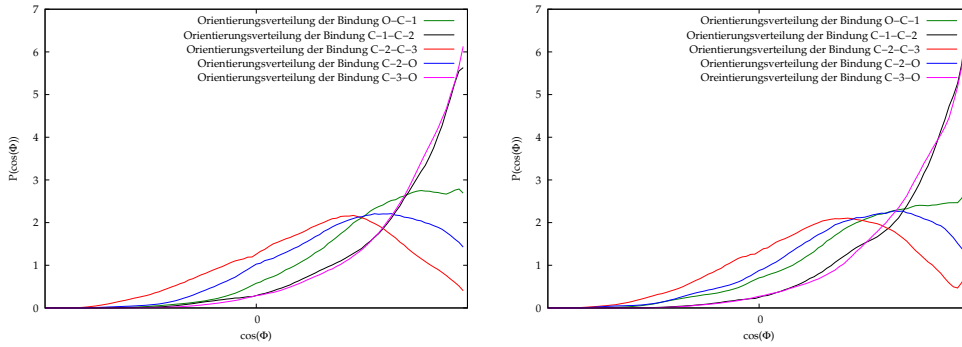


Abbildung 6.21: Orientierung einzelner Bindungen a.) für die P $_{\beta'}$  Phase und b.) für die L $_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

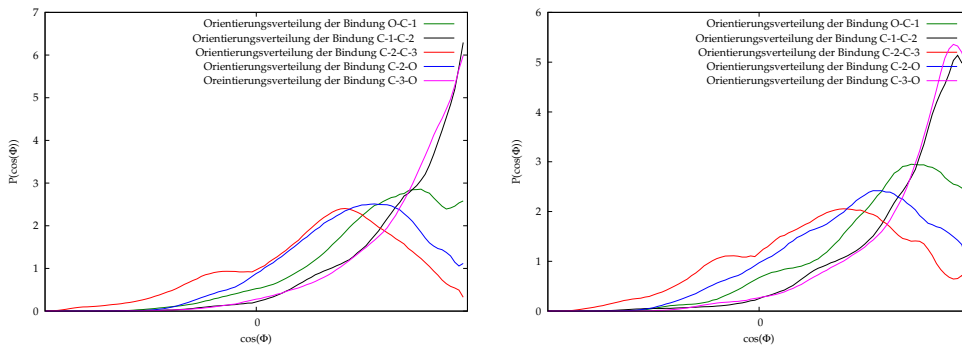


Abbildung 6.22: Orientierung einzelner Bindungen a.) für die L $_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar und b.) für die Gel III Phase

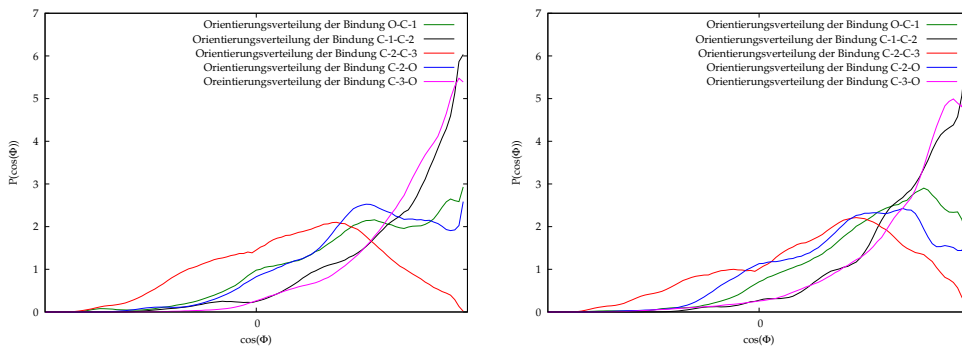


Abbildung 6.23: Orientierung einzelner Bindungen a.) für die Gel IV Phase und b.) für die Gel V Phase

## 6 Orientierung

In Grafik 6.21 a sind die Orientierungsverteilungen für die Bindungen innerhalb der Glyceringruppe dargestellt. Für die Bindung zwischen dem Kohlenstoff C1 und dem Sauerstoffatom, das die Glycerin- mit der Phosphatgruppe verbrückt (grün), erkennt man zwei Maxima bei  $38^\circ$  und bei  $17^\circ$ . Die Orientierungsverteilungen der Bindungen zwischen den C-Atomen der Glyceringruppe (rot und schwarz) zeigen jeweils nur ein Maximum für die Bindung C1-C2 ist es  $16^\circ$  für C2-C3 ist es  $64^\circ$ . Das heißt, eine bestimmte Konformation (siehe 7.8) wird innerhalb der Glyceringruppe bevorzugt. Da aber eine freie Drehbarkeit der Bindungen gegeben ist, sorgen die Schwingungen rund um die für diese Konformation verantwortliche Orientierung für die große Breite der Verteilung. Auch bei den C-O-Bindungen beobachtet man ähnliche Verteilungen. Die Maxima der Orientierungsverteilungen sind etwa gegengleich zu den Maxima der Verteilungen der C-C-Bindungen. Dies spricht für eine bevorzugte all-trans-Konformation. Die maximalen Winkel der C-O-Bindungen sind im Gegensatz zu denen der C-C-Bindungen zu kleineren Winkeln hin verschoben. Diese Verschiebung begründet sich in dem erhöhten Platzbedarf der  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Gegensatz zu dem des Sauerstoffatoms.

Insgesamt erkennt man bei der Betrachtung der Bindungsorientierungen der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar in der Abbildung 6.21 b innerhalb der Glyceringruppe Verteilungen, die denen der  $P_{\beta'}$  Phase ähnlich sind. Für die Hauptmaxima beobachtet man eine Verschiebung zu kleineren Winkeln, für die relativen Maxima eine Verschiebung zu größeren Winkeln. Des weiteren treten für die zwei Bindungsorientierungen der C-C-Bindungen zwei neue relative Maxima auf. Für die C1-C2-Bindung findet sich das Maximum bei  $59^\circ$  und bei der C2-C3 Bindung findet sich außerdem ein zusätzliches Maximum bei  $11^\circ$ . Die Abwesenheit einer zweiten bevorzugten Bindungsorientierung bei den C2-O bzw. C3-O Bindungen scheint zunächst unerwartet, begründet sich aber in der Breite der Verteilungen die ein zweites Maximum überlagert.

Die Verteilung der Simulation der  $L_{\beta i}$  Phase bei einem Druck von 3000 bar in Abbildung 6.22 a sieht der bei einem Druck von 1800 bar sehr ähnlich. Die Unterschiede neben einer leichten Verschiebung der Winkel treten bei der C1-C2- und der C2-C3-Bindungsverteilung auf. Bei der C2-C3-Bindung tritt der Verlust des relativen Maximums bei  $11^\circ$  und dafür entstehen zwei relative Maxima bei  $102^\circ$  und  $145^\circ$ . Wobei das Erscheinen des Maximums bei etwa  $102^\circ$  und das Auftreten des zweiten Maximums bei der C1-C2-Bindung bei  $45^\circ$  darauf zurückzuführen sind, dass sich die beiden Maxima in der Simulation bei 1800 bar zu einem überlagert haben.

In den Orientierungsverteilungen der Gel III Phase in Abbildung 6.22 b zeigen sich deutlich mehr und andere Maxima als in den vorangegangenen Simulationen. Dies zeigt eine größere Konformations- und Orientierungsvielfalt. Die bisherige

## 6 Orientierung

Hauptorientierung der C-O-Bindung ist gänzlich verschwunden und das bisherige relative Maximum ist nun das Hauptmaximum. Außerdem treten zwei weitere relative Maxima bei höheren Winkeln bei  $86^\circ$  und bei  $114^\circ$  auf. Diese beiden neuen Maxima decken sich mit den zwei größeren Winkeln in der Verteilung des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$ , der eine stärkere Abwinklung der Kopfgruppe in dieser Phase anzeigt.

Die Bindungen zwischen den C-Atomen in der Glyceringruppe werden durch die Neigung der Kopfgruppe deutlich weniger beeinflusst. Die relativen Maxima der Verteilung bei C1-C2-Bindung bei  $71^\circ$ ,  $48^\circ$  und bei  $11^\circ$  sind wie bei den vorherigen Simulationen durch den steigenden Druck leicht verschoben, ansonsten phasenunabhängig. Das neue absolute Maximum bei etwa  $20^\circ$  ist jedoch auf die Neigung der Kopfgruppe zurückzuführen. Die C2-C3-Bindung wird kaum beeinflusst. Lediglich das relative Maximum bei  $67^\circ$  hat vorher nicht existiert.

Die C2-O-Bindung zeigt zwei weitere relative Maxima bei  $76^\circ$  und  $32^\circ$ , die aber eine untergeordnete Rolle spielen. Das Hauptmaximum ist nach wie vor phasenunabhängig.

Die Verteilung der C3-O-Bindung zeigt ein neues absolutes Maximum bei  $24^\circ$ . Diese Verschiebung des absoluten Maximums liegt an der Konformation der Alkylketten, die in dieser Phase einen größeren Abstand zueinander haben.

Die Verteilungen der Gel IV Phase in Abbildung 6.23 a zeigen ein deutlich anderes Bild. Besonders die O-C1- und die C2-O-Bindung fallen durch mehrere etwa gleich hohe Maxima auf. Für die O-C1-Bindung stimmt nur das Maximum bei  $11^\circ$  mit den Maxima aus den Simulationen bei niedrigeren Drücken überein. Alle anderen Maxima ( $24^\circ$ ,  $57^\circ$  und  $138^\circ$ ) treten in dieser Phase erstmals auf. Vergleicht man wieder mit der Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$ , so sieht man auch hier viele verschiedene erstmals auftretende Orientierungen die Einfluss auf diese Bindungsorientierung nehmen.

Auch bei dieser C2-O-Bindung treten genau wie bei der Verteilung der Gel III Phase drei Maxima auf. Doch diesmal sind die Maxima bei  $59^\circ$  und  $11^\circ$  etwa gleich häufig. Die Kurve fällt nicht wie bisher nach dem Hauptmaximum wieder ab.

Betrachtet man die C1-C2-Bindungsorientierung, so findet man fast ausschließlich Orientierungsmaxima, die aus den Simulationen bei niedrigeren Drücken bekannt sind. Lediglich ein relatives Maximum mit sehr geringer Häufigkeit bei einem Winkel von  $99^\circ$  tritt hier erstmals auf.

Auffällig ist bei dieser Bindung wie auch bei den Verteilungen der anderen Winkel, dass sich die Maxima nun nicht mehr zu höheren Winkeln hin verschieben, sondern gleich bleiben bzw. sogar wieder zu geringeren Winkeln hin verschoben sind. Für die C2-C3-Bindung erhält man ebenfalls ein neues Maximum bei etwa  $25^\circ$ . Auffällig ist bei dieser Verteilung, dass sie bei einem Winkel von  $13^\circ$  auf Null abfällt.

Die C3-O-Bindungsorientierungsverteilung ist breiter und flacher als bei den vor-

## 6 Orientierung

angegangenen Simulationen. Man erkennt sogar eine leichter Schulter bei  $32^\circ$ .

Die Auflösung der Struktur der Verteilungen setzt sich in der Gel V Phase fort wie in Abbildung 6.23 b. Wie auch bei der Gel IV Phase sind hier viele Maxima und breitere flachere Verteilungen zu erkennen.

Bei der Betrachtung der O-C1-Bindung liegt das Hauptmaximum bei etwa  $39^\circ$ . Das stimmt mit dem jeweiligen absolutem Maximum bei etwa  $42^\circ$  in den vorangegangenen Phasen in Form und Position überein und führt zu einer ähnlichen Orientierung der gesamten Glyceringruppe. Wie schon in der Gel IV Phase hat sich der Trend, dass mit steigendem Druck die Maxima zu höheren Winkeln verschoben sind, umgekehrt. Die Maxima verschieben sich auch hier zu kleineren Winkeln.

Die Orientierungsverteilung der C1-C2-Bindung gleicht der der Gel IV Phase. Die in der Gel IV Phase auftretenden relativen Maxima treten nun mit einer höheren Wahrscheinlichkeit auf. Die Kurve insgesamt ist etwas breiter geworden.

Bei der Orientierung der C2-C3-Bindung tritt das Hauptmaximum wieder bei etwa  $63^\circ$  auf und ist damit zu niedrigeren Winkeln verschoben.

Auch für die C2-O-Bindung erhält man dasselbe Hauptmaximum, dass bei den vorangegangenen Simulationen aufgetreten ist. Hier wird die Auflösung der Struktur sehr deutlich, da sich viele relative Maxima zeigen und diese breit und flach sind.

Die C3-O-Bindung zeigt ihr Hauptmaximum wie in den  $P_{\beta'}$  und den  $L_{\beta_i}$  bei  $11^\circ$  und ein relatives Maximum mit großer Wahrscheinlichkeit bei  $23^\circ$ , das dem der Gel III Phase entspricht.

Beim Vergleich der Orientierungsverteilungen erkennt man unabhängig von der Bindung innerhalb der Glyceringruppe, dass mit zunehmenden Druck die Anzahl der Maxima steigt. Dies zeigt die Auflösung einer einheitlichen Struktur. Die Breite der Maxima ist phasenabhängig, differiert aber nur gering. Alle Maxima sind sehr breit, so dass sie teilweise sogar überlappen. Man erhält keine scharfen Peaks. Dies begründet sich in der hohen Beweglichkeit der Einfachbindungen und freien Drehbarkeit. Für die  $P_{\beta'}$ , die  $L_{\beta_i}$  und die Gel III Phase beobachtet man mit steigendem Druck eine Verschiebung der Maxima zu größeren Winkeln. Bei der Gel IV und der Gel V Phase hingegen verschieben sich die Maxima zu kleineren Winkeln bei Druckanstieg.

Betrachtet man die O-C1-Bindung, so erkennt man ein Hauptmaximum bei etwa  $42^\circ$ , welches sich phasenabhängig um bis zu  $4^\circ$  verschiebt. Dieses Maximum ist sehr breit und flach. Ausnahme bildet die Gel IV Phase, bei der sich dieses Hauptmaximum in zwei Maxima auflöst. Einige Phasen zeigen neben diesem Maximum ein weiteres bei  $11^\circ$ . Hierbei handelt es sich nicht um eine Verschiebung, sondern um eine andere Orientierung, die sich aus einer zweiten Orientierung der Kopfgruppe ergibt. In der Analyse der Konformation der einzelne Moleküle zueinander wird erklärt, wie es zu dem Auftreten der zweiten Orientierung kommt.

## 6 Orientierung

Die C1-C2-Bindung steigt nahezu kontinuierlich in Richtung kleinerer Winkel an und hat ihr Maximum stets bei etwa  $11^\circ$ . Mit zunehmenden Druck erhält man zwei weitere immer deutlicher ausgeprägte Maxima, die sich auch mit der Orientierung der C2-C3-Bindung ergänzen. Diese hier weist ebenfalls ein Hauptmaximum auf, die im Vergleich mit der C1-C2-Bindungsorientierung auf eine trans-Konformation schließen lässt. Auch bei dieser Bindung(C2-C3) erhält man neben einzelnen kleineren Maxima zwei relative Maxima die phasenunabhängig auftreten und zu den relativen Maxima der C1-C2-Bindung ebenfalls eine trans-Konformation bilden.

Während bei der C2-O-Bindung in allen Phasen das Hauptmaximum bei etwa  $56^\circ$  vorliegt, zeigt die C3-O-Bindung den deutlichsten Unterschied zwischen den Phasen. Während in den  $P_{\beta'}$  und den  $L_{\beta i}$  Phasen das Hauptmaximum bei dem kleinsten Winkel liegt, so verschiebt sich dieses Maximum für die Gel III, Gel IV und Gel V Phase zu einem größeren Winkel. Die Erklärung dieses größeren Winkels liegt in der Gestalt der Alkylgruppen und dem Platzbedarf selbiger.

## 6.2.2 Orientierung der Carboxylbindungen innerhalb der Alkylketten

Zuerst wird die Orientierung des Kettenanfangs untersucht. Dazu werden die Orientierungsverteilungen der C=O-Doppelbindungen beider Alkylketten untersucht.

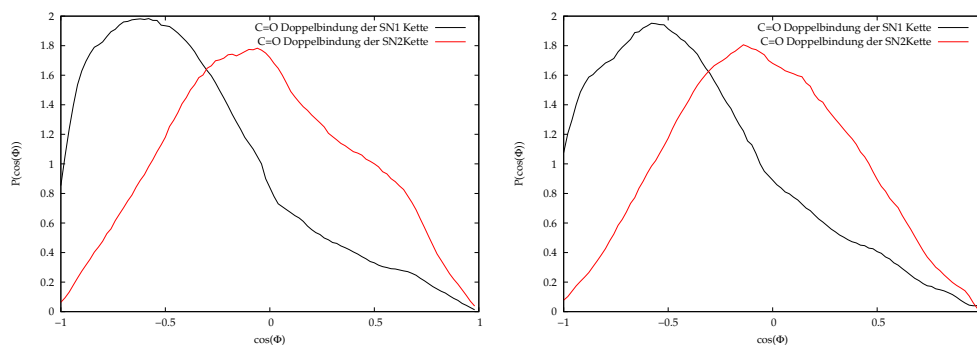


Abbildung 6.24: Orientierung der Carboxylgruppe a.) für die  $P_{\beta'}$  Phase und b.) für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

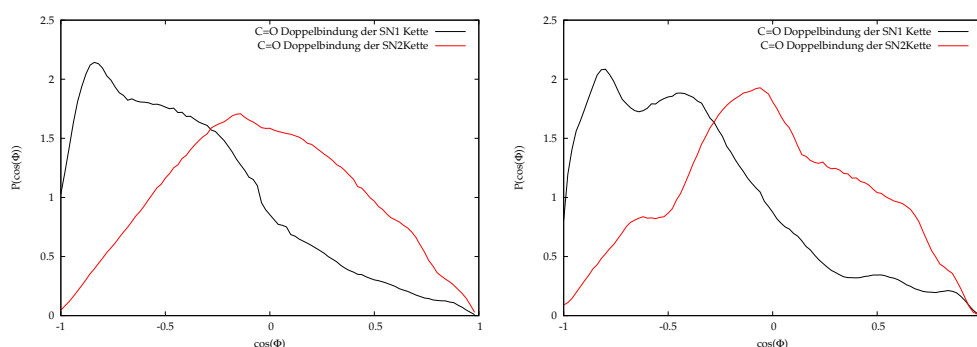


Abbildung 6.25: Orientierung der Carboxylgruppe a.) für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar und b.) für die Gel III Phase

In den Verteilungen der  $P_{\beta'}$  Phase in Abbildung 6.24 a) gibt es für jede C=O-Doppelbindung ein breites Hauptmaximum, welches langsam abflacht und bei kleineren Winkeln ein relatives Maximum. Die Verteilung der SN1-Carboxylgruppe ist im Vergleich zu der der SN2-Gruppe zu höheren Winkeln hin verschoben. Das absolute Maximum der SN1-Carboxylgruppenverteilung bei  $128^\circ$  ist breiter, höher und fällt steiler ab als das Maximum der SN2-Carboxylgruppenverteilung bei  $100^\circ$ . Die Winkel der Maxima entsprechen den erwarteten Winkeln, wenn eine trans-Konformation der Glyceringruppe und des ersten Glieds der Alkylketten vorliegt. Das relative Maximum der SN1-Carboxylgruppenverteilung tritt mit einer deutlich geringeren Wahrscheinlichkeit auf als das der SN2-Gruppe und ist

## 6 Orientierung

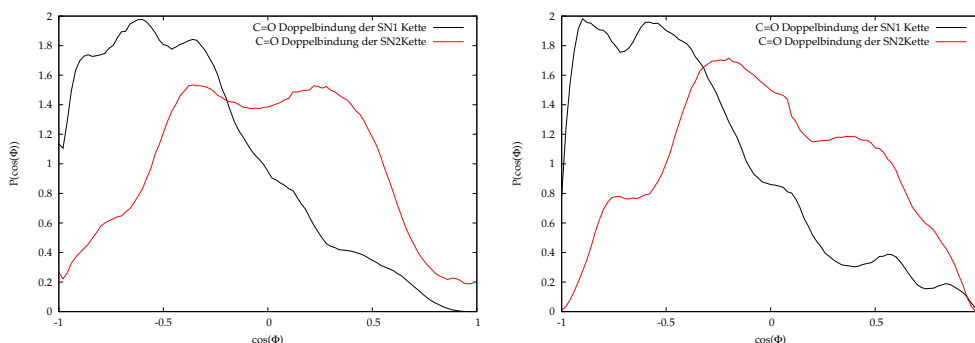


Abbildung 6.26: Orientierung der Carboxylgruppe a.) für die Gel IV Phase und b.) für die Gel V Phase

um  $7^\circ$  zu dem kleineren Winkel von  $50^\circ$  hin verschoben.

Bei der Verteilung der SN1-Carboxylgruppe für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar in Abbildung 6.24 b zeigen sich drei Maxima. Die zwei Maxima mit einer großen Häufigkeit finden sich bei  $149^\circ$  und bei  $124^\circ$ . Das Maximum bei  $61^\circ$  hat im Vergleich zu der Verteilung der  $P_{\beta'}$  Phase an Häufigkeit verloren. Es ist zu beobachten, dass die beiden Maxima, die in der ersten Simulation aufgetreten sind, näher zusammenrücken.

Bei der Verteilung der SN2-Carboxylgruppe in Abbildung 6.24 b ist das Hauptmaximum nur um  $4^\circ$  zu kleineren Winkeln hin verschoben. Das relative Maximum aus der  $P_{\beta'}$  Phase ist allerdings nicht mehr vorhanden. Dafür erkennt man bei einem Winkel von  $19^\circ$  ein relatives Maximum von untergeordneter Bedeutung.

Bei der SN1-Carboxylgruppenverteilung treten bei dieser zweiten Simulation der  $L_{\beta_i}$  Phase in Abbildung 6.25 a die beiden Hauptmaxima etwa bei den selben Winkeln auf wie in der Simulation bei einem Druck von 1800 bar, aber die Wahrscheinlichkeiten haben sich geändert. Nun ist das Maximum bei  $148^\circ$  das absolute, während das bei  $124^\circ$  kleiner geworden ist. Das relative Maximum bei  $61^\circ$  tritt nicht mehr auf.

Die SN2-Carboxylgruppenverteilung weist ebenso wie in der Simulation mit einem Druck von 1800 bar ihr Hauptmaximum bei  $96^\circ$  auf. Auch die Form und Häufigkeit haben sich hier nicht signifikant geändert. Lediglich das Maximum bei  $19^\circ$  ist verschwunden. Dafür haben sich zwei Schultern bei  $49^\circ$  und bei  $29^\circ$  ausgebildet. Die schwächeren Änderungen der SN2-Verteilung im Verlauf des Druckanstiegs innerhalb der  $L_{\beta_i}$  Phase setzen den Trend fort, der auch schon bei den Untersuchungen der Glyceringruppe zu beobachten war. Dort war die Orientierung der C2-O-Bindung deutlich stabiler als die der C3-O-Bindung.

Die SN1-Carboxylgruppenverteilung zeigt in Abbildung 6.25 b bei der Gel III Phase zwei Hauptmaxima und zwei relative von untergeordneter Bedeutung. Die



## 6 Orientierung

beiden Hauptmaxima sind im Gegensatz zu denen der  $L_{\beta i}$  Phasen zu kleineren Winkeln hin verschoben. Das relative Minimum zwischen diesen beiden Maxima ist deutlicher zu erkennen, das heißt die beiden Maxima überlappen weniger,  $\sigma$  sinkt. Die Wahrscheinlichkeit mit der diese Orientierung auftritt steigt allerdings nicht signifikant an. Stattdessen bilden sich zwei weitere relative Maxima bei kleineren Winkeln, nämlich  $59^\circ$  und  $33^\circ$ .

In der SN2-Carboxylgruppenverteilung entsteht ein neues relatives Maximum bei  $128^\circ$ . Das absolute Maximum befindet sich bei  $98^\circ$  und ist damit im Gegensatz zu den  $L_{\beta i}$  Phasen zu größeren Winkeln hin verschoben. Diese Verschiebung zu größeren Winkeln findet sich ebenfalls bei den relativen Maxima.

Auch in der Gel IV Phase in Abbildung 6.26 a finden sich vier Maxima in der Verteilung der SN1-Carboxylgruppe. Hier hat sich, wie bei den Orientierungsverteilungen der Bindungen innerhalb der Glyceringruppe die Richtung, in der sich die Winkel bei steigendem Druck verschieben, umgekehrt. Die Winkel, bei denen die Maxima auftreten, verschieben sich zu höheren Drücken. Des Weiteren beobachtet man eine Umkehrung der Wahrscheinlichkeit mit der die beiden Hauptmaxima auftreten. Das Auffälligste ist allerdings das Auftreten eines neuen Maximums bei  $111^\circ$  und somit das Überlappen der SN1- und SN2-Verteilungen im Bereich ihrer Maxima.

Bei der SN2-Carboxylgruppenverteilung sind erstmals zwei Hauptmaxima bei  $111^\circ$  und bei  $75^\circ$  zu erkennen. Das bisherige Hauptmaximum hat sich also in zwei Maxima aufgeteilt. Des Weiteren beobachtet man ein relatives Maximum bei  $137^\circ$ . Die Maxima bei kleineren Winkel sind nicht mehr relevant.

Die Verteilung der SN1-Carboxylgruppe in Abbildung 6.26 b hat für die Gel V Phase eine ähnliche Gestalt wie die der Gel III Phase, ist aber wie bei der Gel IV Phase zu größeren Winkeln hin verschoben.

Die SN2-Carboxylgruppenverteilung weist wie in der Gel IV Phase zwei Hauptmaxima auf, wovon das bei kleinerem Winkel auftretende Maximum geringer ist. Außerdem sind die beiden Maxima im Vergleich zur Gel IV Phase um  $8^\circ$  zu kleineren Winkeln hin verschoben. Das relative Maximum bei  $137^\circ$  gewinnt geringfügig an Bedeutung. Der Bereich kleinerer Winkel hingegen verliert an Bedeutung.

Werden nun die Orientierungsverteilungen der verschiedenen Phasen betrachtet, hat die SN1-Kette in der  $P_{\beta'}$  Phase zunächst ein breites Maximum, welches sich in allen höheren Phasen in zwei schmalere Maxima auflöst. Bis zur Gel III Phase verschieben sich bei Druckanstieg die Phasen zu kleineren Winkeln. In der Gel IV und der Gel V Phase hingegen verschieben sich die Maxima zu größeren Winkeln. Außerdem haben die Verteilungen aller Phasen mit Ausnahme der  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar ein relatives Maximum bei etwa  $60^\circ$ . Auch bei diesem Maximum sind die oben beschriebenen druckabhängigen Verschiebungen zu beobachten. Des Weiteren kann in der Gel III und der Gel V Phase ein relatives

## 6 Orientierung

Maximum bei etwa  $33^\circ$  und in der Gel IV Phase ein Maximum bei  $111^\circ$  beobachtet werden.

Das Hauptmaximum bei etwa  $120^\circ$  wird bei einer gestreckten Molekülform, die weitestgehend parallel zur Bilayernormalen liegt, erwartet. Das zweite Maximum bei  $145^\circ$  tritt dann auf, wenn sich der Winkel der Glycingruppe zur Alkylkette hin ändert. Da die Orientierung der gesamten Alkylkette stets ein sehr deutliches Hauptmaximum hat, kann man die Orientierung der beiden funktionellen Gruppen zueinander sehr schön an der Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{glyc-1-3}$  ablesen. Dort erkennt man in fast allen Phasen zwei Hauptmaxima. Diese sind für das Auftreten der beiden Maxima bei der Orientierung der Carboxylsauerstoffe verantwortlich.

Die relativen Maxima bei kleinen Winkel hängen von ungünstigen gauche<sup>-</sup> oder cis-Konformationen ab, die im nächsten Kapitel näher beschrieben werden.

Für die Verteilung des SN2-Carboxylsauerstoffs erkennt man ein Hauptmaximum für die P<sub>β'</sub>, die L<sub>βi</sub> und die Gel III Phasen. Bei der Gel IV und der Gel V Phase spaltet sich das Maximum in zwei Maxima auf.

Es finden sich einige relative Maxima bei kleineren Winkeln.

Das Hauptmaximum liegt bei  $98^\circ$ , also dem Winkel, den man bei einer gestreckten Molekülanordnung erwartet. Das Auftreten von nur einem Maximum ist zu erwarten, da das Doppelmaximum des Gesamtvektors der Glycingruppe  $\vec{V}_{glyc-1-3}$  bei den meisten Phasen durch die C2-C3-Bindung zustande kommt. Erst bei den größeren Drücken der Gel IV und Gel V Phase ändert sich die Lage des C2-Kohlenstoffatoms aufgrund ungünstigerer Konformationen.

### 6.2.3 Orientierung ausgesuchter Bindungen innerhalb der Alkylketten

In nachfolgenden Abbildungen sind die Orientierungsverteilungen der ersten Kettenglieder, einer Bindung im mittleren Bereich der Kette und die letzte Bindung der Alkylkette dargestellt.

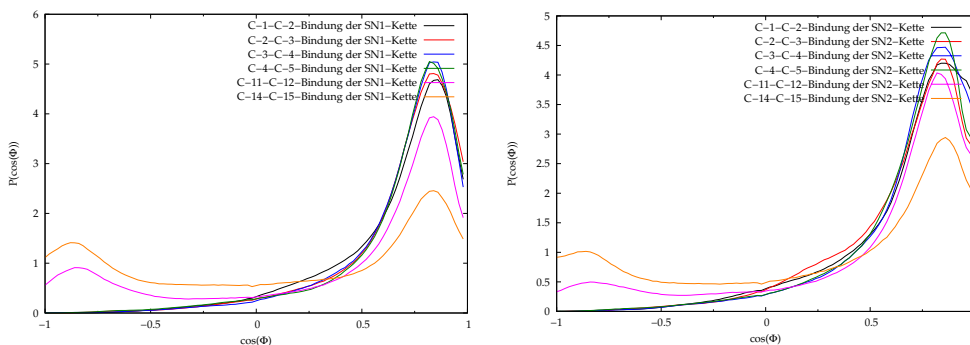


Abbildung 6.27: Orientierung einzelner Bindungen a.) der SN1-Kette und b.) der SN2-Kette für die  $P_{\beta'}$  Phase

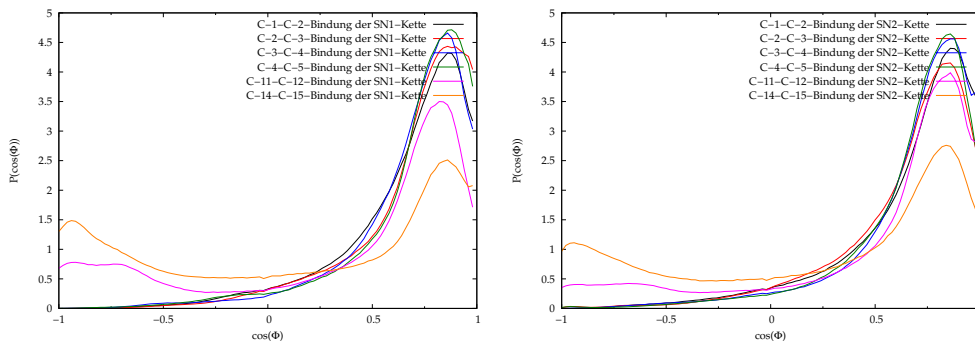


Abbildung 6.28: Orientierung einzelner Bindungen a.) der SN1-Kette und b.) der SN2-Kette für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

Abbildung 6.27 a zeigt die Verteilung der SN1-Alkylkettenbindungen und in Abbildung 6.27 b die der SN2-Alkylkettenbindungen für die  $P_{\beta'}$  Phase.

Für die ersten vier Bindungen erhält man eine Verteilung mit nur einem Maximum. Für die Verteilung des mittleren und des letzten Gliedes erhält man flachere und breitere Verteilungen mit zwei Maxima. Dies liegt an der freien Beweglichkeit der Alkylgruppen und an der daraus resultierenden Konformationsvielfalt. Je größer die Anzahl der Kettenglieder, desto mehr unterschiedliche Orientierungen der vorangegangenen Kettenglieder treten auf.

Alle Verteilungen der SN1-Kette zeigen ihr Hauptmaximum bei etwa  $33^\circ$ , wobei

## 6 Orientierung

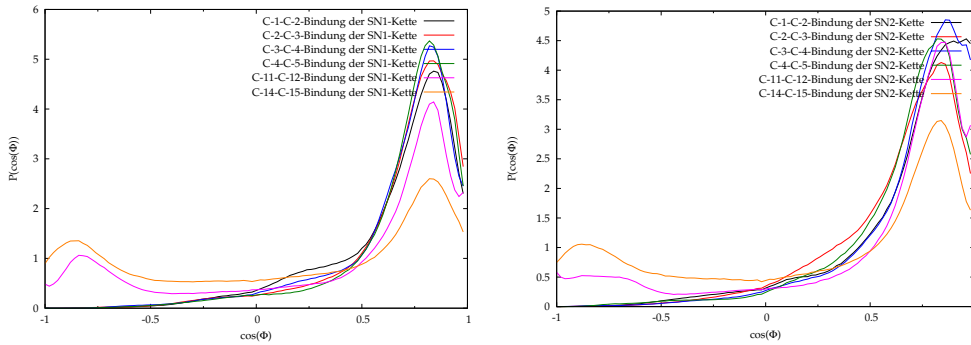


Abbildung 6.29: Orientierung einzelner Bindungen a.) der SN1-Kette und b.) der SN2-Kette für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

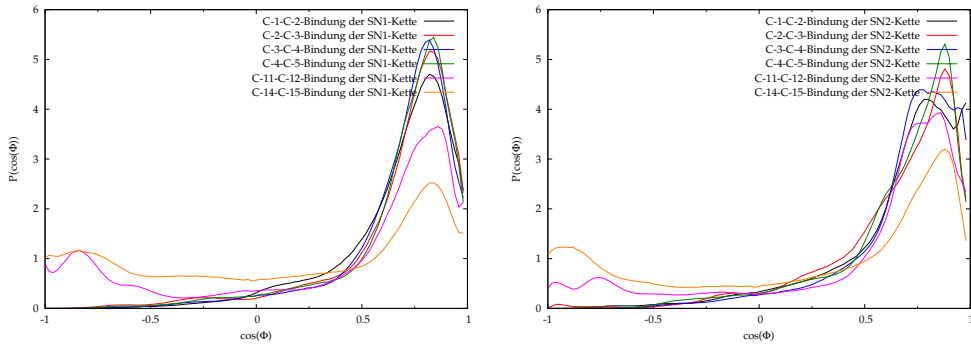


Abbildung 6.30: Orientierung einzelner Bindungen a.) der SN1-Kette und b.) der SN2-Kette für die Gel III Phase

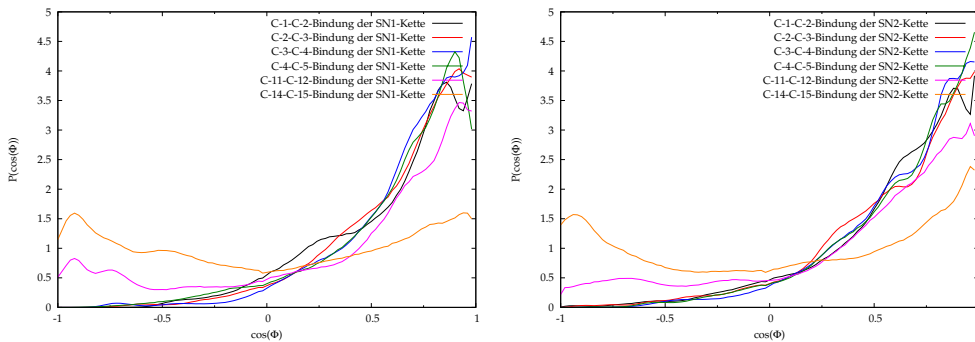


Abbildung 6.31: Orientierung einzelner Bindungen a.) der SN1-Kette und b.) der SN2-Kette für die Gel IV Phase

sich die Maxima der Verteilungen für die ersten 5 Bindungen mit steigender Bindungszahl zu größeren Winkeln hin verschieben. Diese Verschiebung ist allerdings sehr gering. Die entsprechenden Maxima der SN2-Kette liegen bei einem Winkel von etwa  $32^\circ$ . Hier ist keine Verschiebung der Winkel zu beobachten.

Die Häufigkeit der Verteilung steigt bei den ersten fünf Bindungen beider Ket-

## 6 Orientierung

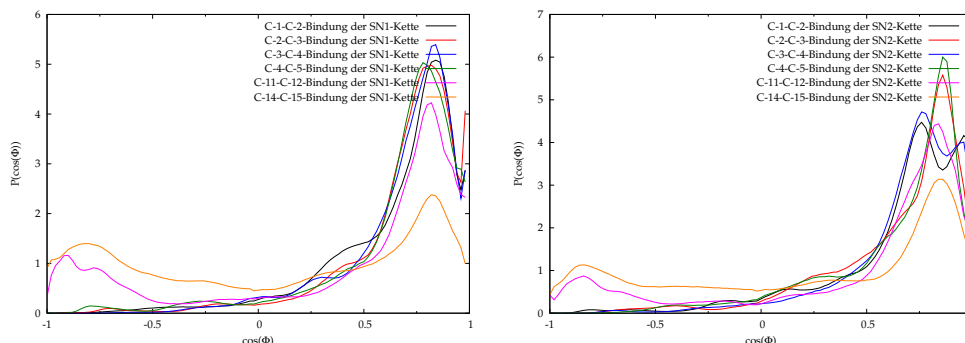


Abbildung 6.32: Orientierung einzelner Bindungen a.) der SN1-Kette und b.) der SN2-Kette für die Gel V Phase

ten im Bereich der Maxima mit steigender Bindungszahl an. Hierbei verkleinert sich der vertikale Abstand zwischen den Maxima mit steigender Bindungszahl. Beim Vergleich der SN1- und der SN2-Kette zeigt sich, dass dieses Verhalten bei der SN1-Kette stärker ausgeprägt ist als bei der SN2-Kette. Dieser scheinbare Widerspruch zum Verhalten der mittleren und endständigen Kettenglieder begründet sich in dem Einfluss der Glyceringruppe. Man erkennt bei der Verteilung des Vektors  $\vec{V}_{glyc-1-3}$  einen breiten Bereich mit hoher Wahrscheinlichkeit, der zwischen dem absoluten Maximum bei  $11^\circ$  und dem relativen Maximum bei  $35^\circ$  liegt. Dieser breite Bereich der Glycerinverteilung sorgt auch für eine Verbreiterung der Verteilung der ersten Kettenglieder und beeinflusst die SN1-Kette natürlich stärker.

Die zweiten Maxima bei einem Winkel von  $148^\circ$  für die mittleren Kettenglieder beziehungsweise  $150^\circ$  bei der endständigen Bindung bei der Betrachtung entstehen durch cis-Konformationen innerhalb der Kette.

Die Verteilungen der SN1- und der SN2-Alkylkettenbindungen der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar in Abbildungen 6.28 a und b ein ähnliches Verhalten wie die Verteilungen in der  $P_{\beta'}$  Phase. Für die ersten fünf Bindungen beider Ketten beobachtet man jeweils ein Maximum, welches für die SN1-Kette bei etwa  $30^\circ$  und für die SN2-Kette bei etwa  $32^\circ$  liegt.

Für die Bindungen im endständigen Bereich erhält man jeweils ein weiteres Maximum, das bei der SN1-Kette etwa bei  $158^\circ$  und bei der SN2-Kette bei  $163^\circ$  liegt. Für die Verteilungen der Bindungen im mittleren Bereich der Ketten teilt sich dieses Maximum in zwei gleich hohe Maxima bei  $134^\circ$  und  $159^\circ$  für die SN1-Kette und bei  $132^\circ$  und  $160^\circ$  für die SN2-Kette auf. Für diese Nebenmaxima hat also eine Verschiebung zu größeren Winkeln hin stattgefunden. Des Weiteren ist eine Verbreiterung und damit einhergehend eine geringere Höhe bei allen Maxima zu erkennen. Dies spricht für eine größere Konformationsvielfalt in dieser Phase.

Betrachtet man nun die Verteilungen der ersten vier Bindungen genauer, so zeigen sie auch hier einen Anstieg der Häufigkeit mit zunehmender Bindungslänge.

## 6 Orientierung

Doch hier sind die Unterschiede in den Häufigkeiten deutlich geringer als bei der  $P_{\beta'}$  Phase. Des weiteren gibt es keinen erkennbaren Trend einer einheitlichen Verschiebung der wahrscheinlichsten Winkel. Stattdessen erkennt man eine Verschiebung in der Orientierung der ungeraden Bindungen zu höheren Winkeln im Gegensatz zu den geraden Bindungen für die SN1-Kette und eine Verschiebung der ungeraden Bindungen zu niedrigeren Winkeln in der SN2-Kette. Dies lässt sich auf den odd-even Effekt bei Alkylgruppen zurückführen [44].

Bei der Betrachtung der Orientierungen der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar in Abbildungen 6.29 zeigt sich ein sehr ähnliches Verhalten wie zuvor. Man beobachtet je ein Hauptmaximum für alle Drücke, welches sich für die SN1-Kette bei etwa  $33^\circ$  und für die SN2-Kette bei  $32^\circ$  befindet.

Für die letzte Bindung in den Alkylketten existieren neben den Hauptmaxima bei etwa  $32^\circ$  jeweils ein Maximum bei  $148^\circ$  bei der SN1-Kette und  $151^\circ$  bei der SN2-Kette. Wo also beim Wechsel der Phase von der  $P_{\beta'}$  zur  $L_{\beta_i}$  Phase eine Verschiebung zu größeren Winkeln stattfindet, findet bei einer Druckerhöhung innerhalb der  $L_{\beta_i}$  Phase bei Druckanstieg ein genau entgegengesetzter Trend, nämlich eine Verschiebung zu kleineren Winkeln hin, statt.

Für die Bindungen im mittleren Bereich erkennt man jeweils ein relatives Maximum bei den größeren Winkeln und ein absolutes bei etwa  $33^\circ$  für die SN1-Kette bzw  $32^\circ$  für die SN2-Kette. Das relative Maximum der SN1-Kette liegt bei  $146^\circ$ , das der SN2-Kette ist mehr ein Plateau als ein Maximum und deckt einen Bereich von  $131^\circ$  bis  $151^\circ$  ab.

Bei der Betrachtung der Orientierung der ersten vier Bindungen sind ähnlich geringere Unterschiede in der Häufigkeit aber dafür größere Unterschiede in der Lage der Maxima zu erkennen. Man erhält Verschiebungen von etwa  $5^\circ$ . Doch auch hier ist wieder zu erkennen, dass die Verteilungen der ungeraden Bindungen für die SN1-Gruppe zu höheren Winkeln hin verschoben ist, die der SN2-Gruppe zu kleineren Winkeln.

Auch in der Gel III Phase in Abbildungen 6.30 zeigen sich für die SN1-Gruppe ähnliche Verteilungen wie in den vorangegangenen. Bei allen Verteilungen zeigt sich ein Hauptmaximum bei etwa  $34^\circ$ . Die Orientierungsverteilungen der mittleren und endständigen Kettenglieder zeigen ein beziehungsweise zwei zusätzliche Maxima. Diese Maxima sind im Gegensatz zu den Phasen mit geringeren Drücken zu kleineren Winkeln hin verschoben. Auch für die Hauptmaxima erkennt man eine Verschiebung zu größeren Winkeln. Hier macht sich der odd-even Effekt durch die Änderung der Winkel bei geraden beziehungsweise ungeraden Bindungen wiederum bemerkbar.

Deutlicher verhält es sich bei der Orientierungsverteilung der SN2-Kette. Die Betrachtung der Maxima der ersten vier Bindungen zeigt, nicht nur eine sehr große Verschiebung zwischen geraden und ungeraden Maxima von über  $10^\circ$ , sondern auch eine Änderung in der Höhe der Maxima. Die Höhe der Maxima steigt nicht

## 6 Orientierung

wie bei der SN1-Kette nur mit der Bindungszahl. Man erkennt für die ungeraden Bindungen ein deutlich breiteres und niedrigeres Maximum als für die geraden Bindungen. Der Abstand zwischen den Maxima für die Verteilungen der ungeraden Bindungen ist geringer als der für die geraden Bindungen. Diese starke Verschiebung der Winkel lässt sich sogar noch bei den Bindungen im mittleren und endständigen Bereich erkennen. Auch hier stimmen die Positionen der Hauptmaxima mit den Positionen der ersten Bindungen überein.

Die Bindung im mittleren Bereich der Alkylkette hat wieder zwei relative Maxima der Verteilung. Diese liegen bei  $139^\circ$  und  $167^\circ$  also deutlich weiter auseinander und zu größeren Winkeln verschoben als in den bisherigen Simulationen. Das Maximum der endständigen Bindungsverteilung liegt bei einem Winkel von  $157^\circ$  und ist damit größer als bei der Verteilung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei einem Druck von 3000 bar.

Wie schon bei den vorangegangenen untersuchten Bindungen erkennt man bei der Betrachtung der Orientierungsverteilungen der SN1-Alkylketten in Abbildung 6.31 a eine Auflösung der Struktur in der Gel IV Phase. Die Verteilungen werden breiter und flacher, die Form der Maxima ist nicht mehr klar umrissen. Man muss hierbei von maximalen Bereichen statt einzelner Maxima sprechen. Für die endständige Bindung ist das Maximum bei einem Winkel von  $146^\circ$  erstmals das absolute und nicht wie bisher das bei  $33^\circ$ . Besonders diese Verteilung zeigt einen sehr diffusen Verlauf. Man erkennt kein klares Minimum oder einen minimalen Bereich.

Für die mittlere untersuchte Bindung erkennt man das Hauptmaximum bei  $22^\circ$ . Es ist also im Gegensatz zu den Simulationen bei kleineren Drücken zu kleineren Winkeln hin verschoben. Außerdem befindet sich eine Schulter bei  $45^\circ$ . Das bisherige Hauptmaximum hat sich also in zwei Maxima aufgespalten. Ursache hierfür findet sich in einem erhöhten Anteil alternativer Konformationen. Die beiden relativen Maxima bei  $138^\circ$  und  $157^\circ$  sind nach wie vor vorhanden.

Für die ersten vier Bindungen sind in der Orientierungsverteilung neben der Verschiebung der Maxima der ungeraden Bindungen zu größeren Winkeln auch einen generell anderen Kurvenverlauf für gerade und ungerade Bindungen zu erkennen. Die ungeraden Bindungen weisen neben dem Maximum bei  $31^\circ$  ein zweites Maximum bei  $13^\circ$  auf. Die geraden Bindungen haben in der Verteilung nur ein absolutes Maximum bei etwa  $25^\circ$ . Damit ist auch hier eine Verschiebung zu kleineren Winkeln gegeben. Des Weiteren finden sich bei allen Verteilungen einige Schultern und relative Maxima.

Die Verteilung der SN2-Kette in Abbildung 6.31 b stellt sich ähnlich dar. Hier ist der Kurvenverlauf noch etwas breiter und flacher. Hauptunterschiede finden sich in der Verteilung der endständigen Bindungen und in dem mittleren Bereich der Alkylkette. Hier sind die Maxima im Bereich größerer Winkel von geringerer Bedeutung als bei der SN1-Kette. Besonders bei den mittleren Bindungen haben die Verteilungen kaum noch ein erkennbares Maximum.

## 6 Orientierung

In den Bindungsorientierungsverteilungen der SN1-Alkylkette in Abbildung 6.32 zeigen sich in der Gel V Phase wieder die Hauptmaxima bei  $33^\circ$  für die ungeraden und  $35^\circ$  für die geraden Bindungen.

Für die Verteilung der endständigen Bindung ist ein relatives Maximum bei  $145^\circ$  zu sehen und für die mittlere Bindung erhält man zwei weitere relative Maxima. Es findet also wieder eine Verschiebung der relativen Maxima zu kleineren Winkeln statt und eine Verschiebung der absoluten Maxima zu größeren Winkeln. Außerdem finden sich Schultern und relative Maxima bei  $11^\circ$  und bei  $65^\circ$  in allen Verteilungen.

Der größte Unterschied, der bei der Betrachtung der ersten vier Bindungen auffällt, ist der, dass die ungeraden Bindungen hier erstmals eine größere Wahrscheinlichkeit aufweisen als die geraden Bindungen.

Bei der Betrachtung der Verteilungen der SN2-Alkylkette erkennt man wie bei der Untersuchung der vorangegangenen Gel IV Phase eine deutlich diffusere Verteilung besonders bei den endständigen Bindungen und denen im mittleren Bereich. Hier sind die relativen Maxima bei größeren Winkeln wieder weniger stark ausgeprägt. Es finden sich hier für die ungeraden Bindungen in der Nähe der Glyceringruppe zwei Hauptmaxima. Bei den geraden Bindungen erkennt man wie zuvor ein Maximum.

Nun sollen die C-C-Bindungen innerhalb der Alkylketten verglichen werden. Man kann bei allen C-C Bindungen in allen Phasen ein Hauptmaximum zwischen  $27^\circ$  und  $38^\circ$  erkennen. Dieses Maximum entspricht einer trans-Konformation, wenn die Alkylkette parallel zur Bilayernormalen angeordnet ist.

Die Wahrscheinlichkeit  $P(\cos(\phi))$  für die Verteilungen wird vorrangig von der Position der Bindung in der Alkylkette bestimmt. Die Verteilung wird mit steigender Zahl der Bindung immer breiter und flacher, da die Alkylkette aufgrund der freien Drehbarkeit der C-C-Bindungen eine große Konformationsvielfalt bietet. Diese verschiedenen Konformationen treten in Abhängigkeit von der jeweiligen Phase unterschiedlich stark auf. In der Nähe der Glyceringruppe also etwa bei den ersten vier Bindungen ist die Orientierung in erster Linie abhängig von der Orientierung der Glyceringruppe. Die Vielfalt der Orientierungen und der Konformation sind hier aus sterischen Gründen eingeschränkt. Da die Orientierung des Vektors  $\vec{V}_{glyc-1-3}$  ein relativ breites Maximum aufweist, nimmt die Höhe der Maxima bei den C-C-Bindungsorientierungen der Alkylgruppe zunächst mit steigendem Abstand zur Glyceringruppe zu und somit die Breite der Verteilung  $\sigma$  ab. Etwa ab der fünften C-C Bindung kehrt sich das Verhalten dann um, und die Höhe der Verteilungen nimmt aus oben beschriebenen konformativen Gründen wieder ab und die Breite zu.

Des Weiteren werden hier zwei weitere Bindungen untersucht. Zum einen die letzte C-C-Bindung innerhalb dieser Alkylgruppe und exemplarisch eine Bindung im mittleren Bereich der Alkylgruppe. Bei diesen beiden Bindungen ist die Verbreiterung und Abflachung der Verteilung mit zunehmender Bindungszahl sehr



## 6 Orientierung

deutlich zu erkennen. Außerdem zeigen sich ab dem mittleren Bereich weitere Maxima im Bereich sehr großer Winkel. Für diese Maxima ist eine cis-Konformation verantwortlich. Bei fast allen Phasen erhält man für alle ungeraden Bindungszahlen zwei Maxima und für die geraden Bindungszahlen ein Maximum.

Aber nicht nur bei diesen relativen Maxima kann man ein unterschiedliches Verhalten für die gerade und ungerade Bindungszahlen erkennen. Der odd-even Effekt tritt besonders bei größeren Drücken zutage. Es wird eine Verschiebung der Maxima in Abhängigkeit davon, ob die Bindung gerade oder ungerade ist, beobachtet. Für die SN1-Gruppe verschieben sich die ungeraden Maxima zu kleineren Winkeln für die SN2-Gruppe zu größeren Winkeln. Besonders deutlich ist diese Verschiebung bei der Simulation der Gel III Phase zu erkennen. Bei dieser Simulation beträgt der Unterschied etwa  $10^\circ$ .

Bei den Simulationen der Gel IV und der Gel V Phase macht sich auch in diesem Teil der Moleküle eine Verbreiterung der Maxima und Abflachung der Kurve bemerkbar. Des weiteren beobachtete man in diesen beiden Phasen mehr Schultern und relative Maxima als in den vorangegangenen. Bei diesen hohen Drücken kommt es zu Strukturverlusten.

# 7 Konformation der Moleküle

Wie schon in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, hängt die Struktur der Moleküle nicht nur von der Orientierung der Bindungen ab, sondern wird maßgeblich durch die Konformation bestimmt.

Zur Bestimmung der Konformation werden die Diederwinkel  $\Phi_i$  zwischen einzelnen funktionellen Gruppen beziehungsweise zwischen einzelnen Atomen bestimmt und deren normierte Verteilung berechnet. Des Weiteren werden die Diederwinkel zur Klassifizierung in folgende Bereiche unterteilt.

$$\begin{aligned} 0^\circ \leq \Phi_i < 120^\circ &: \text{gauche}^- \\ 120^\circ \leq \Phi_i \leq 240^\circ &: \text{trans} \\ 240^\circ < \Phi_i < 360^\circ &: \text{gauche}^+ \end{aligned}$$

Diese Unterteilung hilft eine Gesamtkonformation einer Gruppe oder des Moleküls, die aus mehreren aufeinander folgenden Diederwinkeln besteht, zu beschreiben.

Zur Untersuchung der Diederwinkel werden zuerst die Wahrscheinlichkeiten, mit der ein Winkel auftritt, berechnet und als Funktion des Winkels aufgetragen. Des Weiteren wird das Potenzial des Diederwinkels aus der Boltzmann-Verteilung 7.1 wie folgt berechnet und ebenfalls in Abhängigkeit des Winkels aufgetragen.

$$p(\Phi) \sim \exp\left(\frac{-U(\Phi)}{k_B T}\right) \quad (7.1)$$

$$U(\Phi) = -k_B T \ln\left(\frac{p(\Phi)}{p_{max}(\Phi)}\right) \quad (7.2)$$

Anschließend werden die Anteile, mit der, die wie oben unterteilten Winkel auftreten, in der ersten nachfolgenden Tabelle aufgetragen. In einer weiteren Tabelle sind die Anteile an bestimmten Diederwinkelkombinationen aufgetragen, um die Abhängigkeit der Konformation eines Winkels von seiner unmittelbaren Umgebung zu bestimmen. In den nachfolgenden Beschreibungen der Konformationen werden diese Anteile als Häufigkeit bezeichnet, wohingegen die Maximahöhen die Wahrscheinlichkeit angibt.

In diesen Tabellen kann „gauche“ sowohl eine  $\text{gauche}^+$ - als auch eine  $\text{gauche}^-$ -Bindung bezeichnen, die Bezeichnung  $\text{gauche}^?$  wurde für den entgegengesetzten

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel gewählt, das heißt die *gauche* - *gauche'*-Kombination entspricht sowohl der *gauche*<sup>+</sup>- *gauche*<sup>-</sup>-Kombination als auch der *gauche*<sup>-</sup>-*gauche*<sup>+</sup>.

Für einige Konformationen tritt eine Asymmetrie zwischen dem *gauche*<sup>+</sup>- und dem *gauche*<sup>-</sup>-Bereich auf. Um diese Asymmetrie quantifizieren zu können, wird ein Asymmetrieparameter definiert. Dieser gibt das Verhältnis zwischen dem *gauche*<sup>+</sup>-Anteil und dem *gauche*<sup>-</sup>-Anteil an.

Zuerst wird die Konformation der Kopfgruppe betrachtet. Das heißt es werden sämtliche Diederwinkelverteilungen zwischen der Cholingruppe und der Phosphatgruppe betrachtet. In nachfolgender Abbildung 7.1 ist eine Struktur der Kopfgruppe dargestellt, die die Benennung der Diederwinkel veranschaulicht.

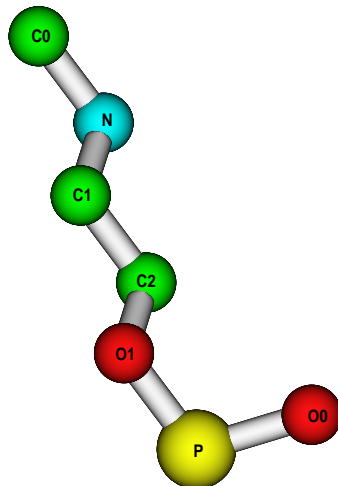


Abbildung 7.1: Nomenklatur der Kopfgruppe

Bei der Untersuchung der Kopfgruppe wird das effektive Diederwinkelpotenzial nur für einen Druck dargestellt, da die Funktion des Potenzial einen genau gegengleichen Kurvenverlauf zu der Wahrscheinlichkeit zeigt und keinen neuen Aufschluss auf die Struktur des Moleküls gibt.

Im zweiten Teil wird die Konformation der Glyceringruppe untersucht. In der Abbildung 7.2 wird die Nomenklatur der Glyceringruppe dargestellt.

Aufgrund der starken Verzweigungen der Glyceringruppe ergibt sich eine große Konformationsvielfalt. In diesem Teil des Moleküls werden neun unterschiedliche

## 7 Konformation der Moleküle

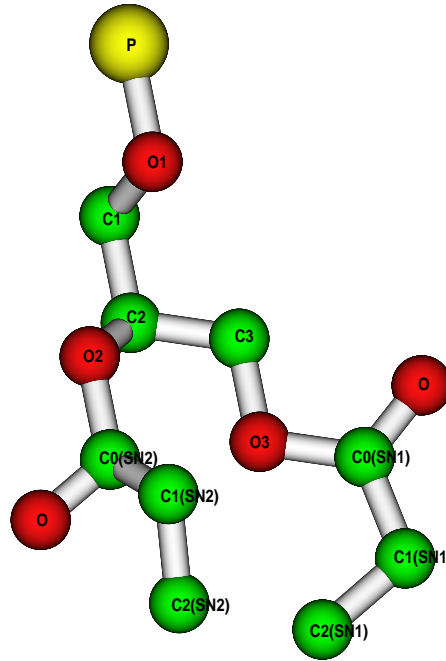


Abbildung 7.2: Nomenklatur der Glyceringruppe

Diederwinkel betrachtet. In der ersten Abbildung werden die Diederwinkel untersucht, die die Phosphatgruppe mit der SN-2 Kette verbinden, in der jeweils zweiten Abbildung die Diederwinkel, die an die SN-1-Kette anknüpft. Zuletzt soll die Konformation der Alkylketten untersucht werden. Dazu wird in einem ersten Schritt eine mittlere Diederwinkelverteilung über alle Moleküle betrachtet, um eine allgemeine Einschätzung über das phasenabhängige Verhalten der Diederwinkel innerhalb der Ketten zu erhalten.

## 7.1 Konformation der Kopfgruppe für die $P_{\beta'}$ Phase

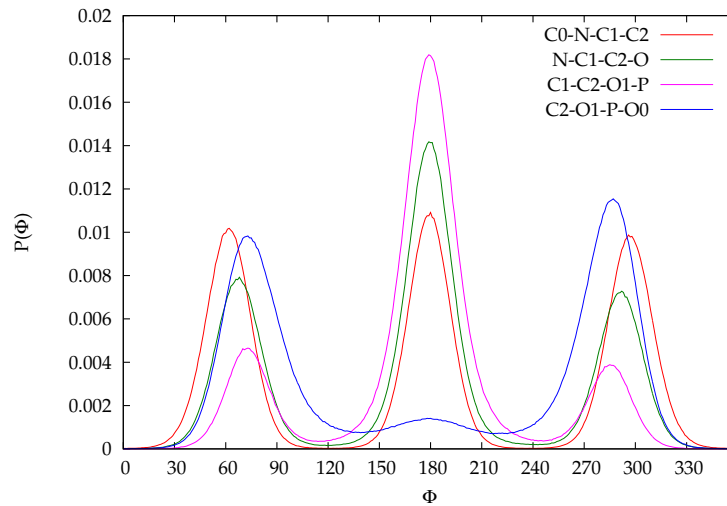


Abbildung 7.3: Konformation der Kopfgruppe für die  $P_{\beta'}$  Phase

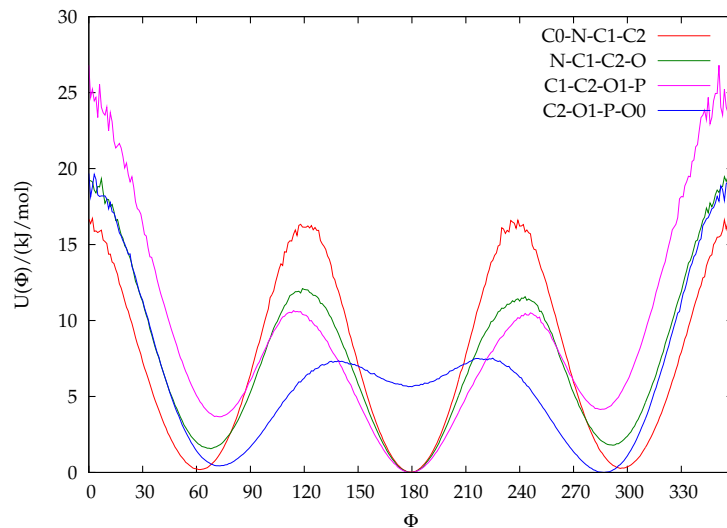


Abbildung 7.4: effektives Diederwinkelpotenzial der Kopfgruppe für die  $P_{\beta'}$  Phase

In der Abbildung 7.3 ist die Verteilung der Diederwinkel der Kopfgruppe dargestellt. In Abbildung 7.4 wird das effektive Diederwinkelpotenzial abgebildet. Wie zu sehen ist dieses Potenzial genau gegengleich zu der Diederwinkelverteilung. In Tabelle 7.1 sind die Anteile an den drei wie oben beschrieben unterteilten Konformationen angegeben.

## 7 Konformation der Moleküle

Der Diederwinkel C0-N-C1-C2 zeigt, wie erwartet, drei etwa gleich große Maxima bei  $62^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $296^\circ$ . Dies entspricht der erwarteten Verteilung, da alle drei CH<sub>3</sub>-Gruppen der Cholingruppe gleichberechtigt sind (siehe Tabelle 7.1) und eine trans- beziehungsweise gauche-Konformation zu C2 einnehmen. Eine cis-Konformation ist aus sterischen Gründen so gut wie ausgeschlossen. Bei der Betrachtung des effektiven Diederwinkelpotenzials fällt bei hohen Energien ein Rauschen auf, das auf die schlechte Statistik zurückzuführen ist, da bei diesen Energien kaum Konformationen zu finden sind.

Der Diederwinkel N-C1-C2-O1 zeigt ebenfalls 3 Maxima. Bei einem Winkel von  $179^\circ$  befindet sich das absolute Maximum. Bei  $68^\circ$  und  $292^\circ$  sind die relativen Maxima. Die relativen Maxima sind im gauche<sup>-</sup>-Bereich zu größeren und im gauche<sup>+</sup>-Bereich zu kleineren Winkeln hin verschoben. Hierbei ist das gauche<sup>-</sup> Maximum mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,0079 geringfügig größer als das gauche<sup>+</sup> Maximum mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,0072. Die Daten in der Tabelle 7.1 zeigen noch deutlicher die Unterschiede in der Häufigkeit zwischen gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup>. Das absolute Maximum ist etwa doppelt so hoch, wie die beiden relativen. Die trans-Konformation ist die aus sterischen Gründen stabilste. Die gauche-Konformationen sind begünstigt, da zwischen der Cholin- und der Phosphatgruppe starke attraktive elektrostatische Wechselwirkungen stattfinden. Eine cis-Konformation kann aus sterischen Gründen nicht auftreten. Die Wahrscheinlichkeit einer gauche-Konformation dieses Winkels hängt stark von der Konformation des Winkels C1-C2-O1-P ab. Diese Abhängigkeiten sind in Tabelle 7.2 dargestellt. Man erkennt bei dem Vergleich mit dem Winkel C0-N-C1-C2 eine Bevorzugung von gauche-trans-Konformationen. Bei dem Vergleich mit dem Winkel C1-C2-O1-P ist sowohl eine trans-trans-Konformation als auch eine gauche-trans-Konformation bevorzugt. Gauche-gauche Konformationen oder trans-gauche Konformationen sind hingegen weniger häufig. Hieran erkennt man, dass drei Viertel der trans-Konformationen nur dann auftreten, wenn der Winkel C1-C2-O1-P ebenfalls eine trans-Konformation aufweist. Bei der Kombination gauche-trans kommt es bei gauche<sup>-</sup> zu einer sterischen Hinderung, bei der sich Cholin- und Phosphatgruppe zu sehr nähern oder bei gauche<sup>+</sup> zu einem stark vergrößertem Platzbedarf in x-z-Ebene, da sie sich Phosphat und Cholingruppe auf gegenüberliegenden Seiten des Membranschwerpunkts anordnen.

Der Winkel C1-C2-O1-P zeigt ein sehr deutliches absolutes Maximum bei  $179^\circ$  und zwei relative Maxima bei  $70^\circ$  und  $285^\circ$ . Damit sind die relativen Maxima noch weiter in trans-Richtung verschoben. Das absolute Maximum ist mehr als vier mal so wahrscheinlich wie die relativen Maxima. Auch bei diesen relativen Maxima und den zusammengefassten Daten erkennt man eine Präferenz für die gauche<sup>-</sup>-Verteilung. Vergleicht man nun diese Häufigkeiten mit denen der benachbarten Winkel, so ist zu erkennen, dass die gauche-trans-Verbindung gegenüber der trans-trans-Verbindung bevorzugt wird. Des Weiteren ist zu sehen, dass die gauche-gauche'-Konformation nicht auftritt. Beim Vergleich mit der Bindung C2-O1-P-O0 tritt eine deutliche Bevorzugung der trans-gauche-Konformationen auf.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
C0-N-C1-C2	trans	0,34
C0-N-C1-C2	gauche	0,66
C0-N-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,33
C0-N-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,33
N-C1-C2-O1	trans	0,48
N-C1-C2-O1	gauche	0,51
N-C1-C2-O1	gauche <sup>+</sup>	0,24
N-C1-C2-O1	gauche <sup>-</sup>	0,27
C1-C2-O1-P	trans	0,71
C1-C2-O1-P	gauche	0,29
C1-C2-O1-P	gauche <sup>+</sup>	0,13
C1-C2-O1-P	gauche <sup>-</sup>	0,16
C2-O1-P-O0	trans	0,12
C2-O1-P-O0	gauche	0,88
C2-O1-P-O0	gauche <sup>+</sup>	0,47
C2-O1-P-O0	gauche <sup>-</sup>	0,41

Tabelle 7.1: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der P <sub>$\beta$</sub>  Phase

Eine trans-trans-Konformation tritt fast gar nicht auf. Dies liegt zum einen an der Gleichwertigkeit beider O0 Sauerstoffe, zum anderen an der Bevorzugung einer trans-Konformation des Diederwinkels C2-O1-P-O2. Denn so werden störende sterische Hinderungen durch eine auftretende cis-Konformation ausgeschlossen. Auch die gauche-Konformationen dieses Winkels paaren sich fast ausschließlich mit den gauche-Konformationen des anderen Winkels.

Der Diederwinkel C2-O1-P-O0 zeigt zwei etwa gleichberechtigte Maxima bei 74° und bei 287° und ein relatives mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit bei 178°. Dies entspricht den Erwartungen, da die beiden Doppelbindungen zwischen den Sauerstoffatomen und dem Phosphor gleichberechtigt sind. In dieser Grafik nicht dargestellt ist der C2-O1-P-O2 Winkel, der in einer nahezu vollständigen trans-Konformation auftritt und nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit für die gauche-Konformationen zeigt, sich also in der Höhe der Maxima genau umgekehrt zu diesem Winkel verhält.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil der Konformationen
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	trans	0,16
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	gauche	0,18
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	trans	0,33
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche	0,17
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche'	0,17
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	trans	0,33
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	gauche	0,16
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	trans	0,38
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche	0,12
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche'	0,00
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	trans	0,08
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	gauche	0,64
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	trans	0,04
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche	0,17
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche'	0,07

Tabelle 7.2: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der  $P_{\beta'}$  Phase



## 7.2 Konformation der Kopfgruppe für die $L_{\beta i}$ Phase bei 1800 bar

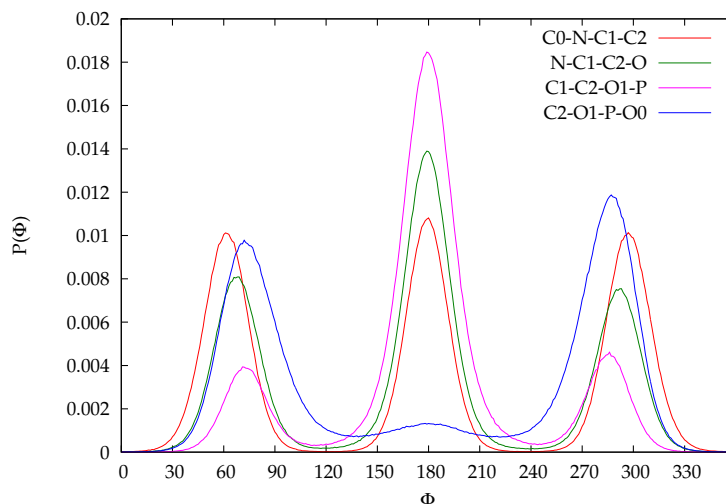


Abbildung 7.5: Konformation der Kopfgruppe für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

Der generelle Kurvenverlauf, die Anzahl und die Lage der Maxima entspricht in den obigen Wahrscheinlichkeitsverteilungen dem Aussehen der entsprechenden Verteilungen der  $P_{\beta'}$  Phase. Bei allen Diederwinkeln ist die Abweichung der Lage der Maxima sehr gering. Für die Diederwinkel die etwa bei  $180^\circ$  liegen ist gar keine Abweichung zu erkennen. Für Diederwinkel  $N-C1-C2-O1$  und  $C1-C2-O1-P$  verschiebt sich die Lage der gauche-Maxima um  $1^\circ$  in Richtung größerer Winkel. Für den Winkel  $C0-N-C1-C2$  vergrößern die beiden gauche-Maxima ihren Abstand zum trans-Maximum um  $1^\circ$ . Bei dem Winkel  $C2-O1-P-O0$  verändert sich nur die Lage des gauche-Maximums. Dieses verschiebt sich um  $2^\circ$  in Richtung kleinerer Winkel.

Bei der Betrachtung der Höhe der Maxima konnte in der vorangegangenen Simulation leichte Asymmetrien beobachtet werden, die mit den unterschiedlichen Häufigkeiten von gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup> einhergehen. Auch hier korrelieren diese beiden Größen. Die Asymmetrie hat sich bei den ersten drei betrachteten Winkeln umgekehrt.

Bei dem Winkel  $C0-N-C1-C2$  erkennt man nun eine Bevorzugung des gauche<sup>+</sup> Winkels sowohl gegenüber des gauche<sup>-</sup>-Winkels als auch gegenüber der trans-Stellung. Dies zeigt eine leichte Einschränkung in der freien Drehbarkeit. Begründet wird diese Asymmetrie, wenn die Konformationen der nächsten Nachbarn betrachtet werden.

Der Winkel  $N-C1-C2-O1$  hat nun eine Präferenz für den gauche<sup>-</sup> Bereich. Das Maximum bei  $179^\circ$  ist etwas breiter und flacher geworden.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
C0-N-C1-C2	trans	0,32
C0-N-C1-C2	gauche	0,68
C0-N-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,36
C0-N-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,32
N-C1-C2-O1	trans	0,49
N-C1-C2-O1	gauche	0,51
N-C1-C2-O1	gauche <sup>+</sup>	0,25
N-C1-C2-O1	gauche <sup>-</sup>	0,25
C1-C2-O1-P	trans	0,72
C1-C2-O1-P	gauche	0,28
C1-C2-O1-P	gauche <sup>+</sup>	0,15
C1-C2-O1-P	gauche <sup>-</sup>	0,13
C2-O1-P-O0	trans	0,12
C2-O1-P-O0	gauche	0,88
C2-O1-P-O0	gauche <sup>+</sup>	0,48
C2-O1-P-O0	gauche <sup>-</sup>	0,39

Tabelle 7.3: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

Auch bei dem Vergleich der Kombinationen der Diederwinkel wird der Einfluss der Asymmetrie deutlich. Bei der vorangegangenen Simulation waren die *gauche-gauche'* und *gauche-gauche* Kombinationen gleichwertig. Nun tritt aufgrund der entgegengesetzten Bevorzugung bei dem Asymmetrieverhalten die Kombination *gauche-gauche'* mit einer größeren Häufigkeit auf.

Auch für den Winkel C1-C2-O1-P kehrt sich das Asymmetrieverhalten um und somit wird der *gauche<sup>-</sup>* Winkel bevorzugt. Bei der Betrachtung der Kombination der Diederwinkel N-C1-C2-O1 und C1-C2-O1-P erfolgt durch die Erhöhung der *trans*-Anteile bei beiden Winkeln ein Anstieg der Kombination *trans-trans* und *gauche-trans*. Im Gegensatz dazu verringert sich, wie zu erwarten, die Häufigkeit der Kombination *gauche-gauche*.

Der Winkel C2-O1-P-O0 verstärkt sein Asymmetrieverhalten hingegen in Richtung *gauche<sup>+</sup>* als bevorzugten Winkel. Durch diese Bevorzugung vergrößert sich auch bei der Kombination der Winkel C1-C2-O1-P und C2-O1-P-O0 der Anteil an *gauche-gauche'* auf Kosten der Kombination *gauche-gauche*.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil der Konformationen
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	trans	0,15
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	gauche	0,18
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	trans	0,34
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche	0,14
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche'	0,19
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	trans	0,34
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	gauche	0,16
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	trans	0,39
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche	0,11
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche'	0,00
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	trans	0,08
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	gauche	0,64
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	trans	0,04
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche	0,14
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche'	0,10

Tabelle 7.4: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

### 7.3 Konformation der Kopfgruppe für die $L_{\beta i}$ Phase bei 3000 bar

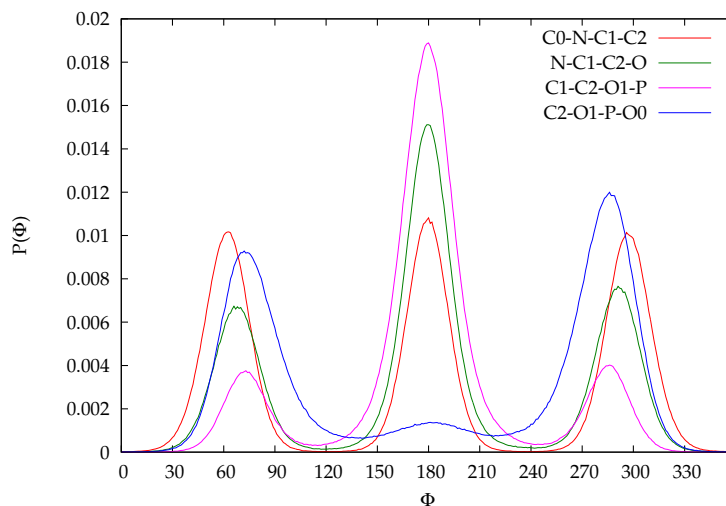


Abbildung 7.6: Konformation der Kopfgruppe für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar

Auch diese Simulation zeigt für die Konformation der Kopfgruppen ein fast identisches Bild zu den vorangegangenen. Man findet leichte Verschiebungen der Maxima und etwas andere Höhen. Bei allen Diederwinkeln verändern sich die  $\text{gauche}^-$  Bereiche stärker als die  $\text{gauche}^+$  Bereiche.

Zuerst soll wieder der Diederwinkel C0-N-C1-C2 betrachtet werden. Das Maximum im  $\text{gauche}^-$ -Bereich verschiebt sich um  $2^\circ$  zu größeren Winkeln, das im  $\text{gauche}^+$ -Bereich um  $1^\circ$  zu kleineren Winkeln hin. Die drei Maxima rücken also näher zusammen. Dieses Zusammenrücken hängt mit der sich ändernden Orientierungsverteilung zusammen. Die Höhe der Maxima ist etwa identisch, ebenso wie die Häufigkeit mit der die jeweilige Konformationen auftreten.

Die Maxima des Diederwinkels N-C1-C2-O1 verschieben sich im Gegensatz zu der vorangegangenen Simulation der  $L_{\beta i}$  Phase um jeweils  $1^\circ$ . Damit haben sie die gleiche Lage wie in der  $P_{\beta'}$  Phase. Das Maximum im Bereich  $\text{gauche}^-$  hat deutlich an Häufigkeit verloren, das Maximum der  $\text{trans}$ -Konformation nimmt zu, das der  $\text{gauche}^+$ -Konformation ändert sich nicht. Bei der Betrachtung der Häufigkeiten hingegen steigt die Häufigkeit der  $\text{gauche}^+$ -Konformationen etwas an, die anderen Häufigkeiten gehen mit der Wahrscheinlichkeit konform. Am deutlichsten ist, genau wie bei der Höhe der Maxima, der Anstieg an  $\text{trans}$ -Konformationen. Beim Vergleich der Kombinationen der Diederwinkel C0-N-C1-C2 und N-C1-C2-O1, ist wie in den vorangegangenen Simulationen eine Bevorzugung der Kombination  $\text{gauche}^-$ - $\text{trans}$  zu erkennen. Diese tritt im Gegensatz zu allen anderen Kombinationen nach wie vor mit etwa der doppelten Häufigkeit auf. Im Gegensatz zu den

## 7 Konformation der Moleküle

vorangegangenen Simulationen verringern sich die Unterschiede zwischen den anderen Winkeln deutlich. Sie treten nun alle ähnlich oft auf.

Bei der Betrachtung des Diederwinkels C1-C2-O1-P fällt im Vergleich zu der Simulation der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar eine Verschiebung des Maximums im  $\text{gauche}^-$ -Bereichs um  $4^\circ$  zu größeren Winkeln auf. Das Maximum im trans Bereich ist um  $1^\circ$  zu größeren Winkeln verschoben, das Maximum im  $\text{gauche}^+$ -Bereich ändert seine Lage nicht. Bei der Höhe der Maxima ist eine Verringerung der beiden  $\text{gauche}$ -Maxima und eine Erhöhung des trans-Maximums feststellen. Die Asymmetrie der  $\text{gauche}$ -Maxima bleibt wie in der vorangegangenen Simulation erhalten. Bei der Kombination der Diederwinkel N-C1-C2-O1 und C1-C2-O1-P treten nur minimale Abweichungen zu den vorangegangenen Simulationen auf. Diese begründen sich in dem Anstieg der trans-Konformationen in dieser Simulation. Beim Vergleich des Diederwinkels C2-O1-P-O0 verschiebt sich das trans-Maximum im Vergleich zu beiden vorangegangenen Simulationen um  $2^\circ$  auf  $181^\circ$ , der  $\text{gauche}^+$ -Winkel vergrößert sich um  $1^\circ$ , der  $\text{gauche}^-$ -Winkel bleibt gleich. Der Vergleich der Höhen der Maxima ergibt eine Vergrößerung des Maximums im  $\text{gauche}^+$ -Bereich und eine Verkleinerung im  $\text{gauche}^-$ -Bereich. Auch bei den Häufigkeiten ist ebenfalls ein leichter Anstieg im  $\text{gauche}^+$ -Bereich zu sehen. Die Kombination dieses Diederwinkels mit dem Winkel C1-C2-O1-P zeigt wie bei den vorherigen Simulationen, dass die Kombination trans- $\text{gauche}$  mit einem Anteil von 0,66 am Häufigsten auftritt. Im Vergleich zu den vorangegangenen Simulationen fallen Unterschiede im Bereich der  $\text{gauche}$ -Kombinationen auf. Die Kombination  $\text{gauche-gauche}$  gewinnt an Häufigkeit, während der Anteil der Kombination  $\text{gauche-gauche}'$  abnimmt. Ursächlich hierfür ist die Änderung der Anteile an  $\text{gauche}^+$  beziehungsweise an  $\text{gauche}^-$  bei beiden Diederwinkeln.

### 7.4 Konformation der Kopfgruppe für die Gel III Phase

Auch die Verteilungen in dieser Simulation ähneln den vorangegangenen in Position und Kurvenverlauf.

Zuerst soll auch hier der Diederwinkel C0-N-C1-C2 betrachtet werden. Im Vergleich zu allen vorherigen Simulationen hat die Höhe aller Maxima abgenommen, die Maxima der Verteilung verbreitern sich. Des weiteren hat sich das Maximum der  $\text{gauche}^+$ -Verteilung verringert. Dadurch vergrößert sich die Asymmetrie dieser Verteilung. Diese Asymmetrie kann man, auch wie in Tabelle 7.7 dargestellt, an der Häufigkeit, mit der die einzelnen Anteile auftreten, erkennen. Das Maximum der  $\text{gauche}^-$ -Verteilung verringert seine Höhe nur minimal, verschiebt sich aber um  $3^\circ$  zu größeren Winkeln.

Auch der Diederwinkel N-C1-C2-O1 zeigt eine Verbreiterung und auch eine ge-

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
C0-N-C1-C2	trans	0,33
C0-N-C1-C2	gauche	0,67
C0-N-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,33
C0-N-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,33
N-C1-C2-O1	trans	0,51
N-C1-C2-O1	gauche	0,49
N-C1-C2-O1	gauche <sup>+</sup>	0,26
N-C1-C2-O1	gauche <sup>-</sup>	0,23
C1-C2-O1-P	trans	0,74
C1-C2-O1-P	gauche	0,26
C1-C2-O1-P	gauche <sup>+</sup>	0,13
C1-C2-O1-P	gauche <sup>-</sup>	0,13
C2-O1-P-O0	trans	0,11
C2-O1-P-O0	gauche	0,89
C2-O1-P-O0	gauche <sup>+</sup>	0,50
C2-O1-P-O0	gauche <sup>-</sup>	0,39

Tabelle 7.5: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil der Konformationen
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	trans	0,17
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	gauche	0,16
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	trans	0,34
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche	0,16
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche'	0,17
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	trans	0,36
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	gauche	0,15
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	trans	0,38
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche	0,10
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche'	0,00
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	trans	0,08
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	gauche	0,66
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	trans	0,04
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche	0,16
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche'	0,06

Tabelle 7.6: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar

## 7 Konformation der Moleküle

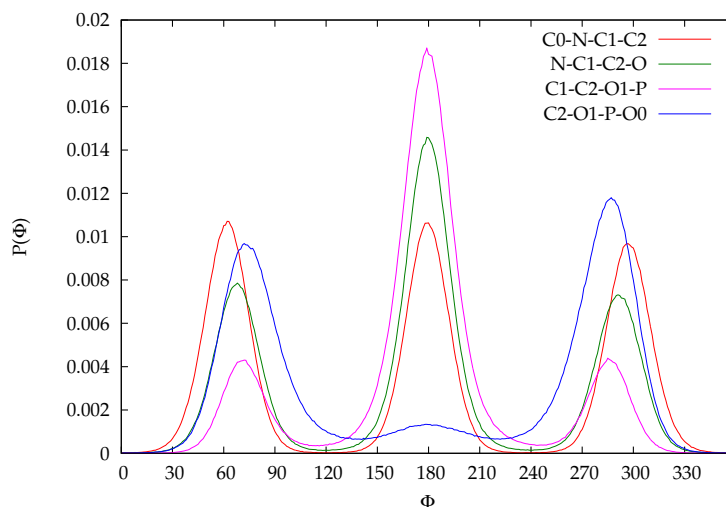


Abbildung 7.7: Konformation der Kopfgruppe für die Gel III Phase

ringere Höhe der trans- und gauche<sup>+</sup>-Maxima. Das gauche<sup>-</sup>-Maxima hingegen vergrößert sich. Dadurch kehrt sich das Asymmetrieverhalten wieder um. Die gauche<sup>-</sup>-Verteilung hat nun nicht nur wieder ein höheres Maximum als die gauche<sup>+</sup>-Verteilung, sie tritt auch mit größerer Häufigkeit auf. Die Wahrscheinlichkeit der trans-Winkel nimmt ebenfalls ab. Dieses Maximum ist nach wie vor das Hauptmaximum. Die Kombination der beiden Diederwinkel C0-N-C1-C2 und N-C1-C2-O1 zeigt einen weiteren Anstieg der Symmetrie verglichen zu den vorangegangenen Simulationen. Die Kombination gauche-trans tritt mit einer Häufigkeit von 0,33 auf, alle anderen Kombinationen mit nahezu der selben Häufigkeit von 0,17.

Bei dem Winkel C1-C2-O1-P nimmt das trans-Maximum im Vergleich zu den vorangegangenen Simulationen ab, die beiden relativen Maxima in den gauche-Bereichen hingegen zu. Bei der Betrachtung der Häufigkeit findet man das gleiche Verhalten. Die Maxima verschieben sich alle zu kleineren Winkeln, so dass die Lage der Maxima der Gel III Simulation in etwa der Lage der Maxima der P<sub>β'</sub> Simulation entspricht. Sowohl die Häufigkeit als auch die Höhe der Maxima zeigen genau wie bei der Simulation der L<sub>βi</sub> Phase bei einem Druck von 3000 bar ein symmetrisches Verhalten zwischen gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup>.

Vergleicht man nun die Kombination der Diederwinkel N-C1-C2-O1 und C1-C2-O1-P mit den Ergebnissen der letzten Simulation, so ist zu erkennen, dass die trans-trans-Kombination etwas weniger häufig auftritt und die gauche-gauche-Kombination in gleichen Maßen zunimmt. Der Winkel C2-O1-P-O0 zeigt ein fast identisches Verhalten im Vergleich zur Verteilung der L<sub>βi</sub> Phase bei 1800 bar. Vergleicht man nun die Kombination der Diederwinkel C1-C2-O1-P und C2-O1-P-O0 setzt sich der Trend der vorangegangenen Simulationen fort. Die Häufigkeiten der trans-trans und trans-gauche-Kombinationen nehmen ab. Dies liegt an der



## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
C0-N-C1-C2	trans	0,33
C0-N-C1-C2	gauche	0,67
C0-N-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,32
C0-N-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,35
N-C1-C2-O1	trans	0,49
N-C1-C2-O1	gauche	0,51
N-C1-C2-O1	gauche <sup>+</sup>	0,25
N-C1-C2-O1	gauche <sup>-</sup>	0,26
C1-C2-O1-P	trans	0,72
C1-C2-O1-P	gauche	0,28
C1-C2-O1-P	gauche <sup>+</sup>	0,14
C1-C2-O1-P	gauche <sup>-</sup>	0,14
C2-O1-P-O0	trans	0,11
C2-O1-P-O0	gauche	0,89
C2-O1-P-O0	gauche <sup>+</sup>	0,49
C2-O1-P-O0	gauche <sup>-</sup>	0,40

Tabelle 7.7: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel III Phase

geringeren Wahrscheinlichkeit mit der die trans-Bindungen bei dem Diederwinkel C1-C2-O1-P auftreten.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil der Konformationen
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	trans	0,16
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	gauche	0,17
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	trans	0,33
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche	0,17
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche'	0,17
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	trans	0,34
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	gauche	0,15
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	trans	0,38
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche	0,13
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche'	0,00
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	trans	0,07
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	gauche	0,65
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	trans	0,04
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche	0,17
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche'	0,07

Tabelle 7.8: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel III Phase

## 7.5 Konformation der Kopfgruppe für die Gel IV Phase

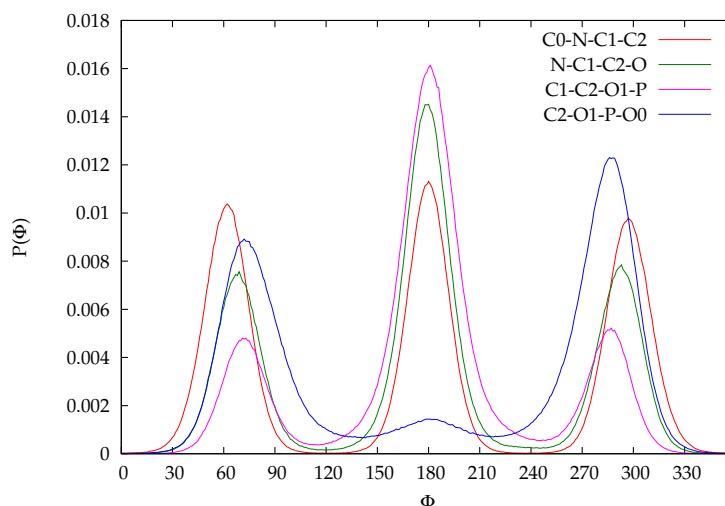


Abbildung 7.8: Konformation der Kopfgruppe für die Gel IV Phase

Auch diese Verteilungen gleichen im Verlauf den zuvor untersuchten Simulationen.

Bei der Betrachtung des Diederwinkels C0-N-C1-C2 gewinnen die Maxima im  $\text{gauche}^-$ -Bereich und im  $\text{trans}$ -Bereich an Höhe, das Maximum  $\text{gauche}^+$  nimmt ab. Die Häufigkeit der  $\text{trans}$ -Konformation nimmt ebenfalls zu, nicht aber die des  $\text{gauche}^+$ -Bereichs. Diese Verteilung ist lediglich breiter und flacher geworden. Die Lage des Maximums im  $\text{gauche}^-$ -Bereich hat sich im Vergleich zu der Simulation der Gel III Phase zu kleineren Winkeln hin verschoben und entspricht damit der Lage der  $P_{\beta'}$  Phase.

Der Diederwinkel N-C1-C2-O1 zeigt die selbe Höhe für das Maximum der  $\text{trans}$ -Konformation wie in der Simulation der Gel III Phase. Die Wahrscheinlichkeit für die  $\text{gauche}^-$ -Konformationen nimmt ab, die der  $\text{gauche}^+$ -Konformation nimmt zu. Die Lage aller Maxima verschiebt sich um etwa  $1^\circ$  zu größeren Winkeln.

Bei der Kombination der Diederwinkel C0-N-C1-C2 und N-C1-C2-O1 tritt die  $\text{gauche-trans}$ -Kombination mit größter Häufigkeit auf. Alle anderen Kombinationen sind gleich wahrscheinlich.

Bei dem Diederwinkel C1-C2-O1-P wird in der Verteilung eine deutliche Abnahme des Maximums in  $\text{trans}$ -Position beobachtet, die beiden Maxima in den  $\text{gauche}$ -Positionen werden größer. Insbesondere das Maximum bei  $\text{gauche}^+$  gewinnt an Höhe, so dass sich hier eine Asymmetrie zwischen  $\text{gauche}^+$  und  $\text{gauche}^-$ , die in der  $P_{\beta'}$  und der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar zu beobachten war, wieder ausbildet. Dieses Verhalten spiegelt sich auch in der Betrachtung der Häufigkeiten wieder.

## 7 Konformation der Moleküle

Der trans-Anteil ist von über 0,7 auf 0,66 zurückgegangen. Auch hier zeigt sich die Asymmetrie der gauche-Anteile.

Die Betrachtung der Kombination der Diederwinkel N-C1-C2-O1 und C1-C2-O1-P zeigt eine Abnahme der beiden größten Häufigkeiten. Der Gesamtanteil an Kombinationen, in der der Diederwinkel N-C1-C2-O1 in trans-Position steht, ändert sich nicht im Vergleich zu der Simulation der Gel III Phase. Wohl aber das Verhältnis zwischen trans-trans und trans-gauche Kombinationen. Dies zeigt, dass diese Kombination hauptsächlich durch den C1-C2-O1-P Winkel beeinflusst wird. Erstmals tritt die Kombination gauche-gauche' auf, wenn auch nur mit einem Anteil von 0,01.

Die Untersuchung des Diederwinkels C2-O1-P-O0 ergibt nur geringe Abweichungen zu den Simulationen mit kleinerem Druck. Der deutlichste Unterschied liegt in der stärker werdenden Asymmetrie zwischen gauche<sup>-</sup> und gauche<sup>+</sup>. Die Wahrscheinlichkeit für eine gauche<sup>-</sup> Konformation nimmt im Vergleich zu den anderen Simulationen ab, die für ein Auftreten einer gauche<sup>+</sup> Konformation nimmt zu. Gleiches ergibt sich auch bei der Betrachtung der Häufigkeit.

Bei der Kombination der Winkel C1-C2-O1-P und C2-O1-P-O0 findet aufgrund des deutlich geringer werdenden trans-Anteils beim Diederwinkel C1-C2-O1-P eine Verringerung des Hauptanteils statt nämlich der Kombination trans-gauche. Die Kombination gauche-gauche steigt im Vergleich zur Gel III Phase am stärksten an.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
C0-N-C1-C2	trans	0,34
C0-N-C1-C2	gauche	0,66
C0-N-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,32
C0-N-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,34
N-C1-C2-O1	trans	0,49
N-C1-C2-O1	gauche	0,51
N-C1-C2-O1	gauche <sup>+</sup>	0,26
N-C1-C2-O1	gauche <sup>-</sup>	0,25
C1-C2-O1-P	trans	0,66
C1-C2-O1-P	gauche	0,34
C1-C2-O1-P	gauche <sup>+</sup>	0,18
C1-C2-O1-P	gauche <sup>-</sup>	0,16
C2-O1-P-O0	trans	0,11
C2-O1-P-O0	gauche	0,89
C2-O1-P-O0	gauche <sup>+</sup>	0,51
C2-O1-P-O0	gauche <sup>-</sup>	0,38

Tabelle 7.9: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel IV Phase

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil der Konformationen
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	trans	0,17
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	gauche	0,17
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	trans	0,32
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche	0,17
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche'	0,17
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	trans	0,31
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	gauche	0,18
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	trans	0,35
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche	0,15
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche'	0,01
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	trans	0,07
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	gauche	0,60
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	trans	0,05
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche	0,20
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche'	0,09

Tabelle 7.10: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel V Phase

## 7.6 Konformation der Kopfgruppe für die Gel V Phase

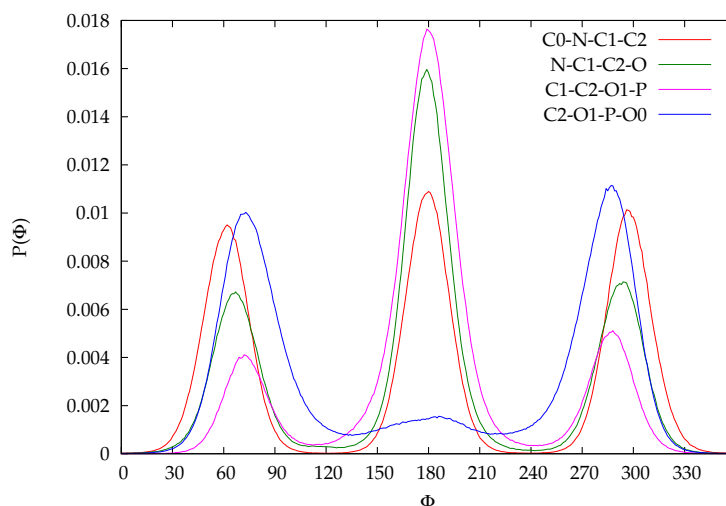


Abbildung 7.9: Konformation der Kopfgruppe für die Gel V Phase

Wie in allen vorangegangenen Simulationen ändert sich auch in dieser der Kurvenverlauf nur minimal. Bei der Betrachtung des Diederwinkels C0-N-C1-C2 ist beim Vergleich keine Verschiebung der Maxima zu erkennen. Allerdings hat sich das Asymmetrieverhalten umgekehrt. Das Maximum im  $\text{gauche}^-$  Bereich hat nun eine größere Wahrscheinlichkeit als das im  $\text{gauche}^+$  Bereich. Das trans-ständige Maximum verliert etwas an Höhe. Der gleiche Trend zeigt sich auch bei der Betrachtung der Häufigkeiten. Auch hier kehrt sich das Symmetrieverhalten um und die Häufigkeit der trans-Anteile wird kleiner.

Der Diederwinkel N-C1-C2-O1 ist im  $\text{gauche}^-$ -Bereich um  $2^\circ$  zu kleineren Winkeln hin verschoben und nimmt damit einen kleineren Winkel als in allen anderen Simulationen ein. Das Maximum im  $\text{gauche}^+$ -Bereich ist um  $1^\circ$  zu größeren Winkeln hin verschoben. Damit liegt dieses Maximum beim größten Winkel in allen Simulationen. Die Höhe der  $\text{gauche}$  Maxima ist geringer geworden die Asymmetrie bleibt erhalten. Die Höhe des trans-Maximums und auch die Häufigkeit nehmen zu.

Die Kombination der ersten beiden Diederwinkel zeigt in dieser Simulation eine stärkerer Bevorzugung bei  $\text{gauche}$ -trans- und ein geringeres Auftreten der  $\text{gauche}$ - $\text{gauche}$ - und  $\text{gauche}$ - $\text{gauche}'$ -Kombinationen. Dies liegt an dem größer gewordenen trans-Anteil von N-C1-C2-O1.

Bei dem Diederwinkel C1-C2-O1-P gewinnt der trans-Anteil wieder an Bedeutung. Das Maximum im  $\text{gauche}^+$ -Bereich verschiebt sich zu höheren Winkeln und die Asymmetrie zwischen den  $\text{gauche}^+$ - und  $\text{gauche}^-$ -Maxima verstärkt sich

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
C0-N-C1-C2	trans	0,35
C0-N-C1-C2	gauche	0,65
C0-N-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,33
C0-N-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,32
N-C1-C2-O1	trans	0,52
N-C1-C2-O1	gauche	0,48
N-C1-C2-O1	gauche <sup>+</sup>	0,24
N-C1-C2-O1	gauche <sup>-</sup>	0,23
C1-C2-O1-P	trans	0,69
C1-C2-O1-P	gauche	0,31
C1-C2-O1-P	gauche <sup>+</sup>	0,17
C1-C2-O1-P	gauche <sup>-</sup>	0,14
C2-O1-P-O0	trans	0,13
C2-O1-P-O0	gauche	0,87
C2-O1-P-O0	gauche <sup>+</sup>	0,45
C2-O1-P-O0	gauche <sup>-</sup>	0,42

Tabelle 7.11: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel V Phase

besonders durch die Abnahme der Wahrscheinlichkeit im gauche<sup>-</sup>-Bereich. Auch bei der Häufigkeit der Winkel sieht man ein ähnliches Verhalten. Allerdings sinkt die Häufigkeit im Bereich gauche<sup>-</sup> weniger stark als die Betrachtung der Wahrscheinlichkeiten erwarten lässt.

Untersucht man nun den Zusammenhang zwischen dem Diederwinkel N-C1-C2-O1 und C1-C2-O1-P so fällt ein Anstieg der trans-trans Kombination auf. Das geht mit einem Abfall der Kombination gauche-gauche einher. Die Ursache hierfür ist in den größeren trans-Anteilen bei beiden Diederwinkeln zu finden.

Bei dem Diederwinkel C2-O1-P-O0 verschieben sich die Maxima nur minimal. Auffällig ist aber, dass die Asymmetrie zwischen gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup> zurückgeht. Das Maximum des trans-Winkels bleibt unverändert hoch ändert aber seine Form. Es hat nun nicht mehr die Form einer Gaußverteilung, sondern ist asymmetrisch. Durch diese Asymmetrie verbreitert sich das Maximum und tritt somit auch mit einer größeren Häufigkeit auf.

Wird dieser Diederwinkel nun mit dem Diederwinkel C1-C2-O1-P verglichen, erkennt man einen Anstieg aller Kombinationen mit einem trans-Anteil in einem der beiden Winkel und einem geringeren Anteil bei den Kombinationen der gauche-Winkel.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	trans	0,17
C0-N-C1-C2	trans	N-C1-C2-O1	gauche	0,18
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	trans	0,35
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche	0,14
C0-N-C1-C2	gauche	N-C1-C2-O1	gauche'	0,16
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	trans	0,34
N-C1-C2-O1	trans	C1-C2-O1-P	gauche	0,18
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	trans	0,35
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche	0,12
N-C1-C2-O1	gauche	C1-C2-O1-P	gauche'	0,00
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	trans	0,08
C1-C2-O1-P	trans	C2-O1-P-O0	gauche	0,62
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	trans	0,06
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche	0,18
C1-C2-O1-P	gauche	C2-O1-P-O0	gauche'	0,07

Tabelle 7.12: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel V Phase



## 7.7 Vergleich der Konformation der Kopfgruppe

Werden die verschiedenen Simulationen miteinander verglichen, fällt auf, dass sich die Konformationen der Kopfgruppen in den verschiedenen Phasen nicht stark voneinander unterscheiden.

Alle Simulationen zeigen den selben Kurvenverlauf. Die Maxima sind nur minimal zueinander verschoben. Die Wahrscheinlichkeit, also die Höhe der Maxima ändert sich um nur wenige Prozent. Bei den meisten Simulationen tritt eine Asymmetrie zwischen  $\text{gauche}^-$  und  $\text{gauche}^+$  auf. Die Asymmetrie ist gering, so dass die geringen phasenabhängigen Änderungen ausreichen, um dieses unsymmetrische Verhalten aufzulösen oder sogar um zukehren.

Bei der Betrachtung des Diederwinkels C0-N-C1-C2 finden sich drei etwa gleich große Maxima bei etwa  $62^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $297^\circ$ . Da alle drei  $\text{CH}_3$ -Gruppen gleichberechtigt sind, liegen die erwarteten Maxima bei  $60^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $300^\circ$ . Die Verschiebung der Winkel in den  $\text{gauche}$ -Bereichen ist sterisch durch den Platzbedarf der C0- und der C2-Gruppe begründet. Bei der Lage der Maxima fällt einzig die Simulation der Gel III Phase auf, da sich hier das Maximum im  $\text{gauche}^-$ -Bereich um  $4^\circ$  verschiebt. Diese Verschiebung begründet sich in der Orientierungsverteilung des Winkels. Neben dieser Verschiebung ist in dieser Simulation eine Asymmetrie zugunsten der  $\text{gauche}^-$ -Phase zu erkennen. Diese Asymmetrie bedingt sich durch die Verschiebung des  $\text{gauche}^-$ -Winkels. Eine Erklärung für die Verschiebung des Winkels und die geänderte Orientierung wird die Betrachtung der benachbarten Moleküle und die Wechselwirkungen mit diesen bringen.

Der Diederwinkel N-C1-C2-O1 zeigt drei Maxima. Diese liegen im Schnitt bei  $68^\circ$ ,  $179^\circ$  und  $293^\circ$ . Schwankungen bei der Lage der Maxima betragen nicht mehr als ein Grad. Auch sie befinden sich in der Nähe der idealen Verteilung. Auch hier ist die Verschiebung im  $\text{gauche}^+$ - und  $\text{gauche}^-$ -Bereich sterisch begründet. Eine *cis*-Konformation ist aus sterischen Gründen ausgeschlossen. Hierbei würde eine der  $\text{CH}_3$ -Gruppen das O1-Atom berühren. Die *trans*-Konformation, die doppelt so häufig auftritt wie die *gauche*-Konformationen ist die sterisch günstigste Konformation. Die *gauche*-Konformationen werden durch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen der Cholin- und der Phosphatgruppe begünstigt. Vergleicht man mit den Orientierungsverteilungen des Vektors  $\vec{V}_{P-N}$  erklären sich durch die *trans*- und die *gauche*-Konformationen das Auftreten der beiden Hauptmaxima bei etwa  $55^\circ$  und  $75^\circ$  in den Orientierungsverteilungen. Das Maximum bei  $75^\circ$  entsteht durch die *trans*-Konformation, das bei  $55^\circ$  durch die *gauche*-Konformationen. Durch diese zwei Orientierungen wird auch die Funktion der Gruppenverteilung, wie in Kapitel 5 beschrieben, für den Bereich der Kopfgruppe aufgeweitet. Die Verschiebung in der Verteilung der Konformationen der Gel III Phase ergibt sich durch die das Auftreten des Maximums bei  $38.5^\circ$  in der Orientierungsverteilung.

Vergleicht man nun die Konformation zweier aufeinander folgender Diederwinkel, so stellt man bei der Kombination der beiden Diederwinkel C0-N-C1-C2

## 7 Konformation der Moleküle

und N-C1-C2-O1 fest, dass die Kombination gauche-trans mit einem Anteil von 33% in allen Phasen bevorzugt wird. Alle anderen Kombinationen haben Anteile zwischen 14% und 19%. Die deutlichsten Phasenunterschiede zeigen sich bei den gauche-gauche und gauche-gauche' Kombinationen. Die Simulationen der  $L_{\beta i}$  Phase und die Simulation der Gel V Phase zeigen hier verschieden hohe Anteile beider Kombinationen, wohingegen diese beiden Kombinationen in den anderen Simulationen gleichberechtigt auftreten. Diese Asymmetrie hat ihre Ursache in den nächsten Nachbarn der Moleküle, die die Drehbarkeit einschränken.

Die Verteilung des Diederwinkels C1-C2-O1-P zeigt ein deutliches Maximum bei  $179^\circ$ . Die Wahrscheinlichkeit dieses Maximums ist mehr als doppelt so hoch wie das der beiden gauche-Maxima. Die Häufigkeiten mit der gauche- und trans-Konformationen auftreten, zeigt dies noch deutlicher. Mit Ausnahme der Gel IV und Gel V Phase tritt das trans-Maximum mit einer Häufigkeit von über 70% auf. Bei diesen beiden Phasen verringert sich der Anteil der trans-Konformationen. Dies hängt von der oben schon angesprochenen Auflösung der Strukturen bei diesen extremen Drücken ab. Auffällig bei der Untersuchung dieses Diederwinkels ist die Asymmetrie der gauche-Anteile, die sich phasenabhängig ändert. In der  $P_{\beta'}$  Phase zeigt sich eine Asymmetrie zugunsten der gauche<sup>-</sup>-Konformation, bei allen anderen Phasen ist der gauche<sup>+</sup>-Anteil größer als der gauche<sup>-</sup>-Anteil. Bei der Simulation der  $L_{\beta i}$  Phasen ist diese Asymmetrie bei einem Druck von 1800 bar stärker ausgeprägt als bei der Simulation bei 3000 bar. In der Gel III Phase ist nur eine minimale Asymmetrie in der Kurve zu erkennen, diese vergrößert sich aber bei den beiden nachfolgenden Simulationen der Gel IV und der Gel V Phase wieder. Dies zeigt einen Trend, bei dem das Verhalten bei Druckerhöhung innerhalb einer Phase gegensätzlich zu dem Verhalten bei steigendem Druck und Phasenwechsel ist. Bei dem Vergleich mit der Asymmetrie der gauche<sup>-</sup> und gauche<sup>+</sup> Anteile des Diederwinkels N1-C1-C2-O1 fallen noch mehr phasenabhängige Unterschiede auf. Aufgrund der elektrostatischen Anziehung zwischen der Cholingruppe und dem Sauerstoff der Phosphatgruppe ist eine Asymmetrie in gleicher Richtung zu erwarten. Diese wird durch den Platzbedarf der beiden Gruppen abgeschwächt. Bei den Untersuchungen der  $P_{\beta'}$  Phase, der  $L_{\beta i}$  Phase bei einem Druck von 3000 bar und der Gel V Phase ist die gleich ausgerichtete Asymmetrie zu erkennen. Bei der Untersuchung der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar und bei der Betrachtung der Gel IV erkennt man ein entgegengesetztes Verhalten. Bei der Gel III Phase ist die Asymmetrie des Diederwinkels C1-C2-O1-P nur sehr schwach ausgeprägt, zeigt aber auch Tendenzen zu einer entgegengesetzten Richtung der Asymmetrie. Des weiteren ist bei einem Vergleich dieser beiden Winkel nicht nur ein Zusammenhang zwischen den Asymmetrien zu erkennen, sondern auch das Auftreten bevorzugter Kombinationen. Neben der trans-trans-Kombination, die erwartungsgemäß einen hohen Anteil hat, dass beide Diederwinkel die trans-Stellung bevorzugen, ist die Kombination gauche-trans noch häufiger vertreten. Diese Kombination sinkt allerdings mit steigendem Druck. Die Kombination gauche-gauche' hingegen tritt gar nicht auf.

## 7 Konformation der Moleküle

Die Verteilung des Diederwinkels C2-O1-P-O0 weist ebenfalls drei Maxima auf, je eins in den gauche-Bereichen und eins in trans-Stellung. Hierbei ist das Maximum in trans-Position klein in Relation zu den beiden Maxima in gauche-Stellung. Dies entspricht den Erwartungen, da die beiden  $sp^2$ -Sauerstoffatome gleichberechtigt sind. In trans-Stellung befindet sich also vorwiegend das mit der Glyceringruppe verbrückende  $sp^3$ -Sauerstoffatom. Auch bei dieser Verteilung ist eine Asymmetrie der gauche-Konformationen zu beobachten. Bei allen Simulationen ist das Maximum bei gauche<sup>+</sup> deutlich größer. Die geringsten Asymmetrien treten bei der Simulation der  $P_{\beta'}$  Phase und der Gel V Phase auf. Diese Asymmetrien sind die einzigen Unterschiede zwischen den Phasen. Die Position der Maxima ändert sich nicht und das Verhältnis zwischen gauche- und trans-Anteilen ändert sich nur bei der  $P_{\beta'}$  und der Gel V Phase. Des weiteren zeigt das Maximum der Gel V Phase bei  $179^\circ$  nicht die bei allen anderen Verteilungen vorkommende, symmetrische Glockenform, sondern eine flachere asymmetrische Verlaufsform. Auch dies zeigt, dass bei so hohen Drücken die Struktur der Membran weniger ausgeprägt ist. Betrachtet man nun den Einfluss vorangegangener Diederwinkel auf diesen, so sieht man erwartungsgemäß die größte Häufigkeit bei der Kombination trans-gauche. Des weiteren tritt noch die Kombination gauche-gauche mit einer gewissen Häufigkeit auf, die Kombinationen gauche-gauche' und gauche-trans sind dagegen sehr selten. Letztere Kombination tritt aufgrund des geringen trans-Anteils des Winkels C2-O1P-O0 selten auf, erstere ist nicht symmetrisch, da das  $sp^2$ -Sauerstoffatom und das  $sp^3$ -Sauerstoffatom nicht gleichberechtigt sind.

## 7.8 Konformation der Glyceringruppe für die $P_{\beta'}$ Phase

In den folgenden Abbildungen sind die Diederwinkelverteilungen der Glyceringruppe dargestellt. In Abbildung 7.10 sind alle Diederwinkel zwischen der Phosphatgruppe und der SN-2-Alkylkette zu sehen, in der Abbildung 7.17 die Diederwinkel, die zwischen Phosphatgruppe und SN-1-Alkylkette liegen. Aufgrund der Verzweigungen werden für eine vollständige Beschreibung der Konformation der Glyceringruppe neun Diederwinkel untersucht.

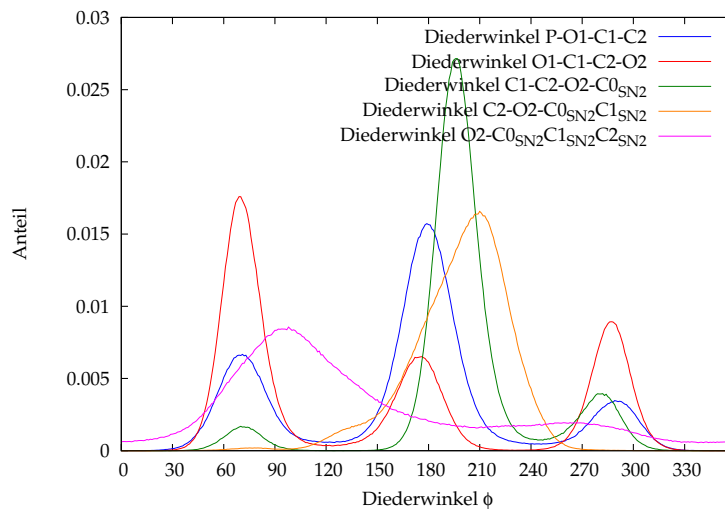


Abbildung 7.10: Konformation der Glyceringruppe für die  $P_{\beta'}$  Phase

In der Abbildung 7.10 beschreibt die Verteilung in blau den Diederwinkel P-O1-C1-C2 (Nomenklatur siehe Einleitung dieses Kapitels). Hier sind drei Maxima zu erkennen. Das Hauptmaximum befindet sich bei  $179^\circ$  also in trans-Stellung. Es hat eine mehr als doppelt so große Wahrscheinlichkeit, wie die jeweiligen Maxima in gauche-Stellung. Die beiden gauche-Maxima befinden sich bei Winkeln von  $71^\circ$  und  $289^\circ$ . Damit sind sie im Vergleich zu idealen gauche-Winkeln, in trans-Richtung verschoben. Diese Verschiebung begründet sich in dem erhöhten Platzbedarf der cis-Konformation. Diese sterische Hinderung in cis-Stellung ist auch noch in den gauche-Konformationen vorhanden und sinkt in trans-Richtung immer weiter ab.

Die Asymmetrie der beiden gauche-Positionen entsteht durch die Nachbaratome des C2-Atoms, nämlich C3 und O2. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen der Phosphatgruppe und dem O2-Atom wird die gauche<sup>-</sup>-Konformation der gauche<sup>+</sup>-Konformation vorgezogen. Dieses Verhalten zeigt sich auch in den in Tabelle 7.23 aufgeführten Anteilen an den jeweiligen Konformationen. Dass die

## 7 Konformation der Moleküle

Minima dieser Verteilung nicht ganz auf Null abfallen und die drei Maxima im Vergleich zu anderen Maxima in der Auftragung niedriger sind, zeigt, dass dieser Winkel in seiner Drehbarkeit nicht sehr stark eingeschränkt ist.

Die rote Kurve zeigt die Verteilung des Diederwinkels O1-C1-C2-O2. Auch hier sind drei Maxima zu erkennen. Das Hauptmaximum befindet sich im  $\text{gauche}^-$ -Bereich. Im  $\text{gauche}^-$  Bereich treten die geringsten sterischen Hinderungen zwischen dem O1-Sauerstoffatom und den Nachbarn des C2-Atoms auf. Eine  $\text{cis}$ -Konformation ist hier nicht nur aus sterischen Gründen ungünstig, sondern auch aufgrund der elektrostatischen Abstoßung zwischen dem O1-Atom und dem O2-Atom. In der  $\text{gauche}^+$  Konformation tritt eine sterische Hinderung des O1-Atoms durch das C3-Atom des Moleküls auf. Doch der Gesamtplatzbedarf der Glyceringruppe ist bei dieser Konformation am günstigsten. Bei der Betrachtung des Moleküls entlang der Bilayernormalen steht hier die Kopfgruppe genau zwischen beiden Alkylketten.

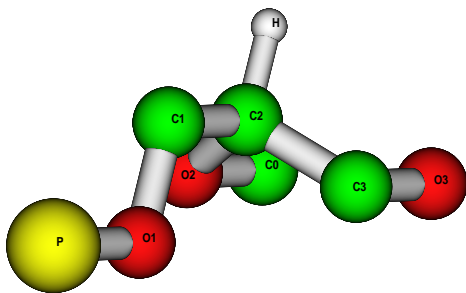


Abbildung 7.11: schematische Darstellung des lateralen Platzbedarfs der  $\text{gauche}^+$ -Konformation

Im Gegensatz dazu steht die Kopfgruppe bei der  $\text{gauche}^-$ -Verteilung auf der gegenüberliegenden Seite der Alkylketten. Vergleiche dazu mit Abbildungen 7.11, 7.12 und 7.13. Auch bei der  $\text{trans}$ -Konformation tritt deswegen ein größerer Platzbedarf des Gesamtmoleküls auf, so dass diese Konformation sterisch ungünstiger als die  $\text{gauche}^+$ -Konformation ist. Die Tatsache, dass das  $\text{gauche}^-$ -Maximum höher ist, als das  $\text{gauche}^+$ -Maximum, zeigt, dass der Platzbedarf des Gesamtmoleküls einen geringeren Stellenwert hat, als die Behinderungen zwischen den Nachbarn des C2-Atoms und des O1-Atoms. Dies deutet darauf hin, dass der Platzbedarf des Gesamtmoleküls nicht nur durch die Konformation der Glyceringruppe bestimmt wird, sondern durch die Alkylketten. Bei der genaueren

## 7 Konformation der Moleküle

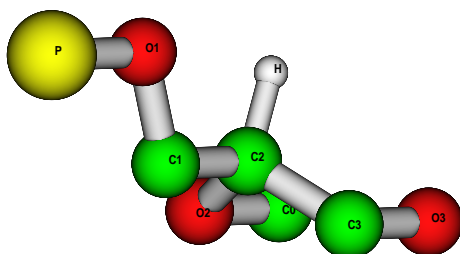


Abbildung 7.12: schematische Darstellung des lateralen Platzbedarfs der gauche<sup>-</sup>-Konformation

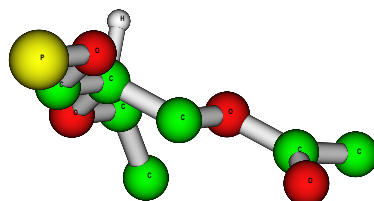


Abbildung 7.13: schematische Darstellung des lateralen Platzbedarfs der trans-Konformation

Betrachtung der Lage der Maxima lässt sich auch hier wie bei dem Winkel P-O1-C1-C2 eine Verschiebung der gauche-Maxima in trans-Richtung beobachten. Diese entsteht durch die schon angesprochene elektrostatischen Abstoßung zwischen dem O1-Atom und dem O2-Atom.

In Tabelle 7.14 werden die Anteile an die Konformationen zweier aufeinander folgender Diederwinkel in Relation zueinander gesetzt. Es ist eine Bevorzugung der Kombinationen trans-gauche und gauche-gauche zu erkennen. Die Kombina-

## 7 Konformation der Moleküle

tion *gauche-gauche*' hingegen ist sehr unwahrscheinlich. Das sehr geringe Auftreten der Kombination *gauche-gauche*' erklärt sich zum einen durch den erhöhten Platzbedarf des Gesamtmoleküls bei dieser Kombination und durch die Abstoßung zwischen dem O2-Atom und den Sauerstoffen der Phosphatgruppe. Die Kombinationen *trans-trans* und *gauche-trans* treten etwa gleich häufig auf. Es gibt also keine Bevorzugung der einen oder anderen Konformation. Die häufigste Kombination ist *trans-gauche* und ergibt sich aus den Anteilen der einzelnen Diederwinkel.

Der nächste Diederwinkel ist C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub>. Dessen Verteilung wird in Abbildung 7.10 grün dargestellt. Auch diese Verteilung zeigt drei Maxima. Jeweils eins in den *gauche*-Bereichen und das deutlich ausgeprägte Hauptmaximum in *trans*-Stellung. Diese Konformation wird in erster Linie von dem Platzbedarf des Gesamtmoleküls beeinflusst. Bei dem Blick entlang der Bilayernormalen, dreht sich bei einer anderen Konformation als der *trans*-Konformation die SN2-Alkylkette aus der platzsparenden Längsrichtung in die xz-Ebene, wie in Abbildungen 7.14, 7.15 und 7.16 dargestellt, raus.

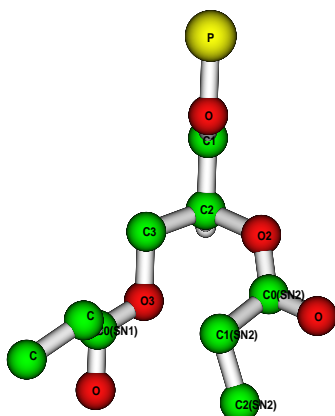


Abbildung 7.14: schematische Darstellung des lateralen Platzbedarfs der *trans*-Konformation von C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub>

Des weiteren ist eine Asymmetrie zwischen *gauche*<sup>+</sup> und *gauche*<sup>-</sup> zugunsten der *gauche*<sup>-</sup>-Konformation zu beobachten. Auch dies begründet sich in dem Platzbedarf des Moleküls. Wie später gezeigt wird, bevorzugt auch die SN1-Kette eine *trans*-Verteilung bei dem Diederwinkel C1-C2-C3-O3. Bei der *gauche*<sup>-</sup> Verteilung des Winkels C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub> dreht sich die SN2- Alkylkette in entgegengesetzter Richtung zur SN1-Kette, bei der *gauche*<sup>+</sup> Verteilung in Richtung der SN1-Kette, so dass sich der Platzbedarf des Moleküls weniger stark erhöht (siehe Abbil-

## 7 Konformation der Moleküle

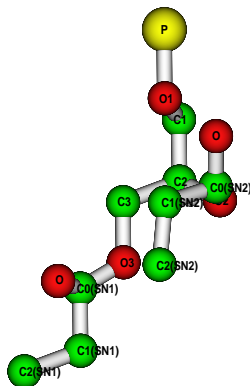


Abbildung 7.15: schematische Darstellung des lateralen Platzbedarfs der  $\text{gauche}^-$ -Konformation von  $\text{C1-C2-O2-C0}_{SN2}$

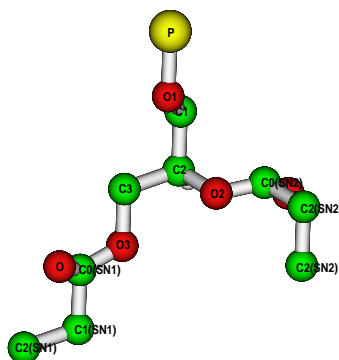


Abbildung 7.16: schematische Darstellung des lateralen Platzbedarfs der  $\text{gauche}^+$ -Konformation von  $\text{C1-C2-O2-C0}_{SN2}$

dung 7.16 und Abbildung 7.15). Die Drehbarkeit in dieser Richtung ist ebenfalls begünstigt, was man an der Wahrscheinlichkeitsverteilung im Bereich der Minima erkennen kann. Zwischen  $\text{trans}$  und  $\text{gauche}^+$  fällt die Verteilung nicht auf Null ab. Die in der Tabelle 7.23 dargestellten Anteile zeigen dasselbe Bild. Wird nun die genaue Lage der Maxima betrachtet, so fällt auf, dass alle Maxima um  $10^\circ$ - $16^\circ$  in Richtung größerer Winkel verschoben sind. Diese Verschiebung ist bei dem  $\text{trans}$ -Maximum am größten. Diese Verschiebung ist sterisch begründet. Bei



## 7 Konformation der Moleküle

einem trans-Winkel von  $180^\circ$  bei beiden Ketten, ist der Platzbedarf zwar am geringsten, doch die beiden Alkylketten kommen sich zu nah.

In Tabelle 7.14 wird die Kombination dieses Winkels mit dem vorangegangenen untersucht. Hier ist zu sehen, dass die Kombinationen *gauche-gauche* und *gauche-gauche'* gleichberechtigt auftreten. Die Kombination *trans-gauche* hingegen ist deutlich unwahrscheinlicher. Dies liegt an dem erhöhten Platzbedarf des Gesamtmoleküls bei dieser Kombination. Ansonsten entsprechen die Anteile der jeweiligen Kombinationen den unter Berücksichtigung der einzelnen Anteile der Diederwinkel den erwarteten.

Der Winkel  $C2-O2-C0_{SN2}C1_{SN2}$  wird als nächstes betrachtet. Seine Verteilung ist in Abbildung 7.10 orange dargestellt. Diese Verteilung unterscheidet sich in ihrer Form von den oben untersuchten. Sie hat ein Maximum bei einem Winkel von  $210^\circ$  und eine Schulter bei  $128^\circ$ . Das Maximum ist relativ breit und unsymmetrisch geformt. Zu beachten ist hierbei, dass das  $C0$ -Atom, welches an der Drehbindung liegt  $sp^2$ -hybridisiert ist. Eine *cis*-Konformation kommt aus sterischen Gründen nicht in Betracht, da hier die beiden Alkylketten viel zu nah kämen. Ein Maximum von  $210^\circ$  ermöglicht den beiden Alkylketten eine nahezu parallele Ausrichtung (bei einer *alltrans*-Konformation der  $SN1$ -Kette), bei der die beiden Carboxylsauerstoffe einen Winkel von  $180^\circ$  zueinander einnehmen. Das Molekül hat also eine platzsparende und zugleich aus elektrostatischer Sicht optimale Anordnung. Die Schulter bei einem Winkel von  $128^\circ$  ist im Vergleich zu einer *all-trans*-Konformation der  $SN1$ -Kette ungünstig und kann erst nach der Betrachtung der  $SN1$ -Kettenkonformation erklärt werden.

Der Winkel  $O2-C0_{SN2}C1_{SN2}C2_{SN2}$  zeigt eine breite und flache Verteilung mit zwei Maxima. Diese Verteilung fällt nicht auf Bull ab, was die freie Drehbarkeit und die hohe Beweglichkeit innerhalb der Alkylgruppe unterstreicht. Die beiden Maxima befinden sich bei  $98^\circ$  und bei  $263^\circ$ . Das Maximum bei  $98^\circ$  ist etwa viermal so groß, wie das bei  $263^\circ$ . Aufgrund der Breite der Verteilung erscheint dieses Verhalten in der Tabelle weniger deutlich. Aus diesem Grund ist auch ein Vergleich der Anteile nicht sinnvoll. Bei dem Maximum bei etwa  $98^\circ$  zeigt die Alkylkette weiterhin nach unten, wenn die vorangegangenen Diederwinkelverteilungen berücksichtigt werden.

In Abbildung 7.17 werden die Verteilungen der Diederwinkel, die zwischen der Phosphatgruppe und der  $SN1$ -Alkylkette liegen dargestellt. Die Verteilung des Winkels  $C1-C2-C3-O3$  ist hier magentafarben. Es sind zwei Maxima zu erkennen. Das Hauptmaximum befindet sich in *trans*-Position bei einem Winkel von  $176^\circ$  und das relative Maximum bei  $301^\circ$ , also im *gauche*<sup>+</sup>-Bereich. Die Abwesenheit eines Maximums im *gauche*<sup>-</sup>-Bereich erklärt sich durch die dort auftretende Nähe zwischen  $O2$ - und dem  $O3$ -Atom und die damit verbundenen elektrostatische Abstoßung. Die *trans*-Konformation führt zu einer Streckung des Moleküls und damit verbunden ist ein geringerer Platzbedarf als in *gauche*-Stellung. Für ein Auftreten des *gauche*<sup>+</sup>-Anteils hingegen spricht die maximierte Entfernung

## 7 Konformation der Moleküle

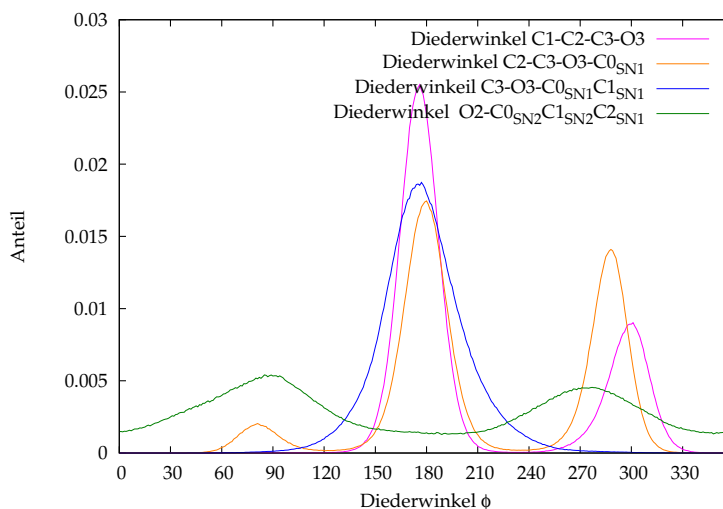


Abbildung 7.17: Konformation der Glyceringruppe für die  $P_{\beta'}$  Phase

der Sauerstoffatome O2 und O3. Die Anteile an den Konformationen zeigen ein gleiches Bild.

Nun soll die Kombination mit dem Diederwinkel O1-C1-C2-C3 untersucht werden. Dieser Winkel geht mit dem oben untersuchten Winkel O1-C1-C2-O2 einher. Diese zeigt, dass erwartungsgemäß die gauche-trans und trans-trans-Kombinationen bevorzugt werden. Der gauche-Anteil dieses Diederwinkels zeigt deutliche Tendenzen. Die Kombination gauche-gauche' tritt gar nicht auf, da sich die SN1-Alkylkette der SN2-Alkylkette nähern würde und dadurch das O3-Atom dem Carboxylsauerstoff zu nahe kommt. Auch die gauche-gauche-Kombination trägt nur einen sehr geringen Anteil, da sich bei dieser Kombination das O1-Atom und das O3-Atom annähern, und so eine elektrostatische Abstoßung stattfindet. Die Kombination trans-gauche hingegen minimiert die elektrostatische Wechselwirkungen, so dass sie den höchsten Anteil hat.

Die Verteilung des Diederwinkels C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> zeigt drei Maxima. Das Hauptmaximum befindet sich in trans-Stellung. Eine cis-Konformation kommt hier nicht in Frage, da sich hierbei die beiden Ketten überlappen würden. Auch hier ist eine starke Asymmetrie zwischen gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup> zu erkennen. Diese steht in enger Verbindung zu der Konformation der SN2-Alkylkette. Bei den Hauptkonformationen (Der Diederwinkel C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub> hat eine trans- oder gauche<sup>+</sup>-Konformation) der SN2-Kette stehen die beiden Carboxylsauerstoffe in der gauche<sup>+</sup> Verteilung auf gegenüberliegenden Seiten des Moleküls wie in Abbildung 7.19 schematisch dargestellt ist. Im Gegensatz dazu sind in Abbildung 7.18 die Carboxylsauerstoffe auf der gleichen Molekülseite dargestellt.

Die gauche<sup>-</sup> Verteilung tritt hier praktisch nur dann auf, wenn bei dem Dieder-

## 7 Konformation der Moleküle

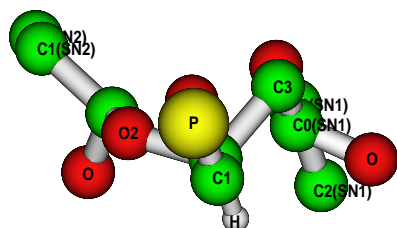


Abbildung 7.18: Carboxylsauerstoffe auf gleicher Molekülseite

winkel  $C1-C2-O2-C0_{SN2}$  auch eine *gauche*<sup>-</sup> Konformation auftritt. Die Maxima der Verteilung liegen bei Winkeln von  $81^\circ$ ,  $180^\circ$  und  $288^\circ$ . Damit tritt bei den *gauche*-Konformationen eine Verschiebung in Richtung *trans* auf. Diese begründet sich in der massiven sterischen Hinderung in *cis*-Stellung.

Die Kombinationen der Konformationen dieses Winkels mit dem vorangegangenen zeigt, dass die Kombinationen *trans-trans* und *gauche-trans* etwa gleichberechtigt sind. Die Kombination *gauche-gauche* ist extrem ungünstig, da sich hier die beiden Carboxylsauerstoffatome der Ketten sehr nah kommen und sogar überlappen können. Bei der Kombination *gauche-gauche* hingegen dreht sich die *SN1*-Kette aus dem Bereich des Moleküls heraus und vergrößert so den Platzbedarf des Moleküls erheblich.

Die Diederwinkelverteilung von  $C3-O3-C0_{SN1}-C1_{SN1}$  zeigt ein Maximum bei  $177^\circ$ , also in *trans*-Position. Dieses Maximum hat eine große Breite. Die *gauche*-Anteile in der Tabelle 7.23 finden ihre Ursache in dieser Breite und nicht in Nebenmaxima. Eine *gauche*-Position der Verteilung kommt hier nicht in Frage, da es dort zu einer Überlappung von dem  $C1_{SN1}$ -Atom beziehungsweise des Carboxylsauerstoffs mit der *SN2*-Alkylkette kommen würde. Ein *cis*-Konformation ist ebenfalls auszuschließen, da bei dieser die Alkylkette in Richtung Kopfgruppe weisen würde. Eine Kombination der Diederwinkel ist hier nicht sehr aussagekräftig, da dieser

## 7 Konformation der Moleküle

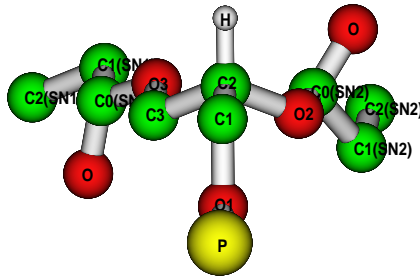


Abbildung 7.19: Carboxylsauerstoffe auf gegenüberliegender Molekülseite

Winkel fast ausschließlich in trans-Konformation auftritt.

Als letzte Diederwinkelverteilung der Glyceringruppe wird der Winkel  $O3-C0_{SN1}-C1_{SN1}-C2_{SN1}$  untersucht. Diese Verteilung weist zwei Maxima in den gauche-Positionen auf. Diese Maxima sind nicht sehr groß und für alle Winkel liegt eine zumindest geringe Wahrscheinlichkeit vor. Bei einer cis-Konformation nähert sich das  $C2_{SN1}$ -dem  $O3$ -Atom bei einer trans-Konformation nähert es sich dem Carboxylsauerstoffatome und ist somit in beiden Fällen sterisch gehindert. Die Höhe der beiden gauche-Maxima unterscheidet sich nur geringfügig. Bei der Betrachtung der Anteile fällt eine Bevorzugung der gauche-Konformation auf. Diese begründet sich in den Wechselwirkungen der beiden Carboxylsauerstoffatome. Die  $SN1$ -Kette hat eine bessere freie Drehbarkeit als die  $SN2$ -Kette, da sie am letzten Glied der Glyceringruppe verbrückt ist. Daher ist die Asymmetrie zwischen  $gauche^+$  und  $gauche^-$  bei dieser Verteilung nicht so stark ausgeprägt, wie bei der Verteilung des Winkels  $O2-C0_{SN2}-C1_{SN2}-C2_{SN1}$ . Aufgrund des hohen Rauschens und aufgrund der Tatsache, dass der vorangegangene Diederwinkel ausschließlich in trans-Konformation auftritt ist eine Betrachtung der Kombination aus den beiden Diederwinkeln nicht lohnend.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
P-O1-C1-C2	trans	0,62
P-O1-C1-C2	gauche	0,38
P-O1-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,13
P-O1-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,25
O1-C1-C2-O2	trans	0,23
O1-C1-C2-O2	gauche	0,76
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>+</sup>	0,26
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>-</sup>	0,51
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,82
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,18
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,13
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,05
C1-C2-C3-O3	trans	0,72
C1-C2-C3-O3	gauche	0,28
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>+</sup>	0,28
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>-</sup>	0,00
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,56
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,44
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,38
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,06
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,97
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,03
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,02
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,01

Tabelle 7.13: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der P<sub>β'</sub> Phase

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	trans	0,12
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	gauche	0,50
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	trans	0,11
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche	0,24
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche'	0,03
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,20
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,03
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,61
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,08
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche'	0,07
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	trans	0,32
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	gauche	0,19
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	trans	0,41
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche	0,09
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche'	0,00
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,36
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,35
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,19
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,08
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,02
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,54
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,02
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,43
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,00
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,01

Tabelle 7.14: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der P <sub>$\beta$</sub>  Phase

## 7.9 Konformation der Glycingruppe für die $L_{\beta i}$ Phase bei 1800 bar

Auch bei diesem Druck sollen die Diederwinkelverteilungen für die Glycingruppe untersucht werden. Der prinzipielle Aufbau der Diederwinkelverteilungen entspricht dem der  $P_{\beta'}$  Phase. Deshalb werden in diesem Kapitel vornehmlich die Unterschiede zu der  $P_{\beta'}$  Phase dargestellt.

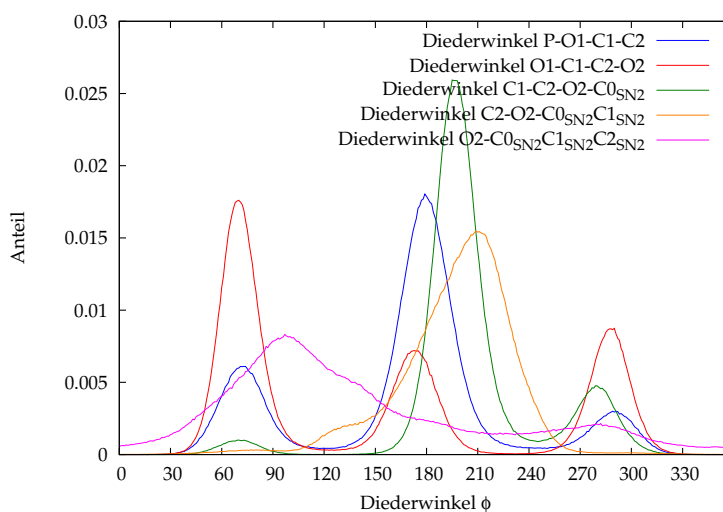


Abbildung 7.20: Konformation der Glycingruppe für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

Die blaue Kurve zeigt in Abbildung 7.20 die Verteilung des Diederwinkels P-O1-C1-C2. Hier sind drei Maxima zu erkennen, jeweils eins in den gauche-Bereichen und eins im trans-Bereich. Die Lage der Maxima hat sich bei der Druckerhöhung nicht geändert. Beim Vergleich mit der  $P_{\beta'}$  Phase fällt auf, dass das Maximum im trans-Bereich deutlich stärker ausgeprägt ist. Das trans-Maximum ist sterisch am günstigsten, das heißt die Minimierung des Platzbedarfs des Gesamtmoleküls gewinnt an Bedeutung.

Der Diederwinkel O1-C1-C2-O2 zeigt drei Maxima jeweils eines für die gauche<sup>-</sup>, eins für die trans- und eins für die gauche<sup>+</sup>-Konformation. Die Maxima sind im Gegensatz zur  $P_{\beta'}$  Phase leicht verschoben. Die beiden gauche-Maxima in Richtung größerer Winkel das trans-Maximum in Richtung kleinerer Winkel. Die Asymmetrie verstärkt sich bei dieser Verteilung. Außerdem ist eine Vergrößerung des trans-Maximums zu beobachten. Bei der Betrachtung der Anteile zeigt sich die Verstärkung der Asymmetrie zugunsten der gauche<sup>-</sup>-Konformation ebenfalls. Eine Vergrößerung des trans-Anteils findet nicht statt. Die Vergrößerung dieses Maximums ergibt sich also nur aus der Verringerung der Maximumsbreite. Die Vergrößerung der Asymmetrie zeigt dass die Hinderung der Atome (O1 und

## 7 Konformation der Moleküle

C3) bei diesem höheren Druck stärker ausgeprägt ist. Ursache hierfür ist der verringerte Maximumswinkel bei den Orientierungsverteilungen. Vergleicht man nun die Kombination dieser beiden Winkel, fällt auf, dass im Vergleich zur  $P_{\beta'}$  Phase die Anteile der Kombinationen trans-trans und trans-gauche auf Kosten der Kombination gauche-gauche zunehmen. Dies begründet sich in dem höheren trans-Anteil des Diederwinkels P-O1-C1-C2.

Die Verteilung des Diederwinkels C1-C2-O2-C0 in Abbildung 7.20 grün dargestellt zeigt ein Hauptmaximum in trans-Position und zwei untergeordnete in den jeweiligen gauche-Bereichen. Das Hauptmaximum ist in dieser Verteilung weniger groß aber die Tabelle 7.15 zeigt, dass die Anteile an der trans-Konformation des Diederwinkels nicht gesunken sind. Sie sind sogar um 1% gestiegen. Die Verringerung des Maximums liegt an der Verbreiterung desselben. Die Asymmetrie zwischen gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup> wird vergrößert. Dies spiegelt sich nicht nur in der Höhe der Maxima wieder, sondern auch in den Anteilen. Das heißt auch hier wird die Konformation bevorzugt, die einen platzsparenderen Raum einnimmt. Kombiniert man nun diesen Diederwinkel mit dem vorangegangenen, weisen diese im Vergleich zur  $P_{\beta'}$  Phase keine signifikanten Unterschiede auf.

Die Verteilung des Diederwinkels C2-O2-C0-C1 zeigt den gleichen Kurvenverlauf wie in der  $P_{\beta'}$  Phase. Die Schulter ist um circa 10° zu höheren Winkeln hin verschoben und gewinnt an Höhe. Diese Schulter ist abhängig von der Konformation der SN1-Alkylkette. Diese nimmt nur zu, wenn sich bei der SN1-Alkylkette die entsprechenden Diederwinkelverteilung ebenfalls ändert, also dort die entsprechende Konformationen zunehmen. Dies wird unten gezeigt.

Die Verteilung des Diederwinkels O2-C0-C1-C2 zeigt die gleiche Breite Verteilung wie in der  $P_{\beta'}$  Phase. Das Hauptmaximum ist etwa gleich hoch und gleich breit. Es ist lediglich eine kleine Schulter in der Nähe des Hauptmaximums bei 139° zu erkennen. Das relative Maximum hat sich allerdings um fast 20° in den gauche<sup>+</sup>-Bereich verschoben. Auch diese Verschiebung findet ihre Ursache in der Konformation der SN1-Alkylkette.

In Abbildung 7.21 sind die Diederwinkelverteilungen zwischen der Phosphatgruppe und der SN1-Alkylkette dargestellt. Die Diederwinkelverteilung C1-C2-C3-O3 ist hier magentafarben dargestellt. Sie weist zwei Maxima auf, eines in trans-Stellung und eines in gauche<sup>+</sup>-Position. Im Gegensatz zur  $P_{\beta'}$  Phase sind hier die beiden Maxima etwas höher und schmaler. Dieses Phänomen zeigt sich auch bei den oben besprochenen Winkeln. Auch wenn das Maximum in gauche<sup>+</sup>-Stellung stärker erhöht wird, ist bei der Betrachtung der Anteile zu erkennen, dass eine Zunahme der trans-Konformationen erfolgt. Des Weiteren ist eine leichte Verschiebung des gauche<sup>+</sup>-Maximums in trans-Richtung zu beobachten. Es zeigt sich auch bei dieser Verteilung, dass der Platzbedarf des Gesamtmoleküls in dieser Phase an Bedeutung gewinnt und dass die Drehbarkeit etwas eingeschränkter ist. Betrachtet man die Kombination des Winkels mit dem Diederwinkel O1-C1-C2-C3 so fällt im Gegensatz zur  $P_{\beta'}$  Phase auf, dass die Kombinationen gauche<sup>-</sup>-



## 7 Konformation der Moleküle

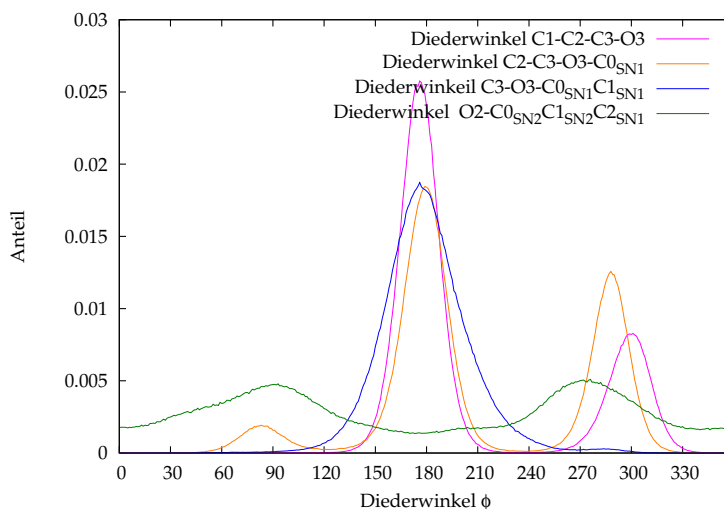


Abbildung 7.21: Konformation der Glyceringruppe für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

trans und trans-gauche an Bedeutung gewinnen, wohingegen die Kombinationen trans-trans geringer wird. Die Kombination gauche<sup>-</sup>trans ist aus sterischer Sicht besonders günstig, da dort die Kopfgruppe genau zwischen den beiden Alkylketten liegt, also den Platzbedarf des Gesamtmoleküls verringert.

Der Diederwinkel C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> zeigt drei Maxima. Jeweils eines in den gauche-Bereichen und eins im trans-Bereich. Die beiden gauche-Maxima sind stark asymmetrisch, wobei das gauche<sup>+</sup>-Maximum bevorzugt auftritt. Bei dem Vergleich mit der P<sub>β'</sub> Phase ist zu erkennen, dass der trans-Bereich, sowohl was die Höhe der Maxima betrifft als auch den Anteil, zunimmt. Während sich die Höhe beider gauche-Maxima verringert, ist bei den Anteilen nur eine Verringerung des gauche<sup>+</sup>-Bereiches zu erkennen. Das heißt der Anteil an gauche<sup>-</sup>-Konformationen ist von dem Phasenwechsel unbeeinflusst. Wird dieser Winkel nun in Kombination mit dem vorangegangenen Diederwinkel betrachtet, ergibt der Vergleich mit der P<sub>β'</sub> Phase, einen Abfall der trans-trans-Kombination und einen Anstieg der Kombinationen trans-gauche und gauche-gauche. Bei diesen beiden Kombination haben die beiden Carboxylsauerstoffe die Möglichkeit sich in entgegengesetzter Richtung anzuordnen.

Der Diederwinkel C3-O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub> ist in Abbildung 7.21 blau dargestellt. Es sind zwei Maxima zu erkennen, ein stark ausgeprägtes Hauptmaximum und ein sehr kleines relatives Maximum im gauche<sup>+</sup>-Bereich. Dieses kleine Maximum ist in der P<sub>β'</sub> Phase nicht zu erkennen. Diese neue Konformation hängt direkt mit der Konformation des Diederwinkels C2-O2-C0<sub>SN2</sub>-C1<sub>SN2</sub> ab. Die Erhöhung des gauche<sup>-</sup>-Bereichs führt zu dem Auftreten der gauche<sup>+</sup>-Konformation dieses Winkels. Denn dann drehen sich die beiden Carboxylsauerstoffe in entgegengesetzte Richtung, so dass die elektrostatische Abstoßung minimiert wird. Des weiteren

## 7 Konformation der Moleküle

wird auch hier (wie bei den oben untersuchten Verteilungen) das trans-Maximum der Verteilung spitzer und schmaler. Bei der Kombination mit dem Diederwinkel C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> fällt im Vergleich zur P<sub>β'</sub> Phase ein Anstieg der trans-trans Kombination auf, ebenso wie ein Abfall der gauche-gauche Kombination. Diese Änderung wird durch den Anstieg der trans-Konformationen beider Winkel begründet.

Als letztes wird der Diederwinkel O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub>-C2<sub>SN1</sub> untersucht. Hier sind zwei Maxima und eine Schulter zu erkennen. Die Verteilung sinkt wie in der P<sub>β'</sub> Phase zu keinem Zeitpunkt auf Null ab, was die hohe Beweglichkeit dieses Winkels unterstreicht. Die schwach ausgeprägte Asymmetrie bei der Höhe der Maxima hat sich bei diesem Diederwinkel im Vergleich zur P<sub>β'</sub> Phase umgekehrt. Hier tritt die gauche<sup>+</sup>-Konformation etwas häufiger auf als die gauche<sup>-</sup>-Konformation. Betrachtet man aber die Anteile, ist zu erkennen, dass nach wie vor der gauche<sup>-</sup>-Anteil größer ist als der gauche<sup>+</sup>-Anteil.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
P-O1-C1-C2	trans	0,66
P-O1-C1-C2	gauche	0,34
P-O1-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,14
P-O1-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,20
O1-C1-C2-O2	trans	0,23
O1-C1-C2-O2	gauche	0,77
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>+</sup>	0,30
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>-</sup>	0,47
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,83
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,17
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,14
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,03
C1-C2-C3-O3	trans	0,73
C1-C2-C3-O3	gauche	0,27
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>+</sup>	0,27
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>-</sup>	0,00
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,58
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,42
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,35
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,06
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,97
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,03
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,02
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,01

Tabelle 7.15: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der L <sub>$\beta$ i</sub> Phase bei 1800 bar

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	trans	0,14
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	gauche	0,53
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	trans	0,10
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche	0,22
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche'	0,02
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,21
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,02
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,62
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,07
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche'	0,08
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	trans	0,30
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	gauche	0,17
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	trans	0,43
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche	0,10
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche'	0,00
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,40
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,33
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,19
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,06
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,02
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,57
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,01
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,40
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,00
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,01

Tabelle 7.16: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der L <sub>$\beta$ i</sub> Phase bei 1800 bar

## 7.10 Konformation der Glyceringruppe für die $L_{\beta i}$ Phase bei 3000 bar

Jetzt wird die  $L_{\beta i}$  Phase bei einem Druck von 3000 bar untersucht. Auch bei diesem Druck ähneln die Diederwinkelverteilungen den vorangegangenen Verteilungen, so dass bei dieser Untersuchung wieder der Vergleich mit den vorangegangenen Phasen im Vordergrund steht.

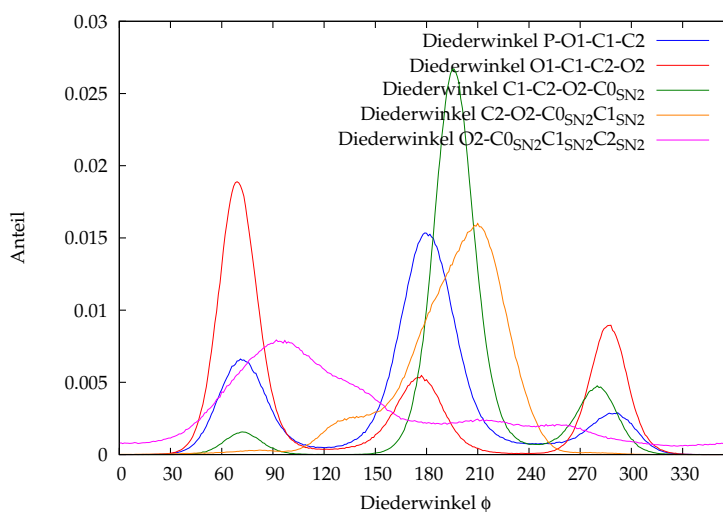


Abbildung 7.22: Konformation der Glyceringruppe für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar

Der erste Diederwinkel der betrachtet werden soll ist der Winkel P-O1-C1-C2. Seine Verteilung ist in Abbildung 7.22 blau dargestellt. Es sind drei Maxima zu erkennen. Jeweils eins in den gauche-Bereichen und eins im trans-Bereich. Das Hauptmaximum im trans-Bereich verliert im Vergleich zu der ersten Simulation der  $L_{\beta i}$  Phase an Höhe, so dass es etwa die selbe Höhe hat wie das Maximum der Verteilung in der  $P_{\beta'}$  Phase. Auch der trans-Anteil, wie in Tabelle 7.17 zu sehen, geht zurück. Hierbei ist der Rückgang nicht so stark wie anhand der Grafik zu vermuten ist. Im Gegensatz dazu nimmt der Anteil der gauche<sup>-</sup>-Konformationen zu und nähert sich damit ebenfalls der Verteilung der  $P_{\beta'}$  Phase an. Das Maximum im gauche<sup>+</sup>-Bereich allerdings nimmt wie schon in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar weiter ab. Dadurch verstärkt sich die Asymmetrie zwischen gauche<sup>+</sup>- und gauche<sup>-</sup>-Anteilen. Es ist zu erkennen, dass in dieser Phase die elektrostatischen Abstoßungen minimiert werden sollen.

Der zweite Diederwinkel, hier in Abbildung 7.22 rot dargestellt, ist der Winkel O1-C1-C2-O2. Auch seine Verteilung zeigt drei Maxima. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Verteilungen nimmt das trans-Maximum ab. Es ist sogar geringer als in der  $P_{\beta'}$  Phase. Des weiteren nimmt der Anteil an gauche<sup>-</sup>-

## 7 Konformation der Moleküle

Konformationen zu. Dies verstärkt die Asymmetrie zwischen der *gauche*<sup>+</sup>- und der *gauche*<sup>-</sup>-Konformation. Die *gauche*<sup>+</sup>-Konformation ist wie in der Diskussion der Simulation der  $P_{\beta'}$  Phase bereits beschrieben die sterisch günstigste Anordnung. Das heißt, der sich abzeichnende Trend aus der vorherigen Simulation der  $L_{\beta_i}$  Phase wird fortgesetzt und verstärkt. Wenn dieser Diederwinkel mit dem Diederwinkel P-O1-C1-C2 kombiniert betrachtet wird, ist eine Verringerung des trans-trans-Anteils zu erkennen und ein Anstieg der *gauche-gauche* und der *gauche-trans*-Anteile. Diese Unterschiede rühren ausschließlich von den geänderten Konformationsanteilen der einzelnen Winkel her.

Als nächstes wird die grün dargestellte Diederwinkelverteilung des Winkels C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub> betrachtet. Wiederum sind drei Maxima zu erkennen. Hierbei ist das trans-Maximum am stärksten ausgeprägt. Im Gegensatz zur ersten Simulation der  $L_{\beta_i}$  Phase ist dieses Maximum höher, der trans-Anteil ist aber geringer. Das heißt das Maximum ist deutlich schmaler. Beide *gauche*-Anteile haben sich gleichmäßig vergrößert, so dass die Asymmetrie zwischen beiden Maxima unverändert ist. Insgesamt sind die phasenabhängigen Änderungen dieses Winkels im Vergleich zu den anderen Winkeln sehr gering. Bei der Kombination des Diederwinkels mit dem vorangegangenen Diederwinkel verringert sich der Anteil an der trans-trans-Kombination. Dies hängt zum einen mit dem sich verringernden Anteil an trans-Konformationen bei dem hier untersuchten Winkel zusammen. So ist ein kleiner Anstieg an *gauche-trans*-Konformationen zu beobachten. Diese hängt mit der in lateraler Ebene vorhandenen Platzersparnis zusammen (siehe Beschreibung des Winkels O1-C1-C2-O2). Des Weiteren ist ein Anstieg der Kombination *gauche-gauche* zu beobachten. Diese Kombination ist in Zusammenhang mit der Konformation der SN1-Kette zu sehen, da das Carboxylsauerstoffatom dieser Kette stets versuchen wird sich in entgegengesetzter Richtung zum Carboxylsauerstoffatom der SN1-Alkylkette anzuordnen.

Der nächste Winkel hier orange dargestellt ist C2-O2-C0-C1. Hier sind nur ein Maximum und eine Schulter zu erkennen. Maximum und besonders die Schulter sind stärker ausgeprägt als in der vorangegangenen Simulation dieser Phase. Diese Schulter erklärt sich bei der Betrachtung der SN1-Alkylkette und tritt immer dann auf, wenn der Diederwinkel C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> eine *gauche*<sup>+</sup>-Konformation einnimmt. Wie wir weiter unten sehen, steigt der Anteil bei dieser Simulation an, so dass sich die ausgeprägtere Schulter erklärt. Die Einteilung in Anteile ist bei dieser Verteilung wenig sinnvoll, da sich das Maximum nicht in trans- oder *gauche*-Konformation befindet.

Die nächste Verteilung ist magenta-Farbe und gehört zu dem Diederwinkel O2-C0<sub>SN2</sub>C1<sub>SN2</sub>C2<sub>SN2</sub>. Sie ist ähnlich wie bei den vorangegangenen Verteilungen breit und fällt zu keiner Zeit auf Null ab. Das relative Maximum im *gauche*<sup>+</sup>-Bereich verschiebt sich zu einem kleineren Winkel nach 257° und hat damit in etwa die gleiche Konformation wie in der  $P_{\beta'}$  Phase. Auch dies steht im direkten Zusammenhang mit der Konformation der SN1-Kette. Da bei der SN1-Kette mehr *gauche*-Konformationen auftreten dreht sich dieser Teil der Alkylkette et-

## 7 Konformation der Moleküle

was mehr unter die Kopfgruppe.

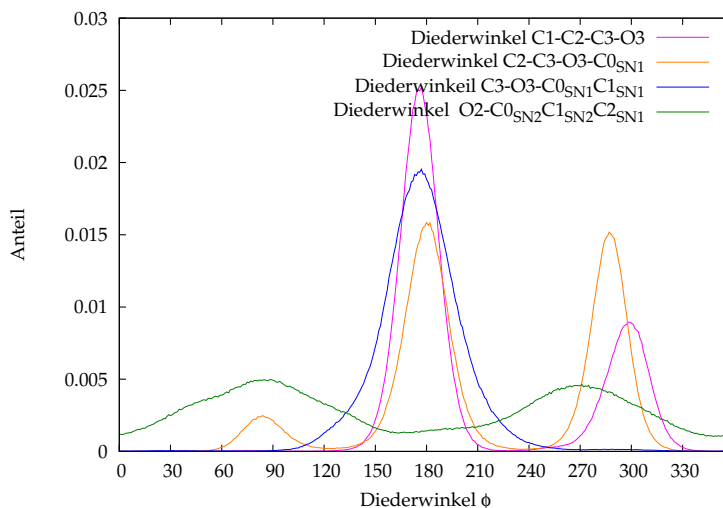


Abbildung 7.23: Konformation der Glyceringruppe für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

Die Diederwinkelverteilung von C1-C2-C3-O3 ist in Abbildung 7.23 magentafarben dargestellt. Es sind zwei Maxima zu erkennen. Eins im trans-Bereich und eins im gauche<sup>+</sup>-Bereich. Im Gegensatz zu der ersten Simulation der  $L_{\beta_i}$  Phase ist hier der trans-Anteil geringer geworden und der gauche-Anteil gestiegen. Elektrostatische Abstoßungen nehmen hier also einen stärkeren Einfluss. Es ist zu bemerken, dass diese Änderungen sehr gering sind und dass es keine generelle Änderung der Konformation gibt. Es sind lediglich Tendenzen. Die Anteile an den Konformationen zeigen das gleiche Bild wie die Maxima.

Der Verteilung des Winkels C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> hier orange dargestellt zeigt drei Maxima, je eins in den gauche-Bereichen und eins im trans-Bereich. Hierbei ist eine starke Asymmetrie zugunsten des gauche<sup>+</sup>-Bereichs zu erkennen. In dieser Simulation geht der trans-Anteil und auch die Höhe des Maximums deutlich zugunsten der gauche-Anteile zurück. Die gauche-Konformationen weisen einen geringeren Platzbedarf des Gesamtmoleküls auf siehe, Abbildungen 7.24, 7.25 und 7.26.

Da sich die Anteile deutlich verändert haben, ist die Änderung an der Asymmetrie nicht mehr so genau ablesbar. Deswegen soll hier ein Asymmetriefaktor bestimmt werden. Es zeigt sich, dass dieser Quotient von der  $P_{\beta'}$  über die  $L_{\beta_i}$  Phasensimulation bei 1800 bar bis zu dieser Simulation immer weiter abnimmt. Ein eindeutiger Trend zur Auflösung der Asymmetrie. Dies liegt an den Wechselwirkungen mit der Konformation der SN2-Alkylkette. Auch dort ist die Asymmetrie geringer geworden. Nun soll die Kombination dieser Konformation mit der des vorangegangenen Winkels betrachtet werden. Es ist ein Abfall der Kombination

## 7 Konformation der Moleküle

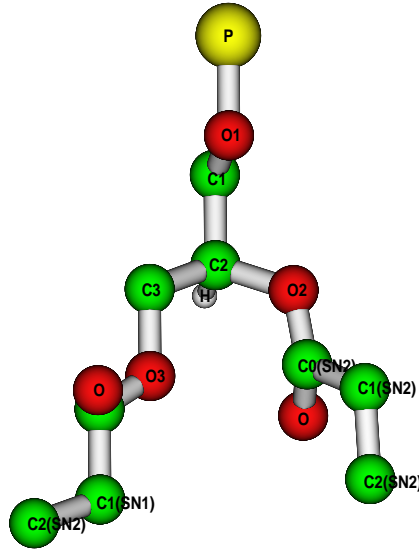


Abbildung 7.24: schematische Darstellung der trans-Konformation von C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub>

trans-trans und ein Anstieg der Kombination trans-gauche zu beobachten. Ursache hierfür ist die geänderte Konformation dieses Winkels. Andere Unterschiede zu den vorherigen Simulationen sind nicht signifikant.

Die Diederwinkelverteilung von C3-O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub> hat eine blau dargestellte Kurve. Sie hat ein großes Maximum in trans-Position. Diese Maximum ist von der Druckänderung nahezu unbeeinflusst und zeigt das gleiche Bild wie in den vorangegangenen Simulationen. Lediglich die Höhe des Maximums hat sich minimal vergrößert und die Breite geringfügig verringert. Dieses Verhalten zeigt sich auch in den anderen Verteilungen.

Nun soll die grün dargestellte Verteilung des Winkels O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub>-C2<sub>SN1</sub> betrachtet werden. Wie in den vorherigen Verteilungen sind hier zwei Maxima zuerkennen das im gauche<sup>+</sup>- und das im gauche<sup>-</sup>-Bereich. Diese Maxima haben beide an Höhe verloren. Die freie Drehbarkeit ist im Gegensatz zu allen anderen Diederwinkeln dieser Phase hier angestiegen. Die Asymmetrie zwischen den beiden Maxima ist bei Betrachtung der Höhe deutlich kleiner geworden und hat sich wieder umkehrt. Die gauche-Anteile sind, wie in Tabelle 7.18 zu sehen, konstant geblieben.

Die Änderung der Höhe hängt also allein von der Form der Maxima ab.



## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
P-O1-C1-C2	trans	0,64
P-O1-C1-C2	gauche	0,36
P-O1-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,12
P-O1-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,24
O1-C1-C2-O2	trans	0,20
O1-C1-C2-O2	gauche	0,80
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>+</sup>	0,25
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>-</sup>	0,55
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,80
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,20
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,15
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,04
C1-C2-C3-O3	trans	0,71
C1-C2-C3-O3	gauche	0,29
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>+</sup>	0,29
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>-</sup>	0,00
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,52
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,48
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,41
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,07
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,97
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,03
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,01
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,01

Tabelle 7.17: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der L <sub>$\beta$ i</sub> Phase bei 3000 bar

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	trans	0,11
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	gauche	0,53
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	trans	0,09
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche	0,24
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche'	0,02
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,17
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,03
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,63
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,06
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche'	0,10
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	trans	0,33
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	gauche	0,22
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	trans	0,39
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche	0,06
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche'	0,01
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,32
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,39
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,20
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,06
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,03
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,50
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,02
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,47
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,00
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,01

Tabelle 7.18: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der L <sub>$\beta$ i</sub> Phase bei 3000 bar

7 Konformation der Moleküle

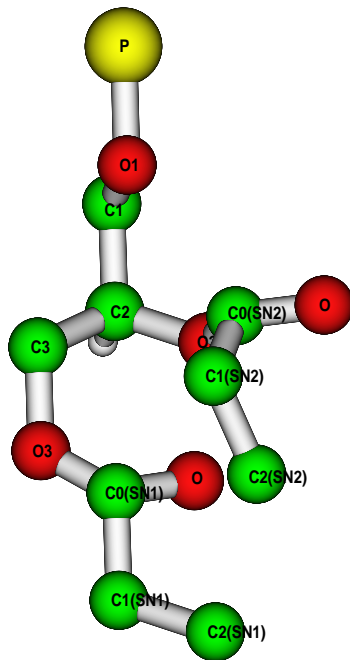


Abbildung 7.25: schematische Darstellung der  $\text{gauche}^-$ -Konformation von C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub>

## 7 Konformation der Moleküle

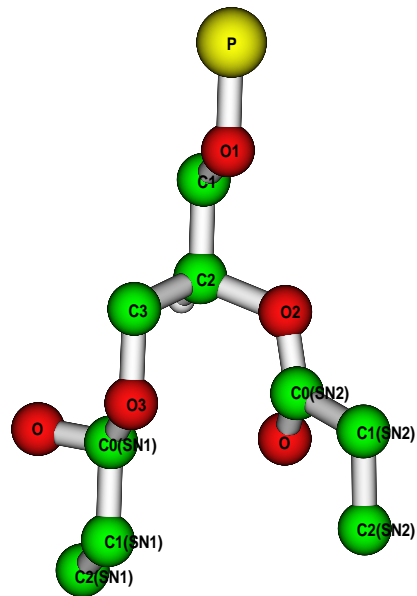


Abbildung 7.26: schematische Darstellung der  $\text{gauche}^+$ -Konformation von C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub>

## 7.11 Konformation der Glyceringruppe für die Gel III Phase

Auch bei dieser Simulation ähnelt der Kurvenverlauf der Verteilungen stark den vorherigen. Ausnahmen bilden nur die Diederwinkel  $O2-C0_{SN2}C1_{SN2}C2_{SN1}$  und  $O3-C0_{SN1}-C1_{SN1}-C2_{SN1}$ . Wie bei den kleineren Drücken auch wird deswegen hier schwerpunktmäßig der Unterschied zu den anderen Simulationen betrachtet.

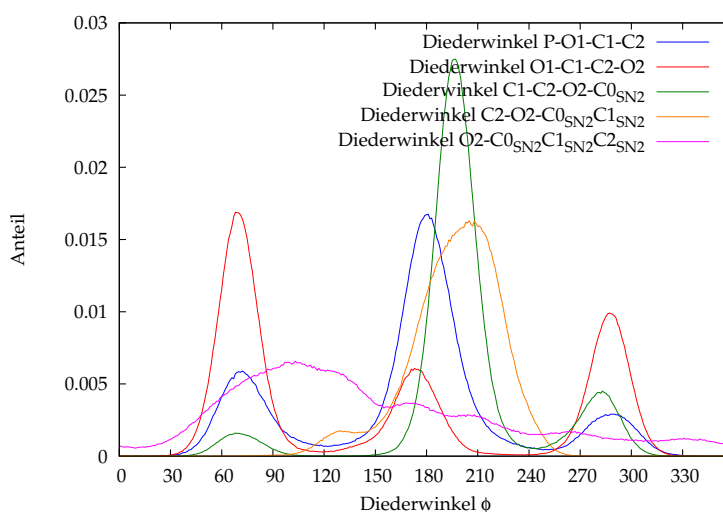


Abbildung 7.27: Konformation der Glyceringruppe für die Gel III Phase

Der erste Diederwinkel der untersucht wird ist P-O1-C1-C2. Die in Abbildung 7.27 blau dargestellte Kurve zeigt drei Maxima. Das Hauptmaximum liegt in trans-Stellung, die beiden anderen Maxima in den beiden gauche-Bereichen, wobei das Maximum im gauche<sup>+</sup>-Bereich die kleinere Wahrscheinlichkeit aufweist. Im Gegensatz zu dem Anstieg der Asymmetrie zwischen den gauche-Maxima in den beiden  $L_{\beta i}$  Phasensimulationen nimmt sie hier in der Gel III Phase ab. Des Weiteren ist ein leichter Anstieg des trans-Anteils zu erkennen. Ein vergleichbarer Anstieg des trans-Anteils zeigt sich auch bei dem Phasenübergang von  $P_{\beta'}$  nach  $L_{\beta i}$ . Im Gegensatz dazu hat mit steigendem Druck innerhalb der  $L_{\beta i}$  Phase der trans-Anteil abgenommen.

Als nächstes wird der Diederwinkel O1-C1-C2-O2 betrachtet. Seine Verteilung ist rot dargestellt und hat drei Maxima. Das absolute Maximum liegt im gauche<sup>-</sup>-Bereich, das kleinste im trans-Bereich. Nachdem die Asymmetrie von der  $P_{\beta'}$  Phase über die beiden Simulationen der  $L_{\beta i}$  Phase kontinuierlich zugenommen hat, sinkt die Asymmetrie nun stark (um 20%) ab. Diese Prozentangabe bezieht sich auf den Asymmetriefaktor und gibt den Unterschied zwischen dem Asymmetriefaktor der Gel III Phase und der Hochdrucksimulation der  $L_{\beta i}$  Phase an.

## 7 Konformation der Moleküle

Werden nun nicht die Größe der Wahrscheinlichkeit, sondern die Anteile betrachtet, verringert sich dieser Abfall des Asymmetrieparameters etwas. Der eindeutige Trend ist aber auch hier zu erkennen. Erklärungen zu den Vorzügen und Nachteilen der einzelnen Konformationen wurden in den vorangegangenen Simulationen ausreichend gegeben.

Wird die Kombination diese Winkels mit dem vorangegangenen betrachtet, so ist zu erkennen, dass die Kombination *gauche-gauche* abnimmt und im gleichen Maße die Kombinationen *gauche-gauche'* und *trans-gauche* zunehmen. Diese Zunahme für *trans-gauche* findet ihre Ursache in dem gestiegenen *trans*-Anteil des Winkels P1-O1-C1-C2. Die Zunahme der Kombination *gauche-gauche'* hängt mit dem gestiegenen Anteil an *gauche<sup>+</sup>*-Konformationen dieses Winkels zusammen. Der Diederwinkel C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub> zeigt wieder drei Maxima. Das Hauptmaximum liegt im *trans*-Bereich. Die *trans*-Konformation hat einen Anteil von 81%. Zwischen den beiden *gauche*-Maxima ist eine ausgeprägte Asymmetrie zu erkennen. Im Vergleich zu den vorherigen Phasen hat das *trans*-Maximum zugenommen. Dieses ist das Größte aller Simulationen. Im Gegensatz dazu liegt der Anteil an *trans*-Konformationen im Mittelfeld. Es ist also zu erkennen, dass das Maximum bei diesem Phasenübergang wieder höher und schmaler geworden ist, genau wie bei der Druckerhöhung innerhalb der *L<sub>βi</sub>* Phase und dem Phasenübergang von *P<sub>βi'</sub>* zu *L<sub>βi</sub>*. Die Asymmetrie hingegen hat, was die maximale Wahrscheinlichkeit betrifft, abgenommen. Die Asymmetrie der Anteile ist etwa gleich geblieben. Dies zeigt die Verbreiterung der Maxima. Beide *gauche*-Maxima sind außerdem zu kleineren Winkeln hin verschoben. Diese Verschiebung ergibt sich aus der geänderten Orientierungsverteilung der Winkel O1-C1 und C1-C2.

Vergleicht man nun die Konformationen mit denen des Winkels O1-C1-C2-O2, so findet sich eine Zunahme der Kombination *trans-trans*. Diese Zunahme liegt an der Zunahme der *trans*-Konformationen. Ansonsten verändert sich das Verhältnis der verschiedenen Kombinationen im Vergleich zu den vorangegangenen Simulationen nicht nennenswert.

Der Diederwinkel C2-O2-C0<sub>SN2</sub>C1<sub>SN2</sub> zeigt in seiner Verteilung ein Plateau und ein ausgeprägtes breites Maximum bei einem Winkel von 205°. Damit hat sich das Maximum um etwa 5° zu einem kleineren Winkel hin verschoben. Auch diese Verschiebung findet ihre Ursache in der geänderten Orientierung der Winkel. Die Höhe des Maximums bleibt konstant, der Anteil hingegen nimmt zu. Diese Zunahme liegt an der Verschiebung der Winkel, da das Maximum sehr breit ist und bis in den *gauche<sup>+</sup>*-Bereich hineinragt. Das heißt der Winkel ist von dem Phasenübergang nur mittelbar durch die Änderung der Orientierung der Winkel betroffen. Eine Konformationsänderung findet nicht statt.

Der Diederwinkel O2-C0<sub>SN2</sub>C1<sub>SN2</sub>C2<sub>SN1</sub> hier in magenta weißt die größten Unterschiede zu den vorangegangenen Simulationen auf. Im Gegensatz zu den vorherigen Kurven ist hier das Hauptmaximum im *gauche<sup>-</sup>*-Bereich deutlich niedriger. Dafür treten einige weitere relative Maxima zwischen dem *gauche<sup>+</sup>*- und dem *gauche<sup>-</sup>*-Bereich auf. Das Maximum im *gauche<sup>+</sup>*-Bereich hingegen ist nahezu

## 7 Konformation der Moleküle

verschwunden. Die vielen kleinen relativen Maxima haben einen gleichmäßigen Abstand zueinander. Dies zeigt, dass eine bevorzugte Konformation dieses Winkels nicht gegeben ist. Eine genauere Untersuchung der Anteile ist aufgrund dieser Verteilung nicht möglich.

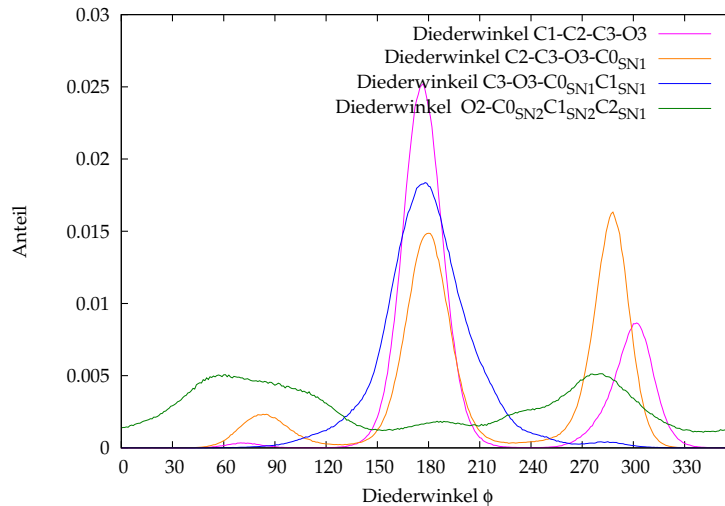


Abbildung 7.28: Konformation der Glyceringruppe für die Gel III Phase

Die Verteilung C1-C2-C3-O3 hat erstmals drei Maxima. Dieses neue Maximum befindet sich im  $\text{gauche}^-$ -Bereich, hat aber nur eine maximale Wahrscheinlichkeit von 0,0003. Im Gegensatz dazu hat das Hauptmaximum im  $\text{trans}$ -Bereich eine Wahrscheinlichkeit von 0,025. Es ist also um nahezu Faktor hundert größer. Das  $\text{trans}$ -Maximum hat in dieser Simulation den größten Anteil verglichen mit den vorherigen Simulationen. Diese Vergrößerung des Anteils geht einher mit der Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit, wenn diese Vergrößerung auch geringer ausfällt als die der Anteile. Damit zeigt sich auch hier ein Trend zur Verringerung des Platzbedarfs. Die beiden Maxima im  $\text{trans}$ - und im  $\text{gauche}^+$ -Bereich sind um etwa  $2^\circ$  zu höheren Winkeln hin verschoben. Diese Verschiebung hängt, wie bei den oben untersuchten Winkeln, mit der Änderung der Orientierungsverteilung zusammen.

Bei dem Vergleich der Winkel mit dem Diederwinkel O1-C1-C2-C3 zeigt sich auch hier die Vergrößerung des  $\text{trans}$ -Bereichs. Die Anteile an den Kombinationen  $\text{trans-trans}$  und  $\text{trans-gauche}$  nehmen zu, während die Kombination  $\text{gauche-trans}$  abnimmt. Ansonsten ist keine Änderung im Vergleich mit der Simulation bei 3000 bar zu beobachten.

Als nächstes wird der Diederwinkel C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> betrachtet. Die Verteilung hat drei Maxima. Zwischen dem  $\text{gauche}^+$ - und dem  $\text{gauche}^-$ -Bereich existiert eine starke Asymmetrie zugunsten des  $\text{gauche}^+$ -Bereichs. Diese Asymmetrie ist bisher

## 7 Konformation der Moleküle

mit Druckerhöhung geringer geworden. In dieser Simulation steigt die Asymmetrie. Der Asymmetrieparameter ist größer als bei allen vorangegangenen. Doch nicht nur der gauche<sup>-</sup>-Anteil ist zurückgegangen, sondern auch der trans-Anteil. Dieser ist sogar soweit gesunken, dass er nun kleiner ist als der gauche<sup>+</sup>-Anteil. Es ist also ein Wechsel der wahrscheinlichsten Konformation aufgetreten. Der Platzbedarf des Gesamtmoleküls ist von größerer Bedeutung als die elektrostatische Abstoßung.

Auch bei der Kombination des Diederwinkels O1-C1-C2-C3 mit diesem Diederwinkel zeigt sich die Änderung. Der gauche-trans-Anteil steigt und der trans-gauche-Anteil sinkt. Weitere Änderungen bei dieser Konformation sind nicht zu beobachten.

Der Diederwinkel C3-O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub> zeigt in seiner Verteilung genau wie der Diederwinkel C1-C2-C3-O3 erstmals ein neues Maximum. Dieses befindet sich im gauche<sup>+</sup>-Bereich und ist mit 281° zu kleineren Winkeln hin verschoben. Die Wahrscheinlichkeit, mit der dieser Winkel auftritt, ist sehr klein, genauer gesagt um Faktor 45 geringer als die Wahrscheinlichkeit einer trans-Konformation. Die Anteile der gauche-Maxima sind durch die Breite des Hauptmaximums in trans-Position überlagert und nicht klar zu erkennen. Diese gauche-Konformation steht in direktem Zusammenhang mit dem Diederwinkel C1-C2-C3-O3. Nur durch diese wird verhindert, dass bei dem Auftreten der gauche<sup>-</sup>-Konformation bei obigem Diederwinkel die Kette anschließend in Latte realer Ebene absteht oder womöglich Richtung Kopfgruppe weist.

Betrachtet man nun die Kombination des Diederwinkels C3-O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub> mit dem vorherigem, so ist ein Abnehmen der trans-trans-Konformation und ein Zunehmen der gauche-trans-Konformation zu erkennen. Dies resultiert aus dem geringeren trans-Anteil des vorherigen Winkels. Das Verhältnis der Winkel zueinander ändert sich hingegen nicht. Auch das zweite Maximum dieses Winkels beeinflusst aufgrund seiner geringen Wahrscheinlichkeit nicht die Anteile im Rahmen der betrachteten Genauigkeit.

Als letztes wird der Diederwinkel O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub>-C2<sub>SN1</sub> betrachtet. Die Verteilung wird flacher und zackeliger. Die Asymmetrie der ist deutlich geringer geworden und hat sich wie auch schon bei der Simulation bei 1800 bar, was die Wahrscheinlichkeiten betrifft, umgekehrt. Ursache hierfür ist aber nicht eine geänderte bevorzugte Konformation, sondern lediglich die Gestalt der Maxima. Das Maximum im gauche<sup>+</sup>-Bereich ist deutlich schmaler. Die Anteile sind nach wie vor etwa identisch. Das heißt dieser Diederwinkel hat bei diesem Druck nahezu keine bevorzugte Konformation. Deswegen ist ein Vergleich einer Kombination mit dem vorangegangenen Winkel nicht besonders sinnvoll.



## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
P-O1-C1-C2	trans	0,66
P-O1-C1-C2	gauche	0,34
P-O1-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,12
P-O1-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,22
O1-C1-C2-O2	trans	0,22
O1-C1-C2-O2	gauche	0,78
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>+</sup>	0,29
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>-</sup>	0,49
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,81
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,19
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,14
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,05
C1-C2-C3-O3	trans	0,74
C1-C2-C3-O3	gauche	0,26
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>+</sup>	0,25
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>-</sup>	0,01
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,49
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,51
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,43
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,08
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,95
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,05
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,03
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,02

Tabelle 7.19: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel III Phase

7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	trans	0,11
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	gauche	0,55
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	trans	0,10
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche	0,20
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche'	0,04
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,21
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,02
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,61
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,07
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche'	0,10
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	trans	0,31
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	gauche	0,18
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	trans	0,43
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche	0,08
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche'	0,00
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,32
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,42
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,17
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,07
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,02
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,47
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,02
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,49
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,01
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,01

Tabelle 7.20: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel III Phase

## 7.12 Konformation der Glyceringruppe für die Gel IV Phase

Wie schon bei den Untersuchungen der Orientierungen ist zwischen der Gel III und der Gel IV Phase ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Bei einigen Diederwinkeln ändert sich sogar die bevorzugte Konformation oder es sind neue Schultern oder relative Maxima zu finden.

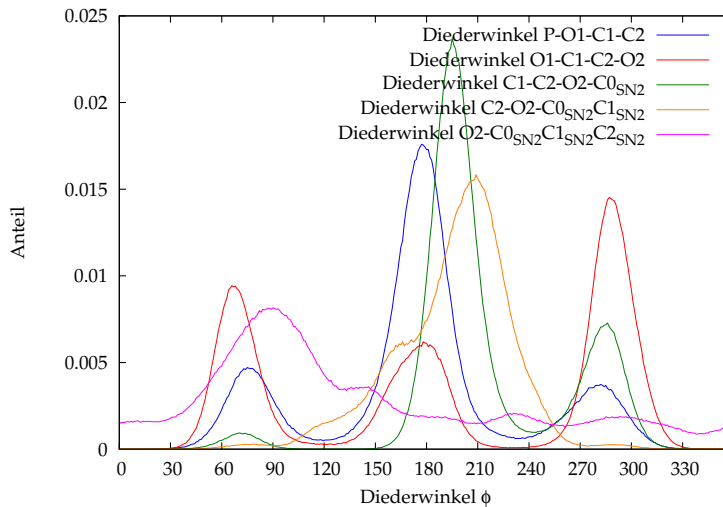


Abbildung 7.29: Konformation der Glyceringruppe für die Gel IV Phase

Der Diederwinkel P-O1-C1-C2 hat in Abbildung 7.29 eine blau dargestellte Verteilung. Es sind wieder drei Maxima zu erkennen. Das Hauptmaximum ist wie bei allen vorangegangenen Verteilung in trans-Stellung zu finden. Die Höhe dieses Maximums ist gestiegen, ebenso wie der Anteil an trans-Konformationen. Bei der Betrachtung der gauche-Bereiche, fällt eine sehr starke Abnahme der Asymmetrie auf. Diese hängt eng mit der Konformation des nachfolgenden Diederwinkels zusammen. Für die Verschiebung der Maxima für den gauche<sup>-</sup>-Bereich zu kleineren und für den trans- und den gauche<sup>+</sup>-Bereich zu höheren Winkeln hin ist wieder die Orientierung der Bindungen verantwortlich, die sich in dieser Phase deutlich geändert hat.

Die rot dargestellte Diederwinkelverteilung zeigt drei Maxima. Das Maximum im trans-Bereich hat eine nicht-symmetrische Form und ist rechtsseitig steiler. Des Weiteren ist ein großer Anstieg der maximalen Wahrscheinlichkeit gleichsam mit den Anteilen zu erkennen. Die beiden gauche-Maxima sind in dieser Verteilung besonders auffällig, da sie die Asymmetrie umgekehrt haben. Das Hauptmaximum ist nun das Maximum im gauche<sup>+</sup>-Bereich und nicht wie in den vorangegangenen Simulationen im gauche<sup>-</sup>-Bereich. Die Größe der Asymmetrie ist allerdings ge-

## 7 Konformation der Moleküle

sunken. Um bei dieser umgekehrten Asymmetrie noch einen geringen Platzbedarf erreichen zu können, müssen sich auch die umliegenden Diederwinkel anpassen. Diese Anpassung ist in der blau dargestellten Verteilung durch eine Verringerung der Asymmetrie gegeben.

Dies wird deutlich, wenn die Kombination der beiden Diederwinkel betrachtet wird. Es ist eine Zunahme der Kombination trans-trans einhergehend mit einer Abnahme der Kombination gauche-trans zu beobachten, deren Ursache sich in den größeren trans-Anteilen der beiden Diederwinkel findet. Auffälliger ist bei den Kombinationen der starke Anstieg von gauche-gauche' und die Abnahme an gauche-gauche-Kombinationen. Bei dieser Kombination dreht sich die Kopfgruppe von den Alkylgruppen weg (vergleiche Abbildungen 7.11, 7.12 und 7.13). Dieser Anstieg hängt mit den Konformationsänderung der nachfolgenden Winkel zusammen. Einer der möglichen Gründe wäre ein sehr großer Platzbedarf der Alkylketten, der den der Glyceringruppe deutlich übertrifft, ein anderer zwischenmolekulare Wechselwirkungen beispielsweise durch eine gestaffelte Anordnung, eine Abwinklung beider Ketten die zu einem Neigungswinkel der Moleküle entlang der Membrannormalen führt oder einer anderen Kristallform. Diese zwischenmolekularen Wechselwirkungen werden in dem Abschnitt über Paarverteilungsfunktionen näher behandelt.

Die Verteilung des Diederwinkels  $C1-C2-O2-C0_{SN2}$  hat sich im Gegensatz zu den beiden vorherigen Winkeln in der Gestalt nicht sehr geändert. Es hat keine Verschiebung stattgefunden, es sind keine zusätzlichen Maxima aufgetreten und auch die Rangfolge der Maxima ist unverändert. Die Höhe des Hauptmaximums in trans-Position ist allerdings deutlich gesunken ebenso wie der Anteil an gauche<sup>-</sup>-Konformationen. Der Anteil an gauche<sup>+</sup> hingegen hat deutlich zugenommen. Daraus folgt eine Zunahme der Asymmetrie. Diese gauche-Konformationen bedingen sich, wie schon bei den Simulationen kleinerer Drücke gesehen, durch die Konformationen der SN1-Alkylkette. Bei der Untersuchung der Kombination dieses Winkels mit dem vorangegangenen fallen wieder deutliche Änderungen auf. Die Kombination gauche-trans hat massiv abgenommen. Dafür steigt die Kombination trans-trans an. Dies erklärt sich ebenfalls durch die erhöhten trans-Anteile beider Diederwinkel. Des weiteren ist ein Anstieg der gauche-gauche-Kombination auf etwa doppelte Größe festzustellen. Bei dieser Konformation stehen Kopfgruppe und SN2-Alkylkette in keinem sterisch sehr günstigem Verhältnis zueinander. Lediglich ein Eindrehen der SN1-Alkylkette kann einen enorm gestiegenen Platzbedarf verhindern.

Bei dem Diederwinkel  $C2-O2-C0_{SN2}C1_{SN2}$  sind neben dem Hauptmaximum bei  $209^\circ$  zwei Schultern zu beobachten eine bei einem Winkel von  $112^\circ$  und eine bei einem Winkel von  $165^\circ$ . Das heißt die vormals einzige breite Schulter hat sich in zwei aufgespalten. Das Hauptmaximum ist minimal gesunken, was durch das Auftreten der zweiten Schulter und der damit verbundenen Verbreiterung der Funktionen bedingt ist. Da auch in dieser Simulation keine sinnvolle Einteilung in gauche- und trans-Anteile gemacht werden kann, wird auch hier kein Vergleich

## 7 Konformation der Moleküle

der Anteile und dementsprechend kein Vergleich der Kombinationen gemacht. Die Diederwinkelverteilung von  $O2-C0_{SN2}C1_{SN2}C2_{SN1}$  zeigt ein ähnliches Bild wie in der Simulation der Gel III Phase. Es sind viele relative Maxima zu erkennen. Zu keinem Zeitpunkt fällt die Wahrscheinlichkeit auf Null ab und das Hauptmaximum liegt im  $gauche^-$ -Bereich. Im Gegensatz zur Gel III Phase ist allerdings das Maximum zu kleineren Winkeln hin verschoben und nicht mehr ganz so breit. Die Höhe des Maximums hat sich fast nicht verändert. Die Struktur hat sich mit Bildung neuer Maxima weiter aufgelöst.

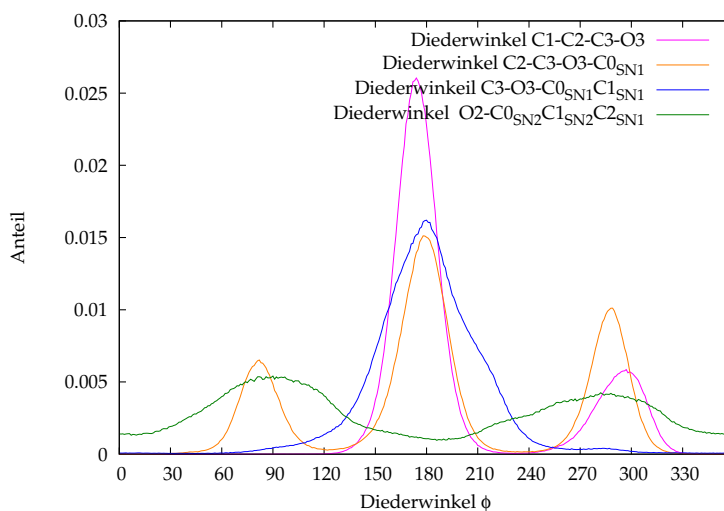


Abbildung 7.30: Konformation der Glyceringruppe für die Gel IV Phase

Für den Diederwinkel  $C1-C2-C3-O3$  wird eine Verteilung mit zwei Maxima erhalten das Hauptmaximum im  $trans$ -Bereich und das relative Maximum im  $gauche^+$ -Bereich. Das Maximum im  $gauche^-$ -Bereich, welches erstmals in der Gel III Phase zu finden ist, ist in dieser Phase nicht vorhanden. Das Maximum und auch der Anteil in  $trans$ -Stellung haben zugenommen, die im  $gauche^+$ -Bereich sind stark gesunken. Durch den erhöhten  $gauche^-$ -Anteil des Winkels  $O1-C1-C2-O2$  hat die  $SN1$ -Alkylkette nun die Möglichkeit vermehrt in  $trans$ -Stellung aufzutreten. Dadurch wird der erhöhte Platzbedarf durch die ungünstigere  $gauche$ -Konformation des Diederwinkels  $O1-C1-C2-O2$  ausgeglichen. Nun werden die bevorzugten Konformationen dieses Diederwinkels mit denen des Diederwinkels  $O1-C1-C2-C3$  kombiniert. Es ist eine deutliche Abnahme der  $trans-trans$ -Kombination zu erkennen und eine Zunahme der Kombination  $gauche-trans$ . Diese Erhöhung ist durch den gestiegenen  $trans$ -Anteil dieses Winkels zu erklären. Des weiteren ist eine vergleichsweise leichte Zunahme der Kombinationen  $gauche-gauche$  und der Kombination  $gauche-gauche'$  zu erkennen. Die Zunahme der Kombinationen ist durch einen Anstieg des Anteils an  $gauche^+$ -Konformationen bei

## 7 Konformation der Moleküle

dem Winkel O1-C1-C2-C3 (siehe oben) entstanden. Bei letzterer Kombination steht allerdings die Kopfgruppe über dem Wasserstoffatom von C2, bei ersterer dicht zwischen beiden Alkylketten. Somit ist die letzte Kombination ungünstiger.

Der Diederwinkel C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> zeigt drei Maxima, je eins in den gauche-Bereichen und eins im trans-Bereich. Wie bei den Simulationen der P<sub>β'</sub> und der L<sub>β<sub>i</sub></sub> Phase liegt auch hier die wahrscheinlichste Konformation im trans-Bereich und steht damit konträr zu dem Verlauf der Gel III Phase. Größter Unterschied zu den bisherigen Phasen ist aber der starke Rückgang der Asymmetrie. Lag der Asymmetrieparameter bei den anderen Simulation zwischen 6 und 7, so liegt er nun nur noch bei 1,6. Diese Auflösung der Asymmetrie hängt eng mit der Konformation innerhalb des Bereichs der SN2-Kette zusammen. Bei dem Winkel C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub> findet eine starke Zunahme des gauche<sup>+</sup>-Anteils statt. Bei diesem Winkel hier erfolgt eine Zunahme des gauche<sup>-</sup>-Anteils und eine Abnahme des gauche<sup>+</sup>-Anteils. Bei diesen Konformationen zeigen beide Alkylketten in die selbe laterale Richtung, so dass der Abstand zwischen dem O3- und dem Carboxylsauerstoff verringert wird. Dies zeigt, dass der Platzbedarf wie oben vermutet innerhalb dieser Gruppe nicht ansteigt, sondern trotz der elektrostatischen Abstoßung abgesenkt wird. Diese Absenkung zeigt sich ja auch bei der Betrachtung der Gruppenverteilung, die für die Gel IV Phase deutlich schmaler ist als in den anderen Phasen.

Betrachtet man nun noch die Kombination des Winkels mit dem vorangegangenen, so ist ein Anstieg des Winkels gauche-gauche' zu erkennen. Die Kombination gauche-gauche würde dazu führen, dass der O1-Sauerstoff direkt über dem O3-Sauerstoff und dem Carboxylsauerstoff der SN2-Kette liegt. Bei den Konformationen des hier untersuchten Winkels kann nur eine Kombination gauche-gauche' oder gauche-trans infrage kommen, da die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem O1-Sauerstoff und den beiden anderen so minimiert werden.

Der Diederwinkel C3-O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub> zeigt ein Maximum im trans-Bereich. Diese Maximum liegt exakt bei 180° und weißt im Gegensatz zu den vorangegangenen Simulationen eine Schulter bei einem Winkel von 217° auf. Bei dieser Konformation dreht sich der Carboxylsauerstoff leicht nach außen. Diese Konformation steht in Zusammenhang mit dem Winkel C2-O2-C0<sub>SN2</sub>-C1<sub>SN2</sub>. Bei diesem Winkel wird eine weitere Schulter im gauche<sup>-</sup>-Bereich beobachtet so dass sich dort der sich der Carboxylsauerstoff in das Molekül hinein gedreht. Die Schulter hier bei dem Winkel C3-O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub> tritt also aufgrund elektrostatischer Abstoßung zwischen beiden Carboxylsauerstoffen auf. Warum es überhaupt zu dieser zweiten Konformation kommt, kann nur durch eine Untersuchung der Nachbarmoleküle und der intramolekularen Wechselwirkungen herausgefunden werden. Das Hauptmaximum ist aufgrund seiner Schulter etwas weniger hoch als bei den vorangegangenen Simulationen. Weitere Unterschiede sind nicht zu erkennen.

Werden die Diederwinkelkonformationen von C3-O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub> und C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> miteinander kombiniert, erkennt man eine leichte Abnahme der Kon-

## 7 Konformation der Moleküle

formationskombination gauche-trans und eine entsprechende Zunahme der Kombinationen trans-trans und trans-gauche. Diese erklärt sich durch den geringfügig gestiegenen trans-Anteil des Winkels C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub>.

Als letzter Diederwinkel dieser Simulation wird O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub>-C2<sub>SN1</sub> betrachtet. Dieser Winkel hat wie in den vorangegangenen Simulationen auch zwei kleine Maxima jeweils im gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup>-Bereich. Wiederum sinkt die Wahrscheinlichkeit zu keinem Zeitpunkt auf Null ab. Die Asymmetrie zwischen der Höhe der beiden Maxima hat sich deutlich erhöht, doch die Anteile sind nahezu unverändert. Es ist deutlich zuerkennen, dass das weniger hohe gauche<sup>+</sup>-Maximum deutlich breiter ist. Auch hier wird aufgrund der flachen und verschmierten Form auf einen Konformationsvergleich verzichtet.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
P-O1-C1-C2	trans	0,67
P-O1-C1-C2	gauche	0,33
P-O1-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,16
P-O1-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,17
O1-C1-C2-O2	trans	0,26
O1-C1-C2-O2	gauche	0,74
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>+</sup>	0,45
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>-</sup>	0,29
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,73
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,27
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,25
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,02
C1-C2-C3-O3	trans	0,79
C1-C2-C3-O3	gauche	0,21
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>+</sup>	0,21
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>-</sup>	0,00
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,52
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,48
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,29
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,19
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,94
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,06
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,03
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,03

Tabelle 7.21: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel IV Phase



## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	trans	0,15
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	gauche	0,53
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	trans	0,11
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche	0,13
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche'	0,08
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,24
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,02
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,49
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,16
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche'	0,09
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	trans	0,18
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	gauche	0,11
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	trans	0,60
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche	0,10
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche'	0,01
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,42
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,36
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,10
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,07
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,05
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,48
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,04
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,45
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,02
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,01

Tabelle 7.22: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel IV Phase

## 7.13 Konformation der Glyceringruppe für die Gel V Phase

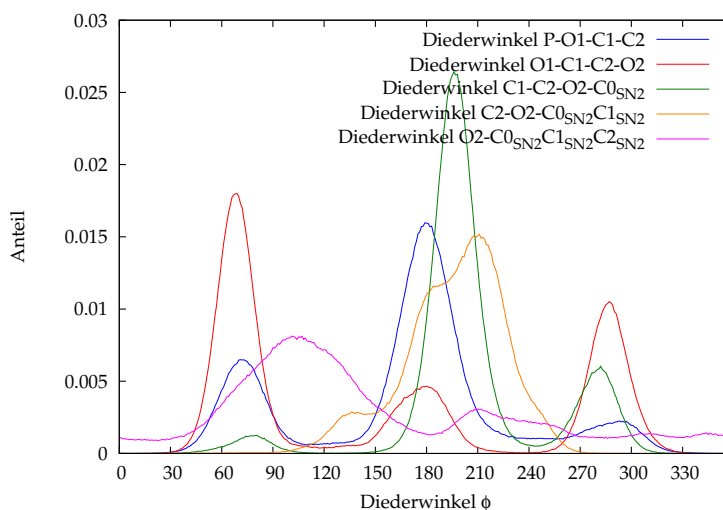


Abbildung 7.31: Konformation der Glyceringruppe für die Gel V Phase

Bei dem ersten zu untersuchenden Winkel handelt es sich um P-O1-C1-C2. Dieser ist in Abbildung 7.31 blau dargestellt und besitzt drei Maxima. Auch hier ist das trans-Maximum das absolute, hat aber im Vergleich zur Gel III und Gel IV Phase an Höhe verloren. Auch bei den Anteilen ist dieser Verlust zu erkennen. Damit hat diese Konformation etwa dieselbe Wahrscheinlichkeit wie bei der Simulation der  $L_{\beta_i}$  bei 3000 bar oder der Simulation der  $P_{\beta'}$  Phase. Die Asymmetrie der beiden gauche-Maxima ist in dieser Simulation sehr stark angestiegen. Der Höhenunterschied ist deutlich größer als bei allen anderen Simulationen. Die Anteile hingegen zeigen ein ähnliches Bild wie die Simulationen bei kleineren Drücken.

Bei dem nächsten betrachteten Winkel handelt es sich um O1-C1-C2-O2. Es sind drei Maxima zu erkennen. Das absolute Maximum befindet sich im gauche-Bereich. Das kleinste Maximum ist das in trans-Position. Die Höhe des trans-Maximums ist deutlich geringer als bei allen anderen Simulationen. Auch der Anteil ist am geringsten, wenn der Unterschied zu den anderen Simulationen besonders zu der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar nicht so groß ist (hier erst jenseits der angegebenen Genauigkeit) wie die Höhe des trans-Maximums erwarten lässt. Des Weiteren hat dieses Maximum eine unsymmetrische Gestalt und ist breiter als in den anderen Simulationen. Dies zeigt, dass diese Konformation nicht sehr stabil ist, und dass das Molekül in diesem Winkelbereich in seiner freien Drehbarkeit nicht so stark eingeschränkt ist, wie in den gauche-Bereichen, die klar abgegrenzte hohe Maxima besitzen. Die Asymmetrie zwischen den gauche-Maxima hat in den

## 7 Konformation der Moleküle

vorherigen Simulationen kontinuierlich abgenommen. In dieser Simulation steigt sie erstmals wieder an und ist etwa so groß wie bei der Simulation der Gel III Phase.

Eine Kombination mit dem Winkel P-O1-C1-C2 zeigt eine Abnahme der Kombination trans-trans und einen Zunamen der Kombination trans-gauche, sowie eine Zunahme der Kombination gauche-gauche. Es ist also ein genau entgegengesetzter Trend zur Simulation der Gel IV Phase zu beobachten. Erklärungen für diese Trendänderung werden die weiteren Konformationen der Diederwinkel innerhalb der Glyceringruppe liefern, aber auch die zwischenmolekularen Wechselwirkungen.

Der nächste Diederwinkel ist der Winkel C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub> und ist hier grün dargestellt. Die Verteilung hat drei Maxima, wobei das trans-Maximum das absolute ist. Im Gegensatz zur Gel IV Phase steigt der trans-Anteil an, ist aber immer noch geringer als bei allen anderen Simulationen. Das Maximum selbst hingegen ist etwa so hoch wie bei der Verteilung der L <sub>$\beta$ i</sub> Phase bei 3000 bar, liegt also im durchschnittlichen Bereich. Das heißt dieses Maximum ist schmaler geworden als bei den vorangegangenen Phasen. Dadurch kommen konformative Schwankungen im trans-Bereich nicht mehr so häufig vor. Die beiden gauche-Maxima sind nach wie vor stark asymmetrisch. Die Höhe des größeren gauche<sup>+</sup>-Maximums ist etwas kleiner als bei der Verteilung der Gel IV Phase, aber höher als alle anderen. Die Anteile hingegen sind etwa so groß wie bei der L <sub>$\beta$ i</sub> Phase bei 3000 bar. Das heißt auch dieses Maximum ist schmaler und bietet somit weniger Möglichkeiten für konformative Schwankungen. Auch das relative Minimum zwischen trans und gauche<sup>+</sup> ist geringer geworden. Das ist ein weiteres Indiz dafür, das Konformationswechsel und freie Drehbarkeit in dieser Phase für diese Diederwinkel besonders stark eingeschränkt sind.

Werden nun die beiden Diederwinkel O1-C1-C2-O2 und C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub> miteinander kombiniert, so ist eine Zunahme der Kombination trans-trans und eine Abnahme der Kombination trans-gauche im Vergleich zur Gel IV Phase zu beobachten. Im Vergleich zu allen anderen Phasen hingegen ist der Anteil an trans-trans-Kombinationen noch immer kleiner. Die Änderung bei dieser Kombination ergibt sich aus der Änderung der Konformationsanteile der einzelnen Winkel. Es hat sich also keine neue oder andere bevorzugte Kombination ergeben.

Die nächste untersuchte Verteilung ist die des Diederwinkels C2-O2-C0<sub>SN2</sub>C1<sub>SN2</sub>. Hier ist ein Maximum mit zwei Schultern zu erkennen. Im Gegensatz zur Gel IV Phase sind die beiden Schultern um etwa 10° zu höheren Winkeln hin verschoben und liegen jetzt bei Winkeln von 136° und 187°. Das Maximum hingegen ist nach wie vor bei einem Winkel von 208° zu sehen und somit nicht verschoben. Besonders die Schulter bei 136° ist nun noch stärker ausgeprägt als in der Gel IV Phase. Auch hier ist eine Einteilung in trans- und gauche-Anteile aufgrund des sp<sup>2</sup>-hybridisierten C0<sub>SN2</sub> Atoms nicht sinnvoll.

Der Diederwinkel O2-C0<sub>SN2</sub>C1<sub>SN2</sub>C2<sub>SN1</sub> hat hier eine violette Verteilung. Wie in den beiden vorangegangenen Simulationen sind in dieser sehr viele Maxima zu

## 7 Konformation der Moleküle

erkennen. Zu keinem Zeitpunkt sinkt die Simulation auf Null ab. Das absolute Maximum liegt wie bisher im  $\text{gauche}^-$ -Bereich ist aber im Vergleich zu allen vorangegangenen Simulationen um etwa  $10^\circ$  zu höheren Winkel hin verschoben und liegt jetzt bei  $107^\circ$ . Diese Verschiebung bedingt sich durch die geänderte Lage des absoluten Maximums bei der Orientierungsverteilung der Bindung C2-O. Weitere Unterschiede zu den vorangegangenen Verteilungen sind nicht zu erkennen.

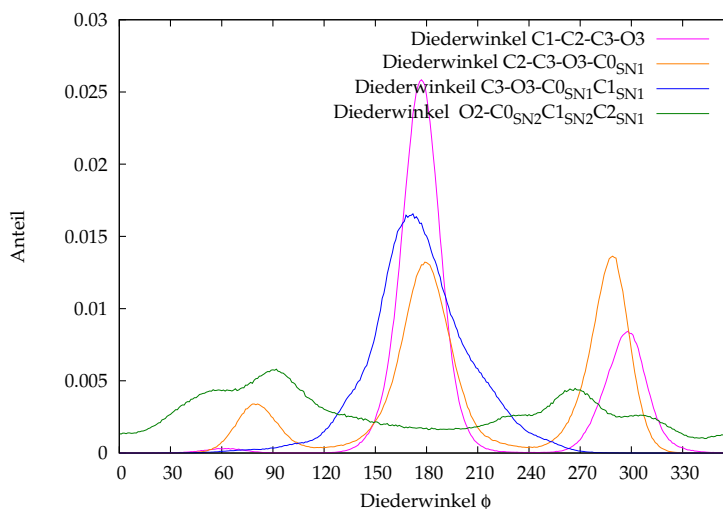


Abbildung 7.32: Konformation der Glyceringruppe für die Gel V Phase

Als erste Verteilung in Abbildung 7.32 ist die des Diederwinkels C1-C2-C3-O3 in magenta dargestellt. Diese zeigt zwei Maxima, nämlich das Hauptmaximum im  $\text{trans}$ -Bereich und das relative Maximum im  $\text{gauche}^+$ -Bereich. Das Hauptmaximum ist etwas kleiner als bei der Simulation der Gel IV Phase aber immer noch größer als bei allen anderen Simulationen. Bei der Betrachtung der Anteile wird dieses Verhalten nicht so deutlich, da hier der  $\text{trans}$ -Anteil etwa so groß ist wie der der Gel III Phase. Es ist also auch dieses Maximum schmaler geworden, das heißt auch hier sind Konformationsänderungen stärker eingeschränkt. Gleiches gilt für das Maximum im  $\text{gauche}^+$ -Bereich.

Kombiniert man diesen Diederwinkel mit dem Winkel O1-C1-C2-C3 so erkennt man, dass die Anteile an  $\text{trans-trans}$  geringer sind als bei den anderen Simulationen mit Ausnahme der Simulation der Gel IV Phase. Im Gegenzug dazu ist ein Anstieg der Kombination  $\text{gauche-trans}$  zu beobachten. Bei dieser Kombination  $\text{gauche-trans}$  dreht sich die Kopfgruppe wie oben beschrieben platzsparend zwischen die beiden Ketten.

Die Verteilung des Winkels C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> zeigt drei Maxima. Das Maximum im  $\text{gauche}^+$ -Bereich ist minimal höher als das im  $\text{trans}$ -Bereich. Von der Form der Verteilung her gleicht diese Verteilung der L <sub>$\beta$ i</sub> Phase bei 3000 bar. Bei der

## 7 Konformation der Moleküle

Betrachtung der Anteile ist diese gleiche Verteilung nicht ganz so deutlich zu erkennen, da das Maximum in trans-Stellung breiter ist. Dieses Verhalten ist aber bei allen Simulationen zu erkennen. Die Asymmetrie zwischen  $\text{gauche}^+$  und  $\text{gauche}^-$  hat sich im Vergleich zu der Gel IV Phase vergrößert, im Vergleich zu allen anderen Simulationen jedoch verringert. Vergleicht man nun den größeren Anteil an  $\text{gauche}^-$ -Konformationen mit den bevorzugten Konformationen der SN2-Kette, so ist zu erkennen, dass es zu einer Vergrößerung des Gesamtplatzbedarf kommt, da sich besonders die SN1-Kette von der lateralen Molekülmitte abspreizt, während die SN2-Kette in ihrer Position verbleibt (siehe Abbildung 7.33).

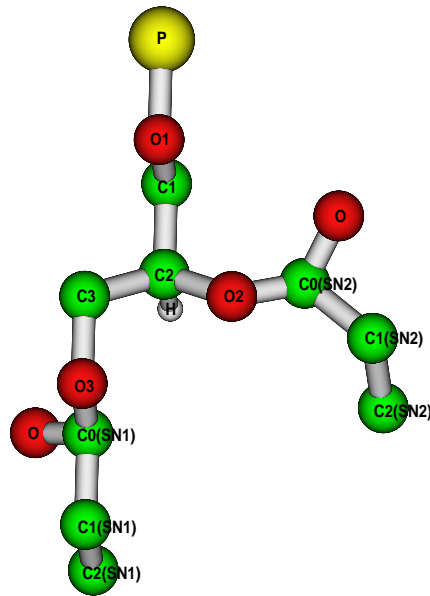


Abbildung 7.33: Platzbedarf der Alkylketten

Dieser vergrößerte Gesamtplatzbedarf ist auch bei der Untersuchung der Gruppenverteilung zu erkennen (Vergleiche dazu mit Kapitel 5). Kombiniert man nun den Winkel mit dem vorangegangenen, so ist eine Abnahme der Kombination trans-trans und eine Zunahme der Kombination trans-gauche zu erkennen. Diese Änderung bei diesen Kombinationen ist allerdings durch die geänderten Anteile der einzelnen Konformationen bedingt. Die hier auftretenden Kombinationen entsprechen weitestgehend denen der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar. Der nächste untersuchte Diederwinkel ist  $C3-O3-C0_{SN1}-C1_{SN1}$  hat eine blau dargestellte Verteilung. Die dargestellte Verteilung hat ein Maximum im trans-Bereich.

## 7 Konformation der Moleküle

Dieses Maximum hat eine asymmetrische Form und ist nicht besonders glatt. Die Verteilung wird breiter und flacher. Dies zeigt das die Strukturstärke dieses Diederwinkels im Gegensatz zu den anderen deutlich abnimmt.

Als letzter Diederwinkel in dieser Gruppe soll der Winkel  $O3-C0_{SN1}-C1_{SN1}-C2_{SN1}$  untersucht werden. Dieser zeigt keine klaren Maxima mehr. Es sind allenfalls leichte Erhebungen im  $gauche^+$ - und  $gauche^-$ -Bereich zu erkennen. Dies zeigt, dass sich auch bei diesem Winkel die Struktur auflöst und keine einheitliche Konformation zu erkennen ist. Es sind in dieser Phase also zwei gegensätzliche Trends zu beobachten. Die Diederwinkel die nahe der Kopfgruppe liegen, beziehungsweise die, die ein Glycerinkohlenstoff an der Drehbindung haben weisen eine große Strukturstärke auf. Die Maxima werden höher und schmaler, die Minima sind tiefer. Liegt die Bindung um die gedreht wird in einer der beiden Alkylketten, so nimmt die Struktur deutlich ab. Für diesen letzten untersuchten Winkel ist fast keine bevorzugte Konformation zu erkennen.

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel	Konformation	Anteil der Konformation
P-O1-C1-C2	trans	0,65
P-O1-C1-C2	gauche	0,35
P-O1-C1-C2	gauche <sup>+</sup>	0,11
P-O1-C1-C2	gauche <sup>-</sup>	0,23
O1-C1-C2-O2	trans	0,20
O1-C1-C2-O2	gauche	0,80
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>+</sup>	0,30
O1-C1-C2-O2	gauche <sup>-</sup>	0,50
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,78
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,22
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,18
C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,04
C1-C2-C3-O3	trans	0,74
C1-C2-C3-O3	gauche	0,26
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>+</sup>	0,26
C1-C2-C3-O3	gauche <sup>-</sup>	0,01
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,50
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,50
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,39
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,11
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,95
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,05
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>+</sup>	0,02
C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche <sup>-</sup>	0,03

Tabelle 7.23: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der P <sub>$\beta$</sub>  Phase

## 7 Konformation der Moleküle

Winkel 1	Konformation 1	Winkel 2	Konformation 2	Anteil
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	trans	0,10
P-O1-C1-C2	trans	O1-C1-C2-O2	gauche	0,56
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	trans	0,10
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche	0,22
P-O1-C1-C2	gauche	O1-C1-C2-O2	gauche'	0,02
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,16
O1-C1-C2-O2	trans	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,04
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	trans	0,63
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche	0,09
O1-C1-C2-O2	gauche	C1-C2-O2-C0 <sub>SN2</sub>	gauche'	0,09
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	trans	0,29
O1-C1-C2-C3	trans	C1-C2-C3-O3	gauche	0,21
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	trans	0,45
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche	0,05
O1-C1-C2-C3	gauche	C1-C2-C3-O3	gauche'	0,00
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,33
C1-C2-C3-O3	trans	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,40
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	0,17
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	0,07
C1-C2-C3-O3	gauche	C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,03
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,47
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	trans	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,03
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	trans	0,48
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche	0,00
C2-C3-O3-C0 <sub>SN1</sub>	gauche	C3-O3-C0 <sub>SN1</sub> -C1 <sub>SN1</sub>	gauche'	0,01

Tabelle 7.24: Durchschnittlicher Anteil der Konformationen in der Gel V Phase



## 7.14 Vergleich der Konformationen der Glyceringruppe

Nun sollen die Konformationen der Diederwinkel in den verschiedenen Phasen miteinander verglichen werden. Zuerst werden die Diederwinkel zwischen der Kopfgruppe und der SN2-Alkylkette untersucht. Die Verteilung des Diederwinkels P-O1-C1-C2 weist in jeder Phase drei Maxima auf. Das Hauptmaximum befindet sich immer in trans-Stellung, die beiden anderen Maxima bei die  $gauche^+$  und die  $gauche^-$ . Hierbei fällt eine Asymmetrie in der Höhe der beiden  $gauche$ -Maxima auf. Das  $gauche^-$ -Maximum ist in allen Simulationen größer als das  $gauche^+$ -Maximum. Grund für diese Asymmetrie ist die elektrostatische Abstoßung zwischen dem O2-Atom und der Phosphatgruppe, ebenso wie die sterische Hinderung, durch die Nähe der Phosphatsauerstoffe zu der Glycerinkette, bei einer  $gauche^+$ -Konformation. Bei allen Simulationen sind die Maxima in den  $gauche^-$ -Bereichen in trans-Richtung verschoben. Dies ergibt sich aus der sehr ungünstigen cis-Position, in der eine maximale sterische Hinderung auftritt. Diese Hinderung baut sich nur langsam ab, wenn man den Diederwinkel in trans-Richtung dreht. Des weiteren ist zu erkennen, dass die Wahrscheinlichkeit nur im cis-Bereich, also bei sehr kleinen und sehr großen Winkeln auf Null abfällt. Das, ebenso wie eine relativ geringe Höhe der Maxima lässt auf eine gewisse Beweglichkeit bei der Rotation um diesen Winkel schließen. Unterschiede bei den verschiedenen Simulationen zeigen sich nur in der Höhe der Maxima. Das trans-Maximum gewinnt bei den Phasenübergängen  $P_{\beta'}$  zu  $L_{\beta i}$  und  $L_{\beta i}$  zu Gel III, sowie von Gel III zu Gel IV an Höhe. Lediglich beim Phasenübergang Gel IV zu Gel V, verringert sich die Höhe des Maximums. Innerhalb der  $L_{\beta i}$  Phase nimmt allerdings mit steigendem Druck die Höhe des trans-Maximums ab. Die Anteile an trans- und  $gauche$ -Maxima verhalten sich proportional zu den in der Verteilung dargestellten Wahrscheinlichkeiten. Bei der Betrachtung der  $gauche$ -Maxima erhöht sich bei dem Übergang der  $P_{\beta'}$  zur  $L_{\beta i}$  Phase und innerhalb der  $L_{\beta i}$  Phase die Asymmetrie zwischen der Wahrscheinlichkeit beider Konformationen mit steigendem Druck, dann sinkt sie beim Übergang zwischen  $L_{\beta i}$  und Gel III Phase, sowie bei dem Übergang von Gel III zu Gel IV Phase ab, um in der Gel V Phase wieder anzusteigen. Hier ist also kein einheitlicher Trend zu beobachten. Dieses Verhalten ist wie wir oben gesehen haben zum einen stark von den Konformationen der nachfolgenden Winkel abhängig, aber auch von den Wechselwirkungen mit der näheren Umgebung.

Der Diederwinkel O1-C1-C2-O2 zeigt für alle Simulationen drei Maxima. Diese befinden sich in den beiden  $gauche$ -Bereichen und im trans-Bereich. Mit Ausnahme der Gel IV Phase befindet sich das Hauptmaximum im  $gauche^-$ -Bereich, welcher, wie bei der Besprechung der Verteilung in der  $P_{\beta'}$  Phase gezeigt, die geringsten sterischen Hinderungen in 1-4 Position hat. Die trans-Konformation hat in jeder Simulation den kleinsten Anteil, da die  $gauche^+$ -Konformation den

## 7 Konformation der Moleküle

geringsten Platzbedarf hat und so trotz der 1-4 Wechselwirkungen begünstigt ist. Diese überaus günstige Konformation spielt in der Gel IV Phase, die sich wie schon bei der Betrachtung der Gruppenverteilungen gezeigt hat, durch einen besonders geringen Platzbedarf auszeichnet. Verschiebungen der Maxima im Vergleich der Simulationen miteinander begründen sich hier wie auch bei den anderen untersuchten Konformationen der Glyceringruppe in einer geänderten Bindungsorientierungsverteilung. Verändert sich der bevorzugte Winkel der Bindung gegenüber der Membrannormalen, so ändert sich auch der bevorzugte Diederwinkel. Wird nun die Höhe der Maxima und die Anteile an den verschiedenen Konformationen betrachtet, so ergibt sich folgendes. Mit steigendem Druck steigt von der  $P_{\beta'}$  zur  $L_{\beta i}$  Phase und innerhalb der  $L_{\beta i}$  Phase die Asymmetrie an. Genau wie schon bei dem Diederwinkel P-O1-C1-C2 verringert sich die Asymmetrie auch hier wieder mit dem Übergang zur Gel III-Phase. In der Gel IV Phase kehrt sich die Asymmetrie sogar um und nimmt den niedrigsten Wert ein. In der Gel V Phase ist eine zur Gel III Phase identische Asymmetrie zu beobachten. Das Maximum im trans-Bereich ist bei der Simulation der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar am größten und bei der Verteilung für die Gel V Phase am kleinsten. Hierbei fällt allerdings auf, dass sich dieses Verhalten bei der Betrachtung der Anteile nicht wiederfindet. Gründe für die größere Wahrscheinlichkeit ist also nicht eine Vermehrung dieser Konformation, sondern eine geringere Schwankung um dieses Maximum. Dies kann sich beispielsweise durch eine gestaffelte Anordnung erklären, die eine Drehbarkeit durch die Nachbaratome einschränkt. Die zwischenmolekularen Wechselwirkungen und die sich daraus ergebenden Strukturen der Membran werden im nächsten Kapitel beschrieben. Ein weiterer Grund für diesen erhöhten trans-Anteil ist die stärkere Interkalation der beiden Membranseiten. Diese wird ebenfalls in dem Kapitel über die Gruppenverteilungen beschrieben. Auch dadurch wird das einzelne Molekül in seiner Drehbarkeit eingeschränkt. Setzt man nun diese Konformation mit der vorangegangenen ins Verhältnis, so ist zu erkennen, dass die Konformation *gauche-gauche'*, unter der Voraussetzung, dass die anderen Konformationen den günstigsten Winkel einnehmen, einen großen Platzbedarf hat, bei der sich zusätzlich das O2-Sauerstoffatom unter die Phosphatsauerstoffe dreht. In der Gel III Phase und der Gel IV Phase steigt aber dieser Anteil an *gauche-gauche'*-Kombinationen, da sich in diesen beiden Simulationen der Anteil an *gauche*<sup>+</sup>-Konformationen des Diederwinkels O1-C1-C2-O2 stark erhöht hat. Diese Erhöhung ist wie oben beschrieben durch die Konformationen der weiteren Diederwinkel bedingt. Alle anderen Konformationskombinationen ergeben sich aus der Summe der Einzelkonformationen und zeigen keine besonderen Präferenzen.

Der Diederwinkel C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub> zeigt wiederum drei Maxima in den *gauche*-Bereichen und in *trans*-Stellung. Das *trans*-Maximum ist nicht nur das absolute Maximum in dieser Verteilung, sondern das höchste in allen Verteilungen der Glyceringruppe. Der *trans*-Anteil dieser Verteilung liegt mit Ausnahme der beiden Phasen mit den höchsten Drücken nämlich der Gel IV und der Gel V

## 7 Konformation der Moleküle

Phase über 0,8. Dieser hohe trans-Anteil begründet sich in dem Platzbedarf des Gesamtmoleküls. Nur in der trans-Position ist die SN2-Alkylkette in Richtung der Bilayernormalen ausgerichtet (bei angenommenem optimalen Diederwinkeln der anderen Konformationen). Zwischen den beiden gauche-Verteilung ist für alle Phasen eine deutliche Asymmetrie zugunsten der gauche<sup>+</sup>-Konformation zu erkennen. Die gauche<sup>+</sup>-Konformation hat einen geringeren Platzbedarf als die gauche<sup>-</sup>-Konformation, wie in der Besprechung der Verteilung der P<sub>β'</sub> Phase gezeigt. Änderungen der Asymmetrie unterliegen keinem einheitlichen Trend sondern sind phasenspezifisch. Die Maxima sind in allen Simulationen leicht zu größeren Winkeln hin verschoben, da sich sonst die SN1- und SN2-Alkylkette zu stark annähern würden. Änderungen der Maximawinkel finden nur in der Gel III Phase statt und hängen mit der Änderung der Orientierungsverteilung zusammen. Insgesamt ist diese Verteilung weitestgehend phasenunabhängig. Es findet lediglich eine geringe Änderung der Breite und Höhe der Maxima statt, was auf eine Änderung der Beweglichkeit hindeutet. Setzt man nun diese Konformation mit der vorangegangenen in Relation, so ist zu erkennen, dass die Konformationen gauche-gauche und gauche-gauche' gleichberechtigt auftreten. Welche der beiden Kombinationen bevorzugt wird, ist von der Konformation der SN1-Kette abhängig, denn die Carboxylsauerstoffe der beiden Ketten versuchen aufgrund der starken Abstoßung stets in entgegengesetzte Richtung zu zeigen. Lediglich die Konformation trans-gauche ist seltener, als die Anteile es erwarten lassen, da hierbei der Platzbedarf des Gesamtmoleküls stark ansteigen würde.

Der Diederwinkel C2-O2-CO<sub>SN2</sub>C1<sub>SN2</sub> zeigt nur ein Maximum bei einem Winkel von etwa 209°. Dieses Maximum ist im Vergleich zu den anderen Konformationen der Glyceringruppe sehr breit und hat einen asymmetrischen Verlauf. Die Kurve hat bei Diederwinkeln die kleiner sind als der Maximumswinkel eine geringere Steigung als jenseits des Maximums. Mit steigendem Druck zeigen sich links des Maximums zunächst eine breite bei weiter steigendem Druck später zwei schmalere Schultern. Die druckabhängige Verschiebung des Maximums ist sehr gering. Einzig die Breite verändert sich. In der Konformation dieses Hauptmaximums befinden sich das C2-Atom und die Carboxylgruppe annähernd in cis-Stellung, so dass die Alkylkette in Richtung Membranmitte zeigt. Bei dem Maximumswinkel von etwa 209° ist die Carboxylgruppe leicht nach außen und die Alkylkette unter die Kopfgruppe gedreht, was eine besonders platzsparende Konformation ist. Bei der einen beziehungsweise bei beiden Schultern dreht sich hingegen die Carboxylgruppe unter die Kopfgruppe. Besonders diese Verteilung ist eng mit der Konformation der SN1-Alkylkette verbunden. Untersucht man nun die Abhängigkeiten zwischen der Konformation dieses Diederwinkels und des vorangegangenen so ist ein ambivalentes Verhalten festzustellen. Tritt das Hauptmaximum auf wird es den Anteilen des vorherigen Diederwinkels entsprechend mit den Konformationen gepaart. Das heißt das Hauptmaximum ist von dem vorherigen Winkel weitestgehend unbeeinflusst. Die beiden Schultern hingegen treten nur auf, wenn der vorherige Diederwinkel C1-C2-O2-CO<sub>SN2</sub> eine trans-Konformation einnimmt.

## 7 Konformation der Moleküle

Nur dann ist gewährleistet, dass sich die Alkylkette nicht in Richtung Kopfgruppe dreht oder sich beide Alkylgruppen überlagern.

Der Diederwinkel  $O2-C0_{SN2}C1_{SN2}C2_{SN2}$  zeigt ein anderes Bild. Es sind keine scharf abgegrenzten Maxima zu erkennen. Die Verteilung sinkt zu keinem Zeitpunkt auf Null ab. Das Hauptmaximum findet sich im  $gauche^-$ -Bereich. In der Verteilung der  $P_{\beta'}$ -Phase ist ein weiteres Maximum im  $gauche^+$ -Bereich zu erkennen, welches sich mit steigendem Druck immer mehr verwischt. Mit steigendem Druck bilden sich zunächst Schultern zwischen dem  $gauche^-$ - und dem  $gauche^+$ -Maximum aus, später treten dort immer mehr Maxima auf, die schließlich keiner einheitlichen Struktur zuzuordnen sind. Dieser Diederwinkel besitzt also eine große freie Drehbarkeit, die nur bei extremen Drücken eingeschränkt wird. Diese freie Drehbarkeit ergibt sich aus den geringen Wechselwirkungen. Egal welche Konformation dieser Winkel einnimmt, es treten keine elektrostatischen Wechselwirkungen auf. Auch sterische Hinderungen werden durch die Konformationen nachfolgender Kettenglieder ausgeglichen.

Als nächstes werden die Konformationen der Diederwinkel, die zwischen der Kopfgruppe und der  $SN1$ -Alkylkette liegen, betrachtet. Der erste hier untersuchte Diederwinkel ist  $C1-C2-C3-O3$ . Die Verteilung des Diederwinkels zeigt mit Ausnahme der Gel III Phase zwei Maxima, eines im  $trans$ -Bereich und eines im  $gauche^+$ -Bereich. Ein Maximum im  $gauche^-$ -Bereich tritt nur in der Verteilung der Gel III Phase auf, da sich dort die Sauerstoffe  $O2$  und  $O3$  zu stark annähern würden. Auch in der Gel III Phase ist dieses Maximum sehr gering und tritt nur in Zusammenhang mit der Konformation des Diederwinkels  $C2-O2-C0_{SN2}C1_{SN2}$  bei  $120^\circ$  auf, bei der erstmals die zweite Schulter der Verteilung zu finden ist. Bei den beiden Simulationen mit größerem Druck ist diese Schulter im Falle der Gel IV Phase um  $10^\circ$  zu kleineren Winkeln hin verschoben und im Falle der Gel V Phase um etwa  $12^\circ$  zu größeren. Dadurch wird das Auftreten der ungünstigen  $gauche^-$  Konformation dieses Diederwinkels unmöglich. Die  $trans$ -Konformation, die auch die größte Wahrscheinlichkeit aufweist, führt zu einer Streckung des Moleküls und zeigt den optimalsten Platzbedarf. Bei einer  $gauche^+$ -Konformation hingegen entfernen sich die  $O2$ - und  $O3$ -Sauerstoffe maximal voneinander, so dass die geringsten elektrostatischen Wechselwirkungen auftreten. Unterschiede in den Phasen sind in erster Linie in den sich ändernden  $trans$ - beziehungsweise  $gauche^-$ -Anteilen zu finden. Innerhalb der  $L_{\beta_i}$  Phase findet mit steigendem Druck ein Absinken des  $trans$ -Anteils statt, wohingegen bei fast allen Phasenübergängen mit steigendem Druck der  $trans$ -Anteil steigt. Lediglich beim Übergang von der Gel IV zur Gel V Phase sinkt der  $trans$ -Anteil wieder. Das Verhalten dieser Verteilung zeigt also zwei entgegengesetzte Trends. Zum einen der Anstieg des  $trans$ -Anteils bei Phasenwechsel und der sinkende Anteil bei Druckerhöhung innerhalb der Phase. Diesen Trend kann man auch bei anderen Diederwinkeln beobachten, doch bei diesem Diederwinkel ist dieser Effekt besonders deutlich. Ob sich, die auch bei anderen Konformationen beobachtete Ausnahme, bei dem Wechsel von Gel IV nach Gel V auf die extremen Bedingungen zurückführen lässt, oder auf

## 7 Konformation der Moleküle

die von Czeslik [50] aufgestellte These, dass es sich nicht um einen „echten“ Phasenübergang der Membran handelt, sondern eine Veränderung des Systems durch Änderung der Eisphase. Um dieses nachzuweisen ist eine genaue Untersuchung der Gesamtstruktur der Membran und des Wassers von Nöten. Dies wird in den nachfolgenden Kapiteln noch ausführlich thematisiert.

Natürlich ist auch diese Konformation nicht unabhängig von den Konformationen der benachbarten Diederwinkel. Zuerst soll nun die Lage dieses Winkel mit dem Diederwinkel O1-C1-C2-C3 verglichen werden. Dieser Drehwinkel entspricht dem Drehwinkel O1-C1-C2-O2, der oben beschrieben wird. Hier ist folgender Zusammenhang zu erkennen. Die Konformationen trans-trans und gauche-trans treten aufgrund des hohen trans-Anteils am häufigsten auf. Gauche-gauche und gauche-gauche'-Anteile treten kaum auf, da sich bei der Kombination gauche-gauche die beiden Sauerstoffe O2 und O3 zu sehr annähern würden und bei der Kombination gauche-gauche' überlappen die Alkylketten. Nimmt dieser Diederwinkel also die gauche-Position ein, so geht das nur, wenn der Diederwinkel O1-C1-C2-C3 eine trans-Konformation hat.

Der Diederwinkel C2-C3-O3-C0<sub>SN1</sub> zeigt drei Maxima. Eines in dem jeweiligen gauche-Bereich und eins im trans-Bereich. Das trans-Maximum ist bei jeder Simulation das absolute. Besonders auffällig in diesen Verteilungen ist die große Asymmetrie zwischen den beiden gauche-Maxima. Die Vorzüge und Nachteile der bevorzugten Konformationen werden bei der Untersuchung der P<sub>β'</sub> Phase genau erklärt. Mit steigendem Druck sinkt beim Übergang von P<sub>β'</sub> zu L<sub>βi</sub> und auch innerhalb der L<sub>βi</sub> Phase die Asymmetrie. Beim Übergang zur Gel III Phase hingegen wird diese Asymmetrie im Gegensatz dazu maximal. Bei dieser Simulation ist der gauche<sup>+</sup>-Anteil sogar so stark angestiegen, dass er größer als der trans-Anteil ist. Der trans-Anteil hingegen sinkt stetig mit steigendem Druck. Ausnahmen bildet hier nur der Phasenübergang von P<sub>β'</sub> zur L<sub>βi</sub> Phase. Diese Verteilung steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der Verteilung des Diederwinkels C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub>. Die gauche<sup>-</sup>-Verteilung des Diederwinkels C1-C2-O2-C0<sub>SN2</sub> tritt nur auf, wenn auch dieser Diederwinkel eine gauche<sup>-</sup>-Konformation aufweist. Die trans-Maxima der beiden Diederwinkelverteilungen hingegen verhalten sich antiproportional. Durch das Auftreten mindestens einer trans-Konformation bleibt ein geringerer Platzbedarf erhalten. Beim Vergleich der Diederwinkelverteilung mit der Diederwinkelverteilung des Winkels C1-C2-C3-O3, ist zu erkennen, dass die Konformationen trans-gauche und trans-trans gleichberechtigt sind, die Konformation gauche-gauche' hingegen deutlich benachteiligt gegenüber der Konformation gauche-gauche ist, da sich bei einer solchen Kombination die Carboxylsauerstoffe der beiden Ketten auf der selben Seite befinden.

Die Diederwinkelverteilung von C3-O3-C0<sub>SN1</sub>-C1<sub>SN1</sub> zeigt genau wie die entsprechende Diederwinkelverteilung der SN2-Kette ein Maximum. Dieses befindet sich aber im trans-Bereich und ist nicht zu größeren Winkeln hin verschoben. In trans-Position zeigt die Alkylkette genau in Richtung Membranmitte und hat so den günstigsten Platzbedarf. Neben der cis-Konformation, bei der die Alkylkette in

## 7 Konformation der Moleküle

Richtung Kopfgruppe zeigen würde sind auch die gauche-Konformationen ausgeschlossen, wenn der Diederwinkel  $C2-O2-C0_{SN2}-C1_{SN2}$   $209^\circ$  groß ist. bei diesem ragt entweder die Carboxylgruppe in die SN2-Alkylkette hinein oder es überlagern sich beide Ketten. Eine gauche<sup>+</sup>-Konformation ist nur möglich, wenn der Diederwinkel  $C2-O2-C0_{SN2}-C1_{SN2}$  einen Winkel von etwa  $120^\circ$  einnimmt. Deswegen ist ein Auftreten der gauche<sup>+</sup>-Konformation erst ab der  $L_{\beta i}$  Phase zu erkennen. Bei der Simulation der  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar ist das Maximum im gauche<sup>+</sup> sehr klein. Denn in dieser Simulation ist die Schulter in der Verteilung des Diederwinkels  $C2-O2-C0_{SN2}-C1_{SN2}$  zu größeren Winkeln hin verschoben. Je größer der Winkel dieser Schulter desto geringer die Wahrscheinlichkeit, dass der Diederwinkel  $C3-O3-C0_{SN1}-C1_{SN1}$  eine gauche<sup>+</sup>-Konformation einnimmt. Das Hauptmaximum ist weitestgehend phasenunabhängig und ändert sich abhängig von der Phase nur minimal in Höhe und Breite. In der Gel IV und der Gel V Phase ist noch eine leichte Schulter bei etwa  $210^\circ$  zu erkennen, die sich durch das Auftreten der zweiten Schulter in der Verteilung des Winkels  $C2-O2-C0_{SN2}-C1_{SN2}$  erklärt. Das Auftreten dieser gauche-Konformationen führt zu einer Abkippung der Ketten und das entstehen eines Tilts. Dieser Tilt der Alkylketten ist aber nicht mit einem Tilt des gesamten Lipidmoleküls zu verwechseln. Des weiteren ist nochmals daraufhin zuweisen das der Tilt der Alkylketten nicht der vorwiegenden Konformation entspricht, sondern einen Anteil von 2-3% hat. Bei diesem Winkel erkennt man die Wechselwirkungen der Konformationen der SN1- und SN2-Alkylkette besonders deutlich.

Bei der Diederwinkelverteilung von  $O3-C0_{SN1}-C1_{SN1}-C2_{SN1}$  sinkt die Wahrscheinlichkeit wie schon bei der Diederwinkelverteilung von  $O2-C0_{SN2}-C1_{SN2}-C2_{SN2}$  zu keinem Zeitpunkt auf Null ab. Es ist also von einer nicht besonders stark eingeschränkten freien Drehbarkeit auszugehen. Diese Verteilung hier zeigt zwei Maxima jeweils eins im gauche<sup>+</sup>- und eins im gauche<sup>-</sup>-Bereich. Sowohl cis- als auch trans-Konformation sind ungünstig, da bei der cis-Konformation das C2-Atom in Richtung Kopfgruppe zeigt und bei der trans-Konformation nähert es sich dem Carboxylsauerstoff der SN1-Kette. Zwischen beiden gauche-Maxima tritt phasenabhängig eine leichte Asymmetrie auf. In allen Phasen ist die gauche<sup>-</sup>-Konformation geringfügig bevorzugt. Bei der gauche<sup>-</sup> Konformation dreht sich die Alkylkette nach außen, bei der gauche<sup>+</sup> Konformation nach innen. Das heißt die Höhe der Asymmetrie hängt stark von den Konformationen des vorangegangenen Diederwinkels ab. Die gauche<sup>-</sup>-Konformation hat einen höheren Platzbedarf, bei der gauche<sup>+</sup>-Konformation nähern sich beide Alkylketten. Bei den Simulationen der Gel IV und Gel V Phase wird wie oben beschrieben für einen geringen Anteil ein Kippen der Alkylketten beobachtet, so dass sich die Asymmetrie hier vergrößert. Aufgrund des hohen „Rauschens“ ist ein quantitativer Vergleich mit den anderen Konformationen aber nicht möglich. Auffällig bei Betrachtung der Verteilungen ist, dass die Höhe der Maxima nicht immer einhergeht mit den Anteilen. In einigen Simulationen beispielsweise der Gel III Phase ist das gauche<sup>+</sup>-Maximum sogar höher als das gauche<sup>-</sup>-Maximum. Diese Diskrepanz zwischen

Anteil und Höhe erklärt sich durch die Gestalt der Verteilung. Die Maxima werden schmaler oder breiter, da sich mit zunehmendem Druck Schultern und relative Maxima zwischen dem  $\text{gauche}^-$  und dem  $\text{gauche}^+$ -Bereich ausbilden. Je nachdem wie nah die hinzugekommenen Schultern und relativen Maxima dem entsprechenden  $\text{gauche}$ -Bereich kommen, verliert oder gewinnt das entsprechende Maximum an Höhe. Insgesamt ist auch hier, genau wie bei der Verteilung des Diederwinkels  $\text{O2-C0}_{SN2}\text{-C1}_{SN2}\text{-C2}_{SN2}$  mit steigendem Druck eine Auflösung der Struktur zu erkennen.

Es werden bei den verschiedenen Konformationen zwei gegensätzlich wirkende Einflüsse beobachtet. Zum einen ein möglichst geringer Platzbedarf, zum anderen eine Minimierung der elektrostatischen Abstoßung und sterischen Hinderung. Die Untersuchung der Diederwinkel hat aber auch gezeigt, dass die einzelnen Konformationen nicht nur davon abhängen, sondern auch von den benachbarten Konformationen. Auch wenn ein Diederwinkel zunächst ungünstig erscheint kann er in Kombination mit einem anderen ungünstigen Diederwinkel trotzdem zu einer Minimierung des Platzbedarfs beitragen.

Die genaue Lage der Winkel ist stark von den Orientierungsverteilungen abhängig. Eine geänderte Orientierung kann Verschiebungen von bis zu  $15^\circ$  bewirken.

Die Wichtigkeit des Platzbedarfs hängt stark von den umgebenden Molekülen und den Wechselwirkungen mit diesen ab und wird in den nächsten Kapiteln näher untersucht.

### 7.15 Auswirkungen der Konformationen der Glycingruppe auf die Struktur der Alkylketten

Die Glycingruppe verknüpft alle anderen funktionellen Gruppen miteinander. Das heißt sie beeinflusst die relative Lage der Gruppen zueinander. Um nun die Lage der beiden Alkylketten zueinander zu beschreiben, wird ein Diederwinkel definiert, der die  $\text{CH}_3$ -Gruppen der jeweiligen Kette über das C2- und das C3-Atom der Glycingruppe miteinander verknüpft. Liegen die beiden Ketten parallel, wird also eine reine  $\text{cis}$ -Konformation dieses Winkels erwartet. In den beiden nachfolgenden Abbildungen ist die Verteilung des Diederwinkels  $\text{C15}_{SN2}\text{-C2-C3-C15}_{SN1}$  dargestellt.

In der Abbildung 7.34 sind die Verteilungen für die  $\text{P}_{\beta'}$  und die beiden  $\text{L}_{\beta_i}$  Phasen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die beiden Ketten nicht exakt parallel sind, sondern einen Winkel von  $14^\circ$  beziehungsweise  $347^\circ$  für die  $\text{P}_{\beta'}$  Phase und  $344^\circ$  für beide  $\text{L}_{\beta_i}$  Phasen einnehmen. Die Maxima bei  $14^\circ$  sind deutlich höher als die Maxima bei  $347^\circ$ . In dem Winkelbereich von  $14^\circ$  bis  $344^\circ$  fällt die Verteilung

## 7 Konformation der Moleküle

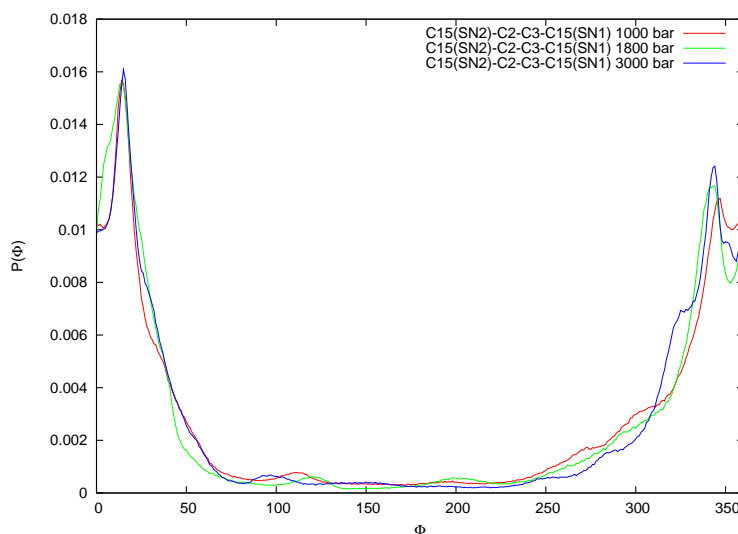


Abbildung 7.34: Konformation des Diederwinkels  $C15_{SN2}-C2-C3-C15_{SN1}$  für die  $P_{\beta'}$  und die  $L_{\beta i}$  Phasen

auf annähernd Null zurück, wohingegen die Verteilung zwischen  $344^\circ$  und  $14^\circ$  nur minimal absinkt. Das zackelige Abfallen der Verteilung entsteht durch die Konformationsvielfalt innerhalb der Alkylketten. Diese sind sehr beweglich und zeigen, wie im nachfolgenden Kapitel beschrieben, diverse verschiedene Konformationen. Hauptunterschiede bei diesen drei Simulationen sind im Bereich um  $0^\circ$  zu finden. Bei der Simulation der  $P_{\beta'}$  Phase sinkt die Verteilung in diesem Bereich am wenigsten ab und das Maximum im größeren Winkelbereich ist als bei allen fünf anderen Simulationen. Die Höhe der Maxima steigt in dieser Abbildung mit steigendem Druck an, das relative Minimum zwischen  $344^\circ$  und  $14^\circ$  verschiebt sich mit steigendem Druck in Richtung des größeren Winkels.

Es ist zu erkennen, dass die Verteilungen in dieser Abbildung 7.35 deutlich mehr relative Maxima aufweisen, als die in Abbildung 7.34. Es treten Doppelspitzen bei den Maxima auf. Die Wahrscheinlichkeit bei  $0^\circ$  erhöht sich. Die Asymmetrie für die Gel III und die Gel V Phase ist etwas geringer, für die Gel IV Phase hat ist die Asymmetrie nicht nur am größten, sondern hat sich auch umgekehrt. Vergleicht man diesen Diederwinkel nun mit dem Diederwinkel  $C1-C2-C3-O3$ , so fällt auf, dass dieser zwei Konformationen aufweist, eine trans- und eine gauche-Konformation. Diese gauche-Konformation wird so ausgeglichen, dass die Alkylkette stets in Richtung Membranmitte zeigt. Die zwei auftretenden Maxima der hier untersuchten Verteilungen sind nicht durch diese beiden Konformationen entstanden, sondern durch die sterischen Hinderungen der beiden Alkylketten untereinander. Bei genau paralleler Ausrichtung kommen sich beide Ketten so nah, dass sich ihre Drehbarkeit einschränkt.

Die Bevorzugung der einen oder anderen Konformation hängt von vielen Kon-



## 7 Konformation der Moleküle

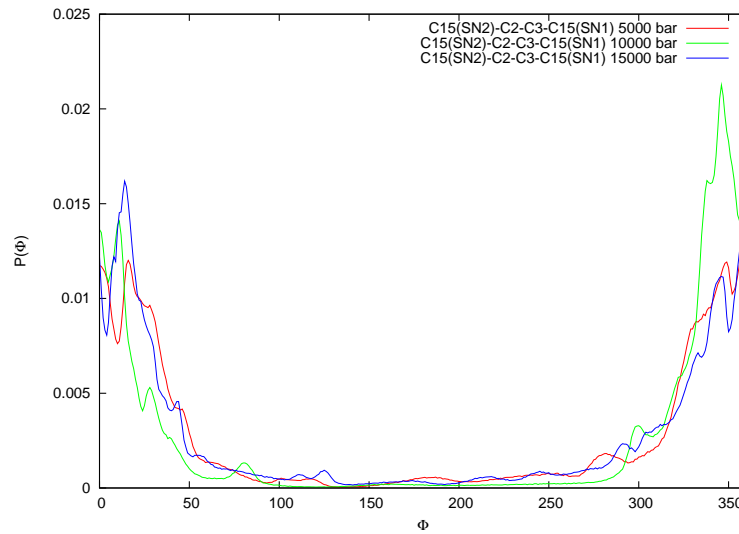


Abbildung 7.35: Konformation des Diederwinkels  $C15_{SN2}-C2-C3-C15_{SN1}$  für die Gel III, Gel IV und Gel V Phasen

formationen ab. Auffällig ist hierbei die Abhängigkeit von der Positionierung des Carboxylsauerstoffs. Bei einer gegengleichen Konformation ist der Winkel groß, Die Ketten drehen sich von dem Membranschwerpunkt weg, bei nach außen gerichteten Carboxylsauerstoffen eher klein, die Ketten drehen sich unter den Membranschwerpunkt.

## 7.16 Konformation der Alkylketten für die $P_{\beta'}$ Phase

Um einen ersten Eindruck von der Konformation der Alkylketten zu bekommen, wird zuerst die über alle Diederwinkel der Alkylkette gemittelte Verteilung der SN1- und SN2-Gruppe in Abbildung 7.36 aufgetragen.

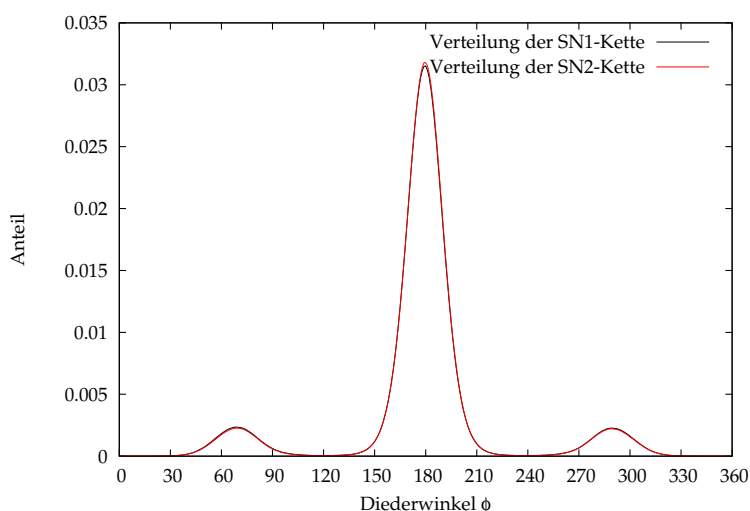


Abbildung 7.36: Mittlere Konformation der Alkylketten der  $P_{\beta'}$  Phase

Es sind die Verteilungen mit je drei Maxima zu erkennen. Eines im trans-Bereich und die anderen zwei in den jeweiligen gauche-Bereichen. Die beiden gauche-Maxima sind um  $10^\circ$  in trans-Richtung verschoben. Die trans-Konformation ist etwa um Faktor 14 wahrscheinlicher als die gauche<sup>+</sup>- oder die gauche<sup>-</sup>-Konformation. Eine Asymmetrie zwischen gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup> ist nicht festzustellen. Zwischen der SN1- und SN2-Alkylkette liegen nur minimale Unterschiede vor. Die SN1-Alkylkette hat eine minimal größere Wahrscheinlichkeit der gauche-Konformationen, die SN2-Alkylkette zeigt eine minimal größere Wahrscheinlichkeit der trans-Konformation.

Da die mittlere Konformation nur Anhaltspunkte über das Aussehen der Alkylketten geben kann, müssen die Konformationen der einzelnen Diederwinkel innerhalb der Alkylkette untersucht werden. Das tatsächliche Aussehen der Alkylketten und den daraus resultierenden Platzbedarf ergeben sich nämlich aus den Kombinationen der einzelnen Konformationen. Exemplarisch sind hier die Verteilungen der einzelnen Diederwinkel für die SN1-Kette in nachfolgender Abbildung dargestellt.

Wie in der Abbildung 7.37 zu erkennen, haben alle Verteilungen den gleichen

## 7 Konformation der Moleküle

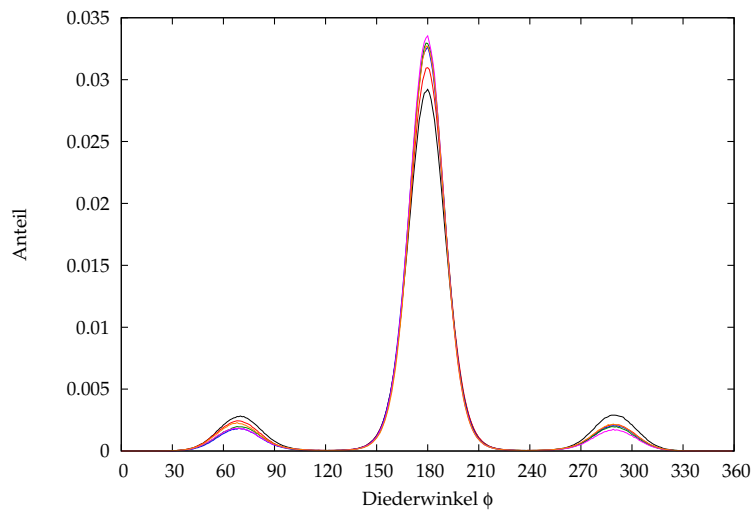


Abbildung 7.37: Konformation der einzelnen Diederwinkel innerhalb der SN1-Alkylkette

Verlauf und unterscheiden sich nur gering in der Höhe der Maxima. Die Lage der Maxima streut um plus minus  $1^\circ$  und beeinflusst die Konformation nicht. Die Abbildung 7.37 ist in ihrer Aussagekraft begrenzt. Eine Aufteilung der Verteilungen auf mehrere Abbildungen ist nicht besonders sinnvoll, denn die Höhe der Maxima variiert nicht nur aufgrund des Abstands zur Glyceringruppe. Es ist auch ein „odd-even“ Effekt zu beobachten, bei dem, wie oben angesprochen, ein unterschiedliches Verhalten von geraden und ungeraden Bindungen auftritt. Aufgrund des identischen Kurvenverlaufs, wird bei allen weiteren Betrachtungen (sowohl für die SN2-Kette als auch bei allen nachfolgenden Simulationen mit höherem Druck) stellvertretend für alle Verteilungen nur noch die mittlere Diederwinkelverteilung gezeigt. Um nun die einzelnen Konformationen zu beschreiben, und miteinander zu vergleichen, wird der Anteil an gauche- beziehungsweise trans-Konformationen in Abhängigkeit des Diederwinkels aufgetragen. Dazu wird auf der x-Achse die Nummer der Bindung aufgetragen, um die sich der Torsionswinkel dreht (Nummerierung siehe Einleitung).

In den beiden Abbildungen 7.38 und 7.39 sind die trans-, die gauche<sup>+</sup>, die gauche<sup>-</sup> und die gesamten gauche-Anteile aufgetragen. Der „odd-even“-Effekt ist in diesen beiden Abbildungen nicht so stark ausgeprägt, wie bei der Untersuchung der Konformation der flüssigkristallinen Phase von Schmelter [44], aber dennoch besonders im mittleren Bereich der SN1-Alkylkette gut zu erkennen. Bei beiden Ketten nimmt der trans-Anteil im mittleren Bereich zu, die gauche-Anteile entsprechend ab. Die Zunahme der gauche-Anteile zu Beginn und zum Ende der Alkylkette hin ist leicht asymmetrisch. Der gauche-Anteil zu Beginn der Alkylkette ist geringer als der am Kettenende. Diese Asymmetrie erklärt sich durch die

## 7 Konformation der Moleküle

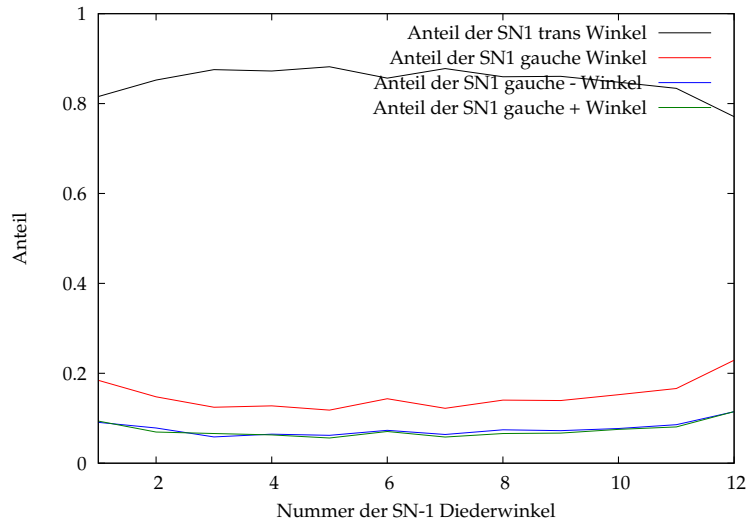


Abbildung 7.38: Anteile an den Konformationen der SN1-Alkylkette in der  $P_{\beta}$  Phase

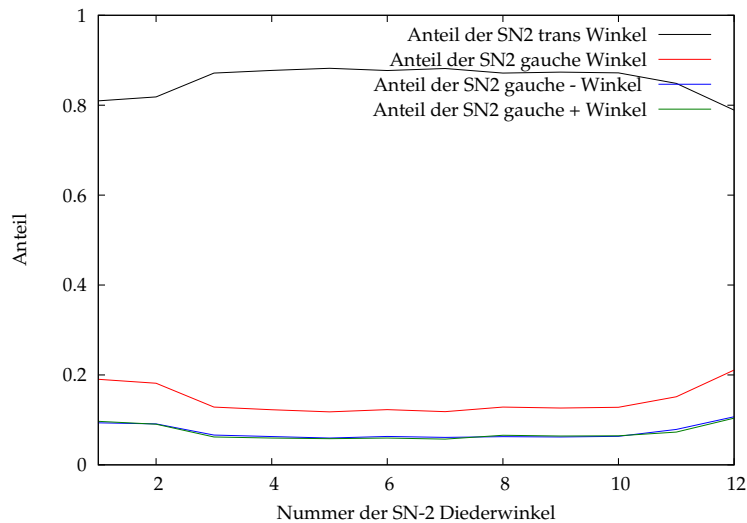


Abbildung 7.39: Anteile an den Konformationen der SN2-Alkylkette in der  $P_{\beta}$  Phase

bessere Beweglichkeit der endständigen Kettenglieder und die dadurch häufigeren Konformationswechsel. Die gauche<sup>-</sup>- und gauche<sup>+</sup>-Anteile treten in allen Bereichen der Alkylketten gleichberechtigt auf, das heißt es gibt keine Asymmetrien. Die SN1-Alkylkette hat einen größeren gauche-Anteil als die SN2-Alkylkette. Dies spricht für die schon im vorherigen Kapitel angedeutete bessere Beweglichkeit der SN1-Kette.

Um aber nun den Platzbedarf und die genaue Struktur der jeweiligen Alkylkette zu ermitteln, reicht es nicht aus, die einzelnen Konformationen zu ken-

## 7 Konformation der Moleküle

nen. Es ist wichtig, zu wissen welche Konformationskombinationen auftreten. Ein einzelner gauche-Winkel in einer Kette, bei der alle anderen Diederwinkel eine trans-Position einnehmen, führt zu einer Abknickung um etwa  $45^\circ$ . Treten zwei gauche-Winkel nacheinander auf, so entsteht bei entgegengesetzten gauche-Winkeln (gauche<sup>-</sup> und gauche<sup>+</sup> beziehungsweise gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup>) ein Winkel von  $180^\circ$ . Das heißt, dass das Kettenende nun Richtung Kopfgruppe zeigt. Bei gleichen aufeinander folgenden gauche-Winkeln tritt ein Winkel von etwa  $90^\circ$  auf. Dies wird in nachfolgenden Abbildungen verdeutlicht.

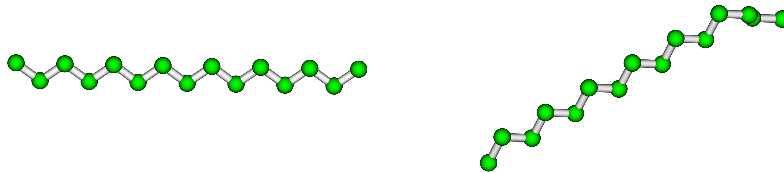


Abbildung 7.40: Schematische Darstellung der Konformationen: a) all-trans und b) gauche

Werden drei und mehr Diederwinkel miteinander kombiniert, so ergibt sich für die Kombination gauche-gauche-gauche eine Abwinklung der Gesamtkette von  $45^\circ$  und im gauche-Bereich eine „Zickzack“-Struktur, die sich orthogonal zur Membrannormalen ausdehnt. Die gauche-gauche'-gauche-Struktur (Nomenklatur siehe Einleitung) führt zu einer Umkehrung der Richtung der Alkylkette. Im gauche-Bereich ist die Membran u-förmig. Für die Kombination gauche-gauche-gauche' richtet sich die Alkylkette nach dem gauche-Bereich orthogonal zur Membrannormalen aus und beschreibt eine U-Form innerhalb der x-z-Ebene. Eine gauche-trans-gauche-Kombination führt zu einer Abknickung im rechten Winkel zur Membrannormalen. Die gauche-trans-gauche'-Kombination zeigt einen Versatz der Alkylkette, das heißt, die Bindung, um die in trans-Richtung gedreht wird, weist in lateraler Richtung die darauf folgende Kette zeigt wieder in Richtung der Membranmitte. Kombinationen mit mehr als drei Diederwinkeln treten innerhalb der Alkylkette ausschließlich in Form gauche-trans<sub>normal</sub>-gauche' auf. Diese entspricht der Gestalt der Kombination gauche-trans-gauche'. Der Un-

## 7 Konformation der Moleküle



Abbildung 7.41: Schematische Darstellung der Konformationen: a) gauche-gauche und b) gauche-gauche'

terschied besteht lediglich in der Versatzweite der Kette, das heißt alle trans-Diederwinkel zwischen den gauche-Winkeln weisen senkrecht zur Membrannormalen.

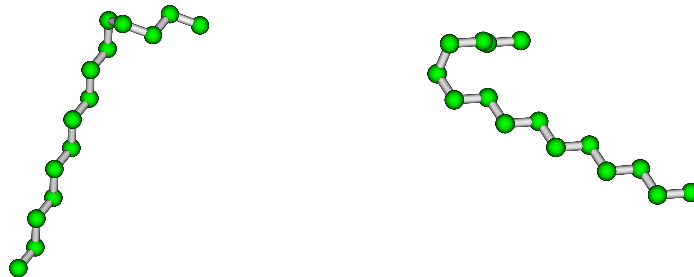


Abbildung 7.42: Schematische Darstellung der Konformationen: a) gauche-gauche-gauche und b) gauche-gauche-gauche'

In Tabelle 7.25 sind die Anteile der verschiedenen Konformationskombinatio-

## 7 Konformation der Moleküle

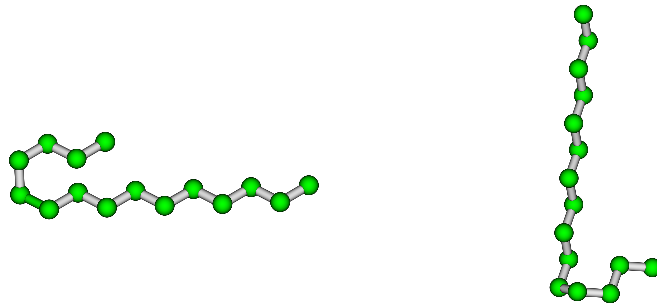


Abbildung 7.43: Schematische Darstellung der Konformationen: a) gauche-gauche'-gauche und b) gauche-gauche'-gauche'



Abbildung 7.44: Schematische Darstellung der Konformationen: a) gauche-trans-gauche und b) gauche-trans-gauche'

nen angegeben. Hier ist zu erkennen, dass der Anteil an fast allen Kombinationen, die zu einer Umkehrung der Kettenrichtung oder die zu einer Abwinklung von  $90^\circ$  führen denkbar gering sind. Der Anteil an so genannten Kinks (Kombination gauche-trans-gauche') und Jog (gauche-(trans) $_{(2n+1)}$ gauche') hingegen ist um Faktor zehn größer als die anderen untersuchten Kombinationen. Ausnahme bildet nur die Kombination gauche-trans-gauche, die ebenfalls mit einer

## 7 Konformation der Moleküle

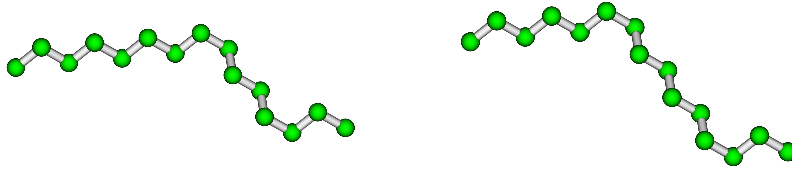


Abbildung 7.45: Schematische Darstellung der Konformationen: a) Jog<sub>1</sub> und b) Jog<sub>2</sub>

größeren Häufigkeit auftritt, aber eine Abwinklung um  $90^\circ$  zur Folge hat. In der Tabelle sind nur die durchschnittlichen Anteile an den Konformationen angegeben. Um nun zu untersuchen, ob eine Kombination in einem bestimmten Bereich der Membran bevorzugt auftritt und wenn ja, in welchem, werden nachfolgende Diagramme erstellt. Auf der x-Achse ist wieder die Bindung, um die sich der jeweilige Torsionswinkel dreht, aufgetragen, auf der y-Achse der Anteil an der jeweiligen Konformationskombination. Hierbei wird der Anteil nicht bei allen beteiligten Torsionswinkeln eingetragen, sondern nur bei dem letzten Diederwinkel der Kombination. Das heißt eine Kombination aus den ersten drei Diederwinkeln hat für die Diederwinkel 1 und 2 keinen aufgetragenen Anteil wohl aber für den dritten Winkel.

In den Abbildungen 7.46 und 7.47 sind die Anteile einiger ausgewählter Kombinationen dargestellt, nämlich die Kombinationen gauche-gauche, gauche-gauche', Kink (gauche-trans-gauche'), gauche-trans-gauche und Jog<sub>1</sub> (gauche-trans<sub>3</sub>-gauche'). Hier ist zu erkennen, dass die ungünstige Kombination gauche-gauche (die Kette ändert hier ihre Richtung um nahezu  $180^\circ$ ) nur bei der Bindung 7 der SN1-Kette also in der Mitte auftritt. Die SN2-Kette weist diese Kombination gar nicht auf. Des weiteren ist die Kombinationen gauche-gauche dargestellt, die im Mittel die größte Häufigkeit hat. Bei Bindung fünf ist bei der SN1-Kette der Anteil an Kinks genauso hoch wie der gauche-gauche-Anteil bei der SN2-Kette ist der Anteil an Kinks für Bindung 4 und 5 sogar größer. Auch der gauche-trans-gauche-Anteil übersteigt für Bindung 4 der SN2-Kette den Anteil der gauche-gauche-Kombination. Insgesamt lässt sich sagen, dass die Kombinationen gauche-



## 7 Konformation der Moleküle

Konformation	Anzahl in SN1	Anzahl in SN2
trans	10.20	10.27
gauche	1.795	1.727
gauche <sup>-</sup>	0.915	0.872
gauche <sup>+</sup>	0.880	0.855
gauche-gauche	0.268	0.244
trans-gauche-gauche-trans	0.143	0.123
gauche-gauche'	0.041	0.029
trans-gauche-gauche'-trans	0.018	0.013
gauche-trans-gauche	0.179	0.153
gauche-gauche-gauche	0.034	0.035
gauche-gauche-gauche'	0.008	0.006
gauche-gauche'-gauche	0.001	0.000
gauche-gauche'-gauche'	0.008	0.005
gauche-trans-gauche' (Kink)	0.160	0.158
gauche-(trans) <sub>(2n+1)</sub> gauche' (Jog)	0.154	0.138
gauche-(trans) <sub>3</sub> -gauche' (Jog <sub>1</sub> )	0.064	0.055
gauche-(trans) <sub>5</sub> -gauche' (Jog <sub>2</sub> )	0.044	0.038
gauche-(trans) <sub>7</sub> -gauche' (Jog <sub>3</sub> )	0.029	0.028
gauche-(trans) <sub>9</sub> -gauche' (Jog <sub>4</sub> )	0.017	0.017

Tabelle 7.25: Durchschnittliche Anzahl verschiedener Konformation in den SN1- und SN2-Ketten der P<sub>β'</sub>-Phase

gauche, gauche-trans-gauche und Kink einen ähnlich großen Anteil haben. Bei allen untersuchten Konformationen sieht man einen Anstieg der Anteile zu Beginn und am Ende der Kette. Dies entspricht auch dem Anteil der einzelnen gauche-Konformationen, wenn mit Abbildungen 7.38 und 7.39 verglichen wird. Der „odd-even“-Effekt ist bei den gezeigten Kombinationen kaum zu erkennen.

## 7 Konformation der Moleküle

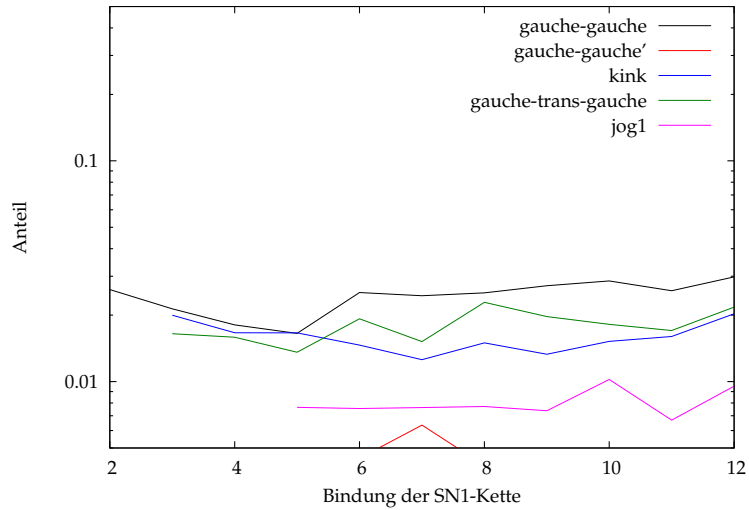


Abbildung 7.46: Anteile an den Kombinationen der SN1-Alkylkette in der  $P_{\beta'}$  Phase bei 1000 bar

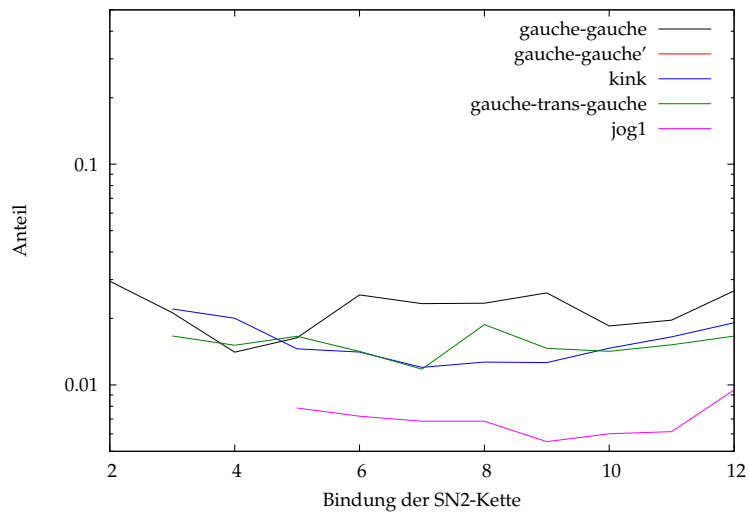


Abbildung 7.47: Anteile an den Kombinationen der SN2-Alkylkette in der  $P_{\beta'}$  Phase bei 1000 bar

## 7.17 Konformation der Alkylketten für die $L_{\beta i}$ Phase bei 1800 bar

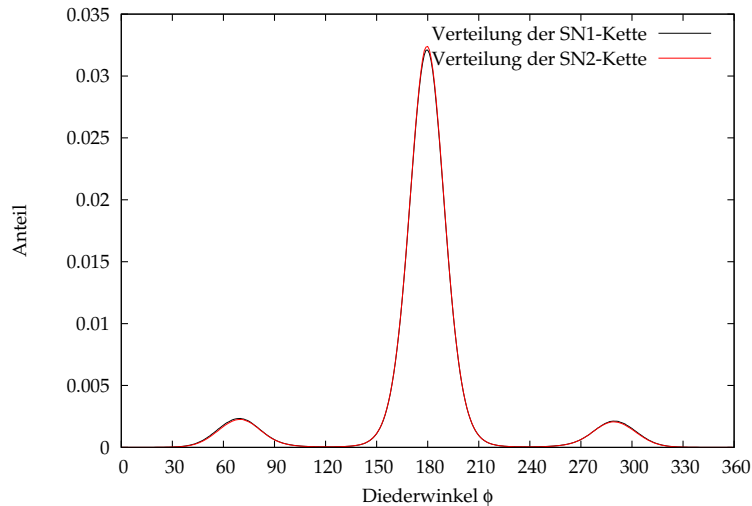


Abbildung 7.48: Mittlere Konformation der Alkylketten der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

In dieser Verteilung 7.48 treten wie bei der Untersuchung der  $P_{\beta'}$  Phase drei Maxima auf. Eines im trans-Bereich und zwei in den gauche-Bereichen. Hier stimmen der Verlauf der SN1- und SN2-Kette nahezu vollständig überein. Lediglich im Bereich der Winkel die kleiner als der des gauche<sup>-</sup>-Maximums sind beziehungsweise größer als als der des gauche<sup>+</sup>-Maximums ist eine minimale Abweichung zu erkennen. Diese liegt aber außerhalb des Signifikanzbereiches. Hier nicht dargestellt sind die Verteilungen der einzelnen Diederwinkel, die aber nahezu identisch mit dieser mittleren Verteilung sind. Unterschiede der einzelnen Verteilungen zur mittleren Verteilung ist eine Verschiebung der Maxima im mittleren Bereich der Kette. Die Torsionswinkel um die Bindungen vier bis neun sind für die Maxima im gauche<sup>-</sup>-Bereich um 2° zu kleineren Winkeln hin verschoben und im gauche<sup>+</sup>-Bereich zu größeren Winkeln hin.

Wie bei der Simulation der  $P_{\beta'}$  Phase nimmt auch in dieser Phase der Anteil an trans-Konformationen in der Mitte der Kette zu, der Anteil an gauche-Bindungen steigt entsprechend zu Beginn und zum Ende der Ketten hin an. Auch hier ist der gauche-Anteil am Kettenende größer als am Anfang der Kette. Diese Asymmetrie hat im Vergleich zur vorherigen Phase deutlich zugenommen und ist bei der SN1-Alkylkette stärker ausgeprägt. Des weiteren zeigen sich kleine Unterschiede zwischen den gauche<sup>+</sup>- und die gauche<sup>-</sup>-Anteilen. Der gauche<sup>-</sup>-Anteil ist etwas größer als der gauche<sup>+</sup>-Anteil. Diese Unterschiede sind bei der SN1-Kette stärker

## 7 Konformation der Moleküle

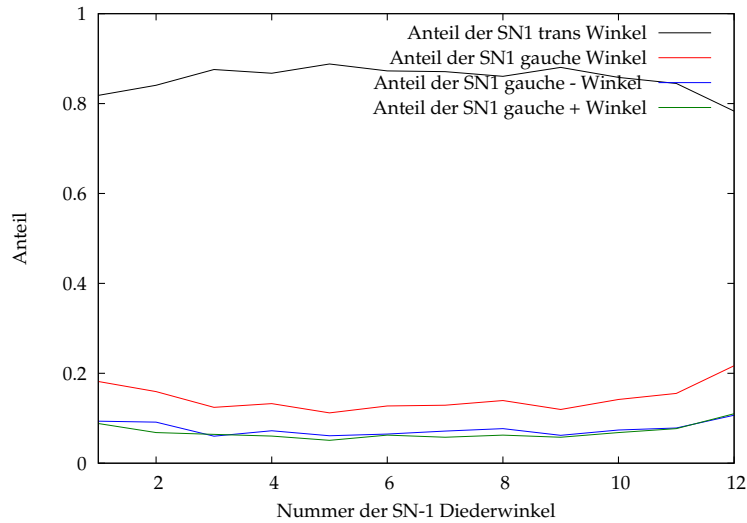


Abbildung 7.49: Anteile an den Konformationen der SN1-Alkylkette in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

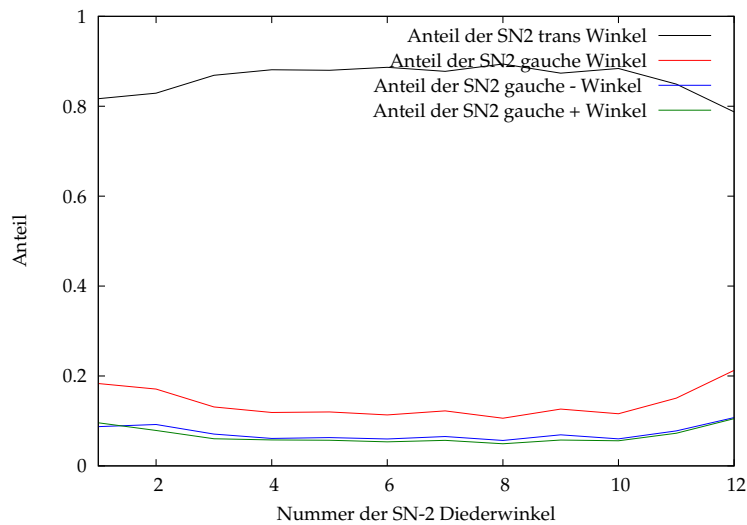


Abbildung 7.50: Anteile an den Konformationen der SN2-Alkylkette in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

ausgeprägt als bei der SN2-Alkylkette. Der „odd-even“-Effekt hingegen ist bei dieser Simulation nur noch bei den Bindungen fünf bis sieben der SN1-Alkylkette rudimentär zu erkennen. Die SN2-Kette zeigt keine Spuren dieses Effekts.

Die Tabelle 7.26 zeigt im Vergleich zur  $P_{\beta'}$  Phase einen Anstieg der trans-Anteile. Hierbei sind die Änderungen der SN1-Kette deutlich größer als die der SN2-Kette. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da die SN2-Kette in ihrer Bewegungsfreiheit stärker eingeschränkt ist. Die Abnahme der gauche-Anteile er-

## 7 Konformation der Moleküle

Konformation	Anzahl in SN1	Anzahl in SN2
trans	10.26	10.32
gauche	1.739	1.671
gauche <sup>-</sup>	0.912	0.870
gauche <sup>+</sup>	0.826	0.801
gauche-gauche	0.253	0.218
trans-gauche-gauche-trans	0.134	0.118
gauche-gauche'	0.043	0.030
trans-gauche-gauche'-trans	0.019	0.014
gauche-trans-gauche	0.173	0.150
gauche-gauche-gauche	0.031	0.024
gauche-gauche-gauche'	0.008	0.005
gauche-gauche'-gauche	0.002	0.001
gauche-trans-gauche' (Kink)	0.140	0.143
gauche-(trans) <sub>(2n+1)</sub> gauche' (Jog)	0.129	0.142
gauche <sup>-</sup> (trans) <sub>3</sub> -gauche' (Jog <sub>1</sub> )	0.053	0.056
gauche <sup>-</sup> (trans) <sub>5</sub> -gauche' (Jog <sub>2</sub> )	0.038	0.041
gauche <sup>-</sup> (trans) <sub>7</sub> -gauche' (Jog <sub>3</sub> )	0.024	0.027
gauche <sup>-</sup> (trans) <sub>9</sub> -gauche' (Jog <sub>4</sub> )	0.014	0.018

Tabelle 7.26: Durchschnittliche Anzahl verschiedener Konformation in den SN1- und SN2-Ketten der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar.

folgt nicht symmetrisch. Der gauche<sup>+</sup>-Anteil nimmt deutlich stärker ab, als der gauche<sup>-</sup>-Anteil. Trotz der Abnahme der gauche-Konformationen nimmt die Kombination gauche-gauche' zu, ebenso wie die Kombination gauche-gauche'-gauche. Bei der SN1-Kette nehmen die Jog-Kombinationen ab. Hier ist lediglich bei der Jog4-Kombination ist ein kleiner Anstieg zu beobachten. Bei der SN2-Kette hingegen nimmt der Anteil an Jog-Kombination minimal zu. Lediglich bei der Jog3-Kombination ist der Anteil minimal rückläufig.

Der Anstieg der aufgeführten Kombinationen führt zu einem erhöhtem Platzbedarf der Alkylgruppe, wie in der Beschreibung der jeweiligen Kombinationen unter 7.16 beschrieben wurde. Bei der Beschreibung der Orientierung des Vektors zwischen Cholin- und Phosphatgruppe tritt ein zweites Maximum in dieser Phase auf. Diese unterschiedlichen Orientierungen werden bei der Beschreibung der Paarverteilung genauer erklärt. Es wird gezeigt, dass die Konformation und auch die Orientierung und damit verbunden der Platzbedarf der Moleküle von den benachbarten Molekülen abhängt. Der Platzbedarf der  $L_{\beta i}$  Phase ist größer als der, der  $P_{\beta'}$  Phase. Somit steigt die Möglichkeit der sterisch ungünstigen Kom-

## 7 Konformation der Moleküle

binationen.

Jetzt muss untersucht werden, in welchem Bereich der Kette die größten Unterschiede zu der  $P_{\beta'}$  Phase vorliegen, um den Einfluss der Konformationsänderung auf den Platzbedarf genauer zu beschreiben.

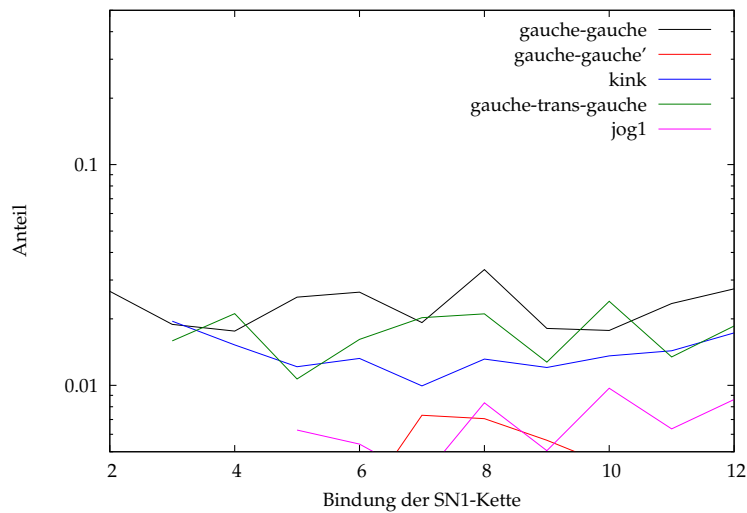


Abbildung 7.51: Anteile an den Kombinationen der SN1-Alkylkette in der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

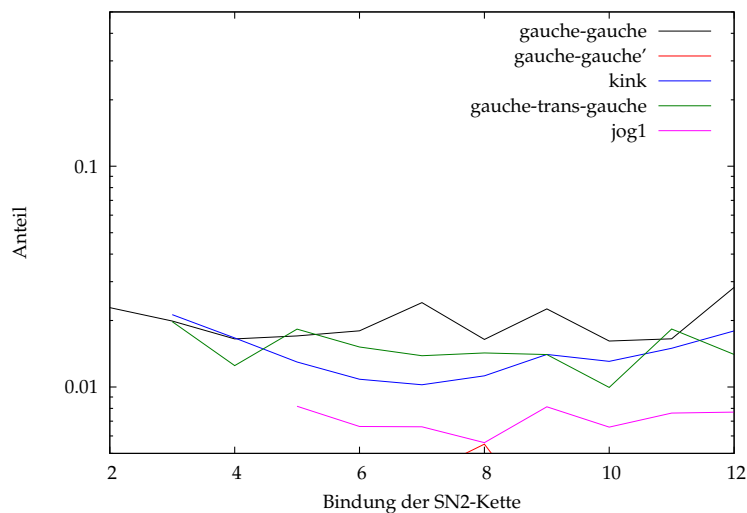


Abbildung 7.52: Anteile an den Kombinationen der SN2-Alkylkette in der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

Die Abbildungen 7.51 und 7.52 zeigen die auftretenden Kombinationen in Abhängigkeit von der Kettenposition. Bei beiden Alkylketten lässt sich der „odd-

## 7 Konformation der Moleküle

even“-Effekt bei allen Kombinationen besser erkennen, als in der  $P_{\beta'}$  Phase. Dies gilt besonders für die mittleren Kettenglieder. Die Kombination gauche-gauche' tritt nun auch bei der SN2-Alkylkette in der Kettenmitte auf. Bei der SN1-Alkylkette vergrößert sich der Bereich um die Kettenmitte in der diese Kombination zu finden ist. Werden die bevorzugten Positionen der verschiedenen Kombinationen bei beiden Ketten miteinander verglichen, ist zu erkennen, dass ein Anstieg bei der SN1-Kette zu einem Abfall in der SN2-Kette führt. Besonders gut zu erkennen ist dieses Verhalten bei der Kombination gauche-gauche. Die SN1-Alkylkette hat ein Maximum bei der Position 8, wohingegen die SN2-Kette zwei Maxima an den Positionen 7 und 9 hat, bei Position 8 hingegen ein Minimum. Diese Korrelation lässt sich auch bei den anderen Kombinationen beobachten, sind dort aufgrund der geringeren Häufigkeit teilweise weniger deutlich.

## 7.18 Konformation der Alkylketten für die $L_{\beta i}$ Phase bei 3000 bar

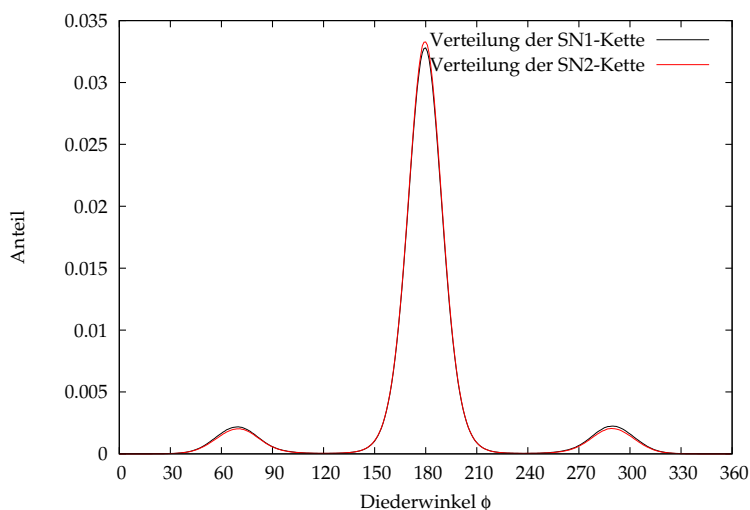


Abbildung 7.53: Mittlere Konformation der Alkylketten der  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000

Die Abbildung 7.53 zeigt die mittlere Konformation der Alkylketten. Bei der Hochdrucksimulation der  $L_{\beta i}$  Phase ist ein leichter Unterschied zwischen den beiden Alkylketten zu erkennen. Die SN1-Kette hat einen geringeren trans-Anteil als die SN2-Kette. Der gauche<sup>+</sup>-Anteil der SN1-Kette ist stärker erhöht, als der gauche<sup>-</sup>-Anteil. Dies verkleinert die Asymmetrie zwischen den beiden gauche-Anteilen für die SN1-Kette. Weitere Unterschiede zu den vorangegangenen Drücken sind nicht zu erkennen.

Die Abbildungen 7.54 und 7.55 zeigen die Anteile der Konformation in Abhängigkeit der Positionen. Wie zuvor steigt auch in den Verteilungen dieser Simulation der trans-Anteil für die mittleren Gruppen an, und sinkt zum Anfang und zum Ende der Alkylkette hin ab, wobei der trans-Anteil zu Beginn der Kette größer ist als am Kettenende. Dieses unterschiedliche Verhalten zwischen Kettenanfang und Kettenende wird in dieser Phase besonders deutlich. Der „odd-even“ Effekt ist weder für die SN1- noch für die SN2-Kette zu erkennen. Auffällig ist bei der SN1-Alkylkette der geringe trans-Anteil bei der Bindung 6, sowie der erhöhte trans-Anteil bei Bindung 3 bei der Verteilung der SN2-Kette. Dies hängt, wie weiter unten gezeigt wird, mit den auftretenden Winkelkombinationen zusammen.

Im Vergleich zu den auftretenden Kombinationen in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar, zeigt die Tabelle 7.27 nur einen geringen Anstieg der trans-Konformation



## 7 Konformation der Moleküle

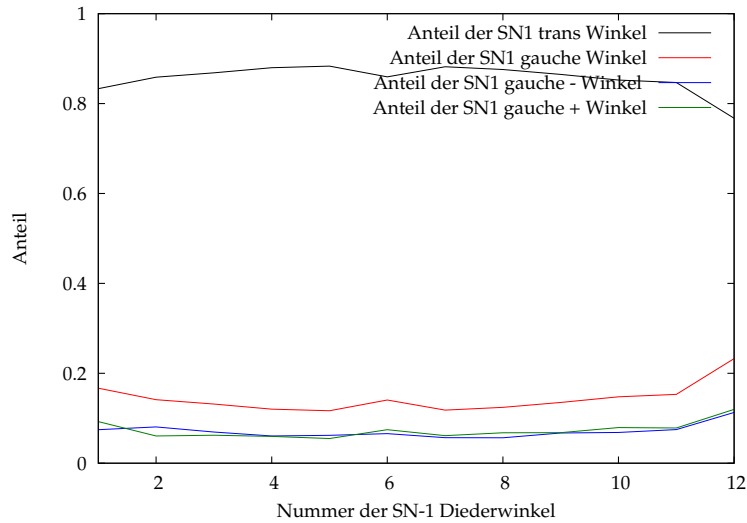


Abbildung 7.54: Anteile an den Konformationen der SN1-Alkylkette in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar

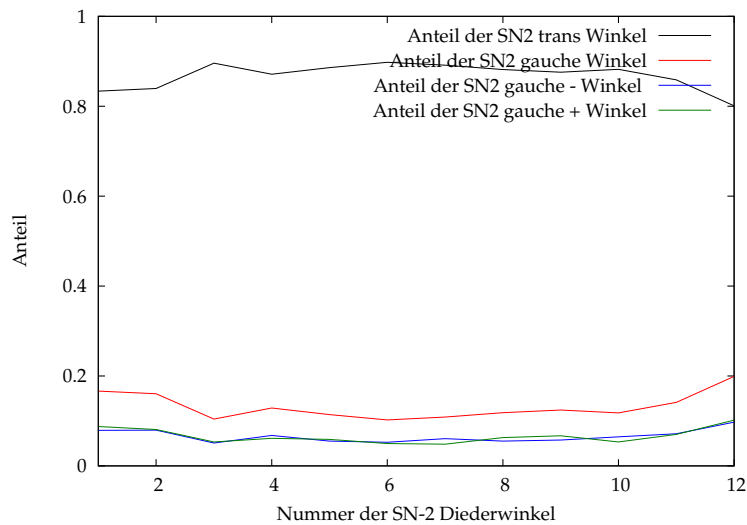


Abbildung 7.55: Anteile an den Konformationen der SN2-Alkylkette in der  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar

(von 10,26 auf 10,27). Allerdings sinkt für beide Ketten der Anteil an gauche<sup>-</sup>-Konformationen ab. Dies gilt, wie bereits in Abbildung 7.53 gezeigt, besonders für die SN2-Kette. Des weiteren ist ein Absinken der Kombination gauche-trans-gauche zu sehen. Bei den Jog-Kombinationen fällt auf, dass die Anzahl an Jog1 und Jog2 steigt, die Anteile für Jog3 und Jog4 aber abnehmen. Dies zeigt, dass der freie Platz für die Alkylkette sinkt.

Bei Betrachtung der Abbildungen 7.56 und 7.57 fällt als erstes auf, dass es

## 7 Konformation der Moleküle

Konformation	Anzahl in SN1	Anzahl in SN2
trans	10.27	10.41
gauche	1.728	1.585
gauche <sup>-</sup>	0.849	0.791
gauche <sup>+</sup>	0.878	0.794
gauche-gauche	0.295	0.233
trans-gauche-gauche-trans	0.159	0.113
gauche-gauche'	0.049	0.035
trans-gauche-gauche'-trans	0.021	0.016
gauche-trans-gauche	0.162	0.137
gauche-gauche-gauche	0.037	0.029
gauche-gauche-gauche'	0.009	0.007
gauche-gauche'-gauche	0.001	0.000
gauche-trans-gauche' (Kink)	0.141	0.131
gauche-(trans) <sub>(2n+1)</sub> gauche' (Jog)	0.137	0.116
gauche-(trans) <sub>3</sub> gauche' (Jog <sub>1</sub> )	0.059	0.044
gauche-(trans) <sub>5</sub> gauche' (Jog <sub>2</sub> )	0.040	0.035
gauche-(trans) <sub>7</sub> gauche' (Jog <sub>3</sub> )	0.024	0.023
gauche-(trans) <sub>9</sub> gauche' (Jog <sub>4</sub> )	0.014	0.014

Tabelle 7.27: Durchschnittliche Anzahl verschiedener Konformation in den SN1- und SN2-Ketten der L <sub>$\beta$ i</sub> Phase bei 3000 bar

zu einem Anstieg der Kombinationen gauche-gauche' kommt. Für die SN1-Kette geht die Kombination in der Verteilung der vorangegangenen Simulation über einen Bereich von 7-9. In dieser Simulation sind zwei Maxima zu erkennen eines bei 6 und eines bei 9. Für die SN2-Kette ist diese Kombination nach wie vor auf die Position acht limitiert. Wie bereits oben angesprochen, erklärt sich der Abfall an trans-Konformationen für die Alkylkette an Position 6 durch die hier auftretenden Kombinationen. Denn hier steigt nicht nur die gerade erwähnte Kombination gauche-gauche' sondern auch die Kombination gauche-gauche. In diesem mittleren Bereich hat die Kette die meisten Konformationsmöglichkeiten bei geringsten Wechselwirkungen mit der eigenen Kopfgruppe. Die SN2-Kette zeigt in der Abbildung 7.55 den maximalen trans-Anteil bei der der Bindung 3. Bei dem Vergleich mit den auftretenden Konformationen, ist zu erkennen, dass bei Bindung 4 ein starker Anstieg an gauche-trans-gauche und damit bei Bindung 3 ein Anstieg an trans-Konformationen entsteht. Im Gegensatz dazu nimmt der Anteil an gauche-gauche für die Bindung drei deutlich ab.

## 7 Konformation der Moleküle

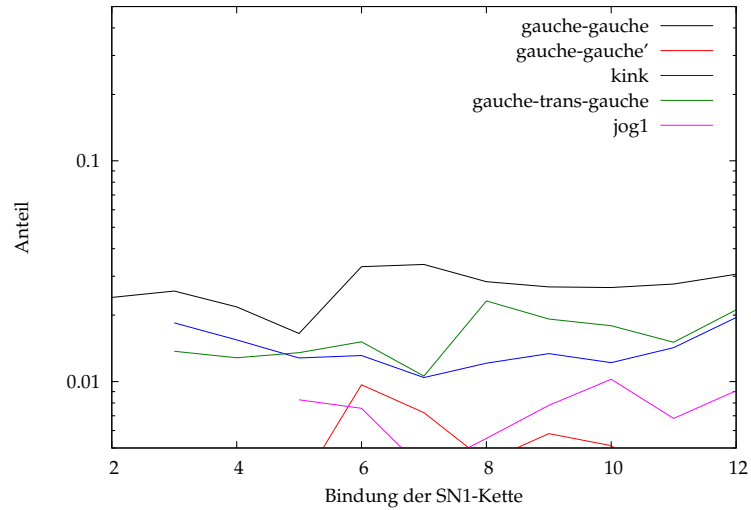


Abbildung 7.56: Anteile an den Kombinationen der SN1-Alkylkette in der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

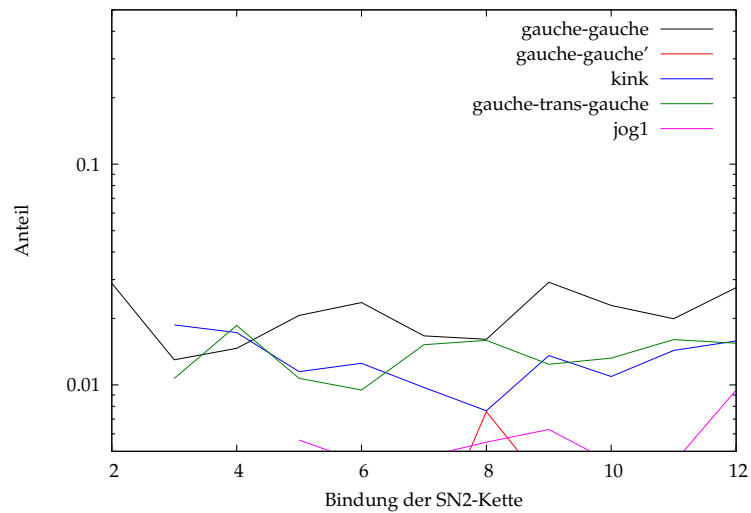


Abbildung 7.57: Anteile an den Kombinationen der SN2-Alkylkette in der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

## 7.19 Konformation der Alkylketten für die Gel III Phase

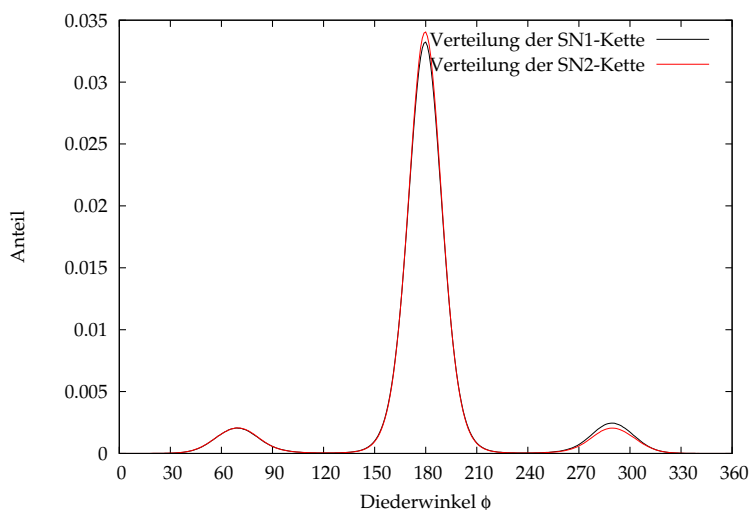


Abbildung 7.58: Mittlere Konformation der Alkylketten der Gel III Phase

Die Verteilung 7.58 zeigt die mittleren Konformationen der Alkylketten der Gel III Phase. Wie bei der  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar ist zu erkennen, dass die SN1-Kette einen geringeren trans-Anteil hat als die SN2-Kette. Es ist allerdings nur der  $\text{gauche}^+$ -Anteil der SN1-Kette größer als der, der SN2-Kette. Der  $\text{gauche}^-$ -Anteil ist für beide Ketten etwa gleich. Damit weist nur noch die SN1-Kette ein asymmetrisches Verhalten zwischen  $\text{gauche}^+$  und  $\text{gauche}^-$  auf.

Die beiden Verteilungen 7.59 und 7.60 zeigen generell einen ähnlichen Verlauf, wie die entsprechenden Verteilungen der vorangegangenen Phasen. Der trans-Anteil ist in der Mitte höher als zu Beginn und am Ende der Kette. Für die SN1-Kette sind die Anteile zu Beginn größer als am Ende, die SN2-Kette zeigt in dieser Phase erstmals, dass die Differenz dieser Anteile deutlich kleiner geworden ist. Die SN1-Kette zeigt nur für die Bindungen 3 und 8 einen Anstieg an  $\text{gauche}^+$ -Konformationen. Diese Bindungen werden weiter unten bei der Untersuchung der Konformationskombinationen noch genauer betrachtet. Ansonsten ist hier der Verlauf der beiden Konformationen nahezu identisch. Bei der SN2-Kette ist gar kein Unterschied mehr zu sehen. Die Verteilungen der einzelnen Konformationen zeigen ansonsten kein markantes Verhalten.

Die Tabelle 7.28 zeigt, dass in der Gel III Phase der trans-Anteil wieder leicht ansteigt. Der  $\text{gauche}^-$ -Anteil sinkt in dieser Phase, so dass der Unterschied zwischen  $\text{gauche}^+$  und  $\text{gauche}^-$  für die SN1-Kette deutlich verringert wird. Bei der

## 7 Konformation der Moleküle

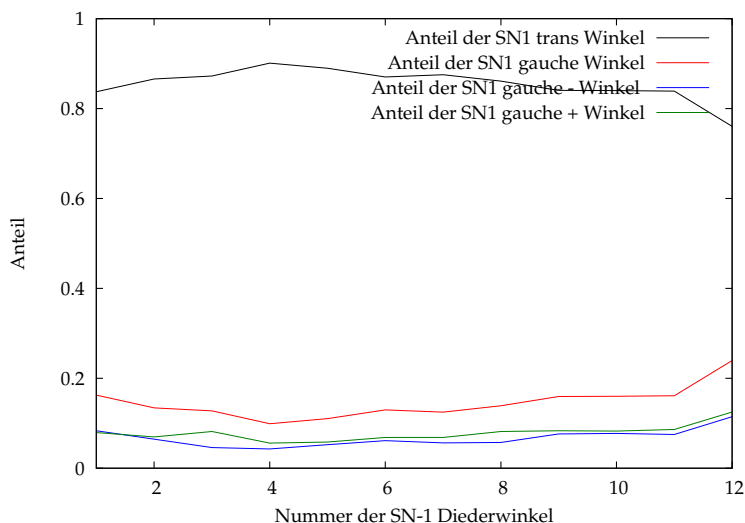


Abbildung 7.59: Anteile an den Konformationen der SN1-Alkylkette in der Gel III Phase

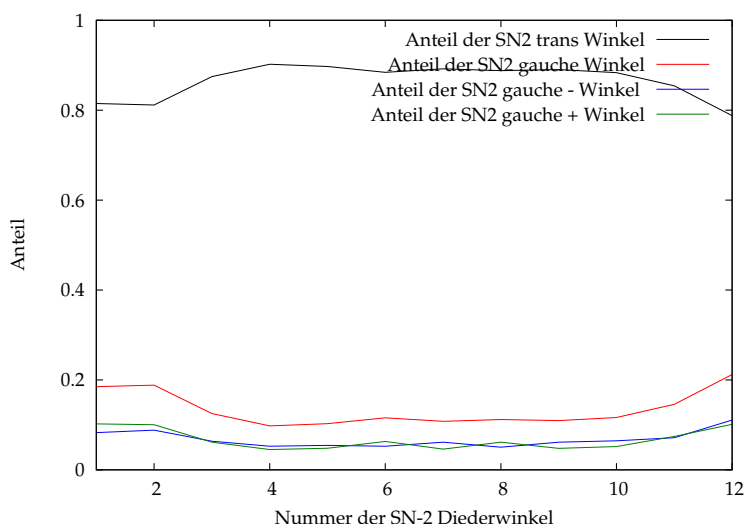


Abbildung 7.60: Anteile an den Konformationen der SN2-Alkylkette in der Gel III Phase

SN2-Kette sinkt der gauche<sup>-</sup>-Anteil sogar so weit, dass er geringer ist, als der gauche<sup>+</sup>-Anteil. Die Asymmetrie hat sich also umgekehrt. Beim Vergleich beider Ketten fällt ein gegensätzlicher Trend auf. Die Ketten ändern ihre Anteile auf unterschiedliche Art und Weise. Während der Anteil an gauche-gauche-gauche für die SN1-Kette sinkt und sich dafür aber der Anteil an gauche-gauche-gauche' verdreifacht, steigt bei der SN2-Kette der Anteil an gauche-gauche-gauche' nur minimal, der Anteil an gauche-gauche-gauche' allerdings stärker. Die SN2-Kette ist also in einer Richtung der x-z-Ebenen limitiert, wohingegen die SN1-Kette Platz

## 7 Konformation der Moleküle

Konformation	Anzahl in SN1	Anzahl in SN2
trans	10.25	10.38
gauche	1.747	1.618
gauche <sup>-</sup>	0.807	0.814
gauche <sup>+</sup>	0.940	0.803
gauche-gauche	0.323	0.264
trans-gauche-gauche-trans	0.175	0.142
gauche-gauche'	0.060	0.036
trans-gauche-gauche'-trans	0.017	0.022
gauche-trans-gauche	0.165	0.143
gauche-gauche-gauche	0.026	0.036
gauche-gauche-gauche'	0.027	0.005
gauche-gauche'-gauche	0.001	0.000
gauche-trans-gauche' (Kink)	0.138	0.113
gauche-(trans) <sub>(2n+1)</sub> gauche' (Jog)	0.163	0.123
gauche-(trans) <sub>3</sub> gauche' (Jog <sub>1</sub> )	0.067	0.044
gauche-(trans) <sub>5</sub> gauche' (Jog <sub>2</sub> )	0.045	0.037
gauche-(trans) <sub>7</sub> gauche' (Jog <sub>3</sub> )	0.034	0.025
gauche-(trans) <sub>9</sub> gauche' (Jog <sub>4</sub> )	0.017	0.017

Tabelle 7.28: Durchschnittliche Anzahl verschiedener Konformation in den SN1- und SN2-Ketten für die Gel III Phase

in beide Richtungen der x-z-Ebene hat.

Als nächstes soll untersucht werden, ob die Änderung der Anteile auf bestimmte Positionen innerhalb der Alkylkette beschränkt ist. Dazu werden in Abbildungen 7.61 und 7.62 die Anteile der Kombinationen in Abhängigkeit von der Kettenposition dargestellt. Zuerst soll die SN1-Alkylkette mit der vorangegangenen Phase verglichen werden. Der gauche-gauche-Anteil zeigt zwei neue Maxima, eines an Position 3. Dafür ist ein Minimum an Position 4 entstanden. Diese Verringerung der Konformationsvielfalt entsteht durch die druckabhängige geringere Beweglichkeit. Der Anstieg des Anteils dieser Kombination an Position 9 und 10 sowie der Anstieg der Kombination gauche-trans-gauche an den Positionen 8 und 9 verraten, dass diese Alkylkette im Endbereich mehr Platz hat. Des weiteren ist ein Anstieg der Kombination gauche-gauche' an Positionen 9 und 10 zu sehen und ein Anstieg der Jog1 Kombination bei Position 7 und 8. Auch dies zeigt, dass die SN1-Alkylkette deutlich mehr Platz hat. Die Begründung liegt in der intermolekularen Struktur der Membran.

## 7 Konformation der Moleküle



Abbildung 7.61: Anteile an den Kombinationen der SN1-Alkylkette in der Gel III Phase

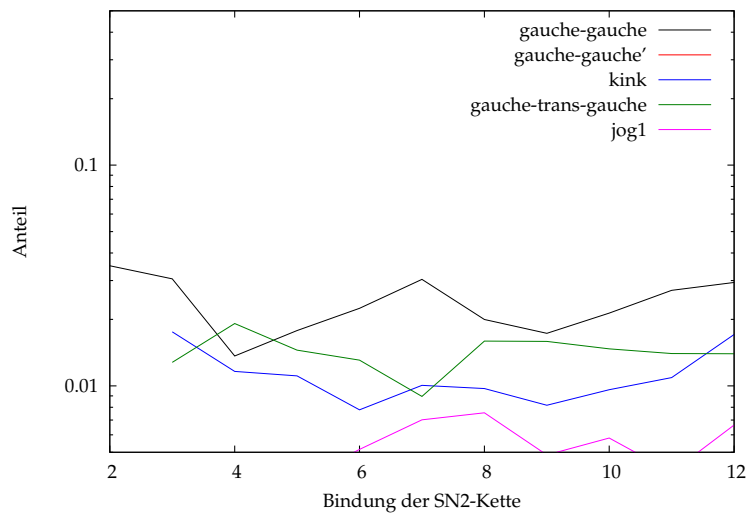


Abbildung 7.62: Anteile an den Kombinationen der SN2-Alkylkette in der Gel III Phase

Die SN2-Alkylkette hingegen zeigt nur geringe Änderungen in der Struktur. Die deutlichste Änderung ist an Position 7 zu finden. Dort steigt der gauche-gauche-Anteil, während der gauche-trans-gauche-Anteil sinkt. Die gauche-trans-gauche Kombination braucht Platz in beide Richtungen der x-z-Ebene, wohingegen sich die gauche-gauche-Kombination nur in eine Richtung der Ebene Platz verbraucht. Das heißt die SN2-Alkylkette scheint zumindest in einer Richtung eingeschränkt zu sein. Dafür spricht auch der Anstieg an Jog1 Kombinationen und der Wegfall von gauche-gauche'.

## 7.20 Konformation der Alkylketten für die Gel IV Phase

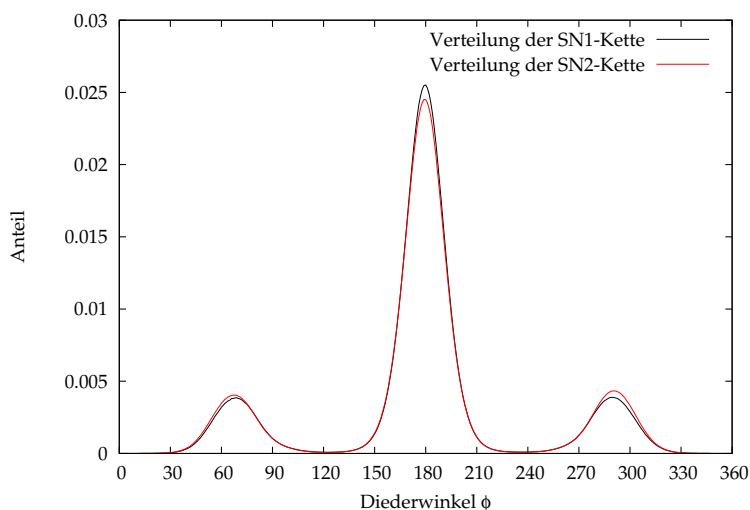


Abbildung 7.63: Mittlere Konformation der Alkylketten der Gel IV Phase

In der Gel IV Phase fallen bei Betrachtung der mittleren Konformationen die gestiegenen gauche-Anteile auf. hier ist der trans-Anteil der SN1-Gruppe größer als der der SN2-Gruppe. Bei beiden Ketten tritt eine Asymmetrie zu Gunsten der gauche<sup>+</sup> Konformation auf. Hierbei ist die Asymmetrie der SN2-Alkylkette größer als die der SN1-Kette. Vergleicht man mit der vorangegangenen Phase, so ist zu erkennen, dass die gauche-Anteile im Vergleich zur trans-Phase deutlich angestiegen sind.

Die Abbildungen 7.64 und 7.65 zeigen die Konformationsanteile in Abhängigkeit von der Position. Hier fällt auf, dass der trans-Anteil im mittleren Bereich der Kette kaum noch ansteigt. Anfang und Ende der Alkylketten zeigen keine signifikanten Unterschiede. Die SN1-Alkylkette zeigt ein Maximum für den Gesamtgauchebereich an Position 4, der ausschließlich durch den gauche<sup>+</sup>-Anteil bestimmt wird. Die SN2-Alkylkette zeigt keine Besonderheiten.

Die Tabelle 7.29 zeigt durch den deutlichen Anstieg an gauche-Anteilen naturgemäß auch einen Anstieg an allen Kombinationen mit gauche-Anteil. Einzige Ausnahme bildet bei der SN1-Alkylkette der Anteil an gauche-gauche-gauche'. Diese Kombination ist in der Gel III Phase stark angestiegen. Sie fällt in dieser Phase wieder auf den Anteil der vorangegangenen Phasen ab. Besonders auffällig ist das Auftreten der Kombination gauche-gauche'-gauche für die SN2-Kette. Aufgrund der starken Änderung der Gesamttransanteile, wurde die relative Ände-



## 7 Konformation der Moleküle

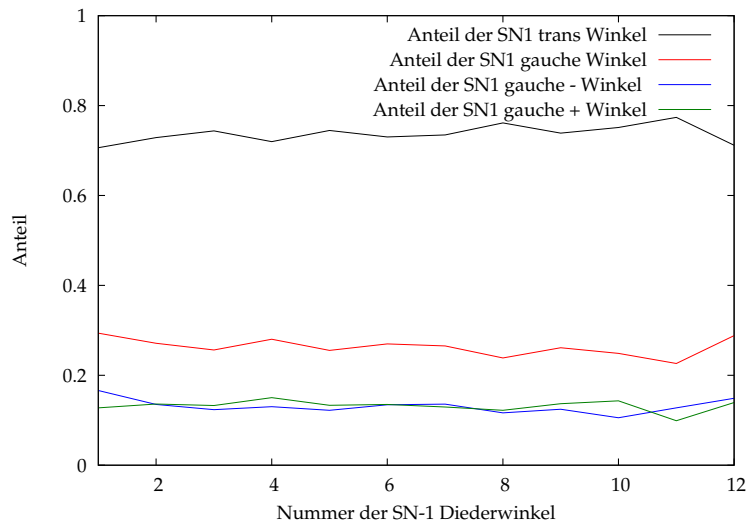


Abbildung 7.64: Anteile an den Konformationen der SN1-Alkylkette in der Gel IV Phase

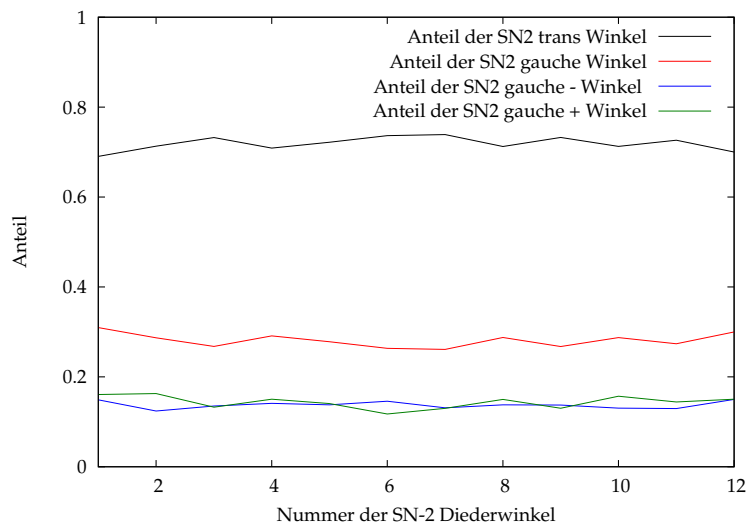


Abbildung 7.65: Anteile an den Konformationen der SN2-Alkylkette in der Gel IV Phase

Die Konformation der einzelnen Anteile untersucht. Für die SN1-Kette fallen hier besonders die starken Anstiege der Kombinationen trans-gauche-gauche'-trans, gauche-gauche-gauche und gauche-gauche'-gauche auf. Diese steigen etwa um Faktor 4, während die anderen Kombinationen nur um etwa Faktor 2 steigen. Diese drei Kombinationen sind alle sehr platzintensiv. Es zeigt sich, dass in dieser Phase die SN1-Alkylkette sehr viel freien Raum zu Verfügung hat. Dieser Platz hängt stark von der Struktur der Membran ab. Die SN2-Alkylkette weist ein ähnliches Verhalten auf. Auch hier steigen die erwähnten platzfordernden Kombination stärker an.

## 7 Konformation der Moleküle

Konformation	Anzahl in SN1	Anzahl in SN2
trans	8.844	8.626
gauche	3.155	3.373
gauche <sup>-</sup>	1.570	1.648
gauche <sup>+</sup>	1.585	1.725
gauche-gauche	0.592	0.665
trans-gauche-gauche-trans	0.302	0.344
gauche-gauche'	0.129	0.164
trans-gauche-gauche'-trans	0.064	0.064
gauche-trans-gauche	0.362	0.369
gauche-gauche-gauche	0.095	0.085
gauche-gauche-gauche'	0.019	0.037
gauche-gauche'-gauche	0.004	0.005
gauche-trans-gauche' (Kink)	0.273	0.269
gauche-(trans) <sub>(2n+1)</sub> gauche' (Jog)	0.375	0.418
gauche-(trans) <sub>3</sub> gauche' (Jog <sub>1</sub> )	0.160	0.146
gauche-(trans) <sub>5</sub> gauche' (Jog <sub>2</sub> )	0.110	0.137
gauche-(trans) <sub>7</sub> gauche' (Jog <sub>3</sub> )	0.069	0.086
gauche-(trans) <sub>9</sub> gauche' (Jog <sub>4</sub> )	0.036	0.049

Tabelle 7.29: Durchschnittliche Anzahl verschiedener Konformation in den SN1- und SN2-Ketten für die Gel IV Phase

Wie schon in der Tabelle 7.29 gezeigt, ist ein signifikanter Anstieg an sterisch ungünstigen Kombinationen zu verzeichnen. Die Kombination gauche-gauche' ist in dieser Phase an jeder Position zu finden. An Position 6 hat diese Kombination ein Minimum, dafür die steigt dort aber die Kombination gauche-trans-gauche an. Das Maximum dieser Kombination an Position 10 hingegen korreliert mit dem Absinken der Jog1-Kombination. Die Kombination Jog1 hat ihren Kurvenverlauf weitestgehend beibehalten, wenn auch mit höherem Anteil. Die SN2-Alkylkette zeigt ein ähnliche Änderungen. Der auffälligste Unterschied im generellen Kurvenverlauf zur Gel III Phase findet sich bei Position 7. Während in der Gel III Phase dort ein Maximum für die gauche-gauche-Kombination und ein Minimum für die gauche-trans-gauche-Kombination auftritt, verhalten sich diese beiden Kombinationen in der Gel IV Phase genau entgegengesetzt. Das bedeutet, dass die Einschränkung in x-y-Ebene hier in dieser Phase nicht mehr vorhanden sind.

## 7 Konformation der Moleküle

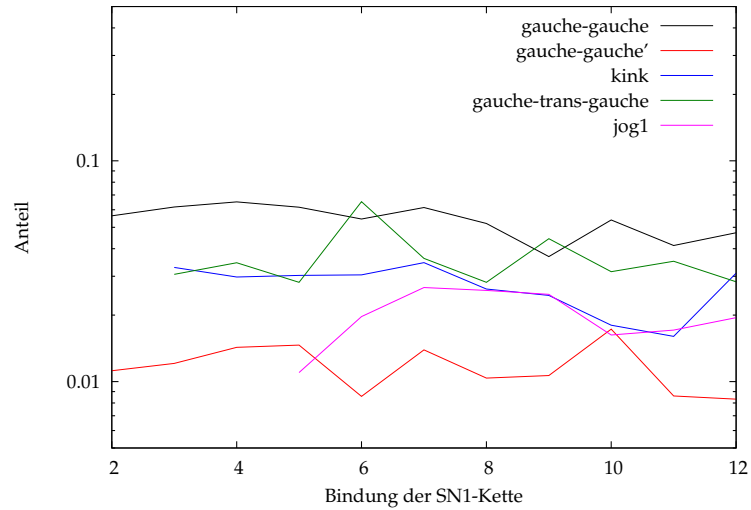


Abbildung 7.66: Anteile an den Kombinationen der SN1-Alkylkette in der Gel IV Phase

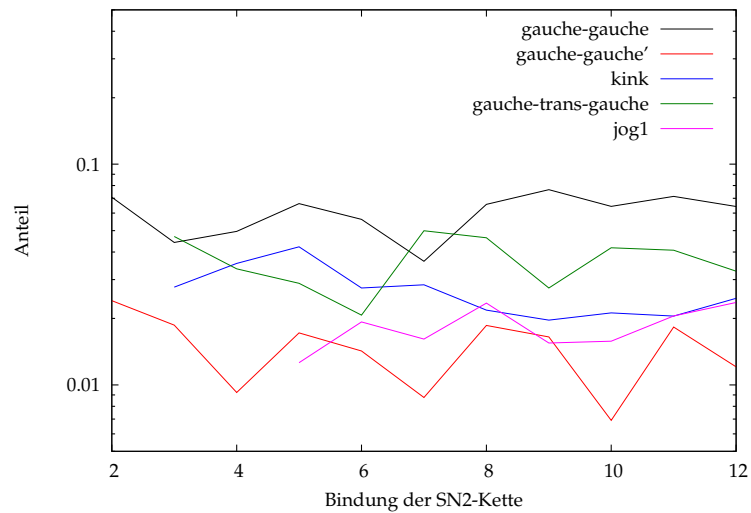


Abbildung 7.67: Anteile an den Kombinationen der SN2-Alkylkette in der Gel IV Phase

## 7.21 Konformation der Alkylketten für die Gel V Phase

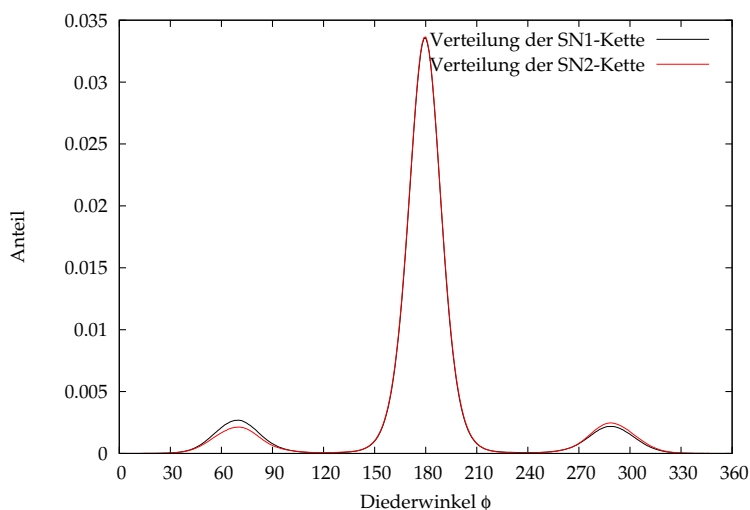


Abbildung 7.68: Mittlere Konformation der Alkylketten der Gel V Phase

Die Abbildung 7.68 zeigt die mittleren Konformationen der Alkylketten. Im Vergleich zu der Gel III Phase oder der  $L_{\beta_i}$  Phase sind hier die trans-Anteile beider Phasen nahezu identisch. Allerdings unterscheiden sich die Konformationen in den gauche-Bereichen. Während in dem gauche<sup>-</sup>-Bereich der Anteil der SN1-Kette größer ist, tritt im gauche<sup>+</sup>-Bereich die SN2-Kette mit einer größeren Häufigkeit auf.

Wie schon in der Gel IV Phase weist auch in der Gel V Phase die Verteilung der trans-Konformationen kein Maximum im mittleren Bereich auf. Allerdings tritt in dieser Phase wie in allen Phasen außer Gel IV eine Asymmetrie zwischen Kettenanfang und Kettenende auf. Die gauche-Verteilungen zeigen für die SN1-Kette einen höheren Anteil an gauche<sup>-</sup> ab der fünften Bindung. Die SN2-Kette hat einen erhöhten Anteil an gauche<sup>+</sup> an den Bindungen 1 bis 6. Zu Beginn der Kette ist also bei beiden Ketten der gauche<sup>+</sup>-Anteil bevorzugt, zum Kettenende hin der gauche<sup>-</sup>-Anteil.

In Tabelle 7.30 ist zu erkennen, dass der trans-Anteil im Verhältnis zur Gel IV Phase gestiegen ist, aber kleiner als bei allen anderen Phasen. Die Asymmetrie zwischen gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup> hat sich bereits in der Gel IV Phase fast aufgelöst hier in der Gel V Phase für die SN1-Kette sogar umgekehrt. Damit ist der Anteil an gauche<sup>-</sup> für die SN1-Kette größer. Für die SN2-Kette hingegen ist es genau entgegengesetzt. Im Vergleich zu den vorangegangenen Simulatio-

## 7 Konformation der Moleküle

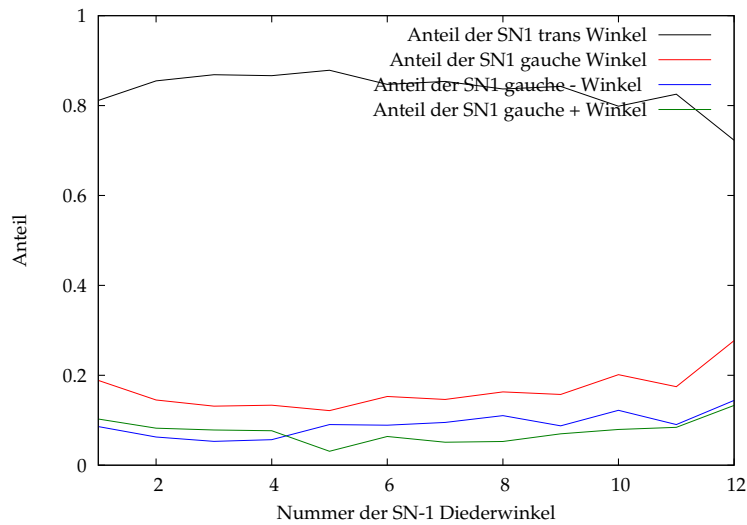


Abbildung 7.69: Anteile an den Konformationen der SN1-Alkylkette in der Gel V Phase

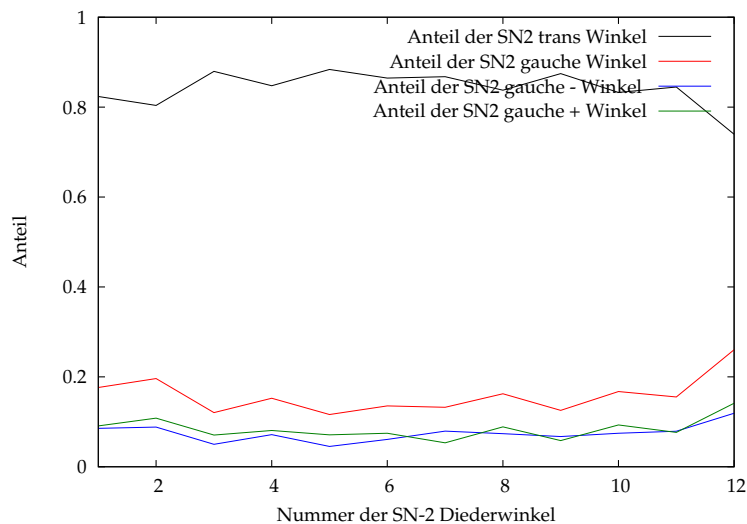


Abbildung 7.70: Anteile an den Konformationen der SN2-Alkylkette in der Gel V Phase

nen, hat sich diese sogar vergrößert. Die Kombination gauche-gauche'-gauche, die schon bei der Gel IV Phase deutlich erhöht ist, zeigt hier bei der Gel V Phase gegenläufige Trends für die SN1- und die SN2-Kette. Während sie bei der SN1-Kette wieder kleiner wird, steigt sie für die SN2-Kette auf den höchsten Wert aller Simulationen an. Des weiteren fallen bei der SN1-Kette die Kombinationen gauche-gauche-gauche' und Jog4 auf. Beide sind im Gegensatz zur Gel IV Phase deutlich geringer geworden, die Jog4-Kombination hat sogar einen kleineren Anteil als in der Gel III Phase. Das heißt auch hier hat die intermolekulare Struktur

## 7 Konformation der Moleküle

Konformation	Anzahl in SN1	Anzahl in SN2
trans	10.00	10.09
gauche	1.992	1.900
gauche <sup>-</sup>	1.087	0.893
gauche <sup>+</sup>	0.905	1.006
gauche-gauche	0.373	0.349
trans-gauche-gauche-trans	0.180	0.159
gauche-gauche'	0.078	0.069
trans-gauche-gauche'-trans	0.023	0.039
gauche-trans-gauche	0.189	0.197
gauche-gauche-gauche	0.058	0.072
gauche-gauche-gauche'	0.024	0.011
gauche-gauche'-gauche	0.002	0.010
gauche-trans-gauche' (Kink)	0.198	0.163
gauche-(trans) <sub>(2n+1)</sub> gauche' (Jog)	0.2	0.186
gauche-(trans) <sub>3</sub> gauche' (Jog <sub>1</sub> )	0.076	0.069
gauche-(trans) <sub>5</sub> gauche' (Jog <sub>2</sub> )	0.054	0.053
gauche-(trans) <sub>7</sub> gauche' (Jog <sub>3</sub> )	0.056	0.041
gauche-(trans) <sub>9</sub> gauche' (Jog <sub>4</sub> )	0.014	0.023

Tabelle 7.30: Durchschnittliche Anzahl verschiedener Konformation in den SN1- und SN2-Ketten der Gel V Phase

einen wichtigen Einfluss auf das Verhalten der Kette genommen.

Abbildung 7.71 zeigt die Verteilung der Kombinationen in Abhängigkeit von ihrer Position in der Kette. Die Verteilung der Kink-Kombination ist mit Ausnahme der Position 5 nahezu identisch zu der Verteilung der Gel IV Phase. An Position 5 hat diese Kombination nun ein Maximum. Dies korreliert mit dem Minimum der gauche-trans-gauche Kombination an der selben Stelle. Die gauche-gauche-Kombination, die in der vorangegangenen Phase einen nahezu konstanten Verlauf hat, zeigt jetzt bei den ersten Bindungen am Kettenanfang geringere Anteile. Die sehr platzfordernden Kombinationen gauche-gauche' und Jog1 sinken in ihren Anteilen wieder ab, behalten aber die generellen Trends der vorangegangenen Phasen bei.

Auch in der Verteilung der gauche-gauche-Kombinationen für die SN2-Kette in Abbildung 7.72 zeigt sich am Kettenanfang ein geringerer Anteil. Hier ist er nicht auf die ersten Bindungen sondern auf eine Bindung reduziert nämlich die 4. Die gauche-gauche'-Kombination und die Jog1-Kombination zeigen einen ähnlichen

## 7 Konformation der Moleküle

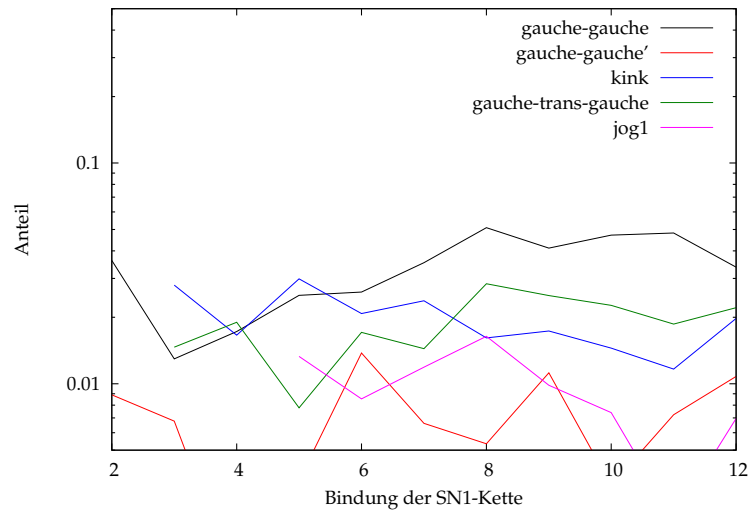


Abbildung 7.71: Anteile an den Kombinationen der SN1-Alkylkette in der Gel V Phase

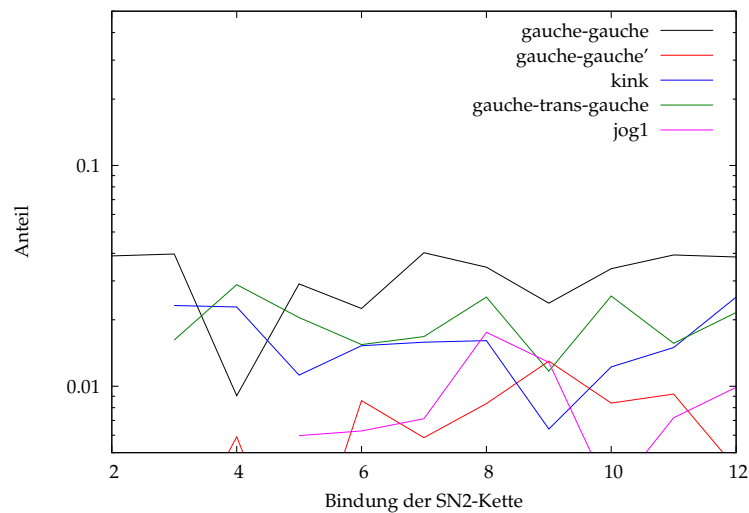


Abbildung 7.72: Anteile an den Kombinationen der SN2-Alkylkette in der Gel V Phase

Verlauf wie in der Gel IV Phase haben aber geringere Anteile. Dass heißt in der Wahl der Positionen verhalten sich die Ketten ähnlich. Anders verhält es sich mit der Kink-Kombination deren Verlauf sich ändert. An Position 5 und 9 sind nun Minima entstanden.

## 7.22 Vergleich der Konformation der Alkylketten für die verschiedenen Phasen

Die Verteilungen der mittleren Konformationen zeigen jeweils ein ausgeprägtes trans-Maximum und Maxima in den beiden gauche-Bereichen. Beim Vergleich der beiden Ketten ist zu erkennen, dass mit steigendem Druck von der  $P_{\beta'}$  bis zur Gel III Phase der trans-Anteil der SN1-Kette sinkt. Die Asymmetrie zwischen gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup>-Anteilen vergrößert sich zu Gunsten der gauche<sup>+</sup>-Anteile von der  $P_{\beta'}$  bis zur  $L_{\beta_i}$ -Phase. In der Gel III Phase sinkt diese Asymmetrie deutlich ab. In der Gel IV Phase kehrt sich die Asymmetrie für die SN1-Alkylkette sogar um, für die SN2-Kette bleibt sie allerdings erhalten. In dieser Phase ist der trans-Anteil der SN1-Alkylkette erstmals größer als der SN2-Anteil. Die Gel V Phase weist schließlich für beide Ketten den gleichen trans-Anteil auf, aber für die SN1-Kette einen größeren gauche<sup>-</sup>-Anteil und für die SN2-Kette einen größeren gauche<sup>+</sup>-Anteil.

Als nächstes sollen nun die Konformationen in Abhängigkeit von ihrer Position betrachtet werden. In der  $P_{\beta'}$ , der  $L_{\beta_i}$  und der Gel III Phase sind die Kurvenverläufe nahezu identisch. Der trans-Anteil nimmt im mittleren Kettenbereich zu die gauche-Anteile dort entsprechend ab. Am Kettenanfang ist der trans-Anteil größer als am Kettenende. Dies hängt mit der freien Beweglichkeit der endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppe und den Wechselwirkungen mit der Kopfgruppe am Beginn der Alkylkette zusammen. Die beiden gauche-Anteile haben einen identischen beziehungsweise mit steigender Asymmetrie nahezu parallelen Verlauf. Hauptunterschied in diesen Phasen ist der Wegfall des „odd-even“ Effekts in der  $L_{\beta_i}$  Phase. Aufgrund des größeren Platzes können sich die einzelnen Bindungen ungehindert drehen. In der Gel IV und der Gel V Phase können sich aufgrund des extrem hohen Drucks die Bindungen nicht länger frei drehen. Hier tritt der „odd-even“-Effekts wieder auf. Der trans-Anteil wird bei diesen beiden Phasen im mittleren Bereich nicht mehr größer. Wie schon bei der Untersuchung der Kopfgruppe und der Glyceringruppe gezeigt, kommt es in diesen beiden Phasen aufgrund der druckinduzierten schlechten Dynamik des Systems zu einem Verlust der Strukturmerkmale.

Ausschlaggebend für die Gestalt der Alkylketten sind aber nicht die einzelnen Konformationen, sondern die die Kombinationen der verschiedenen Konformationen, wie in der Konformationsanalyse der Alkylketten der  $P_{\beta'}$  Phase gezeigt wird. Zur Untersuchung der Konformationskombinationen werden zuerst die Anteile an den Kombinationen pro Kette berechnet und in einer Tabelle dargestellt. Anschließend werden für die Strukturanalyse wichtige Kombinationen in Abhängigkeit ihrer Position innerhalb der Alkylketten dargestellt. Beim Vergleich der  $P_{\beta'}$  mit der  $L_{\beta_i}$  Phase ist zum einen zu erkennen, dass sich die Asymmetrie zwischen gauche<sup>+</sup> und gauche<sup>-</sup>-Anteilen vergrößert, Aber auch, dass der Anteil an platzfordernden Kombinationen leicht ansteigt. Die SN2-Kette zeigt eine gerin-



## 7 Konformation der Moleküle

gere Asymmetrie und einen geringeren Anteil an platzintensiven Kombinationen. Dies liegt daran, dass die SN2-Kette durch die Kopfgruppen stärker beeinflusst wird. Die platzintensiven Kombinationen treten bei beiden Phasen erst im mittleren und hinteren Bereich der Ketten auf. Der „odd-even“ Effekt zeigt sich bei den Kombinationen der Konformationen deutlicher als bei der Auftragung der einzelnen Konformationen. Besonders im mittleren Bereich der Ketten ist er sowohl für die  $P_{\beta'}$  als auch noch für die  $L_{\beta_i}$  Phase zu sehen.

Vergleicht man nun die beiden Simulationen der  $L_{\beta_i}$  Phase zeigt sich, dass mit der Druckerhöhung innerhalb der Phase der Platzbedarf der Alkylketten sinkt. Der Anteil an platzintensiven Konformationskombinationen insbesondere die größeren Jog-Kombinationen nehmen ab. Allerdings zeigen die Kombinationen auch bei der Simulation der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar, dass die SN2-Alkylkette einen geringeren Platz als die SN1-Kette hat. Die in den beiden vorherigen zu beobachteten gleichmäßigen Zickzack-Verläufe durch den „odd-even“-Effekt werden in dieser Simulation unregelmäßiger. Es zeigt sich nach wie vor eine enge Korrelation der beiden Ketten. Minima und Maxima verhalten sich gegengleich. Auch Änderungen der Anteile der Kombinationen beider Ketten beim Phasenwechsel und auch bei Druckanstieg innerhalb der  $L_{\beta_i}$  Phase sind gleich.

Die Gel III Phase zeigt eine deutliche Änderung des Verhaltens. Die Asymmetrie zwischen  $gauche^+$  und  $gauche^-$  hat abgenommen, sich sogar für die SN1-Kette umgekehrt. Des weiteren ist zu beobachten, dass für die SN1-Kette die ungünstige Kombination  $gauche-gauche-gauche'$  deutlich zunimmt, während die Kombination  $gauche-gauche-gauche$  abnimmt. Die SN2-Kette zeigt in dieser Phase einen Anstieg für beide Kombinationen, wobei der Anstieg der  $gauche-gauche-gauche'$  Kombination allerdings gering ist. Die Ketten verhalten sich nun unterschiedlich. Die SN1-Kette hat in der x-z-Ebene nun mehr Platz. Dies zeigt sich auch daran, dass die platzfordernden Kombinationen nun schon an niedrigeren Kettengliedern zu finden sind. Die SN2-Kette zeigt unter anderem einen Anstieg der  $gauche-gauche$ -Kombination, während der  $gauche-trans-gauche$ -Anteil sinkt. Das zeigt, dass die SN2-Kette zumindest in einer Richtung der x-z-Ebene stärker limitiert ist.

Bei der Gel IV Phase kehrt sich dieses Verhalten wieder um. Sowohl bei der SN1- als auch bei der SN2-Kette herrscht in beiden Richtungen der x-z-Ebene die gleiche Einschränkung des Platzbedarfs. Des weiteren fällt für diese Phase ein besonders hoher  $gauche$ -Anteil auf. Dies führt zu einer Vermehrung der  $gauche$ -Kombinationen. Hierbei steigen für beide Ketten die Anteile an besonders platzfordernden Kombinationen. Aufgrund der stark eingeschränkten Beweglichkeit durch den hohen Druck, weisen die Kombinationen starke „Zackelungen“ in ihrem Auftreten auf. Eine Asymmetrie zwischen  $gauche^+$  und  $gauche^-$  ist hier nicht mehr zu erkennen.

Die Gel V Phase zeigt im Gegensatz zur Gel IV Phase nun wieder steigende  $trans$ -Anteile. Diese sind aber weiterhin deutlich geringer als in allen anderen Phasen. Hier ist aufgrund des stark erhöhten Drucks der Platzbedarf gesunken. Die Asym-

## 7 Konformation der Moleküle

metrie zwischen  $\text{gauche}^+$  und  $\text{gauche}^-$  hat sich für die SN1-Kette umgekehrt, für die SN2-Kette ist der  $\text{gauche}^+$ -Anteil nach wie vor größer. Aber auch hier hat sich der Betrag der Asymmetrie erhöht. In dieser Phase verhalten sich die beiden Ketten unterschiedlich. Die SN1-Kette, die vorher einen deutlich größeren Platz einnehmen durfte ist nun stärker beschränkt, wohingegen die SN2-Kette nicht auf Raum verzichten muss. Aufgrund der deutlich gesunkenen Beweglichkeit der Moleküle sind die Verteilungen der Kombinationen noch viel gezackelter als in der vorangegangenen Simulation. Dies gilt für beide Ketten.

# 8 Paarverteilung

In diesem Kapitel wird nicht die Struktur des Einzelmoleküls, sondern die Struktur der Gesamtmembran untersucht. Hier wird sich zeigen, wie die Flüssigkristallstrukturen aussehen und welche Bereiche der Moleküle benachbart sind, also ob, wie in vorangegangenen Kapiteln beschrieben, gestaffelte oder parallele Anordnungen vorliegen.

Dazu werden verschiedene Paarverteilungsfunktionen betrachtet. Die Paarverteilungsfunktionen beschreiben die intermolekularen Abstände zwischen einzelnen Atomen.

## 8.1 Radiale Paarverteilung der Kopfgruppe

Die erste hier betrachtete radiale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  zwischen zwei Atomen in unterschiedlichen Molekülen ist wie folgt definiert und gibt an, in welcher Sphäre sich die Atome des Typs 2 um ein Atom des Typs 1 gruppieren.

$$g(r) = \begin{cases} \frac{n(r)}{\frac{4}{3}\pi((r+\Delta r)^3-r^3)} \cdot \frac{\langle V \rangle}{N_2} & , \text{ wenn } \lfloor \frac{r}{\Delta r} \rfloor = \frac{r}{\Delta r} \\ g(\lfloor \frac{r}{\Delta r} \rfloor \Delta r) & , \text{ wenn } \lfloor \frac{r}{\Delta r} \rfloor \neq \frac{r}{\Delta r} \end{cases} \quad (8.1)$$

Dabei ist  $N_2$  die Anzahl der Atome des Atomtyps 2,  $\langle V \rangle$  das mittlere Volumen der Box und  $n(r)$  die mittlere Anzahl der Atome des Typs 2, die sich in einem Abstandsbereich von  $r$  bis  $\Delta r$  befinden.

In der nachfolgenden Abbildung 8.3 sind die Paarverteilungsfunktionen bei einem Druck von 1000 bar für das Zentralatom der Cholingruppe (N) und der Phosphatgruppe (P) gezeigt. In der Grafik sind die Verteilungen P-P in schwarz, N-N in magenta und P-N in blau dargestellt. Die ersten Maxima der P-P und der N-N Verteilungen befinden sich in einem um etwa 1,5 nm größerem Abstand als die der P-N Verteilung. Dies begründet sich in den starken attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den beiden unterschiedliche Gruppen und den repulsiven zwischen den gleichen Gruppen. Die geringen P-N Gleichgewichtsabstände bestätigen, dass gleiche Gruppen nicht unmittelbar nebeneinander stehen, sondern Cholin und Phosphatgruppe zweier Moleküle jeweils benachbart sind. Möglichkeit eins für die Realisierung dieser Anordnung ist eine Neigung der Kopfgruppen, wie sie in den Kapiteln zu der Orientierung der Moleküle beschrieben wurde, Möglichkeit zwei eine gestaffelte Anordnung der Moleküle.

## 8 Paarverteilung

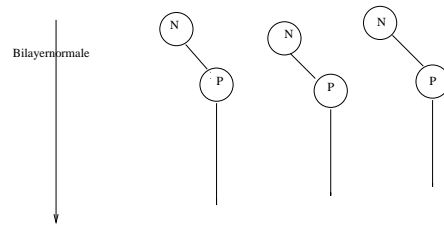


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Neigung der Kopfgruppe

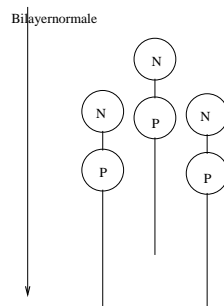


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der gestaffelten Anordnung

Das Maximum der P-N-Verteilung ist scharf und etwa doppelt so hoch wie das der Paarverteilungen P-P und N-N. Es zeigt damit die Stärke der attraktiven Coulomb-Wechselwirkungen. Das Maximum der Verteilung liegt bei einem Abstand von 0,46 nm. Der Maximumsabstand der P-N Paarverteilungsfunktion liegt nur gering über dem Platzbedarf der Cholin- und der Phosphatgruppe. Da zwischen Phosphat- und Cholin-Gruppe die stärksten Coulomb-Wechselwirkungen sind, limitiert sich die Anzahl der möglichen Maxima der P-P und P-N Verteilungsfunktionen. Aufgrund der deutlich geringeren Konformationsvielfalt der Phosphatgruppe ist das Maximum der P-P Verteilungsfunktion deutlich stärker ausgeprägt und weniger breit als das der frei beweglichen Cholin-Gruppe. Die N-N Paarverteilungsfunktionen weisen einen breiten Maximalbereich auf, indem sich zwei lokale Maxima gebildet haben. Woher diese kommen, ist mit dieser Auswertungsmethode nicht zu klären.

Werden nun die Paarverteilungsfunktionen bei höheren Drücken betrachtet, ist trotz der großen konformativen Änderungen nur ein kleiner phasenabhängiger Unterschied zu erkennen. Dies zeigt zum einen die Stärke der druck- und temperaturunabhängigen Coulomb Wechselwirkungen, die im Bereich der Kopfgruppe wirken. zum Anderen, dass eine radiale Paarverteilung zur Bewertung der strukturellen Unterschiede allein nicht ausreicht. Um nun diese Unterschiede zum Bei-

## 8 Paarverteilung

spiel die unterschiedlichen Kristallstrukturen der einzelnen Phasen genauer betrachten zu können, muss eine zweidimensionale Paarverteilung erstellt werden.

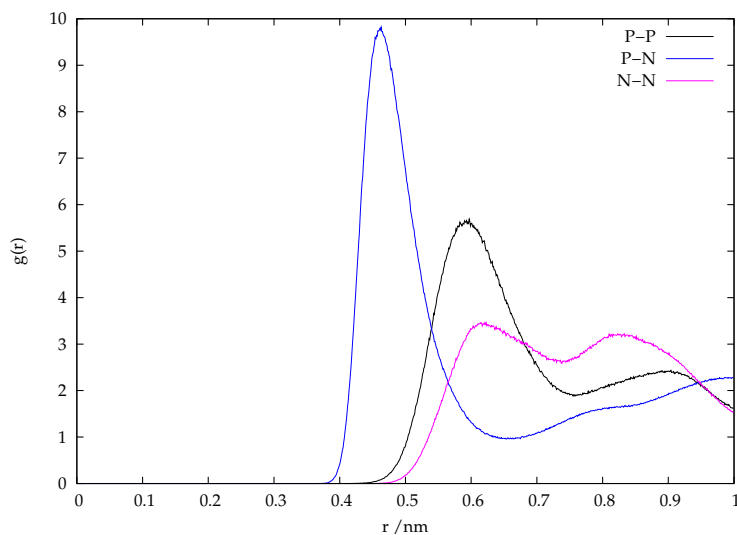


Abbildung 8.3: radiale Paarverteilung für die  $P_{\beta'}$  Phase

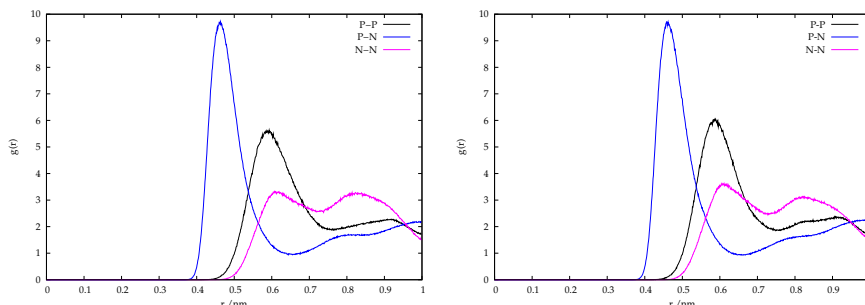


Abbildung 8.4: radiale Paarverteilung für die  $L_{\beta_i}$  Phase a) bei 1800 bar und b) bei 3000 bar

## 8.2 2D-Paarverteilungsfunktionen

Eine zweidimensionale Paarverteilungsfunktion geht nicht nur von dem Radius der Sphäre aus, in dessen Abstand sich das zweite Atom befindet, sondern zeigt eine Verteilung in Abhängigkeit von zwei Raumrichtungen. Diese Art der Verteilungsfunktionen sind besonders für stabförmige Moleküle wie dem DPPC wichtig. Es gibt verschiedene Möglichkeiten 2D-Paarverteilungsfunktionen zu definieren und zur Auswertung heranzuziehen. In diesem Kapitel sollen zwei verschiedene

## 8 Paarverteilung

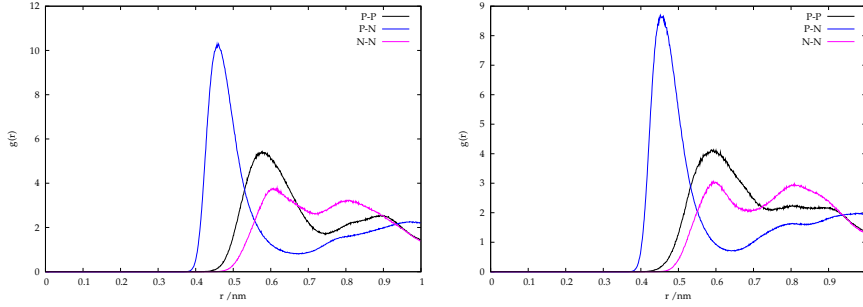


Abbildung 8.5: radiale Paarverteilung für a) die Gel III Phase und b) die Gel IV Phase

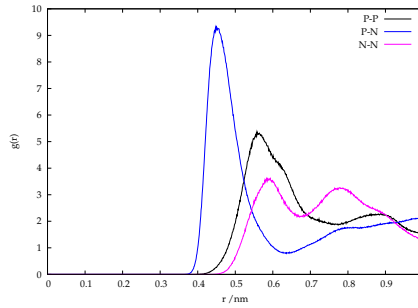


Abbildung 8.6: radiale Paarverteilung für die Gel V Phase

Paarverteilungsfunktionen berechnet und ausgewertet werden. Zum einen die zylindrische Paarverteilungsfunktion, die auf der einen Achse den radialen Abstand in der x-z Ebene (also parallel zur Bilayerfläche) angibt und auf der zweiten Achse den y-Achsenwert, also die Entfernung in Richtung der Bilayernormalen zu dem Zentralatom. Diese Auftragung eignet sich besonders gut, um zu entscheiden, ob es sich um gestaffelte Membrankonformationen oder um gewinkelte Anordnungen handelt. Die Funktion ist wie folgt definiert:

$$g_{zyl}(y, r_{xz}) = \begin{cases} \frac{n(y, r_{xz})}{\Delta y \pi ((r_{xz} + \Delta r_{xz})^3 - r_{xz}^3)} \cdot \frac{\langle V \rangle}{(N_2 - 1)} & , \text{ für } \left\lfloor \frac{y}{\Delta y} \right\rfloor = \frac{y}{\Delta y} \wedge \left\lfloor \frac{r_{xz}}{\Delta r_{xz}} \right\rfloor = \frac{r_{xz}}{\Delta r_{xz}} \\ g_{zyl} \left( \left\lfloor \frac{y}{\Delta y} \right\rfloor \Delta y, \left\lfloor \frac{r_{xz}}{\Delta r_{xz}} \right\rfloor \Delta r_{xz} \right) & , \text{ für } \left\lfloor \frac{y}{\Delta y} \right\rfloor \neq \frac{y}{\Delta y} \vee \left\lfloor \frac{r_{xz}}{\Delta r_{xz}} \right\rfloor \neq \frac{r_{xz}}{\Delta r_{xz}} \end{cases} \quad (8.2)$$

$\Delta y$  und  $\Delta r_{xz}$  sind frei wählbare Parameter und legen die Auflösung der Paarverteilungsfunktion fest.  $n(y, r_{xz})$  ist die mittlere Anzahl an Atomen des Typs 2 in einer bestimmten Entfernung zum Zentralatom. Dabei müssen folgende Bedingungen erfüllt werden.

$$\begin{aligned} y &\leq \vec{r}_2 \cdot \vec{e}_y - \vec{r}_1 \cdot \vec{e}_y < y + \Delta y && \wedge \\ r_{xz} &\leq \sqrt{(\vec{r}_2 \cdot \vec{e}_x - \vec{r}_1 \cdot \vec{e}_x)^2 + (\vec{r}_2 \cdot \vec{e}_z - \vec{r}_1 \cdot \vec{e}_z)^2} < r_{xz} + \Delta r_{xz} \end{aligned} \quad (8.3)$$

## 8 Paarverteilung

Hierbei sind  $\vec{e}_x, \vec{e}_y$  und  $\vec{e}_z$  die Einheitsvektoren in der entsprechenden Raumrichtung und  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$  die jeweilige Ortskoordinate des Atoms des entsprechenden Typs.

Die zweite Paarverteilungsfunktion, die zur Strukturanalyse der Membran herangezogen wird, ist die Ebenenpaarverteilung in der x-z-Ebene. Diese Paarverteilung gibt den Abstand zum Zentralatom in x- und z-Richtung an unabhängig vom Abstand entlang der Bilayernormalen. Sie projiziert also die Lage aller Atome in eine Ebene. Mit dieser Verteilung soll insbesondere die Kristallstruktur der entsprechenden Phase untersucht werden. Diese Ebenenpaarverteilung ist folgendermaßen definiert:

$$g_{eb}(x, z) = \begin{cases} \frac{n(x,z)}{\Delta x \Delta z} \cdot \frac{\langle A \rangle}{(N_2-1)} & , \text{ wenn } \lfloor \frac{x}{\Delta x} \rfloor = \frac{x}{\Delta x} \wedge \lfloor \frac{z}{\Delta z} \rfloor = \frac{z}{\Delta z} \\ g_{eb}(\lfloor \frac{x}{\Delta x} \rfloor \Delta x, \lfloor \frac{z}{\Delta z} \rfloor \Delta z) & , \text{ wenn } \lfloor \frac{x}{\Delta x} \rfloor \neq \frac{x}{\Delta x} \vee \lfloor \frac{z}{\Delta z} \rfloor \neq \frac{z}{\Delta z} \end{cases} \quad (8.4)$$

Hierbei ist  $\langle A \rangle$  die mittlere Fläche der x-z Ebene der Membran,  $\Delta x$  und  $\Delta z$  zwei Parameter, die die Auflösung der Paarverteilungsfunktion bestimmen.  $n(x, z)$  ist die durchschnittliche Anzahl an Atomen des Typs 2 in einer bestimmten Entfernung zum Zentralatom. Hierfür gilt:

$$x \leq \vec{r}_2 \cdot \vec{e}_x - \vec{r}_1 \cdot \vec{e}_x < x + \Delta x \quad \wedge \quad z \leq \vec{r}_2 \cdot \vec{e}_z - \vec{r}_1 \cdot \vec{e}_z < z + \Delta z \quad (8.5)$$

Wie oben bei der zylindrischen Paarverteilung sind  $\vec{e}_x, \vec{e}_y$  und  $\vec{e}_z$  die Einheitsvektoren in der entsprechenden Raumrichtung und  $\vec{r}_1$  und  $\vec{r}_2$  die Ortskoordinate des Atoms des entsprechenden Typs.

## 8.3 2D-Paarverteilungsfunktionen der Kopfgruppe

### 8.3.1 Zylindrische Paarverteilung der Kopfgruppe

Zuerst soll die zylindrische Paarverteilung der Kopfgruppen untersucht werden. Dazu werden der Abstand entlang der Bilayernormalen ( $y$ ) auf der Abszisse aufgetragen und der radiale Abstand in der x-z Ebene auf der Ordinate. Die Farbskala gibt den entsprechenden Wert der zylindrischen Paarverteilungsfunktion  $g_{zyl}(y, r_{xz})$  an.

In den Abbildungen 8.7, 8.8 und 8.9 sind die Paarverteilungsfunktionen der Kopfgruppe bei einem Druck von 1000 bar also in der  $P_{\beta'}$  Phase gezeigt. Die zylindrische N-N-Paarverteilungsfunktion zeigt, wie die radiale auch, zwei Maxima. Diese stimmen mit den radialen Abstandsmaxima genau überein. Der Schwerpunkt der beiden Maxima liegt bei  $y = 0$  nm, die Cholingruppen liegen also in einer Ebene. Wie in der radialen Verteilungsfunktion ist das zweite Maximum

## 8 Paarverteilung

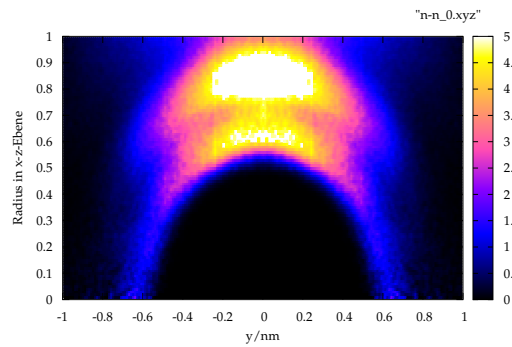


Abbildung 8.7: zylindrische Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die  $P_{\beta'}$  Phase

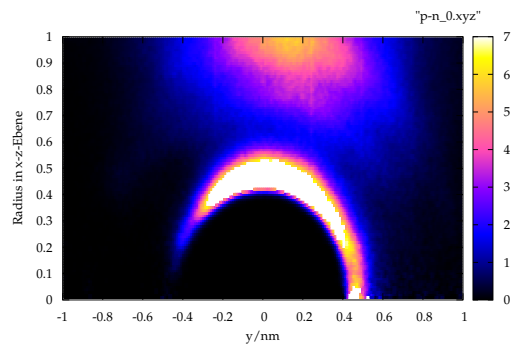


Abbildung 8.8: zylindrische Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die  $P_{\beta'}$  Phase

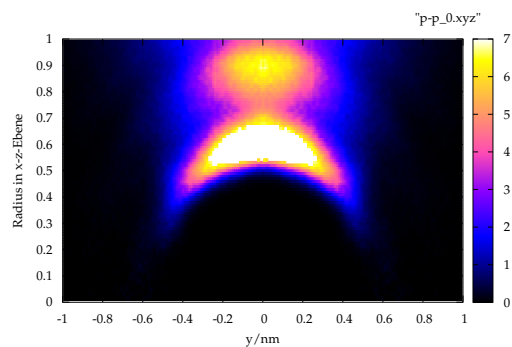


Abbildung 8.9: zylindrische Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die  $P_{\beta'}$  Phase



## 8 Paarverteilung

breiter. Die halbkreisförmige Streuung zeigt, dass der Abstand weitestgehend erhalten bleibt, und unterstreicht die relativ freie Beweglichkeit der Cholingruppe. Diese Verteilung macht deutlich, dass der geringe Abstand der P-N-Verteilung nicht durch eine gestaffelte Anordnung, sondern durch eine Neigung der Kopfgruppen entsteht.

Auch die Phosphatgruppen liegen in einer Ebene, wie Abbildung 8.9 mit ihrer Symmetrie um  $y = 0$  nm. Außerdem erkennt man zwei Maxima. Hierbei ist das erste Maximum breiter als das zweite. Auch dies entspricht der radialen Paarverteilung. Die jeweils zwei Maxima bei beiden Verteilungen 8.7 und 8.9 entstehen durch unterschiedliche Anordnung in x- und in z- Richtung. Eine genauere Beschreibung ist in Kapitel 8.3.2 zu finden. Im Vergleich ist die Verteilung der Maxima der N-N Paarverteilung deutlich breiter als der P-P Paarverteilung und die Maxima sind kleiner (Man beachte die unterschiedliche Farbkodierung). Auch dies zeigt wieder die hohe Beweglichkeit der Cholingruppe und die eingeschränkte Beweglichkeit der Phosphatgruppe.

Die P-N-Paarverteilungsfunktion zeigt ein halbmondförmiges Maximum. In der x-z Ebene ist eine deutliche Asymmetrie zu erkennen, da naturgemäß die Cholingruppe oberhalb der Phosphatgruppe liegt. Dieses Maximum ist deutlich größer als das der anderen Verteilungen. Auffällig hierbei ist, dass das halbmondförmige Maximum nicht kontinuierlich ist, sondern dass bei einem radialen x-z Abstand von etwa 0.1 ein lokales Minimum auftritt. Dies liegt, wie im nachfolgenden Kapitel näher beschrieben wird, an der unterschiedlichen Anordnung von „Reihen“ und „Spalten“ bei der Membran. Die Kopfgruppen neigen sich in Richtung der Reihe. Innerhalb der Reihe ist der radiale Abstand in x-z Richtung von Cholin- und Phosphatgruppe deutlich geringer als innerhalb der Spalte (Nachbarn die senkrecht zur Neigungsrichtung stehen). Daher treten hier zwei Maxima in der ersten Koordinationsebene auf. Das Maximum bei 1 nm in x-z-Richtung entsteht durch den übernächsten Nachbarn.

Nun soll die  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar untersucht werden. Die Verteilungen der Kopfgruppe ähneln denen der  $P_{\beta'}$  Phase. Bedeutendster Unterschied bei der Betrachtung der N-N Paarverteilung 8.10 ist bei  $r(x-z) = 0.23$  zu erkennen. Dort befinden sich bei  $y = -0,55$  nm und  $y = +0,55$  nm zwei Maxima. Diese zeigen eindeutig das Auftreten einer gestaffelten Konformation. Die lokale Begrenzung des Maximas weist auf eine eingeschränkte Drehbarkeit in dieser Anordnung hin. Des Weiteren sind die Maxima, die durch die Neigung der Kopfgruppe entstehen, vorhanden. Das heißt es liegen in x- und in z-Ebene unterschiedliche Symmetrien vor. Dies kann man sich so vorstellen, dass innerhalb einer Reihe die Kopfgruppen geneigt sind, aber die einzelnen Reihen gestaffelt sind. Diese Stafflung ist das entscheidende Phasenmerkmal der  $L_{\beta i}$  Phase und zeigt deutlich den Übergang von  $P_{\beta'}$  zur  $L_{\beta i}$  Phase.

Die P-P-Paarverteilungsfunktion 8.12 zeigt in der  $L_{\beta i}$  Phase ein etwas schmaleres Maximum als in der  $P_{\beta'}$  Phase. Diese Verringerung entsteht durch die geringere

## 8 Paarverteilung

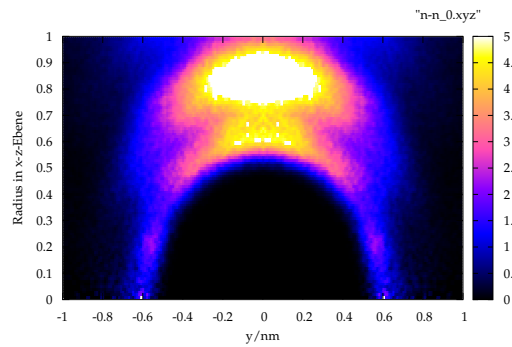


Abbildung 8.10: zylindrische Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

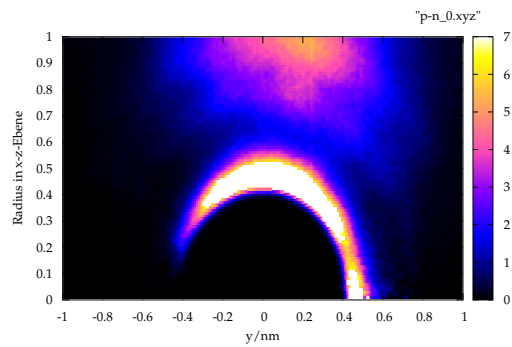


Abbildung 8.11: zylindrische Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

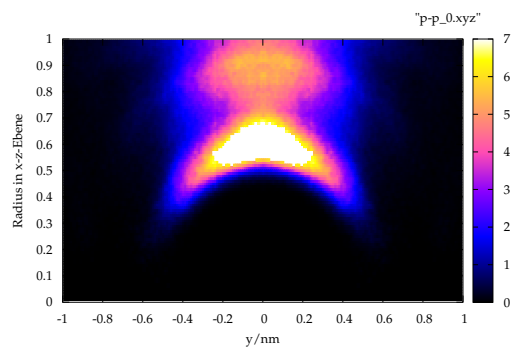


Abbildung 8.12: zylindrische Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

## 8 Paarverteilung

Beweglichkeit, die sich aus der Stafflung ergibt. Das zweite Maximum hingegen ist breiter und flacher geworden, da innerhalb einer Reihe die Beweglichkeit weniger eingeschränkt ist.

Bei der P-N-Paarverteilungsfunktion 8.11 weitet sich das Maximum bei  $r(x-z) = 0$  aus. Dies ergibt sich ebenfalls aus der gestaffelten Anordnung.

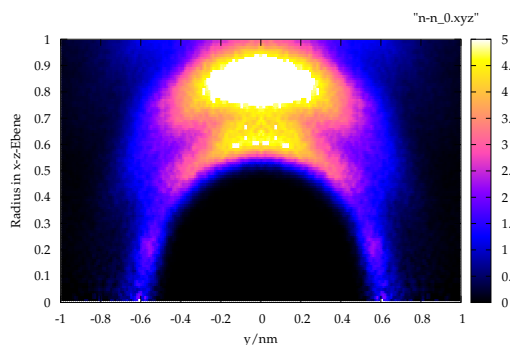


Abbildung 8.13: zylindrische Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

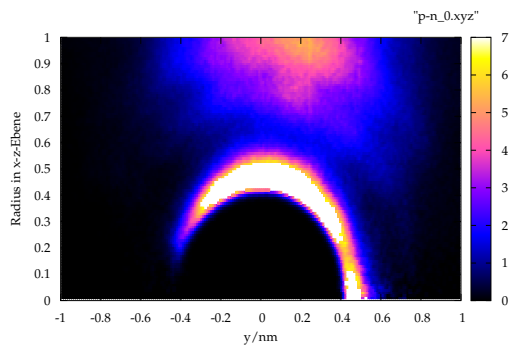


Abbildung 8.14: zylindrische Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

Wie zu erwarten unterscheiden sich die zylindrischen Paarverteilungen der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar und bei 3000 bar nicht. Es zeigt sich, dass trotz der Unterschiede bei den Orientierungen und der Konformation der einzelnen Moleküle kein Unterschied bei den intramolekularen Wechselwirkungen vorliegt. Da diese entscheidend für die Einteilung in die verschiedenen Phasen sind, ist damit gezeigt, dass trotz aller intramolekularen Unterschiede kein Phasenwechsel vorliegt.

## 8 Paarverteilung

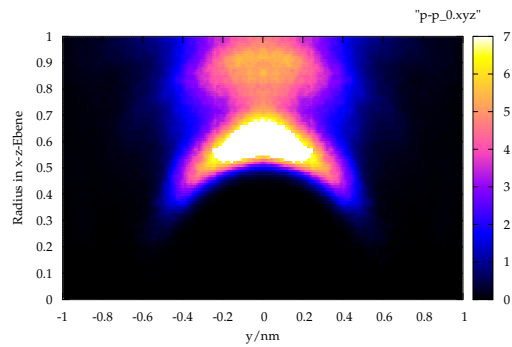


Abbildung 8.15: zylindrische Paarverteilung zwischen den Phosphoratomen für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar

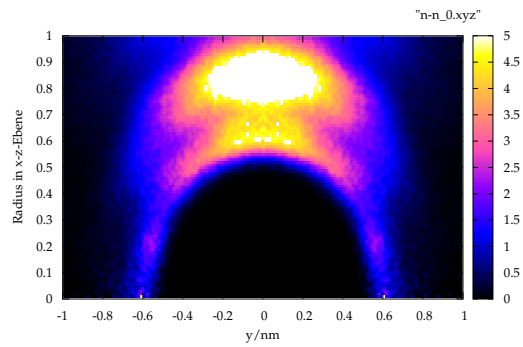


Abbildung 8.16: zylindrische Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die Gel III Phase

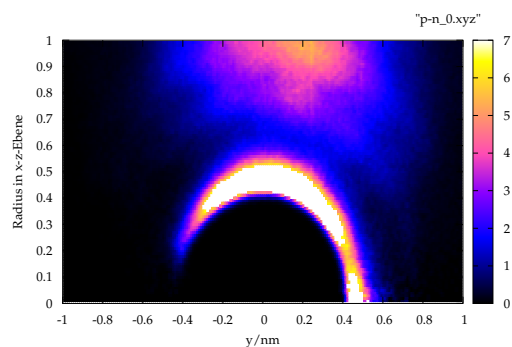


Abbildung 8.17: zylindrische Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die Gel III Phase

## 8 Paarverteilung

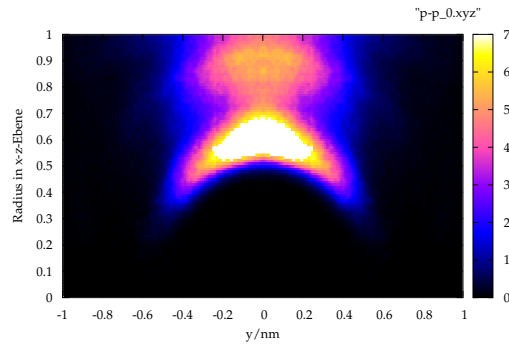


Abbildung 8.18: zylindrische Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die Gel III Phase

Auch die Gel III und Gel IV Phase zeigen eine gestaffelte Anordnung und unterscheiden sich nicht in den zylindrischen Paarverteilungsfunktionen der Kopfgruppe von denen der  $L_{\beta i}$  Phase.

Im Gegensatz dazu steht die Gel V Phase. Ihre zylindrischen Paarverteilungen entsprechen denen der  $P_{\beta'}$  Phase. Die Gel V Phase hat also keine gestaffelte Konformation. Neben den strukturellen Eigenschaften der Einzelmoleküle sind hier auch die Wechselwirkungen mit dem Wasser zu berücksichtigen. Bei einem derart hohen Druck geht Wasser im Experiment in die Eis VI Phase über. Es muss also untersucht werden, in wieweit das Wasser auch bei der Simulation seinen Zustand ändert und wie die geänderten Wechselwirkungen von Wasser und Membran auf die Struktur der Membran wirken. Die Wechselwirkungen von Membran und Solvenz werden im Anschluss an die Paarverteilung in Kapitel 9.2 untersucht.

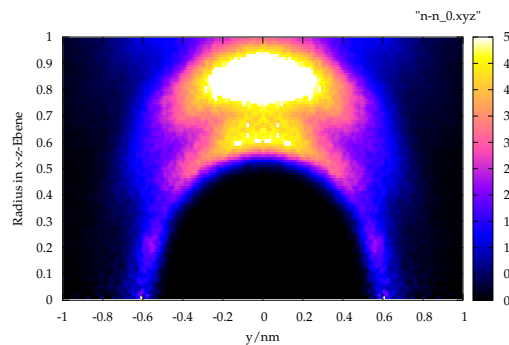


Abbildung 8.19: zylindrische Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die Gel IV Phase

## 8 Paarverteilung

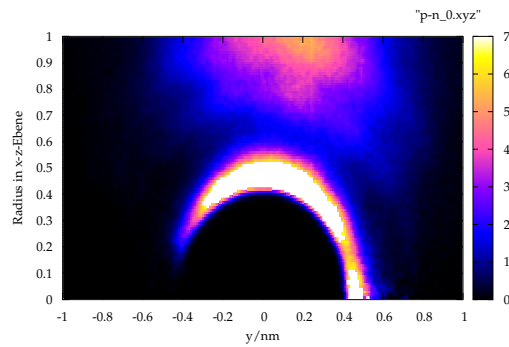


Abbildung 8.20: zylindrische Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die Gel IV Phase

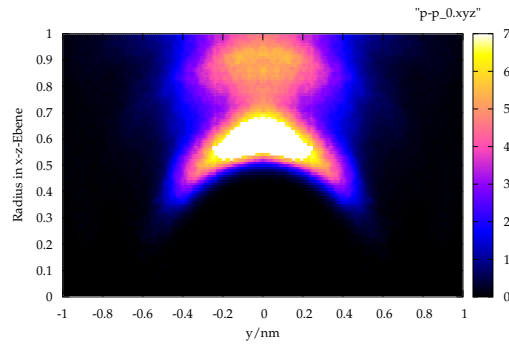


Abbildung 8.21: zylindrische Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die Gel IV Phase

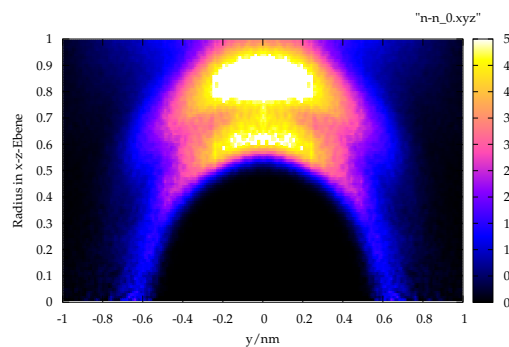


Abbildung 8.22: zylindrische Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die Gel V Phase

## 8 Paarverteilung

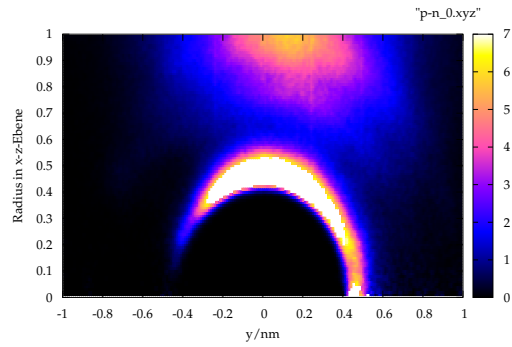


Abbildung 8.23: zylindrische Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die Gel V Phase

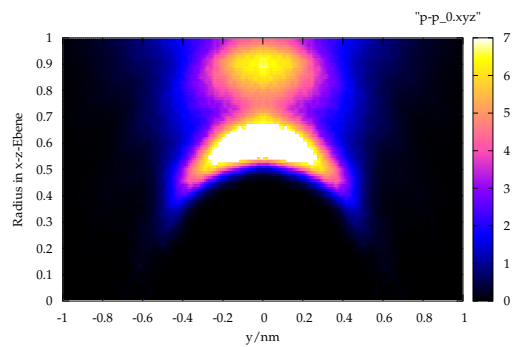


Abbildung 8.24: zylindrische Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die Gel V Phase

### 8.3.2 Ebenenpaarverteilung der Kopfgruppe

Nun soll die Ebenenpaarverteilung der Kopfgruppe untersucht werden. Damit soll insbesondere das unterschiedliche Verhalten in der x-z-Ebene bei den Phasen mit gestaffelten Konformationen untersucht werden, sowie die übergeordneten Strukturen der Ebene bestimmt werden. Zu beachten ist dabei, dass die Neigung der Kopfgruppen zu einer asymmetrischen Koordination führt. Das heißt, dass der Abstand zwischen den Molekülen in Neigungsrichtung (ab sofort als Reihe bezeichnet) geringer ist, als parallel dazu (als Spalte bezeichnet). Durch die Asymmetrie rund um das Zentralatom, kann auch die Neigungsrichtung der Moleküle in der Ebene ermittelt werden.

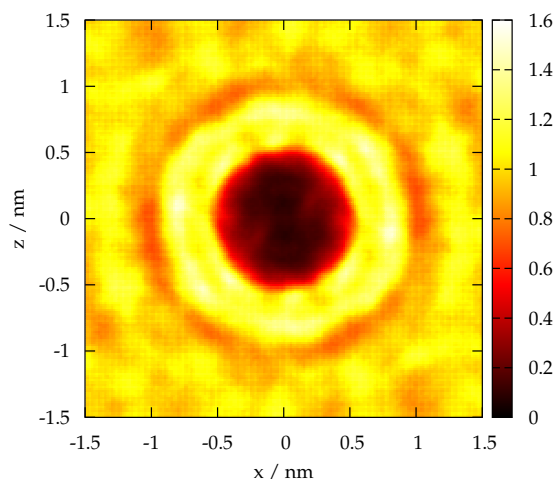


Abbildung 8.25: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die  $P_{\beta'}$  Phase

Die N-N Ebenenpaarverteilung in Abbildung 8.25 hat bei  $x = z = 0$  ihr Zentrum und ist punktsymmetrisch zu diesem, beziehungsweise weist eine Achsensymmetrie zur Diagonalen von rechts unten nach links oben auf. Dies und der unterschiedliche Abstand zum Zentralatom zeigen, dass die Kopfgruppen in Richtung der Diagonalen geneigt sind. Nach dem durch den Platzbedarf der Atome beziehungsweise funktionellen Gruppen ausgeschlossenen Bereich ist ein hexagonaler gelber etwa 0,3 nm breiter Ring zu erkennen. Eine hexagonale Anordnung entsteht, wenn die Spalten zueinander versetzt sind. Dieser Versatz minimiert die elektrostatische Abstoßung und maximiert die Anziehung.

Der hexagonale Bereich weist 12 Maxima in zwei Ringen auf, also zwei hexagonale Schalen. Die Maxima auf der Schale mit kleinerem Radius sind kleiner und



## 8 Paarverteilung

schärfer umrissen. Allen Maxima in beiden Schalen ist gemein, dass ihre Ausdehnung in radialer Richtung deutlich geringer ist als in tangentialer. Dies zeigt, dass die Schwingungen in beziehungsweise gegen die Neigungsrichtung geringer sind, als die parallel dazu. Das bestätigt das bisherige Bild der Struktur, da sich bei einer Schwingung in Neigungsrichtung die Gruppen viel stärker annähern, als bei einer Schwingung horizontal zu dieser. Trotz der hohen Beweglichkeit der Kopfgruppe ordnen sich die Maxima deutlich zu erkennen hexagonal an und bestätigen damit das mittels Neutronenbeugung [50] bestimmte Gitter, dass das wichtige Strukturmerkmal dieser Phase ist.

Die P-N Paarverteilung in Abbildung 8.27 ist deutlich weniger symmetrisch als die N-N Paarverteilung. Es ist um den ausgeschlossenen Bereich ein schmaler Ring zu erkennen in dem sich die Stickstoffe anordnen. Dies spiegelt das Verhalten der radialen Paarverteilung wieder, die ein sehr deutliches und schmales Maximum zeigt. Das heißt der Gleichgewichtsabstand zwischen dem Phosphor und dem Stickstoff wird sowohl in Reihe als auch in Spalte eingehalten und ist die bestimmende Größe für die Anordnung der Moleküle. Außerdem ist ein weiter entfernter Ring zu erkennen, der den Abstand der übernächsten Nachbarn zeigt. Eine weitere Fernordnung ist nicht zu erkennen. Daher wird auf die Darstellung eines größeren Bereichs verzichtet.

Die P-P-Ebenenpaarverteilung in Abbildung 8.27 zeigt eine asymmetrische Koordination der nächsten Nachbarn. Dies begründet sich in den Phosphatsauerstoffen, die sich gegenseitig abstoßen. Die meisten Nachbarn verteilen sich in einer Schale gleichmäßig um das zentrale Phosphor. Lediglich in zwei schmalen gegenüberliegenden Bereichen (bei denen sich die Phosphatsauerstoffe der Nachbarn näher kommen) ist der Abstand des Maximums deutlich vergrößert. Dies zeigt, dass die Phosphatsauerstoffe annähernd parallel zu x-Achse ausgerichtet sind. Diese Ausrichtung deckt sich genau mit der Untersuchung der Orientierung der einzelnen Gruppen zur Bilayernormalen. Die intramolekulare Orientierung ist auch verantwortlich für die Umkehrung der Symetrieachse. In dieser Verteilung handelt es sich bei der Symetrieachse ebenfalls um die Winkelhalbierende, allerdings um die von links unten nach rechts oben. Dies erklärt sich durch die Neigung der Kopfgruppe zur Bilayernormalen und der Änderung der Molekülrichtung genau an der Phosphatgruppe. Genauere Beschreibungen zu der Richtungsänderung finden sich in dem Kapitel über die intramolekulare Orientierung.

Auch in den Ebenen-Paarverteilungen der  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar (?? bis 8.30) ist eine hexagonale Koordination zu erkennen. In dieser Phase sind im Gegensatz zur  $P_{\beta'}$  Phase die Maxima im inneren Ring nur noch sehr schwach ausgeprägt und verschwommen. Die Maxima des äußeren Rings sind gleich stark ausgeprägt. Die Maxima parallel zur x-Richtung liegen in dieser Phase weiter auseinander, in z-Richtung dagegen sind sie enger zusammengedrückt. Des Weiteren ist im Gegensatz zur vorangegangenen Phase eine zweite Koordinationssphäre zu erkennen, in der zwölf übernächste Nachbarn zu finden sind. Die Ordnung der N-N Paar-

## 8 Paarverteilung

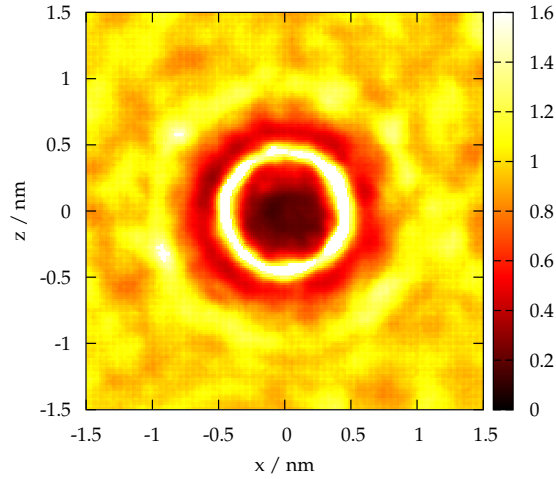


Abbildung 8.26: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Stickstoff und Phosphor für die  $P_{\beta'}$  Phase

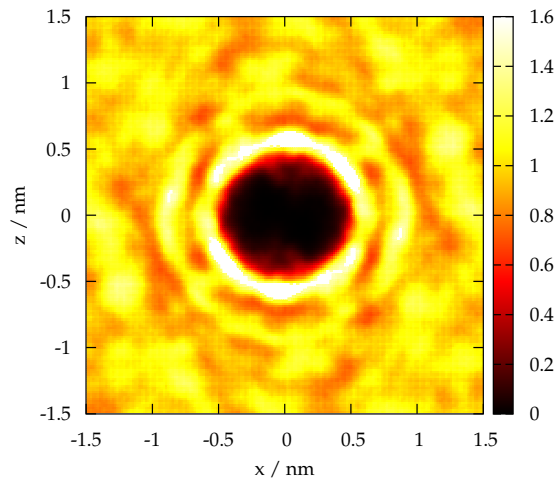


Abbildung 8.27: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Phosphors für die  $P_{\beta'}$  Phase

verteilung ?? ist in dieser Phase also deutlich größer als in der  $P_{\beta'}$  Phase. Auch in der P-N Paarverteilung 8.29 bildet sich eine stärkere Ordnung der zweiten Koordinationssphäre aus. Hierbei treten aber nicht die Maxima weiter hervor, sondern es ist eine Verbreiterung der Minima zu erkennen. Die erste Koordinati-

## 8 Paarverteilung

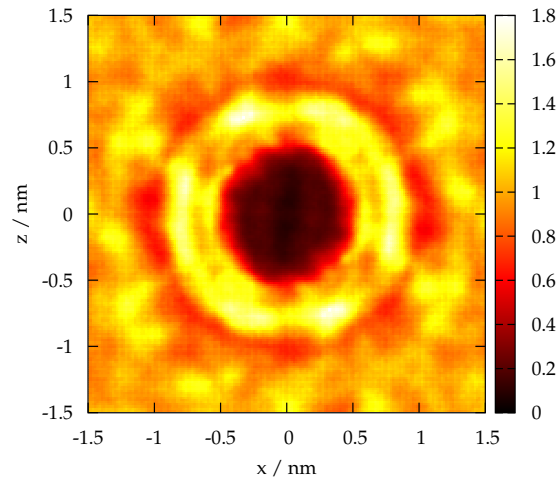


Abbildung 8.28: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

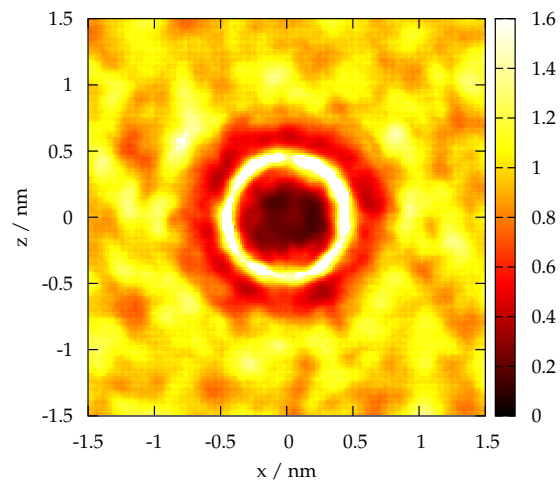


Abbildung 8.29: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Stickstoff und Phosphor für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

onssphäre hat sich im Vergleich zur  $P_{\beta'}$  Phase aber nicht geändert. Bei der P-P Paarverteilung 8.30 ist der ausgeschlossene Bereich, der aufgrund des Platzbedarfs des Zentralatoms entsteht, etwas kleiner und verzerrter geworden.

## 8 Paarverteilung

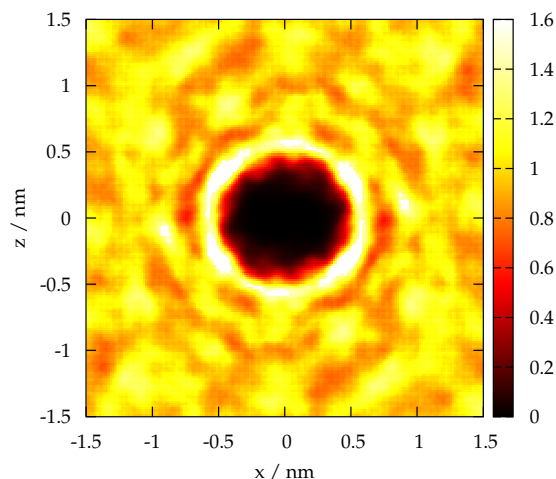


Abbildung 8.30: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

Auch hier sind die Minima, besonders die, die weiter vom Zentrum entfernt sind, stärker ausgeprägt. Die zweite Koordinationsebene ist aufgrund der tieferen Minima deutlicher zu erkennen. Ab einem Abstand von etwa 1 nm treten neue Maxima auf, bei denen keine Regelmäßigkeiten zu erkennen sind. Das heißt eine Ordnung über die zweite Koordinationsebene hinaus ist nicht vorhanden.

In der N-N Paarverteilung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar 8.31 sind die Maxima kleiner und breiter als in der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar. Der ausgeschlossene Bereich im Zentrum ist weniger symmetrisch. Auch die zweite Koordinationssphäre ist nicht mehr so deutlich ausgeprägt wie bei einem Druck von 1800 bar.

Bei der Untersuchung der P-N Paarverteilung 8.32 hingegen ist die zweite Koordinationssphäre nun deutlich ausgeprägter und die Maxima größer und schärfer als bei der P-N Paarverteilung bei einem Druck von 1800 bar. Bei der ersten Koordinationssphäre ist auch hier eine unsymmetrischere Form zu erkennen. Der ehemals glatte kreisförmige Ring der ersten Koordinationsebene hat nun Einbuchtungen. Des weiteren fallen relative Maxima in dem ehemals ausgeschlossenen Bereich auf, die durch die gestaffelte Konformation entstehen.

Auch bei der Betrachtung der P-P Paarverteilung 8.33 fällt auf, dass der Ring der ersten Koordinationsebene unsymmetrischer ist, als bei der Paarverteilung bei 1800 bar. Eine zweite Koordinationsebene ist nicht mehr zu erkennen. In weiterer Entfernung sind größere Maxima zu erkennen, die keiner erkennbaren Regelmäßigkeit folgen.

## 8 Paarverteilung

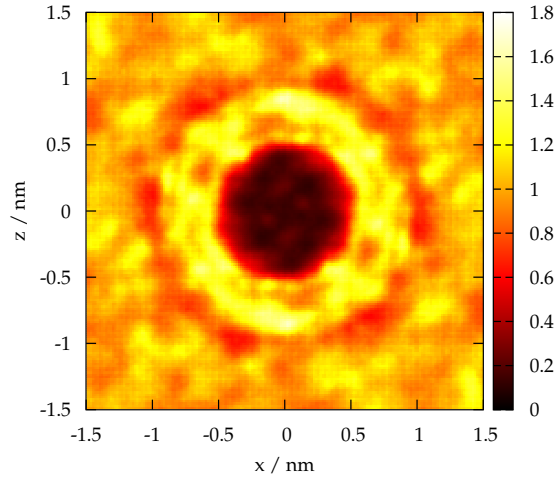


Abbildung 8.31: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

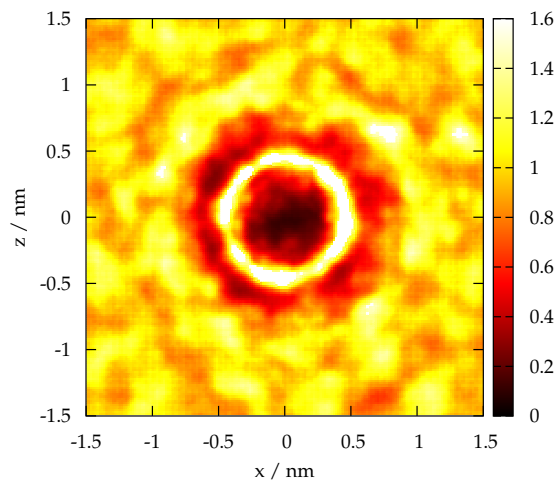


Abbildung 8.32: Ebenen-Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

Die N-N Ebenenpaarverteilung der Gel III Phase 8.34 zeigt ein geändertes Bild. Die hexagonale Koordinationsebene wandelt sich in eine scheinbar quadratische. Zwei gegenüberliegende Maxima auf der Symmetrieachse sind deutlich kleiner

## 8 Paarverteilung

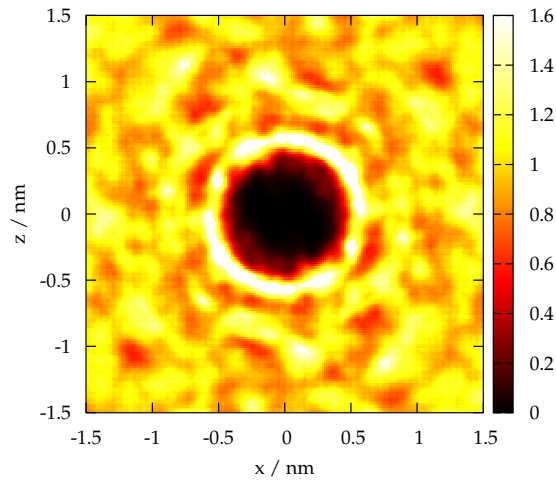


Abbildung 8.33: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

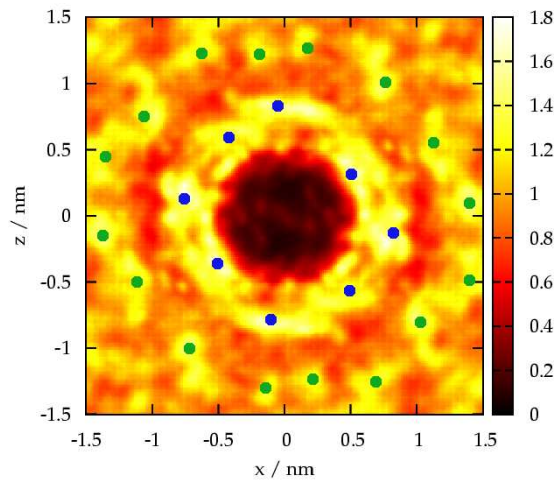


Abbildung 8.34: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die Gel III Phase

und und weinger breit geworden, so dass vier Maxima die anderen überragen. Die Maxima des zweiten Koordinationsrings treten wieder deutlicher hervor, als in der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar. Allerdings hat die Anzahl der Maxima des zweiten Koordinationsrings im Gegensatz zur  $L_{\beta_i}$  Phase auf 16 übernächste Nachbarnzu-

## 8 Paarverteilung

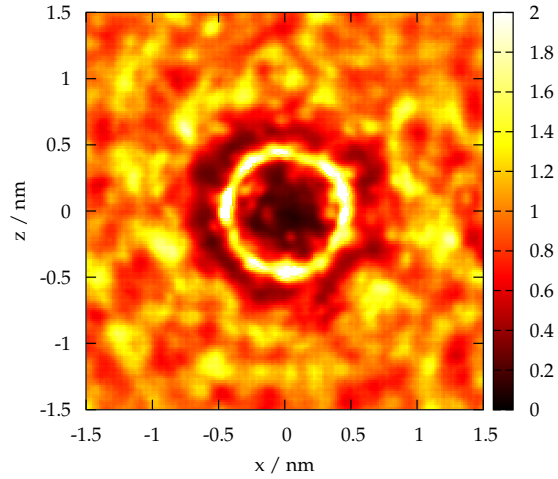


Abbildung 8.35: Ebenen-Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die Gel III Phase

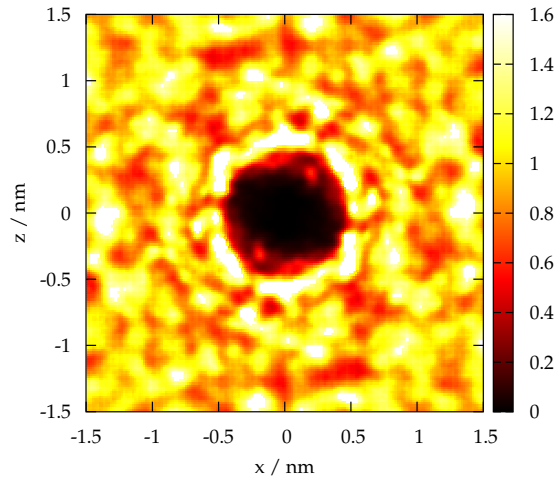


Abbildung 8.36: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die Gel III Phase

genommen. Die Maxima sind in der N-N-Ebenenpaarverteilung der Gel III Phase in 8.34 grün gekennzeichnet die übernächsten Nachbarn blau. Dies entspricht nicht einer reinen quadratischen Umgebung, denn in dieser sollte die Anzahl der Maxima auf 8 reduziert sein (siehe Darstellung in Abbildung 8.37). In der sche-

## 8 Paarverteilung

matischen Darstellung ist das Zentralatom grün gekennzeichnet, die erste Koordinationsebene in rot und die zweite in blau. Diese zweite Koordinationsebene bestätigt, dass es sich nicht wie experimentell bestimmt um eine quadratische Umgebung mit breiteren Maxima handelt.

Es handelt sich um eine oktagonale Umgebung. Die experimentellen Möglichkeiten z.B. bei der Neutronenbeugung reichten nicht aus, um die zwei sich überlagernden Maxima im ersten Koordinationsring richtig aufzulösen. Bei der oktagonalen Umgebung sind die Spalten nicht wie bisher versetzt angeordnet. Zwei in Spalten benachbarte Moleküle liegen parallel und minimieren ihre Abstoßung durch die gestaffelte Anordnung.

Die zweite Koordinationsebene bestätigt nicht nur die oktagonale Koordination, sondern erklärt auch das scheinbare „Rauschen“ (siehe Darstellung in Abbildung 8.38). Auch hier ist das Zentralatom grün, die erste Koordinationsebene rot, die zweite in blau. In gelb sind die Maxima gekennzeichnet, die durch die oktagonale Umgebung der Atome der „ersten“ Koordinationsebene entstehen. Die Darstellung in Abbildung 8.38 erklärt des weiteren, dass sich die zweite Koordinationssebene nicht radial, sondern rechteckig um das Zentrum anordnet. Die Unschärfe des ausgeschlossenen Bereichs entsteht also durch die gelb dargestellten Nachbarn.

Auch bei der P-N Paarverteilungsfunktion in Abbildung 8.35 ist eine oktagonale Umgebung zu erkennen. Diese ist aus oben genannten Gründen nicht äquidistant. Es ist lediglich eine Symmetrieachse zu erkennen, die wie bei den vorangegangenen Phasen auch auf der Winkelhalbierenden der Grafik liegt.

Die P-P Paarverteilung in Abbildung 8.36 zeigt ebenfalls eine oktagonale Umgebung. Diese ist allerdings stärker verzerrt. Sechs Maxima haben ihre größte Breite in tangentialer Richtung, zwei hingegen in radialer. Diese Unsymmetrie entsteht durch die Sauerstoffe der Phosphatgruppen, die sich abstoßen und für eine Einschränkung in der Drehbarkeit des benachbarten Moleküls sorgt. Diese Verteilung ist ebenfalls symmetrisch zur Winkelhalbierenden von links unten nach rechts oben. Die Änderung der Koordination hat den Neigungswinkel der Kopfgruppe verringert. Der zu Verfügung stehende Raum für die Kopfgruppe ist kleiner geworden. Der Neigungswinkel ist aber nicht so klein geworden, dass die Richtungsänderung der Orientierung an der Phosphatgruppe ausbleibt.

Die N-N Paarverteilung der Gel IV Phase in Abbildung 8.39 zeigt eine Änderung der Koordinationszahl und damit ganz deutlich den Phasenwechsel an. Es ist eine annähernd hexagonale Koordination zu erkennen. Diese ist allerdings nicht so deutlich wie in der  $P_{\beta'}$  oder der  $L_{\beta_i}$  Phase, da diese sehr verzerrt ist. Es entstehen Doppelpeaks, da hier die gestaffelte Konformation stärker ausgeprägt ist als in der  $P_{\beta'}$  oder den  $L_{\beta_i}$  Phasen. In der Mitte des ausgeschlossenen Bereichs ist ein Anstieg der Häufigkeit zu erkennen. Außerdem sind Schatten von sechs Stickstoffen innerhalb des eigentlich ausgeschlossenen Bereichs zu finden. Diese gehören zu den durch Stafflung übereinander angeordneten Molekülen.



### 8 Paarverteilung

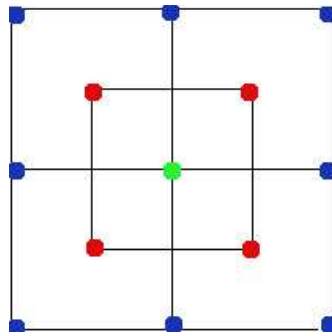


Abbildung 8.37: Schematische Darstellung einer quadratischen Umgebung

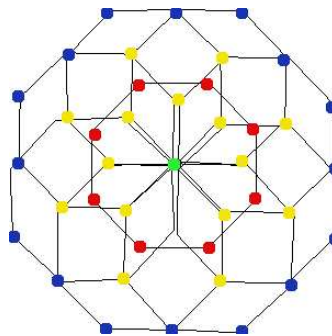


Abbildung 8.38: Schematische Darstellung einer oktagonalen Umgebung

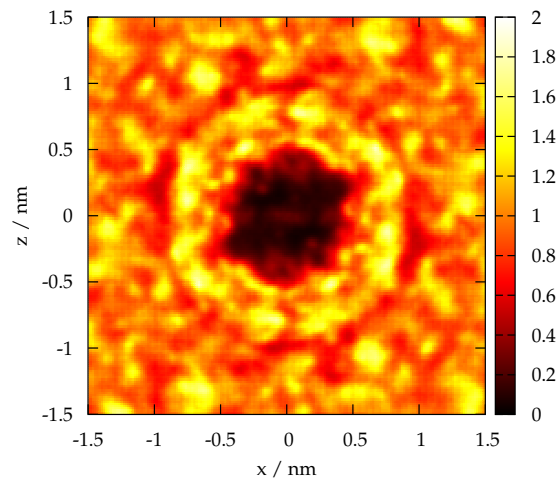


Abbildung 8.39: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die Gel IV Phase

## 8 Paarverteilung

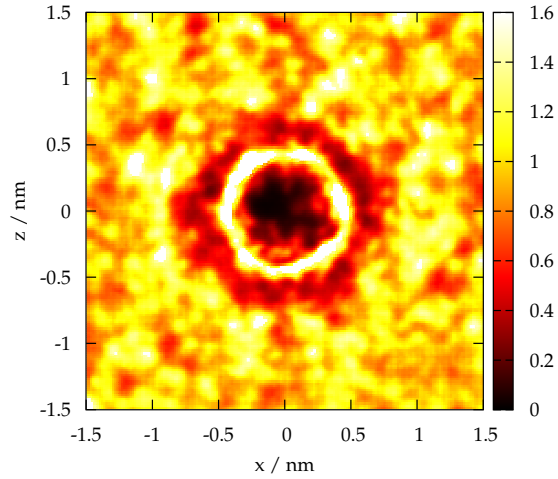


Abbildung 8.40: Ebenen-Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die Gel IV Phase

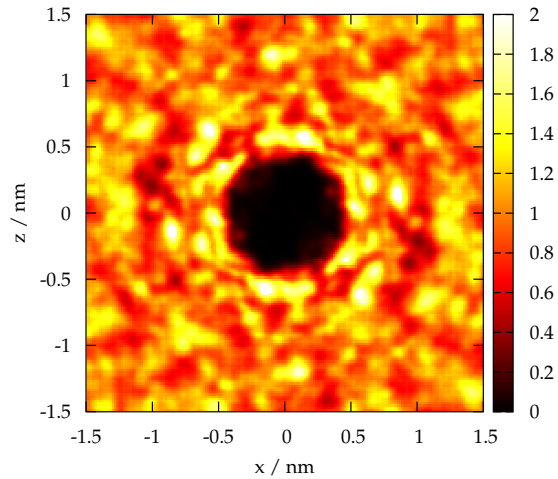


Abbildung 8.41: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die Gel IV Phase

Außerhalb des ausgeschlossenen Bereichs zeigt sich ebenfalls eine hexagonale Anordnung. Diese hat allerdings nicht äquivalente Maxima. Parallel zur  $z$ -Achse befinden sich auf jeder Seite zwei sehr breite Maxima, die sich sogar zu je zwei Maximapaaren auflösen. Diese Doppelmaxima zeigen nicht etwa, dass es sich nicht

## 8 Paarverteilung

um eine hexagonale Anordnung handelt, sondern entstehen durch die zwei durch Stafflung übereinandergelagerten Stickstoffe, die beide sechs nächste Nachbarn haben. Dass es sich nicht wie in der Simulation der Gel III Phase um eine andere als die hexagonale Konformation handelt, zeigt sich wie folgt. Zum einen lösen sich nur die Nachbarn parallel zur z-Ebene zu zwei Maxima auf, zum anderen zeigt die Anzahl der übernächsten Nachbarn (12) und deren Anordnung, dass es sich eindeutig um eine hexagonale Anordnung handelt.

In der P-N Paarverteilung in Abbildung 8.40 sind weder Punkt- noch Achsensymmetrie zu erkennen. Diese Verteilung ist stark verzerrt. Die ringförmige Anordnung der ersten Koordinationsebene, die in den vorangegangenen Simulationen zu sehen ist, bricht an einigen Stellen auf. Der ausgeschlossene Bereich nach der ersten Koordinationsebene ist in dieser Phase stärker und nicht länger ringförmig, sondern hexagonal. In der zweiten Koordinationsebene sind zwölf Maxima zu erkennen. Über diese Koordinationssphäre hinaus ist keine Ordnung sichtbar. Die eindeutig hexagonale Koordination zeigt sich auch in dieser Verteilung der Gel V Phase und entspricht damit dem Experiment.

Die P-P Paarverteilung 8.41 zeigt ebenso eine hexagonale Koordination. Auffällig ist hierbei, dass es zwei „erste“ Koordinationssphären gibt. Direkt nach dem ausgeschlossenen Bereich finden sich sechs Maxima, die etwa gleich weit voneinander und vom Nullpunkt entfernt sind. Kurz hinter dieser Koordinationssphäre sind sechs weitere Maxima zu erkennen, die um etwa  $45^\circ$  zu dem ersten Sechseck verdreht sind. Diese äußeren Maxima sind nicht äquidistant zueinander oder zum Nullpunkt. Die beiden Maxima, die in z-Richtung vom Ursprung entfernt sind, nehmen einen deutlich größeren Abstand ein, als die vier Maxima in x-Richtung. Diese doppelte Koordinationssphäre zeigt, dass zwei Koordinationen parallel vorliegen.

Die N-N Paarverteilung der Gel V Phase in Abbildung 8.42 zeigt kaum noch Symmetrien. Auf den ersten Blick scheinen sich die Maxima willkürlich zu verteilen. Der ausgeschlossene Bereich vor der ersten Koordinationsebene zeigt abgesehen von einigen lokalen Maxima (innerhalb und an seiner Grenze) eine hexagonale Form. Bei genauerem Hinsehen ist an jeder Ecke dieses Sechsecks eine Schar von Maxima zu erkennen. Die in den vorherigen Phasen durch die Teilchenbewegung unscharfen Maxima sind unter diesen extremen Druckbedingungen zu einer Punktschar geworden. Die freie Beweglichkeit der Kopfgruppe ist so stark eingeschränkt, dass ein Wechsel der Orientierung oder der Konformation schwer möglich ist und somit die Wahrscheinlichkeit eines Übergangszustands der eine andere Position des Teilchens bedingt unwahrscheinlich ist.

Die erste Koordinationsebene der P-N Paarverteilung in Abbildung 8.43 ist ähnlich wie in den vorangegangenen Phasen annähernd radial um den ausgeschlossenen Bereich angeordnet. Allerdings bricht dieser Ring noch stärker auf, als in der Gel IV Phase. Der ausgeschlossenen Bereich zeigt an seinem Innenrand Maxima. Diese befinden sich gegenüber von dem Bereich, an dem der Ring der ersten Ko-

## 8 Paarverteilung

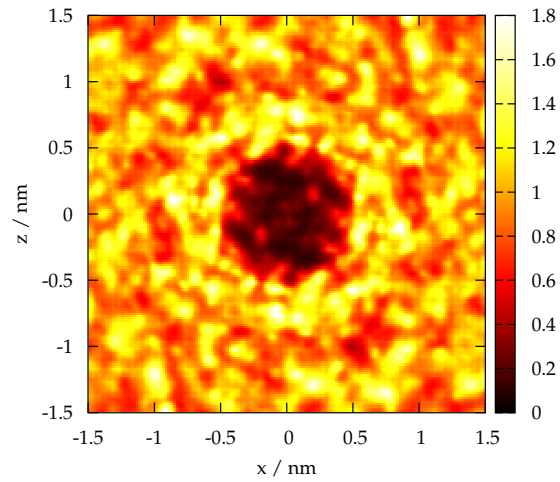


Abbildung 8.42: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Stickstoff-Atomen für die Gel V Phase

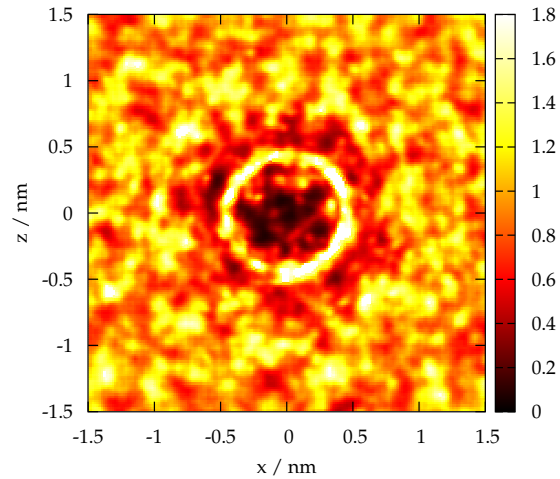


Abbildung 8.43: Ebenen-Paarverteilung zwischen Stickstoff und Phosphor für die Gel V Phase

ordinationsebene aufgebrochen ist. Dies hängt mit der Neigung der Kopfgruppe zusammen. Während in den anderen Phasen die Orientierungsverteilung des P-N Vektors ein breites Maximum hat und somit der Neigungswinkel variabel ist, zeigt sich in der Orientierungsverteilung des P-N Vektors der Gel V Phase ein deutlich

## 8 Paarverteilung

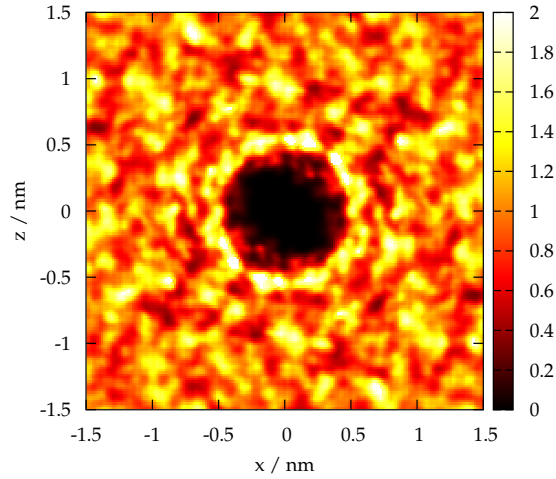


Abbildung 8.44: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Phosphor-Atomen für die Gel V Phase

schmaleres Maximum. Diese Einschränkung in der Neigungsänderung der Kopfgruppe führt zum Ausschluss eines nächsten Nachbarn auf der einen Seite des Rings und zum verstärkten Auftreten auf der anderen Seite (siehe Abbildung 8.45). In der zweiten Koordinationsebene sind zwölf Nachbarn. Dies zeigt eine generell hexagonale Koordination.

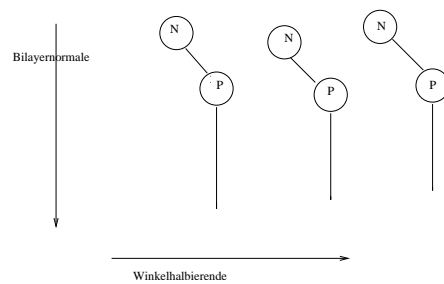


Abbildung 8.45: Skizze zur Neigung der Kopfgruppen

Die P-P Paarverteilung in Abbildung 8.44 zeigt in der ersten Koordinationsebene ein regelmäßiges Sechseck. Die zweite Koordinationsebene zeigt zwölf Nachbarn. Sogar eine dritte Koordinationsebene ist mit achtzehn Nachbarn zu erkennen. Diese ist allerdings schon sehr stark verzerrt. Die doppelte erste Koordinationsebene der Gel IV Phase ist verschwunden. Dies stimmt auch mit der zylindrischen Paarverteilung überein, in der die gestaffelte Anordnung nicht mehr vorhanden ist.

## 8.4 Zusammenfassung: Paarverteilungsfunktionen der Kopfgruppe

Die radiale Paarverteilungsfunktion zeigt, dass sich aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen die Cholingruppe und die Phosphatgruppe näher kommen als die Cholin- und Phosphatgruppen untereinander. Es gibt nur zwei Möglichkeiten dieses zu realisieren zum einen eine Neigung der Kopfgruppen zum anderen eine gestaffelte Anordnung. Des weiteren zeigen die radialen Paarverteilungsfunktionen, dass die intermolekularen Abstände nahezu phasenunabhängig sind und somit auch unabhängig von der Koordination und Konformation der Moleküle.

Um nun genauer zu untersuchen, wie die Koordination der Moleküle aussieht, und wie diese mit der Konformation und der molekularen Orientierung zusammenhängt müssen zweidimensionale Paarverteilungen untersucht werden. Zuerst wird die zylindrische Paarverteilung aufgetragen, die die Häufigkeit, ein anderes Atom anzutreffen, in Abhängigkeit vom radialen Abstand in x-z Ebene und in y-Richtung, also der Bilayernormalen, angibt. Hierbei zeigt sich, dass in der  $P_{\beta'}$  und der Gel V Phase die Gleichgewichtsabstände ausschließlich durch eine Neigung der Kopfgruppen erreicht werden, wohingegen in der  $L_{\beta_i}$ , der Gel III und Gel IV Phase neben der Neigung eine gestaffelte Anordnung vorliegt.

Um die Koordination der Moleküle zu bestimmen, wird die Ebenenpaarverteilung zu Rate gezogen. Bei dieser wird die Anordnung der Nachbaratome aus den x- und z- Koordinaten ermittelt. Für diese Paarverteilungen wird der Abstand entlang der Bilayernormalen nicht berücksichtigt.

Die N-N Paarverteilungen sind in keiner Phase durch die Neigung der Kopfgruppe bedingt symmetrisch. Die freie Beweglichkeit der Kopfgruppe führt zu einer Verbreiterung der Maxima, so dass sich ein Ring ergibt. Des weiteren zeigt sich eine zweite Koordinationsebene. Auch diese sind durch die gute Beweglichkeit der Kopfgruppe ringförmig. Diese Verschmierung nimmt für beide Koordinatonebenen mit steigendem Druck ab. Dieser schränkt die freie Beweglichkeit ein. Auch gilt für alle Phasen eine Achsensymmetrie entlang der Winkelhalbierenden von rechts unten nach links oben. Dies bedeutet, dass sich die Kopfgruppen in dieser Richtung neigen.

Die  $P_{\beta'}$  Phase zeigt eine hexagonale Koordination also sechs nächste Nachbarn. Diese Koordination wurde auch durch das Experiment bestätigt. Die zweite Koordinationssphäre zeigt nur einen Ring ohne genau zählbare Maxima.

In der  $L_{\beta_i}$  Phase ist ebenfalls die hexagonale Konformation zu erkennen. Aufgrund der zweiten nämlich der gestaffelten Anordnung der Moleküle vergrößert sich die Asymmetrie des Hexagons. Die Maxima der zweiten Koordinationsebene treten nun hervor und es sind zwölf nächste Nachbarn zu erkennen. Dies bestätigt die hexagonale Koordination.

Die Gel III Phase hingegen weist eine oktagonale Koordination auf. Experimen-

## 8 Paarverteilung

tell wurde eine quadratische Koordination vorgeschlagen. Hier wird gezeigt, dass das Experiment nicht in der Lage war, die jeweils zwei benachbarten Maxima aufzulösen. Die zweite Koordinationsebene bestätigt aber genau, dass es sich nicht um ein Quadrat, sondern um ein Oktagon handelt.

Die Gel IV und Gel V Phase zeigen wieder eine hexagonale Koordination. Diese ist allerdings weniger deutlich als in den  $P_{\beta'}$  oder  $L_{\beta i}$  Phasen. In der Gel IV Phase liegt die Ursache dafür in dem verstärkten Auftreten einer gestaffelten Anordnung. So bilden sich Doppelpicks aus, sowie eine zweifache erste Koordinationsebene bedingt durch die zwei Anordnungen. In der Gel V Phase liegt die Ursache der Mehrfachpeaks in der stark eingeschränkten Beweglichkeit der Kopfgruppe durch den extrem hohen Druck. Nun sind bestimmte Konformationen viel stärker bevorzugt als zuvor. Der Aufenthalt in diesen günstigen Konformationen dauert viel länger als in den Übergangskonformationen. Dadurch bilden sich anstelle breiter Maxima Punktscharen von Maxima aus, die eine Auswertung deutlich erschweren.

Die P-N Paarverteilung zeigt als erste Koordination einen kreisförmigen schmalen Ring. Hier sind in keiner Phase einzelne Maxima auszumachen. Allerdings erhält dieser Ring bei hohen Drücken einige Lücken. Die zweite Koordinationsebene ist bei geringeren Drücken ebenfalls sehr stark verschmiert weist aber mit zunehmenden Druck stärkere Peaks auf. In der Gel V Phase sind eine Lücke auf der einen Seite und vermehrte Maxima auf der anderen Seite der Winkelhalbierenden zu erkennen. Dieses hängt mit der Orientierung des Vektors zwischen Phosphor und Stickstoff zusammen. Die Orientierungsverteilung zeigt für kleinere Drücke breite Maxima, für die Gel V Phase allerdings ein recht schmales Maximum. Die Drehbarkeit ist also stark eingeschränkt. Demzufolge ist ein Stickstoffnachbar in Neigungsrichtung für das Phosphat ausgeschlossen.

Die P-P Paarverteilung ist besonders asymmetrisch. Dies liegt in dem Platzbedarf der Phosphatsauerstoffe. Dort können sich die Nachbarmoleküle nicht anlagern. Auch hier ist die Winkelhalbierende die Symmetrieachse, diesmal aber die andere. Erklärt wird dies durch die Richtungsänderung des Moleküls in der Phosphatgruppe. Die P-P Paarverteilungen zeigen die gleiche Koordination wie die P-N Paarverteilungen. Auffällig ist die Verteilung der Gel IV Phase, da in dieser die zwei „ersten“ Koordinationssphären durch die gestaffelte Anordnung und das Auftreten der Neigung der Kopfgruppen besonders deutlich zu erkennen sind.

## 8.5 Paarverteilungen der Glyceringruppe und der Alkylketten

Um herauszufinden, ob die durch die starken elektrostatischen Wechselwirkungen entstandene Koordination der Kopfgruppen zu einer Koordination des restlichen Moleküls führt, werden die Ebenenpaarverteilungen der Glyceringruppe und der Alkylkette untersucht. Zuerst werden die Paarverteilungen der Glyceringruppe betrachtet, genauer gesagt die Paarverteilungen der jeweiligen C2- und C3-Atome der Glyceringruppe. Eine Untersuchung der zylindrischen Paarverteilung liefert kein Ergebnis. Die Maxima der gestaffelten und der nicht gestaffelten Anordnung überlagern sich so stark, dass eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist.

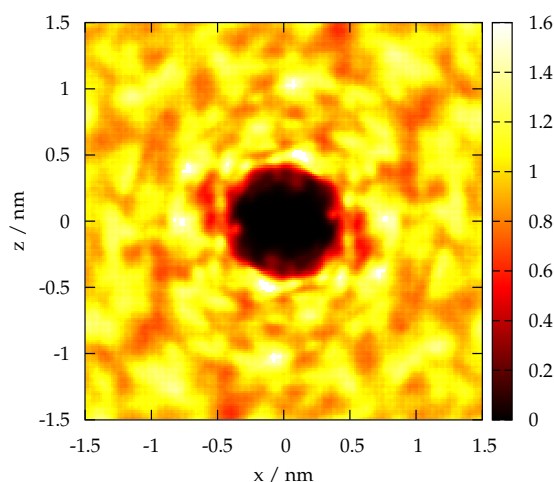


Abbildung 8.46: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C2-Atomen der Glyceringruppe für die  $P_{\beta'}$  Phase

Die Ebenenpaarverteilung des C-2 Atoms in Abbildung 8.46 zeigt eine stark verzerrte hexagonale Koordination. Diese starke Asymmetrie entsteht durch die Neigung der Kopfgruppen. Der Abstand der Moleküle, die in Neigungsrichtung stehen ist geringer als der, die parallel zur Neigungsrichtung stehen. Die Nachbarn in Neigungsrichtung zeigen aufgrund der geringeren Beweglichkeit durch die Phosphatsauerstoffe ein deutlich größeres Maximum in dieser Richtung. Zu beachten ist hierbei, dass auch in dieser Verteilung die Neigungsrichtung entlang der Winkelhalbierenden liegt, aber die Maxima der C2- Atome, der in Reihe liegenden Moleküle aufgrund der intramolekular bevorzugten trans-Konformation nicht auf dieser Winkelhalbierenden liegen. Diese liegen um etwa  $50^\circ$  verdreht zu



## 8 Paarverteilung

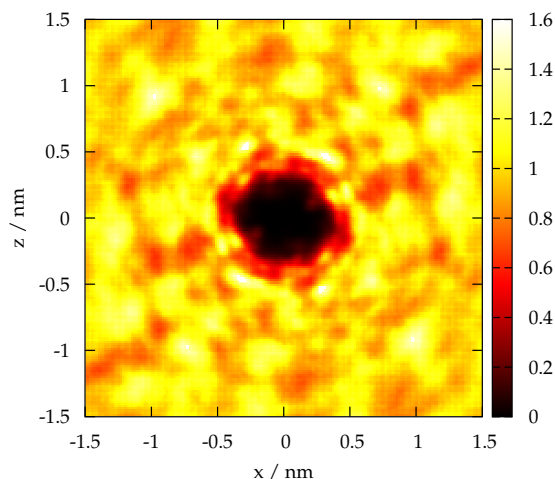


Abbildung 8.47: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C3-Atomen der Glycerinringgruppe für die  $P_{\beta'}$  Phase

der Neigungsrichtung und damit fast parallel zur z-Richtung.

Die C-3 Ebenenpaarverteilung in Abbildung 8.47 zeigt aufgrund ihrer Entfernung zur Phosphatgruppe eine deutlich symmetrischere hexagonale Koordination. Der ausgeschlossenen Bereich rund um das Zentralatom hat die Form eines symmetrischen Hexagons. Die Maxima der ersten Koordinationsebene liegen nicht äquidistant. Zwei gegenüberliegenden Ecken des ausgeschlossenen Bereichs folgt kein Maximum. Dieses Verhalten begründet sich in der Lage der Estersauerstoffe. In Spalte liegende Moleküle sind unabhängig von der intramolekularen Konformation. Die in Reihe liegenden Moleküle allerdings sind stark von der Konformation der benachbarten Moleküle abhängig. Wenn zwei benachbarte Moleküle eine gespiegelte Konformation einnehmen, dann kommen sich die gegenüberliegenden Carboxylsauerstoffe näher. Auch in der zweiten Koordinationsebene ist die dadurch bedingte Unsymmetrie zu erkennen.

Die Ebenenpaarverteilung der C2-Atome bei 1800 bar in Abbildung 8.48 hat eine geringere Asymmetrie als die entsprechende Paarverteilung der  $P_{\beta'}$  Phase. Des weiteren sind innerhalb der Koordinationsebene neben den sechs Maxima des Hexagons weitere kleinere Maxima zu erkennen, die durch die Stafflung entstehen. Die zweite Koordinationsebene zeigt zwölf Maxima, die die hexagonale Anordnung bestätigen.

Die Ebenenpaarverteilung des C3-Atoms in Abbildung 8.49 zeigt vier Maxima in der ersten Koordinationsebene, sowie vier relative Maxima am Rand des ausgeschlossenen Bereichs. Auffällig ist hierbei, dass die Unschärfe der Maxima in ra-

## 8 Paarverteilung

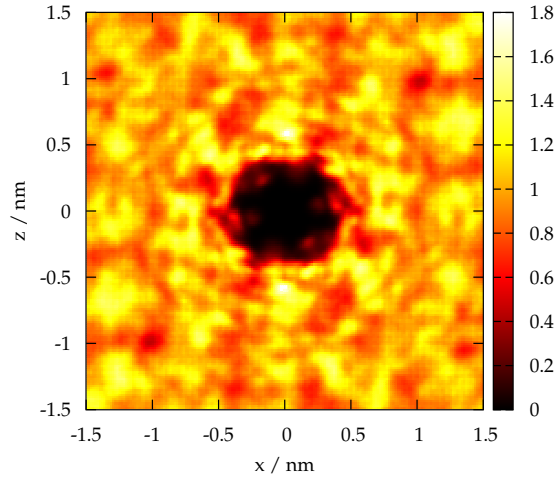


Abbildung 8.48: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C2-Atomen der Glyceringruppe für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

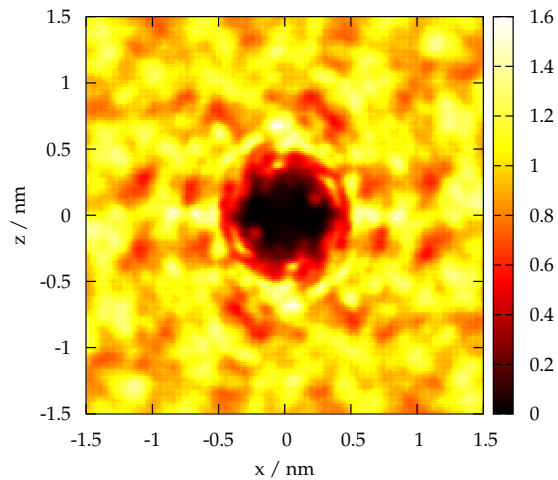


Abbildung 8.49: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C3-Atomen der Glyceringruppe für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

dialer Richtung liegt. Die zweite Koordinationsebene zeigt allerdings zwölf Nachbarn. Diese sprechen gegen eine quadratische und für eine hexagonale Umgebung. Wie die Untersuchung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar zeigen wird, sind die zwei

## 8 Paarverteilung

„fehlenden“ Maxima der ersten Koordinationssphäre sehr unscharf. Es handelt sich also nicht um je ein Maximum, sondern um einen maximalen Bereich. Sie liegen auf der Winkelhalbierenden von rechts unten nach links oben also in Neigungsrichtung. Das zeigt, dass die Beweglichkeit der Moleküle in dieser Phase in Neigungsrichtung nur wenig eingeschränkt ist. Da eine Drehung der Carboxylsauerstoffe äußerst ungünstig ist (wie bei der Untersuchung der  $P_{\beta'}$  Phase beschrieben), entsteht diese Unschärfe durch die Drehung um die C2-C3 Bindung. Diese Drehung sorgt für ein Hin- und Herschwingen der Alkylketten in Neigungsrichtung. Dies zeigt, dass in dieser Phase die Ketten einen größeren Raum in Neigungsrichtung zu Verfügung haben als in der  $P_{\beta'}$  Phase.

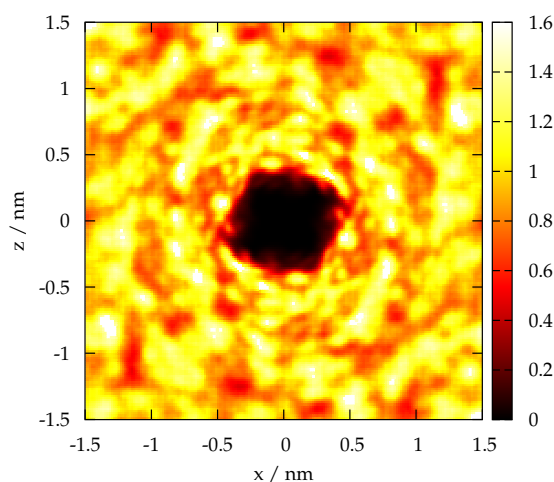


Abbildung 8.50: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C2-Atomen der Glyceringruppe für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

Die Ebenenpaarverteilung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar zeigt für das C2-Atom in Abbildung 8.50 eine ausgeschlossene Fläche in quadratischer Form. Trotzdem ist die Koordination der Maxima hexagonal. Allerdings sind aufgrund der Stafflung, wie auch bei den Paarverteilungen der Kopfgruppe, weitere Maxima zu erkennen, so dass das Erkennen von Strukturen in der zweiten Koordinationsebene, in der sich zwei mal zwölf Maxima überlagern, nicht möglich ist.

Die Ebenenpaarverteilung des C3-Atoms in Abbildung 8.51 zeigt einen hexagonalen ausgeschlossenen Bereich. Auch hier sind zwei verschiedene Koordinationen zu erkennen. Der Maximumsbereich in Neigungsrichtung des Moleküls ist nun etwas kleiner geworden als bei einem Druck von 1800 bar. Es zeigt, dass die Beweglichkeit der Moleküle in Neigungsrichtung trotz steigenden Drucks nicht wesentlich eingeschränkt wird. Auch bei der zweiten Verteilung dieser Phase ist eine Struktur

## 8 Paarverteilung

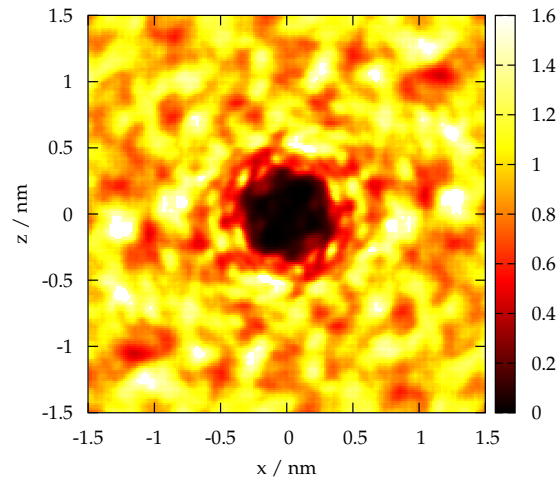


Abbildung 8.51: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C3-Atomen der Glyceringruppe für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

der zweiten Koordinationsebene aufgrund der Überlagerung nicht zu erkennen.

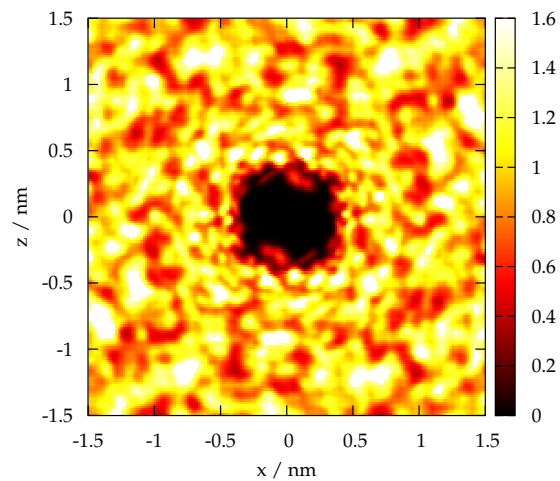


Abbildung 8.52: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C2-Atomen der Glyceringruppe für die Gel III Phase

Die Paarverteilungen der nachfolgenden Drücke sind sehr unübersichtlich und

## 8 Paarverteilung

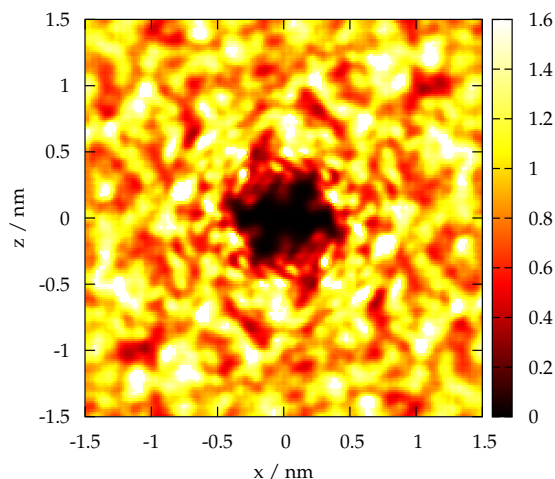


Abbildung 8.53: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C3-Atomen der Glyceringruppe für die Gel III Phase

zeigen viele Zwischenmaxima ähnlich wie bei den Paarverteilungen der Kopfgruppe der Gel V Phase. Eine Auswertung ist hier also nur noch bedingt möglich. Die Paarverteilung des C2-Atoms der Gel III Phase in Abbildung 8.52 ermöglicht es kaum eine Aussage zu machen. Die Paarverteilung des C3-Atoms in Abbildung 8.53 zeigt einen quadratischen ausgeschlossenen Bereich. Es ist aber nicht zu erkennen, ob sich sechs oder wie nach der Koordination der Kopfgruppe zu erwarten acht nächste Nachbarn in der ersten Koordinationsebene befinden. Dort überlagern sich die Punktscharen der Maxima so, dass nicht alle zu trennen sind.

Die Ebenenpaarverteilung der C2-Atome der Gel IV Phase in Abbildung 8.54 zeigt ebenfalls eine große Menge an Punktscharen. Allerdings sind hier in der ersten Koordinationsebene sechs getrennte Punktscharen zu sehen. Auffällig ist eine Vergrößerung des ausgeschlossenen Bereichs, während in den Paarverteilungen der Kopfgruppe der ausgeschlossene Bereich weitestgehend druckunabhängig ist. Den größten Abstand zum Zentralatom nehmen die Nachbarn in Neigungsrichtung ein.

Aus der Ebenenpaarverteilung des etwas beweglicheren C3-Atoms in Abbildung 8.55 ist keine Koordination zu erkennen.

Die Ebenenpaarverteilungen der Gel V Phase in Abbildungen 8.56 und 8.57 weisen nur noch zufällig verteilte Maxima auf. Es ist keine Koordination zu erkennen.

## 8 Paarverteilung

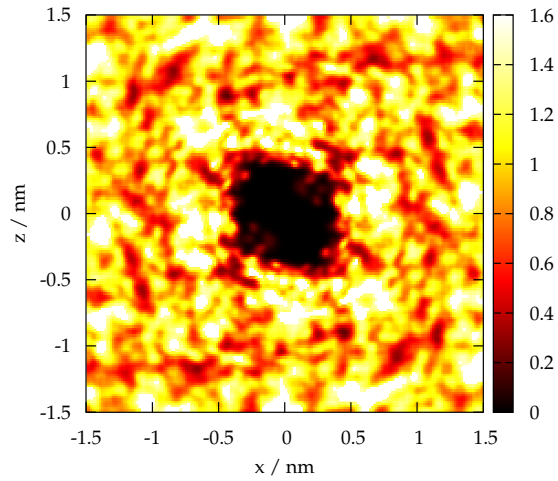


Abbildung 8.54: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C2-Atomen der Glyceringruppe für die Gel IV Phase

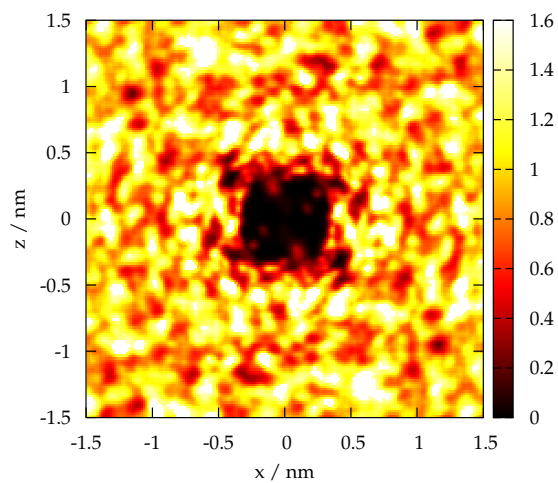


Abbildung 8.55: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C3-Atomen der Glyceringruppe für die Gel IV Phase

## 8 Paarverteilung

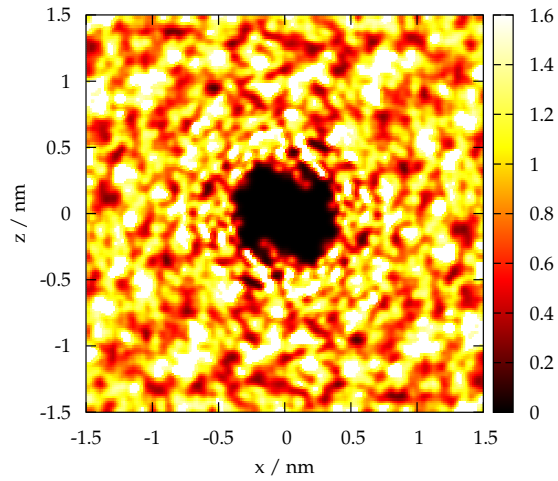


Abbildung 8.56: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C2-Atomen der Glyceringruppe für die Gel V Phase

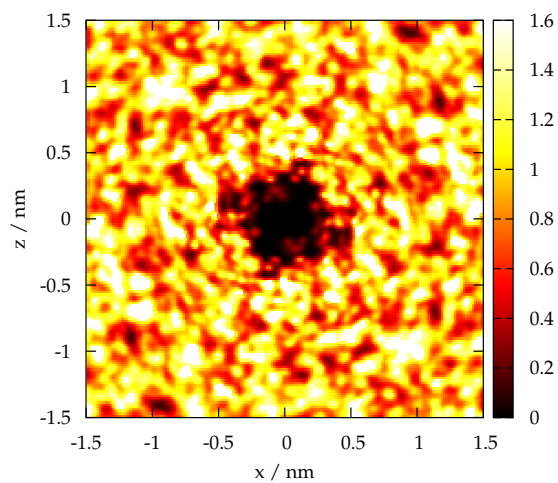


Abbildung 8.57: Ebenen-Paarverteilung zwischen den C3-Atomen der Glyceringruppe für die Gel V Phase

## 8 Paarverteilung

Um die Koordination der Ketten zu beschreiben, wird die Ebenenpaarverteilung der Carboxylkohlenstoffe (C0) untersucht. Eine Untersuchung weiterer Kettenglieder ist nicht sinnvoll, da die Beweglichkeit aufgrund fehlender elektrostatischer Wechselwirkungen zu groß ist, um irgendeine Koordination zu erhalten. Bei den Paarverteilungen der Carboxylkohlenstoffe sind die Wechselwirkungen schwächer, so dass bei Druckerhöhung die Koordination stärker beeinflusst wird.

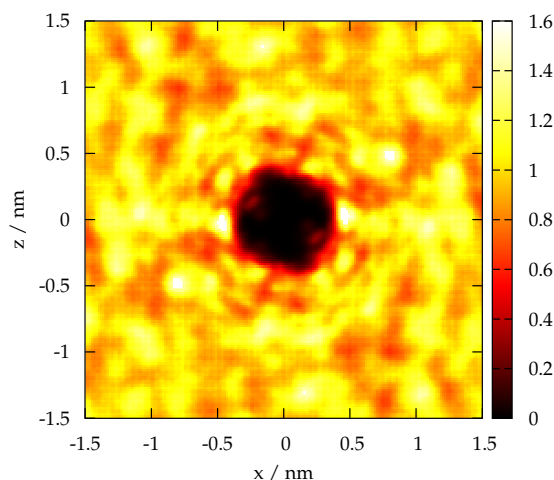


Abbildung 8.58: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Carboxylkohlenstoffen der SN1-Kette für die  $P_{\beta'}$  Phase

In der Ebenenpaarverteilung der SN1-Kette in Abbildung 8.58 sind zwei Koordinationsebenen zu erkennen. Die erste Koordinationsebene weist zwei Maxima auf. Dies zeigt, dass in Neigungsrichtung abwechselnd SN1- und SN2-Ketten angeordnet sind. Das entspricht sterischen Überlegungen, da bei einer Nachbarschaft von zwei SN1- beziehungsweise zwei SN2-Gruppen die Carboxylsauerstoffe dem Nachbaratom sehr nah kommen würden. Da die Nachbarn in Richtung der Spalten durch die SN2-Gruppe des gleichen Moleküls auf der einen Seite versperrt sind, kann nur in einer Richtung der Spalte ein nächster Nachbar sein. Die zwei nächsten Nachbarn entstehen durch den Versatz der Spalten.

Die Ebenenpaarverteilung des Carboxylkohlenstoffs der SN2-Kette in Abbildung 8.59 zeigt ebenfalls zwei Koordinationssphären, wobei in der ersten 4 Maxima zu finden sind. Diese zwei zusätzlichen Maxima entstehen durch die, bei der Verteilung der Glyceringruppe angesprochene freie Drehung um die C2-C3-Bindung der Glyceringruppe, die zu einem Hin- und Herschwingen der SN2-Kette führt. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist, mechanisch bedingt, jeweils bei maximaler Amplitude erreicht, so dass hier neben dem breiten Streifen jeweils bei erreichen



## 8 Paarverteilung

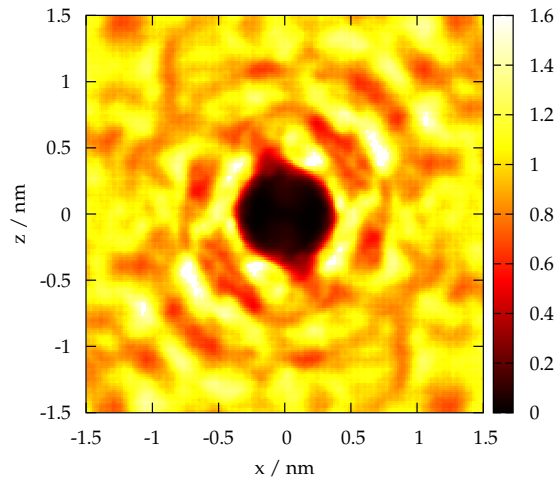


Abbildung 8.59: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Carboxylkohlenstoffen der SN2-Kette für die  $P_{\beta'}$  Phase

maximaler Amplitude ein Maximum ausgebildet wird.

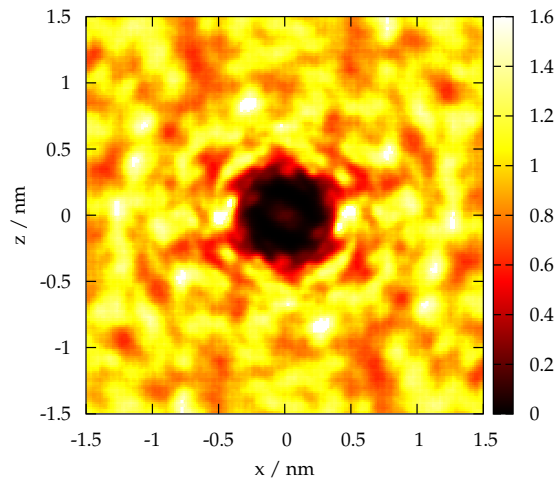


Abbildung 8.60: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Carboxylkohlenstoffen der SN1-Kette für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

Die Ebenenpaarverteilung des SN1-Carboxylkohlenstoffs der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800

## 8 Paarverteilung

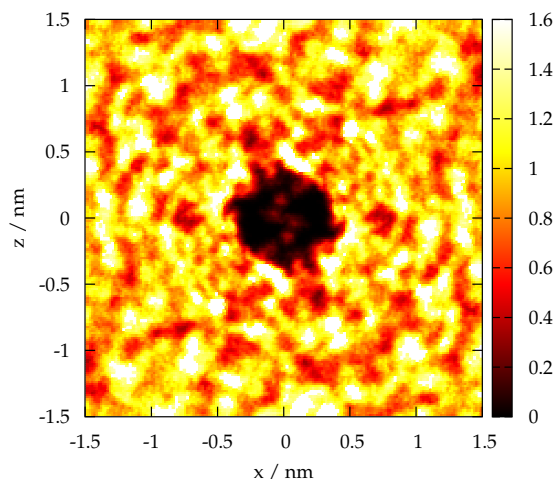


Abbildung 8.61: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Carboxylkohlenstoffen der SN2-Kette für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

bar in Abbildung 8.60 sieht der entsprechenden Verteilung der  $P_{\beta'}$  Phase sehr ähnlich. Die Maxima der zweiten Koordinationsebene treten etwas stärker hervor und rücken dem Zentralatom näher. Dieses Zusammenrücken steht im Zusammenhang mit der Ordnung der Alkylketten und dem geringeren Platzbedarf selbiger. Die Ebenenpaarverteilung des SN2-Kohlenstoffs in Abbildung 8.61 zeigt vier nächste Nachbarn, ganz wie in der Verteilung der  $P_{\beta'}$  Phase. Allerdings sind über diese vier Nachbarn hinaus keine weiteren Koordinationen zu erkennen. Die Druckerhöhung führt zu einem sprunghaften Anstieg der Maxima-Anzahl in den weiteren Koordinationsebenen. Dieses wurde schon bei den vorangegangenen Verteilungen beobachtet. Durch die sehr freie Beweglichkeit der SN2-Alkylkette und die fehlenden elektrostatischen Wechselwirkungen ist hier der Einfluss des Drucks besonders früh zu erkennen.

Auch bei einem Druck von 3000 bar zeigt die Ebenenpaarverteilung des SN1-Carboxylkohlenstoffs in Abbildung 8.62 die zwei Maxima, die auch in den vorangegangenen Phasen zu finden sind. Des weiteren treten zwei weitere Maxima in Neigungsrichtung hervor. Diese entstehen durch die Drehung um die C1-C2-Bindung. Diese Drehung ist insbesondere in der  $P_{\beta'}$  Phase sterisch gehindert. Durch intramolekulare Konformationsänderungen ist bei steigendem Druck mehr Platz für die Carboxylsauerstoffe entstanden, so dass diese Drehung nun möglich ist.

Auch für die Verteilung des Carboxylsauerstoffs der SN2-Kette in Abbildung 8.63 ist durch den vergrößerten Platz wieder eine deutlichere Verteilung zu erkennen.

## 8 Paarverteilung

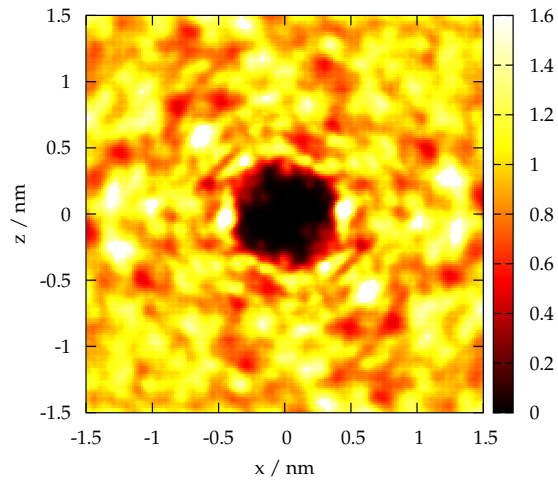


Abbildung 8.62: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Carboxylkohlenstoffen der SN1-Kette für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

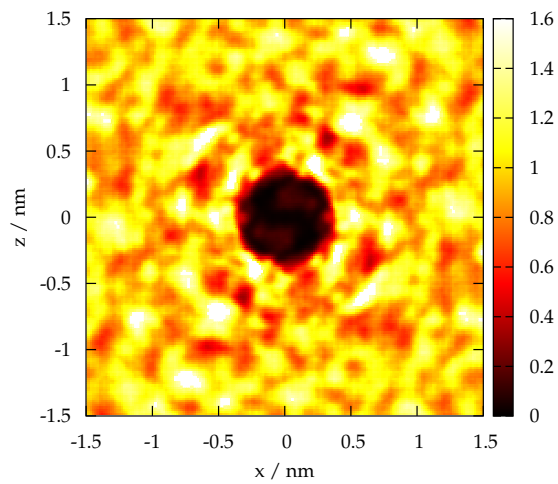


Abbildung 8.63: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Carboxylkohlenstoffen der SN2-Kette für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

Zudem treten zwei zusätzliche Maxima auf. Diese sind wie bei der Verteilung des SN1-Carboxylkohlenstoffs durch die Drehung um die C1-C2-Bindung entstanden.

## 8 Paarverteilung

Für die nachfolgenden Verteilungen der Gel III, der Gel IV und der Gel V Phase in Abbildungen 8.64 bis 8.66 wird der Einfluss des Drucks zu groß. Es sind nur noch Punktscharen von Maxima zu erkennen, die eine sinnvolle Auswertung unmöglich machen.

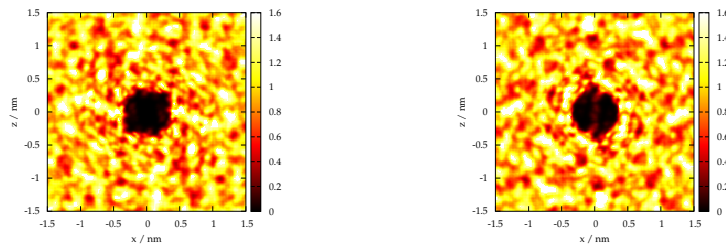


Abbildung 8.64: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Carboxylkohlenstoffen a) der SN1 Kette und b) der SN2-Kette für die Gel III Phase

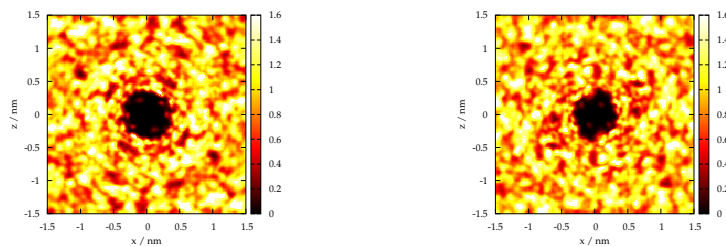


Abbildung 8.65: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Carboxylkohlenstoffen von a) der SN1-Kette und b) der SN2-Kette für die Gel IV Phase

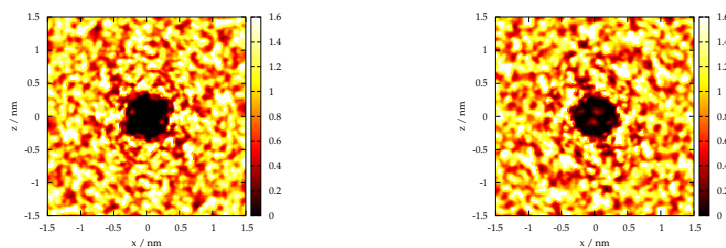


Abbildung 8.66: Ebenen-Paarverteilung zwischen den Carboxylkohlenstoffen a) der SN1-Kette und b) der SN2-Kette für die Gel V Phase

## 8.6 Zusammenfassung Paarverteilungen der Glyceringruppe und der Alkylketten

Hier wird die Ebenenpaarverteilung der Glycerinkohlenstoffe C2 und C3 untersucht, sowie die Verteilung der Carboxylkohlenstoffe C0 von beiden Ketten.

Es wird untersucht, ob die Koordination der Kopfgruppe, die durch die elektrostatischen Wechselwirkungen entstanden ist, auch die Koordination des gesamten Moleküls bestimmt. Zunächst wird die Glyceringruppe betrachtet. Diese zeigt, sofern die Phasen untersucht werden konnten, die gleiche Koordination wie die Kopfgruppe. Die Glyceringruppe ist deutlich geringeren elektrostatischen Wechselwirkungen ausgesetzt. Dadurch verstärkt sich der Einfluss des Drucks auf die Beweglichkeit und somit auf die Koordinationen der entsprechenden Phase. Es bilden sich schon bei geringeren Drücken als bei der Kopfgruppe anstelle von breiteren Maxima Punktscharen von Maxima aus. Diese Punktscharen verhindern es, eine Koordination festzustellen.

Die Paarverteilungen des Glycerinkohlenstoffs C2 der  $P_{\beta'}$ - und der  $L_{\beta_i}$  Phase zeigen eine stark unsymmetrische hexagonale Struktur. Die Maxima in Neigungsrichtung liegen dichter an dem Zentralteilchen als die Maxima die durch die Nachbarn in Spalte herrühren. Dies liegt an der unmittelbaren Nähe zur Phosphatgruppe und der sterischen Hinderung durch diese. Durch die Stafflung des Moleküls sind in den Verteilungen der  $L_{\beta_i}$  Phase zusätzliche Maxima zu erkennen. Für die Gel III Phase und die Gel V Phase sind aufgrund der sich ausbildenden Punktscharen keine Aussagen zu machen. In der Gel IV Phase ist eine hexagonale Koordination zu erkennen.

Die Verteilungen der C3-Glycerinkohlenstoffe sind symmetrischer, da sie nicht durch die voluminöse Phosphatgruppe sterisch gehindert werden und auch nicht durch die repulsiven Kräfte der Phosphatgruppe beeinträchtigt werden. Den wichtigsten Einfluss auf die Struktur des C3 nimmt das Carboxylsauerstoff der benachbarten Estergruppe. Die in Spalte liegenden Moleküle sind weitestgehend von der intramolekularen Konformation unbeeinflusst, während der Abstand der Moleküle in Neigungsrichtung stark von dieser abhängt. Die Drehbarkeit um C1-C2 ist aufgrund des Platzbedarfs weitestgehend ausgeschlossen. Die Unschärfe der Maxima in den verschiedenen Phasen entsteht durch die konformativen Änderungen bei der Drehung um die C2-C3 Bindung. Diese führt zu einem Hin- und Herschwingen der Alkylketten in Neigungsrichtung und beeinflusst so die Lage der Maxima.

Die Ebenenpaarverteilung der Ketten sind ebenfalls durch die Anordnung in Reihe und Spalte bestimmt. Durch das Vorhandensein der zweiten Kette ist allerdings keine hexagonale Anordnung zu erwarten. Des weiteren spielt die Konformation zweier in Reihe stehender Nachbarmoleküle eine wichtige Rolle für das Auftreten der Maxima. In Reihe können durch Drehung um die Bindung C1-C2 entweder zwei SN1-Ketten in unmittelbarer Nachbarschaft stehen oder eine SN1-

## 8 Paarverteilung

neben SN2-Kette stehen. In der  $P_{\beta'}$  und der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar ist deutlich zu erkennen, dass die freie Drehbarkeit um C1-C2 nicht möglich ist und eine SN1-Kette einer SN2-Kette gegenübersteht. Bei 3000 bar vergrößert sich der freie Platz der Ketten, so dass es zu dieser Drehung kommen kann und zwei verschiedene Koordinationen bedingt durch die intramolekularen konformativen Änderungen vorliegen. Die SN2-Kette zeigt deutlich breitere Maxima als die SN1-Kette. Es bilden sich sogar Doppelmaxima aus, die durch die Drehung um C2-C3 also das Hin- und Herschwingen der SN2-Kette in Neigungsrichtung entstehen. Eine Untersuchung der Gel III, der Gel IV und der Gel V Phase ist für diese Verteilungen nicht möglich, da aufgrund der geringen Wechselwirkungskräfte der Druckeinfluss deutlich gestiegen ist.

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

In diesem Kapitel werden die Struktur des Hydrat-Wassers und die Wechselwirkungen von Membran und Wasser untersucht. Die Eindringtiefe des Wassers in die Membran ist in dem Kapitel über die Gruppenverteilung dargestellt worden. Für eine Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Wasser und Membran wird zunächst die Orientierung des Wassers in Abhängigkeit von der Eindringtiefe beziehungsweise von der Entfernung zur Membranmitte in Richtung der Membrannormalen beschrieben. Anschließend werden die Paarverteilungen des Wassers und die Paarverteilungen zwischen Wasser und der funktionellen Gruppen der Membran untersucht.

### 9.1 Orientierung des Wassers entlang der Bilayernormalen

Die Orientierung der Wassermoleküle hängt stark von den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Membran und Wasser ab. In diesem Kapitel soll die Orientierung des Wassers zur Bilayernormalen also der  $y$ -Achse des Systems untersucht werden. Dazu wird der Winkel zwischen dem Dipolmoment des Wassers und der  $y$ -Achse berechnet. Dabei bedeutet ein Winkel von  $0^\circ$  ein Dipolmoment, das von der Membran weg zeigt und ein Winkel von  $180^\circ$  ein Dipolmoment, das in das Membranzentrum zeigt. Es wird über beide Membranseiten gemittelt. Es ist zu beachten, dass der Dipolmomentvektor des Wassermoleküls vom Sauerstoff zu den Wasserstoffen zeigt. Ein kleiner Winkel bedeutet also, dass der Sauerstoff in die Membranmitte weist. Des weiteren erfolgt eine Normierung der Verteilungsfunktion. Ohne Beeinflussung des Wassers durch die Membran wird eine Gleichverteilung des Dipolmoments erwartet. Dieses unbeeinflusste Wasser wird im folgenden als Bulk-Wasser bezeichnet. Wie schon bei den Orientierungsverteilungen der Membran beschrieben, wird bei einer Gleichverteilung nur dann eine Konstante erreicht, wenn die Orientierungsverteilung als Funktion des Kosinus des Winkels aufgetragen wird. Hier soll aus Gründen der Anschauung die Verteilung als Funktion der Winkel gezeigt werden, dann muss diese aber normiert werden, indem durch eine gleichverteilte Funktion, wie im Bulk-Wasser zu finden, dividiert wird. Somit ergibt sich eine Verteilung, bei der ein Wert von 1 der Wahrscheinlichkeit des Winkels im Bulk Wasser entspricht (Gleichverteilung), Werte die kleiner eins sind entsprechen einer geringeren, Werte größer als eins einer

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

höheren Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des entsprechenden Winkels. In den nachfolgenden Abbildungen wird nun die Verteilung des Winkels in Abhängigkeit der  $y$ -Koordinate des Wassers, also der Eindringtiefe, gezeigt. Berechnet wird hier die Wahrscheinlichkeit Moleküle anzutreffen, deren Schwerpunkt in dem Bereich zwischen  $y_0$  und  $y_0 + \Delta y$  und deren Winkel zwischen  $\theta$  und  $\theta + \Delta\theta$  liegen (siehe ??).

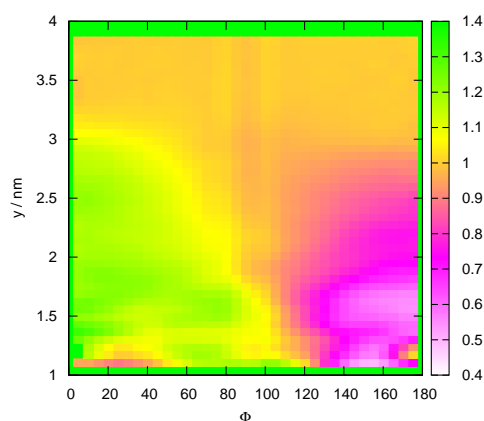


Abbildung 9.1: Orientierung des Wassers entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

In der Verteilung in Abbildung 9.1 ist die  $\text{H}_2\text{O}$  Orientierung der  $P_{\beta'}$  Phase bei 1000 bar zu sehen. Es ist zu erkennen, dass bei einer Entfernung von über 3 nm zum Mittelpunkt das Wasser nicht mehr mit der Membran wechselwirkt. Wenn man sich der Membran annähert, nimmt der Einfluss der Wechselwirkungen zu. Kleine Winkel werden bevorzugt. Dies zeigt, dass das Wasser wie erwartet mit dem Sauerstoffatom voran in die Membran eindringt. Je tiefer das Wasser in die Membran eindringt, desto breiter wird die Winkelverteilung. Bei einem Abstand von etwa 1,5 nm zur Membranmitte bilden sich in dem breiten bevorzugten Bereich zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  zwei besonders bevorzugte Winkel heraus. Zum einen ein Winkel von  $0^\circ$  und zum anderen ein breiterer Bereich zwischen  $70^\circ$  und  $90^\circ$ . Der Vergleich mit den Gruppenverteilungen zeigt, dass sich bei diesem Abstand zur Membranmitte die Glyceringruppe befindet. Die Sauerstoffe der Wassermoleküle drehen sich von den Sauerstoffen der Glyceringruppen weg. Hierbei stellt sich der Winkel von  $0^\circ$  für die Verteilung um das dritte Sauerstoffatom der Glyceringruppe ein, wohingegen der Bereich zwischen  $70^\circ$  und  $90^\circ$  die Orientierung um das zweite Sauerstoffatom der Glyceringruppe beschreibt. Nachdem die Wassermoleküle die Carboxylsauerstoffe passiert haben drehen sich ihre Sauerstoffe wieder in Richtung Membranmittelpunkt. Bei einem Abstand von 1 nm zum Membranmittelpunkt dreht sich das Wasser erneut und nimmt einen Winkel von



## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

etwa  $100^\circ$  beziehungsweise  $180^\circ$  ein. Dort trifft das Wasser auf die SN2 Kette. Allerdings sind bei diesem Abstand zur Membran nur noch sehr wenige Wassermoleküle zu finden, so dass bei dieser Tiefe die Statistik schlecht ist.

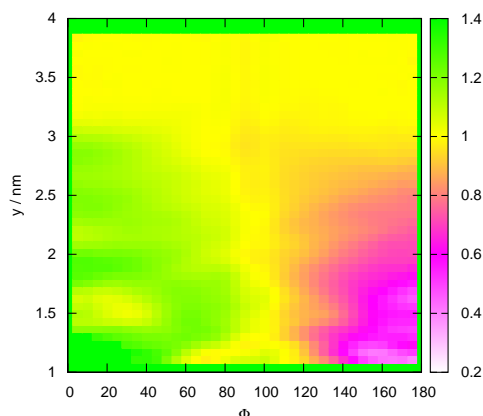


Abbildung 9.2: Orientierung des Wassers entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

Auch bei der Verteilung in Abbildung 9.2 (1800bar) beeinflusst die Membran das Wasser nur bis zu einer Entfernung von 3 nm. Bei einer größeren Entfernung zum Membranzentrum ist die Orientierung des Wasserdipols gleichverteilt. Unterhalb der 3 nm sind zunächst kleine Winkel bevorzugt. Das heißt auch in dieser Phase dringt das Wasser mit dem Sauerstoff voran in die Membran ein. Zwischen 1,8 nm und 1,3 nm dreht sich das Wasser. Das Dipolmoment steht nun in einen Winkel von vorzugsweise  $60^\circ$  bis  $90^\circ$  zu Membrannormalen. Erst wenn der Abstand zur Membranmitte kleiner als 1,3 nm wird, dreht das Wasser in seine Ursprungsrichtung nämlich mit dem Sauerstoffatom in Richtung Membranmitte. Im Bereich zwischen 1,3 nm und 1,8 nm liegt die Glycingruppe der Membran. Die etwa auf gleicher Höhe und darunter liegenden und in einem Winkel von etwa  $100^\circ$  zur Membrannormalen stehenden Carboxylsauerstoffe beeinflussen die Wassermoleküle besonders stark.

Die Orientierungsverteilung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar in Abbildung 9.3 zeigt wie zuvor das Auftreten von Bulk Wasser, ab einer Entfernung von 3 nm zur Membranmitte. Auch hier tritt das Wasser mit dem Sauerstoff voran in die Membran ein und dreht sich unter dem Einfluss der Glycingruppe ab einem Abstand von 1,6 nm auf einen Winkel von etwa  $80^\circ$ . Erst bei einem Abstand von 1,2 nm treten neben dieser gedrehten Orientierung noch zwei weitere auf. Zum einen handelt es sich dabei um die ursprüngliche Orientierung, bei der das Sauerstoff in Richtung

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

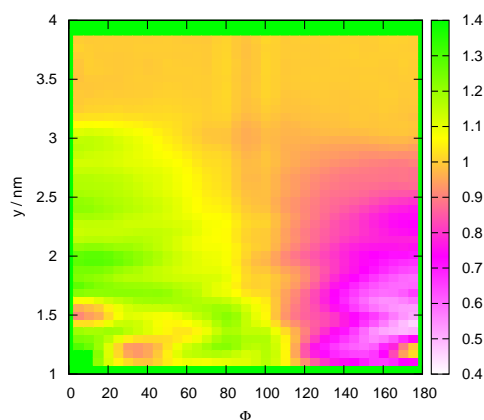


Abbildung 9.3: Orientierung des Wassers entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

der Membranmitte zeigt, zum anderen um eine Orientierung von  $180^\circ$ . Dabei zeigt der Sauerstoff in entgegengesetzte Richtung aus der Membran hinaus. Ursache der verschiedenen Orientierungen ist die Stafflung der Membran, die für unterschiedlich tief liegende Carboxylsauerstoffe sorgt. Während ein Teil des Wassers noch durch die Sauerstoffe so gedreht wird, dringen andere Wassermoleküle bis in die Alkylkette. Von dieser, durch die Hydrophobie abgestoßen, dreht sich das negativ geladene Sauerstoffatom schnell wieder aus der Alkylkette heraus, so dass es zu einem Orientierungswinkel von  $180^\circ$  kommt.

Die Orientierungsverteilung des Wassers für die Gel III Phase in Abbildung 9.4 zeigt größere und schärfer umrissene Maxima als in den bisherigen Verteilungen. Ab einer Entfernung von 3 nm liegt wieder Bulk-Wasser vor. Zunächst dringt hier das Wasser mit dem Sauerstoff voran ein. Bei einer Entfernung von 2,5 nm bis 2,2 nm ist nahezu eine Gleichverteilung der Orientierung zu beobachten. Dies begründet sich in der starken Stafflung, bei der sich die Wassermoleküle nahezu von allen Seiten an die Cholingruppe annähern können. Bei tieferem Eindringen in die Membran wird zunächst wieder ein Winkel von  $0^\circ$  bevorzugt. Bei etwa 1,6 nm treten durch die Wechselwirkungen mit der Glyceringruppe wieder größere Winkel um etwa  $80^\circ$  bis  $90^\circ$  auf. Bei 1,4 nm Entfernung verringert sich dieser Winkel auf etwa  $50^\circ$  und steigt schließlich bei einem Abstand von 1,2 nm wieder auf  $80^\circ$  an. Die SN1-Gruppe ist durch den Druck stärker in ihrer Bewegung eingeschränkt, so dass sie stärker mit der SN2-Alkylkette koppelt. Bei einem Winkel von  $50^\circ$  ist der Wasser-Sauerstoff maximal weit von beiden Carboxylsauerstoffen entfernt, wohingegen ein Winkel von  $80^\circ$  optimal für die Wechselwirkung mit nur einer Carboxylgruppe ist. Das Maximum bei  $180^\circ$  entsteht, wie in der  $L_{\beta_i}$  Phase

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

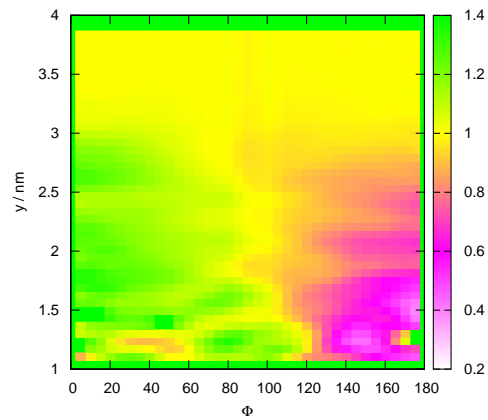


Abbildung 9.4: Orientierung des Wassers entlang der Bilayernormalen für die Gel III Phase

bei 3000 bar, durch Wechselwirkungen mit der Alkylkette.

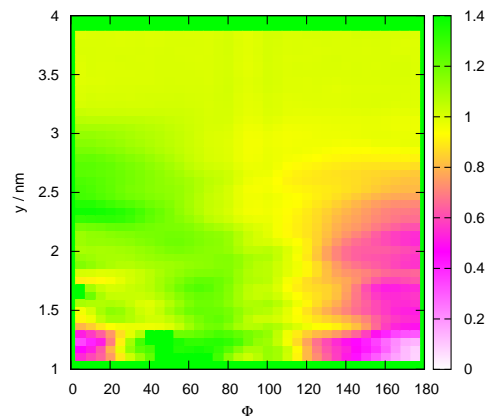


Abbildung 9.5: Orientierung des Wassers entlang der Bilayernormalen für die Gel IV Phase

Die Gel IV Phase zeigt in Abbildung 9.5 wie in allen vorangegangenen Phasen Bulk Wasser bei einer Entfernung größer als 3 nm. Es gibt ein klar umrissenes Maximum für kleinste Winkel bei etwa 2,3 nm. Dieses entsteht durch das Auftreten der Phosphatgruppe. Nach der Phosphatgruppe kann sich das Wasser zunächst etwas freier Orientieren, was sich in der gestreckten Anordnung der Gly-

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

cingruppe begründet. Im Anschluss daran treten wieder vermehrt Maxima bei Winkeln zwischen  $60^\circ$  und  $80^\circ$  auf. Bei dem Abstand ab 1,3 nm bis 1 nm liegt das Maximum bei  $40^\circ$  bis  $60^\circ$ . Dieses Maximum hängt wiederum mit den Carboxylsauerstoffen zusammen. Die Carboxylgruppe reicht viel weiter in die Membran hinein und endet in dieser Phase erst bei einem Abstand von 0,9nm.

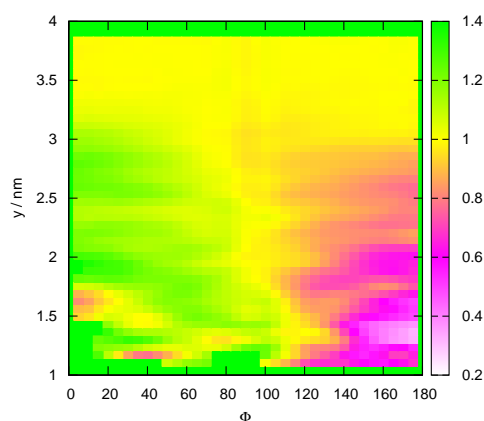


Abbildung 9.6: Orientierung des Wassers entlang der Bilayernormalen für die Gel V Phase

Die Orientierungsverteilung des Wassers der Gel V Phase in Abbildung 9.6 ähnelt stark der Verteilung der Gel IV Phase. Auch hier erkennt man Bulk Wasser bis 3 nm. Bei 2,7 nm entsteht ein klares Maximum für kleine Winkel. Die Cholingruppe ist nun nicht mehr so frei zugänglich für das Wasser wie in den vorherigen Phasen, da die Moleküle nicht länger gestaffelt auftreten. Danach können sich die Wassermoleküle zwischen Cholin und Phosphatgruppe freier orientieren. Bei etwa 2 nm trifft das Wasser auf die Phosphatgruppe, die die Orientierung des Wassers wieder einschränkt. Bei 1,7 nm verschieben sich die Winkel zu größeren Werten. Dort beginnt der Bereich der Glyceringruppe. Wie schon in der Gel IV Phase entstehen zwei Maxima bei den größeren Winkeln, für jede Carboxylgruppe eines.

Vergleicht man nun die verschiedenen Orientierungsverteilungen des Wassers miteinander, so erkennt man nicht nur schärfere Verteilungen mit ausgeprägteren Maxima bei einem Druckanstieg, sondern auch phasenabhängiges Verhalten. Besonders die Staffelung der Membrankomponenten sorgt für eine deutliche Änderung in der Orientierung des Wassers. Besonders auffällig ist die Verteilung der Gel III Phase, die als einzige eine oktagonale Membrankonformation zeigt. Diese Membrankonformation sorgt für andere Gestalt der Lücken in die das Wasser eindringen kann. Die Struktur des Wassers wird also stärker von der Membrankonformation als

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

von der Struktur der Einzelmoleküle beeinflußt.

## 9.2 Paarverteilungen des Wassers

Im vorangegangenen Kapitel ist gezeigt worden, dass die Membran in Abhängigkeit von der Eindringtiefe des Wassers Einfluss auf dessen Orientierung nimmt. Um der Inhomogenität des simulierten Systems bei der Beschreibung der Membran Rechnung zu tragen, wird jede Membranseite in zehn aneinanderliegende Schichten senkrecht zur Layernormalen unterteilt. Alle Schichten sind gleich dick und entsprechen einem Zehntel der halben Boxlänge. Das heißt, die einzelnen Bereiche sind, abhängig von der Phase zwischen 0,3 nm und 0,4 nm dick. Für die Wassermoleküle in jeder Schicht wird eine zweidimensionale Wasser-Wasser Paarverteilung bestimmt, wobei jedes Wassermolekül in der jeweiligen Schicht als Referenzmolekül zur Berechnung der Paarverteilung herangezogen wird. In den nachfolgenden Abbildungen nähert sich das Referenzmolekül von links nach rechts und oben nach unten der Membranmitte an. Dabei hat es in Verteilung 1 den größten Abstand zur Membranmitte und Verteilung 10 reicht bis zum Mittelpunkt. Die hier diskutierten Paarverteilungen zeigen also die nominale Wahrscheinlichkeit, ein weiteres Wassermolekül (bzw. Atom) in einer relativen Höhe  $y$  entlang der Bilayernormalen und einem Radius  $r$  senkrecht zur Normalenrichtung zu finden. Hierbei zeigen, ausgehend vom Referenzatom, am Koordinatenursprung positive  $y$ -Werte nach außen negative zur Membranmitte. Für die  $P_{\beta'}$  Phase werden drei Gruppen von Paarverteilungen des Wassers untersucht nämlich Die O-O Paarverteilung, die H-H Paarverteilung und die O-H Paarverteilung. Da die Verteilungen redundantes Verhalten an den Tag legen, wird für die nachfolgenden Phasen nur noch die Verteilung der Sauerstoffe betrachtet, um die Unterschiede zwischen den verschiedenen Phasen zu zeigen.

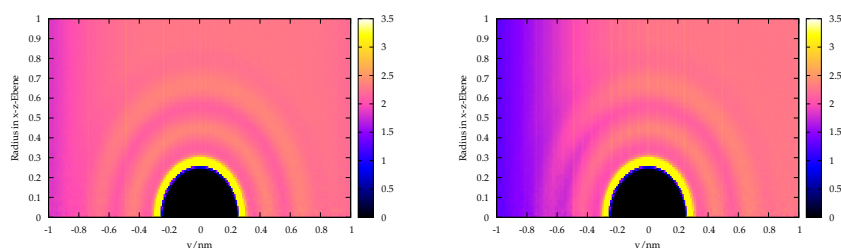


Abbildung 9.7: Zylindrische Paarverteilungen 1 und 2 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

Die Paarverteilungen des Sauerstoffs zeigen mit tiefer werdendem Eindringen in die Membran eine zunehmend geringere Häufigkeit an Wassermolekülen. Für die Verteilungen 1 bis 6 sind drei deutlich ausgeprägte Nachbarschalen bei einem radialen Abstand von 0,28 nm, 0,45 nm und 0,7 nm zu erkennen. Für die Verteilungen 7 bis 10 ist, aufgrund der geringen Häufigkeit der Wassermoleküle

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

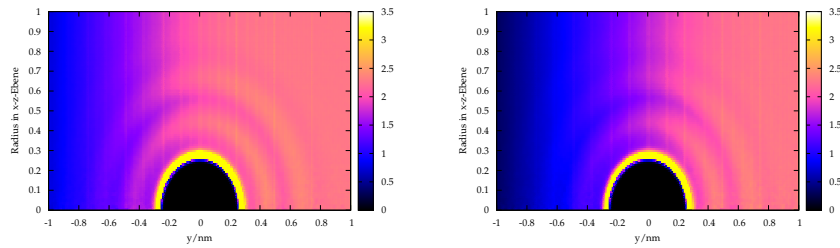


Abbildung 9.8: Zylindrische Paarverteilungen 3 und 4 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

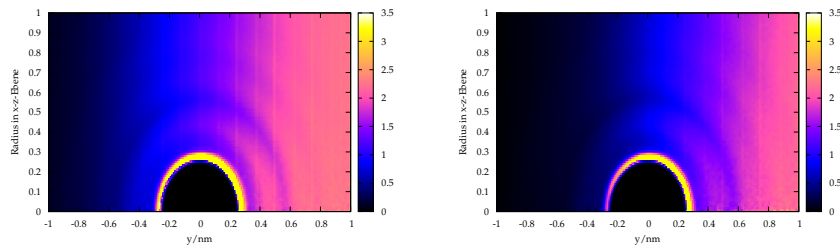


Abbildung 9.9: Zylindrische Paarverteilungen 5 und 6 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

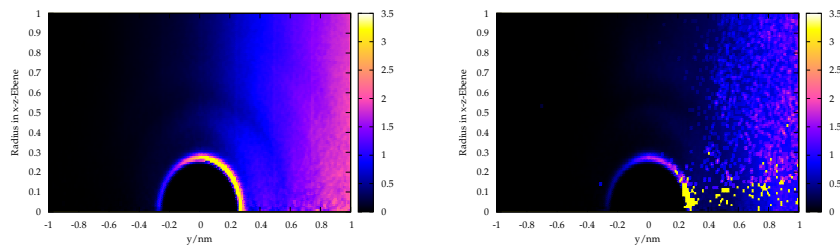


Abbildung 9.10: Zylindrische Paarverteilungen 7 und 8 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

ind diesem Bereich der Membran, nur eine erste Nachbarschale zu beobachten, wohingegen bei der zehnten Abbildung, also im Bereich der Membranmitte, keine zuverlässige Aussage über die Verteilung der Wassers getroffen werden kann. Die Lage der Nachbarschalen ist unbeeinflusst von der abnehmenden Dichte der Wassermoleküle. Betrachtet man die maximalen Werte der Verteilungen, so ist zu erkennen, dass sie sich, aufgrund der geringen Häufigkeit der Wassermoleküle, ab Verteilung 7 verzehnfachen. Ein quantitativer Vergleich ist also nur für die ersten 6 Verteilungen möglich. Verteilung 4 zeigt hierbei den größten Maximumwert.

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

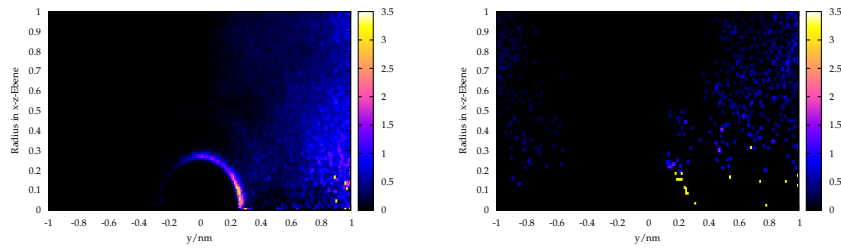


Abbildung 9.11: Zylindrische Paarverteilungen 9 und 10 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

Bei Verteilung 4 befindet sich das Referenzmolekül auf Höhe der Cholingruppe. Diese führt zu einer Häufung der Sauerstoffe, die sich aufgrund der elektropositiven Polarisierung und der guten Erreichbarkeit der Cholingruppe gerne anlagern.

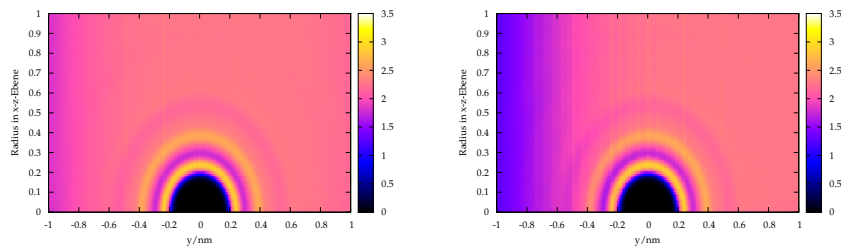


Abbildung 9.12: Zylindrische Paarverteilungen 1 und 2 der Wasserstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

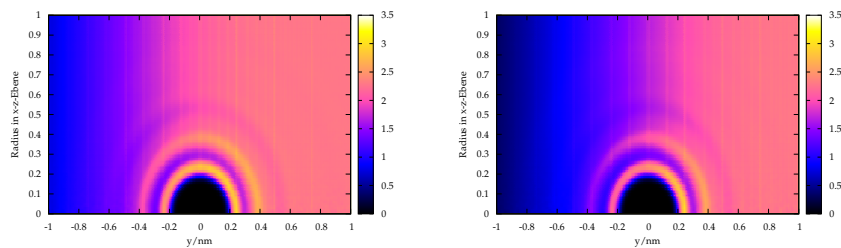


Abbildung 9.13: Zylindrische Paarverteilungen 3 und 4 der Wasserstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

Die Wasserstoff-Wasserstoff-Verteilungen zeigen eine klar ausgeprägte Hydratationsschale bei einem radialem Abstand von 0.25 nm und eine weniger deutliche



## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

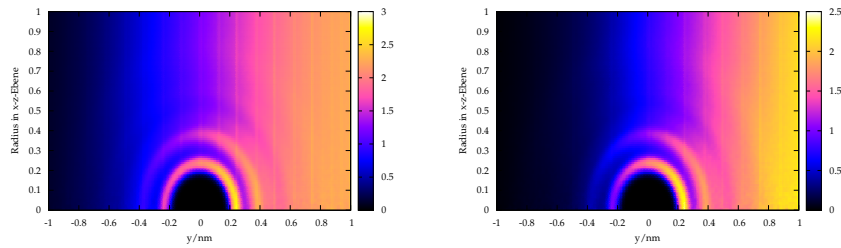


Abbildung 9.14: Zylindrische Paarverteilungen 5 und 6 der Wasserstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

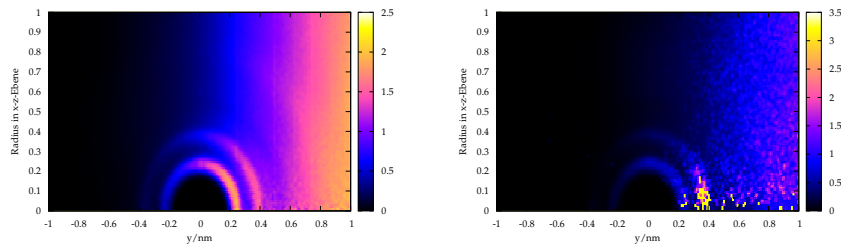


Abbildung 9.15: Zylindrische Paarverteilungen 7 und 8 der Wasserstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

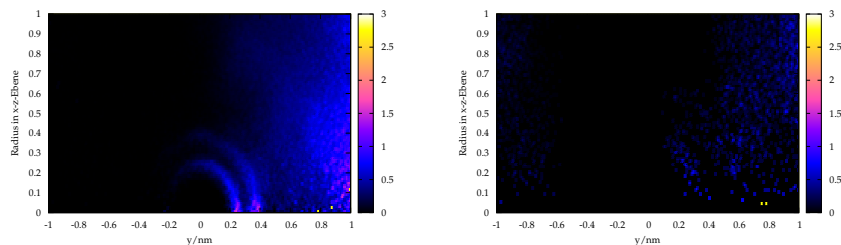


Abbildung 9.16: Zylindrische Paarverteilungen 9 und 10 der Wasserstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

bei einem Abstand von 0.4 nm. Die unterschiedlichen Abstände im Vergleich zu den O-O Verteilungen ergeben sich aus der Rotation der Wassermoleküle und aus einer versetzten Anordnung (über einem Wasserstoffmolekül befindet sich ein Sauerstoffmolekül und umgekehrt).

Die Hydratationsschalen der Sauerstoff-Wasserstoff Verteilungen liegen dicht beieinander. Die Wasserstoffe befinden sich in einem radialen Abstand zum Sauerstoff-Zentralteilchen von 0.18 nm, und 0.35 nm. Die beiden Maxima gehören hierbei

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

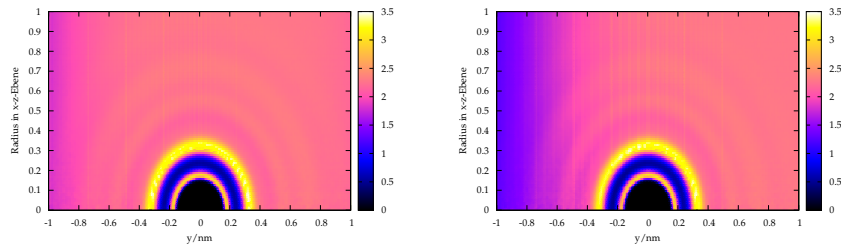


Abbildung 9.17: Zylindrische Paarverteilungen 1 und 2 zwischen Wasserstoff und Sauerstoff entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

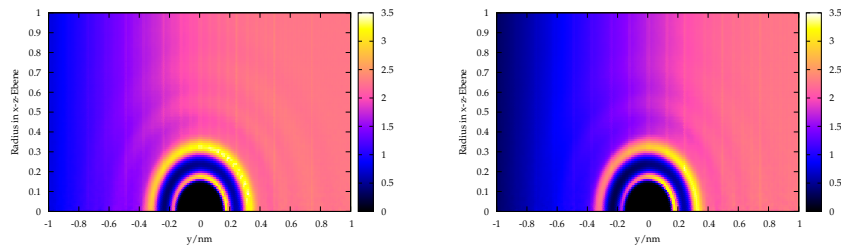


Abbildung 9.18: Zylindrische Paarverteilungen 3 und 4 zwischen Wasserstoff und Sauerstoff entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

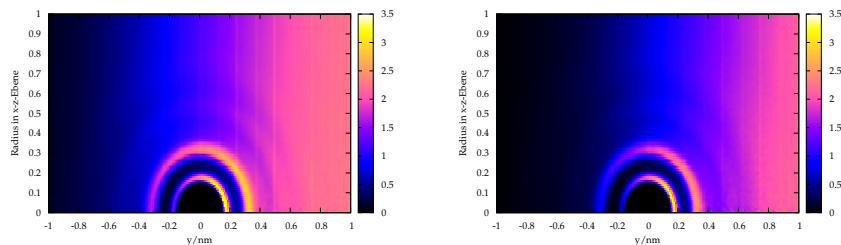


Abbildung 9.19: Zylindrische Paarverteilungen 5 und 6 zwischen Wasserstoff und Sauerstoff entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

nicht zu unterschiedlichen Hydratationsschalen. Jedes Maximum gehört zu einem der beiden Wasserstoffe in der ersten Hydratationsschale.

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

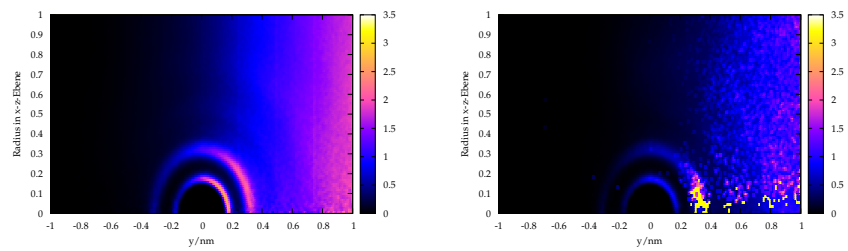


Abbildung 9.20: Zylindrische Paarverteilungen 7 und 8 zwischen Wasserstoff und Sauerstoff entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

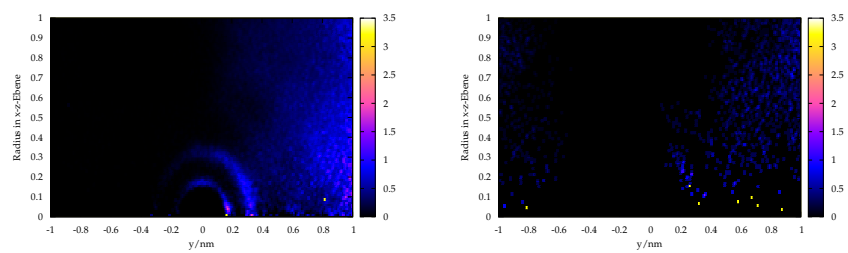


Abbildung 9.21: Zylindrische Paarverteilungen 9 und 10 zwischen Wasserstoff und Sauerstoff entlang der Bilayernormalen für die  $P_{\beta'}$  Phase

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

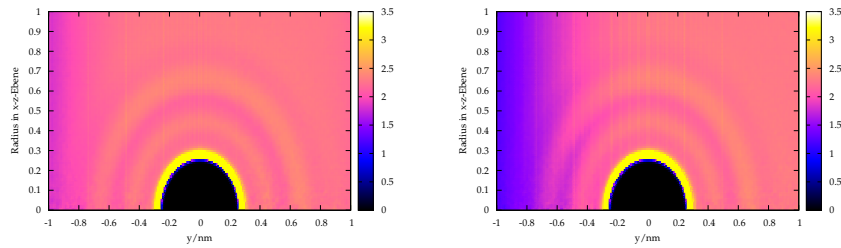


Abbildung 9.22: Zylindrische Paarverteilungen 1 und 2 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

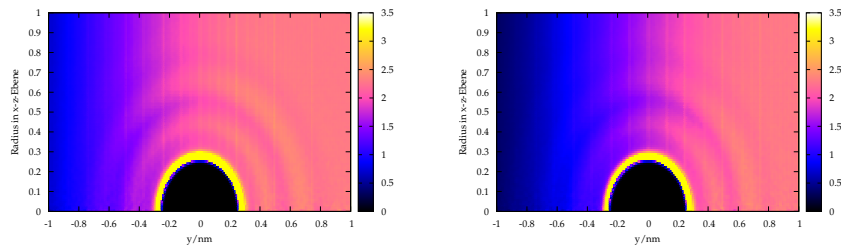


Abbildung 9.23: Zylindrische Paarverteilungen 3 und 4 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

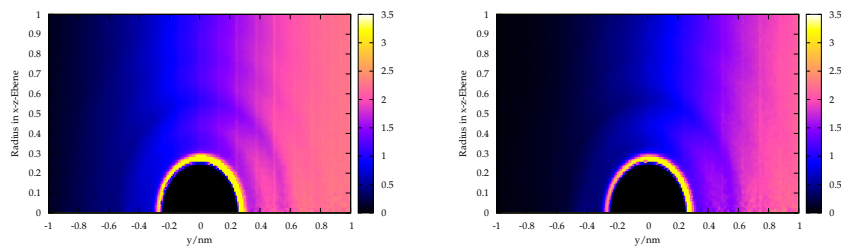


Abbildung 9.24: Zylindrische Paarverteilungen 5 und 6 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

Auch in der Verteilung der Sauerstoffe der  $L_{\beta_i}$  Phase bleiben die Gleichgewichtsabstände von 0.28 nm, 0.46 nm und 0.7 nm erhalten. Alle drei Schalen sind gut zu erkennen. Einziger Unterschied zur  $P_{\beta'}$  Phase sind die Paarverteilungen nahe der Membranmitte. Sowohl bei der Paarverteilung 8 als auch bei der Paarverteilung 9 sind noch Koordinationsschalen zu erkennen. Dies ist auf die gestaffelte Anordnung der Membran zurückzuführen. Auch wenn die Effekte

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

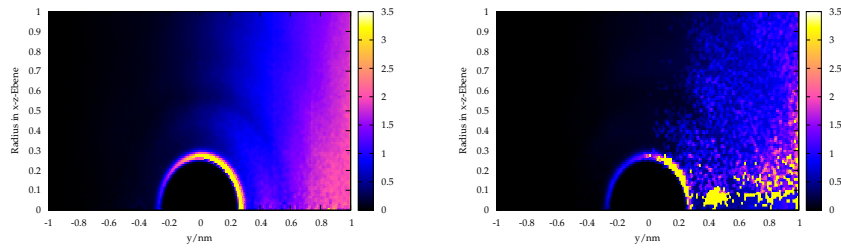


Abbildung 9.25: Zylindrische Paarverteilungen 7 und 8 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

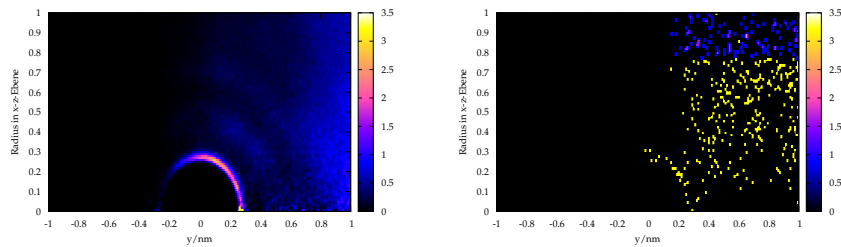


Abbildung 9.26: Zylindrische Paarverteilungen 9 und 10 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

der Staffung in der Glyceringruppe nicht mehr besonders deutlich hervortritt, so sind die Verteilungen der Carboxylgruppen doch deutlich breiter geworden. Dies führt zu einem einfacheren Eindringen des Wassers in die Membran, wie auch schon bei der Orientungsverteilung des Wassers beschrieben.

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

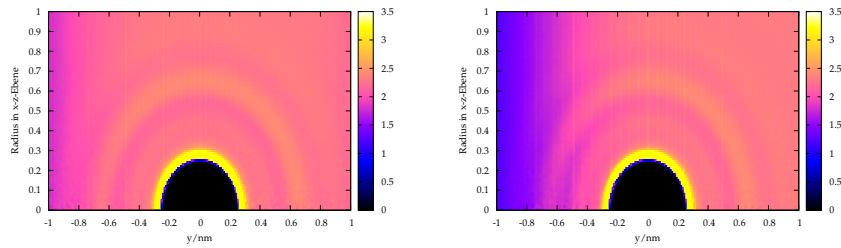


Abbildung 9.27: Zylindrische Paarverteilungen 1 und 2 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

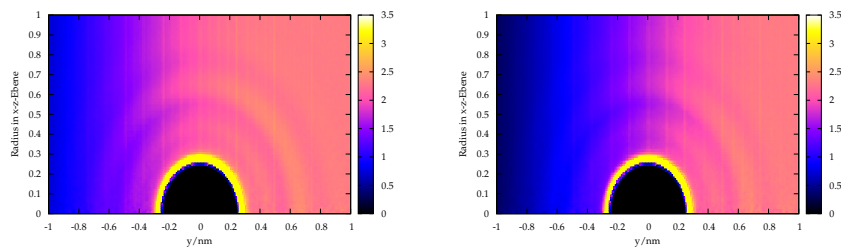


Abbildung 9.28: Zylindrische Paarverteilungen 3 und 4 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

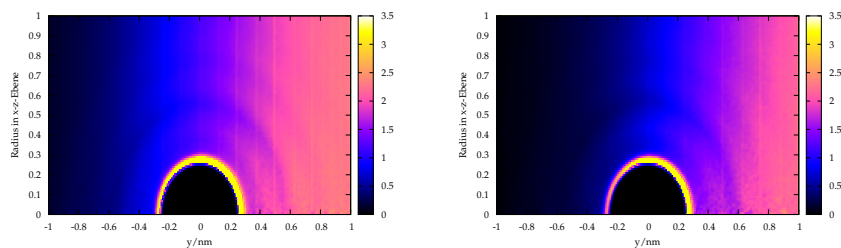


Abbildung 9.29: Zylindrische Paarverteilungen 5 und 6 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

Auch in der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar kommt es zu keiner Änderung der Gleichgewichtsabstände. Genau wie bei der Verteilung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar ist auch bei dieser Verteilung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar eine stärker ausgeprägte Ordnung zu erkennen. Besonders in Verteilung 9 sind die Hydratationschalen noch sogar noch etwas stärker ausgeprägt als bei 1800 bar.

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

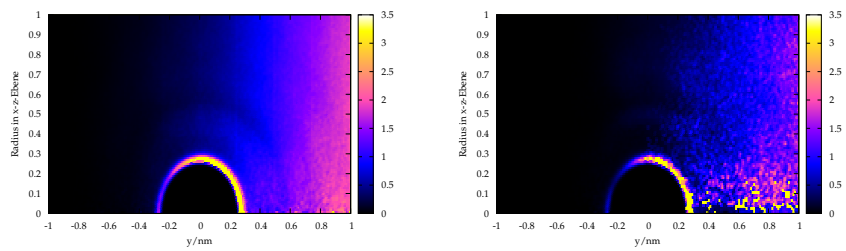


Abbildung 9.30: Zylindrische Paarverteilungen 7 und 8 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

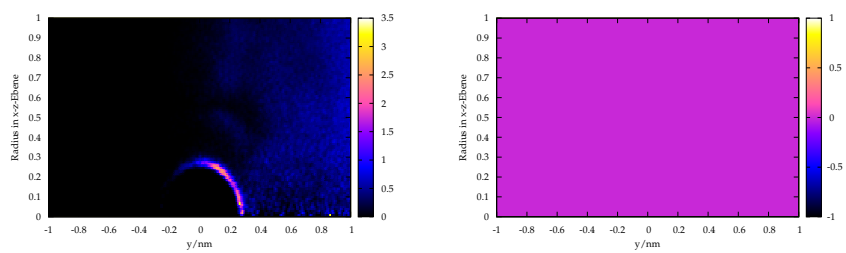


Abbildung 9.31: Zylindrische Paarverteilungen 9 und 10 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

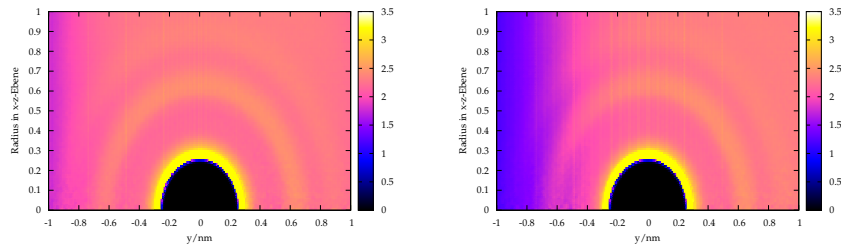


Abbildung 9.32: Zylindrische Paarverteilungen 1 und 2 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel III Phase

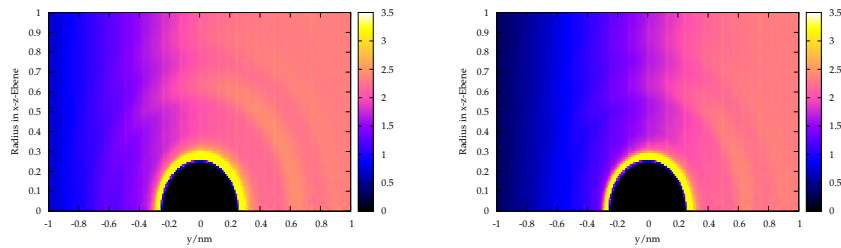


Abbildung 9.33: Zylindrische Paarverteilungen 3 und 4 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel III Phase

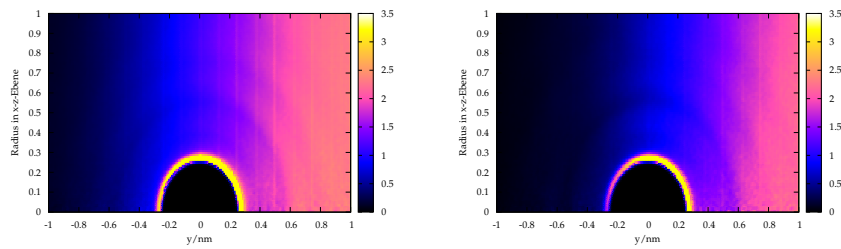


Abbildung 9.34: Zylindrische Paarverteilungen 5 und 6 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel III Phase

Die Verteilungen dieser Phase entsprechen denen der  $L_{\beta i}$  Phase. Der Phasenwechsel hat also keinen Einfluss auf die Paarverteilung des Wassers.



## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

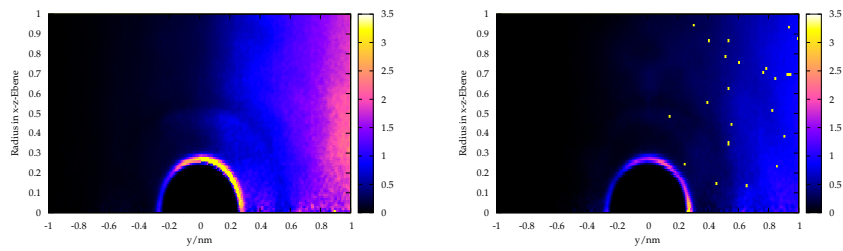


Abbildung 9.35: Zylindrische Paarverteilungen 7 und 8 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel III Phase

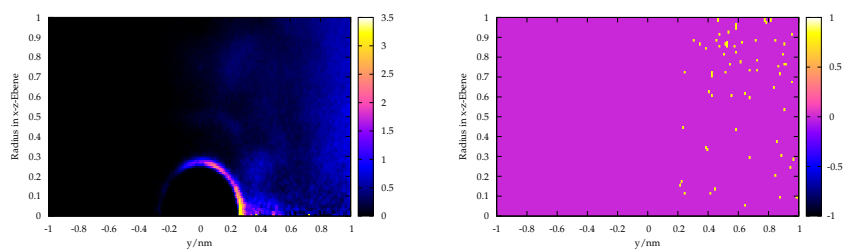


Abbildung 9.36: Zylindrische Paarverteilungen 9 und 10 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel III Phase

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

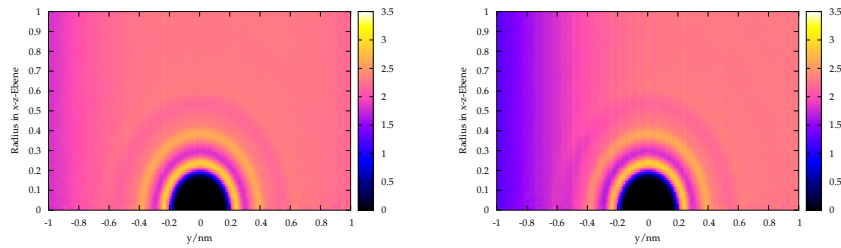


Abbildung 9.37: Zylindrische Paarverteilungen 1 und 2 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel IV Phase

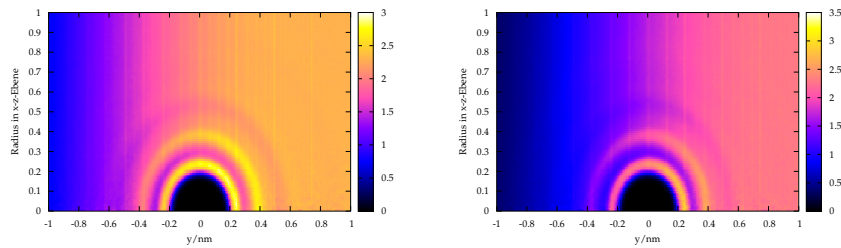


Abbildung 9.38: Zylindrische Paarverteilungen 3 und 4 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel IV Phase

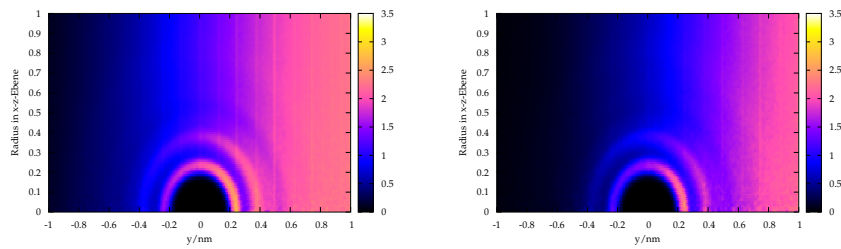


Abbildung 9.39: Zylindrische Paarverteilungen 5 und 6 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel IV Phase

In der Gel IV Phase ist nur eine geringfügig weniger ausgeprägte Verteilung 8 zu erkennen. Ansonsten ist auch hier kein Einfluss des Phasenwechsels auf die Verteilung des Wassers auszumachen.

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

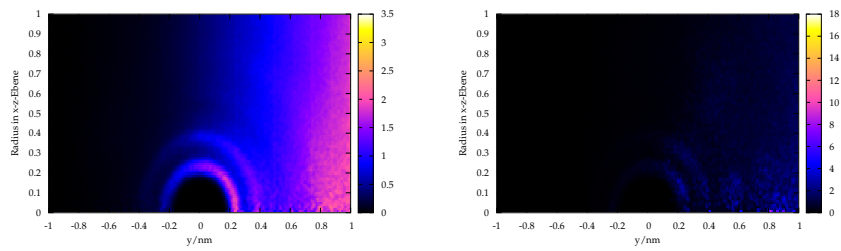


Abbildung 9.40: Zylindrische Paarverteilungen 7 und 8 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel IV Phase

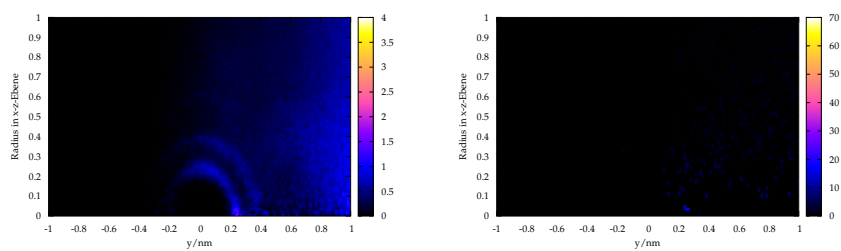


Abbildung 9.41: Zylindrische Paarverteilungen 9 und 10 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel IV Phase

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

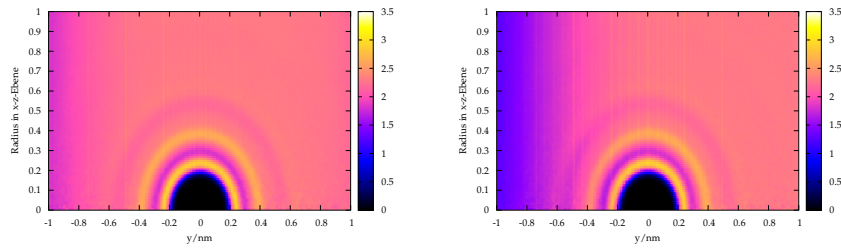


Abbildung 9.42: Zylindrische Paarverteilungen 1 und 2 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel V Phase

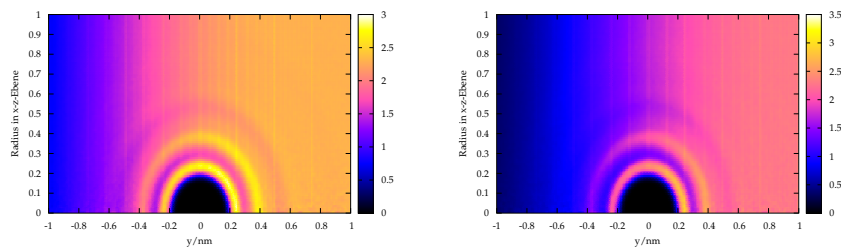


Abbildung 9.43: Zylindrische Paarverteilungen 3 und 4 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel V Phase

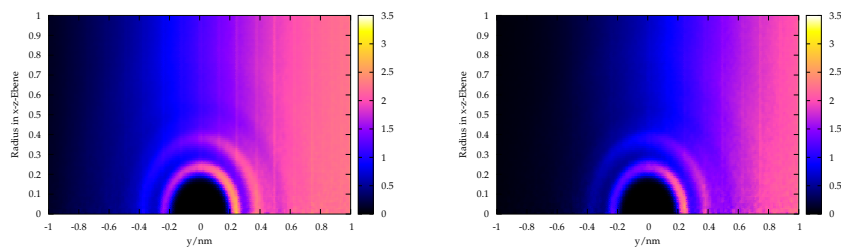


Abbildung 9.44: Zylindrische Paarverteilungen 5 und 6 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel V Phase

Die Paarverteilungen der Gel V Phase zeigen keinen Unterschied zu den Verteilungen der Gel IV Phase.

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

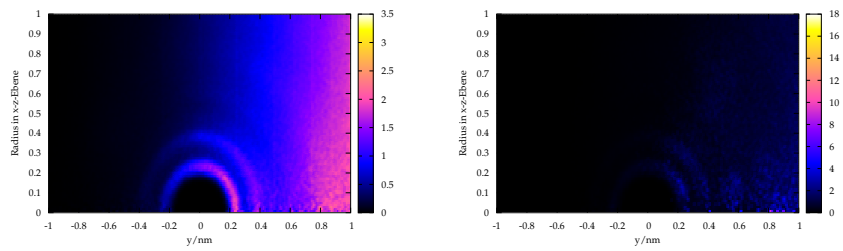


Abbildung 9.45: Zylindrische Paarverteilungen 7 und 8 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel V Phase

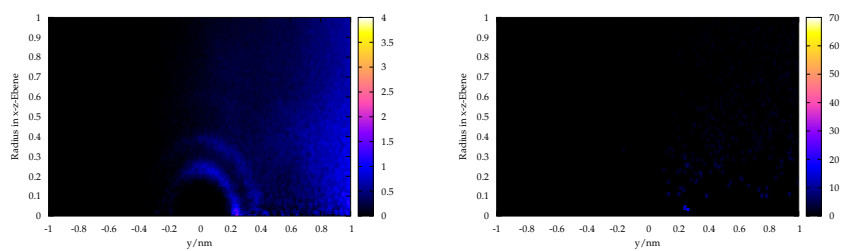


Abbildung 9.46: Zylindrische Paarverteilungen 9 und 10 der Sauerstoffe entlang der Bilayernormalen für die Gel V Phase

### 9.2.1 Vergleich der Paarverteilungen des Wassers in den verschiedenen Phasen der Membran

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen Wasser unbeeinflusst von der Membran zwei Nachbarschalen aufweist, egal ob es sich bei den Verteilungen um die Sauerstoff-Sauerstoff, Wasserstoff-Wasserstoff oder Sauerstoff-Wasserstoff Verteilungen handelt. Mit zunehmender Eindringtiefe in die Membran nimmt die Anzahl der Wassermoleküle ohne Änderung der Hydratationsschale ab. Ab einer gewissen Eindringtiefe ist die Häufigkeit so gering, dass die Statistik versagt. Die  $P_{\beta'}$  Phase hat die geringste Eindringtiefe des Wassers bis zum Versagen der Statistik. Bei den nachfolgenden Phasen bei höherem Druck ist bei tieferem Eindringen noch eine Hydratationsschale zu erkennen. Dies entsteht durch die wie schon bei der Orientierung des Wassers beschriebenen Verschiebung der Carboxylgruppen. Des weiteren ist eine höhere Dichte der Sauerstoffe bei der Verteilung 3 zu erkennen. Diese Verteilung entspricht dem Aufenthalt der Cholingruppe, bei der besonders eine Häufung der Sauerstoffe aufgrund der starken Elektrostatik zu erwarten ist.

### 9.3 Paarverteilungen zwischen Wasser und verschiedenen Atomen der Membran

Bei den Sauerstoffpaarverteilungen des Wassers fiel die Verteilung 3 durch eine erhöhte Dichte des Wassers auf. In diesem Abstand von der Membran befindet sich neben dem Wasser die positiv geladene Cholingruppe. Auch wenn die starken Wechselwirkungen der Wassermoleküle miteinander nicht von den DPPC-Molekülen aufgehoben werden, wechselwirkt das Wasser doch mit der Membran. In diesem Abschnitt werden die Wechselwirkungen zwischen der Kopfgruppe der Membran und den Wassermolekülen untersucht.

Dazu werden die zylindrischen Paarverteilungen aufgetragen, die den im letzten Abschnitt besprochenen Wasserverteilungen entsprechen. Am Ursprung befindet sich aber hier jeweils ein bestimmtes Atom der DPPC-Moleküle. Mit Ausnahme einer leicht erhöhten Dichte oberhalb der Cholingruppe bei den Gel Phasen ist kein Unterschied in den Verteilungen der verschiedenen Phasen zu erkennen. Die erhöhte Dichte ist nicht auf unterschiedliches Phasenverhalten sondern auf den erhöhten Druck zurückzuführen. In den nachfolgenden Abbildungen werden die Paarverteilungen zwischen der Cholingruppe und dem Sauerstoff und dem Wasserstoff des Wassers sowie die Verteilungen der Phosphatgruppe und dem Sauerstoff und dem Wasserstoff des Wassers dargestellt. Der Vollständigkeit halber werden die Paarverteilungen bei allen Drücken dargestellt. Die Beschreibung und Interpretation gilt für alle Phasen.

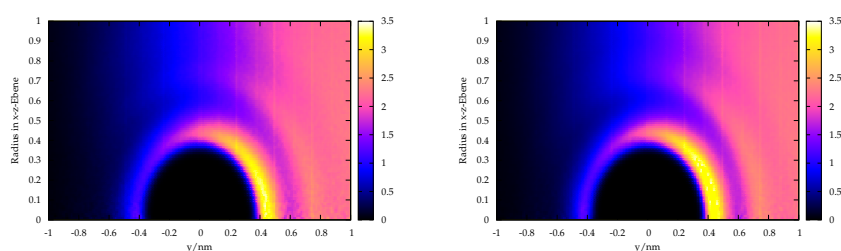


Abbildung 9.47: Paarverteilungen zwischen dem Stickstoff der Cholingruppe und  
a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die  $P_{\beta'}$  Phase

Sowohl die Verteilung des Sauerstoffs als auch die des Wasserstoffs zeigen, dass sich das Wasser von oben aber auch von der Seite an die Cholingruppe anlagert. Erreicht das Wasser einen geringeren Abstand zur Membranmitte als die Cholingruppe ( $-0.1$  nm für die Verteilungen um den Wasserstoff und  $-0.3$  nm für die Verteilung um den Sauerstoff) sinkt die Dichte rapide ab. Trotz dieser Abnahme bleibt eine erste breite Hydratschale erhalten. Die zweite Hydratschale bleibt

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

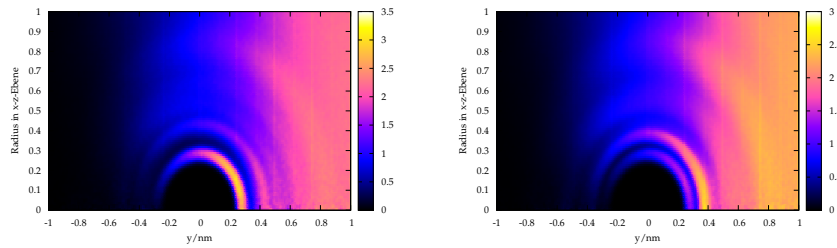


Abbildung 9.48: Paarverteilungen zwischen dem Phosphor der Phosphatgruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die  $P_{\beta'}$  Phase

noch bis zu einem Abstand von  $-0.6$  nm zur Cholingruppe erhalten. Danach ist die Dichte zu gering um noch eine zweite Koordinationssphäre zu erkennen. Die Phosphatgruppe zeigt für beide Verteilungen nah beieinander liegende Maxima. Diese beiden Maxima liegen mit  $0.15$  nm nur etwa eine Bindungslänge auseinander. Dieser geringe Abstand zeigt die starken attraktiven Wechselwirkungen sowohl zwischen der Phosphatgruppe und dem Wasser als auch zwischen den Wassermolekülen. Die letzte sichtbare Koordinationssphäre tritt bei einem Abstand von  $0,8$  nm zur Phosphatgruppe auf. Diese letzte Koordinationssphäre zeigt sich nur oberhalb der Phosphatgruppe. Sobald das Wasser dieselbe Entfernung zur Membranzmitte aufweist wie die Phosphatgruppe, wird die Dichte des Wassers für die Koordinationssphären zu gering. Der Vollständigkeit halber werden die Paarverteilungen aller Phasen dargestellt. Doch wie in den nachfolgenden Abbildungen zu erkennen, sind die Wechselwirkungen des Wassers mit der Kopfgruppe der Membran phasenunabhängig.

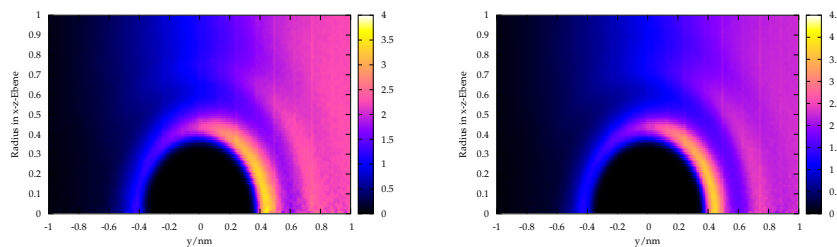


Abbildung 9.49: Paarverteilungen zwischen dem Stickstoff der Cholingruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei  $1800$  bar



## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

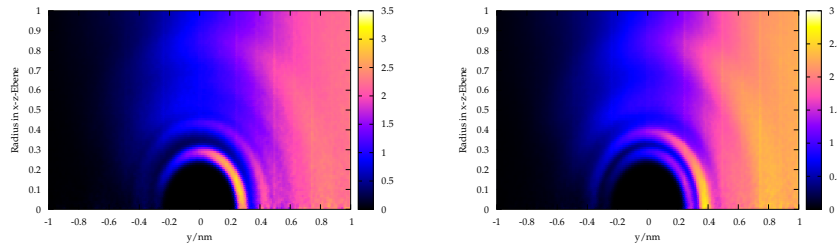


Abbildung 9.50: Paarverteilungen zwischen dem Phosphor der Phosphatgruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 1800 bar

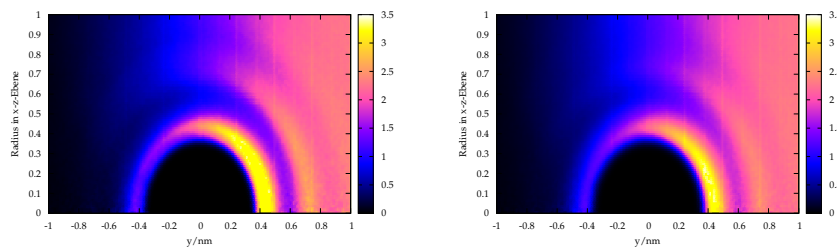


Abbildung 9.51: Paarverteilungen zwischen dem Stickstoff der Cholingruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar

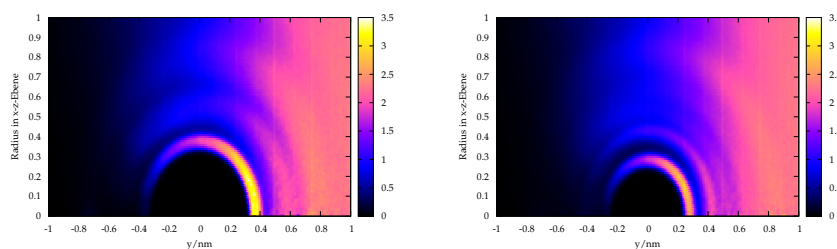


Abbildung 9.52: Paarverteilungen zwischen dem Phosphor der Phosphatgruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die  $L_{\beta i}$  Phase bei 3000 bar

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

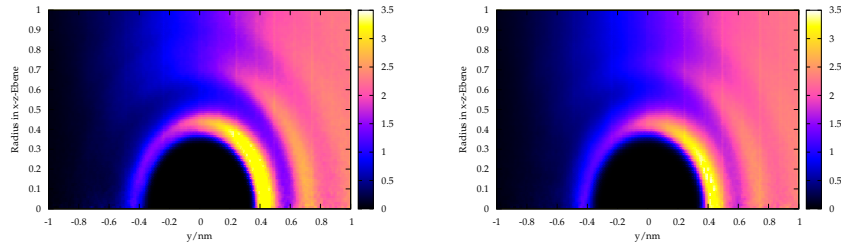


Abbildung 9.53: Paarverteilungen zwischen dem Stickstoff der Cholingruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die Gel III Phase

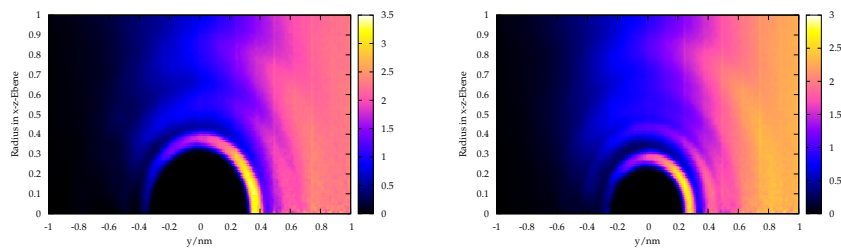


Abbildung 9.54: Paarverteilungen zwischen dem Phosphor der Phosphatgruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die Gel III Phase

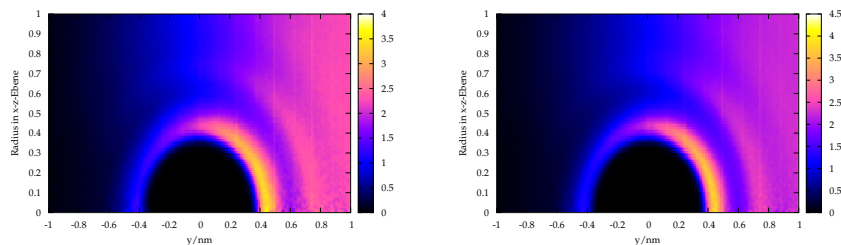


Abbildung 9.55: Paarverteilungen zwischen dem Stickstoff der Cholingruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die Gel IV Phase

## 9 Die Struktur des Hydrat-Wassers

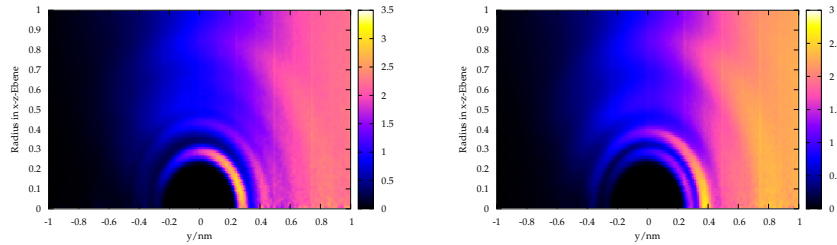


Abbildung 9.56: Paarverteilungen zwischen dem Phosphor der Phosphatgruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die Gel IV Phase

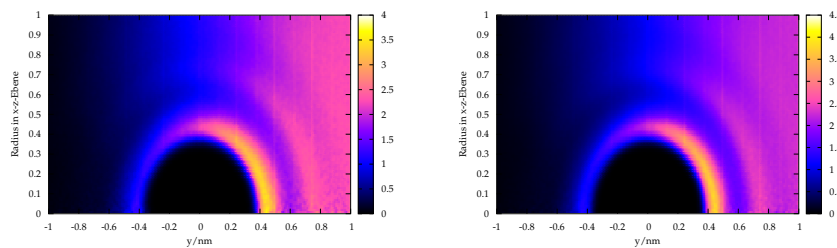


Abbildung 9.57: Paarverteilungen zwischen dem Stickstoff der Cholingruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die Gel V Phase

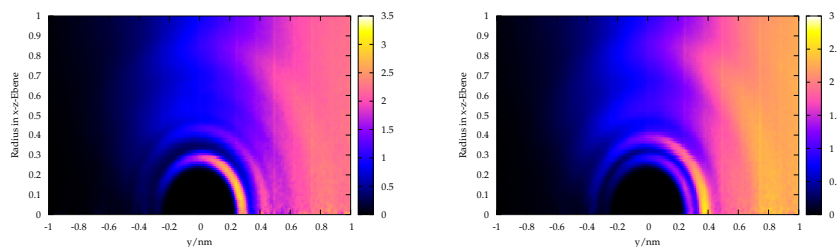


Abbildung 9.58: Paarverteilungen zwischen dem Phosphor der Phosphatgruppe und a) dem Sauerstoff und b) dem Wasserstoff des Wassers für die Gel V Phase

# 10 Zusammenfassung

Biomoleküle sind die Grundbausteine von lebenden Organismen. Die Funktion, die Größe, die physikalischen Eigenschaften dieser Biomoleküle sind vielfältig und komplex. Eine wichtige Rolle für den Aufbau einer biologischen Zelle kommt der Zellmembran zu. Sie ist nicht nur eine passiv, schützende Hülle gegen äußerer Einflüsse, sie stellt auch aktiv die korrekte Versorgung des Zellinneren sicher.

Diese Biomembrane sind komplexe supramolekulare Aggregate, deren Grundgerüst aus einer Lipiddoppelschicht besteht, in das sich Cholesterol zur Stabilisierung des Gerüsts einlagert und diverse Proteine durch An- und Einlagerung Transport- oder Rezeptoreigenschaften übernehmen.

Die physikochemischen Eigenschaften der Membran werden durch die Lipide bestimmt, aus denen sie aufgebaut ist. Eine reine Lipidmembran ist also gut als Modell zur Untersuchung dieser geeignet.

Diese Eigenschaften ergeben sich nicht nur aus Konstitution, Konfiguration und Konformation des Einzelmoleküls, sondern werden zudem auch durch die intermolekularen Wechselwirkungen bestimmt. So aggregieren die einzelnen Moleküle bei Kontakt mit einem Solvens spontan und bilden hochsymmetrische Überstrukturen wie die Doppelschichten aus. In biologischen Systemen ist dieses Solvens in der Regel Wasser. In dieser Arbeit wurde deswegen als Modell eine Lipidmembran aus reinem DPPC mit Wasser als Solvens untersucht.

Die hydrophoben Alkylketten weisen bei solchen Doppelschichten in das Membraninnere, um die hydrophob/hydrophil-Grenzfläche zu vermeiden, während die polare Kopfgruppe in das Solvens reicht. Die Membran zeigt also ein lyotropes Verhalten, welches bereits Gegenstand vieler Experimente war. Weiteren Einfluss auf die Membraneigenschaften werden durch Temperatur und Druck ausgeübt. Auch die termotropen Eigenschaften sind sowohl durch Experiment als auch durch Simulation hinreichend bekannt. Druckinduzierte Änderungen und daraus resultierende strukturelle Eigenschaften der verschiedenen Phasen hingegen sind noch wenig untersucht. In dieser Arbeit wurden sowohl druckinduzierte Änderungen innerhalb einer Phase als auch Änderungen durch Übergang in die nächste Phase mittels Molekulardynamik untersucht.

Bei der Wahl des Kraftfelds und des daraus resultierenden Systems wurde Wert auf ein atomistisch genaues und realistisches Modell gelegt, was einen erheblichen Rechenaufwand und die Auswertung großer Datenmengen verlangte. Die Simulationsergebnisse stimmen, soweit ein Vergleich möglich ist, in großen Teilen mit dem Experiment überein. Sie verifizieren viele grundsätzliche Annahmen bezüglich der molekularen Struktur, welche aufgrund experimenteller Ergebnis-

se gemacht wurden. Abweichungen der Simulation vom Experiment können gut bewertet werden. Neben den Grenzen der Simulation zeigen sie in einigen Teilen aber auch Schwachpunkte des Experiments (wie zum Beispiel eine zu geringe Auflösung) und führen zu einer besseren Interpretation bisheriger Ergebnisse.

Zu Beginn der Simulationen wurde überprüft, ob es sich bei den Simulationen der entsprechenden Drücke wirklich um die gesuchte Phase handelt. Dazu wurden die zweidimensionalen Paarverteilungen und die Konformation einiger ausgesuchter Winkel und die Gruppenverteilungen miteinander verglichen. Das Ergebnis zeigte, dass alle 5 Simulationen spezifische Phaseneigenschaften, wie Packung oder Neigung von funktionellen Gruppen zeigten.

Die  $L_{\beta_i}$  Phase wurde als Phase, die sich über den kleinsten Druckbereich erstreckt, ausgewählt und bei sieben Drücken simuliert. Es zeigte sich, dass der Druckbereich der  $L_{\beta_i}$  Phase im Vergleich zum Experiment wahrscheinlich zu höheren Drücken verschoben ist. Während bei Czeslik [50] bei 59° Celsius ein Phasenübergang in die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1900 bar gemessen wurde (die Extrapolation dieser Werte steht mit den Simulationen im Einklang), wurden bei Driscoll [56] und Prasad [57] ein Phasenübergang bei 1500 bar extrapoliert. Viele Simulationen anderer Systeme zeigen bei der Untersuchung eine Verschiebung innerhalb des Phasendiagramms, und liefern trotzdem sehr gute Ergebnisse bezüglich der strukturellen und dynamischen Eigenschaften der untersuchten Phase. Deswegen wird hier keine abschließende Bewertung abgegeben, welches Experiment genauere Auskunft bezüglich Druck- und Temperaturbereichs gibt, oder wie gut oder schlecht die Simulation ist.

Innerhalb der  $L_{\beta_i}$  Phase konnte gezeigt werden, dass die druckinduzierten Änderungen etwa proportional zur Druckänderung verlaufen, so dass in dieser Arbeit lediglich die Untersuchung zu Beginn der Phase bei 1800 bar und am Ende der Phase bei 3000 bar beschrieben wurde.

Ein wichtiges phasenspezifisches Merkmal ist die zweidimensionale Packung der Membran. Diese wurde mit Hilfe der zweidimensionalen x-z-Paarverteilung untersucht. Hier traten für die  $P_{\beta'}$  und die  $L_{\beta_i}$  Phase hexagonale Packungen auf. Wie bei Wong [58] beschrieben ist die Packung der  $L_{\beta_i}$  Phase deutlich stärker verzerrt. Diese Arbeit konnte als Ursache für die stärkere Verzerrung das Auftreten einer gestaffelten Anordnung der Moleküle benennen.

Die Gel III Phase hingegen zeigt laut Experiment eine orthorombische Packung also eine quadratische Umgebung des Zentralteilchens. Bei einer oberflächlichen Betrachtung der Ebenen-Paarverteilung könnte man zu einem ähnlichen Ergebnis kommen. Doch die genauere Analyse zeigt eine oktagonale Umgebung des Zentralteilchens, bei dem sich jeweils zwei Maxima zu einem breiten Maxima überlagern. Dies geht ganz klar aus der Anzahl der übernächsten Nachbarn und der Lage von Zwischenpeaks hervor. Die Gel IV und die Gel V Phase zeigen die im Experiment beschriebene hexagonale Umgebung. Hierbei fällt die geringere Verzerrung der Gel V Phase auf, die auf einer nicht gestaffelten Anordnung beruht.

## 10 Zusammenfassung

Die schon angesprochene Stafflung der Moleküle wird bei der Betrachtung der zylindrischen Paarverteilung deutlich. Bei Auftreten einer Stafflung tritt jeweils ein sehr schmaler Peak auf. Auch wenn er sehr schmal ist (nur ein Punkt), stellt er in jeder Verteilung deutlich das absolute Maximum dar.

Die Schichtdicke der Membran ist ebenfalls abhängig vom Druck. Eine Änderung der Schichtdicke kann mehrere Ursachen haben.

Einzig für die  $L_{\beta_i}$  Phase wird im Experiment eine Reduktion der Schichtdicke durch die Interkalation der gegenüberliegenden Alkylgruppen postuliert. In den Simulationen ist eine minimale Interkalation beziehungsweise ein Berühren der Ketten in allen Phasen beobachtet worden. Allerdings ist die Interkalation in der  $L_{\beta_i}$  Phase viel stärker als in den anderen Phasen. Innerhalb der  $L_{\beta_i}$  Phase konnte ein Ansteigen der Interkalation mit steigendem Druck beobachtet werden. Dies bestätigt die Aussage des Experiments. Auch in der Gel III Phase wurde in der Simulation eine etwas stärkere Interkalation gefunden. Das Experiment bestätigt auch für diese Phase eine geringere Membrandicke, geht hingegen in dieser Phase aber nicht von einer Interkalation, sondern von einer starken Neigung der Alkylketten zur Verringerung der Membrandicke aus.

Einer Untersuchung der Neigung verschiedener funktioneller Gruppen oder auch einzelner Bindungen zur Membrannormalen wurde mit Hilfe von Orientierungsverteilungen durchgeführt. Dazu wurde der Winkel zwischen der Membrannormalen und dem Vektor zwischen den Schwerpunkten beider funktionellen Gruppen beziehungsweise dem Bindungsvektor bestimmt. Um die Neigung der Alkylketten zu untersuchen wurde ein Vektor zwischen dem ersten und dem letzten C-Atom der Kette gespannt und die Winkelverteilung zwischen dem Vektor und der Membrannormalen aufgetragen. Des weiteren wurde untersucht, ob es sich bei den bevorzugten Winkeln um einen Tilt beider Ketten handelt oder beide in unterschiedliche Richtungen ausgelenkt sind. Hier ergab sich nur für die  $L_{\beta_i}$  und die Gel III Phase ein gemeinschaftlicher Tilt. Der experimentell bestimmte Tilt der  $P_{\beta'}$  Phase konnte nicht bestätigt werden. Der Tilt der Gel III Phase hingegen schon. Hierbei zeigt sich für die Ketten eine geringere Neigung, als die im Experiment bestimmte. Dies korreliert unmittelbar mit dem geringeren Abstand zwischen beiden Membranseiten bei richtig bestimmter Membrandicke. Der Tilt in der  $L_{\beta_i}$  Phase ist innerhalb der Phase druckabhängig und nimmt mit steigendem Druck zu. Gel IV und Gel V Phase haben sowohl in der Simulation als auch im Experiment keinen gemeinschaftlichen Tilt aufweisen können.

In dieser Arbeit wurde aber nicht nur ein Tilt der langen Alkylketten bestimmt, sondern auch die Neigung der Kopfgruppe. Der Vektor der zwischen Cholin- und Phosphatgruppe aufgespannt ist, gibt die Richtung der Kopfgruppe im Vergleich zur Membrannormalen an. Auch hier wurde eine entsprechende Winkelverteilung untersucht. Diese Verteilung zeigt phasenabhängig deutliche Unterschiede. Allen Phasen ist gemein, dass die Kopfgruppen stark geneigt sind. Alle Phasen mit einer gestaffelten Anordnung zeigen ein zweites Maximum bezüglich der Neigung der Kopfgruppe. Es entsteht durch die Stafflung der Moleküle, da der Abstand

## 10 Zusammenfassung

der Kopfgruppe zwischen zwei Molekülen aufgrund der großen elektrostatischen Wechselwirkungen konstant ist.

Diese starken elektrostatischen Wechselwirkungen sind ebenfalls dafür verantwortlich, dass Konformationen der Kopfgruppe recht stabil sind, und bei einem Phasenwechsel keine großen Abweichungen zeigen. Die unterschiedlichen Orientierungen, die bei gestaffelten Konformationen der Membran auftreten, ergeben sich in erster Linie durch eine Änderung der Häufigkeiten, mit denen *gauche*<sup>+</sup> und *gauche*<sup>-</sup>-Winkel in einer einzigen Bindung auftreten.

Die Konformationsanalyse der Glyceringruppe hingegen ist aufgrund der Verzweigungen wesentlich komplexer. Die Glyceringruppe ist das Zentrum des Moleküls und ihre Konformation entscheidet über die relative Lage der Gruppen zueinander. Trotzdem gibt es keine experimentell durchgeführte Konformationsanalyse. Ein Beispiel für die große Bedeutung der Konformation der Glyceringruppe und ihre Auswirkung auf die Konformation der anderen funktionellen Gruppen ist die Lage der Ketten zueinander. Diese wird durch einen Diederwinkel der Glyceringruppe bestimmt. Ist der Drehwinkel zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom (also den beiden C-Atomen, die mit den beiden Alkylketten über die Estergruppe verbrückt sind) in *cis*-Stellung, so sind die Ketten parallel ausgerichtet (Wie oben beschrieben stehen die Ketten nicht genau parallel, sondern haben eine Auslenkung von etwa 14°, um den sterischen und elektrostatischen Abstoßungen der beiden Estergruppen gerecht zu werden). Stellt sich nun ein *gauche* oder womöglich *trans*-Winkel ein, so muss sich zwangsläufig der *gauche*-Anteil in den Ketten erhöhen, damit diese nach wie vor in das Membraninnere weisen.

Im Gegensatz zur Konformation der Glyceringruppe ist die Konformation der Alkylketten Thema in experimentellen Untersuchungen des Systems.

Experimentelle Untersuchungen ergaben eine Zunahme des *trans*-Anteils mit steigendem Druck und schließlich eine nahezu vollkommen gestreckte Alkylkette ab der Gel III Phase. Dies konnte in den Simulationen nicht ohne deutliche Einschränkungen bestätigt werden. Alle Hochdruck-Simulationen zeigen einen *trans*-Anteil von über 80%. Beim Vergleich mit der Simulation der flüssigkristallinen Phase, die einen *trans*-Anteil von unter 70% aufweist, zeigt sich wie im Experiment ein sprunghafter Anstieg von der flüssigkristallinen zur Gel Phase. Allerdings kommt es in keiner Phase zu einer vollkommen gestreckten Anordnung aller Moleküle im zeitlichen Mittel. Im Gegenteil: bei den Phasen mit größerem Druck sinkt der *trans*-Anteil sogar minimal ab. Was sich aber ändert, ist die Art und Weise der Kombination zwischen *gauche* und *trans*-Anteilen. Und genau diese Kombinationen sorgen für eine Änderung des Gesamtplatzbedarfs und eine in sich gestrecktere oder geknäultere Anordnung der Kette. Hauptursache für die Streckung der Ketten der Hochdruckphasen ist also nicht ein Anstieg an *trans*-Konformationen, sondern eine Änderung der Konformationskombinationen. Eine derartige Auflösung einzelner Konformationskombinationen ist experimentell nicht möglich. Wegen dieser experimentell gesetzten Grenzen ist die

## *10 Zusammenfassung*

Durchführung ergänzender Simulationen zur vollständigen Strukturbestimmung so wichtig.



# Literaturverzeichnis

- [1] EDHOLM, O., H. J. C. BERENDSEN und P. VAN DER PLOEG: *Conformational entropy of a bilayer membrane derived from a molecular dynamics simulation*. Mol. Phys., 48(2):379–388, 1983.
- [2] VAN DER PLOEG, P. und H. J. C. BERENDSEN: *Molecular dynamics of a bilayer membrane*. Mol. Phys., 49(1):233–248, 1983.
- [3] MARRINK, SIEWERT-JAN, MAX BERKOWITZ und HERMAN J. C. BERENDSEN: *Molecular Dynamics Simulation of a Membrane/Water Interface: The Ordering of Water and Its Relation to the Hydration Force*. Langmuir, 9:3122–3131, 1993.
- [4] MARRINK, SIEWERT-JAN und HERMAN J. C. BERENDSEN: *Simulation of Water-Transport through a Lipid Membrane*. J. Phys. Chem., 98:4155–4168, 1994.
- [5] SHINODA, WATARU, TAKASHI FUKADA, SUSUMU OKAZAKI und ISAO OKADA: *Molecular dynamics simulation of the dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) lipid bilayers in the fluid phase using the Nosè-Parrinello-Rahman NPT ensemble*. Chem. Phys. Lett., 232:308–322, 1995.
- [6] SHINODA, WATARU, MASANORI SHIMIZU und SUSUMU OKAZAKI: *Molecular Dynamics Study on Electrostatic Properties of a Lipid Bilayer: Polarization, Electrostatic Potential, and the Effects on Structure and Dynamics of Water near the Interface*. J. Phys. Chem., 102:6647–6654, 1998.
- [7] SHINODA, WATARU und SUSUMU OKAZAKI: *A Voronoi analysis of lipid area fluctuation in a bilayer*. J. Chem. Phys., 109(4):1517–1521, 1998.
- [8] ZHOU, FENG und KLAUS SCHULTEN: *Molecular Dynamics Study of a Membrane-Water Interface*. J. Phys. Chem, 99:2194–2207, 1994.
- [9] SHINODA, WATURA, NOBOU NAMIKI und SUSUMU OKAZAKI: *Molecular dynamics study of a lipid bilayer: Convergence, structure and long-time dynamics*. J. Chem. Phys., 106(13):5731–5743, 1997.

## Literaturverzeichnis

- [10] XIANG, TION XIANG und BRADLEY D. ANDERSON: *Molecular dissolution processes in lipid bilayers: A molecular dynamics simulation*. J. Chem. Phys., 110(3):1807–1818, 1999.
- [11] DOULIEZ, JEAN-PAUL, ALAIN LÉONARD und ERICK J. DUFOURC: *Restatement of Order Parameters in Biomembranes: Calculation of C-C Bond Order Parameters from C-D Quadrupolar Splittings*. Biophys. J., 68:1727–1739, 1995.
- [12] DOULIEZ, J. P., A. FERRARINI und E. J. DUFOURC: *On the relationship between C-C and C-D order parameters and its use for studying the conformation of lipid acyl chains in biomembranes*. J. Chem. Phys., 109(6):2513–2518, 1998.
- [13] FELLER, SCOTT E., YUHONG ZHANG und RICHARD W. PASTOR: *Computer simulation of liquid/liquid interfaces. II. Surface tension-area dependence of a bilayer and monolayer*. J. Chem. Phys., 103(23):10267–10276, 1995.
- [14] FELLER, SCOTT E. und RICHARD W. PASTOR: *On Simulation of Lipid Bilayers with an Applied Surface Tension: Periodic Boundary Conditions and Undulations*. Biophys. J., 71:1350–1355, 1996.
- [15] JÄHNING, F.: *What is the surface tension of a Lipid Bilayer Membrane*. Biophys. J., 71:1348–1349, 1996.
- [16] TIELEMAN, D.P. und H. J. C. BERENDSEN: *Molecular dynamics simulations of a fully hydrated dipalmitoylphosphatidylcholine bilayer with different macroscopic boundary conditions and parameters*. J. Chem. Phys., 105(11):4871–4880, 1996.
- [17] ROUX, BENOÎT: *Commentary: Surface tension of Biomembranes*. Biophys. J., 71:1346–1347, 1996.
- [18] TU, KECHUAN, DOUGLAS J. TOBIAS, KENT BLASIE und MICHAEL L. KLEIN: *Molecular Dynamics Investigations of the Structure of a Fully Hydrated Gel-Phase Dipalmitoylphosphatidylcholine Bilayer*. Biophys. J., 70:595–608, 1996.
- [19] TU, KECHUAN, DOUGLAS J. TOBIAS und MICHAEL L. KLEIN: *Constant Pressure and Temperature Molecular Dynamics Simulation of a Fully Hydrated Liquid Crystal Phase Dipalmitoylphosphatidylcholine Bilayer*. Biophys. J., 69:2258–2262, 1995.
- [20] TAREK, MOUNIR, KECHUAN TU, MICHAEL L. KLEIN und DOUGLAS J. TOBIAS: *Molecular Dynamics Simulations of Supported Phospholipid/Alkanethiol Bilayers on an Gold(1 1 1) Surface*. Biophys. J., 77:964–972, 1999.

## Literaturverzeichnis

- [21] HEINE, D.R., A.R. RAMMOHAN und J. BALAKRISHNAN: *Atomistic simulations of the interaction between lipid bilayers and substrates*. Molecular Simulation, 33:391–397, 2007.
- [22] TERAMA, E., O.H. S. OLLILA, E. SALONEN, A. C. ROWAT, C. TRAN-DUM, P. WESTH, M. PATRA und M. KARTTUNNEN AN I. VATTULAINEN: *Influence of Ethanol on lipid Membranes: From lateral Pressure Profiles to dynamics and Partioning*. J.Phys. Chem., 112:4131–4139, 2008.
- [23] BOECKMANN, R. A. und H. GRUBMUELLER: *Schrittweise Bindung zweiwertiger Kationen an Phospholipidmembranene: eine MolekÄ¼ldynamikstudie*. Angew. Chem., 116:1039–1042, 2004.
- [24] SMONDYREV, ALEXANDER M. und MAX L. BERKOWITZ: *Structure of Dipalmitoylphosphatidylcholine/Cholesterol Bilayer at Low and High Cholesterol Concentrations: Molecular Dynamics Simulation*. Biophys. J., 77:2075–2089, 1999.
- [25] BELOHORCOVA, K., J. H. DAVIS, T. B. WOOLF und B. ROUX: *Structurue and Dynamics of an Amphiphilic Peptide in a Lipid Bilayer: a Molecular Dynamics Study*. Biophys. J., 73:3039–3955, 1997.
- [26] WOOLF, THOMAS B.: *Molecular Dynamics of Individual  $\alpha$ -Helices of Bacteriorhodopsin in Dimyristoyl Phosphatidylcholine. I. Structure and Dynamics*. Biophys. J., 73:2376–2392, 1997.
- [27] MOURITSEN, O.G. und K. JORGENSEN: *Small-scale lipid-membrane structure: simulation versus experiment*. Current opinion in structural biology, 7:518–527, 1997.
- [28] MOURITSEN, O.G.: *Self-assembly and organisation of lipid-protein membranes*. Colloid and Interface Science, 3:78–87, 1998.
- [29] VENABLE, R. M. und R. W. PASTOR: *Molecular dynamics simulations of water wires in a lipid bilayer and water/octane model systems*. JCP, 116(6):2663–2664, 2002.
- [30] BANDYOPADHYAY, S., M. TAREK und M. KLEIN: *Computer simulation studies of amphiphilic interfaces*. Colloid and Interface Science, 3:242–246, 1998.
- [31] TUECHSEN, E., M. O.JENSEN und P.WESTH: *Solvent accessible surface area (ASA) of simulated phospholipid membranes*. Chemistry and Physics of Lipids, 123:107–116, 2003.

## Literaturverzeichnis

- [32] LINDAHL, ERIK und OLLE EDHOLM: *molecular dynamics simulation of NMR relaxation rates and slow dynamics in lipid bilayers*. J. Chem. Phys., 115(10):4938–4950, 2001.
- [33] LINDAHL, ERIK und OLLE EDHOLM: *A direct simulation of EPR slow-motion spectra of spin labelled phospholipids in liquid crystalline bilayers based on a molecular dynamics simulation of the lipid dynamics*. Phys.Chem.Chem.Phys., 3:5311–5319, 2001.
- [34] LINDAHL, ERIK und OLLE EDHOLM: *Mesosopic Undulations and Thickness Fluctuations in Lipid Bilayers from Molecular Dynamics Simulations*. Biophys. J., 79:426–433, 2000.
- [35] LINDAHL, ERIK und OLLE EDHOLM: *Spatial and energetic-entropic decomposition of surface tension in lipid bilayers from molecular dynamics simulations*. J. Chem. Phys., 113(9):3882–3893, 2000.
- [36] MARRINK, S. J., E. LINDAHL, O. EDHOLM und A. E. MARK: *Simulation of the Spontaneous Aggregation of Phospholipids into Bilayers*. J. Am. Chem. Soc., 123:8638–8639, 2001.
- [37] ESSMANN, ULRICH und MAX L. BERKOWITZ: *Dynamical Properties of Phospholipid Bilayers from Computer Simulation*. Biophys. J., 76:2081–2089, 1999.
- [38] SMONDYREV, A. M. und M. L. BERKOWITZ: *Molecular dynamics study of Sn-1 and Sn-2 chain conformations in palmitoylphosphatidylcholine membranes*. J. Chem. Phys., 110(8):3981–3985, 1999.
- [39] SNYDER, R.G., K. TU, M. L. KLEIN, R. MENDELSSOHN, H.L. STRAUSS und W. SUN: *Acyil Chain Conformation and PAcKING in Dipalmitoylphosphatidylcholine Bilayers from MD Simulation an IR Spetrocopy*. J. Phys. Chem, 106:6273–6288, 2002.
- [40] VENABLE, RICHARD M., BERNARD R. BROOKS und RICHARD W. PASTOR: *Molecular dynamics simulations of gel ( $L_{\beta 1}$ ) phase lipid bilayers in constant pressure and constant surface area ensembles*. J. Chem. Phys., 112(10):4822–4832, 2000.
- [41] CASCALES, J.J. LOPEZ, T.F. OTERO, A.J. FERNANDEZ ROMERO und L. CAMACHO: *Phase transition of a DPPC Bilayer induced by an External Surface Pressure: From Bilayer to Monolayer Behaviour. A Molecular Dynamics Simulation Study*. Langmuir, 22:5818–5824, 2006.
- [42] *Gromacs user Manual*.

## Literaturverzeichnis

- [43] W.D. CORNELL, P. CIEPLAK, C.I. BAYLY, I.R. GOULD, K.M. MERZ, JR D.M. FERGUSON, D.C. SPELLMEYER, T. FOX, J.W. CALDWELL und P.A. KOLLMAN: *A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids and organic molecules*. J. Am. Chem. Soc, 117:5179–5197, 1995.
- [44] R. SCHMELTER: *Molekulardynamische Simulation einer voll hydratisierten Dipalmitoy-glycero-phosphatidylcholin-Membran*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 2002.
- [45] BAYLY, C. I., P. CIEPLAK, W. D. CORNELL und P. A. KOLLMAN: *A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: The RESP model*. J. Phys. Chem., 97:10269–10280, 1993.
- [46] H.J.C. BERENDSEN, J.R. GRIGERIA und T.P. STRAATSMA: *the missing term in effective pair potentials*. J.Chem.Phys, 91:6269–6271, 1987.
- [47] S.-W. CHUI, M. CLARK, V. BALAJI, S. SUBRAMANIAM AND H. L. SCOTT und E. JAKOBSSON: *Incorporation of Surface Tension into Molecular Dynamics Simulation of an interface: A Fluid Phase Lipid Bilayer Membrane*. Biophys. J., 69:1230–1245, 1995.
- [48] S. E FELLER und R. W. PASTOR: *On Simulation of Lipid Bilayers with an Applied Surface Tension: Periodic Boundary Conditions and Undulations*. Biophys. J., 71:1350–1355, 1996.
- [49] H.J.C. BERENDSEN, J.P.M. POSTMA, W.F.VAN GUNSTEREN und A. DINOLA AND J.R. HAAK: *Molecular Dynamics with coupling to an external bath*. J.Chem.Phys, 81:3684–3690, 1984.
- [50] C. CZESLIK: *Röntgen- und Neutronbeugung zur Aufklärung mesoskopischer Lipidstrukturen*. Doktorarbeit, Universität Dortmund, 1997.
- [51] CASCALES, J. J. LÓPEZ, J. GARCIA DE LA TORRE, S. J. MARRINK und H. J. C. BERENDSEN: *Molecular dynamics simulation of a charged biological membrane*. J. Chem. Phys., 104(7):2713–2720, 1996.
- [52] HELLER, HELMUT, MICHAEL SCHAEFER und KLAUS SCHULTEN: *Molecular Dynamics Simulation of a Bilayer of 200 Lipids in the Gel and in the Liquid-Crystal Phases*. J. Phys. Chem., 97:8343–8360, 1993.
- [53] ESSMANN, ULRICH, LALITH PERERA und MAX L. BERKOWITZ: *The Origin of the Hydration Interaction of Lipid Bilayers from MD Simulation of Dipalmitoylphosphatidylcholine Membranes in Gel and Liquid Crystalline Phases*. Langmuir, 11:4519–4531, 1995.

Literaturverzeichnis

- [54] PERERA, LELITH, ULRICH ESSMANN und MAX L. BERKOWITZ: *Role of Water in the Hydration Force Acting between Lipid Bilayers*. Langmuir, 12:2625–2629, 1996.
- [55] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T.VETTERLING und B.P. FLANNERY: *Numerical Recipes in C - The art of scientific computing*. Cambridge University Press, 2, 1992.
- [56] D.A. DRISCOLL, JIRI JONAS und ANNA JONAS: *high pressure  $^2H$  nuclear magnetic resonance study of the gel phases of dipalmitoylphosphatidylcholine*. Chemistry and Physics of Lipids, 58:97–104, 1991.
- [57] S.K.PRASAD, R. SHASHIDHAR, B.P. GARBER und S.C. CHANDRASEKHAR: *Pressure studies on two hydrated Phospholipids- 1,2-Dimyristoylphosphatidylcholine and 1,2-dipalmitoylphosphatidylcholine*. Chemistry and Physics of Lipids, 43:227–235, 1987.
- [58] P.T.T. WONG, D.J. SIMINOVITCH und H.H. MANTSCH: *Structure and properties of model membranes: new knowledge from high-pressure vibrational spectroscopy*. Biochemica et Biophysica Acta, 947:139–171, 1988.

# 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

## 11.1 das System

```
#####  
#  
# Systemfile generated by: top2mos  
# Topology file: dppcWithH.top  
# Coordinates file: dppcWithH.coord  
# Invoked by: ralfs@amstel  
# Working directory: /scratch_5/ralfs/leap  
# Date: Fri Jun 26 11:49:23 1998  
#  
# Substance name: dppc  
#  
#  
# Parameters from the topology-file:  
#  
# Number of atoms: 130  
# Number of distinct atom types: 10  
# Number of bonds containing hydrogen: 80  
# Number of bonds not containing hydrogen: 49  
# Number of perturbed bonds: 0  
# Number of complete perturbed bonds: 0  
# Number of angles containing hydrogen: 193  
# Number of angles not containing hydrogen: 57  
# Number of perturbed angles: 0  
# Number of complete perturbed angles: 0  
# Number of dihedrals containing hydrogen: 296  
# Number of dihedrals not containing hydrogen: 59  
# Number of perturbed dihedrals: 0  
# Number of complete perturbed dihedrals: 0  
# Number of excluded atoms: 735  
# Number of residues: 1  
# Number of constraint bonds: 0  
# Number of constraint angles: 0  
# Number of constraint dihedrals: 0
```

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
# Number of unique bond types: 11
# Number of unique angle types: 22
# Number of unique dihedrals types: 12
# Number of atom types in parameter-file: 10
# Number of distinct hydrogen bond pairs: 0
# Has perturbation info: no
# Has periodic boundary conditions: no
# Has CAP option: no
#
#

# Defining the sites
#
# Format: site-label  charge(e)  mass(g/mol)

begin{sites}
N_1          0.06821      14.0100    # N1
C_2         -0.24415      12.0100    # C3, C4, C5
C_3          0.01261      12.0100    # C6
C_4         -0.03401      12.0100    # C7
O_5         -0.35032      16.0000    # O8
P_6          0.94568      30.9700    # P9
O_7         -0.63308      16.0000    # O10, O11
O_8         -0.47390      16.0000    # O12
C_9         -0.07366      12.0100    # C13
C_10        0.31121      12.0100    # C14
O_11        -0.62378      16.0000    # O15
C_12        0.85548      12.0100    # C16
O_13        -0.60883      16.0000    # O17
C_14        -0.12000      12.0100    # C18, C23, C25, C26, C27,
                                     # C28, C29, C30, C31, C32,
                                     # C33, C34, C35, C36, C37,
                                     # C39, C40, C41, C42, C43,
                                     # C44, C45, C46, C47, C48,
                                     # C49, C50, C51
C_15         0.27501      12.0100    # C19
O_16        -0.59778      16.0000    # O20
C_17         0.89141      12.0100    # C21
O_18        -0.63323      16.0000    # O22
C_19        -0.18000      12.0100    # C38, C52
```



11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
H_20          0.13866      1.0080  # H53, H54, H55, H56, H57,
# H58, H59, H60, H61
H_21          0.08553      1.0080  # H62, H63
H_22          0.09515      1.0080  # H64, H65
H_23          0.12003      1.0080  # H66, H67
H_24          0.08983      1.0080  # H68
H_25          0.06000      1.0080  # H69, H70, H73, H74, H75,
# H76, H77, H78, H79, H80,
# H81, H82, H83, H84, H85,
# H86, H87, H88, H89, H90,
# H91, H92, H93, H94, H95,
# H96, H97, H98, H99, H100,
# H101, H102, H103, H104,
# H105, H106, H107, H108,
# H109, H110, H111, H112,
# H113, H114, H115, H116,
# H117, H118, H119, H120,
# H121, H122, H123, H124,
# H125, H126, H127, H128,
# H129, H130, H131, H132
H_26          0.04765      1.0080  # H71, H72

# Added by hand for the water molecules

OW          -0.848    16.00
HW          0.424     1.00

end{sites}

# The Lennard-Jones parameters for the sites
#
# Format: site-label  sigma(A)  epsilon(K)

begin{lorentz_lj}
N_1          3.25000      85.54786
C_2          3.39967      55.05257
C_3          3.39967      55.05257
C_4          3.39967      55.05257
O_5          3.00001      85.54786
P_6          3.74177     100.64454
```

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

O_7	2.95992	105.67677
O_8	3.00001	85.54786
C_9	3.39967	55.05257
C_10	3.39967	55.05257
O_11	3.00001	85.54786
C_12	3.39967	43.27715
O_13	2.95992	105.67677
C_14	3.39967	55.05257
C_15	3.39967	55.05257
O_16	3.00001	85.54786
C_17	3.39967	43.27715
O_18	2.95992	105.67677
C_19	3.39967	55.05257
H_20	1.95998	7.90060
H_21	1.95998	7.90060
H_22	2.47135	7.90060
H_23	2.47135	7.90060
H_24	2.47135	7.90060
H_25	2.64953	7.90060
H_26	2.47135	7.90060

# Added by hand for the water molecules

OW	3.1656	78.20
HW	0.0	0.00

end{lorentz\_lj}

# Now we define the molecule

begin{molecule}

# The name of the molecule

label dppc

# The coordinates for the sites

#

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

# Format: x(A), y(A), z(A)

begin{configuration}

N_1	8.407525	-5.363654	-0.339691	# N1	1
C_2	8.895267	-6.750942	-0.380925	# C3	2
C_2	7.113369	-5.318488	0.357881	# C4	3
C_2	8.246063	-4.862195	-1.713357	# C5	4
C_3	9.391784	-4.521438	0.356298	# C6	5
C_4	8.973109	-3.053875	0.323326	# C7	6
O_5	10.098290	-2.251161	0.599188	# O8	7
P_6	9.992292	-0.644802	0.578233	# P9	8
O_7	11.357429	-0.089269	0.710660	# O10	9
O_7	8.936382	-0.236907	1.531485	# O11	10
O_8	9.466664	-0.342001	-0.914811	# O12	11
C_9	10.209534	-0.741539	-2.045730	# C13	12
C_10	9.486141	-0.256924	-3.299906	# C14	13
O_11	9.701310	1.128688	-3.444520	# O15	14
C_12	9.578611	1.751527	-2.197138	# C16	15
O_13	9.480801	1.007959	-1.223201	# O17	16
C_14	8.697784	2.989065	-2.135453	# C18	17
C_15	10.040888	-0.970904	-4.528762	# C19	18
O_16	9.003211	-1.303334	-5.425638	# O20	19
C_17	8.206556	-0.189737	-5.728229	# C21	20
O_18	7.257027	-0.320187	-6.497570	# O22	21
C_14	8.483318	1.170125	-5.102059	# C23	22
C_14	8.998701	3.788575	-0.870863	# C25	23
C_14	8.121482	5.035510	-0.836624	# C26	24
C_14	8.563365	5.930916	0.317425	# C27	25
C_14	7.769446	7.232962	0.280111	# C28	26
C_14	8.324651	8.194580	1.326506	# C29	27
C_14	7.632976	9.547279	1.185565	# C30	28
C_14	8.416151	10.596802	1.968376	# C31	29
C_14	7.889676	11.985364	1.617244	# C32	30
C_14	8.838876	13.041923	2.175757	# C33	31
C_14	8.365183	14.428774	1.750315	# C34	32
C_14	9.347667	15.478245	2.262470	# C35	33
C_14	8.854154	16.871912	1.884057	# C36	34
C_14	9.831269	17.912645	2.423115	# C37	35
C_19	9.327754	19.312414	2.083199	# C38	36
C_14	7.594902	2.186871	-5.759714	# C39	37
C_14	7.799060	3.538711	-5.141636	# C40	38
C_14	6.865471	4.540114	-5.819722	# C41	39

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

C_14	6.837731	5.852920	-5.040748	# C42	40
C_14	5.805139	6.786503	-5.669470	# C43	41
C_14	5.642771	8.034351	-4.804854	# C44	42
C_14	4.584091	8.948584	-5.417966	# C45	43
C_14	4.400571	10.180179	-4.534275	# C46	44
C_14	3.380605	11.121982	-5.170111	# C47	45
C_14	3.284267	12.401066	-4.342039	# C48	46
C_14	2.358491	13.394425	-5.039612	# C49	47
C_14	2.394650	14.728450	-4.298518	# C50	48
C_14	1.543403	15.750431	-5.046912	# C51	49
C_19	1.646900	17.105095	-4.351496	# C52	50
H_20	8.986825	-7.100508	0.551469	# H53	51
H_20	9.785664	-6.777392	-0.835656	# H54	52
H_20	8.245697	-7.318002	-0.887386	# H55	53
H_20	6.449259	-5.879678	-0.136385	# H56	54
H_20	6.788112	-4.373943	0.397118	# H57	55
H_20	7.222427	-5.672740	1.286949	# H58	56
H_20	9.130447	-4.879720	-2.180116	# H59	57
H_20	7.902584	-3.923119	-1.686797	# H60	58
H_20	7.597043	-5.440941	-2.206542	# H61	59
H_21	10.276478	-4.615547	-0.099589	# H62	60
H_21	9.477663	-4.821566	1.306357	# H63	61
H_22	8.259914	-2.888351	1.005092	# H64	62
H_22	8.624462	-2.829412	-0.586767	# H65	63
H_23	10.274659	-1.739165	-2.062606	# H66	64
H_23	11.126971	-0.345350	-2.009502	# H67	65
H_24	8.507833	-0.445553	-3.213077	# H68	66
H_25	7.737207	2.712601	-2.133926	# H69	67
H_25	8.876481	3.560878	-2.936645	# H70	68
H_26	10.500138	-1.811549	-4.240423	# H71	69
H_26	10.701197	-0.375927	-4.986655	# H72	70
H_25	9.441993	1.418431	-5.239187	# H73	71
H_25	8.281240	1.133227	-4.123434	# H74	72
H_25	9.960863	4.060616	-0.872905	# H75	73
H_25	8.813312	3.225810	-0.065039	# H76	74
H_25	7.165254	4.770599	-0.711282	# H77	75
H_25	8.220317	5.533256	-1.697959	# H78	76
H_25	9.537487	6.135005	0.221067	# H79	77
H_25	8.404916	5.463722	1.187385	# H80	78
H_25	6.805942	7.045598	0.470332	# H81	79
H_25	7.856533	7.646248	-0.626437	# H82	80
H_25	9.306732	8.309743	1.177887	# H83	81
H_25	8.166549	7.827942	2.243338	# H84	82

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

H_25	6.697889	9.488885	1.535857	# H85	83
H_25	7.612064	9.806674	0.220012	# H86	84
H_25	9.382523	10.540084	1.718253	# H87	85
H_25	8.315294	10.433759	2.949974	# H88	86
H_25	6.977464	12.108831	2.008567	# H89	87
H_25	7.841908	12.078863	0.622992	# H90	88
H_25	9.759040	12.882152	1.817963	# H91	89
H_25	8.854926	12.984222	3.173945	# H92	90
H_25	7.458410	14.604029	2.133748	# H93	91
H_25	8.319907	14.473652	0.752292	# H94	92
H_25	10.246361	15.320472	1.853262	# H95	93
H_25	9.418325	15.410223	3.257444	# H96	94
H_25	7.949978	17.025130	2.282487	# H97	95
H_25	8.798049	16.948720	0.888370	# H98	96
H_25	10.730456	17.771835	2.008184	# H99	97
H_25	9.904216	17.817340	3.415725	# H100	98
H_25	9.256671	19.409703	1.090578	# H101	99
H_25	9.968457	19.992483	2.439805	# H102	100
H_25	8.428545	19.452401	2.497375	# H103	101
H_25	6.640636	1.914053	-5.639309	# H104	102
H_25	7.806130	2.230934	-6.736188	# H105	103
H_25	8.748941	3.827455	-5.262019	# H106	104
H_25	7.583780	3.491960	-4.166442	# H107	105
H_25	5.942015	4.158091	-5.848069	# H108	106
H_25	7.181054	4.711785	-6.753128	# H109	107
H_25	7.740820	6.281336	-5.069457	# H110	108
H_25	6.584424	5.669655	-4.090868	# H111	109
H_25	4.926772	6.312918	-5.733779	# H112	110
H_25	6.108020	7.050902	-6.585111	# H113	111
H_25	6.514919	8.520926	-4.754035	# H114	112
H_25	5.357000	7.766133	-3.884873	# H115	113
H_25	3.716647	8.455872	-5.486824	# H116	114
H_25	4.878394	9.234007	-6.330237	# H117	115
H_25	5.275916	10.654429	-4.440773	# H118	116
H_25	4.076799	9.898054	-3.631137	# H119	117
H_25	2.486332	10.675380	-5.203576	# H120	118
H_25	3.674295	11.350104	-6.098233	# H121	119
H_25	4.194311	12.805301	-4.252374	# H122	120
H_25	2.924007	12.187066	-3.433861	# H123	121
H_25	1.424359	13.037099	-5.044173	# H124	122
H_25	2.668025	13.530679	-5.980560	# H125	123
H_25	3.338461	15.055184	-4.250769	# H126	124
H_25	2.036643	14.607463	-3.372601	# H127	125

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
H_25          0.589609 15.450163 -5.054179 # H128126
H_25          1.873978 15.833793 -5.986925 # H129127
H_25          1.314915 17.024292 -3.411758 # H130128
H_25          1.092898 17.776108 -4.844361 # H131129
H_25          2.601520 17.402962 -4.343318 # H132130
end{configuration}
```

```
# Now the bond constraints (data extracted from the coordinate file)
#
# Format: indexAtom1 indexAtom2 length(A)
```

```
begin{constraints}
2   51  1.09000 # C3 - H53
2   52  1.09000 # C3 - H54
2   53  1.09000 # C3 - H55
3   54  1.09000 # C4 - H56
3   55  1.09000 # C4 - H57
3   56  1.09000 # C4 - H58
4   57  1.09000 # C5 - H59
4   58  1.09000 # C5 - H60
4   59  1.09000 # C5 - H61
5   60  1.09000 # C6 - H62
5   61  1.09000 # C6 - H63
6   62  1.09000 # C7 - H64
6   63  1.09000 # C7 - H65
12  64  1.09000 # C13 - H66
12  65  1.09000 # C13 - H67
13  66  1.09000 # C14 - H68
17  67  1.09000 # C18 - H69
17  68  1.09000 # C18 - H70
18  69  1.09000 # C19 - H71
18  70  1.09000 # C19 - H72
22  71  1.09000 # C23 - H73
22  72  1.09000 # C23 - H74
23  73  1.09000 # C25 - H75
23  74  1.09000 # C25 - H76
24  75  1.09000 # C26 - H77
24  76  1.09000 # C26 - H78
25  77  1.09000 # C27 - H79
25  78  1.09000 # C27 - H80
26  79  1.09000 # C28 - H81
```

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

26	80	1.09000	# C28 - H82
27	81	1.09000	# C29 - H83
27	82	1.09000	# C29 - H84
28	83	1.09000	# C30 - H85
28	84	1.09000	# C30 - H86
29	85	1.09000	# C31 - H87
29	86	1.09000	# C31 - H88
30	87	1.09000	# C32 - H89
30	88	1.09000	# C32 - H90
31	89	1.09000	# C33 - H91
31	90	1.09000	# C33 - H92
32	91	1.09000	# C34 - H93
32	92	1.09000	# C34 - H94
33	93	1.09000	# C35 - H95
33	94	1.09000	# C35 - H96
34	95	1.09000	# C36 - H97
34	96	1.09000	# C36 - H98
35	97	1.09000	# C37 - H99
35	98	1.09000	# C37 - H100
36	99	1.09000	# C38 - H101
36	100	1.09000	# C38 - H102
36	101	1.09000	# C38 - H103
37	102	1.09000	# C39 - H104
37	103	1.09000	# C39 - H105
38	104	1.09000	# C40 - H106
38	105	1.09000	# C40 - H107
39	106	1.09000	# C41 - H108
39	107	1.09000	# C41 - H109
40	108	1.09000	# C42 - H110
40	109	1.09000	# C42 - H111
41	110	1.09000	# C43 - H112
41	111	1.09000	# C43 - H113
42	112	1.09000	# C44 - H114
42	113	1.09000	# C44 - H115
43	114	1.09000	# C45 - H116
43	115	1.09000	# C45 - H117
44	116	1.09000	# C46 - H118
44	117	1.09000	# C46 - H119
45	118	1.09000	# C47 - H120
45	119	1.09000	# C47 - H121
46	120	1.09000	# C48 - H122
46	121	1.09000	# C48 - H123
47	122	1.09000	# C49 - H124

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
47 123 1.09000 # C49 - H125
48 124 1.09000 # C50 - H126
48 125 1.09000 # C50 - H127
49 126 1.09000 # C51 - H128
49 127 1.09000 # C51 - H129
50 128 1.09000 # C52 - H130
50 129 1.09000 # C52 - H131
50 130 1.09000 # C52 - H132
end{constraints}
```

```
# The harmonic bond parameters
```

```
#
```

```
# Format: harmonic indexAtom1 indexAtom2 forceConstant(kJ/mol)
```

```
# length(A)
```

```
begin{bonds}
```

```
# Only harmonic bonds are used
```

```
# First the bonds not containing hydrogen
```

```
harmonic      1      2  1535.52800      1.47100 # N1 - C3
harmonic      1      3  1535.52800      1.47100 # N1 - C4
harmonic      1      4  1535.52800      1.47100 # N1 - C5
harmonic      1      5  1535.52800      1.47100 # N1 - C6
harmonic      5      6  1297.04000      1.52600 # C6 - C7
harmonic      6      7  1338.88000      1.41000 # C7 - O8
harmonic      7      8   962.32000      1.61000 # O8 - P9
harmonic      8      9  2196.60000      1.48000 # P9 - O10
harmonic      8     10  2196.60000      1.48000 # P9 - O11
harmonic      8     11   962.32000      1.61000 # P9 - O12
harmonic     11     12  1338.88000      1.41000 # O12 - C13
harmonic     12     13  1297.04000      1.52600 # C13 - C14
harmonic     13     14  1338.88000      1.41000 # C14 - O15
harmonic     13     18  1297.04000      1.52600 # C14 - C19
harmonic     14     15  1882.80000      1.36400 # O15 - C16
harmonic     15     16  2384.88000      1.22900 # C16 - O17
harmonic     15     17  1326.32800      1.52200 # C16 - C18
```



11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```

harmonic 17 23 1297.04000 1.52600 # C18 - C25
harmonic 18 19 1338.88000 1.41000 # C19 - C20
harmonic 19 20 1882.80000 1.36400 # C20 - C21
harmonic 20 21 2384.88000 1.22900 # C21 - C22
harmonic 20 22 1326.32800 1.52200 # C21 - C23
harmonic 22 37 1297.04000 1.52600 # C23 - C39
harmonic 23 24 1297.04000 1.52600 # C25 - C26
harmonic 24 25 1297.04000 1.52600 # C26 - C27
harmonic 25 26 1297.04000 1.52600 # C27 - C28
harmonic 26 27 1297.04000 1.52600 # C28 - C29
harmonic 27 28 1297.04000 1.52600 # C29 - C30
harmonic 28 29 1297.04000 1.52600 # C30 - C31
harmonic 29 30 1297.04000 1.52600 # C31 - C32
harmonic 30 31 1297.04000 1.52600 # C32 - C33
harmonic 31 32 1297.04000 1.52600 # C33 - C34
harmonic 32 33 1297.04000 1.52600 # C34 - C35
harmonic 33 34 1297.04000 1.52600 # C35 - C36
harmonic 34 35 1297.04000 1.52600 # C36 - C37
harmonic 35 36 1297.04000 1.52600 # C37 - C38
harmonic 37 38 1297.04000 1.52600 # C39 - C40
harmonic 38 39 1297.04000 1.52600 # C40 - C41
harmonic 39 40 1297.04000 1.52600 # C41 - C42
harmonic 40 41 1297.04000 1.52600 # C42 - C43
harmonic 41 42 1297.04000 1.52600 # C43 - C44
harmonic 42 43 1297.04000 1.52600 # C44 - C45
harmonic 43 44 1297.04000 1.52600 # C45 - C46
harmonic 44 45 1297.04000 1.52600 # C46 - C47
harmonic 45 46 1297.04000 1.52600 # C47 - C48
harmonic 46 47 1297.04000 1.52600 # C48 - C49
harmonic 47 48 1297.04000 1.52600 # C49 - C50
harmonic 48 49 1297.04000 1.52600 # C50 - C51
harmonic 49 50 1297.04000 1.52600 # C51 - C52
# achtung neue winkel um molekuel schmalere zu kriegen
#harmonic 36 50 1000 6.5
#harmonic 1 50 1000 28.9
#harmonic 1 36 1000 28.5

```

# Now the hydrogen containing bonds

end{bonds}

## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
# The angle parameters
#
# Format: atomIndex1 atomIndex2 atomIndex3 forceConstant(kj/mol)
# angle(deg)

begin{angle}

# First the angles not containing hydrogen

1 5 6 334.7200 111.2000 # N1 - C6 - C7
2 1 3 209.2000 109.5000 # C3 - N1 - C4
2 1 4 209.2000 109.5000 # C3 - N1 - C5
2 1 5 209.2000 109.5000 # C3 - N1 - C6
3 1 4 209.2000 109.5000 # C4 - N1 - C5
3 1 5 209.2000 109.5000 # C4 - N1 - C6
4 1 5 209.2000 109.5000 # C5 - N1 - C6
5 6 7 209.2000 109.5000 # C6 - C7 - O8
6 7 8 418.4000 120.5001 # C7 - O8 - P9
7 8 9 418.4000 108.2300 # O8 - P9 - O10
7 8 10 418.4000 108.2300 # O8 - P9 - O11
7 8 11 188.2800 102.6000 # O8 - P9 - O12
8 11 12 418.4000 120.5001 # P9 - O12 - C13
9 8 10 585.7600 119.9001 # O10 - P9 - O11
9 8 11 418.4000 108.2300 # O10 - P9 - O12
10 8 11 418.4000 108.2300 # O11 - P9 - O12
11 12 13 209.2000 109.5000 # O12 - C13 - C14
12 13 14 209.2000 109.5000 # C13 - C14 - O15
12 13 18 167.3600 109.5000 # C13 - C14 - C19
13 14 15 251.0400 109.5000 # C14 - O15 - C16
13 18 19 209.2000 109.5000 # C14 - C19 - O20
14 13 18 209.2000 109.5000 # O15 - C14 - C19
14 15 16 334.7200 126.0001 # O15 - C16 - O17
14 15 17 292.8800 117.0001 # O15 - C16 - C18
15 17 23 263.5920 111.1000 # C16 - C18 - C25
16 15 17 334.7200 120.4001 # O17 - C16 - C18
17 23 24 167.3600 109.5000 # C18 - C25 - C26
18 19 20 251.0400 109.5000 # C19 - O20 - C21
19 20 21 334.7200 126.0001 # O20 - C21 - O22
19 20 22 292.8800 117.0001 # O20 - C21 - C23
20 22 37 263.5920 111.1000 # C21 - C23 - C39
```

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

21	20	22	334.7200	120.4001	# 022 - C21 - C23
22	37	38	167.3600	109.5000	# C23 - C39 - C40
23	24	25	167.3600	109.5000	# C25 - C26 - C27
24	25	26	167.3600	109.5000	# C26 - C27 - C28
25	26	27	167.3600	109.5000	# C27 - C28 - C29
26	27	28	167.3600	109.5000	# C28 - C29 - C30
27	28	29	167.3600	109.5000	# C29 - C30 - C31
28	29	30	167.3600	109.5000	# C30 - C31 - C32
29	30	31	167.3600	109.5000	# C31 - C32 - C33
30	31	32	167.3600	109.5000	# C32 - C33 - C34
31	32	33	167.3600	109.5000	# C33 - C34 - C35
32	33	34	167.3600	109.5000	# C34 - C35 - C36
33	34	35	167.3600	109.5000	# C35 - C36 - C37
34	35	36	167.3600	109.5000	# C36 - C37 - C38
37	38	39	167.3600	109.5000	# C39 - C40 - C41
38	39	40	167.3600	109.5000	# C40 - C41 - C42
39	40	41	167.3600	109.5000	# C41 - C42 - C43
40	41	42	167.3600	109.5000	# C42 - C43 - C44
41	42	43	167.3600	109.5000	# C43 - C44 - C45
42	43	44	167.3600	109.5000	# C44 - C45 - C46
43	44	45	167.3600	109.5000	# C45 - C46 - C47
44	45	46	167.3600	109.5000	# C46 - C47 - C48
45	46	47	167.3600	109.5000	# C47 - C48 - C49
46	47	48	167.3600	109.5000	# C48 - C49 - C50
47	48	49	167.3600	109.5000	# C49 - C50 - C51
48	49	50	167.3600	109.5000	# C50 - C51 - C52

# Now the hydrogen containing angels

1	2	51	209.2000	109.5000	# N1 - C3 - H53
1	2	52	209.2000	109.5000	# N1 - C3 - H54
1	2	53	209.2000	109.5000	# N1 - C3 - H55
1	3	54	209.2000	109.5000	# N1 - C4 - H56
1	3	55	209.2000	109.5000	# N1 - C4 - H57
1	3	56	209.2000	109.5000	# N1 - C4 - H58
1	4	57	209.2000	109.5000	# N1 - C5 - H59
1	4	58	209.2000	109.5000	# N1 - C5 - H60
1	4	59	209.2000	109.5000	# N1 - C5 - H61
1	5	60	209.2000	109.5000	# N1 - C6 - H62
1	5	61	209.2000	109.5000	# N1 - C6 - H63
5	6	62	209.2000	109.5000	# C6 - C7 - H64

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

5	6	63	209.2000	109.5000	# C6 - C7 - H65
6	5	60	209.2000	109.5000	# C7 - C6 - H62
6	5	61	209.2000	109.5000	# C7 - C6 - H63
7	6	62	209.2000	109.5000	# 08 - C7 - H64
7	6	63	209.2000	109.5000	# 08 - C7 - H65
11	12	64	209.2000	109.5000	# 012 - C13 - H66
11	12	65	209.2000	109.5000	# 012 - C13 - H67
12	13	66	209.2000	109.5000	# C13 - C14 - H68
13	12	64	209.2000	109.5000	# C14 - C13 - H66
13	12	65	209.2000	109.5000	# C14 - C13 - H67
13	18	69	209.2000	109.5000	# C14 - C19 - H71
13	18	70	209.2000	109.5000	# C14 - C19 - H72
14	13	66	209.2000	109.5000	# 015 - C14 - H68
15	17	67	209.2000	109.5000	# C16 - C18 - H69
15	17	68	209.2000	109.5000	# C16 - C18 - H70
17	23	73	209.2000	109.5000	# C18 - C25 - H75
17	23	74	209.2000	109.5000	# C18 - C25 - H76
18	13	66	209.2000	109.5000	# C19 - C14 - H68
19	18	69	209.2000	109.5000	# 020 - C19 - H71
19	18	70	209.2000	109.5000	# 020 - C19 - H72
20	22	71	209.2000	109.5000	# C21 - C23 - H73
20	22	72	209.2000	109.5000	# C21 - C23 - H74
22	37	102	209.2000	109.5000	# C23 - C39 - H104
22	37	103	209.2000	109.5000	# C23 - C39 - H105
23	17	67	209.2000	109.5000	# C25 - C18 - H69
23	17	68	209.2000	109.5000	# C25 - C18 - H70
23	24	75	209.2000	109.5000	# C25 - C26 - H77
23	24	76	209.2000	109.5000	# C25 - C26 - H78
24	23	73	209.2000	109.5000	# C26 - C25 - H75
24	23	74	209.2000	109.5000	# C26 - C25 - H76
24	25	77	209.2000	109.5000	# C26 - C27 - H79
24	25	78	209.2000	109.5000	# C26 - C27 - H80
25	24	75	209.2000	109.5000	# C27 - C26 - H77
25	24	76	209.2000	109.5000	# C27 - C26 - H78
25	26	79	209.2000	109.5000	# C27 - C28 - H81
25	26	80	209.2000	109.5000	# C27 - C28 - H82
26	25	77	209.2000	109.5000	# C28 - C27 - H79
26	25	78	209.2000	109.5000	# C28 - C27 - H80
26	27	81	209.2000	109.5000	# C28 - C29 - H83
26	27	82	209.2000	109.5000	# C28 - C29 - H84
27	26	79	209.2000	109.5000	# C29 - C28 - H81
27	26	80	209.2000	109.5000	# C29 - C28 - H82
27	28	83	209.2000	109.5000	# C29 - C30 - H85

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

27	28	84	209.2000	109.5000	# C29 - C30 - H86
28	27	81	209.2000	109.5000	# C30 - C29 - H83
28	27	82	209.2000	109.5000	# C30 - C29 - H84
28	29	85	209.2000	109.5000	# C30 - C31 - H87
28	29	86	209.2000	109.5000	# C30 - C31 - H88
29	28	83	209.2000	109.5000	# C31 - C30 - H85
29	28	84	209.2000	109.5000	# C31 - C30 - H86
29	30	87	209.2000	109.5000	# C31 - C32 - H89
29	30	88	209.2000	109.5000	# C31 - C32 - H90
30	29	85	209.2000	109.5000	# C32 - C31 - H87
30	29	86	209.2000	109.5000	# C32 - C31 - H88
30	31	89	209.2000	109.5000	# C32 - C33 - H91
30	31	90	209.2000	109.5000	# C32 - C33 - H92
31	30	87	209.2000	109.5000	# C33 - C32 - H89
31	30	88	209.2000	109.5000	# C33 - C32 - H90
31	32	91	209.2000	109.5000	# C33 - C34 - H93
31	32	92	209.2000	109.5000	# C33 - C34 - H94
32	31	89	209.2000	109.5000	# C34 - C33 - H91
32	31	90	209.2000	109.5000	# C34 - C33 - H92
32	33	93	209.2000	109.5000	# C34 - C35 - H95
32	33	94	209.2000	109.5000	# C34 - C35 - H96
33	32	91	209.2000	109.5000	# C35 - C34 - H93
33	32	92	209.2000	109.5000	# C35 - C34 - H94
33	34	95	209.2000	109.5000	# C35 - C36 - H97
33	34	96	209.2000	109.5000	# C35 - C36 - H98
34	33	93	209.2000	109.5000	# C36 - C35 - H95
34	33	94	209.2000	109.5000	# C36 - C35 - H96
34	35	97	209.2000	109.5000	# C36 - C37 - H99
34	35	98	209.2000	109.5000	# C36 - C37 - H100
35	34	95	209.2000	109.5000	# C37 - C36 - H97
35	34	96	209.2000	109.5000	# C37 - C36 - H98
35	36	99	209.2000	109.5000	# C37 - C38 - H101
35	36	100	209.2000	109.5000	# C37 - C38 - H102
35	36	101	209.2000	109.5000	# C37 - C38 - H103
36	35	97	209.2000	109.5000	# C38 - C37 - H99
36	35	98	209.2000	109.5000	# C38 - C37 - H100
37	22	71	209.2000	109.5000	# C39 - C23 - H73
37	22	72	209.2000	109.5000	# C39 - C23 - H74
37	38	104	209.2000	109.5000	# C39 - C40 - H106
37	38	105	209.2000	109.5000	# C39 - C40 - H107
38	37	102	209.2000	109.5000	# C40 - C39 - H104
38	37	103	209.2000	109.5000	# C40 - C39 - H105
38	39	106	209.2000	109.5000	# C40 - C41 - H108

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

38	39	107	209.2000	109.5000	# C40 - C41 - H109
39	38	104	209.2000	109.5000	# C41 - C40 - H106
39	38	105	209.2000	109.5000	# C41 - C40 - H107
39	40	108	209.2000	109.5000	# C41 - C42 - H110
39	40	109	209.2000	109.5000	# C41 - C42 - H111
40	39	106	209.2000	109.5000	# C42 - C41 - H108
40	39	107	209.2000	109.5000	# C42 - C41 - H109
40	41	110	209.2000	109.5000	# C42 - C43 - H112
40	41	111	209.2000	109.5000	# C42 - C43 - H113
41	40	108	209.2000	109.5000	# C43 - C42 - H110
41	40	109	209.2000	109.5000	# C43 - C42 - H111
41	42	112	209.2000	109.5000	# C43 - C44 - H114
41	42	113	209.2000	109.5000	# C43 - C44 - H115
42	41	110	209.2000	109.5000	# C44 - C43 - H112
42	41	111	209.2000	109.5000	# C44 - C43 - H113
42	43	114	209.2000	109.5000	# C44 - C45 - H116
42	43	115	209.2000	109.5000	# C44 - C45 - H117
43	42	112	209.2000	109.5000	# C45 - C44 - H114
43	42	113	209.2000	109.5000	# C45 - C44 - H115
43	44	116	209.2000	109.5000	# C45 - C46 - H118
43	44	117	209.2000	109.5000	# C45 - C46 - H119
44	43	114	209.2000	109.5000	# C46 - C45 - H116
44	43	115	209.2000	109.5000	# C46 - C45 - H117
44	45	118	209.2000	109.5000	# C46 - C47 - H120
44	45	119	209.2000	109.5000	# C46 - C47 - H121
45	44	116	209.2000	109.5000	# C47 - C46 - H118
45	44	117	209.2000	109.5000	# C47 - C46 - H119
45	46	120	209.2000	109.5000	# C47 - C48 - H122
45	46	121	209.2000	109.5000	# C47 - C48 - H123
46	45	118	209.2000	109.5000	# C48 - C47 - H120
46	45	119	209.2000	109.5000	# C48 - C47 - H121
46	47	122	209.2000	109.5000	# C48 - C49 - H124
46	47	123	209.2000	109.5000	# C48 - C49 - H125
47	46	120	209.2000	109.5000	# C49 - C48 - H122
47	46	121	209.2000	109.5000	# C49 - C48 - H123
47	48	124	209.2000	109.5000	# C49 - C50 - H126
47	48	125	209.2000	109.5000	# C49 - C50 - H127
48	47	122	209.2000	109.5000	# C50 - C49 - H124
48	47	123	209.2000	109.5000	# C50 - C49 - H125
48	49	126	209.2000	109.5000	# C50 - C51 - H128
48	49	127	209.2000	109.5000	# C50 - C51 - H129
49	48	124	209.2000	109.5000	# C51 - C50 - H126
49	48	125	209.2000	109.5000	# C51 - C50 - H127

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

49	50	128	209.2000	109.5000	# C51 - C52 - H130
49	50	129	209.2000	109.5000	# C51 - C52 - H131
49	50	130	209.2000	109.5000	# C51 - C52 - H132
50	49	126	209.2000	109.5000	# C52 - C51 - H128
50	49	127	209.2000	109.5000	# C52 - C51 - H129
51	2	52	146.4400	109.5000	# H53 - C3 - H54
51	2	53	146.4400	109.5000	# H53 - C3 - H55
52	2	53	146.4400	109.5000	# H54 - C3 - H55
54	3	55	146.4400	109.5000	# H56 - C4 - H57
54	3	56	146.4400	109.5000	# H56 - C4 - H58
55	3	56	146.4400	109.5000	# H57 - C4 - H58
57	4	58	146.4400	109.5000	# H59 - C5 - H60
57	4	59	146.4400	109.5000	# H59 - C5 - H61
58	4	59	146.4400	109.5000	# H60 - C5 - H61
60	5	61	146.4400	109.5000	# H62 - C6 - H63
62	6	63	146.4400	109.5000	# H64 - C7 - H65
64	12	65	146.4400	109.5000	# H66 - C13 - H67
67	17	68	146.4400	109.5000	# H69 - C18 - H70
69	18	70	146.4400	109.5000	# H71 - C19 - H72
71	22	72	146.4400	109.5000	# H73 - C23 - H74
73	23	74	146.4400	109.5000	# H75 - C25 - H76
75	24	76	146.4400	109.5000	# H77 - C26 - H78
77	25	78	146.4400	109.5000	# H79 - C27 - H80
79	26	80	146.4400	109.5000	# H81 - C28 - H82
81	27	82	146.4400	109.5000	# H83 - C29 - H84
83	28	84	146.4400	109.5000	# H85 - C30 - H86
85	29	86	146.4400	109.5000	# H87 - C31 - H88
87	30	88	146.4400	109.5000	# H89 - C32 - H90
89	31	90	146.4400	109.5000	# H91 - C33 - H92
91	32	92	146.4400	109.5000	# H93 - C34 - H94
93	33	94	146.4400	109.5000	# H95 - C35 - H96
95	34	96	146.4400	109.5000	# H97 - C36 - H98
97	35	98	146.4400	109.5000	# H99 - C37 - H100
99	36	100	146.4400	109.5000	# H101 - C38 - H102
99	36	101	146.4400	109.5000	# H101 - C38 - H103
100	36	101	146.4400	109.5000	# H102 - C38 - H103
102	37	103	146.4400	109.5000	# H104 - C39 - H105
104	38	105	146.4400	109.5000	# H106 - C40 - H107
106	39	107	146.4400	109.5000	# H108 - C41 - H109
108	40	109	146.4400	109.5000	# H110 - C42 - H111
110	41	111	146.4400	109.5000	# H112 - C43 - H113
112	42	113	146.4400	109.5000	# H114 - C44 - H115
114	43	115	146.4400	109.5000	# H116 - C45 - H117

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
116  44  117  146.4400  109.5000 # H118 - C46 - H119
118  45  119  146.4400  109.5000 # H120 - C47 - H121
120  46  121  146.4400  109.5000 # H122 - C48 - H123
122  47  123  146.4400  109.5000 # H124 - C49 - H125
124  48  125  146.4400  109.5000 # H126 - C50 - H127
126  49  127  146.4400  109.5000 # H128 - C51 - H129
128  50  129  146.4400  109.5000 # H130 - C52 - H131
128  50  130  146.4400  109.5000 # H130 - C52 - H132
129  50  130  146.4400  109.5000 # H131 - C52 - H132
end{angle}

# The dihedral parameters
#
# Format: proper atomIndex1 atomIndex2 atomIndex3 atomIndex4
# forceConstant(kj/mol) multiplicity angle(deg)

begin{dihedral}

# First the proper dihedrals not containing hydrogen

proper  1  5  6  7  0.6508 3.0  0.000 # N1 - C6 - C7 - O8
proper  2  1  5  6  0.6508 3.0  0.000 # C3 - N1 - C6 - C7
proper  3  1  5  6  0.6508 3.0  0.000 # C4 - N1 - C6 - C7
proper  4  1  5  6  0.6508 3.0  0.000 # C5 - N1 - C6 - C7
proper  5  6  7  8  1.6039 3.0  0.000 # C6 - C7 - O8 - P9
proper  6  7  8  9  1.0460 3.0  0.000 # C7 - O8 - P9 - O10
proper  6  7  8  10  1.0460 3.0  0.000 # C7 - O8 - P9 - O11
proper  6  7  8  11  5.0208 2.0  0.000 # C7 - O8 - P9 - O12
proper  6  7  8  11  1.0460 3.0  0.000 # C7 - O8 - P9 - O12
proper  7  8  11  12  5.0208 2.0  0.000 # O8 - P9 - O12 - C13
proper  7  8  11  12  1.0460 3.0  0.000 # O8 - P9 - O12 - C13
proper  8  11  12  13  1.6039 3.0  0.000 # P9 - O12 - C13 - C14
proper  9  8  11  12  1.0460 3.0  0.000 # O10 - P9 - O12 - C13
proper  10  8  11  12  1.0460 3.0  0.000 # O11 - P9 - O12 - C13
proper  11  12  13  14  4.1840 2.0  0.000 # O12 - C13 - C14 - O15
proper  11  12  13  14  0.6025 3.0  0.000 # O12 - C13 - C14 - O15
proper  11  12  13  18  0.6508 3.0  0.000 # O12 - C13 - C14 - C19
proper  12  13  14  15  1.6039 3.0  0.000 # C13 - C14 - O15 - C16
proper  12  13  18  19  0.6508 3.0  0.000 # C13 - C14 - C19 - O20
```



11 Anhang (Auf beigelegter CD)

proper	13	14	15	16	3.7656	2.0	180.000	#	C14	-	O15	-	C16	-	O17
proper	13	14	15	17	3.7656	2.0	180.000	#	C14	-	O15	-	C16	-	C18
proper	13	18	19	20	1.6039	3.0	0.000	#	C14	-	C19	-	O20	-	C21
proper	14	13	18	19	4.1840	2.0	0.000	#	O15	-	C14	-	C19	-	O20
proper	14	13	18	19	0.6025	3.0	0.000	#	O15	-	C14	-	C19	-	O20
proper	14	15	17	23	0.0000	2.0	0.000	#	O15	-	C16	-	C18	-	C25
proper	15	14	13	18	1.6039	3.0	0.000	#	C16	-	O15	-	C14	-	C19
proper	15	17	23	24	0.6508	3.0	0.000	#	C16	-	C18	-	C25	-	C26
proper	16	15	17	23	0.0000	2.0	0.000	#	O17	-	C16	-	C18	-	C25
proper	17	23	24	25	0.6508	3.0	0.000	#	C18	-	C25	-	C26	-	C27
proper	18	19	20	21	3.7656	2.0	180.000	#	C19	-	O20	-	C21	-	O22
proper	18	19	20	22	3.7656	2.0	180.000	#	C19	-	O20	-	C21	-	C23
proper	19	20	22	37	0.0000	2.0	0.000	#	O20	-	C21	-	C23	-	C39
proper	20	22	37	38	0.6508	3.0	0.000	#	C21	-	C23	-	C39	-	C40
proper	21	20	22	37	0.0000	2.0	0.000	#	O22	-	C21	-	C23	-	C39
proper	22	37	38	39	0.6508	3.0	0.000	#	C23	-	C39	-	C40	-	C41
proper	23	24	25	26	0.6508	3.0	0.000	#	C25	-	C26	-	C27	-	C28
proper	24	25	26	27	0.6508	3.0	0.000	#	C26	-	C27	-	C28	-	C29
proper	25	26	27	28	0.6508	3.0	0.000	#	C27	-	C28	-	C29	-	C30
proper	26	27	28	29	0.6508	3.0	0.000	#	C28	-	C29	-	C30	-	C31
proper	27	28	29	30	0.6508	3.0	0.000	#	C29	-	C30	-	C31	-	C32
proper	28	29	30	31	0.6508	3.0	0.000	#	C30	-	C31	-	C32	-	C33
proper	29	30	31	32	0.6508	3.0	0.000	#	C31	-	C32	-	C33	-	C34
proper	30	31	32	33	0.6508	3.0	0.000	#	C32	-	C33	-	C34	-	C35
proper	31	32	33	34	0.6508	3.0	0.000	#	C33	-	C34	-	C35	-	C36
proper	32	33	34	35	0.6508	3.0	0.000	#	C34	-	C35	-	C36	-	C37
proper	33	34	35	36	0.6508	3.0	0.000	#	C35	-	C36	-	C37	-	C38
proper	37	38	39	40	0.6508	3.0	0.000	#	C39	-	C40	-	C41	-	C42
proper	38	39	40	41	0.6508	3.0	0.000	#	C40	-	C41	-	C42	-	C43
proper	39	40	41	42	0.6508	3.0	0.000	#	C41	-	C42	-	C43	-	C44
proper	40	41	42	43	0.6508	3.0	0.000	#	C42	-	C43	-	C44	-	C45
proper	41	42	43	44	0.6508	3.0	0.000	#	C43	-	C44	-	C45	-	C46
proper	42	43	44	45	0.6508	3.0	0.000	#	C44	-	C45	-	C46	-	C47
proper	43	44	45	46	0.6508	3.0	0.000	#	C45	-	C46	-	C47	-	C48
proper	44	45	46	47	0.6508	3.0	0.000	#	C46	-	C47	-	C48	-	C49
proper	45	46	47	48	0.6508	3.0	0.000	#	C47	-	C48	-	C49	-	C50
proper	46	47	48	49	0.6508	3.0	0.000	#	C48	-	C49	-	C50	-	C51
proper	47	48	49	50	0.6508	3.0	0.000	#	C49	-	C50	-	C51	-	C52
proper	14	17	15	16	43.9320	2.0	180.000	#	O15	-	C18	-	C16	-	O17
proper	19	22	20	21	43.9320	2.0	180.000	#	O20	-	C23	-	C21	-	O22

# Now the proper dihedrals containing hydrogen

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

proper	1	5	6	62	0.6508	3.0	0.000	# N1 - C6 - C7 - H64
proper	1	5	6	63	0.6508	3.0	0.000	# N1 - C6 - C7 - H65
proper	2	1	3	54	0.6508	3.0	0.000	# C3 - N1 - C4 - H56
proper	2	1	3	55	0.6508	3.0	0.000	# C3 - N1 - C4 - H57
proper	2	1	3	56	0.6508	3.0	0.000	# C3 - N1 - C4 - H58
proper	2	1	4	57	0.6508	3.0	0.000	# C3 - N1 - C5 - H59
proper	2	1	4	58	0.6508	3.0	0.000	# C3 - N1 - C5 - H60
proper	2	1	4	59	0.6508	3.0	0.000	# C3 - N1 - C5 - H61
proper	2	1	5	60	0.6508	3.0	0.000	# C3 - N1 - C6 - H62
proper	2	1	5	61	0.6508	3.0	0.000	# C3 - N1 - C6 - H63
proper	3	1	2	51	0.6508	3.0	0.000	# C4 - N1 - C3 - H53
proper	3	1	2	52	0.6508	3.0	0.000	# C4 - N1 - C3 - H54
proper	3	1	2	53	0.6508	3.0	0.000	# C4 - N1 - C3 - H55
proper	3	1	4	57	0.6508	3.0	0.000	# C4 - N1 - C5 - H59
proper	3	1	4	58	0.6508	3.0	0.000	# C4 - N1 - C5 - H60
proper	3	1	4	59	0.6508	3.0	0.000	# C4 - N1 - C5 - H61
proper	3	1	5	60	0.6508	3.0	0.000	# C4 - N1 - C6 - H62
proper	3	1	5	61	0.6508	3.0	0.000	# C4 - N1 - C6 - H63
proper	4	1	2	51	0.6508	3.0	0.000	# C5 - N1 - C3 - H53
proper	4	1	2	52	0.6508	3.0	0.000	# C5 - N1 - C3 - H54
proper	4	1	2	53	0.6508	3.0	0.000	# C5 - N1 - C3 - H55
proper	4	1	3	54	0.6508	3.0	0.000	# C5 - N1 - C4 - H56
proper	4	1	3	55	0.6508	3.0	0.000	# C5 - N1 - C4 - H57
proper	4	1	3	56	0.6508	3.0	0.000	# C5 - N1 - C4 - H58
proper	4	1	5	60	0.6508	3.0	0.000	# C5 - N1 - C6 - H62
proper	4	1	5	61	0.6508	3.0	0.000	# C5 - N1 - C6 - H63
proper	5	1	2	51	0.6508	3.0	0.000	# C6 - N1 - C3 - H53
proper	5	1	2	52	0.6508	3.0	0.000	# C6 - N1 - C3 - H54
proper	5	1	2	53	0.6508	3.0	0.000	# C6 - N1 - C3 - H55
proper	5	1	3	54	0.6508	3.0	0.000	# C6 - N1 - C4 - H56
proper	5	1	3	55	0.6508	3.0	0.000	# C6 - N1 - C4 - H57
proper	5	1	3	56	0.6508	3.0	0.000	# C6 - N1 - C4 - H58
proper	5	1	4	57	0.6508	3.0	0.000	# C6 - N1 - C5 - H59
proper	5	1	4	58	0.6508	3.0	0.000	# C6 - N1 - C5 - H60
proper	5	1	4	59	0.6508	3.0	0.000	# C6 - N1 - C5 - H61
proper	7	6	5	60	0.6508	3.0	0.000	# O8 - C7 - C6 - H62
proper	7	6	5	61	0.6508	3.0	0.000	# O8 - C7 - C6 - H63
proper	8	7	6	62	1.6039	3.0	0.000	# P9 - O8 - C7 - H64
proper	8	7	6	63	1.6039	3.0	0.000	# P9 - O8 - C7 - H65
proper	8	11	12	64	1.6039	3.0	0.000	# P9 - O12 - C13 - H66
proper	8	11	12	65	1.6039	3.0	0.000	# P9 - O12 - C13 - H67

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

proper	11	12	13	66	0.6508	3.0	0.000	#	012	-	C13	-	C14	-	H68
proper	12	13	18	69	0.6508	3.0	0.000	#	C13	-	C14	-	C19	-	H71
proper	12	13	18	70	0.6508	3.0	0.000	#	C13	-	C14	-	C19	-	H72
proper	14	13	12	64	0.6508	3.0	0.000	#	015	-	C14	-	C13	-	H66
proper	14	13	12	65	0.6508	3.0	0.000	#	015	-	C14	-	C13	-	H67
proper	14	13	18	69	0.6508	3.0	0.000	#	015	-	C14	-	C19	-	H71
proper	14	13	18	70	0.6508	3.0	0.000	#	015	-	C14	-	C19	-	H72
proper	14	15	17	67	0.0000	2.0	0.000	#	015	-	C16	-	C18	-	H69
proper	14	15	17	68	0.0000	2.0	0.000	#	015	-	C16	-	C18	-	H70
proper	15	14	13	66	1.6039	3.0	0.000	#	C16	-	015	-	C14	-	H68
proper	15	17	23	73	0.6508	3.0	0.000	#	C16	-	C18	-	C25	-	H75
proper	15	17	23	74	0.6508	3.0	0.000	#	C16	-	C18	-	C25	-	H76
proper	16	15	17	67	0.0000	2.0	0.000	#	017	-	C16	-	C18	-	H69
proper	16	15	17	68	0.0000	2.0	0.000	#	017	-	C16	-	C18	-	H70
proper	17	23	24	75	0.6508	3.0	0.000	#	C18	-	C25	-	C26	-	H77
proper	17	23	24	76	0.6508	3.0	0.000	#	C18	-	C25	-	C26	-	H78
proper	18	13	12	64	0.6508	3.0	0.000	#	C19	-	C14	-	C13	-	H66
proper	18	13	12	65	0.6508	3.0	0.000	#	C19	-	C14	-	C13	-	H67
proper	19	18	13	66	0.6508	3.0	0.000	#	020	-	C19	-	C14	-	H68
proper	19	20	22	71	0.0000	2.0	0.000	#	020	-	C21	-	C23	-	H73
proper	19	20	22	72	0.0000	2.0	0.000	#	020	-	C21	-	C23	-	H74
proper	20	19	18	69	1.6039	3.0	0.000	#	C21	-	020	-	C19	-	H71
proper	20	19	18	70	1.6039	3.0	0.000	#	C21	-	020	-	C19	-	H72
proper	20	22	37	102	0.6508	3.0	0.000	#	C21	-	C23	-	C39	-	H104
proper	20	22	37	103	0.6508	3.0	0.000	#	C21	-	C23	-	C39	-	H105
proper	21	20	22	71	0.0000	2.0	0.000	#	022	-	C21	-	C23	-	H73
proper	21	20	22	72	0.0000	2.0	0.000	#	022	-	C21	-	C23	-	H74
proper	22	37	38	104	0.6508	3.0	0.000	#	C23	-	C39	-	C40	-	H106
proper	22	37	38	105	0.6508	3.0	0.000	#	C23	-	C39	-	C40	-	H107
proper	23	24	25	77	0.6508	3.0	0.000	#	C25	-	C26	-	C27	-	H79
proper	23	24	25	78	0.6508	3.0	0.000	#	C25	-	C26	-	C27	-	H80
proper	24	23	17	67	0.6508	3.0	0.000	#	C26	-	C25	-	C18	-	H69
proper	24	23	17	68	0.6508	3.0	0.000	#	C26	-	C25	-	C18	-	H70
proper	24	25	26	79	0.6508	3.0	0.000	#	C26	-	C27	-	C28	-	H81
proper	24	25	26	80	0.6508	3.0	0.000	#	C26	-	C27	-	C28	-	H82
proper	25	24	23	73	0.6508	3.0	0.000	#	C27	-	C26	-	C25	-	H75
proper	25	24	23	74	0.6508	3.0	0.000	#	C27	-	C26	-	C25	-	H76
proper	25	26	27	81	0.6508	3.0	0.000	#	C27	-	C28	-	C29	-	H83
proper	25	26	27	82	0.6508	3.0	0.000	#	C27	-	C28	-	C29	-	H84
proper	26	25	24	75	0.6508	3.0	0.000	#	C28	-	C27	-	C26	-	H77
proper	26	25	24	76	0.6508	3.0	0.000	#	C28	-	C27	-	C26	-	H78
proper	26	27	28	83	0.6508	3.0	0.000	#	C28	-	C29	-	C30	-	H85
proper	26	27	28	84	0.6508	3.0	0.000	#	C28	-	C29	-	C30	-	H86

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

proper	27	26	25	77	0.6508	3.0	0.000	# C29 - C28 - C27 - H79
proper	27	26	25	78	0.6508	3.0	0.000	# C29 - C28 - C27 - H80
proper	27	28	29	85	0.6508	3.0	0.000	# C29 - C30 - C31 - H87
proper	27	28	29	86	0.6508	3.0	0.000	# C29 - C30 - C31 - H88
proper	28	27	26	79	0.6508	3.0	0.000	# C30 - C29 - C28 - H81
proper	28	27	26	80	0.6508	3.0	0.000	# C30 - C29 - C28 - H82
proper	28	29	30	87	0.6508	3.0	0.000	# C30 - C31 - C32 - H89
proper	28	29	30	88	0.6508	3.0	0.000	# C30 - C31 - C32 - H90
proper	29	28	27	81	0.6508	3.0	0.000	# C31 - C30 - C29 - H83
proper	29	28	27	82	0.6508	3.0	0.000	# C31 - C30 - C29 - H84
proper	29	30	31	89	0.6508	3.0	0.000	# C31 - C32 - C33 - H91
proper	29	30	31	90	0.6508	3.0	0.000	# C31 - C32 - C33 - H92
proper	30	29	28	83	0.6508	3.0	0.000	# C32 - C31 - C30 - H85
proper	30	29	28	84	0.6508	3.0	0.000	# C32 - C31 - C30 - H86
proper	30	31	32	91	0.6508	3.0	0.000	# C32 - C33 - C34 - H93
proper	30	31	32	92	0.6508	3.0	0.000	# C32 - C33 - C34 - H94
proper	31	30	29	85	0.6508	3.0	0.000	# C33 - C32 - C31 - H87
proper	31	30	29	86	0.6508	3.0	0.000	# C33 - C32 - C31 - H88
proper	31	32	33	93	0.6508	3.0	0.000	# C33 - C34 - C35 - H95
proper	31	32	33	94	0.6508	3.0	0.000	# C33 - C34 - C35 - H96
proper	32	31	30	87	0.6508	3.0	0.000	# C34 - C33 - C32 - H89
proper	32	31	30	88	0.6508	3.0	0.000	# C34 - C33 - C32 - H90
proper	32	33	34	95	0.6508	3.0	0.000	# C34 - C35 - C36 - H97
proper	32	33	34	96	0.6508	3.0	0.000	# C34 - C35 - C36 - H98
proper	33	32	31	89	0.6508	3.0	0.000	# C35 - C34 - C33 - H91
proper	33	32	31	90	0.6508	3.0	0.000	# C35 - C34 - C33 - H92
proper	33	34	35	97	0.6508	3.0	0.000	# C35 - C36 - C37 - H99
proper	33	34	35	98	0.6508	3.0	0.000	# C35 - C36 - C37 - H100
proper	34	33	32	91	0.6508	3.0	0.000	# C36 - C35 - C34 - H93
proper	34	33	32	92	0.6508	3.0	0.000	# C36 - C35 - C34 - H94
proper	34	35	36	99	0.6508	3.0	0.000	# C36 - C37 - C38 - H101
proper	34	35	36	100	0.6508	3.0	0.000	# C36 - C37 - C38 - H102
proper	34	35	36	101	0.6508	3.0	0.000	# C36 - C37 - C38 - H103
proper	35	34	33	93	0.6508	3.0	0.000	# C37 - C36 - C35 - H95
proper	35	34	33	94	0.6508	3.0	0.000	# C37 - C36 - C35 - H96
proper	36	35	34	95	0.6508	3.0	0.000	# C38 - C37 - C36 - H97
proper	36	35	34	96	0.6508	3.0	0.000	# C38 - C37 - C36 - H98
proper	37	38	39	106	0.6508	3.0	0.000	# C39 - C40 - C41 - H108
proper	37	38	39	107	0.6508	3.0	0.000	# C39 - C40 - C41 - H109
proper	38	37	22	71	0.6508	3.0	0.000	# C40 - C39 - C23 - H73
proper	38	37	22	72	0.6508	3.0	0.000	# C40 - C39 - C23 - H74
proper	38	39	40	108	0.6508	3.0	0.000	# C40 - C41 - C42 - H110
proper	38	39	40	109	0.6508	3.0	0.000	# C40 - C41 - C42 - H111

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

proper	39	38	37	102	0.6508	3.0	0.000	#	C41	-	C40	-	C39	-	H104
proper	39	38	37	103	0.6508	3.0	0.000	#	C41	-	C40	-	C39	-	H105
proper	39	40	41	110	0.6508	3.0	0.000	#	C41	-	C42	-	C43	-	H112
proper	39	40	41	111	0.6508	3.0	0.000	#	C41	-	C42	-	C43	-	H113
proper	40	39	38	104	0.6508	3.0	0.000	#	C42	-	C41	-	C40	-	H106
proper	40	39	38	105	0.6508	3.0	0.000	#	C42	-	C41	-	C40	-	H107
proper	40	41	42	112	0.6508	3.0	0.000	#	C42	-	C43	-	C44	-	H114
proper	40	41	42	113	0.6508	3.0	0.000	#	C42	-	C43	-	C44	-	H115
proper	41	40	39	106	0.6508	3.0	0.000	#	C43	-	C42	-	C41	-	H108
proper	41	40	39	107	0.6508	3.0	0.000	#	C43	-	C42	-	C41	-	H109
proper	41	42	43	114	0.6508	3.0	0.000	#	C43	-	C44	-	C45	-	H116
proper	41	42	43	115	0.6508	3.0	0.000	#	C43	-	C44	-	C45	-	H117
proper	42	41	40	108	0.6508	3.0	0.000	#	C44	-	C43	-	C42	-	H110
proper	42	41	40	109	0.6508	3.0	0.000	#	C44	-	C43	-	C42	-	H111
proper	42	43	44	116	0.6508	3.0	0.000	#	C44	-	C45	-	C46	-	H118
proper	42	43	44	117	0.6508	3.0	0.000	#	C44	-	C45	-	C46	-	H119
proper	43	42	41	110	0.6508	3.0	0.000	#	C45	-	C44	-	C43	-	H112
proper	43	42	41	111	0.6508	3.0	0.000	#	C45	-	C44	-	C43	-	H113
proper	43	44	45	118	0.6508	3.0	0.000	#	C45	-	C46	-	C47	-	H120
proper	43	44	45	119	0.6508	3.0	0.000	#	C45	-	C46	-	C47	-	H121
proper	44	43	42	112	0.6508	3.0	0.000	#	C46	-	C45	-	C44	-	H114
proper	44	43	42	113	0.6508	3.0	0.000	#	C46	-	C45	-	C44	-	H115
proper	44	45	46	120	0.6508	3.0	0.000	#	C46	-	C47	-	C48	-	H122
proper	44	45	46	121	0.6508	3.0	0.000	#	C46	-	C47	-	C48	-	H123
proper	45	44	43	114	0.6508	3.0	0.000	#	C47	-	C46	-	C45	-	H116
proper	45	44	43	115	0.6508	3.0	0.000	#	C47	-	C46	-	C45	-	H117
proper	45	46	47	122	0.6508	3.0	0.000	#	C47	-	C48	-	C49	-	H124
proper	45	46	47	123	0.6508	3.0	0.000	#	C47	-	C48	-	C49	-	H125
proper	46	45	44	116	0.6508	3.0	0.000	#	C48	-	C47	-	C46	-	H118
proper	46	45	44	117	0.6508	3.0	0.000	#	C48	-	C47	-	C46	-	H119
proper	46	47	48	124	0.6508	3.0	0.000	#	C48	-	C49	-	C50	-	H126
proper	46	47	48	125	0.6508	3.0	0.000	#	C48	-	C49	-	C50	-	H127
proper	47	46	45	118	0.6508	3.0	0.000	#	C49	-	C48	-	C47	-	H120
proper	47	46	45	119	0.6508	3.0	0.000	#	C49	-	C48	-	C47	-	H121
proper	47	48	49	126	0.6508	3.0	0.000	#	C49	-	C50	-	C51	-	H128
proper	47	48	49	127	0.6508	3.0	0.000	#	C49	-	C50	-	C51	-	H129
proper	48	47	46	120	0.6508	3.0	0.000	#	C50	-	C49	-	C48	-	H122
proper	48	47	46	121	0.6508	3.0	0.000	#	C50	-	C49	-	C48	-	H123
proper	48	49	50	128	0.6508	3.0	0.000	#	C50	-	C51	-	C52	-	H130
proper	48	49	50	129	0.6508	3.0	0.000	#	C50	-	C51	-	C52	-	H131
proper	48	49	50	130	0.6508	3.0	0.000	#	C50	-	C51	-	C52	-	H132
proper	49	48	47	122	0.6508	3.0	0.000	#	C51	-	C50	-	C49	-	H124
proper	49	48	47	123	0.6508	3.0	0.000	#	C51	-	C50	-	C49	-	H125

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

proper	50	49	48	124	0.6508	3.0	0.000	# C52 - C51 - C50 - H126
proper	50	49	48	125	0.6508	3.0	0.000	# C52 - C51 - C50 - H127
proper	60	5	6	62	0.6508	3.0	0.000	# H62 - C6 - C7 - H64
proper	60	5	6	63	0.6508	3.0	0.000	# H62 - C6 - C7 - H65
proper	61	5	6	62	0.6508	3.0	0.000	# H63 - C6 - C7 - H64
proper	61	5	6	63	0.6508	3.0	0.000	# H63 - C6 - C7 - H65
proper	64	12	13	66	0.6508	3.0	0.000	# H66 - C13 - C14 - H68
proper	65	12	13	66	0.6508	3.0	0.000	# H67 - C13 - C14 - H68
proper	66	13	18	69	0.6508	3.0	0.000	# H68 - C14 - C19 - H71
proper	66	13	18	70	0.6508	3.0	0.000	# H68 - C14 - C19 - H72
proper	67	17	23	73	0.6508	3.0	0.000	# H69 - C18 - C25 - H75
proper	67	17	23	74	0.6508	3.0	0.000	# H69 - C18 - C25 - H76
proper	68	17	23	73	0.6508	3.0	0.000	# H70 - C18 - C25 - H75
proper	68	17	23	74	0.6508	3.0	0.000	# H70 - C18 - C25 - H76
proper	71	22	37	102	0.6508	3.0	0.000	# H73 - C23 - C39 - H104
proper	71	22	37	103	0.6508	3.0	0.000	# H73 - C23 - C39 - H105
proper	72	22	37	102	0.6508	3.0	0.000	# H74 - C23 - C39 - H104
proper	72	22	37	103	0.6508	3.0	0.000	# H74 - C23 - C39 - H105
proper	73	23	24	75	0.6508	3.0	0.000	# H75 - C25 - C26 - H77
proper	73	23	24	76	0.6508	3.0	0.000	# H75 - C25 - C26 - H78
proper	74	23	24	75	0.6508	3.0	0.000	# H76 - C25 - C26 - H77
proper	74	23	24	76	0.6508	3.0	0.000	# H76 - C25 - C26 - H78
proper	75	24	25	77	0.6508	3.0	0.000	# H77 - C26 - C27 - H79
proper	75	24	25	78	0.6508	3.0	0.000	# H77 - C26 - C27 - H80
proper	76	24	25	77	0.6508	3.0	0.000	# H78 - C26 - C27 - H79
proper	76	24	25	78	0.6508	3.0	0.000	# H78 - C26 - C27 - H80
proper	77	25	26	79	0.6508	3.0	0.000	# H79 - C27 - C28 - H81
proper	77	25	26	80	0.6508	3.0	0.000	# H79 - C27 - C28 - H82
proper	78	25	26	79	0.6508	3.0	0.000	# H80 - C27 - C28 - H81
proper	78	25	26	80	0.6508	3.0	0.000	# H80 - C27 - C28 - H82
proper	79	26	27	81	0.6508	3.0	0.000	# H81 - C28 - C29 - H83
proper	79	26	27	82	0.6508	3.0	0.000	# H81 - C28 - C29 - H84
proper	80	26	27	81	0.6508	3.0	0.000	# H82 - C28 - C29 - H83
proper	80	26	27	82	0.6508	3.0	0.000	# H82 - C28 - C29 - H84
proper	81	27	28	83	0.6508	3.0	0.000	# H83 - C29 - C30 - H85
proper	81	27	28	84	0.6508	3.0	0.000	# H83 - C29 - C30 - H86
proper	82	27	28	83	0.6508	3.0	0.000	# H84 - C29 - C30 - H85
proper	82	27	28	84	0.6508	3.0	0.000	# H84 - C29 - C30 - H86
proper	83	28	29	85	0.6508	3.0	0.000	# H85 - C30 - C31 - H87
proper	83	28	29	86	0.6508	3.0	0.000	# H85 - C30 - C31 - H88
proper	84	28	29	85	0.6508	3.0	0.000	# H86 - C30 - C31 - H87
proper	84	28	29	86	0.6508	3.0	0.000	# H86 - C30 - C31 - H88
proper	85	29	30	87	0.6508	3.0	0.000	# H87 - C31 - C32 - H89

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

proper	85	29	30	88	0.6508	3.0	0.000	# H87 - C31 - C32 - H90
proper	86	29	30	87	0.6508	3.0	0.000	# H88 - C31 - C32 - H89
proper	86	29	30	88	0.6508	3.0	0.000	# H88 - C31 - C32 - H90
proper	87	30	31	89	0.6508	3.0	0.000	# H89 - C32 - C33 - H91
proper	87	30	31	90	0.6508	3.0	0.000	# H89 - C32 - C33 - H92
proper	88	30	31	89	0.6508	3.0	0.000	# H90 - C32 - C33 - H91
proper	88	30	31	90	0.6508	3.0	0.000	# H90 - C32 - C33 - H92
proper	89	31	32	91	0.6508	3.0	0.000	# H91 - C33 - C34 - H93
proper	89	31	32	92	0.6508	3.0	0.000	# H91 - C33 - C34 - H94
proper	90	31	32	91	0.6508	3.0	0.000	# H92 - C33 - C34 - H93
proper	90	31	32	92	0.6508	3.0	0.000	# H92 - C33 - C34 - H94
proper	91	32	33	93	0.6508	3.0	0.000	# H93 - C34 - C35 - H95
proper	91	32	33	94	0.6508	3.0	0.000	# H93 - C34 - C35 - H96
proper	92	32	33	93	0.6508	3.0	0.000	# H94 - C34 - C35 - H95
proper	92	32	33	94	0.6508	3.0	0.000	# H94 - C34 - C35 - H96
proper	93	33	34	95	0.6508	3.0	0.000	# H95 - C35 - C36 - H97
proper	93	33	34	96	0.6508	3.0	0.000	# H95 - C35 - C36 - H98
proper	94	33	34	95	0.6508	3.0	0.000	# H96 - C35 - C36 - H97
proper	94	33	34	96	0.6508	3.0	0.000	# H96 - C35 - C36 - H98
proper	95	34	35	97	0.6508	3.0	0.000	# H97 - C36 - C37 - H99
proper	95	34	35	98	0.6508	3.0	0.000	# H97 - C36 - C37 - H100
proper	96	34	35	97	0.6508	3.0	0.000	# H98 - C36 - C37 - H99
proper	96	34	35	98	0.6508	3.0	0.000	# H98 - C36 - C37 - H100
proper	97	35	36	99	0.6508	3.0	0.000	# H99 - C37 - C38 - H101
proper	97	35	36	100	0.6508	3.0	0.000	# H99 - C37 - C38 - H102
proper	97	35	36	101	0.6508	3.0	0.000	# H99 - C37 - C38 - H103
proper	98	35	36	99	0.6508	3.0	0.000	# H100 - C37 - C38 - H101
proper	98	35	36	100	0.6508	3.0	0.000	# H100 - C37 - C38 - H102
proper	98	35	36	101	0.6508	3.0	0.000	# H100 - C37 - C38 - H103
proper	102	37	38	104	0.6508	3.0	0.000	# H104 - C39 - C40 - H106
proper	102	37	38	105	0.6508	3.0	0.000	# H104 - C39 - C40 - H107
proper	103	37	38	104	0.6508	3.0	0.000	# H105 - C39 - C40 - H106
proper	103	37	38	105	0.6508	3.0	0.000	# H105 - C39 - C40 - H107
proper	104	38	39	106	0.6508	3.0	0.000	# H106 - C40 - C41 - H108
proper	104	38	39	107	0.6508	3.0	0.000	# H106 - C40 - C41 - H109
proper	105	38	39	106	0.6508	3.0	0.000	# H107 - C40 - C41 - H108
proper	105	38	39	107	0.6508	3.0	0.000	# H107 - C40 - C41 - H109
proper	106	39	40	108	0.6508	3.0	0.000	# H108 - C41 - C42 - H110
proper	106	39	40	109	0.6508	3.0	0.000	# H108 - C41 - C42 - H111
proper	107	39	40	108	0.6508	3.0	0.000	# H109 - C41 - C42 - H110
proper	107	39	40	109	0.6508	3.0	0.000	# H109 - C41 - C42 - H111
proper	108	40	41	110	0.6508	3.0	0.000	# H110 - C42 - C43 - H112
proper	108	40	41	111	0.6508	3.0	0.000	# H110 - C42 - C43 - H113

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

proper	109	40	41	110	0.6508	3.0	0.000	#	H111	-	C42	-	C43	-	H112
proper	109	40	41	111	0.6508	3.0	0.000	#	H111	-	C42	-	C43	-	H113
proper	110	41	42	112	0.6508	3.0	0.000	#	H112	-	C43	-	C44	-	H114
proper	110	41	42	113	0.6508	3.0	0.000	#	H112	-	C43	-	C44	-	H115
proper	111	41	42	112	0.6508	3.0	0.000	#	H113	-	C43	-	C44	-	H114
proper	111	41	42	113	0.6508	3.0	0.000	#	H113	-	C43	-	C44	-	H115
proper	112	42	43	114	0.6508	3.0	0.000	#	H114	-	C44	-	C45	-	H116
proper	112	42	43	115	0.6508	3.0	0.000	#	H114	-	C44	-	C45	-	H117
proper	113	42	43	114	0.6508	3.0	0.000	#	H115	-	C44	-	C45	-	H116
proper	113	42	43	115	0.6508	3.0	0.000	#	H115	-	C44	-	C45	-	H117
proper	114	43	44	116	0.6508	3.0	0.000	#	H116	-	C45	-	C46	-	H118
proper	114	43	44	117	0.6508	3.0	0.000	#	H116	-	C45	-	C46	-	H119
proper	115	43	44	116	0.6508	3.0	0.000	#	H117	-	C45	-	C46	-	H118
proper	115	43	44	117	0.6508	3.0	0.000	#	H117	-	C45	-	C46	-	H119
proper	116	44	45	118	0.6508	3.0	0.000	#	H118	-	C46	-	C47	-	H120
proper	116	44	45	119	0.6508	3.0	0.000	#	H118	-	C46	-	C47	-	H121
proper	117	44	45	118	0.6508	3.0	0.000	#	H119	-	C46	-	C47	-	H120
proper	117	44	45	119	0.6508	3.0	0.000	#	H119	-	C46	-	C47	-	H121
proper	118	45	46	120	0.6508	3.0	0.000	#	H120	-	C47	-	C48	-	H122
proper	118	45	46	121	0.6508	3.0	0.000	#	H120	-	C47	-	C48	-	H123
proper	119	45	46	120	0.6508	3.0	0.000	#	H121	-	C47	-	C48	-	H122
proper	119	45	46	121	0.6508	3.0	0.000	#	H121	-	C47	-	C48	-	H123
proper	120	46	47	122	0.6508	3.0	0.000	#	H122	-	C48	-	C49	-	H124
proper	120	46	47	123	0.6508	3.0	0.000	#	H122	-	C48	-	C49	-	H125
proper	121	46	47	122	0.6508	3.0	0.000	#	H123	-	C48	-	C49	-	H124
proper	121	46	47	123	0.6508	3.0	0.000	#	H123	-	C48	-	C49	-	H125
proper	122	47	48	124	0.6508	3.0	0.000	#	H124	-	C49	-	C50	-	H126
proper	122	47	48	125	0.6508	3.0	0.000	#	H124	-	C49	-	C50	-	H127
proper	123	47	48	124	0.6508	3.0	0.000	#	H125	-	C49	-	C50	-	H126
proper	123	47	48	125	0.6508	3.0	0.000	#	H125	-	C49	-	C50	-	H127
proper	124	48	49	126	0.6508	3.0	0.000	#	H126	-	C50	-	C51	-	H128
proper	124	48	49	127	0.6508	3.0	0.000	#	H126	-	C50	-	C51	-	H129
proper	125	48	49	126	0.6508	3.0	0.000	#	H127	-	C50	-	C51	-	H128
proper	125	48	49	127	0.6508	3.0	0.000	#	H127	-	C50	-	C51	-	H129
proper	126	49	50	128	0.6508	3.0	0.000	#	H128	-	C51	-	C52	-	H130
proper	126	49	50	129	0.6508	3.0	0.000	#	H128	-	C51	-	C52	-	H131
proper	126	49	50	130	0.6508	3.0	0.000	#	H128	-	C51	-	C52	-	H132
proper	127	49	50	128	0.6508	3.0	0.000	#	H129	-	C51	-	C52	-	H130
proper	127	49	50	129	0.6508	3.0	0.000	#	H129	-	C51	-	C52	-	H131
proper	127	49	50	130	0.6508	3.0	0.000	#	H129	-	C51	-	C52	-	H132

# improper section



11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
improper  15  14  17  16  836.8000  0.00000 # C16 -015 -C18 -017
improper  20  19  22  21  836.8000  0.00000 # C21 -020 -C23 -022
```

```
end{dihedral}
```

```
# excluded intramolecular interactions.
```

```
#
```

```
# Format: atomIndex1 atomIndex2
```

```
begin{exclude}
```

```
  1    2      # N1 - C3
  1    3      # N1 - C4
  1    4      # N1 - C5
  1    5      # N1 - C6
  1    6      # N1 - C7
  1    7      # N1 - O8
  1   51      # N1 - H53
  1   52      # N1 - H54
  1   53      # N1 - H55
  1   54      # N1 - H56
  1   55      # N1 - H57
  1   56      # N1 - H58
  1   57      # N1 - H59
  1   58      # N1 - H60
  1   59      # N1 - H61
  1   60      # N1 - H62
  1   61      # N1 - H63
  1   62      # N1 - H64
  1   63      # N1 - H65
  2    3      # C3 - C4
  2    4      # C3 - C5
  2    5      # C3 - C6
  2    6      # C3 - C7
  2   51      # C3 - H53
  2   52      # C3 - H54
  2   53      # C3 - H55
  2   54      # C3 - H56
  2   55      # C3 - H57
  2   56      # C3 - H58
  2   57      # C3 - H59
```

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

2	58	# C3 - H60
2	59	# C3 - H61
2	60	# C3 - H62
2	61	# C3 - H63
3	4	# C4 - C5
3	5	# C4 - C6
3	6	# C4 - C7
3	51	# C4 - H53
3	52	# C4 - H54
3	53	# C4 - H55
3	54	# C4 - H56
3	55	# C4 - H57
3	56	# C4 - H58
3	57	# C4 - H59
3	58	# C4 - H60
3	59	# C4 - H61
3	60	# C4 - H62
3	61	# C4 - H63
4	5	# C5 - C6
4	6	# C5 - C7
4	51	# C5 - H53
4	52	# C5 - H54
4	53	# C5 - H55
4	54	# C5 - H56
4	55	# C5 - H57
4	56	# C5 - H58
4	57	# C5 - H59
4	58	# C5 - H60
4	59	# C5 - H61
4	60	# C5 - H62
4	61	# C5 - H63
5	6	# C6 - C7
5	7	# C6 - O8
5	8	# C6 - P9
5	51	# C6 - H53
5	52	# C6 - H54
5	53	# C6 - H55
5	54	# C6 - H56
5	55	# C6 - H57
5	56	# C6 - H58
5	57	# C6 - H59
5	58	# C6 - H60
5	59	# C6 - H61

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

5	60	# C6 - H62
5	61	# C6 - H63
5	62	# C6 - H64
5	63	# C6 - H65
6	7	# C7 - O8
6	8	# C7 - P9
6	9	# C7 - O10
6	10	# C7 - O11
6	11	# C7 - O12
6	60	# C7 - H62
6	61	# C7 - H63
6	62	# C7 - H64
6	63	# C7 - H65
7	8	# O8 - P9
7	9	# O8 - O10
7	10	# O8 - O11
7	11	# O8 - O12
7	12	# O8 - C13
7	60	# O8 - H62
7	61	# O8 - H63
7	62	# O8 - H64
7	63	# O8 - H65
8	9	# P9 - O10
8	10	# P9 - O11
8	11	# P9 - O12
8	12	# P9 - C13
8	13	# P9 - C14
8	62	# P9 - H64
8	63	# P9 - H65
8	64	# P9 - H66
8	65	# P9 - H67
9	10	# O10 - O11
9	11	# O10 - O12
9	12	# O10 - C13
10	11	# O11 - O12
10	12	# O11 - C13
11	12	# O12 - C13
11	13	# O12 - C14
11	14	# O12 - O15
11	18	# O12 - C19
11	64	# O12 - H66
11	65	# O12 - H67
11	66	# O12 - H68

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

12	13	# C13 - C14
12	14	# C13 - 015
12	15	# C13 - C16
12	18	# C13 - C19
12	19	# C13 - 020
12	64	# C13 - H66
12	65	# C13 - H67
12	66	# C13 - H68
12	69	# C13 - H71
12	70	# C13 - H72
13	14	# C14 - 015
13	15	# C14 - C16
13	16	# C14 - 017
13	17	# C14 - C18
13	18	# C14 - C19
13	19	# C14 - 020
13	20	# C14 - C21
13	64	# C14 - H66
13	65	# C14 - H67
13	66	# C14 - H68
13	69	# C14 - H71
13	70	# C14 - H72
14	15	# 015 - C16
14	16	# 015 - 017
14	17	# 015 - C18
14	18	# 015 - C19
14	19	# 015 - 020
14	23	# 015 - C25
14	64	# 015 - H66
14	65	# 015 - H67
14	66	# 015 - H68
14	67	# 015 - H69
14	68	# 015 - H70
14	69	# 015 - H71
14	70	# 015 - H72
15	16	# C16 - 017
15	17	# C16 - C18
15	18	# C16 - C19
15	23	# C16 - C25
15	24	# C16 - C26
15	66	# C16 - H68
15	67	# C16 - H69
15	68	# C16 - H70

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

15	73	# C16 - H75
15	74	# C16 - H76
16	17	# 017 - C18
16	23	# 017 - C25
16	67	# 017 - H69
16	68	# 017 - H70
17	23	# C18 - C25
17	24	# C18 - C26
17	25	# C18 - C27
17	67	# C18 - H69
17	68	# C18 - H70
17	73	# C18 - H75
17	74	# C18 - H76
17	75	# C18 - H77
17	76	# C18 - H78
18	19	# C19 - 020
18	20	# C19 - C21
18	21	# C19 - 022
18	22	# C19 - C23
18	64	# C19 - H66
18	65	# C19 - H67
18	66	# C19 - H68
18	69	# C19 - H71
18	70	# C19 - H72
19	20	# 020 - C21
19	21	# 020 - 022
19	22	# 020 - C23
19	37	# 020 - C39
19	66	# 020 - H68
19	69	# 020 - H71
19	70	# 020 - H72
19	71	# 020 - H73
19	72	# 020 - H74
20	21	# C21 - 022
20	22	# C21 - C23
20	37	# C21 - C39
20	38	# C21 - C40
20	69	# C21 - H71
20	70	# C21 - H72
20	71	# C21 - H73
20	72	# C21 - H74
20	102	# C21 - H104
20	103	# C21 - H105

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

21	22	# 022 - C23
21	37	# 022 - C39
21	71	# 022 - H73
21	72	# 022 - H74
22	37	# C23 - C39
22	38	# C23 - C40
22	39	# C23 - C41
22	71	# C23 - H73
22	72	# C23 - H74
22	102	# C23 - H104
22	103	# C23 - H105
22	104	# C23 - H106
22	105	# C23 - H107
23	24	# C25 - C26
23	25	# C25 - C27
23	26	# C25 - C28
23	67	# C25 - H69
23	68	# C25 - H70
23	73	# C25 - H75
23	74	# C25 - H76
23	75	# C25 - H77
23	76	# C25 - H78
23	77	# C25 - H79
23	78	# C25 - H80
24	25	# C26 - C27
24	26	# C26 - C28
24	27	# C26 - C29
24	67	# C26 - H69
24	68	# C26 - H70
24	73	# C26 - H75
24	74	# C26 - H76
24	75	# C26 - H77
24	76	# C26 - H78
24	77	# C26 - H79
24	78	# C26 - H80
24	79	# C26 - H81
24	80	# C26 - H82
25	26	# C27 - C28
25	27	# C27 - C29
25	28	# C27 - C30
25	73	# C27 - H75
25	74	# C27 - H76
25	75	# C27 - H77

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

25	76	# C27 - H78
25	77	# C27 - H79
25	78	# C27 - H80
25	79	# C27 - H81
25	80	# C27 - H82
25	81	# C27 - H83
25	82	# C27 - H84
26	27	# C28 - C29
26	28	# C28 - C30
26	29	# C28 - C31
26	75	# C28 - H77
26	76	# C28 - H78
26	77	# C28 - H79
26	78	# C28 - H80
26	79	# C28 - H81
26	80	# C28 - H82
26	81	# C28 - H83
26	82	# C28 - H84
26	83	# C28 - H85
26	84	# C28 - H86
27	28	# C29 - C30
27	29	# C29 - C31
27	30	# C29 - C32
27	77	# C29 - H79
27	78	# C29 - H80
27	79	# C29 - H81
27	80	# C29 - H82
27	81	# C29 - H83
27	82	# C29 - H84
27	83	# C29 - H85
27	84	# C29 - H86
27	85	# C29 - H87
27	86	# C29 - H88
28	29	# C30 - C31
28	30	# C30 - C32
28	31	# C30 - C33
28	79	# C30 - H81
28	80	# C30 - H82
28	81	# C30 - H83
28	82	# C30 - H84
28	83	# C30 - H85
28	84	# C30 - H86
28	85	# C30 - H87

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

28	86	# C30 - H88
28	87	# C30 - H89
28	88	# C30 - H90
29	30	# C31 - C32
29	31	# C31 - C33
29	32	# C31 - C34
29	81	# C31 - H83
29	82	# C31 - H84
29	83	# C31 - H85
29	84	# C31 - H86
29	85	# C31 - H87
29	86	# C31 - H88
29	87	# C31 - H89
29	88	# C31 - H90
29	89	# C31 - H91
29	90	# C31 - H92
30	31	# C32 - C33
30	32	# C32 - C34
30	33	# C32 - C35
30	83	# C32 - H85
30	84	# C32 - H86
30	85	# C32 - H87
30	86	# C32 - H88
30	87	# C32 - H89
30	88	# C32 - H90
30	89	# C32 - H91
30	90	# C32 - H92
30	91	# C32 - H93
30	92	# C32 - H94
31	32	# C33 - C34
31	33	# C33 - C35
31	34	# C33 - C36
31	85	# C33 - H87
31	86	# C33 - H88
31	87	# C33 - H89
31	88	# C33 - H90
31	89	# C33 - H91
31	90	# C33 - H92
31	91	# C33 - H93
31	92	# C33 - H94
31	93	# C33 - H95
31	94	# C33 - H96
32	33	# C34 - C35



11 Anhang (Auf beigelegter CD)

32	34	# C34 - C36
32	35	# C34 - C37
32	87	# C34 - H89
32	88	# C34 - H90
32	89	# C34 - H91
32	90	# C34 - H92
32	91	# C34 - H93
32	92	# C34 - H94
32	93	# C34 - H95
32	94	# C34 - H96
32	95	# C34 - H97
32	96	# C34 - H98
33	34	# C35 - C36
33	35	# C35 - C37
33	36	# C35 - C38
33	89	# C35 - H91
33	90	# C35 - H92
33	91	# C35 - H93
33	92	# C35 - H94
33	93	# C35 - H95
33	94	# C35 - H96
33	95	# C35 - H97
33	96	# C35 - H98
33	97	# C35 - H99
33	98	# C35 - H100
34	35	# C36 - C37
34	36	# C36 - C38
34	91	# C36 - H93
34	92	# C36 - H94
34	93	# C36 - H95
34	94	# C36 - H96
34	95	# C36 - H97
34	96	# C36 - H98
34	97	# C36 - H99
34	98	# C36 - H100
34	99	# C36 - H101
34	100	# C36 - H102
34	101	# C36 - H103
35	36	# C37 - C38
35	93	# C37 - H95
35	94	# C37 - H96
35	95	# C37 - H97
35	96	# C37 - H98

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

35	97	# C37 - H99
35	98	# C37 - H100
35	99	# C37 - H101
35	100	# C37 - H102
35	101	# C37 - H103
36	95	# C38 - H97
36	96	# C38 - H98
36	97	# C38 - H99
36	98	# C38 - H100
36	99	# C38 - H101
36	100	# C38 - H102
36	101	# C38 - H103
37	38	# C39 - C40
37	39	# C39 - C41
37	40	# C39 - C42
37	71	# C39 - H73
37	72	# C39 - H74
37	102	# C39 - H104
37	103	# C39 - H105
37	104	# C39 - H106
37	105	# C39 - H107
37	106	# C39 - H108
37	107	# C39 - H109
38	39	# C40 - C41
38	40	# C40 - C42
38	41	# C40 - C43
38	71	# C40 - H73
38	72	# C40 - H74
38	102	# C40 - H104
38	103	# C40 - H105
38	104	# C40 - H106
38	105	# C40 - H107
38	106	# C40 - H108
38	107	# C40 - H109
38	108	# C40 - H110
38	109	# C40 - H111
39	40	# C41 - C42
39	41	# C41 - C43
39	42	# C41 - C44
39	102	# C41 - H104
39	103	# C41 - H105
39	104	# C41 - H106
39	105	# C41 - H107

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

39	106	# C41 - H108
39	107	# C41 - H109
39	108	# C41 - H110
39	109	# C41 - H111
39	110	# C41 - H112
39	111	# C41 - H113
40	41	# C42 - C43
40	42	# C42 - C44
40	43	# C42 - C45
40	104	# C42 - H106
40	105	# C42 - H107
40	106	# C42 - H108
40	107	# C42 - H109
40	108	# C42 - H110
40	109	# C42 - H111
40	110	# C42 - H112
40	111	# C42 - H113
40	112	# C42 - H114
40	113	# C42 - H115
41	42	# C43 - C44
41	43	# C43 - C45
41	44	# C43 - C46
41	106	# C43 - H108
41	107	# C43 - H109
41	108	# C43 - H110
41	109	# C43 - H111
41	110	# C43 - H112
41	111	# C43 - H113
41	112	# C43 - H114
41	113	# C43 - H115
41	114	# C43 - H116
41	115	# C43 - H117
42	43	# C44 - C45
42	44	# C44 - C46
42	45	# C44 - C47
42	108	# C44 - H110
42	109	# C44 - H111
42	110	# C44 - H112
42	111	# C44 - H113
42	112	# C44 - H114
42	113	# C44 - H115
42	114	# C44 - H116
42	115	# C44 - H117

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

42	116	# C44 - H118
42	117	# C44 - H119
43	44	# C45 - C46
43	45	# C45 - C47
43	46	# C45 - C48
43	110	# C45 - H112
43	111	# C45 - H113
43	112	# C45 - H114
43	113	# C45 - H115
43	114	# C45 - H116
43	115	# C45 - H117
43	116	# C45 - H118
43	117	# C45 - H119
43	118	# C45 - H120
43	119	# C45 - H121
44	45	# C46 - C47
44	46	# C46 - C48
44	47	# C46 - C49
44	112	# C46 - H114
44	113	# C46 - H115
44	114	# C46 - H116
44	115	# C46 - H117
44	116	# C46 - H118
44	117	# C46 - H119
44	118	# C46 - H120
44	119	# C46 - H121
44	120	# C46 - H122
44	121	# C46 - H123
45	46	# C47 - C48
45	47	# C47 - C49
45	48	# C47 - C50
45	114	# C47 - H116
45	115	# C47 - H117
45	116	# C47 - H118
45	117	# C47 - H119
45	118	# C47 - H120
45	119	# C47 - H121
45	120	# C47 - H122
45	121	# C47 - H123
45	122	# C47 - H124
45	123	# C47 - H125
46	47	# C48 - C49
46	48	# C48 - C50

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

46	49	# C48 - C51
46	116	# C48 - H118
46	117	# C48 - H119
46	118	# C48 - H120
46	119	# C48 - H121
46	120	# C48 - H122
46	121	# C48 - H123
46	122	# C48 - H124
46	123	# C48 - H125
46	124	# C48 - H126
46	125	# C48 - H127
47	48	# C49 - C50
47	49	# C49 - C51
47	50	# C49 - C52
47	118	# C49 - H120
47	119	# C49 - H121
47	120	# C49 - H122
47	121	# C49 - H123
47	122	# C49 - H124
47	123	# C49 - H125
47	124	# C49 - H126
47	125	# C49 - H127
47	126	# C49 - H128
47	127	# C49 - H129
48	49	# C50 - C51
48	50	# C50 - C52
48	120	# C50 - H122
48	121	# C50 - H123
48	122	# C50 - H124
48	123	# C50 - H125
48	124	# C50 - H126
48	125	# C50 - H127
48	126	# C50 - H128
48	127	# C50 - H129
48	128	# C50 - H130
48	129	# C50 - H131
48	130	# C50 - H132
49	50	# C51 - C52
49	122	# C51 - H124
49	123	# C51 - H125
49	124	# C51 - H126
49	125	# C51 - H127
49	126	# C51 - H128

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

49	127	# C51 - H129
49	128	# C51 - H130
49	129	# C51 - H131
49	130	# C51 - H132
50	124	# C52 - H126
50	125	# C52 - H127
50	126	# C52 - H128
50	127	# C52 - H129
50	128	# C52 - H130
50	129	# C52 - H131
50	130	# C52 - H132
51	52	# H53 - H54
51	53	# H53 - H55
52	53	# H54 - H55
54	55	# H56 - H57
54	56	# H56 - H58
55	56	# H57 - H58
57	58	# H59 - H60
57	59	# H59 - H61
58	59	# H60 - H61
60	61	# H62 - H63
60	62	# H62 - H64
60	63	# H62 - H65
61	62	# H63 - H64
61	63	# H63 - H65
62	63	# H64 - H65
64	65	# H66 - H67
64	66	# H66 - H68
65	66	# H67 - H68
66	69	# H68 - H71
66	70	# H68 - H72
67	68	# H69 - H70
67	73	# H69 - H75
67	74	# H69 - H76
68	73	# H70 - H75
68	74	# H70 - H76
69	70	# H71 - H72
71	72	# H73 - H74
71	102	# H73 - H104
71	103	# H73 - H105
72	102	# H74 - H104
72	103	# H74 - H105
73	74	# H75 - H76

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

73	75	# H75 - H77
73	76	# H75 - H78
74	75	# H76 - H77
74	76	# H76 - H78
75	76	# H77 - H78
75	77	# H77 - H79
75	78	# H77 - H80
76	77	# H78 - H79
76	78	# H78 - H80
77	78	# H79 - H80
77	79	# H79 - H81
77	80	# H79 - H82
78	79	# H80 - H81
78	80	# H80 - H82
79	80	# H81 - H82
79	81	# H81 - H83
79	82	# H81 - H84
80	81	# H82 - H83
80	82	# H82 - H84
81	82	# H83 - H84
81	83	# H83 - H85
81	84	# H83 - H86
82	83	# H84 - H85
82	84	# H84 - H86
83	84	# H85 - H86
83	85	# H85 - H87
83	86	# H85 - H88
84	85	# H86 - H87
84	86	# H86 - H88
85	86	# H87 - H88
85	87	# H87 - H89
85	88	# H87 - H90
86	87	# H88 - H89
86	88	# H88 - H90
87	88	# H89 - H90
87	89	# H89 - H91
87	90	# H89 - H92
88	89	# H90 - H91
88	90	# H90 - H92
89	90	# H91 - H92
89	91	# H91 - H93
89	92	# H91 - H94
90	91	# H92 - H93

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

90	92	# H92 - H94
91	92	# H93 - H94
91	93	# H93 - H95
91	94	# H93 - H96
92	93	# H94 - H95
92	94	# H94 - H96
93	94	# H95 - H96
93	95	# H95 - H97
93	96	# H95 - H98
94	95	# H96 - H97
94	96	# H96 - H98
95	96	# H97 - H98
95	97	# H97 - H99
95	98	# H97 - H100
96	97	# H98 - H99
96	98	# H98 - H100
97	98	# H99 - H100
97	99	# H99 - H101
97	100	# H99 - H102
97	101	# H99 - H103
98	99	# H100 - H101
98	100	# H100 - H102
98	101	# H100 - H103
99	100	# H101 - H102
99	101	# H101 - H103
100	101	# H102 - H103
102	103	# H104 - H105
102	104	# H104 - H106
102	105	# H104 - H107
103	104	# H105 - H106
103	105	# H105 - H107
104	105	# H106 - H107
104	106	# H106 - H108
104	107	# H106 - H109
105	106	# H107 - H108
105	107	# H107 - H109
106	107	# H108 - H109
106	108	# H108 - H110
106	109	# H108 - H111
107	108	# H109 - H110
107	109	# H109 - H111
108	109	# H110 - H111
108	110	# H110 - H112



11 Anhang (Auf beigelegter CD)

108	111	# H110 - H113
109	110	# H111 - H112
109	111	# H111 - H113
110	111	# H112 - H113
110	112	# H112 - H114
110	113	# H112 - H115
111	112	# H113 - H114
111	113	# H113 - H115
112	113	# H114 - H115
112	114	# H114 - H116
112	115	# H114 - H117
113	114	# H115 - H116
113	115	# H115 - H117
114	115	# H116 - H117
114	116	# H116 - H118
114	117	# H116 - H119
115	116	# H117 - H118
115	117	# H117 - H119
116	117	# H118 - H119
116	118	# H118 - H120
116	119	# H118 - H121
117	118	# H119 - H120
117	119	# H119 - H121
118	119	# H120 - H121
118	120	# H120 - H122
118	121	# H120 - H123
119	120	# H121 - H122
119	121	# H121 - H123
120	121	# H122 - H123
120	122	# H122 - H124
120	123	# H122 - H125
121	122	# H123 - H124
121	123	# H123 - H125
122	123	# H124 - H125
122	124	# H124 - H126
122	125	# H124 - H127
123	124	# H125 - H126
123	125	# H125 - H127
124	125	# H126 - H127
124	126	# H126 - H128
124	127	# H126 - H129
125	126	# H127 - H128
125	127	# H127 - H129

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
126 127      # H128 - H129
126 128      # H128 - H130
126 129      # H128 - H131
126 130      # H128 - H132
127 128      # H129 - H130
127 129      # H129 - H131
127 130      # H129 - H132
128 129      # H130 - H131
128 130      # H130 - H132
129 130      # H131 - H132
end{exclude}

# Special nonbonded interactions (mostly 1-4)
#
# Format: atomIndex1 atomIndex2 sigma(A) epsilon(k)
# coulombScalingFactor

begin{nonbonded}

# Special 1-4 interactions. VWD scale factor is 0.5

1      7  3.12501  42.77393  0.83333 # N1 - O8
1      62 2.86068  12.99884  0.83333 # N1 - H64
1      63 2.86068  12.99884  0.83333 # N1 - H65
2      6  3.39967  27.52628  0.83333 # C3 - C7
2      54 2.67982  10.42770  0.83333 # C3 - H56
2      55 2.67982  10.42770  0.83333 # C3 - H57
2      56 2.67982  10.42770  0.83333 # C3 - H58
2      57 2.67982  10.42770  0.83333 # C3 - H59
2      58 2.67982  10.42770  0.83333 # C3 - H60
2      59 2.67982  10.42770  0.83333 # C3 - H61
2      60 2.67982  10.42770  0.83333 # C3 - H62
2      61 2.67982  10.42770  0.83333 # C3 - H63
3      6  3.39967  27.52628  0.83333 # C4 - C7
3      51 2.67982  10.42770  0.83333 # C4 - H53
3      52 2.67982  10.42770  0.83333 # C4 - H54
3      53 2.67982  10.42770  0.83333 # C4 - H55
3      57 2.67982  10.42770  0.83333 # C4 - H59
3      58 2.67982  10.42770  0.83333 # C4 - H60
```

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

3	59	2.67982	10.42770	0.83333	# C4 - H61
3	60	2.67982	10.42770	0.83333	# C4 - H62
3	61	2.67982	10.42770	0.83333	# C4 - H63
4	6	3.39967	27.52628	0.83333	# C5 - C7
4	51	2.67982	10.42770	0.83333	# C5 - H53
4	52	2.67982	10.42770	0.83333	# C5 - H54
4	53	2.67982	10.42770	0.83333	# C5 - H55
4	54	2.67982	10.42770	0.83333	# C5 - H56
4	55	2.67982	10.42770	0.83333	# C5 - H57
4	56	2.67982	10.42770	0.83333	# C5 - H58
4	60	2.67982	10.42770	0.83333	# C5 - H62
4	61	2.67982	10.42770	0.83333	# C5 - H63
5	8	3.57072	37.21807	0.83333	# C6 - P9
5	51	2.67982	10.42770	0.83333	# C6 - H53
5	52	2.67982	10.42770	0.83333	# C6 - H54
5	53	2.67982	10.42770	0.83333	# C6 - H55
5	54	2.67982	10.42770	0.83333	# C6 - H56
5	55	2.67982	10.42770	0.83333	# C6 - H57
5	56	2.67982	10.42770	0.83333	# C6 - H58
5	57	2.67982	10.42770	0.83333	# C6 - H59
5	58	2.67982	10.42770	0.83333	# C6 - H60
5	59	2.67982	10.42770	0.83333	# C6 - H61
6	9	3.17980	38.13718	0.83333	# C7 - 010
6	10	3.17980	38.13718	0.83333	# C7 - 011
6	11	3.19984	34.31337	0.83333	# C7 - 012
7	12	3.19984	34.31337	0.83333	# 08 - C13
7	60	2.47999	12.99884	0.83333	# 08 - H62
7	61	2.47999	12.99884	0.83333	# 08 - H63
8	13	3.57072	37.21807	0.83333	# P9 - C14
8	62	3.10656	14.09922	0.83333	# P9 - H64
8	63	3.10656	14.09922	0.83333	# P9 - H65
8	64	3.10656	14.09922	0.83333	# P9 - H66
8	65	3.10656	14.09922	0.83333	# P9 - H67
9	12	3.17980	38.13718	0.83333	# 010 - C13
10	12	3.17980	38.13718	0.83333	# 011 - C13
11	14	3.00001	42.77393	0.83333	# 012 - 015
11	18	3.19984	34.31337	0.83333	# 012 - C19
11	66	2.73568	12.99884	0.83333	# 012 - H68
12	15	3.39967	24.40552	0.83333	# C13 - C16
12	19	3.19984	34.31337	0.83333	# C13 - 020
12	69	2.93551	10.42770	0.83333	# C13 - H71
12	70	2.93551	10.42770	0.83333	# C13 - H72
13	16	3.17980	38.13718	0.83333	# C14 - 017

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

13	17	3.39967	27.52628	0.83333	# C14 - C18
13	20	3.39967	24.40552	0.83333	# C14 - C21
14	19	3.00001	42.77393	0.83333	# 015 - 020
14	23	3.19984	34.31337	0.83333	# 015 - C25
14	64	2.73568	12.99884	0.83333	# 015 - H66
14	65	2.73568	12.99884	0.83333	# 015 - H67
14	67	2.82477	12.99884	0.83333	# 015 - H69
14	68	2.82477	12.99884	0.83333	# 015 - H70
14	69	2.73568	12.99884	0.83333	# 015 - H71
14	70	2.73568	12.99884	0.83333	# 015 - H72
15	18	3.39967	24.40552	0.83333	# C16 - C19
15	24	3.39967	24.40552	0.83333	# C16 - C26
15	66	2.93551	9.24548	0.83333	# C16 - H68
15	73	3.02460	9.24548	0.83333	# C16 - H75
15	74	3.02460	9.24548	0.83333	# C16 - H76
16	23	3.17980	38.13718	0.83333	# 017 - C25
16	67	2.80473	14.44740	0.83333	# 017 - H69
16	68	2.80473	14.44740	0.83333	# 017 - H70
17	25	3.39967	27.52628	0.83333	# C18 - C27
17	75	3.02460	10.42770	0.83333	# C18 - H77
17	76	3.02460	10.42770	0.83333	# C18 - H78
18	21	3.17980	38.13718	0.83333	# C19 - 022
18	22	3.39967	27.52628	0.83333	# C19 - C23
18	64	2.93551	10.42770	0.83333	# C19 - H66
18	65	2.93551	10.42770	0.83333	# C19 - H67
19	37	3.19984	34.31337	0.83333	# 020 - C39
19	66	2.73568	12.99884	0.83333	# 020 - H68
19	71	2.82477	12.99884	0.83333	# 020 - H73
19	72	2.82477	12.99884	0.83333	# 020 - H74
20	38	3.39967	24.40552	0.83333	# C21 - C40
20	69	2.93551	9.24548	0.83333	# C21 - H71
20	70	2.93551	9.24548	0.83333	# C21 - H72
20	102	3.02460	9.24548	0.83333	# C21 - H104
20	103	3.02460	9.24548	0.83333	# C21 - H105
21	37	3.17980	38.13718	0.83333	# 022 - C39
21	71	2.80473	14.44740	0.83333	# 022 - H73
21	72	2.80473	14.44740	0.83333	# 022 - H74
22	39	3.39967	27.52628	0.83333	# C23 - C41
22	104	3.02460	10.42770	0.83333	# C23 - H106
22	105	3.02460	10.42770	0.83333	# C23 - H107
23	26	3.39967	27.52628	0.83333	# C25 - C28
23	77	3.02460	10.42770	0.83333	# C25 - H79
23	78	3.02460	10.42770	0.83333	# C25 - H80

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

24	27	3.39967	27.52628	0.83333	# C26 - C29
24	67	3.02460	10.42770	0.83333	# C26 - H69
24	68	3.02460	10.42770	0.83333	# C26 - H70
24	79	3.02460	10.42770	0.83333	# C26 - H81
24	80	3.02460	10.42770	0.83333	# C26 - H82
25	28	3.39967	27.52628	0.83333	# C27 - C30
25	73	3.02460	10.42770	0.83333	# C27 - H75
25	74	3.02460	10.42770	0.83333	# C27 - H76
25	81	3.02460	10.42770	0.83333	# C27 - H83
25	82	3.02460	10.42770	0.83333	# C27 - H84
26	29	3.39967	27.52628	0.83333	# C28 - C31
26	75	3.02460	10.42770	0.83333	# C28 - H77
26	76	3.02460	10.42770	0.83333	# C28 - H78
26	83	3.02460	10.42770	0.83333	# C28 - H85
26	84	3.02460	10.42770	0.83333	# C28 - H86
27	30	3.39967	27.52628	0.83333	# C29 - C32
27	77	3.02460	10.42770	0.83333	# C29 - H79
27	78	3.02460	10.42770	0.83333	# C29 - H80
27	85	3.02460	10.42770	0.83333	# C29 - H87
27	86	3.02460	10.42770	0.83333	# C29 - H88
28	31	3.39967	27.52628	0.83333	# C30 - C33
28	79	3.02460	10.42770	0.83333	# C30 - H81
28	80	3.02460	10.42770	0.83333	# C30 - H82
28	87	3.02460	10.42770	0.83333	# C30 - H89
28	88	3.02460	10.42770	0.83333	# C30 - H90
29	32	3.39967	27.52628	0.83333	# C31 - C34
29	81	3.02460	10.42770	0.83333	# C31 - H83
29	82	3.02460	10.42770	0.83333	# C31 - H84
29	89	3.02460	10.42770	0.83333	# C31 - H91
29	90	3.02460	10.42770	0.83333	# C31 - H92
30	33	3.39967	27.52628	0.83333	# C32 - C35
30	83	3.02460	10.42770	0.83333	# C32 - H85
30	84	3.02460	10.42770	0.83333	# C32 - H86
30	91	3.02460	10.42770	0.83333	# C32 - H93
30	92	3.02460	10.42770	0.83333	# C32 - H94
31	34	3.39967	27.52628	0.83333	# C33 - C36
31	85	3.02460	10.42770	0.83333	# C33 - H87
31	86	3.02460	10.42770	0.83333	# C33 - H88
31	93	3.02460	10.42770	0.83333	# C33 - H95
31	94	3.02460	10.42770	0.83333	# C33 - H96
32	35	3.39967	27.52628	0.83333	# C34 - C37
32	87	3.02460	10.42770	0.83333	# C34 - H89
32	88	3.02460	10.42770	0.83333	# C34 - H90

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

32	95	3.02460	10.42770	0.83333	# C34 - H97
32	96	3.02460	10.42770	0.83333	# C34 - H98
33	36	3.39967	27.52628	0.83333	# C35 - C38
33	89	3.02460	10.42770	0.83333	# C35 - H91
33	90	3.02460	10.42770	0.83333	# C35 - H92
33	97	3.02460	10.42770	0.83333	# C35 - H99
33	98	3.02460	10.42770	0.83333	# C35 - H100
34	91	3.02460	10.42770	0.83333	# C36 - H93
34	92	3.02460	10.42770	0.83333	# C36 - H94
34	99	3.02460	10.42770	0.83333	# C36 - H101
34	100	3.02460	10.42770	0.83333	# C36 - H102
34	101	3.02460	10.42770	0.83333	# C36 - H103
35	93	3.02460	10.42770	0.83333	# C37 - H95
35	94	3.02460	10.42770	0.83333	# C37 - H96
36	95	3.02460	10.42770	0.83333	# C38 - H97
36	96	3.02460	10.42770	0.83333	# C38 - H98
37	40	3.39967	27.52628	0.83333	# C39 - C42
37	106	3.02460	10.42770	0.83333	# C39 - H108
37	107	3.02460	10.42770	0.83333	# C39 - H109
38	41	3.39967	27.52628	0.83333	# C40 - C43
38	71	3.02460	10.42770	0.83333	# C40 - H73
38	72	3.02460	10.42770	0.83333	# C40 - H74
38	108	3.02460	10.42770	0.83333	# C40 - H110
38	109	3.02460	10.42770	0.83333	# C40 - H111
39	42	3.39967	27.52628	0.83333	# C41 - C44
39	102	3.02460	10.42770	0.83333	# C41 - H104
39	103	3.02460	10.42770	0.83333	# C41 - H105
39	110	3.02460	10.42770	0.83333	# C41 - H112
39	111	3.02460	10.42770	0.83333	# C41 - H113
40	43	3.39967	27.52628	0.83333	# C42 - C45
40	104	3.02460	10.42770	0.83333	# C42 - H106
40	105	3.02460	10.42770	0.83333	# C42 - H107
40	112	3.02460	10.42770	0.83333	# C42 - H114
40	113	3.02460	10.42770	0.83333	# C42 - H115
41	44	3.39967	27.52628	0.83333	# C43 - C46
41	106	3.02460	10.42770	0.83333	# C43 - H108
41	107	3.02460	10.42770	0.83333	# C43 - H109
41	114	3.02460	10.42770	0.83333	# C43 - H116
41	115	3.02460	10.42770	0.83333	# C43 - H117
42	45	3.39967	27.52628	0.83333	# C44 - C47
42	108	3.02460	10.42770	0.83333	# C44 - H110
42	109	3.02460	10.42770	0.83333	# C44 - H111
42	116	3.02460	10.42770	0.83333	# C44 - H118

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

42	117	3.02460	10.42770	0.83333	# C44 - H119
43	46	3.39967	27.52628	0.83333	# C45 - C48
43	110	3.02460	10.42770	0.83333	# C45 - H112
43	111	3.02460	10.42770	0.83333	# C45 - H113
43	118	3.02460	10.42770	0.83333	# C45 - H120
43	119	3.02460	10.42770	0.83333	# C45 - H121
44	47	3.39967	27.52628	0.83333	# C46 - C49
44	112	3.02460	10.42770	0.83333	# C46 - H114
44	113	3.02460	10.42770	0.83333	# C46 - H115
44	120	3.02460	10.42770	0.83333	# C46 - H122
44	121	3.02460	10.42770	0.83333	# C46 - H123
45	48	3.39967	27.52628	0.83333	# C47 - C50
45	114	3.02460	10.42770	0.83333	# C47 - H116
45	115	3.02460	10.42770	0.83333	# C47 - H117
45	122	3.02460	10.42770	0.83333	# C47 - H124
45	123	3.02460	10.42770	0.83333	# C47 - H125
46	49	3.39967	27.52628	0.83333	# C48 - C51
46	116	3.02460	10.42770	0.83333	# C48 - H118
46	117	3.02460	10.42770	0.83333	# C48 - H119
46	124	3.02460	10.42770	0.83333	# C48 - H126
46	125	3.02460	10.42770	0.83333	# C48 - H127
47	50	3.39967	27.52628	0.83333	# C49 - C52
47	118	3.02460	10.42770	0.83333	# C49 - H120
47	119	3.02460	10.42770	0.83333	# C49 - H121
47	126	3.02460	10.42770	0.83333	# C49 - H128
47	127	3.02460	10.42770	0.83333	# C49 - H129
48	120	3.02460	10.42770	0.83333	# C50 - H122
48	121	3.02460	10.42770	0.83333	# C50 - H123
48	128	3.02460	10.42770	0.83333	# C50 - H130
48	129	3.02460	10.42770	0.83333	# C50 - H131
48	130	3.02460	10.42770	0.83333	# C50 - H132
49	122	3.02460	10.42770	0.83333	# C51 - H124
49	123	3.02460	10.42770	0.83333	# C51 - H125
50	124	3.02460	10.42770	0.83333	# C52 - H126
50	125	3.02460	10.42770	0.83333	# C52 - H127
60	62	2.21567	3.95030	0.83333	# H62 - H64
60	63	2.21567	3.95030	0.83333	# H62 - H65
61	62	2.21567	3.95030	0.83333	# H63 - H64
61	63	2.21567	3.95030	0.83333	# H63 - H65
64	66	2.47135	3.95030	0.83333	# H66 - H68
65	66	2.47135	3.95030	0.83333	# H67 - H68
66	69	2.47135	3.95030	0.83333	# H68 - H71
66	70	2.47135	3.95030	0.83333	# H68 - H72

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

67	73	2.64953	3.95030	0.83333	# H69 - H75
67	74	2.64953	3.95030	0.83333	# H69 - H76
68	73	2.64953	3.95030	0.83333	# H70 - H75
68	74	2.64953	3.95030	0.83333	# H70 - H76
71	102	2.64953	3.95030	0.83333	# H73 - H104
71	103	2.64953	3.95030	0.83333	# H73 - H105
72	102	2.64953	3.95030	0.83333	# H74 - H104
72	103	2.64953	3.95030	0.83333	# H74 - H105
73	75	2.64953	3.95030	0.83333	# H75 - H77
73	76	2.64953	3.95030	0.83333	# H75 - H78
74	75	2.64953	3.95030	0.83333	# H76 - H77
74	76	2.64953	3.95030	0.83333	# H76 - H78
75	77	2.64953	3.95030	0.83333	# H77 - H79
75	78	2.64953	3.95030	0.83333	# H77 - H80
76	77	2.64953	3.95030	0.83333	# H78 - H79
76	78	2.64953	3.95030	0.83333	# H78 - H80
77	79	2.64953	3.95030	0.83333	# H79 - H81
77	80	2.64953	3.95030	0.83333	# H79 - H82
78	79	2.64953	3.95030	0.83333	# H80 - H81
78	80	2.64953	3.95030	0.83333	# H80 - H82
79	81	2.64953	3.95030	0.83333	# H81 - H83
79	82	2.64953	3.95030	0.83333	# H81 - H84
80	81	2.64953	3.95030	0.83333	# H82 - H83
80	82	2.64953	3.95030	0.83333	# H82 - H84
81	83	2.64953	3.95030	0.83333	# H83 - H85
81	84	2.64953	3.95030	0.83333	# H83 - H86
82	83	2.64953	3.95030	0.83333	# H84 - H85
82	84	2.64953	3.95030	0.83333	# H84 - H86
83	85	2.64953	3.95030	0.83333	# H85 - H87
83	86	2.64953	3.95030	0.83333	# H85 - H88
84	85	2.64953	3.95030	0.83333	# H86 - H87
84	86	2.64953	3.95030	0.83333	# H86 - H88
85	87	2.64953	3.95030	0.83333	# H87 - H89
85	88	2.64953	3.95030	0.83333	# H87 - H90
86	87	2.64953	3.95030	0.83333	# H88 - H89
86	88	2.64953	3.95030	0.83333	# H88 - H90
87	89	2.64953	3.95030	0.83333	# H89 - H91
87	90	2.64953	3.95030	0.83333	# H89 - H92
88	89	2.64953	3.95030	0.83333	# H90 - H91
88	90	2.64953	3.95030	0.83333	# H90 - H92
89	91	2.64953	3.95030	0.83333	# H91 - H93
89	92	2.64953	3.95030	0.83333	# H91 - H94
90	91	2.64953	3.95030	0.83333	# H92 - H93



11 Anhang (Auf beigelegter CD)

90	92	2.64953	3.95030	0.83333	# H92 - H94
91	93	2.64953	3.95030	0.83333	# H93 - H95
91	94	2.64953	3.95030	0.83333	# H93 - H96
92	93	2.64953	3.95030	0.83333	# H94 - H95
92	94	2.64953	3.95030	0.83333	# H94 - H96
93	95	2.64953	3.95030	0.83333	# H95 - H97
93	96	2.64953	3.95030	0.83333	# H95 - H98
94	95	2.64953	3.95030	0.83333	# H96 - H97
94	96	2.64953	3.95030	0.83333	# H96 - H98
95	97	2.64953	3.95030	0.83333	# H97 - H99
95	98	2.64953	3.95030	0.83333	# H97 - H100
96	97	2.64953	3.95030	0.83333	# H98 - H99
96	98	2.64953	3.95030	0.83333	# H98 - H100
97	99	2.64953	3.95030	0.83333	# H99 - H101
97	100	2.64953	3.95030	0.83333	# H99 - H102
97	101	2.64953	3.95030	0.83333	# H99 - H103
98	99	2.64953	3.95030	0.83333	# H100 - H101
98	100	2.64953	3.95030	0.83333	# H100 - H102
98	101	2.64953	3.95030	0.83333	# H100 - H103
102	104	2.64953	3.95030	0.83333	# H104 - H106
102	105	2.64953	3.95030	0.83333	# H104 - H107
103	104	2.64953	3.95030	0.83333	# H105 - H106
103	105	2.64953	3.95030	0.83333	# H105 - H107
104	106	2.64953	3.95030	0.83333	# H106 - H108
104	107	2.64953	3.95030	0.83333	# H106 - H109
105	106	2.64953	3.95030	0.83333	# H107 - H108
105	107	2.64953	3.95030	0.83333	# H107 - H109
106	108	2.64953	3.95030	0.83333	# H108 - H110
106	109	2.64953	3.95030	0.83333	# H108 - H111
107	108	2.64953	3.95030	0.83333	# H109 - H110
107	109	2.64953	3.95030	0.83333	# H109 - H111
108	110	2.64953	3.95030	0.83333	# H110 - H112
108	111	2.64953	3.95030	0.83333	# H110 - H113
109	110	2.64953	3.95030	0.83333	# H111 - H112
109	111	2.64953	3.95030	0.83333	# H111 - H113
110	112	2.64953	3.95030	0.83333	# H112 - H114
110	113	2.64953	3.95030	0.83333	# H112 - H115
111	112	2.64953	3.95030	0.83333	# H113 - H114
111	113	2.64953	3.95030	0.83333	# H113 - H115
112	114	2.64953	3.95030	0.83333	# H114 - H116
112	115	2.64953	3.95030	0.83333	# H114 - H117
113	114	2.64953	3.95030	0.83333	# H115 - H116
113	115	2.64953	3.95030	0.83333	# H115 - H117

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
114 116 2.64953 3.95030 0.83333 # H116 - H118
114 117 2.64953 3.95030 0.83333 # H116 - H119
115 116 2.64953 3.95030 0.83333 # H117 - H118
115 117 2.64953 3.95030 0.83333 # H117 - H119
116 118 2.64953 3.95030 0.83333 # H118 - H120
116 119 2.64953 3.95030 0.83333 # H118 - H121
117 118 2.64953 3.95030 0.83333 # H119 - H120
117 119 2.64953 3.95030 0.83333 # H119 - H121
118 120 2.64953 3.95030 0.83333 # H120 - H122
118 121 2.64953 3.95030 0.83333 # H120 - H123
119 120 2.64953 3.95030 0.83333 # H121 - H122
119 121 2.64953 3.95030 0.83333 # H121 - H123
120 122 2.64953 3.95030 0.83333 # H122 - H124
120 123 2.64953 3.95030 0.83333 # H122 - H125
121 122 2.64953 3.95030 0.83333 # H123 - H124
121 123 2.64953 3.95030 0.83333 # H123 - H125
122 124 2.64953 3.95030 0.83333 # H124 - H126
122 125 2.64953 3.95030 0.83333 # H124 - H127
123 124 2.64953 3.95030 0.83333 # H125 - H126
123 125 2.64953 3.95030 0.83333 # H125 - H127
124 126 2.64953 3.95030 0.83333 # H126 - H128
124 127 2.64953 3.95030 0.83333 # H126 - H129
125 126 2.64953 3.95030 0.83333 # H127 - H128
125 127 2.64953 3.95030 0.83333 # H127 - H129
126 128 2.64953 3.95030 0.83333 # H128 - H130
126 129 2.64953 3.95030 0.83333 # H128 - H131
126 130 2.64953 3.95030 0.83333 # H128 - H132
127 128 2.64953 3.95030 0.83333 # H129 - H130
127 129 2.64953 3.95030 0.83333 # H129 - H131
127 130 2.64953 3.95030 0.83333 # H129 - H132
end{nonbonded}
```

```
end{molecule}
```

```
begin{molecule}
```

```
label h2o
```

```
begin{configuration}
```

```
HW 0.0000 0.0000 0.0000
```

```
OW 1.0000 0.0000 0.0000
```

## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

```
HW 1.3333 0.9428 0.0000
end{configuration}

begin{constraints}
1 2 1.0000
2 3 1.0000
end{constraints}

begin{angle}
1 2 3 383.0 109.47
end{angle}

begin{exclude}
1 2
2 3
1 3
end{exclude}

end{molecule}
#begin{build}
#   ecell      200    200    200
# duplicate    1      1      1
#   frac      dppc   0.5  0.5  0.5
#end{build}
```

### 11.1.1 Anhang Gruppenverteilung

## 11.2 Ergebnisse für die $L_{\beta i}$ Phase bei 1800 bar

In diesem Anhang werden detaillierte Angaben und Beschreibungen zu der Auswertung Gruppenverteilungen der anderen Phasen gemacht.

Zuerst wird die interkalierte Phase  $L_{\beta i}$  bei einem Druck von 1800 bar untersucht.

Als Erstes soll die Verteilung des gesamten DPPC Moleküls betrachtet werden. Bei ihr fällt ein lokales Minimum in der Membranmitte auf. Dieses Minimum setzt sich auch in der Alkylgruppenverteilung fort. Um zu klären, was in der Membranmitte passiert und um festzustellen, ob wirklich eine Interkalation der Membranseiten vorliegt, werden die Verteilungen der letzten beiden Glieder der Alkylgruppe berechnet und in Abbildung 11.2 dargestellt.

Die Verteilungen der endständigen Alkylgruppen (magenta, rot) zeigen jeweils ein Maximum bei  $y = 0.15$  mit einer ausgeprägten Schulter rechts des Maximums.

Die Verteilungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppen (schwarz, grün) zeigen zwei Maxima rechts

## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

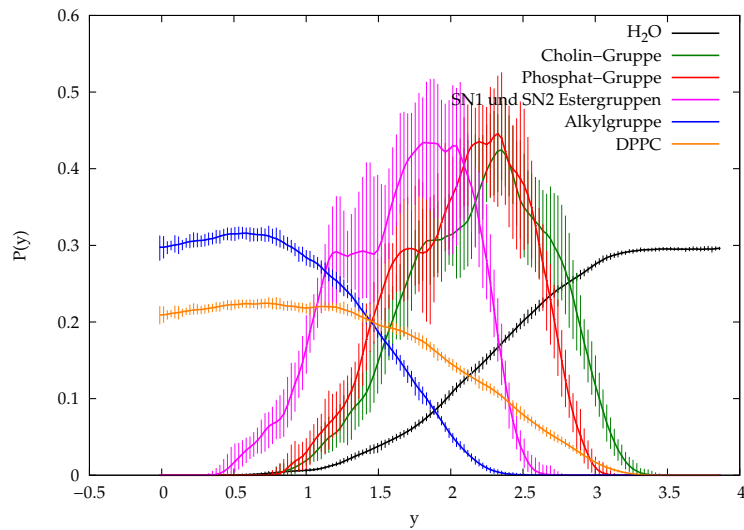


Abbildung 11.1: Gruppenverteilung der  $L_{\beta_i}$  Phase bei 1800 bar

und links der Maxima der  $\text{CH}_3$ -Gruppenverteilungen. Diese Verteilungen zeigen eine Überlappung der  $\text{CH}_3$ -Gruppen nicht aber der  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Die SN1- $\text{CH}_2$ -Gruppenverteilung ist im Gegensatz zur Verteilung der SN2- $\text{CH}_2$ -Gruppe um etwa eine Bindungslänge in positiver  $y$ -Richtung verschoben. Es ist zu vermuten, dass diese Verschiebung durch die Konformation im Bereich der Estergruppe zustande kommt.

Darum werden als nächstes die Verteilungen in diesem Bereich genauer betrachtet.

Die Verteilungen der Estergruppen und der angrenzenden Alkylgruppen in Abbildung 11.2 zeigen auf beiden Seiten der Membran ein voneinander abweichendes Verhalten. Auf der linken Seite finden sich für beide Estergruppenverteilungen jeweils zwei Peaks und für die der Alkylgruppen jeweils zwei Doppelpeaks. Die jeweils negativsten Maxima der Estergruppen sind für beide Ketten deckungsgleich, alle anderen sind um etwa eine halbe Bindungslänge versetzt.

Auf der rechten Seite hat die SN1-Estergruppenverteilung ein Maximum, die der SN2-Estergruppe zwei. Genauso verhält es sich für die Verteilungen der Alkylgruppen. Die beiden zusätzlichen Maxima auf der rechten Seite sind deckungsgleich, die Hauptmaxima der Ketten liegen jeweils übereinander. Dies bedeutet, dass die Verschiebung der endständigen Alkylgruppen auf die unterschiedliche Konformation der Alkylketten und nicht auf die der Estergruppen zurückzuführen ist. Die beiden nicht deckungsgleichen Maxima auf der rechten Seite sind etwa drei Bindungslängen von dem jeweiligen absoluten Maximum entfernt. Dies liegt daran, dass einige Moleküle unterschiedliche Abstände zur Membranmitte haben.

## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

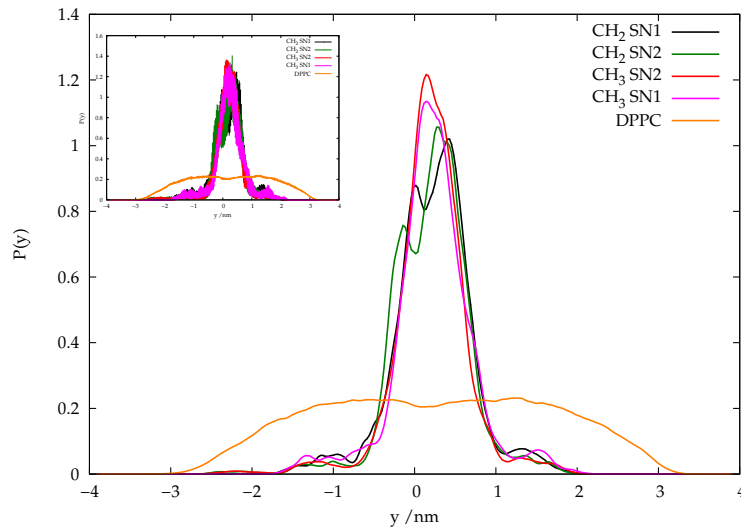


Abbildung 11.2: Gruppenverteilung für die endständigen Alkylgruppen der  $L_{\beta_i}$  Phase

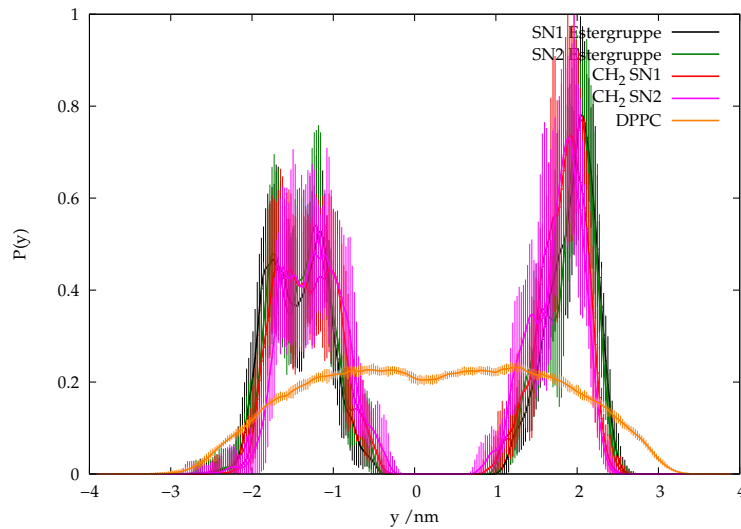


Abbildung 11.3: Gruppenverteilung der Estergruppen für die  $L_{\beta_i}$  Phase

Als Letztes werden die Breite der Verteilungen und die Lage der Schwerpunkte bestimmt. Alle Kopfgruppenverteilungen haben eine symmetrisch verteilte Lage der Kopfgruppen und eine hohe Breite der Funktionen. Die Breite der Funktionen nimmt von der Cholin-, über die Phosphat-, bis hin zur Glycerin-Gruppe ab. Die geringer werden Breite und die relative Lage der Kopfgruppen zueinander zeigt, dass die Cholin-Gruppe deutlich beweglicher ist als die Glycerin-Gruppe. Dies liegt an der weniger starren Bindung zwischen Phosphat- und Cholin-Gruppe als an der zwischen Phosphat- und Ester-Gruppe.

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

Gruppe	$\mu/\text{nm}$	$\sigma/\text{nm}$
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> im Bereich $y < 0$	-2,25	0,44
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> im Bereich $y > 0$	2,25	0,38
PO <sub>4</sub> im Bereich $y < 0$	-2,11	0,42
PO <sub>4</sub> im Bereich $y > 0$	2,11	0,32
Glycerin im Bereich $y < 0$	-1,80	0,35
Glycerin im Bereich $y > 0$	1,78	0,23

Tabelle 11.1: Schwerpunkte  $\mu$  und Breite  $\sigma$  der angepassten Gaußfunktion

### 11.2.1 Ergebnisse für die $L_{\beta_i}$ Phase bei 3000 bar

Als nächstes wird die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar untersucht.

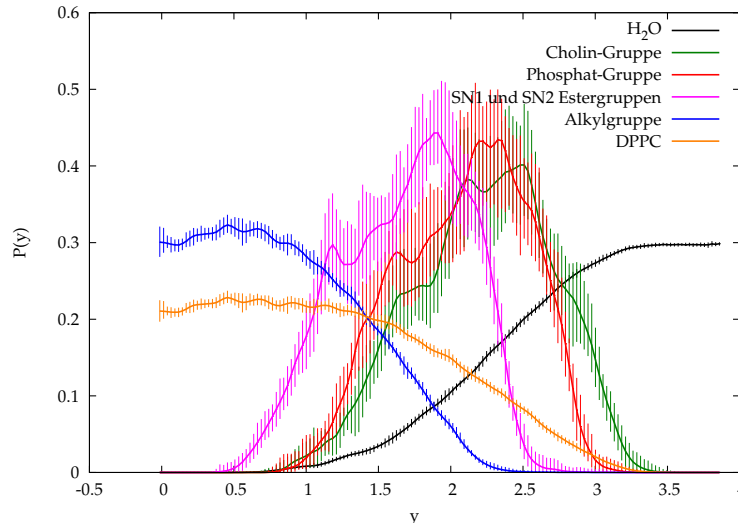


Abbildung 11.4: Gruppenverteilung für die  $L_{\beta_i}$  Phase bei 3000 bar

Betrachtet man die Verteilung des gesamten DPPC Moleküls, ist ein lokales Minimum bei  $y \approx 0\text{nm}$  zu erkennen, welches sich ebenfalls in der Alkylgruppenverteilung wiederfindet. Um herauszufinden, ob eine Interkalation der gegenüberliegenden Alkylketten vorliegt, werden die Verteilungen der endständigen  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen der Alkylkette berechnet und in Abbildung 11.5 dargestellt. Durch die hohe Beweglichkeit der endständigen Gruppen sind die Fluktuationen der Gruppenpositionen sehr groß und damit auch die Fehlerbalken, wie im kleinen Diagramm der Abbildung 11.5 dargestellt. Wie zuvor werden sie aus Gründen der Übersichtlichkeit deswegen in der groß dargestellten Grafik weggelassen.

Beide Verteilungen der  $\text{CH}_3$ -Gruppen weisen ein Maximum bei  $y = 0,21\text{nm}$  auf. Die Verteilung der SN1- $\text{CH}_3$ -Gruppe hat zwei Schultern, eine links des Maximums bei  $y = -0,05\text{nm}$  und eine bei  $y = 0,63\text{nm}$ . Die Lage und die Wahrscheinlichkeitsdichte der Schultern sind nicht symmetrisch. Die Verteilung der SN2- $\text{CH}_3$ -Gruppe hat nur eine kleine Schulter bei  $y = 0,40\text{nm}$ .

Die SN1- $\text{CH}_2$ -Gruppenverteilung besitzt drei Maxima bei  $y = -0,10\text{nm}$ ,  $y = 0,08\text{nm}$  und bei  $y = 0,34\text{nm}$ . Letzteres ist das absolute Maximum. Die Verteilung der SN2- $\text{CH}_2$ -Gruppe hat zwei nicht symmetrische Maxima bei  $y = -0,18\text{nm}$  und bei  $y = 0,37\text{nm}$ , wobei das Maximum im positiven  $y$ - Bereich das absolute Maximum des Graphen ist.

Es ist zu vermuten, dass sich die linke Schulter der SN1- $\text{CH}_3$ -Gruppenverteilung (magenta) sowie die Schulter bei der SN2- $\text{CH}_3$ -Gruppenverteilung (rot) durch eine gestaffelte Anordnung, wie in Abbildung 5.9 dargestellt, ausbilden. Eine gestaffelte Anordnung ist ebenso eine mögliche Erklärung für die Ausbildung der

## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

Doppelpeaks bei den Verteilungen der CH<sub>2</sub>-Gruppen. Eine andere mögliche Erklärung für die Ausbildung von Doppelpeaks bei den CH<sub>2</sub>-Gruppen ist eine tiefer gehende Überlappung der gegenüberliegenden Membranseiten. Eine weniger starke Überlappung ist nicht wahrscheinlich, da das relative Minimum zwischen den Maxima nicht besonders tief ist.

Eine genaue Erklärung für die Kurvenverläufe kann nur eine genauere Strukturaufklärung in den folgenden Kapiteln 7.8 bringen.

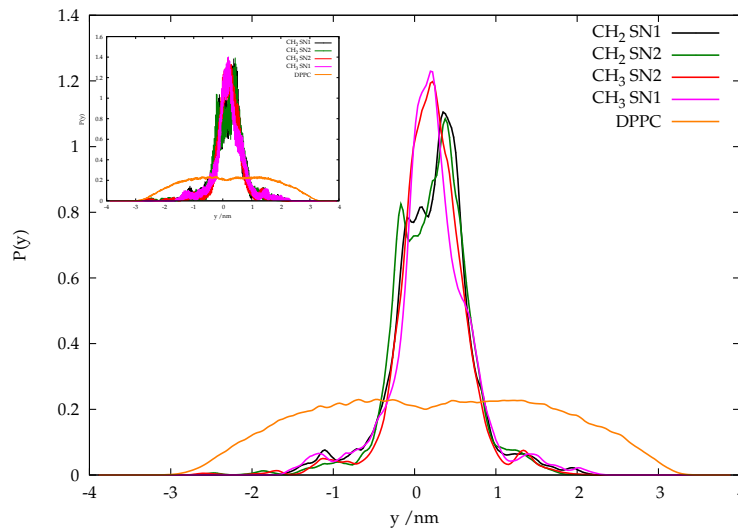


Abbildung 11.5: Gruppenverteilung für die endständigen Alkylgruppen der L <sub>$\beta$ i</sub> Phase

Als Nächstes sollen die Positionen der Estergruppen genauer untersucht werden, um Aufschluss über die Konformation des einzelnen Moleküls und weitere Hinweise auf eine gestaffelte Anordnung zu geben. In Abbildung 11.6 erkennt man wieder eine starke Asymmetrie der beiden Membranseiten. Auf der linken Membranseite finden sich jeweils vier Peaks bei beiden Verteilungen der Alkylgruppen und jeweils drei bei denen der Estergruppen. Auf der rechten Membranseite haben alle Verteilungen jeweils zwei Peaks.

Auffällig hierbei ist die relative Lage der Maxima auf der rechten Membranseite. Die absoluten Maxima der SN1- und SN2-Alkylgruppenverteilung sowie die Maxima der Estergruppenverteilung liegen jeweils an der selben Position entlang der Membrannormalen. Dies entspricht der vorgeschlagenen Konformation in Abbildung 5.9.

Die relativen Maxima der jeweiligen Verteilung auf der rechten Membranseite liegen allerdings nicht übereinander. Hierbei liegen die beiden Maxima der SN2-Kettenverteilung näher in der Membranmitte als die der SN1-Kettenverteilungen. Dies deutet entweder auf das Auftreten einer zweiten Konformation hin, in der das C-Atom der SN1-Estergruppe etwa auf Höhe des mit der Phosphatgruppe



## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

verbrückenden C-Atoms ist, oder aber auf eine gestaffelte Anordnung der Moleküle.

Auf der linken Membranseite sind die jeweiligen Maxima der Alkylgruppenverteilungen beziehungsweise der Estergruppen deckungsgleich. Alle weiteren jeweiligen Maxima sind um etwa eine Bindungslänge verschoben. Diese kleineren Maxima besitzen genau wie die deckungsgleichen auf der anderen Membranseite in einen positiveren  $y$ -Wert. Beide Membranseiten zeigen trotz der Asymmetrie denselben Trend.

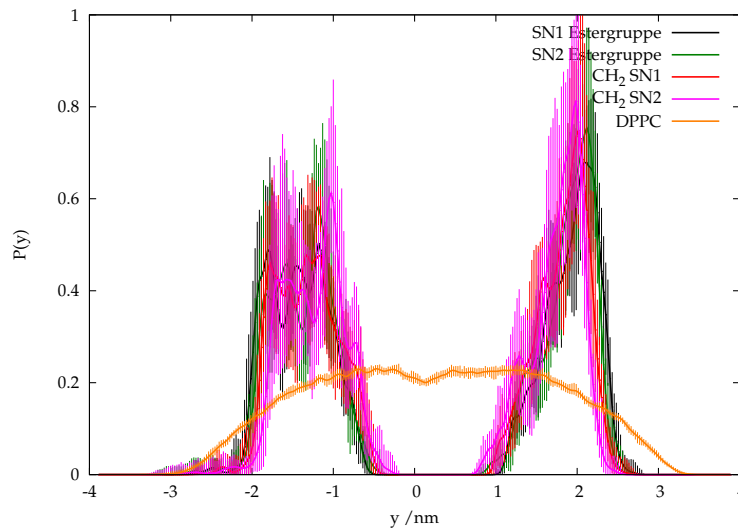


Abbildung 11.6: Gruppenverteilung der Estergruppen für die  $L_{\beta_i}$  Phase

Die bereits angesprochene Asymmetrie der beiden Membranseiten soll jetzt genauer betrachtet werden. Es wird versucht, eine Gaußverteilung wie oben beschrieben anzupassen. Selbstverständlich kann die Anpassung auf der linken Membranseite, wo sich viele Maxima befinden, nur einen groben Schätzwert für die Schwerpunkte geben.

Auch hier ist wieder zu erkennen, dass die Breite der Gaußverteilungen nach außen hin zunimmt. Diese Unschärfe entsteht aus der hohen Beweglichkeit der Cholingruppe. Estergruppe und Phosphatgruppe hingegen weisen schmalere Peaks auf, die auf eine geringere Beweglichkeit schließen lassen.

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

Gruppe	$\mu/\text{nm}$	$\sigma/\text{nm}$
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ im Bereich $y < 0$	-2,28	0,44
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ im Bereich $y > 0$	2,28	0,39
$\text{PO}_4$ im Bereich $y < 0$	-2,13	0,42
$\text{PO}_4$ im Bereich $y > 0$	2,16	0,35
Glycerin im Bereich $y < 0$	-1,83	0,35
Glycerin im Bereich $y > 0$	1,75	0,26

Tabelle 11.2: Schwerpunkte  $\mu$  und Breite  $\sigma$  der angepassten Gaußfunktion

### 11.2.2 Ergebnisse für die Gel IV Phase bei 5000 bar

In diesem Kapitel werden die Gruppenverteilungen bei einem Druck von 5000 bar untersucht.

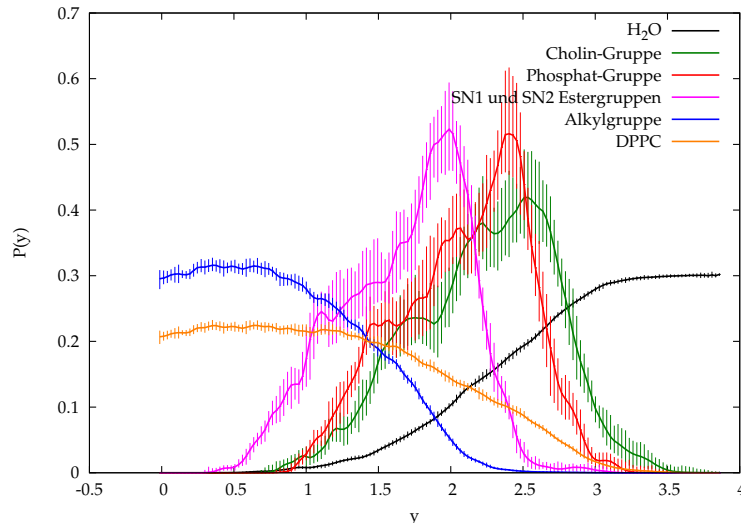


Abbildung 11.7: Gruppenverteilung für die Gel III Phase

Zuerst soll die Verteilung des gesamten DPPC Moleküls, in Abbildung 11.7 dargestellt, untersucht werden. Die Verteilung hat ein lokales Minimum bei  $y \approx 0$  und weist eine leichte Asymmetrie auf. Dieses lokale Minimum soll nun genauer untersucht werden. Dazu wird die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der Fettsäuren beider Glieder der Alkylkette berechnet und in Abbildung 11.8 aufgetragen. Man erkennt für die Verteilungen der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen jeweils zwei Maxima. Das absolute Maximum der SN1- $\text{CH}_3$ -Verteilung ist bei  $y = 0.26$  und das relative Maximum bei  $y = 0.11$ . Die Verteilung der SN2- $\text{CH}_3$ -Verteilung besitzt bei  $y = 0.11$  das absolute Maximum und ein relatives Maximum bei  $y = 0.39$ . Das Auftreten zweier Maxima kann mehrere Ursachen haben. Es bedeutet entweder eine tiefgehende Überlappung, gar keine Interkalation oder eine gestaffelte Anordnung. Genauerem Aufschluss darüber gibt die Verteilung der zweiten Alkylgruppe. Die Verteilung der SN1- $\text{CH}_2$ -Gruppe hat ein kleines Maximum, einen Doppelpeak und eine Schulter. Die Verteilung der SN2-Kette weist sogar sechs Peaks auf. Eine derartige Verteilung spricht für eine Kombination aus gestaffelter Anordnung und starker Interkalation. Die weiteren Untersuchungen werden neue Hinweise auf eine gestaffelte Anordnung liefern.

Betrachtet man die Verteilungen in Abbildung 11.9, fallen zuerst die vielen relativen Maxima auf. Für SN1-Estergruppenverteilung (schwarz) findet man auf der linken Membranseite drei Maxima und auf der rechten Seite vier. Die SN2-Estergruppenverteilung (grün) weist fünf Peaks rechts und vier links auf. Dieser

## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

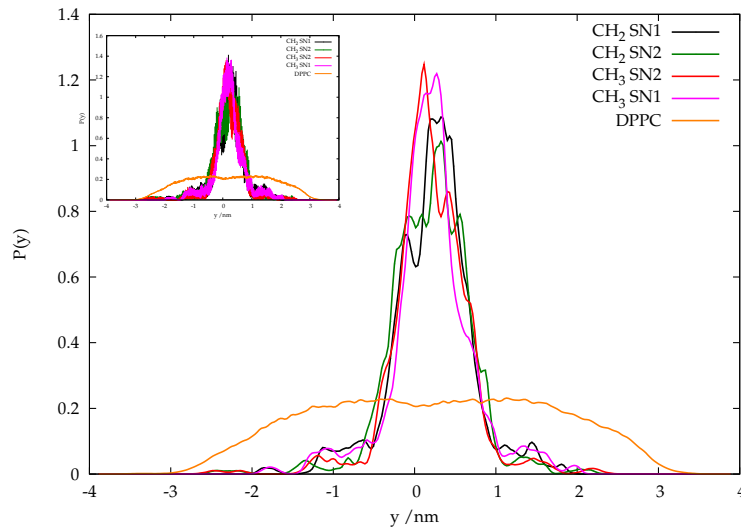


Abbildung 11.8: Gruppenverteilung für die endständigen Alkylgruppen der Gel III Phase

Trend ist auch bei den Verteilungen der sich an die Estergruppen anschließenden  $\text{CH}_2$ -Gruppen zu erkennen. Die Verteilung der SN1- $\text{CH}_2$ -Gruppe (rot) hat sechs Maxima rechts und vier links, die der SN2- $\text{CH}_2$ -Gruppe fünf auf der rechten Seite und sechs auf der linken.

Die meisten Maxima aller Verteilungen befinden sich innerhalb der durch die Fehlerbalken dargestellten Fluktuationen. Da vor allem die Bindung zwischen Estergruppe und Phosphatgruppe recht starr ist und somit die Beweglichkeit sehr gering, lassen die vielen Maxima eine gestaffelte Anordnung der Membranzmoleküle vermuten.

Die jeweiligen Maxima der SN1- und SN2-Ketten sind auf der linken Seite etwa eine Bindungslänge voneinander entfernt, ebenso wie die relativen Maxima auf der rechten Seite. Die absoluten Maxima auf der rechten Seite sind hingegen etwa deckungsgleich.

Dies spricht für eine Konformation der Moleküle wie in Abbildung 5.9 dargestellt. Die sich überschneidenden Hauptmaxima auf der rechten Membranseite sprechen für die Anwesenheit einer zweiten Konformation.

Auch die Kopfgruppenverteilungen in Abbildung 11.7 zeigen mehr als ein Maximum. Auch dies spricht wieder für einen gestaffelten Aufbau der Membran. Des Weiteren ist ein größerer Abstand zwischen den jeweiligen Maxima der Verteilungen von der Estergruppe und der Phosphatgruppe zu beobachten als zwischen Phosphatgruppe und Cholingruppe. Letzterer ist durchaus geringer als bei Betrachtung der Bindungslängen erwartet, was durch eine Abwinklung der Cholingruppe zur Membrannormalen zu erklären ist. Dies wird in dem späteren Kapitel 7.8 untersucht.

## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

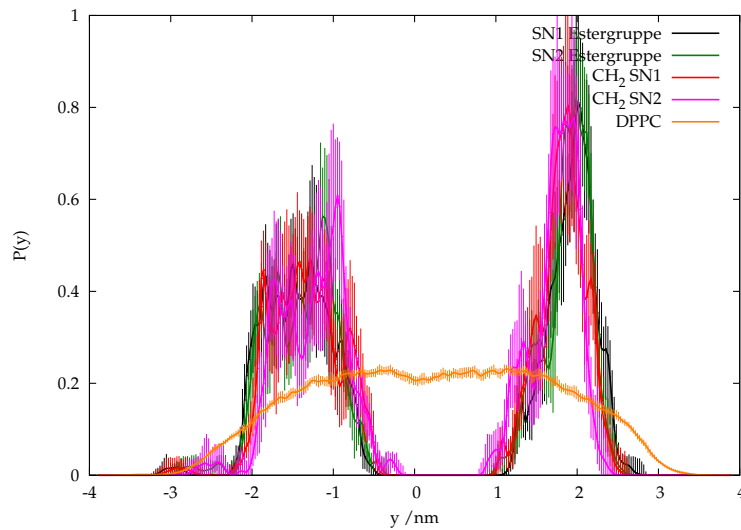


Abbildung 11.9: Gruppenverteilung der Estergruppen für die Gel III Phase

Als Letztes sollen die Asymmetrie und das Gesamterscheinungsbild der Membran betrachtet werden. In nachfolgender Tabelle sind die Schwerpunkte und die Breiten der angepassten Gaußfunktionen angegeben. Auch hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Gaußfunktionen nur schwer an eine breite Verteilung mit vielen Maxima anzupassen ist. So können der Schwerpunkt und die Breite nur ein Richtwert sein. Des weiteren zeigt sich, dass die Breite der Verteilungen von der Cholingruppe über die Phosphatgruppe bis hin zu den Estergruppen abnimmt. Die Abnahme der Breite lässt sich dadurch erklären, dass die Bindung zwischen Cholin und Phosphatgruppe flexibel ist und die Cholingruppe als endständige Gruppe eine hohe Beweglichkeit hat, wohingegen die Bindung zwischen Phosphat und Estergruppe starr ist und somit auch die Beweglichkeit eingeschränkt ist.

Gruppe	$\mu/\text{nm}$	$\sigma/\text{nm}$
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ im Bereich $y < 0$	-2,27	0,47
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ im Bereich $y > 0$	2,27	0,34
$\text{PO}_4$ im Bereich $y < 0$	-2,12	0,45
$\text{PO}_4$ im Bereich $y > 0$	2,11	0,30
Glycerin im Bereich $y < 0$	-1,82	0,37
Glycerin im Bereich $y > 0$	1,78	0,22

Tabelle 11.3: Schwerpunkte  $\mu$  und Breite  $\sigma$  der angepassten Gaußfunktion

### 11.2.3 Ergebnisse für die Gel IV Phase bei 10000 bar

In diesem Kapitel werden die Gruppenverteilungen der Gel IV Phase untersucht.

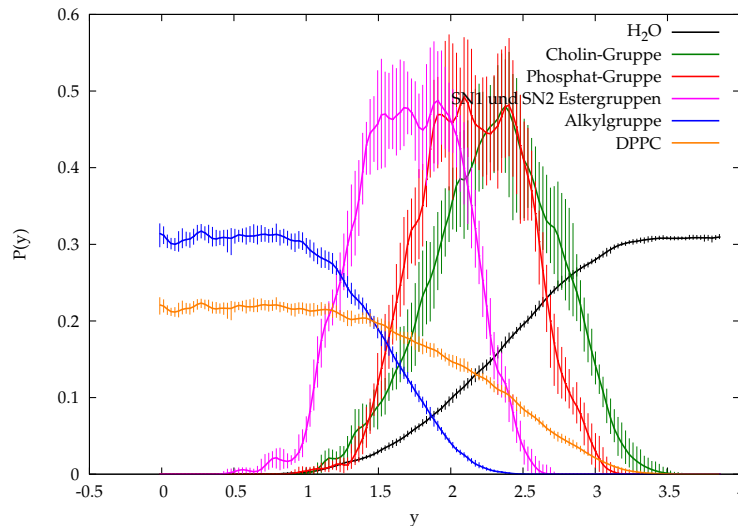


Abbildung 11.10: Gruppenverteilung der Gel IV Phase

In Abbildung 11.10 sind die Verteilungen für die verschiedenen funktionellen Gruppen zu sehen. Bei der Betrachtung der Verteilung für das gesamte DPPC Molekül, ist eine gleichmäßige breite Verteilung ohne lokale Extrempunkte zu erkennen. Dieses Verhalten zeigt auch die Verteilung der Alkylkette.

Um herauszufinden, ob eine Überlappung der beiden Membranseiten stattfindet, wird die Gruppenverteilung der letzten beiden Alkylgruppenglieder berechnet.

In Abbildung 11.11 ist bei der  $\text{CH}_3$ -Gruppenverteilung der SN1-Kette ein etwas breiterer Bereich zu sehen, indem sich drei etwa gleich hohe Maxima befinden. Bei der SN2-Kette sind zwei Maxima mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeitsdichte. Die Verteilung für das nächste Glied der SN1-Alkylkette zeigt einen einzigen Peak, die Verteilung für die SN2-Kette hingegen drei Maxima.

Daraus kann man schließen, dass bei der SN1-Kette eine Überlappung bis zur  $\text{CH}_2$ -Alkylgruppe stattfindet. Die SN2-Kette hingegen überlagert sich nur bis zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe. Um dieses Verhalten der Ketten zu erklären wird nun die Verteilung in y-Richtung im Bereich der Estergruppe überprüft.

Diese Verteilungen sind in Abbildung 11.12 dargestellt. Die SN1-Estergruppenverteilung hat auf der linken Membranseite ein Maximum, auf der rechten Seite befinden sich neben dem Maximum noch zwei Schultern in der Verteilung. Die SN2-Estergruppenverteilung weist auf der linken Seite drei Maxima und auf der rechten ein Maximum auf. Das erste Glied der SN1-Alkylgruppenverteilung zeigt zwei Peaks auf der linken und drei auf der rechten Seite. Die SN2-Alkylgruppenverteilung zeigt auf beiden Seiten zwei Maxima. Die Maxima der Estergruppenverteilungen liegen nahezu übereinander. Das bedeutet, dass beide Estergruppen parallel

## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

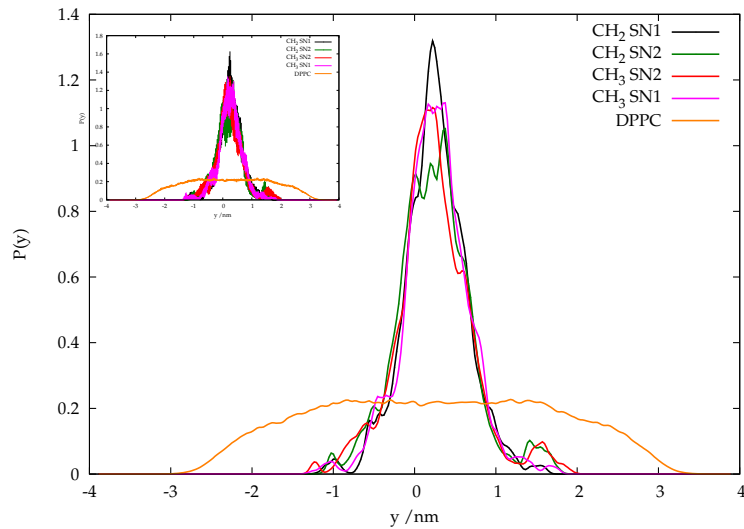


Abbildung 11.11: Gruppenverteilung für die endständigen Alkylgruppen der Gel IV Phase

angeordnet sind. Da die SN1-Alkylgruppenverteilung im Gegensatz zu der der SN1-Estergruppe mehr Maxima hat, ist eine Beweglichkeit der Alkylkette und damit auch das Auftreten mehrerer Konformationen im Bereich der Alkylketten zu vermuten. In einem folgenden Kapitel 7.15 wird das Auftreten unterschiedlicher Konformationen innerhalb der Alkylketten genauer untersucht. Auch die SN2-Kette hat mehr Maxima bei der Alkylgruppenverteilung als bei der Estergruppenverteilung. Für eine gestaffelte Anordnung der Moleküle liegen keine Anzeichen vor.

Bei der Untersuchung der Kopfgruppen der Verteilung, zeigen sowohl die Verteilung der Phosphatgruppe als auch die der Estergruppe jeweils stark ausgeprägte Maxima. Die Cholingruppe hat ein Maximum Plateau, was für die hohe Beweglichkeit der Cholingruppe spricht.

Zuletzt sollen die Breite und die Position der Schwerpunkte der Verteilungen untersucht werden. Die Anpassung der Gaußfunktionen ist hier recht unproblematisch, da die Maxima stark ausgeprägt sind. In nachfolgender Tabelle sind die Werte für die Kopfgruppenverteilungen angegeben. Die Positionen der Schwerpunkte sind symmetrisch. Die Breite der Verteilungen ist gering, wobei die der Glyceringruppe am schmalsten und die der Cholingruppe am breitesten ist. Auch dies spricht für eine höhere Beweglichkeit der Cholingruppe und einer weniger starren Bindung zwischen Cholin und Phosphatgruppe als zwischen Phosphat- und Glyceringruppe.

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

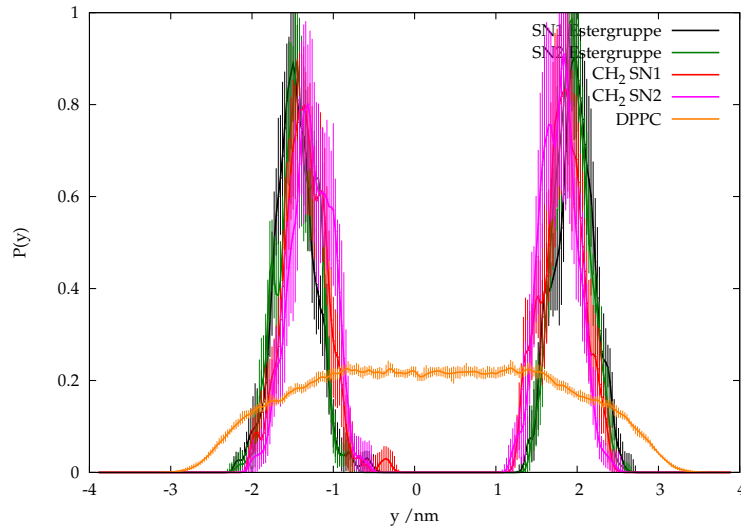


Abbildung 11.12: Gruppenverteilung der Estergruppen für die Gel IV Phase

Gruppe	$\mu/\text{nm}$	$\sigma/\text{nm}$
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ im Bereich $y < 0$	-2,34	0,34
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ im Bereich $y > 0$	2,34	0,26
$\text{PO}_4$ im Bereich $y < 0$	-2,17	0,26
$\text{PO}_4$ im Bereich $y > 0$	2,16	0,25
Glycerin im Bereich $y < 0$	-1,85	0,20
Glycerin im Bereich $y > 0$	1,82	0,18

Tabelle 11.4: Schwerpunkte  $\mu$  und Breite  $\sigma$  der angepassten Gaußfunktion



### 11.2.4 Ergebnisse für die Gel V Phase bei 15000 bar

In diesem Abschnitt werden die Gruppenverteilungen der Gel V Phase untersucht.

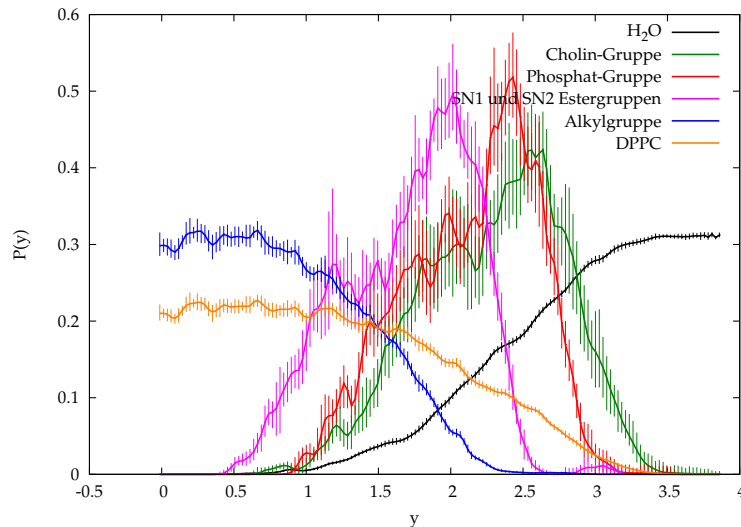


Abbildung 11.13: Gruppenverteilung der Gel V Phase

Die Verteilung des gesamten DPPC Moleküls ist gleichmäßig ohne Extrempunkte. Auch bei der Alkylkettenverteilung lassen sich keine lokalen Extrempunkte erkennen.

Als Erstes soll nun die Membranmitte untersucht werden. Dazu wird die Verteilung der letzten beiden Glieder der Alkylketten berechnet und in Abbildung 11.14 dargestellt.

Beide Verteilungen der endständigen Gruppen zeigen drei Maxima im signifikanten Bereich. Besonders die Verteilung der SN1-CH<sub>3</sub>-Gruppe hat ein absolutes Maximum mit hoher Wahrscheinlichkeitsdichte. Die sich anschließenden CH<sub>2</sub>-Gruppenverteilungen unterscheiden sich stärker voneinander. Die SN1-CH<sub>2</sub>-Gruppenverteilung hat zwei stark ausgeprägte Maxima und ein schwach ausgeprägtes, wohingegen die der SN2-Gruppe fünf Maxima hat, deren Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten nicht zu unterschiedlich sind.

Besonders die Hauptmaxima der Verteilungen der SN1-Gruppen zeigen eine Überlagerung der CH<sub>3</sub>-Gruppen, nicht aber der CH<sub>2</sub>-Gruppen. Die CH<sub>2</sub>-Gruppenverteilungen zeigen ein diffuses Bild, was vermutlich auf viele unterschiedliche Konformationen der Alkylgruppen zurückzuführen ist. Diese Konformationsvielfalt wird in Kapitel 7.15 näher untersucht. Zu erkennen ist lediglich, dass sich die SN2-Gruppen stärker überlagern als die SN1-Gruppen.

Die Verteilungen für die Estergruppen und die angrenzenden Alkylgruppen zeigen viele Maxima. Die SN1-Estergruppenverteilung hat auf der linken Mem-

## 11 Anhang (Auf beigelegter CD)

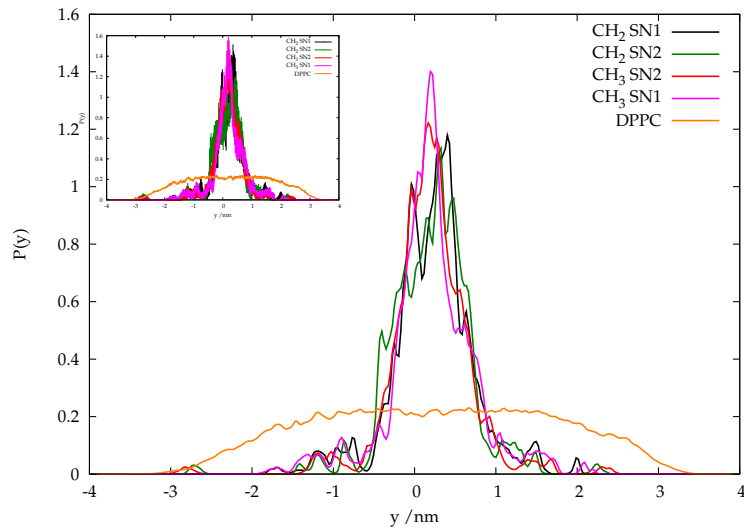


Abbildung 11.14: Gruppenverteilung für die endständigen Alkylgruppen der Gel V Phase

branseite fünf und auf der rechten sechs Maxima, die SN2-Estergruppenverteilung sogar acht auf der linken und sieben auf der rechten Membranseite. Die an die Estergruppe angrenzende SN1-Alkylgruppenverteilung hat sieben Peaks auf der linken und fünf auf der rechten Seite, die SN1-CH<sub>2</sub>-Gruppenverteilung hat rechts sechs und links fünf Peaks.

Die meisten Peaks liegen innerhalb der Fehlerbalken. Dies zeigt eine starke Fluktuation der Positionen der einzelnen Gruppen. Die Beweglichkeit und die wechselnden Konformationen werden in dem späteren Kapitel 7.8 genauer untersucht.

Als letztes wird die Asymmetrie der Gruppen untersucht, indem die Lage der Schwerpunkte und die Breite der Verteilungen untersucht werden. Bei derartig breiten Verteilungen mit vielen Maxima ist eine Anpassung von Gaußfunktionen schwierig und kann nur einen Schätzwert für die Schwerpunkte und die Breite der Membran liefern.

Doch auch, wenn man diese Werte nur als Richtwerte betrachtet, wird deutlich, dass die Membran sehr asymmetrisch ist, was die Breite der Peaks betrifft. Besonders bei der Phosphat- und der Glyceringruppe fallen die sehr unterschiedlichen Breiten  $\sigma$  auf beiden Seiten der Membran auf.

11 Anhang (Auf beigelegter CD)

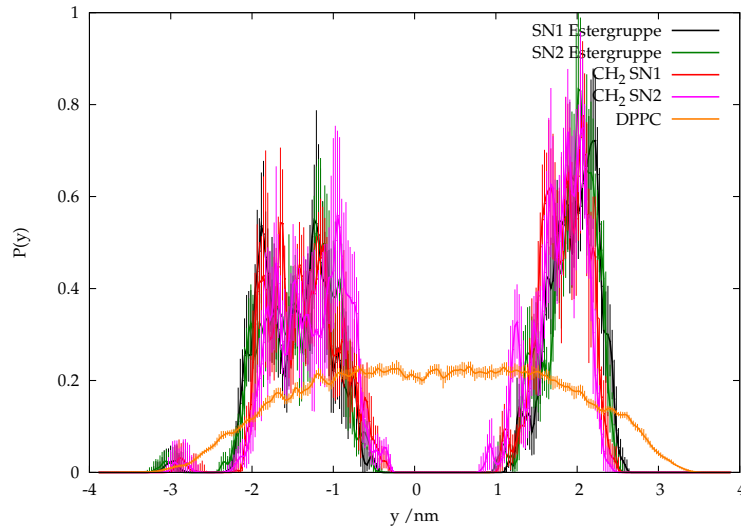


Abbildung 11.15: Gruppenverteilung der Estergruppen für die Gel V Phase

Gruppe	$\mu/\text{nm}$	$\sigma/\text{nm}$
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ im Bereich $y < 0$	-2,34	0,48
$\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2$ im Bereich $y > 0$	2,34	0,37
$\text{PO}_4$ im Bereich $y < 0$	-2,16	0,47
$\text{PO}_4$ im Bereich $y > 0$	2,18	0,30
Glycerin im Bereich $y < 0$	-1,85	0,41
Glycerin im Bereich $y > 0$	1,78	0,23

Tabelle 11.5: Schwerpunkte  $\mu$  und Breite  $\sigma$  der angepassten Gaußfunktion