

PHYSIKOCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG
ASYMMETRISCHER UND SYMMETRISCHER BOLALIPIDE IN
WÄSSRIGER DISPERSION

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Dipl. - Chem. Thomas Reihls
geb. am: 03. 07. 1970 in: Lutherstadt Wittenberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. A. Blume
2. Prof. Dr. G. Pelzl
3. Dr. G. Brezesinski

Halle (Saale), den 22. Februar 2002

urn:nbn:de:gbv:3-000003895

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000003895>]

Eines Tages sagte ein Mann aus dem Volk zu Zen-Meister Ikkyû: „Meister, wollt Ihr mir bitte einige Grundregeln der höchsten Weisheit aufschreiben?“

Ikkyû griff sofort zu Pinsel und Papier und schrieb: „Aufmerksamkeit“. „Ist das alles?“ fragte der Mann. „Wollt Ihr nicht noch etwas hinzufügen?“ Ikkyû schrieb darauf hin zweimal hintereinander: „Aufmerksamkeit. Aufmerksamkeit.“ „Nun“, meinte der Mann ziemlich gereizt, „ich sehe wirklich nicht viel Tiefes oder Geistreiches in dem, was Ihr gerade geschrieben habt.“ Darauf hin schrieb Ikkyû das gleiche Wort dreimal hintereinander: „Aufmerksamkeit. Aufmerksamkeit. Aufmerksamkeit.“ Halb verärgert beehrte der Mann zu wissen: „Was bedeutet dieses Wort ‚Aufmerksamkeit‘ überhaupt?“ Und Ikkyû antwortete sanft: „Aufmerksamkeit bedeutet Aufmerksamkeit.“

Anekdote über den japanischen Zen-Meister Ikkyû Sôjun (1394 - 1481)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Oktober 1996 bis Juli 1999 am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Rahmen des Teilprojektes B4 des Sonderforschungsbereiches 197 „Bio- und Modellmembranen“ angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. P. Nuhn für die Überlassung des interessanten und anspruchsvollen Themas.

Mein Dank gilt Herrn Dr. G. Förster und Herrn Dr. W. Hübner für ihre Unterstützung bei den röntgenographischen und IR-spektroskopischen Messungen sowie für ihre zahlreichen und intensiven Diskussionen im Rahmen ihrer fachlichen Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. B. Dobner und seinen Mitarbeitern, Herrn Dr. U. F. Heiser, Frau Dipl.-Chem. F. Ziethe sowie Frau B. Elsner, danke ich für die Bereitstellung der Substanzen.

Für die Zusammenarbeit bei den kalorimetrischen Untersuchungen möchte ich mich bei Herrn Dr. W. Rettig und Frau M. Mandt bedanken. Die Raman-spektroskopischen Messungen erfolgten in freundlicher Zusammenarbeit mit Frau Rudolf und Herrn Prof. Dr. S. Wartewig.

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden dankenswerterweise von Herrn Prof. Dr. H. W. Meyer und Herrn Dr. W. Richter vom Institut für Ultrastrukturforschung der Friedrich-Schiller-Universität Jena angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Methoden und Materialien	3
2.1	Kalorimetrie	3
2.2	Röntgenbeugung	5
2.3	Infrarotspektroskopie	6
2.4	Gefrierbruchelektronenmikroskopie	7
2.5	Untersuchte Substanzen	8
3	Theorie und Literaturübersicht	10
3.1	Röntgenographische Untersuchungen an Lipiden	10
3.2	Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Lipiden	14
4	Ergebnisse und Diskussion	18
4.1	Bolalipide mit Phosphocholin als erste und Glycerol als zweite Kopfgruppe	18
4.1.1	Kalorimetrischen Untersuchungen	18
4.1.2	Die PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion	22
4.1.3	Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Phasenpolymorphie — Die PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion	37
4.1.4	Der Einfluß der Kettenlänge auf die Phasenpolymorphie — Die PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion	42
4.2	Bolalipide mit der Hydroxylfunktion als 2. Kopfgruppe	49
4.3	Bolalipide mit Arabitol als 2. Kopfgruppe	52
4.4	Bolalipide mit Phosphocholin als 2. Kopfgruppe	60
4.4.1	Charakterisierung der Phasenpolymorphie bei unverzweigter Kette	60
4.4.2	Charakterisierung der Phasenpolymorphie bei <i>bis</i> -methylverzweigter Kette	66
4.5	Das <i>bis</i> -glycerolhaltiges Diether-Lipid mit einer durchspannenden Kette	74
5	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	78
6	ANHANG	A
6.1	PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser	A
6.2	PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser	G
6.3	PC-C32-Gro, 50 Gew.-% Wasser	J
6.4	PC-C22-OH, 50 Gew.-% Wasser	L

6.5	PC-C32-PC, 60 Gew.-% Wasser	M
6.6	PC-C32(DiM)-PC, 30 Gew.-% Wasser	P
6.7	PC-C32(DiM)-PC, 80 Gew.-% Wasser	Q
7	Eidesstattliche Erklärung	a

Abbildungsverzeichnis

2.1	Bestimmung der Umwandlungstemperaturen aus DSC-Kurven	4
3.1	Indizierung der Kettenpackung am Beispiele der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase bei PC-C22-Gro - 33 Gew.-% Wasser – Dispersion	11
3.2	Kettenpackungen aus Einkristallstrukturaufnahmen, nach ABRAHAMSSON [25]	12
3.3	Energieberechnungen: HB und PHB	13
3.4	Schwingungen der Methylengruppe	14
4.1	PC-C22-Gro – Wasser – System, DSC - Aufheizkurven	19
4.2	PC-C22-Gro – Wasser – System, DSC - Umwandlungstemperaturen	20
4.3	PC-C32-Gro – Wasser – System, DSC - Aufheizkurven	21
4.4	PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion , Streukurven während des 2. Abkühlens	22
4.5	PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes	23
4.6	PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Anfitten des Weitwinkelstreuprofiles bei $T = -34,0\text{ °C}$	24
4.7	PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Anfitten des Weitwinkelstreuprofiles bei $T = -15,0\text{ °C}$	24
4.8	PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Darstellung sämtlicher Streukurven als Höhenprofil	24
4.9	Visualisierung der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase	30
4.10	Visualisierung der $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase	32
4.11	PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Kettengitterparameter	33
4.12	PC-C22-Gro - 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter	34
4.13	PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion , Streukurven während des 1. Aufheizens	37
4.14	PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes	38
4.16	PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion, Kettengitterparameter	38
4.15	PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion, Darstellung sämtlicher Streukurven als Höhenprofil	39
4.17	PC-C22-Gro, 67 Gew.- % Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter	40

4.18	PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion , Streukurven während des 2. Abkühlens	42
4.19	PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Schichtabstände in Abhängigkeit von der Temperatur	43
4.21	PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Kettengitterparameter . . .	43
4.20	PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Darstellung sämtlicher Streukurven als Höhenprofil	44
4.22	PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter	45
4.24	PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Aufspaltung der Methylenscherschwingungsbande in der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase	45
4.23	PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter (Fortsetzung)	46
4.25	PC-C22-OH – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion , Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter	49
4.26	PC-C22-OH – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter (Fortsetzung)	50
4.27	Aufspaltung der Methylenscherschwingung in der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase (PC-C22-OH – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion)	51
4.28	Die 2. Ableitung der geglätteten Meßkurve im Bereich der Methylenscherschwingung (PC-C22-OH – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion)	51
4.29	Die antisymmetrischen Phosphatstretkschwingungen der asymmetrischen Bolalipid-Wasser – Dispersionen	51
4.30	PC-C22-Ara – 75 Gew.-% Wasser – Dispersion , Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter	52
4.31	PC-C22-Ara – 75 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter (Fortsetzung)	53
4.32	PC-C22-Ara – 75 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten der beiden Einzelkomponenten der $\nu_{as}(PO_2^-)$ - Bande	54
4.33	PC-C22-Ara – 75 Gew.-% Wasser – Dispersion, Streukurven während des 2. Abkühlens	55
4.34	Vergleich der Streukurven der Dispersionen von PC-C22-Ara, 75 Gew.-% Wasser und PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser	55
4.35	Wechselwirkungen der vier Hydroxylgruppen des Arabitols mit der Phosphatgruppe	56
4.36	Die Gitterachsen <i>a</i> und <i>b</i> in Abhängigkeit von der Temperatur und dem untersuchten Lipid	59
4.37	PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion , Vergleich der Streuprofile	60
4.38	PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion, Weitwinkelstreuprofil . . .	61
4.39	PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion, Elektronenmikroskopische Aufnahme	62
4.40	PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion, Modellierung der Nanopartikel	62
4.41	PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR- aktiver Schwingungen	64

4.42	PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR- aktiver Schwingungen (Fortsetzung)	65
4.43	Modellvorstellung zur Packungsgeometrie der Kohlenwasserstoffketten im Inneren des Nanopartikels	66
4.44	PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion , Streukurven während des 2. Abkühlens	67
4.45	PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion, Darstellung der Kleinwinkelstreuung als Höhenlinienprofil	68
4.46	PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion, Elektronenmikroskopische Aufnahme	68
4.47	PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR- aktiver Schwingungen	70
4.48	PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeiten einzelner IR- und Raman-aktiver Schwingungen	71
4.49	PC-C32(DiM)-PC – 80 Gew.-% Wasser – Dispersion , Streukurven während des 1. Aufheizens	72
4.50	PC-C32(DiM)-PC - 80 Gew.-% Wasser – Dispersion, Elektronenmikroskopische Aufnahme	72
4.51	PC-C32(DiM)-PC - 80 Gew.-% Wasser – Dispersion, Temperaturabhängigkeit der symmetrischen Methylscherschwingung	73
4.52	Zusätzliche Absorptionsbanden durch die Methylverzweigungen bei der PC-C32(DiM)-PC – 80 Gew.-% Wasser – Dispersion. A... Absorptionsspektrum, B... 2. Ableitung des Spektrums in A	73
4.53	bis-Gro-PC – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion , Streukurven während des 1. Aufheizens	75
4.54	bis-Gro-PC - 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Schichtabstände	75
4.55	bis-Gro-PC - 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Zerlegung der Weitwinkelstreuung mittels Gauß - Funktionen	76
4.56	bis-Gro-PC - 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des Kettengitters	76
5.1	Die antisymmetrischen Phosphatstretschwingungen aller einkettigen asymmetrischen und symmetrischen Bolalipide	79
5.2	Überblick über die auftretenden Phasen in Abhängigkeit von der Molekülgestalt und dem Wassergehalt. Dabei bedeuten gleiche Farben gleiche oder einander ähnliche Phasen.	80
6.1	Temperaturgang der Kettenquerschnittsflächen bei der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion	A
6.2	Vergleich der Querschnittsflächen des Ketten- und des <i>in-plane</i> -Gitters bei der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion (Teil 2)	E
6.3	Temperaturgang der $\nu_{as}(CH_2)$ -Bande bei der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion	F
6.4	Dreidimensionale Darstellung des SAXS-Bereiches der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion in doppeltlogarithmischer Darstellung	F

6.5	Temperaturgang der $\nu_{as}(CH_2)$ -Bande bei der PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser – Dispersion	G
6.6	Dreidimensionale Darstellung des SAXS-Bereiches der PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion in doppeltlogarithmischer Darstellung	I
6.7	Dreidimensionale Darstellung des SAXS-Bereiches der PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion in doppeltlogarithmischer Darstellung	J
6.8	DSC – Aufheiz- und Abkühlkurve der PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion	N
6.9	Querschnittsflächen der Alkylketten während des 1. Aufheizen und 2. Abkühlens bei der PC-C32-PC – 60 Gew.- % Wasser – Dispersion	P
6.10	Temperaturgang der $\nu_{as}(CH_2)$ -Bande bei der PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion	P
6.11	Temperaturgang der $\nu_{as}(CH_2)$ -Bande bei der PC-C32(DiM)-PC – 80 Gew.-% Wasser – Dispersion	Q

Tabellenverzeichnis

3.1	IR-aktive Schwingungen wäßriger Phospholipiddispersionen	17
4.1	Kalorimetrische Ergebnisse des Bolalipides PC-C32-Gro bei unterschiedlichem Wassergehalt	21
4.2	Orthorhombische Indizierungen der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase	26
4.3	Linienverbreiterung der Kettenreflexe bei Kettenneigung	27
4.4	Schiefwinklige Indizierung der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase	29
4.5	Orthorhombische Indizierungen der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase	31
4.6	Vergleich der Ergebnisse der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase mit Literaturdaten	47
4.7	Auftreten und Charakteristika der Gelphasen der PC-Cn-Gro – Lipide . . .	48
4.8	Umwandlungstemperaturen der asymmetrischen Lipide	58
4.9	Die Indizierung der auftretenden Phasen bei der PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion	69
6.1	PC-C22-Gro– 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur	B
6.2	(Fortsetzung von Tabelle 6.1) PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur	C
6.3	PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des <i>in-plane</i> -Gitters in Abhängigkeit von der Temperatur	D
6.4	(Fortsetzung von Tabelle 6.3) PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser, Parameter des <i>in-plane</i> -Gitters in Abhängigkeit von der Temperatur	E
6.5	Übergangstemperaturen für die PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion, bestimmt durch $\tilde{v}_s(CH_2)$ und $\tilde{v}_{as}(CH_2)$	G
6.6	PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur	H
6.7	(Fortsetzung von Tabelle 6.6) PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur	I
6.8	PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur	K
6.9	PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur	M
6.10	PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion, orthohexagonale Parameter des Kopfgruppengitters in Abhängigkeit von der Temperatur	O

Abkürzungsverzeichnis

Röntgenbeugung

λ	Wellenlänge der Röntgenstrahlung ($\text{CuK}\alpha = 0.15148\text{nm}$)
n	Ordnung der Reflexe
θ	Streuwinkel [$^\circ$]
$(h\ k\ l)$	Millersche Indizes
d	Netzebenenabstand
s	reziproker Netzebenenabstand
\bar{d}_L	gewichteter Mittelwert des Lamellenabstandes
a^*, b^*, γ^*	Gitterparameter im reziproken Raum
a, b, γ	Gitterparameter im realen Raum
Σ	Flächenbedarfswert einer Kette senkrecht zur Molekülachse
S	Fläche einer Kette in der Bismittelpunktebene
ρ	Neigungswinkel der Ketten
HB	<i>herring - bone</i> Packing
PHB	<i>pseudoherring - bone</i> Packing

IR-Spektroskopie

A	<i>Absorbance</i> , Extinktion
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
$\tilde{\nu}(x)$	Wellenzahl des Absorptionsmaximums der Bande x
ν	Valenzschwingungen (auch Streckschwingungen genannt)
δ	Deformationsschwingungen
γ	Deformationsschwingungen aus der Ebene

als *Indizes*

s	symmetrisch
as	antisymmetrisch (oder asymmetrisch)

allgemein

DSC	Differential Scanning Calorimetry
ΔH	Enthalpie in [kJ/mol]
T_U	Umwandlungstemperatur in [$^\circ\text{C}$]
HZ	Hydratationszahl in [$\frac{n_{H_2O, geb.}}{n_{Sub.}}$]
kryo - TEM	Gefrierbruch - Transmissionselektronenmikroskopie
DHPC	Dihexadecylphosphatidylcholin
DPPC	Dipalmitoylphosphatidylcholin
DLPC	Dilignocerinoylphosphatidylcholin
DBPC	Dibehenoylphosphatidylcholin
a. u.	<i>arbitrary units</i> , willkürliche Einheiten
Abb.	Abbildung

Kapitel 1

Einleitung

Polare Lipide sind eine heterogene Gruppe von biologischen Verbindungen, die sehr schlecht wasserlöslich sind [132, 133] und als ein Hauptbestandteil von Biomembranen das Zellinnere von der äußeren Umgebung abzutrennen bzw. die Zelle in Kompartimente unterteilen [132, 133].

Neben den gut charakterisierten Diacylglycerophospholipiden und Dialkylglycerophospholipiden der Eukarioten und Bakterien sind die Lipide einer dritten, gleichberechtigten Evolutionslinie, die der Archaeobakterien, bisher wenig untersucht.

Die Lebensbedingungen der Archaeobakterien bedingen offensichtlich die chemische Struktur ihrer Zellmembranlipide [1]. So lassen sich die strukturellen Merkmale der Membranlipide von beispielsweise *Sulfolobus sulfataricus* bei $T = 85^{\circ}\text{C}$ und $\text{pH} = 2$ wie folgt charakterisieren [1]:

Membrandurchspannende, aliphatische Kohlenwasserstoff-Ketten, die aus Isopren-Einheiten aufgebaut sind, zyklisieren in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur (max. 4 Cyclopentanringe pro Kette) (i), die Anbindung der beiden Kettenenden erfolgt jeweils über eine Etherbindung an die Kopfgruppen durch eine Glyceroleinheit (ii) und beide Kopfgruppen sind unterschiedlich (iii)

Es gibt bisher wenige physikochemische Untersuchungen [2, 3, 4, 5] über diese natürlich vorkommenden membrandurchspannenden Archaeolipide.

Dabei hat sich gezeigt, daß durch die Wahl des Extraktionsmittels Lipidfraktionen erhalten werden, die zwar eine reiche Phasenpolymorphie aufweisen [5]; allerdings ergeben sich durch die Wachstumstemperatur der Bakterien Unabwägbarkeiten in puncto der Zahl und Position der Ringe, der Kettenlänge und dem Sättigungsgrad, die dadurch genaue Struktureigenschaften – Beziehungen der Lipidextraktionen erschweren.

Da Isolierung oder Totalsynthese aber nur mit hohem materiellem Aufwand möglich ist, erweist es sich als günstig, einfache Modellsysteme zu synthetisieren, bei denen einzelne Strukturmerkmale variiert werden können, um die physikochemischen Eigenschaften der Membranlipide von Archaeobakterien nachzuempfinden.

Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluß der Variation von der Kettenanzahl (i), -länge (ii) und -verzweigung (iii), der Größe der zweiten Kopfgruppe (iv) sowie des Wassergehaltes (iv) auf

das Phasenverhalten von synthetischen asymmetrischen und symmetrischen Bolalipiden zu bestimmen und die Systeme physikochemisch zu charakterisieren.

Als Bolalipide [120] oder als bipolare Substanzen [5] werden Moleküle bezeichnet, bei denen ein hydrophober Molekülteil zwei hydrophile Gruppen verbindet.

Im ersten Teil des Kapitels 4 (Ergebnisse und Diskussion) dieser Dissertationsschrift wird der Einfluß einer sukzessiven Vergrößerung der zweiten Kopfgruppe auf die Phasenpolymorphie eines einkettigen asymmetrischen Bolalipides aufgezeigt. Neben diesem Parameter widmet sich dieses Kapitel den weiteren Faktoren Wassergehalt und Kettenlänge.

Im zweiten Teil des Kapitels 4 wird ein symmetrisches einkettiges Bolalipid untersucht, wobei auch hier zusätzlich der Wassergehalt variiert wurde (Kapitel 4.4.2). Ebenfalls im Kapitel 4.4.2 werden die Auswirkungen von Verzweigungen in der Alkylkette diskutiert.

Kapitel 4.5 stellt den Einfluß einer zweiten Alkylkette auf das Phasenverhalten eines symmetrischen Bolalipides dar.

Vorrangige Untersuchungsmethoden waren die Röntgenpulverdiffraktometrie und die Infrarotspektroskopie. Ihnen sind die Kapitel 2 und 3 gewidmet: Eine Einführung in die Methodik sowie die Theorie und Literaturübersicht.

Kapitel 2

Methoden und Materialien

2.1 Kalorimetrie

Phasenumwandlungen gehen einher mit der Aufnahme oder Abgabe von Wärme. Kalorimetrische Messungen erlauben daher die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen T , -enthalpien ΔH und Wärmekapazitäten c_p . Die Messungen wurden an den Differential-Scanning-Kalorimetern DSC-2 und DSC-7 der Fa. Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Connecticut, USA durchgeführt.

Meßmethodik

In diesen Zwillingskalorimetern enthält ein Aluminiumblock zwei identische Probenhalter aus einer Platin-Iridium-Legierung. In einem Probenhalter befindet sich die zu untersuchende Substanz in einer kalt verschweißten Aluminiumpfanne, der zweite Probenhalter enthält als Vergleichssubstanz eine aus dem selben Material bestehende Referenzkapsel. Beide Probenhalter sind mit Platin-Widerstandsthermometern und Platin-Heizdrähten verbunden und werden linear mit der Zeit aufgeheizt oder abgekühlt. Dabei wird der Heizstrom über die Elektronik des Gerätes so geregelt, daß zu jedem Zeitpunkt in beiden Probenhaltern Temperaturgleichheit vorliegt. Unterschiede im Heizstrom sind daher auf die zu untersuchende Substanz zurückzuführen. Im Diagramm wird der Wärmestrom dQ/dT (\dot{Q}) gegen die Temperatur T aufgetragen. Die Fläche unter dem Umwandlungsspeak ist direkt proportional der Umwandlungsenthalpie ΔH [14, 15]. Aufheizen und Abkühlen erfolgen mit einer Geschwindigkeit von 5 K / min.

Probenpräparation

Für die kalorimetrischen Messungen werden die Substanzen mittels einer Waage vom Typ Perkin-Elmer AD-4 Autobalance in Flüssigkeitskapseln eingewogen und anschließend 2h bei Raumtemperatur in einer Vakuumanlage bei $p = 1.3 \cdot 10^{-2}$ bar getrocknet. Danach wird dem getrockneten Lipid eine definierte Menge bidestilliertem Wasser zugegeben und die Kapseln kalt verschweißt. Das Rückwägen der geschlossenen Kapseln ermöglicht die genaue Bestimmung der zugesetzten Wassermenge. Das Homogenisieren der Probe erfolgt mit dem 1. Aufheizen im Kalorimeter.

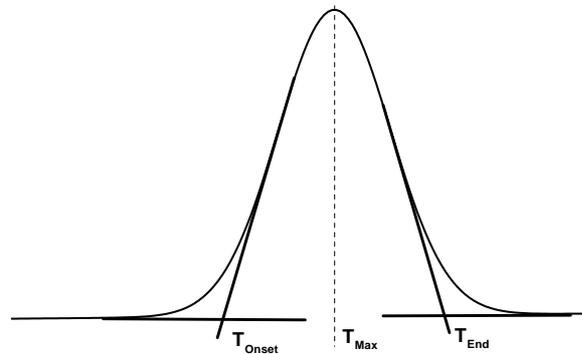


Abbildung 2.1: Bestimmung der Umwandlungstemperaturen aus DSC-Kurven

Auswertung der DSC-Kurven

Die aufgezeichneten Meßkurven ermöglichen die Bestimmung von Umwandlungstemperaturen T und -enthalpien ΔH . Wie aus Abbildung 2.1 ersichtlich ist, ist die Onset-Temperatur T_{Onset} charakterisiert als der Schnittpunkt zwischen der Verlängerung der Basislinie und der an die ansteigende Flanke des Peaks angelegte Tangente. Sie charakterisiert den Beginn der Phasenumwandlung. Analoges gilt für die Offset-Temperatur T_{End} , die das Ende der Phasenumwandlung anzeigt. Als Maximaltemperatur T_{max} wird die Temperatur bezeichnet, bei der genau die Hälfte der untersuchten Probe sich in die neue Phase umgewandelt hat. Gerätebedingte Fehler in den Temperaturangaben werden durch Kalibrierung des Gerätes ausgeglichen [14].

Phasendiagramme aus den DSC-Kurven lassen sich nach Standardverfahren, wie sie in [11, 12] beschrieben worden, aufstellen.

Die Auswertung des Eispeaks ermöglicht die Bestimmung derjenigen Wassermenge, die an den Kopfgruppen des Lipides bei 0 °C gebunden ist, und nicht am Schmelz- oder Gefrierprozeß teilnimmt. Diese Menge wird als Hydratationszahl HZ bezeichnet. Ihre Angabe erfolgt in mol gebundenes Wasser pro mol Substanz. Nachstehende Formeln geben die Auswertoutine an:

$$A = \Delta H \cdot m_{\text{Sub.}} \quad \Delta H(\text{Eis} \rightarrow \text{Wasser}) = 333.55 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \quad (2.1)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O},f} = \frac{A [\text{g}]}{333.55 [\text{J} \cdot \text{g}^{-1}]} \quad m_{\text{H}_2\text{O},geb.} = m_{\text{H}_2\text{O},ges.} - m_{\text{H}_2\text{O},f} \quad (2.2)$$

$$\text{HZ} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O},geb.}}{n_{\text{Sub.}}} \quad (2.3)$$

A ... Peakfläche

ΔH ... Schmelzenthalpie

m_{Sub} ... Masse der eingewogenen Substanz

$m_{\text{H}_2\text{O},f}$... Masse des freien Wassers

$m_{\text{H}_2\text{O},geb}$... Masse des am Lipid gebundenen Wassers

$m_{\text{H}_2\text{O},ges}$... Masse des Wassers in der DSC-Pfanne

$n_{\text{H}_2\text{O},geb}$... Molmenge des am Lipid gebundenen Wassers

n_{Sub} ... Molmenge der eingewogenen Substanz

Fehlerbetrachtung

Nach BREZESINSKI [11] ist für die Temperaturbestimmung beim DSC-2 ein absoluter Fehler von $\Delta T = \pm 0.4$ °C anzunehmen. Weitere Fehler treten bei der Einwaage ($\Delta m = 5 \cdot 10^{-3}$ mg [14]), beim Herstellen der Mischung [11] und beim Festlegen der Peakgrenzen in der Auswertesoftware des Kalorimeters auf. Daher ist für die bestimmten Umwandlungsenthalpien ein Fehler von 5 % anzusetzen.

2.2 Röntgenbeugung

Meßmethodik

Es wurde ein Horizontalzählrohrgoniometer HZG 4 (Präzisionsmechanik Freiberg GmbH) mit dem Röntgengenerator ID 3000 (Seifert FPM) im Durchstrahlverfahren eingesetzt. Der apparative Aufbau des Goniometers ist von RICHTER [16] optimiert worden. Über das Programm APX 63 werden die Streuintensitäten im Winkelbereich $0.4^\circ \leq 2\theta \leq 40.4^\circ$ im Schrittbetrieb erfaßt (Meßzeit: 11h) und auf der Festplatte des Steuerrechners als Meßfile abgelegt. Die Temperierung der Proben erfolgt mit Hilfe eines Eurotherm Temperaturreglers. Ein Temperierblock mit elektrischer Heizung (4 x 100 W) und Kühlfinger (Julabo Kryostat; Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach) erlaubt Messungen im Bereich von -40 °C...+120 °C mit einer Genauigkeit von $\Delta T = \pm 0.1$ K.

Zur Anwendung kamen $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.15418$ nm) und das Filterdifferenzverfahren (Ni/Co) nach ROSS [17, 18], um Streukurven mittels monochromatischer Strahlung zu erhalten.

Nach BRAGG können aus den Winkellagen der Reflexmaxima Netzebenenabstände d berechnet werden:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) \quad (2.4)$$

n ... Reflexordnung

d_{hkl} ... Netzebenenabstand

λ ... Wellenlänge

$2\theta_{hkl}$... Streuwinkel eines Reflexmaximums

hkl ... Millersche Indizes

Probenpräparation

Die Trocknung der Lipide erfolgt 2 Stunden im Hochvakuum (10^{-3} Pa) über Phosphor-pentoxid bei einer Temperatur von $T = 73$ °C. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das getrocknete Lipide eingewogen und mit der für die jeweilige Konzentration nötigen Menge bidestillierten Wassers versetzt. Die Mischung wird auf dem Wasserbad erwärmt (60 - 65 °C) und mit einer Vortexing-Apparatur durchmischt. Beide Vorgänge werden mehrmals wiederholt. Die so behandelte Probe wird in eine Glaskapillare gefüllt und eingeschmolzen.

Verwendete Computerprogramme

Die Auswertung der Streukurven und das Erstellen von Abbildungen erfolgte mit dem Programm ORIGIN der Fa. Microcal™ Software, Inc., USA. In den Abbildungen ist die Intensität I [cps] gegen den reziproken Netzebenenabstand s [nm^{-1}] aufgetragen.

Fehlerbetrachtung

Die Temperaturregelung erfolgte auf $\Delta T = \pm 0.1$ °C genau. Die Schrittweite des Goniometers ist $2\theta = 0.1^\circ \pm 0.001$. Die Peaklage im Streudiagramm hat einen Fehler von $2\theta = \pm 0.1^\circ$. Der gemittelte d-Wert aus 4 Ordnungen hat einen Fehler von $d = \pm 0.05$ nm [43]. Das Peak-Fit-Modul des Computerprogrammes ORIGIN erlaubt die Bestimmung der Peakmaxima. Der Fehler liegt dabei bei $d = 0.02$ nm [42]. Bei der Lipideinwaage beträgt der Fehler $\Delta m = 0.1$ mg, der Fehler bei der Zugabe von Wasser ist $\Delta v = 0.05$ μ l.

2.3 Infrarotspektroskopie

Meßmethodik

Die Transmissionsspektren wurden mit einem Infrarot - Spektrometer IFS 66-v der Fa. Bruker, Karlsruhe aufgenommen. Dabei wird die Probenkammer mit trockener Luft gespült, um die Kohlendioxid- und Wasserdampfabsorption so gering wie möglich zu halten. Die Nutzung eines automatischen Probenwechslers ermöglicht es, das zeitliche Fenster zwischen den Aufnahmen des Proben - und des Referenzspektrums so gering wie möglich zu halten. Die spektrale Auflösung des Gerätes beträgt $\Delta \tilde{\nu} = 2$ cm^{-1} . Bei Untersuchungen in Abhängigkeit von der Temperatur betrug die Äquilibrierungszeit jeweils ca. 4 - 5 min.

Probenpräparation

Die Herstellung der Lipid-Wasser-Mischungen geschah in Analogie zu der im Abschnitt „2.2 Röntgenbeugung“ beschriebenen Präparationsmethode. Anschließend wird die Dispersion zwischen die CaF_2 -Fenster aufgetragen, die durch einen Teflonring auf einen Abstand von 6 μ m gebracht werden.

Verwendete Computerprogramme

Die Meß- und Steuerungssoftware OPUS wurde vom Hersteller Bruker mitgeliefert. Zur Auswertung der Absorptionskurven und zum Erstellen der Abbildungen wurde ebenfalls das Programm ORIGIN verwendet. Zur Bestimmung der Wellenzahl des Absorptionsmaximums einer Bande wird die Meßkurve nach dem SAVITZKY-GOLAY-Algorithmus geglättet und das Minimum der 2. Ableitung der geglätteten Kurve mittels einer hineingelegten Gauß-Funktion bestimmt.

2.4 Gefrierbruchelektronenmikroskopie

Von der zu untersuchenden Probe wird eine Gefrierbruch in der Art und Weise hergestellt, daß die Probe von einer vorgegebenen Temperatur schnell ($10^4 K s^{-1}$) eingefroren wird. Anschließendes Schneiden der Probe bei tiefen Temperaturen erzeugt eine unregelmäßige Schnittfläche. Die Reliefbildung wird durch Sublimation des Eises im Hochvakuum verstärkt.

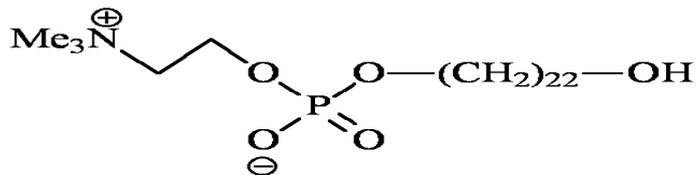
Der Gefrierbruch wird nun unter einem Winkel von 35° mit Platin schräg und anschließend mit Kohle senkrecht bedampft. Die Schrägbedampfung dient der Größenabschätzung der Objekte, die Senkrechtbedampfung der mechanischen Stabilisierung des Abdruckes und sein leichteres Ablösen von der Oberfläche. Der gewonnene Abdruck wird gereinigt und auf das Mikroskopiergrid aufgetragen.

Das TEM-Bild entsteht durch Streuung und Absorption der Elektronen im Objekt, und der Kontrast des Bildes ist eine Funktion der Massendickedifferenzen dieses Objektes.

2.5 Untersuchte Substanzen

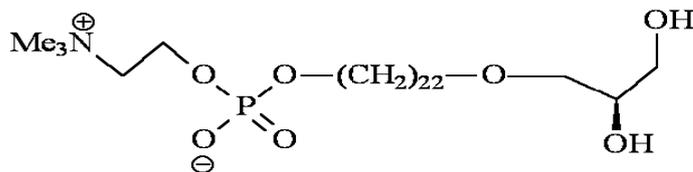
Nachfolgend sind die untersuchten Substanzen in schematischer Darstellung und mit ihrem Nomenklaturnamen aufgelistet. Für ein besseren Lesefluß werden Abkürzungen eingeführt.

Abkürzung



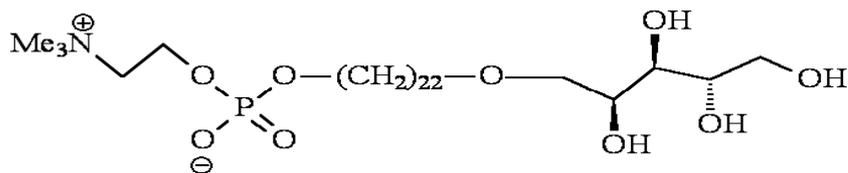
22-Hydroxy-docos-1-yl-2-(trimethylammonio)-ethylphosphat

PC-C22-OH



22-(sn-Glycero-3-yl)-docos-1-yl-2-(trimethylammonio)-ethylphosphat

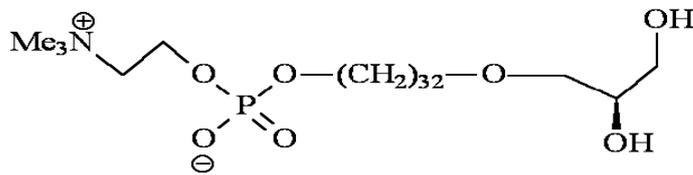
PC-C22- Gro



22-(D-Arabit-1-yl)-docos-1-yl-2-(trimethylammonio)-ethylphosphat

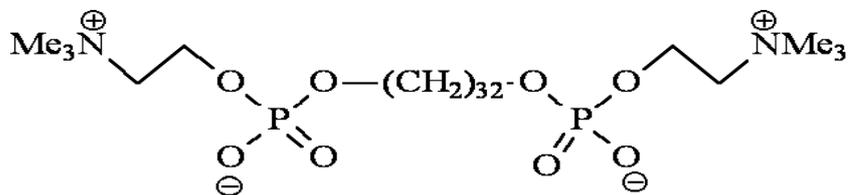
PC-C22- Ara

Abkürzung



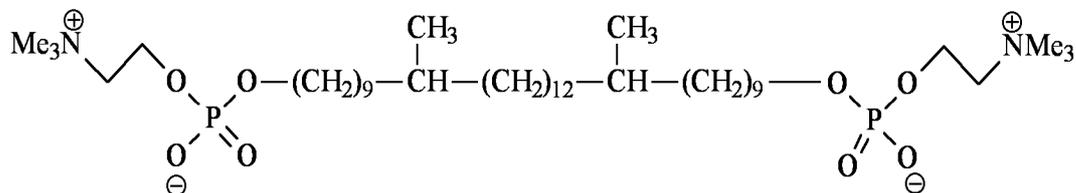
32-(sn-Glycero-3-yl)-dotriacont-1-yl-2-(trimethylammonio)-ethylphosphat

PC-C32-Gro



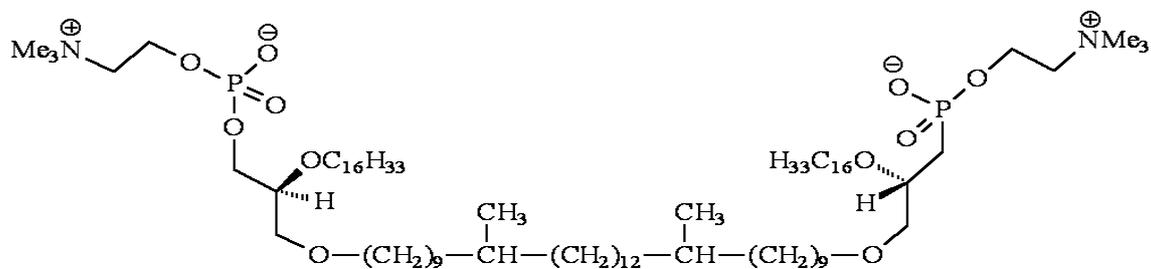
Dotriacontan-1,1'-diyl-bis-[2-(trimethylammino)-ethylphosphat]

PC-C32-PC



(10,10'-Dimethyl)-dotriacontan-1,1'-diyl-bis-[2-(trimethylammino)-ethylphosphat]

PC-C32(DiM)-PC



10,10'-Dimethyl-dotriacontan-1,1'-diyl-oxy-bis-
[[((2S)-2-hexadecyl-oxy-prop-1-yl-oxy)- phosphocholin]

bis-Gro-PC

Kapitel 3

Theorie und Literaturübersicht

3.1 Röntgenographische Untersuchungen an Lipiden

Der untersuchte Winkelbereich läßt sich in zwei Bereiche einteilen:

- Der Kleinwinkelbereich:
 $0.4^\circ \leq 2\theta \leq 10.4^\circ \hat{=} 0.04 \text{ nm}^{-1} \leq s \leq 1 \text{ nm}^{-1} \hat{=} 25 \text{ nm} \leq d \leq 1 \text{ nm}$
- Der Weitwinkelbereich:
 $10.4^\circ \leq 2\theta \leq 40.4^\circ \hat{=} 1 \text{ nm}^{-1} \leq s \leq 4.5 \text{ nm}^{-1} \hat{=} 1 \text{ nm} \leq d \leq 0.22 \text{ nm}$

Der Kleinwinkelbereich

Die im Kleinwinkelbereich erscheinenden Reflexe können von eindimensional, zweidimensional oder dreidimensional periodischen Überstrukturen stammen. Die Stapelung von Lamellen als eindimensionale Überstruktur erzeugt ein Reflexmuster, bei dem die Reflexe im Verhältnis $s_1 : s_2 : s_3 = 1 : 2 : 3$ stehen [21, 22, 23]. Nach Gleichung (3.1) (VAND [27]) können die gewichteten Mittelwerte für den Lamellenabstand \bar{d}_L bestimmt werden:

$$\bar{d}_L = \left(\frac{\sum s_n}{\sum n} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

In der Literatur sind weiterhin eine Vielzahl zweidimensionaler [23, 68, 69, 70] und dreidimensionaler Überstrukturen [54 - 64, 72, 73]

Der Weitwinkelbereich

Die Packungen der Ketten

Grundlegende Arbeiten zur Beschreibung von aliphatischen Kettenpackungen stammen von VAND [27], ABRAHAMSSON et. al [25], KITAIGORODSKI [33] und von TARDIEU und LUZZATI [21, 22, 23].

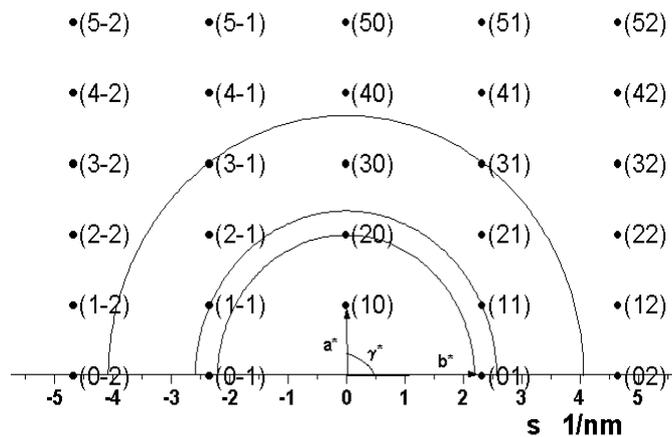


Abbildung 3.1: Indizierung der Kettenpackung am Beispiele der Gel 2-Phase bei PC-C22-Gro - 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Gitterparameter in Tabelle 4.5

So ermöglichten die Einkristalluntersuchungen [25, 27] präzise Informationen über strukturelle Details auf atomaren Niveau. Unabhängig von der Kristallsymmetrie, in der Langkettenverbindungen kristallisieren, gibt es für die laterale Anordnung der Kohlenwasserstoffketten relativ wenig Strukturtypen. Sie lassen sich durch eine Subzelle beschreiben [25, 26] (Abbildung 3.2), bei der c_s die Translation zwischen äquivalenten Positionen innerhalb der periodischen Kohlenstoffkette und a_s und b_s den Abstand zu den angrenzenden Ketten wiedergeben. Die Symbole T, O, M und H referieren mit einer triklinen, orthorhombischen, monoklinen bzw. hexagonalen Symmetrie. \parallel und \perp werden genutzt, um parallele oder senkrechte zueinander stehende zig-zag Ebenen der Ketten anzuzeigen. Reicht die bisherige Nomenklatur zur Beschreibung nicht aus, so wird zur weiteren Unterscheidung ein Apostroph verwendet.

Graphische Indizierung nach VAND

Indizierung heißt, den Reflexen werden über ein Gitter die Millerschen Indizes zugrunde gelegt. Diese Indizierung kann auf graphischen Wege erfolgen. Die Reflexe werden als Kreisbögen mit einem gemeinsamen Ursprung gezeichnet.

Dabei dienen die experimentell gefundenen s -Werte als Radien. Über diese Kreisbögen wird ein reziprokes Gitter mit gleichem Koordinatenursprung konstruiert. Netzebenen sind im reziproken Raum Punkte und bilden in diesem ein Maschennetz aus. Eine Struktur gilt als indiziert, wenn unter Beachtung der Auslöschungsbedingungen des vorgeschlagenen Gitters

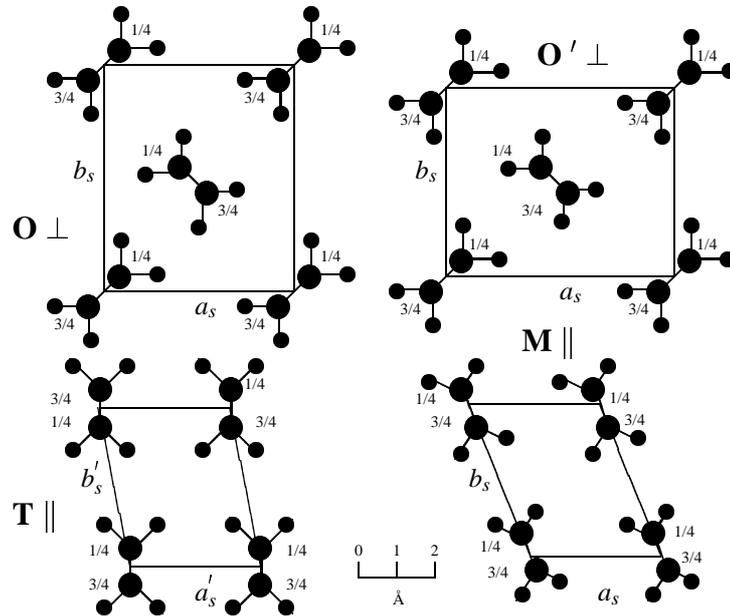


Abbildung 3.2: Kettenpackungen aus Einkristallstrukturaufnahmen, nach ABRAHAMSSON [25]

alle Kreisbögen mindestens einen Punkt schneiden (Abb. 3.1). Es stimmen dann die kalkulierten s -Werte mit den experimentell bestimmten überein. Durchläuft ein Kreisbogen mehrere Punkte, so ist der Reflex im Streudiagramm eine Überlagerung („Entartung“) mehrerer Netzebenen.

$$s_{hk}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} - 2hka^*b^* \cos \gamma \quad \text{schiefwinklig} \quad (3.2)$$

$$s_{hk}^2 = \frac{4}{3} a^{*2} (h^2 + k^2 + hk) \quad \text{hexagonal} \quad (3.3)$$

$$s_{hk}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} \quad \text{orthorhombisch zentriert, } (h + k = 2n) \quad (3.4)$$

a^*, b^*, γ^* ... Konstanten des zweidimensionalen reziproken Gitters

s_{hk} ... reziproker Netzebenenabstand mit

hk ... als den Millerschen Indizes (hk)

Die berechneten Netzebenenwerte differieren häufig von den experimentell ermittelten Werten. Um die Differenzen so klein wie möglich zu halten, werden die Gitterparameter nach dem Least-Square-Verfahren bestimmt [43]:

$$a^{*2} = \frac{\sum h^2 s^2 \sum k^4 - \sum k^2 s^2 \sum h^2 s^2}{\sum h^4 \sum k^4 - (\sum h^2 k^2)^2} \quad b^{*2} = \frac{\sum k^2 s^2 \sum h^4 - \sum k^2 s^2 \sum h^2 k^2}{\sum h^4 \sum k^4 - (\sum h^2 k^2)^2} \quad (3.5)$$

$$a_0 = (a^*)^{-1} \quad b_0 = (b^*)^{-1} \quad (3.6)$$

Aus den Weitwinkelreflexen kann der Platzbedarf Σ der Lipidmoleküle senkrecht zur Molekülachse berechnet werden. Nachfolgend die Gleichungen zur Berechnung von Σ bei hexagonaler und bei orthorhombischer Packung der Ketten:

$$\Sigma = \frac{\sqrt{3}}{2} a_H^2 \quad a_H \dots \text{Gitterachse des hexagonalen Gitters} \quad (3.7)$$

$$\Sigma = \frac{a_0 b_0}{2} \quad a_0, b_0 \dots \text{Gitterachsen des orthorhombischen Gitters} \quad (3.8)$$

Eine Linienverbreiterung der Weitwinkelreflexe zeigt eine Kettenneigung bezüglich der Schichtnormalen an [23]. Sind Neigungswinkel ρ und Platzbedarf Σ der Lipidmoleküle bekannt, so läßt sich nach Gleichung (3.9) der Flächenbedarfswert S einer Kette in der Bilschichtebene berechnen:

$$S = \frac{\Sigma}{\cos \rho} \quad (3.9)$$

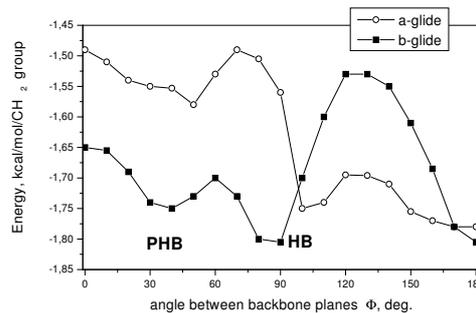


Abbildung 3.3: Die ausgezeichneten Lagen *HB* und *PHB* sind Energieminima in der Kettenpackung $O\perp$ und $O'\perp$, nach KAGANER et. al. [28]

Es konnte bei der Interpretation von Monoschichtstrukturdaten amphiphiler Moleküle gezeigt werden [28], daß es neben der energetisch günstigen 90° Anordnung (*HB* ... *Herring*

Bone) der Ebenen von Zig-Zag-Ketten es einen weiteren energetisch ausgezeichneten Winkel bei ca. 45 ° gibt (PHB ... Pseudo Herring Bone).

in-plane-Gitter in der Grenzschicht hydrophil/hydrophob

Gitter in der Grenzschicht hydrophil/hydrophob werden besonders bei Monoschicht-Untersuchungen beobachtet [71]. Da in den Gelphasen der asymmetrisch bipolaren Lipide Streubeiträge auftreten, die nicht dem Kettengitter zugeordnet werden können (In den Abbildungen 4.6 und 4.7 mit C gekennzeichnet.), liegt die Vermutung nahe, daß es sich dabei ebenfalls um Streuungen eines solchen Gitters handeln könnte.

Das Auftreten dieses Gitters in der Volumenphase ermöglicht nach der Indizierung die Berechnung des Neigungswinkels der Ketten in Bezug auf die Schichtnormalen (Gleichung 3.9).

3.2 Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Lipiden

Mittels der Infrarotspektroskopie können Aussagen über die Struktur, Konformation und dynamische Eigenschaften von Lipiden gewonnen werden. Bei derartig großen Molekülen wie den Phospholipiden ist es zwar nicht möglich, alle Schwingungsfrequenzen und Intensitäten des Gesamtmoleküls zu berechnen, aber es gibt im mittleren Infrarot spezifische Gruppenschwingungen, die als charakteristische Markerbanden zur Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der Lipide genutzt werden können [89].

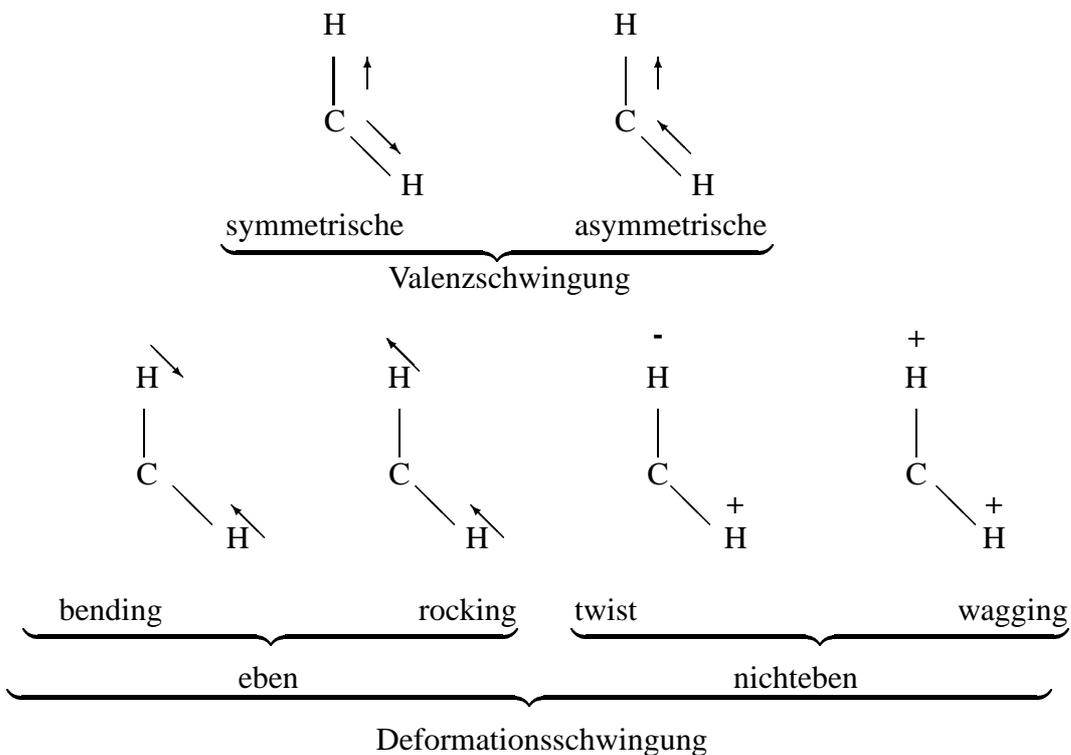


Abbildung 3.4: Schwingungen der Methylengruppe, nach HESSE et. al. [13]

Die Zuordnung der Lipidacylkettenmoden erfolgte auf der Grundlage der gut verstandenen Polymethylen-Dispersionskurven [81] und durch Spektrenvergleich mit Fettsäureestern [82]. In Abb. 3.4 sind die charakteristischen IR - aktiven Schwingungsmoden für eine Methylen-Gruppe dargestellt. Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht über die Wellenzahlmaxima charakteristischer IR - Absorptionsbanden wässriger Lipid - Dispersionen nebst Zuordnung.

Konformationseigenschaften der Lipide in lamellaren Phasen

In den lamellaren Gelphasen sind die Lipidmoleküle hochgeordnet und in ihrer Bewegung eingeschränkt. Hingegen zeigen die Moleküle in der flüssigkristallinen Phase freie Rotation um die Längsachse und erhöhte Diffusion in der Schichtebene. Der Phasenübergang von der Gelphase in die flüssigkristalline Phase ist zudem mit einer Zunahme an Unordnung in den Kohlenwasserstoffketten verbunden – diese Unordnung wird durch den Einbau verschiedener gauche-Konformere erreicht: Doppelgauche, Endgauche und/oder Kinken + g^+tg^- [89]. Dieser Einbau an Defekten spiegelt sich wider in einer Verschiebung der antisymmetrischen und symmetrischen Methylenstreckschwingung zu höheren Frequenzen. Diese erlaubt die Bestimmung der Phasenumwandlungstemperatur – allerdings gibt es keine qualitative Beziehung zwischen der Frequenz und dem Anteil an Unordnung.

Diese Frequenzzunahme ist begleitet mit einer Bandenverbreiterung, die eine größere Verteilung von Streckschwingungsfrequenzen anzeigt [89]. Eine mögliche Erklärung dafür könnte die Heterogenität der lokalen Umgebung der für die Schwingungen verantwortlichen Methylen-Gruppen sein [94].

Liegen die Ebenen der *all-trans* - CH_2 - Ketten starr und senkrecht zueinander wie in einer orthorhombischen Subzellenstruktur vor, so kommt es zu einer Aufspaltung der $\delta(\text{CH}_2)$ -Methylen-Scherschwingungsbande mit Komponenten bei ca. 1475 und 1463 cm^{-1} .

Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten kann der Winkel zwischen langer Subzellekante und Ebene der Methylen - Zig - Zag - Kette gewonnen werden [84].

$$\tan \theta = \sqrt{\frac{I_b}{I_a}} \quad (3.10)$$

Dabei ist I_a die integrale Intensität der höherfrequenten Komponente ($1473\text{-}1475\text{ cm}^{-1}$) und referiert zur a-Achse der orthorhombischen Subzelle, I_b ist die integrale Intensität der niederfrequentere Bande ($1463\text{-}1464\text{ cm}^{-1}$) und referiert mit der b-Achse.

Die Größe der Aufspaltung verringert sich je weiter die Ketten voneinander entfernt sind und je mehr sich die Ketten bewegen, z. Bsp. durch Torsionsbewegungen um die Längsachse.

Im Extremfall der freien Rotation um die Längsachse findet man eine hexagonale Subzellenstruktur mit einer Bande bei 1468 cm^{-1} . Bei höherer Temperatur sollte sich die Methylen-scherschwingungsbande bei 1468 cm^{-1} , sofern es sich um eine hexagonale Struktur handelt, aufgrund von zunehmender Bewegung und Einführung einiger gauche-Defekte verbreitern.

Bei paralleler Anordnung der Zig - Zag - Ebenen, wie in der triklinen Subzelle, erscheint die Methylen-scherschwingungsbande bei 1472 cm^{-1} [89]

Lipid-Wasser-Wechselwirkung

Bei den untersuchten Phospholipiden konnten die Phosphatschwingungsmoden genutzt werden, um die Wechselwirkung mit Wassermoleküle zu studieren.

Die Wasserstoffbrückenbindung an die Sauerstoffatome dieser Gruppe führt zu einer Abschwächung der Kraftkonstante der (PO_2^-) - Schwingungen und damit zu einer Frequenzerniedrigung [89, 117]. Dabei verschiebt sich die Wellenzahl der antisymmetrischen PO_2^- - Schwingung von 1250 cm^{-1} für trockenes Lipid [92] auf ca. $1225 - 1230 \text{ cm}^{-1}$ für eine hydratisierte Lipiddoppelschicht [92, 93].

Tabelle 3.1: Ausgewählte IR-aktive Schwingungen wässriger Phospholipiddispersionen. Die angegebenen Wellenzahlen entsprechen Mittelwerten.

	Wellenzahl [cm^{-1}]	Zuordnung	Symbol
Acyl- kette	3005	olefinische C-H - Streckschwingung	$\nu(C=CH)$
	2956	Antisymmetrische Methylstreckschwingung	$\nu_{as}(CH_3)$
	2920	Antisymmetrische Methylenstreckschwingung	$\nu_{as}(CH_2)$
	2873	Symmetrische Methylstreckschwingung	$\nu_s(CH_3)$
	2850	Symmetrische Methylenstreckschwingung	$\nu_s(CH_2)$
	1468	Methylscherschwingung	$\delta(CH_2)$
	1380	Symmetrische Methylscherschwingung	$\delta_s(CH_3)$
	1325 - 1180	Methylenkippschwingungen (Progression)	$\gamma_w(CH_2)_n$
Kopf- gruppe	3028	Antisymmetrische Methylstreckschwingung des Cholins	$\nu_{as}(N^+(CH_3)_3)$
	1480, 1490	Antisymmetrische Methylscherschwingungen des Cholins	$\delta_{as}(N^+(CH_3)_3)$
	1405	Symmetrische Methylscherschwingungen des Cholins	$\delta_s(N^+(CH_3)_3)$
	970	Antisymmetrische Streckschwingung des Cholins	$\nu_{as}(C-N^+-C)$
	920	Symmetrische Streckschwingung des Cholins	$\nu_s(C-N^+-C)$
	1250	Antisymmetrische Phosphatstreckschwingung (nicht hydratisiertes Lipid)	$\nu_{as}(PO_2^-)$
	1220	Antisymmetrische Phosphatstreckschwingung (hydratisiertes Lipid)	$\nu_{as}(PO_2^-)$
	1115 - 1080	Symmetrische Phosphatstreckschwingung	$\nu_s(PO_2^-)$
	1070	C-O - Streckschwingung	$\nu(C-O-PO_2^-)$
Wasser	~ 3400	Streckschwingung von H_2O	$\nu(OH)$
	2125	Assoziationsschwingung des Wassers	$\nu_A(H_2O)$
	1645	Scherschwingung von Wasser	$\delta(H_2O)$

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bolalipide mit Phosphocholin als erste und Glycerol als zweite Kopfgruppe

Zwei, der im Rahmen dieser Dissertation untersuchten Bolalipide tragen ein Glycerol als zweite Kopfgruppe: PC-C22-Gro und PC-C32-Gro.

Die zur Verfügung stehende Substanzmenge vom kürzerkettigen Lipid erlaubte im grösseren Umfange kalorimetrische Messungen, auf deren Grundlage die Auswahl der röntgenographisch und IR-spektroskopisch zu untersuchenden Lipid - Wasser - Dispersionen erfolgte.

Die geringe Substanzmenge vom längerkettigen Lipid ermöglichte nur wenige Lipid - Wasser - Dispersionen kalorimetrisch und nur eine röntgenographisch und IR-spektroskopisch zu charakterisieren.

4.1.1 Kalorimetrischen Untersuchungen

Abb. 4.1 gibt für die unterschiedlichen Wassergehalte die Aufheizkurven der homogenisierten Proben im Temperaturbereich zwischen 40 und 95 °C wider. Es lassen sich deutlich drei Bereiche einander ähnlicher Aufheizkurven erkennen.

Bis 33,6 Gew.-% Wasser bewirkt der steigende Wassergehalt ein Absinken beider sichtbaren Umwandlungstemperaturen und ein Verbreitern der temperaturniedrigeren Umwandlung.

Ein zweiter Bereich ist mit den Kurven der 36,5 und 38,4 gew.-% igen Dispersionen dargestellt. Hier sind deutlich ein Absinken der oberen Umwandlungstemperatur und eine sprunghafte Verbreiterung der temperaturniedrigeren Umwandlung erkennbar.

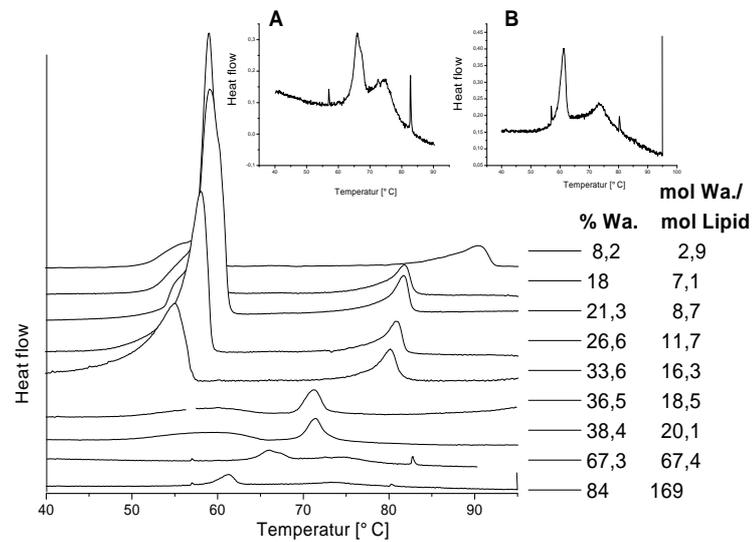


Abbildung 4.1: DSC - Aufheizkurven des Systems PC-C22-Gro – Wasser. Herausgezeichnet sind mit **A** die 67,3 und mit **B** die 84 gew.-% igen Dispersionen. Die Spitzen in den Meßkurven sind gerätebedingt.

Es schließt sich der wasserreiche Bereich an, für den die Kurven der 67,4 und 84 gew.-% igen Dispersionen wiedergegeben sind. Verglichen mit der Lipid - 33,6 Gew.-% Wasser - Dispersion wird hier eine Verschiebung des Umwandlungsmaximums der temperaturniedrigeren Umwandlung hin zu höheren Temperaturen beobachtet. Das Umwandlungsmaximum der anderen Umwandlung erscheint bei einer niedrigeren Temperatur.

Nicht dargestellt ist der ebenfalls untersuchte Temperaturbereich zwischen - 40 und 40 °C. Bis 33,6 Gew.-% Wasser kann eine Umwandlung zwischen - 20 und 0 °C einem Phasenübergang des Lipides zugeordnet werden. Oberhalb dieses Wassergehaltes tritt an seiner Stelle ein Eispeak auf.

Die Analyse der kalorimetrischen Daten legt den Schluß nahe, daß es zwischen den Dispersionen mit 33 und 67 Gew.-% Wasser Unterschiede in der Phasenpolymorphie geben müßte. Die umfangreichen röntgenographischen und IR-spektroskopischen Charakterisierungen beider Mischungen – in Tabelle 4.8 zusammengefaßt – zeigen jedoch, daß sich diese Hypothese nicht bestätigen läßt.

Es ist zur Zeit nicht möglich, an Hand der kalorimetrischen und röntgenographischen Ergebnisse ein Phasendiagramm zu erstellen. Aus diesem Grunde sind in Abb. 4.2 nur die Umwandlungstemperaturen T_{max} eingezeichnet.

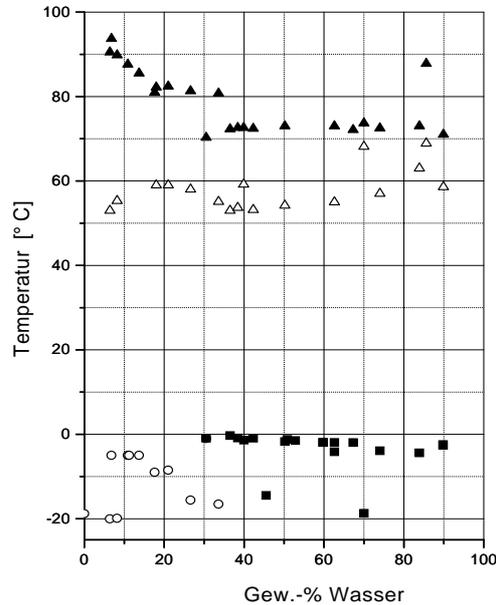


Abbildung 4.2: Umwandlungstemperaturen des Systems PC-C22-Gro – Wasser in Abhängigkeit vom Wassergehalt

Eine Erklärung, warum ein Gel-Gel-Übergang enthalpiereicher ist als der durch das Ketten-schmelzen charakterisierte Übergang in die flüssigkristalline Phase kann im Moment nicht gegeben werden.

Neben einer Interpretation dieser Beobachtung ist die Charakterisierung des Bereiches mit 34 - 40 Gew.-% Wasser für die Konstruktion des Phasendiagrammes unabdingbar.

Von erstaunlicher Einfachheit ist das kalorimetrische Verhalten des längerkettigen Homologen PC-C32-Gro. In Abb. 4.3 dargestellt sind die Aufheizkurven der homogenisierten Proben. Tabelle 4.1 zeigt die zugehörigen kalorimetrischen Ergebnisse.

Es wurde die PC-C32-Gro - 55 Gew.-% Wasser - Dispersion röntgenographisch und IR-spektroskopisch untersucht. Die Umwandlung bei $T_{max} = -1,5 \text{ °C}$ ist die Wasser - Eis - Umwandlung, die zweite bei $T_{max} = 44 \text{ °C}$ eine Phasenumwandlung des Lipides.

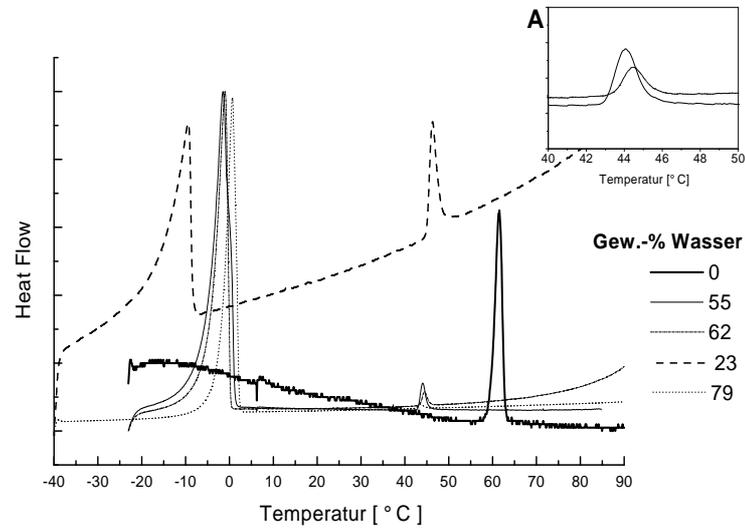


Abbildung 4.3: DSC - Aufheizkurven des Systems PC-C32-Gro – Wasser. Herausgezeichnet sind mit A die 55 (durchgezogene Linie) und 63 gew.-% igen Dispersionen (Strich-Punkt-Linie) im Bereich der Phasenumwandlung.

Tabelle 4.1: Kalorimetrische Ergebnisse des Bolalipides PC-C32-Gro bei unterschiedlichem Wassergehalt

Gew.-% Wasser	T_{max} [°C]	ΔH [$\frac{kJ}{mol}$]	HZ
0	61,5	8,36	-
23	46,3	6,32	5,95
55	44	5,45	14,8
62	44,4	4,83	25,4
79	43,6	5,67	16,1

4.1.2 Die PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion

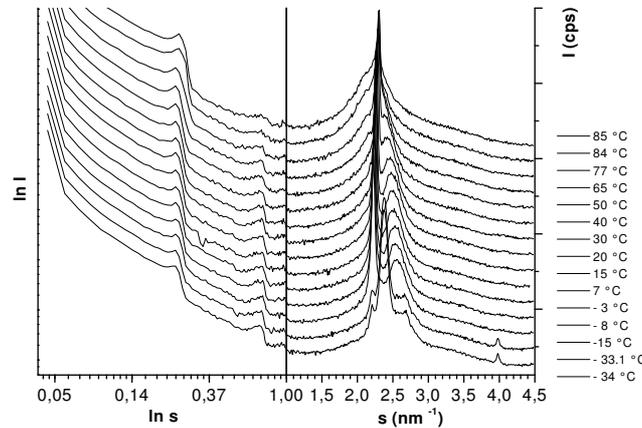


Abbildung 4.4: Die Streukurven der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion während des 2. Abkühlens

Röntgenographischen Untersuchungen

Der Kleinwinkelbereich Das im Kleinwinkelbereich auftretende Beugungsmuster mit seinem Reflexverhältnis $s_1 : s_3 : s_4 = 1 : 3 : 4$ hat seine Ursache in den zu Lamellen gepackten Molekülen. Der nach Gleichung (3.1) ermittelte Lamellenabstand liegt dabei in der Größenordnung der Moleküllänge. Das Erscheinen höherer Ordnungen des Schichtreflexes spricht für eine gute Periodizität der Lamellen. Allerdings muß die große Halbwertsbreite und die geringe Intensität dieser Reflexe als Indiz für eine geringe laterale Größe der Schichten gewertet werden [17, 18, 20].

Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von -40 °C bis $+95\text{ °C}$ werden ausschließlich lamellare Überstrukturen detektiert.

Wie aus Abb. 4.5 erkennbar ist, werden die Schichtabstände \bar{d}_L des 1. Abkühlens in den weiteren Temperaturzyklen nicht wieder erreicht. Bei den weiteren Temperaturzyklen variiert der Schichtabstand wenig mit der Temperatur oder mit Phasenübergängen und ist nahezu konstant. Ursache dafür könnte im geringen Wassergehalt der Dispersion liegen, durch den ein Ausfrieren des Eises aus den Schichten und ein Aufquellen der Schichten beim Schmelzen des Eises kaum zu beobachten ist. Der geringste Schichtabstand wird in der $L\alpha$ -Phase beobachtet.

Der Weitwinkelbereich Abb. 4.6 gibt ein Weitwinkelstreuprofil wider, wie es für Temperaturen unterhalb -20 °C typisch ist. Diese Phase wird als $L\beta'_{a,HB}$ -Phase bezeichnet.

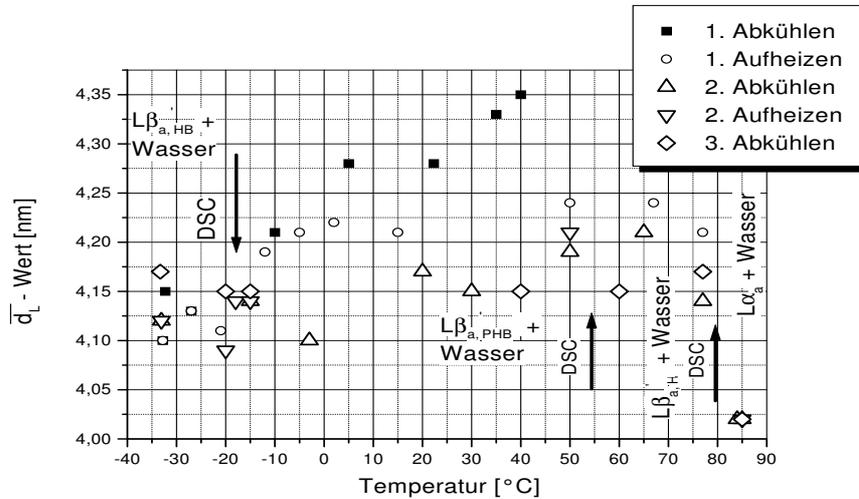


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes der PC-C22-Gro - 33 Gew.-% Wasser – Dispersion

Dabei steht diese Bezeichnung für eine lamellare Überstruktur (**L**) mit rigiden (β) und geneigten ($^{\circ}$) Alkylketten, die in antiparalleler Anordnung (Suffix **a**) die Überstruktur aufbauen. Die Zig - Zag - Ebenen der *all - trans* – Alkylketten stehen dabei nahezu 90° (**HB**) zueinander.

An diesem Beispiel sei die Auftrennung der Streukurve mittels Gauß-Funktionen erklärt. Eine Gerade trennt die immer vorhandene Untergrundstreuung ab. Die in Abb. 4.6 mit **A** bezeichnete Gauß-Funktion beschreibt die Streubeiträge der Glaskapillare und des Wassers. Das verbleibende Streuprofil läßt sich nun durch fünf Funktionen auftrennen, die die Reflexe bei $s = 2,21; 2,27; 2,37; 2,62$ und $3,98 \text{ nm}^{-1}$ wiedergeben.

Es ist nicht möglich, diese fünf Reflexe einem einzigen Gitter zuzuordnen. Man muß daher davon ausgehen, daß das Streumuster wenigstens eine Überlagerung von zwei Gittern ist.

Es stellen sich daher einerseits das Problem der Zuordnung der einzelnen Reflexe zu den Gittern; andererseits sollte eine Ursache für das Auftreten eines zweiten Gitters gefunden werden.

Aus diesem Grunde ist es angebracht, zuerst das Kettengitter zu indizieren und somit die Zahl und Lage der Reflexe zu bestimmen, die von diesem Gitter stammen und danach mit dem oder den verbleibenden Reflex(en) das zusätzliche Gitter zu indizieren.

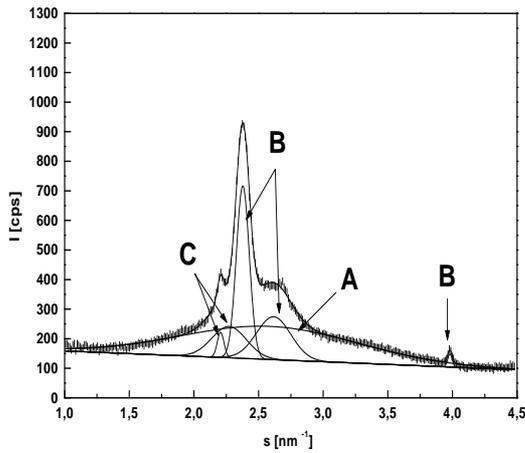


Abbildung 4.6: Anfiten des Weitwinkelstreuprofiles von PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser bei $T = -34,0 \text{ }^\circ\text{C}$ (2. Abkühlen). Erläuterungen im Text

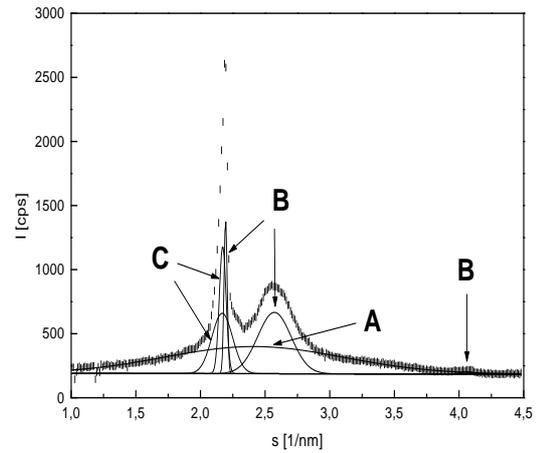


Abbildung 4.7: Anfiten des Weitwinkelstreuprofiles von PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser bei $T = -15.0 \text{ }^\circ\text{C}$ (1. Abkühlen). Erklärungen im Text

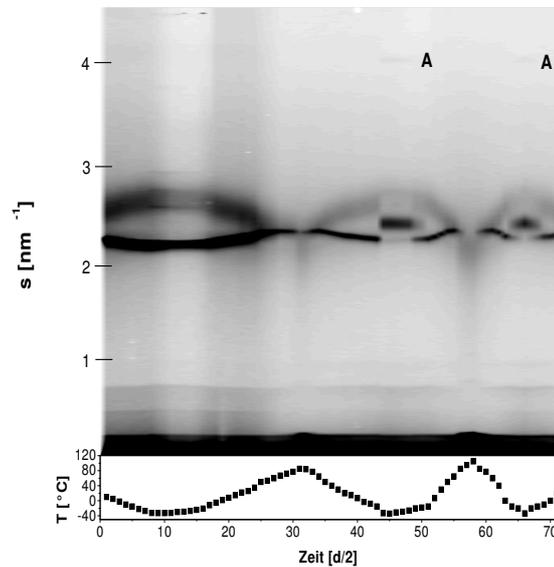


Abbildung 4.8: Dreidimensionale Darstellung sämtlicher Streukurven der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion als Höhenprofil. A... intensitätsschwacher Kettenreflex

Zwei Indizierungmöglichkeiten wurden für das Kettengitter gefunden: Ein orthorhombisch innen-zentriertes und ein schiefwinkliges Kettengitter. In beiden Fällen erhält man für Gelphasen typische Kettenquerschnittsflächen. Eine Bevorzugung eine der beiden Varianten ist auf Grundlage der röntgenographischen Ergebnisse allein nicht möglich.

Faßt man die in der Abb. 4.6 mit **B** bezeichneten drei Reflexe bei $2,37$; $2,62$ und $3,98 \text{ nm}^{-1}$ als (11)-, (02)- und (20)- Netzebenen eines orthorhombisch innenzentrierten Gitters auf, so ergeben sich die Gitterparameter $a = 0,504 \text{ nm}$; $b = 0,764 \text{ nm}$ und $\Sigma = 0,1925 \text{ nm}^2$ (Tabelle 4.2). Die so bestimmten Gitterparameter sind mit Literaturdaten vergleichbar [23, 48].

Innerhalb dieser Indizierungen ist es jedoch nicht möglich - wie Tabelle 4.2 zeigt - zwischen den beiden aus Einkristalluntersuchungen bekannten Subzellen $O \perp$ und $O' \perp$ zu unterscheiden.

Eine Unterscheidung zwischen beiden energetisch bevorzugten Kettenanordnungen *herring bone* und *pseudo-herring bone* ist durch das Auftreten eines Reflexes bei $s = 3,98 \text{ nm}^{-1}$ möglich. Die gefundenen Gitterparameter $a = 0,504 \text{ nm}$ und $b = 0,76 \text{ nm}$ sprechen für eine *herring bone*-Anordnung der Kettenrückrate [28, 29]. Bei dieser Anordnung nehmen die Kettenrückrate einen Winkel von 90° ein [28].

Bei dieser Indizierungsvariante stammen die verbleibenden mit **C** bezeichneten Reflexe bei $s = 2,21 \text{ nm}^{-1}$ und $s = 2,27 \text{ nm}^{-1}$ von einem zusätzlichen Gitter.

Unter der Annahme von Symmetriegleichheit beider Gitter wäre dieses zusätzliche Gitter ebenfalls von orthorhombischer Symmetrie. Es ergeben sich dann $a = 0,906\text{ nm}$; $b = 0,503\text{ nm}$ und $S = 0,2281\text{ nm}^2$ (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Orthorhombische Indizierungen der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase

Orthorhombische Indizierung der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase							
	$s_{exp.} [nm^{-1}]$	2.37	2.62	3.98	a [nm]	b [nm]	$\Sigma [nm^2]$
O ⊥,	$s_{ber.} [nm^{-1}]$	2.37	2.62	3.97	0.504	0.764	0.1925
HB	Indizes (hk)	(11)	(02)	(20)			
O ⊥,	$s_{ber.} [nm^{-1}]$	2.37	2.62	4.26	0.429	0.841	0.1804
PHB	Indizes (hk)	(02)	(11)	(13)			
O' ⊥,	$s_{ber.} [nm^{-1}]$	2.37	2.62	3.97	0.764	0.504	0.1925
HB	Indizes (hk)	(11)	(20)	(02)			
O' ⊥,	$s_{ber.} [nm^{-1}]$	2.37	2.62	4.26	0.841	0.429	0.1804
PHB	Indizes (hk)	(20)	(11)	(31)			
Orthorhombische Indizierung des <i>in-plane</i> -Gitters							
	$s_{exp.} [nm^{-1}]$	$s_{ber.} [nm^{-1}]$	Indizes (hk)	a [nm]	b [nm]	S[nm^2]	
	2.21	2.21	(20)	0.906	0.503	0.2281	
	2.27	2.27	(11)				
Neigungswinkel der Ketten: 32.4 °							

Nach Gleichung (3.9) kann nun der Neigungswinkel ρ der Ketten bezüglich der Schichtnormalen bestimmt werden. Er beträgt in der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase ca. 32 ° und ist mit der Kettenneigung in DPPC - Wasser - Dispersionen vergleichbar [23]. Die großen Halbwertsbreiten der Kettenreflexe sind ebenfalls ein Indiz für Kettenneigung [23].

Eine mögliche Erklärung für das Auftreten eines zweiten Gitters könnte in der Ausbildung eines zweidimensionalen Netzwerks in der Grenzschicht hydrophil / hydrophob zu suchen sein (*in-plane*-Gitter). Die Ursache für dieses Netzwerk läge in der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den beiden freien Hydroxylgruppen des Glycerols und den Sauerstoffatomen des Phosphates. Diese Wasserstoffbrücken würden sich direkt oder indirekt über immobilisierte Wassermoleküle bilden.

Somit stützt sich die oben gemachte Annahme der Symmetriegleichheit auf die Überlegung, daß mit den grenzschichtnahen Methylgruppen sich die Symmetrie des Kettengitters in die Grenzschicht hydrophil/hydrophob hinein fortsetzt und als Initiator für das zweite Gitter wirkt.

Eine antiparallele Molekülanordnung würde den Schichtabstand \bar{d}_L erklären. Diese alternierende Anordnung minimiert die Differenzen der unterschiedlich großen Querschnittsflächen der Molekülsegmente Alkylkette, Glycerol- und Phosphocholinkopfgruppe. Monoschichten würden sich dann zu einer lamellaren Überstruktur stapeln.

Mit diesem Modell der beiden Gitter erschließt sich auch ihre Lage zueinander.

Eine Verdrehung dieser Gitter wäre nur um diskrete Winkel möglich: Die innenzentrierte Kette des *in-plane*-Gitters entspräche dann einer Kette auf der Subzellenkante des Kettengitters. In diesem Falle ist die kurze Achse des Kettengitters von der gleichen Länge wie die halbe Diagonale des *in-plane*-Gitters. Bei der in Tabelle 4.2 dargestellten Indizierung sind die kurzen Achsen des Kettengitters $0,504\text{ nm}$ und des *in-plane*-Gitters $0,503\text{ nm}$ lang. Die halbe Diagonale des *in-plane*-Gitters hat einen Wert von $0,518\text{ nm}$ und wäre zu lang. Es liegt so der Schluß nahe, daß die kurzen Achsen direkt übereinander stehen.

Bevor nachfolgend die zweite, schiefwinklige Indizierungsvariante des Kettengitters erläutert werden wird, soll untersucht werden, ob aus der Linienverbreiterung der Kettenreflexe Rückschlüsse auf die Neigungsrichtung der Ketten gewonnen werden können.

Wie Monoschichtuntersuchungen an Langkettenverbindungen mittels Synchrotronstrahlung unter streifenden Einfall gezeigt haben, kann man die beiden Neigungsrichtungen *NN* und *NN*, wie sie im orthorhombisch innenzentrierten Gitter möglich sind, voneinander unterscheiden [28, 29].

Hier soll eine qualitative Analyse der Linienbreiten eine Unterscheidung ermöglichen. Dabei werden die Halbwertsbreiten der beiden intensitätsstarken Kettenreflexe (11) und (02) betrachtet.

Tabelle 4.3: Abschätzung der Linienverbreiterung der Kettenreflexe bei Kettenneigung

Modell der Linienverbreiterung durch Kettenneigung			
$O' \perp, NN$	$O' \perp, NNN$	$O \perp, NN$	$O \perp, NNN$
(20) schmal	(20) breit	(02) schmal	(02) breit
(11) breit	(11) breit	(11) breit	(11) breit
Experimentelle Daten			
$L\beta'_{a,HB}$-Phase		$L\beta'_{a,PHB}$-Phase	
FWHM ₍₁₁₎ = 0.1 nm^{-1}		FWHM ₍₀₂₎ = 0.03 nm^{-1}	
FWHM ₍₂₀₎ = 0.3 nm^{-1}		FWHM ₍₁₁₎ = 0.3 nm^{-1}	

Der die gesamte Pulverprobe durchstrahlende Röntgenstrahl wird unter den Bedingungen gestreut wie sie in der Bragg'schen Gleichung zum Ausdruck kommen (Gleichung 2.4). Je mehr Netzebenen diese Bedingung erfüllen, desto geringer ist die Linienbreite des gestreuten Röntgenstrahls [17, 18].

Bei Neigung der Ketten entlang der langen Subzellenkante (*NNN*) werden die beiden Netzebenen (02) und (11) der Subzelle bezüglich der Normalen der Mono- oder Bischicht gekippt. Die Zahl der die Streubedingung erfüllenden Netzebenen verringert sich in beiden Fällen. Auf Grund unterschiedlicher Kippwinkel sind auch unterschiedliche Linienbreiten zu erwarten.

Anders verhält es sich bei Kettenneigung entlang der kurzen Subzellenkante (*NN*). Hier verbleibt auch nach der Verkippung eine der beiden Netzebenen parallel zur Schichtnormalen. Es resultieren ein schmalerer und ein breiterer Reflex.

Diese Überlegungen sind wie folgt zu verstehen:

Die hochviskose, gelartige Probe ist aus Lamellen aufgebaut, in denen die Alkylketten ein orthorhombisch innenzentriertes Gitter bilden. Dieses Gitter läßt aus Symmetriegründen zwei Möglichkeiten der Neigung zu.

Wenn der Röntgenstrahl eine Lamelle durchstrahlt und die Streubedingungen erfüllt sind, durchlaufen die Streustrahlen bei *NNN*-Neigung nur einen Teil des Lamellenvolumens; im Falle der *NN*-Neigung verbleibt ein Streustrahl in der Lamelle und wird durch die große Zahl der streuenden Netzebenen schmal.

Legt man diese Aussagen einer Analyse der Linienbreiten der Kettenreflexe zu Grunde, so könnten in der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase die Ketten eine *NNN*-Neigung aufweisen und in der $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase eine *NN*-Neigung.

Bei der zweiten, schiefwinkligen Indizierungsvariante des Kettengitters wird der zusätzliche Reflex bei $s = 2,27 \text{ nm}^{-1}$ (in Abb. 4.6 mit *C* bezeichnet) auch dem Kettengitter zugeordnet. Es ergeben sich aus den vier Reflexen die schiefwinkligen Indizierungsmöglichkeiten, wie sie in der Tabelle 4.4 dargestellt sind.

Der verbleibende eine Reflex bei $s = 2,21 \text{ nm}^{-1}$ könnte als 6-fach entarteter Reflex einer hexagonalen Packung in der Grenzschicht hydrophil / hydrophob interpretiert werden (*in-plane*-Gitter). Das führt zu den Gitterparameter $a_H = 0,453 \text{ nm}$ und $S = 0,2371 \text{ nm}^2$. Auch bei dieser Indizierung resultiert ein Kettenneigungswinkel $\rho = 32^\circ$. Den Indizierungsmöglichkeiten des Kettengitters mit $\gamma \sim 122^\circ$ wäre somit den Vorzug zu geben.

Da bei beiden Indizierungen für Gelphasen typische Kettenquerschnittsflächen resultieren, ist eine Bevorzugung eines Gitters aus röntgenographischer Sicht allein nicht möglich.

ZIMMERMANN [39] findet bei dem Bolalipid PC-C22-OH im Überschuß von Wasser bei Temperaturen unterhalb $-9,2^\circ\text{C}$ eine Subgelphase $L\rho_a$. Der chemisch sehr ähnliche Bau zum hier untersuchten Lipid legt den Schluß nahe, es könnte sich bei dieser Phase ebenfalls um eine Subgelphase handeln.

Bei Subgelphasen treten im Winkelbereich $7^\circ \leq 2\theta \leq 17^\circ$ zusätzliche Reflexe auf. Einerseits stammen diese Reflexe von einer größeren Subzelle; andererseits erscheinen Reflexe mit einer ungeradzahlig Summe der Indizes, da diese auf Grund eines Symmetriebrech zwischen den verschiedenen Ketten in den einzelnen Subzellen nicht ausgelöscht sind [74, 75, 76, 77].

Auf Grund fehlender zusätzlicher Reflexe in der Abb. 4.6 angegebenen Winkelbereiches handelt sich bei dieser Gelphase nicht um eine Subgelphase. ZIMMERMANN beobachtet einen Reflex bei $s \sim 3,33 \text{ nm}^{-1}$, dem die (12)-Netzebene des Kettengitters zugeordnet wird. Auch dieser Reflex wird hier nicht beobachtet.

Tabelle 4.4: Schiefwinklige Indizierung der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase

Schiefwinklige Indizierung der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase								
a [nm]	b [nm]	γ [°]	Σ [nm ²]	$s_{exp.}$ [nm ⁻¹]	2.27	2.37	2.62	3.98
0.473	0.452	111.54	0.1992	$s_{ber.}$ [nm ⁻¹] Indizes (hk)	2.27 (10)	2.37 (01)	2.62 (1 $\bar{1}$)	3.84 (11)
0.521	0.452	122.35	0.1992	$s_{ber.}$ [nm ⁻¹] Indizes (hk)	2.27 (10)	2.37 (1 $\bar{1}$)	2.62 (01)	3.84 (2 $\bar{1}$)
0.452	0.473	111.54	0.1992	$s_{ber.}$ [nm ⁻¹] Indizes (hk)	2.27 (01)	2.37 (10)	2.62 (1 $\bar{1}$)	3.84 (11)
0.452	0.521	122.35	0.1992	$s_{ber.}$ [nm ⁻¹] Indizes (hk)	2.27 (01)	2.37 (1 $\bar{1}$)	2.62 (10)	3.84 (1 $\bar{2}$)
0.521	0.473	126.11	0.1992	$s_{ber.}$ [nm ⁻¹] Indizes (hk)	2.27 (1 $\bar{1}$)	2.37 (10)	2.62 (01)	3.84 (2 $\bar{1}$)
0.473	0.521	126.11	0.1992	$s_{ber.}$ [nm ⁻¹] Indizes (hk)	2.27 (1 $\bar{1}$)	2.37 (01)	2.62 (10)	3.84 (1 $\bar{2}$)
Hexagonale Indizierung des <i>in-plane</i> -Gitters								
$s_{exp.}$ [nm ⁻¹]	$s_{ber.}$ [nm ⁻¹]	a_{hex} [nm]	γ [°]	S [nm ²]	Neigungswinkel ρ [°]			
2.21	2.21	0.453	120.0	0.2371	32.85			

Allerdings erscheint beim 1. Abkühlen an Stelle der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase monotrop die Phase $L\beta'_{a,PHB}$ - Eis. Abb. 4.8 zeigt sehr deutlich, daß die $L\beta'_{a,HB}$ -Phase erst nach dem Ketten-schmelzen ausgebildet wird.

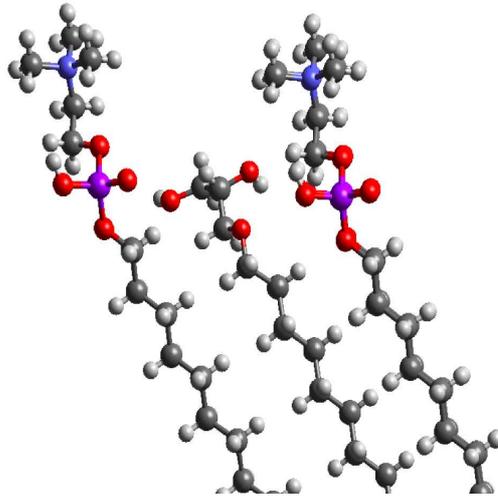
Abbildung 4.9: Visualisierung der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase

Abb. 4.9 zeigt eine Visualisierung aller röntgenographischen Ergebnisse: Eine antiparallele Molekülanordnung mit Kettenneigung minimiert die Differenzen in den Querschnittsflächen der einzelnen Molekülteile. Ketten und Kopfgruppen sind in orthorhombisch innenzentrierten Gittern angeordnet. Die Ketten haben einen Neigungswinkel von ca. 32° bezüglich der Schichtnormalen und sind entlang der langen Subzellekante hin zum übernächsten Nachbarn geneigt. Die Kopfgruppen sind aufgerichtet und zwischen den beiden freien Hydroxylgruppen je Glycerolrest und den benachbarten Phosphatsauerstoffen kommt es durch Wasserstoffbrücken zur Bildung eines zweidimensionalen Netzwerkes (*in-plane* - Gitter).

Oberhalb von $-19,0^\circ\text{C}$ kommt es zur Ausbildung einer als $L\beta'_{a,PHB}$ bezeichnete Phase, die bei $55,2^\circ\text{C}$ in die $L\beta'_{a,H}$ -Phase übergeht.

Die Indizes **PHB** und **H** stehen für die Kettenanordnungen *Pseudo Herring Bone* und *Hexagonal*.

Das Weitwinkelstreuprofil der $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase läßt sich mit fünf Gauß-Funktionen beschreiben (Abb. 4.7), wobei die mit **B** bezeichneten Gaußkurven einem orthorhombisch innenzentriertem Kettengitter zugeordnet werden können. Es ergeben sich als Gitterparameter $a = 0,429\text{nm}$; $b = 0,912\text{nm}$ und $\Sigma = 0,1959\text{nm}^2$ (Tabelle 4.5).

Auch hier ist in Analogie zur orthorhombischen Indizierung des $L\beta'_{a,HB}$ -Phasen – Kettengitters nur eine Unterscheidung zwischen beiden Anordnungen der Kettenrückrate *herring-bone* und *pseudo-herring-bone* möglich. In der $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase kommt es zu einer *pseudo-herring-bone* – Anordnung (**PHB**).

Aus der Linienbreite der Kettenreflexe läßt sich ableiten, daß die Ketten entlang der kurzen Subzellekante hin zum nächsten Nachbarn geneigt sind (*NN* – Neigung). Indiziert man die in Abb. 4.7 mit **C** bezeichneten Reflexe bei $s = 2,168\text{nm}^{-1}$ und $s = 2,172\text{nm}^{-1}$ ebenfalls in ein Gitter gleicher Symmetrie, so ergeben sich $a = 0,533\text{nm}$; $b = 0,921\text{nm}$ und $S = 0,2454\text{nm}^2$. Der nach Gleichung 3.9 bestimmte Neigungswinkel beträgt $\rho = 37^\circ$.

Tabelle 4.5: Indizierungen der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase

Orthorhombische Indizierung der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase							
	$s_{exp.} [nm^{-1}]$	2.19	2.57	4.06	a [nm]	b [nm]	$\Sigma [nm^2]$
O ⊥, HB	$s_{ber.} [nm^{-1}]$ Indizes (hk)	2.19 (11)	2.57 (02)	4.26 (13)	0.563	0.778	0.2187
O ⊥, PHB	$s_{ber.} [nm^{-1}]$ Indizes (hk)	2.19 (02)	2.57 (11)	4.03 (13)	0.429	0.912	0.1959
O' ⊥, HB	$s_{ber.} [nm^{-1}]$ Indizes (hk)	2.19 (11)	2.57 (20)	4.25 (31)	0.778	0.563	0.2187
O' ⊥, PHB	$s_{ber.} [nm^{-1}]$ Indizes (hk)	2.19 (20)	2.57 (11)	4.03 (31)	0.912	0.429	0.1959
Orthorhombische Indizierung des <i>in-plane</i> -Gitters							
	$s_{exp.} [nm^{-1}]$	$s_{ber.} [nm^{-1}]$	Indizes (hk)	a [nm]	b [nm]	S[nm ²]	
	2,172	2,172	(11)	0,533	0,921	0,2454	
	2,168	2,168	(20)				
Neigungswinkel der Ketten: 37.2 °							

Bei dem Übergang von der $L\beta'_{a,HB}$ - in die $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase orientieren sich die Ketten aus einer *HB* - Anordnung mit Neigung entlang der langen Subzellekante (*NNN*) in eine *PHB* - Anordnung mit Neigung entlang der kurzen Kante (*NN*).

Wie in den Tabellen 4.2 und 4.5 ausgeführt, kann die Lage der Subzelle (**O**⊥ oder **O'**⊥) nicht bestimmt werden – sie ist somit frei wählbar. Die Subzelle in der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase wird um 90 ° verdreht - die Indizierung der Reflexe spräche nicht dagegen. Die Ketten brauchen sich jetzt nur abzusenken, der Neigungswinkel wird vergrößert. Mit dieser neuen Wahl des Bezugssystems verkürzt sich die lange Subzellekante und vice versa. Die Ketten sind somit entlang der kurzen Achse geneigt. Die Neigungsrichtung hat sich nicht geändert, jedoch deren Lage im Koordinatensystem. Die Ketten verdrehen sich leicht aus der *HB*- in die *PHB*-Anordnung. Es ist anzunehmen, daß diese Vorgänge synchron ablaufen.

Dieses Drehen, Verschieben und Aufrichten der Ketten müßte auch die Veränderungen im Kopfgruppenbereich erklären können. Während des Phasenüberganges kommt es tatsächlich zu einer Reorientierung der Kopfgruppen. Das Wasserstoffbrückennetz wird aufgebrochen und neu geknüpft. Diese Aussage wird bei der Besprechung des Temperaturverhaltens der antisymmetrischen Phosphatstreckschwingungsbande verifiziert werden.

Abbildung 4.10 zeigt eine Visualisierung auf Grundlage der röntgenographischen Ergebnissen.

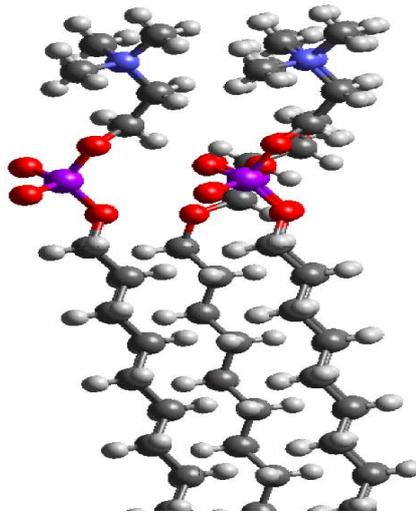


Abbildung 4.10: Visualisierung der $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase

Im Temperaturbereich von 55,2 °C bis 77,8 °C wird die $L\beta'_{a,H}$ - Phase beobachtet. Die große Linienbreite des (02) - Kettenreflexes deutet auf eine hohe Kettenbeweglichkeit hin – verhindert gleichzeitig aber auch die Auflösung der Reflexe des *in - plane* - Gitters, die auf Grund der IR - spektroskopischen Daten zu erwarten wären.

Der (13) - Kettenreflex bei $s \sim 4\text{nm}^{-1}$ ist nicht mehr nachweisbar – eine Unterscheidung zwischen den *PHB*- und *HB* - Anordnungen ist dadurch verhindert.

Oberhalb 77,8 °C schmelzen die Ketten und die PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion geht in die flüssigkristalline $L\alpha_a$ - Phase über.

Abb. 4.11 läßt sich wie folgt interpretieren:

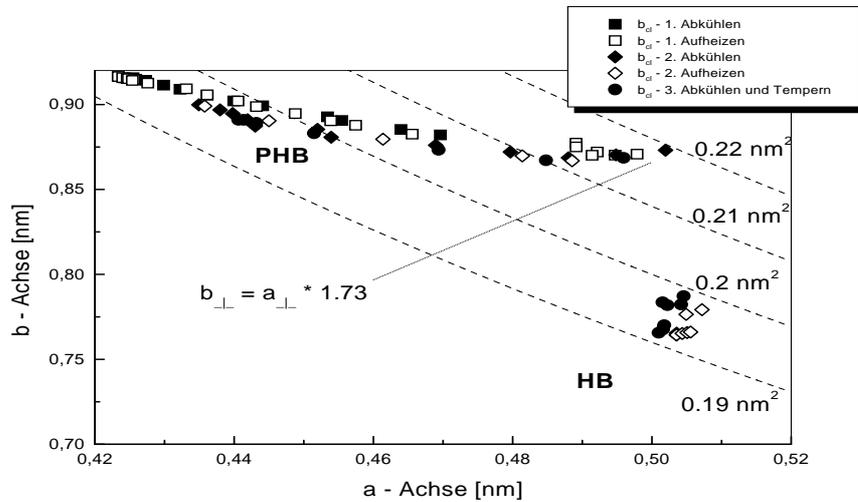


Abbildung 4.11: PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Kettengitterparameter

In der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase packen sich die Ketten innerhalb eines orthorhombisch innen-zentrierten Gitters im *HB* - Motiv. Die Temperaturerhöhung bewirkt in dieser Phase ein Aufweiten des Gitters entlang beider Gitterachsen. Unter Beibehaltung der Kettenquerschnittsfläche erfolgt mit dem Übergang in die $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase eine Umorientierung zur *PHB* - Anordnung. Das Kettengitter bleibt dabei erhalten. Innerhalb der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase bewirkt eine Temperaturerhöhung eine starke Aufweitung des Gitters entlang der langen Subzellenkante. In der $L\beta'_{a,H}$ - Phase erfolgt eine Umorientierung von der orthorhombischen in die hexagonale Kettenanordnung. Bei den höchsten Temperaturen liegen geschmolzene Ketten in ihrer hexagonalen Packung vor.

Die Phasenpolymorphie ließ sich wie folgt bestimmen¹:

$$L\beta'_{a,HB} \text{ (-19,0 °C)} \quad L\beta'_{a,PHB} \text{ (55,2 °C)} \quad L\beta'_{a,H} \text{ (77,8 °C)} \quad L\alpha_a.$$

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen Zur spektroskopischen Charakterisierung der einzelnen Phasen wurden folgende Banden und Parameter herangezogen:

Die symmetrische Methylen-Streckschwingungsbande $\nu_s(CH_2)$, die Methylen - Scherschwingungsbande $\delta(CH_2)$, der Parameter «FW0.8M», der die Breite der Methylenscherschwingungsbande bei 80 % der Bandenhöhe wiedergibt sowie die antisymmetrische Phosphat-Streckschwingungsbande $\nu_{as}(PO_2^-)$.

Die $L\beta'_{a,HB}$ - Phase ist beim längerkettigen Homologen einer spektroskopischen Charakterisierung zugänglich und wird an dort beschrieben.

¹Es sind die kalorimetrisch bestimmten Umwandlungstemperaturen angegeben

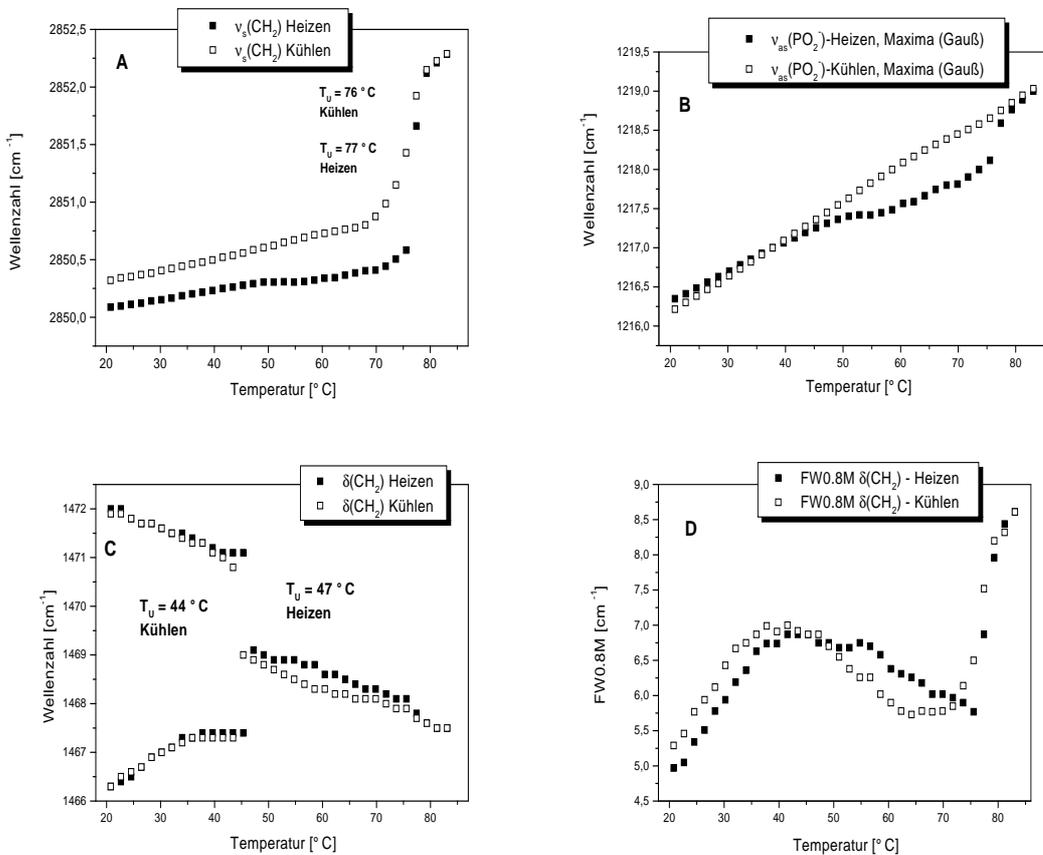


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter von PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser. **A**...symmetrische (CH_2) - Bande, **B**...antisymmetrische (PO_2^-) - Bande, **C**... (CH_2) - Scherschwingungsbande, **D**... Breite der Bande in **C**... bei $\frac{8}{10}$ der Höhe

Die Wellenzahlen der symmetrischen (CH_2) - Bande in den beiden Gel- und in der flüssigkristallinen Phase sind mit denen in der Literatur angegebenen Werten von DPPC im Wasserüberschuß vergleichbar [89, 92]. Diese Absorptionsbande registriert allerdings bei diesem Wassergehalt von 33 Gew.-% den Gel - Gel - Phasenübergang bei $T \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht.

In den Infrarotspektren ist die Methylenscherschwingungsbande in zwei Komponenten aufgespalten: eine höherfrequente bei ca. 1472 cm^{-1} und in eine niederfrequente bei ca. 1467 cm^{-1} . Diese Aufspaltung ist in den Spektren nur als Schulter sichtbar (analog Abb. 4.27). Abb. 4.12 C zeigt die durch Gauß - Funktionen angefitzten Minima der 2. Ableitung gegen die Temperatur.

SNYDER [83, 84] wertet die Aufspaltung als Indiz, daß in einer orthorhombischen Subzelle zwei spektroskopisch zu unterscheidende Alkylketten vorliegen.

Dieser Umstand deckt sich mit den röntgenographischen Messungen, die ebenfalls eine orthorhombische Subzelle finden (Eine der beiden möglichen Subzellen $\text{O}\perp$ oder $\text{T}\parallel$).

Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Aufweitung des Gitters, was sich in den IR-Spektren in einer Verringerung der Aufspaltung der Methylenschwingungsbande bemerkbar macht.

Die Aufspaltung verschwindet 10 K unterhalb der Umwandlung in die $L\beta'_{a,H}$ -Phase. Sie ist sowohl im Absorptionsspektrum als auch in der 2. Ableitung nicht mehr nachweisbar.

Als Folge der temperaturinduzierten erhöhten Beweglichkeit der Ketten (Torsionsbewegungen um die Kettenlängsachse) verringert sich die Wechselwirkung zwischen den Ketten und die Aufspaltung verschwindet.

Liegt jedoch bei höheren Temperaturen noch eine quasi-orthorhombische Struktur vor, obwohl die beiden $\delta(CH_2)$ -Komponenten spektroskopisch nicht mehr aufgelöst werden können (schwache Wechselwirkung durch großen Abstand bzw. Bewegung), so muß eine Zunahme der Temperatur zu einer weiteren Abnahme der Halbwertsbreite führen, da beide Komponenten noch weiter aufeinander zulaufen!

Es muß daher ein Parameter gefunden werden, der diesen Sachverhalt zu erklären vermag. Die Lösung liegt in der Bestimmung der vollen Breiten bei 80 % der Maximalhöhe (mit « FWH0.8M » abgekürzt) der intensiveren Scherschwingungsbande.

Dieses Verfahren, aus der Literatur bekannt [90], ermöglicht bei allen hier untersuchten Systemen und Temperaturen interpretierbare Ergebnisse.

Es zeigt sich, daß dieser Wert, sobald nur noch eine Absorptionsbande sichtbar ist, sich mit steigender Temperatur in der $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase verringert. Das ist eine Bestätigung der Annahme, daß immer noch eine orthorhombische Subzellenstruktur vorliegt, d.h. die nicht mehr auflösbaren Komponenten der Bande laufen weiter aufeinander zu.

Diese Verringerung hält in der $L\beta'_{a,H}$ -Phase an. Gleichzeitig wird eine Abnahme der Wellenzahl der $\delta(CH_2)$ -Bande auf ca. 1468 cm^{-1} beobachtet. Röntgenographisch ist gesichert, daß es in dieser Phase mit steigender Temperatur zu einer starken Gitteraufweitung bei gleichzeitiger Reorientierung der Ketten zur hexagonalen Anordnung kommt. Die Temperaturerhöhung bewirkt eine Abstandsaufweitung und Rotation um die Kettenlängsachse („Rotorphase“).

Eine Wechselwirkung der Phosphatgruppe mit seiner Umgebung schwächt die Kraftkonstante des PO_2^- -Oszillators [89, 117] und ist im Infrarotspektrum als Rotverschiebung der Absorptionsbande sichtbar. Es wird beobachtet, daß sich die Wellenzahl der antisymmetrischen PO_2^- -Schwingung von 1250 cm^{-1} für trockenes Lipid [92] zu ca. $1220 - 1230\text{ cm}^{-1}$ für eine hydratisierte Bilschicht [92, 93] verschiebt.

Die in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmten Lagen dieser Absorptionsbande von PC-C22-OH, 50 Gew.-% Wasser bei $\tilde{\nu} \sim 1220\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 4.25 **B**) sprechen für eine Hydratisierung, wie sie auch in den lamellaren Gel- und flüssigkristallinen Phasen von DPPC beobachtet wird [105, 92, 93].

Die Wechselwirkung der Phosphatgruppe mit dem umgebenden Wasser bewirkt das Absinken der Wellenzahl. Die Schwächung der Kraftkonstante des PO_2^- -Oszillators erfolgt dabei über bis zu sechs Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle, die direkt an die Phosphatsauerstoffatome „binden“ [100].

Diese Zahl liefern übereinstimmend Monte-Carlo-Simulationen [102] und MO-Berechnungen [101]. HADŽI et. al. [100] gehen davon aus, daß die restlichen, an die Phosphocholinkopfgruppe gebundenen Wassermoleküle nicht zu einer Frequenzerniedrigung beitragen.

Ein stärkeres Absinken der Wellenzahl scheint also durch den bloßen Kontakt mit Wasser nicht möglich zu sein.

Bei den anderen untersuchten Bolalipid - Dispersionen, die Glycerol als zweite Kopfgruppe enthalten, sind diese Absorptionsbanden um $4 - 5 \text{ cm}^{-1}$ stärker rotverschoben (Abb. 4.29). Dieser Umstand der stärkeren Wechselwirkung mit der Umgebung kann durch eine anderes Hydratationsverhalten oder nach Hadži et. al. [100] durch eine Änderung im C-O-P-O-C – Diederwinkel von gauche-trans (gt) nach trans-trans (tt) erklärt werden.

Ähnlich niedrige Absorptionsmaxima der antisymmetrischen Phosphatstreckschwingung werden in der interdigitated Phase $L\beta'_I$ des voll hydratisiertem DHPC beobachtet [95], bei Phosphatidylethanolaminen [96, 98], bei Cardiolipin [104], bei Diacylphosphatidylglycerolen [97, 99] und bei Phosphoglycerophospholipiden [106].

So sehen LEWIS et. al. [95] als Ursache für das starke Absinken der Wellenzahl bei DHPC eine stärkere polare Umgebung und bei den Phosphatidylethanolaminen eine starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Phosphatgruppe und einer Donorgruppe [96].

EPAND [98] nimmt an, daß die Ursache für Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Lipidkopfgruppen in den kondensierten Ketten liegt, was eine Abstandsverringern zur Folge hat.

Bandenverschmälerung wird als Kopfgruppenimmobilisierung gedeutet [96]. Bei Cardiolipin und Phosphoglycerophospholipiden vermuten die Autoren intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen des Glycerols und der Phosphatgruppe selbst in wäßriger Dispersion [104, 106]. ZHANG et. al. [97] vermuten im starken Absinken der Wellenzahl ein spezielles Muster von intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Phosphatgruppen und den Glycerolhydroxylgruppen.

Von BOGGS [103] wird die Frage diskutiert, ob in der Gegenwart von Wasser intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Lipidkopfgruppen möglich sind. Der Autor betont den Umstand, daß sie trotz der offensichtlichen Schwäche dieser Bindung durch die Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Kohlenwasserstoffketten und der elektrostatischen Anziehung zwischen den Kopfgruppen möglich sind, da diese Kräfte Wasserstoffdonor und -akzeptor in engen Kontakt bringen.

Diese Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen des Glycerols und der Phosphatgruppe wären somit die Ursache für die niedrigen Frequenzen der antisymmetrischen PO_2^- - Bande in den IR - Spektren und eine Erklärung für das röntgenographisch gefundene Gitter. Sie können sich direkt oder über ein immobilisiertes Wassermolekül ausbilden.

Auch hier würde sich, in Anlehnung an die Interpretation von ZHANG [97], ein spezielles Muster von intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen den Phosphatgruppen und den Glycerolhydroxylgruppen herausbilden.

Da sich diese Wasserstoffbrücken aber nur bei der antiparallelen Packung der Moleküle zur Monoschicht ausbilden, sind sie als Indiz für dieses Modell zu werten.

Obwohl die niedrigen Wellenzahlen der antisymmetrischen Phosphatstreckschwingungsbande darauf schließen lassen, daß es weiterhin dieses Wasserstoffbrückengitter zwischen den Kopfgruppen in der $L\beta'_{a,H}$ - Phase geben sollte, sind in den Weitwinkelbereichen der Röntgenstreuendiagramme bedingt durch die großen Halbwertsbreiten der Kettenreflexe Reflexe dieses Gitters nicht mehr auflösbar.

4.1.3 Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Phasenpolymorphie — Die PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion

Die kalorimetrischen Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß zwischen den Lipid - Dispersionen mit 33 Gew.-% Wasser und 67 Gew.-% Wasser Unterschiede in der Phasenpolymorphie auftreten sollten.

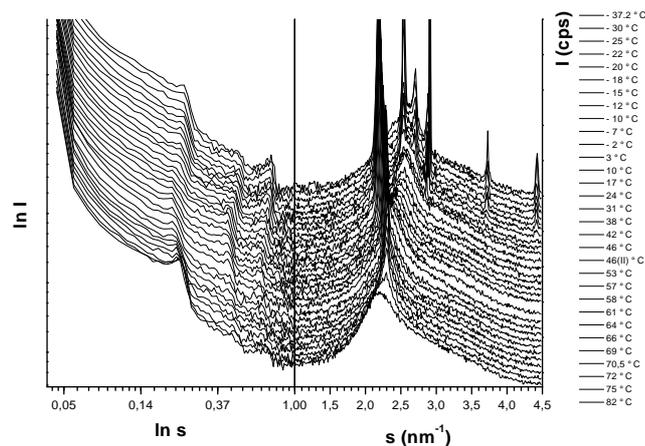


Abbildung 4.13: Die Streukurven der PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion während des 1. Aufheizens

Röntgenographische Untersuchungen

Der Kleinwinkelbereich Im gesamten untersuchten Temperaturbereich von -40 °C bis $+82\text{ °C}$ treten im Kleinwinkelbereich Reflexe im Verhältnis $s_1 : s_3 : s_4 = 1 : 3 : 4$ auf. Ursache dafür sind die zu Lamellen gepackten Moleküle. Der nach Gleichung (3.1) ermittelte Lamellenabstand liegt dabei in der Größenordnung der Moleküllänge und variiert stärker mit der Temperatur als bei der wasserärmeren Dispersion.

Die Ursachen für die Verkleinerungen des Schichtabstandes bei Temperaturen unterhalb -20 °C ist das Ausfrieren des Wassers aus den Schichten und oberhalb 70 °C das Ketten-schmelzen (siehe Weitwinkelbereich in Abb. 4.14).

Das Erscheinen höherer Ordnungen des Schichtreflexes zeigt eine gute Stapelung der Lamellen an - jedoch sind die große Halbwertsbreite und die geringe Intensität dieser Reflexe Indizien für eine geringe laterale Größe der Schichten [17, 18, 20].

Der Weitwinkelbereich Die Analyse des Weitwinkelbereiches zeigt, daß bei beiden Dispersionen die gleiche Phasenpolymorphie auftritt, allerdings bedingt der unterschiedliche Wassergehalt eine Veränderung der Umwandlungstemperaturen. Das Erscheinen des (11) - Kettenreflexes der $L\beta'_{\alpha,HB}$ - Phase bei -40 °C zeigt an, daß sich unterhalb dieser Temperatur diese Phase anschließt. Es kann durch Analogieschluß mit den Ergebnissen der PC-C22-Gro

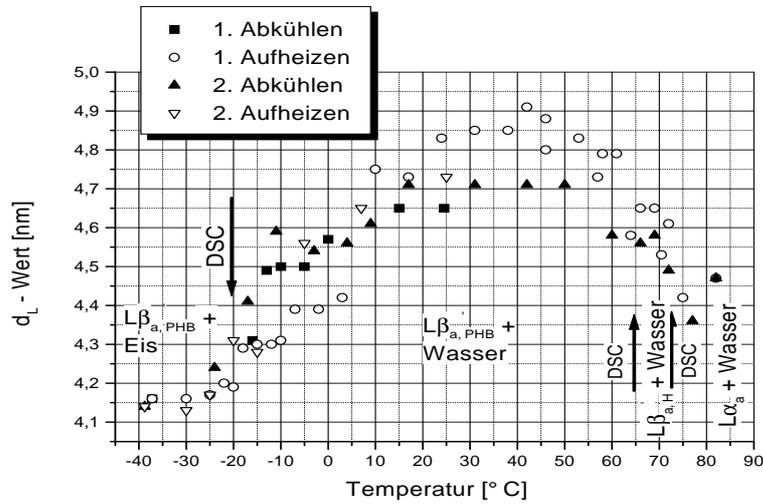


Abbildung 4.14: Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes der Dispersion PC-C22-Gro - 67 Gew.-% Wasser

– 33 Gew.- % Wasser– und PC-C32-Gro – 50 Gew.- % Wasser – Dispersion davon ausgegangen werden, daß durch die langsame Umwandlungskinetik ein Zwei-Phasen-Gebiet auftreten würde.

Die $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase ist bis $64,9\text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Da die $L\alpha_a$ - Phase schon ab $69,3\text{ }^\circ\text{C}$ ausgebildet wird, beträgt der Temperaturbereich der $L\beta'_{a,H}$ - Phase nur ca. 5 K. Somit ist mit einem Temperaturbereich von ca. 85 K die $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase die stabilste gefundene Phase. Der Gang der Gitterparameter ist dabei in Abb. 4.16 widergegeben.

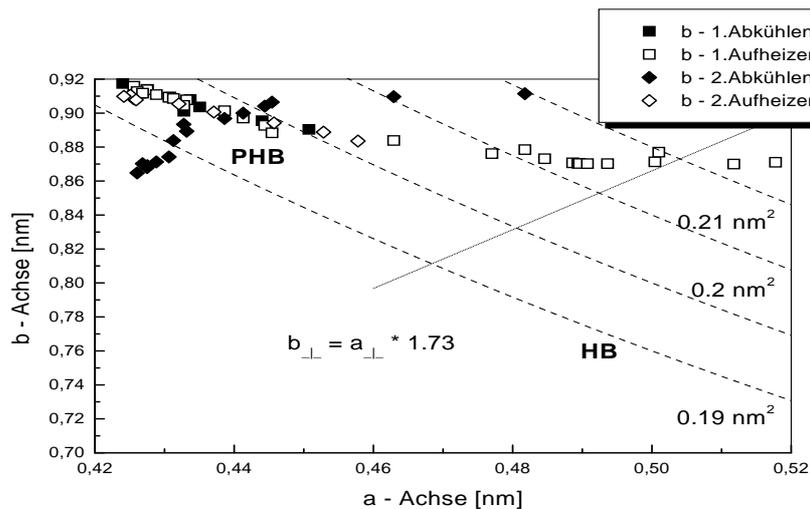


Abbildung 4.16: PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion, Kettengitterparameter

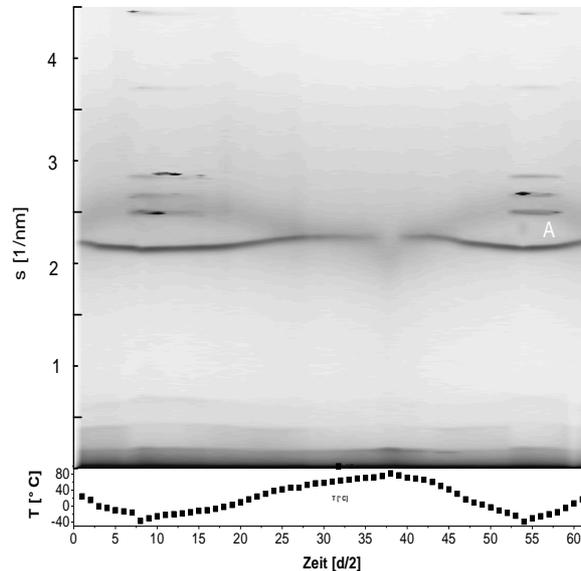


Abbildung 4.15: Darstellung sämtlicher Streukurven der PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion als Höhenprofil. A... (11)-Kettenreflex der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase

Auch bei dieser Lipid-Wasser – Dispersion tritt ein Streubeitrag auf, der nicht dem Ketten-gitter zugeordnet werden kann. Da die Absorptionsbande der antisymmetrischen (PO_2^-) - Bande im untersuchten Temperaturbereich Wellenzahlen unterhalb 1217 cm^{-1} aufweisen, kann die Ursache für diese zusätzliche Streuung ebenfalls in einem Gitter von Wasserstoffbrücken zwischen den Hydroxylgruppen und den Phosphatsauerstoffatomen zu suchen sein.

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen Die beiden Phasenübergänge von der $L\beta'_{a,PHB}$ - in die $L\beta'_{a,H}$ - Phase und in die $L\alpha_a$ - Phase erscheinen durch die sigmoidalen Anstiege der Wellenzahl der symmetrischen (CH_2) - Bande bei 58 °C und 74 °C .

Die Aufspaltung der Methylenschwingungsbande in eine höherfrequente Komponente bei ca. 1472 cm^{-1} und in eine niederfrequente bei ca. $1466,5\text{ cm}^{-1}$ ($T = 20\text{ °C}$) sind im Spektrum als eine Absorptionsbande mit Schulter sichtbar (In ähnlicher Weise wie in Abb. 4.27 dargestellt). Diese Aufspaltung wird gefunden, wenn in der Subzelle zwei spektroskopisch unterscheidbare Alkylketten vorhanden sind, wie es bei der orthorhombisch innenzentrierten Subzelle $O \perp$ der Fall ist [83, 84].

Oberhalb von 54 °C verschwindet diese Aufspaltung. Es wird eine Bande bei ca. 1468 cm^{-1} gefunden. Die Verschmälerung der Bandenbreite ab dieser Temperatur bis 70 °C kann als ein Weiter-Aufeinander-Zulaufen zweier Banden gedeutet werden, die spektroskopisch aber nicht mehr aufgelöst werden können.

Die Alkylketten bleiben in einem orthorhombisch innenzentrierten Gitter – allerdings nehmen durch Gitteraufweitung und Bewegung die Wechselwirkungen zwischen den Ketten ab. Die Ursache für den sigmoidalen Abfall der antisymmetrischen (PO_2^-) - Bande bei $T \sim 55\text{ °C}$

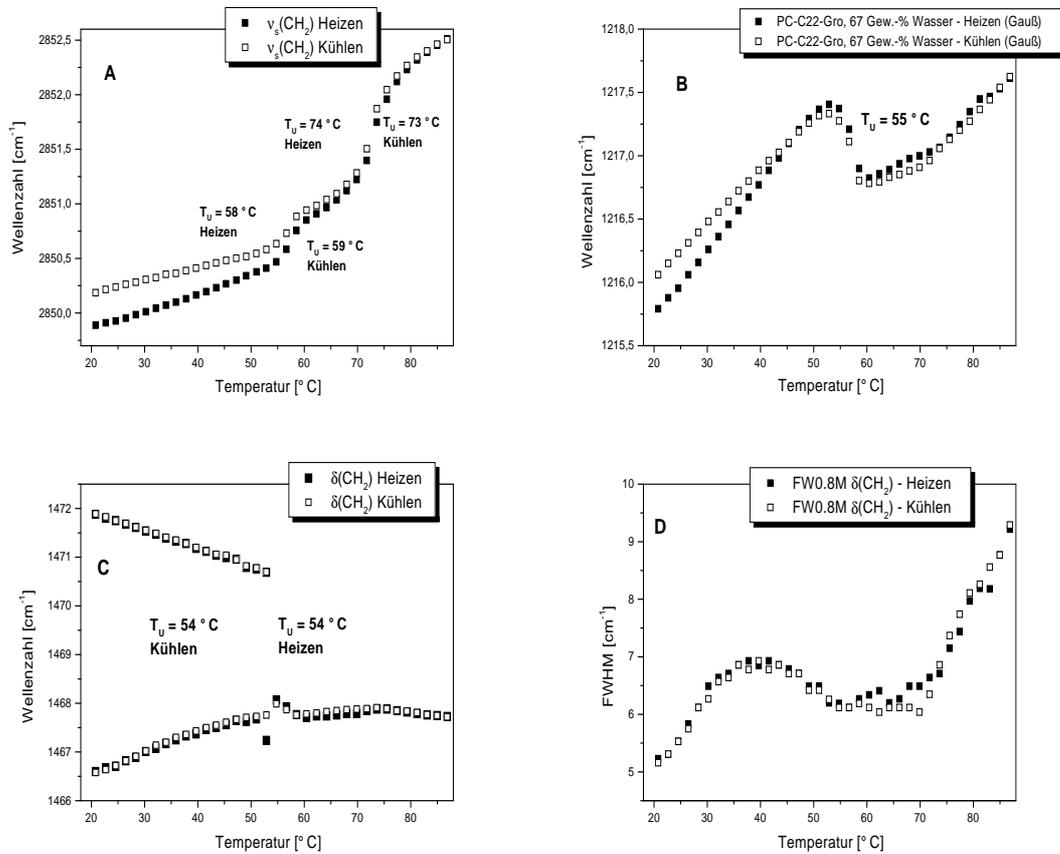


Abbildung 4.17: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter von PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser. **A...**symmetrische (CH₂) - Bande, **B...**antisymmetrische (PO₂⁻) - Bande, **C...**(CH₂) - Scherschwingungsbande, **D...**Breite der Bande in C... bei $\frac{8}{10}$ der Höhe

könnte in einer Reorientierung eines Wasserstoffbrückennetzes liegen. Der Phasenübergang bei dieser Temperatur würde somit Veränderungen im hydrophoben Bereich der Monoschicht als auch in der hydrophil-hydrophob – Grenzschicht beinhalten.

Weder die symmetrische Methylen- noch die antisymmetrische Phosphat - Scherschwingungsbande sind bei der wasserärmeren Dispersion sensitiv für den $L\beta'_{a,PHB}$ - $L\beta'_{a,H}$ - Phasenübergang.

Die Auswertung der Eis-Peaks bei 0 °C (Aufheizen) ergibt für die wasserärmere Dispersion 15 Wassermoleküle in der ersten Hydrathülle der Phosphocholingroup und für die wasserreichere 37.

Die Hydratationszahl $HZ = 37$ entspricht dem Wert, wie er auch bei vollhydratisiertem DPPC gefunden wird [100]. Das Bolalipid PC-C22-Gro befindet sich in beiden Mischungen bei 0 °C in der $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase, wodurch ein Vergleich möglich wird.

Diese Gelphase wird durch die größere Wassermenge stabilisiert und ist mit der $L\beta'$ - Phase von DPPC und der G_d - Phase seiner geradzahlig, länger-kettigen Homologen [107, 47]

vergleichbar. Neben der Gemeinsamkeit der Kettenneigung und gleicher Neigungsrichtung gibt es einen Unterschied bezüglich der Anordnung der Kettenrate.

In der $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase wird eine PHB-Anordnung gefunden – im Gegensatz zur HB-Anordnung bei den Diacyllecithinen [47]. SNYDER et. al. finden in der G_d - Phase eine Verteilung von „setting angles“ [107].

Der größere Wassergehalt destabilisiert die $L\beta'_{a,HB}$ - und $L\beta'_{a,H}$ -Phasen und stabilisiert die $L\beta'_{a,PHB}$ - und $L\alpha_a$ -Phasen.

Die Ursache für die Destabilisierung der $L\beta'_{a,H}$ -Phase könnte in einer durch den größeren Wassergehalt bedingten höheren Beweglichkeit der Kopfgruppen liegen, die den Übergang in die $L\alpha_a$ - Phase begünstigt.

Struktur und Auftreten von stabilen und metastabilen Phasen hängt auch von der thermischen Vorbehandlung ab [38]. Dieser Befund könnte die Differenzen zwischen den Umwandlungstemperaturen erklären, wie sie durch verschiedenen Meßmethoden bestimmt wurden (Tabelle 4.8). Die Proben für die röntgenographischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen erfahren eine unterschiedliche thermische Behandlung. Bei den röntgenographischen Messungen erfolgt von Raumtemperatur aus erst ein Abkühlen auf -40 °C und anschließend ein Aufheizen. Im Gegensatz dazu werden bei den IR - spektroskopischen Messungen die Proben zuerst von Raumtemperatur aus aufgeheizt.

Die PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion zeigt folgende Phasenpolymorphie:

$$L\beta'_{a,PHB} - \text{Eis } (-21,0\text{ °}) \quad L\beta'_{a,PHB} - \text{Wasser } (64,9\text{ °}) \quad L\beta'_{a,H} \quad (69,3\text{ °}) \quad L\alpha_a,$$

4.1.4 Der Einfluß der Kettenlänge auf die Phasenpolymorphie — Die PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion

Röntgenographische Untersuchungen

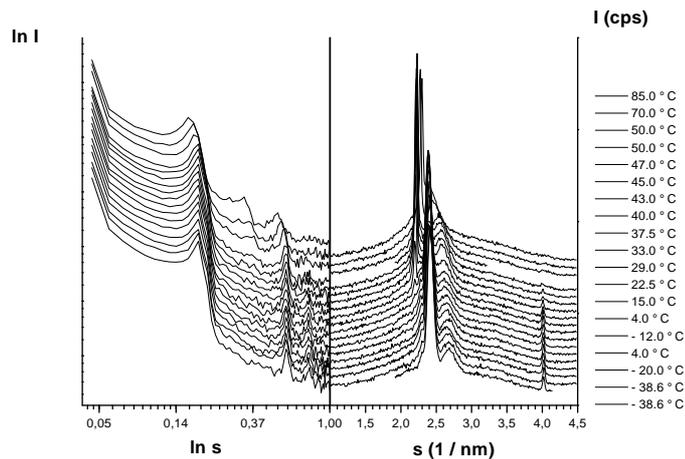


Abbildung 4.18: Die Streukurven der PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion während des 2. Abkühlens

Der Kleinwinkelbereich Das im Kleinwinkelbereich gefundene Reflexmuster $s_1 : s_3 : s_4 = 1 : 3 : 4$ entspricht einer lamellaren Überstruktur. Der nach Glg. (3.1) ermittelte Schichtabstand liegt in der Größenordnung der Moleküllänge. Allerdings werden nach dem erstmaligen Ausfrieren des Wasser aus den Schichten nicht wieder die Schichtabstände des 1. Abkühlens erreicht, was dafür spricht, daß das Wasser irreversibel ausgefroren wurde. Für diese Annahme spricht auch das Fehlen der Eisreflexe beim 2. Abkühlen (in Abb. 4.20 mit **B** bezeichnet)

Der Schichtabstand zeigt beim 2. Aufheizen (Abb. 4.19) keine Veränderungen beim Übergang von der $L\beta'_{a,HB}$ - in die $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase.

Der Weitwinkelbereich Im untersuchten Temperaturbereich von -40 °C bis 85 °C treten die beiden Gelphasen $L\beta'_{a,HB}$ und $L\beta'_{a,PHB}$ auf, wie sie auch beim kürzerkettigen Homologen beobachtet werden. Der Phasenübergang zwischen den beiden Phasen ist bei 42 °C und ist durch ein breites Zwei-Phasen-Gebiet gekennzeichnet, welches auf eine langsame Umwandlungskinetik hindeutet.

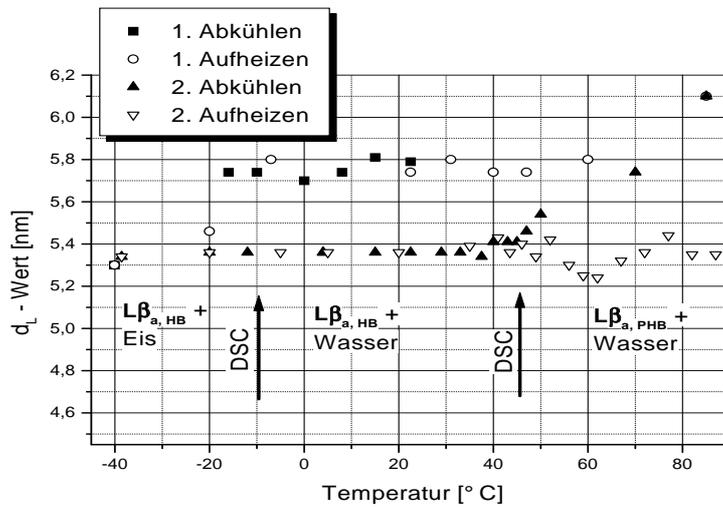


Abbildung 4.19: PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Schichtabstände in Abhängigkeit von der Temperatur

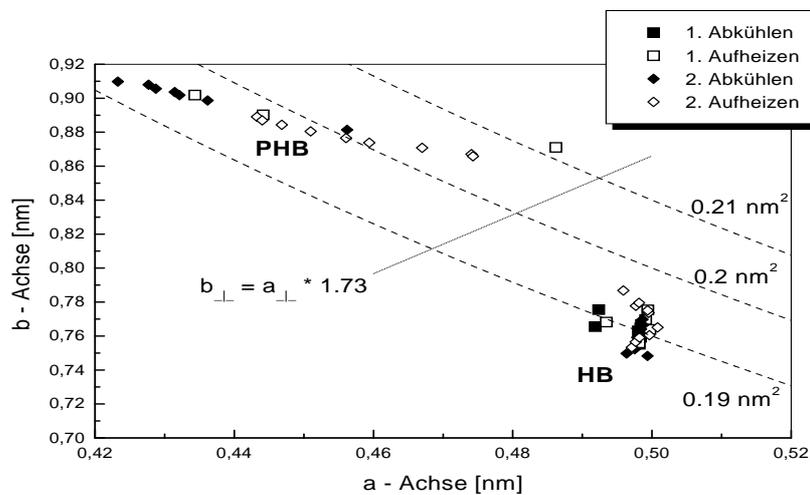


Abbildung 4.21: PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Kettengitterparameter

Zur Beschreibung des Weitwinkelbereiches reichen vier Gauß-Funktionen aus. Es ergeben sich daraus in beiden Phasen dieselben Indizierungsmöglichkeiten, wie sie ausführlich beim kürzerkettigen Homologen dargelegt sind.

Eine Übersicht der Parameter des orthorhombisch innen-zentrierten Gitters befindet sich im Anhang.

Die Auswertung der IR-Spektren geben dieser Indizierungsvariante den Vorzug.

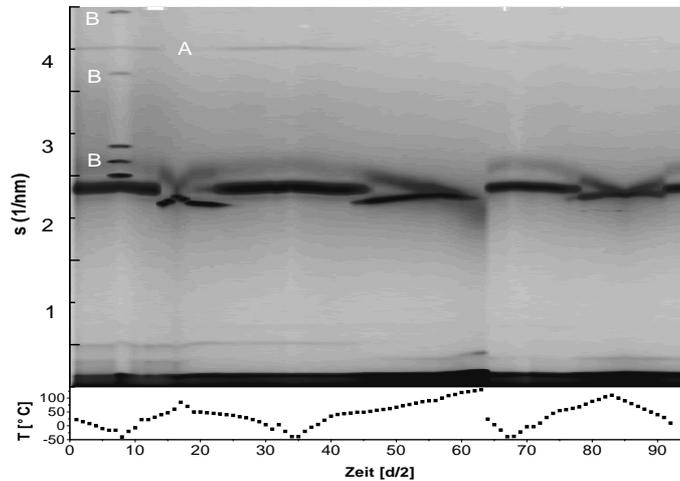


Abbildung 4.20: Dreidimensionale Darstellung sämtlicher Streukurven der PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion als Höhenprofil. **A**... (20)-Kettenreflex, **B**... Eisreflexe des hexagonalen Eises

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen Die geringen Wellenzahlen der symmetrischen Methylenstretschwingung deuten auf einen hohen Grad an Konformationsordnung der Acylketten hin [83, 84]. Dieser hohe Ordnungsgrad ist vergleichbar mit der orthorhombischen Packung von kristallinen n-Alkanen bei Raumtemperatur [108].

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der erstmals spektroskopisch zugänglichen $L\beta'_{a,HB}$ -Phase ist die extreme Aufspaltung der Methylenschwingsbande. Sie beträgt beispielsweise bei $T = 11.3\text{ °C}$ ca. $\Delta\tilde{\nu} \sim 9.8\text{ cm}^{-1}$. Diese Aufspaltung weist auf eine starke Wechselwirkung zwischen den Ketten hin [84].

Durch die deutliche Trennung der beiden aufgespalteten Komponenten kann aus deren Intensitätsverhältnis nach Gleichung (3.10) [84] der Winkel zwischen der langen Subzellenkante und der Ebene der Zig-Zag-Methylenkette bestimmt werden („setting angle“).

Dieser Winkel θ beträgt $51 \pm 1\text{ °}$ (Heizen) und scheint von der Temperatur unabhängig zu sein (Abbildung 4.24).

Die Verringerung der Bandenaufspaltung der Methylenschwingsbande mit der Temperatur kann mit der - in der Röntgenbeugung beobachteten - lateralen Aufweitung des Gitters erklärt werden, welche konsequenterweiser die Wechselwirkungen zwischen den Ketten schwächt [95, 83, 84]. Diese Verringerung geht aber nicht einher mit Änderungen in der Packungsgeometrie – der „setting angle“ ändert sich mit der Temperatur bis zur Phasenumwandlung kaum.

Diese Verringerung der Bandenaufspaltung geht nahezu linear mit der Temperatur. Ein analoges Verhalten wird bei geradzahligen, länger-kettigen Homologen des DPPC (>20 Kohlenstoffatome) bei tiefen Temperaturen beobachtet (Tab. 4.6) [107].

Das länger-kettige Lipid PC-C32-Gro zeigt nur die $L\beta'_{a,HB}$ - und die $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase, die anderen Phasen, wie sie bei PC-C22-Gro – Dispersionen beobachtet werden, treten nicht auf.

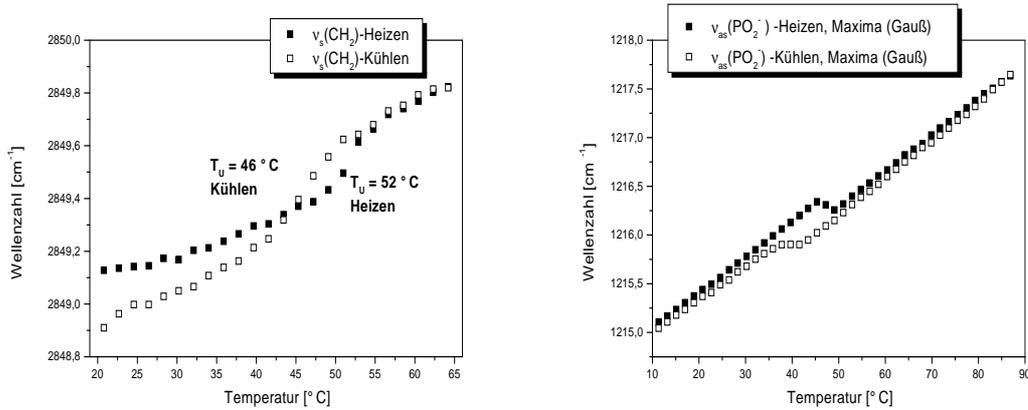


Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter der PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion. A... symmetrische (CH_2) - Bande, B... antisymmetrische (PO_2^-) - Bande

Eine vergleichbare Phasenpolymorphie werden von ZIMMERMANN [39] bei der PC-C32-OH – 50 Gew.-% Wasser – Dispersionen gefunden.

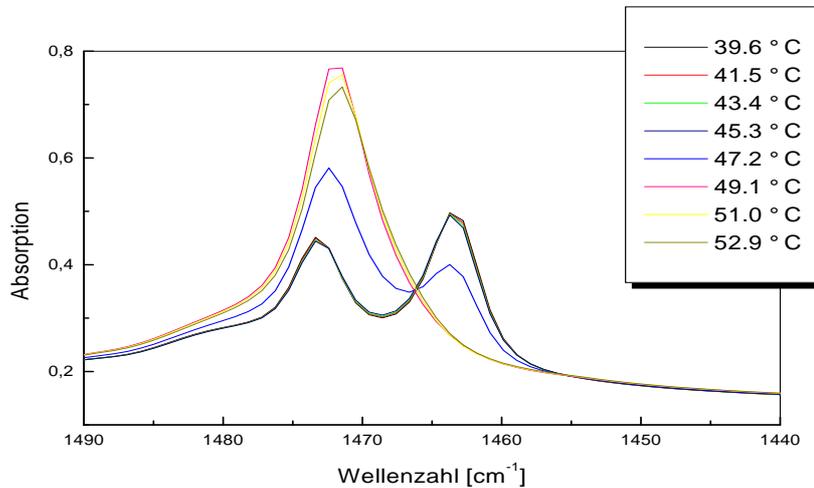


Abbildung 4.24: Die Aufspaltung der Methylenscherschwingungsbande in der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase der PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion

Die $L\beta'_{a,HB}$ - Phase hat folgende Eigenschaften:

Sie erscheint bei längerkettigen Lipiden bei tiefen Temperaturen und wird mit zunehmender Kettenlänge zu höheren Temperaturen hin stabilisiert. Die Ketten sind in dieser Phase dichter gepackt als in den „gewöhnlichen“ lamellaren Gelphasen $L\beta'$ und $P\beta'$ und weisen Eigenschaften ähnlich der orthorhombischen Phase bei Raumtemperatur von kristallinen n-Alkanen auf [107]. Sie packen sich in der energetisch bevorzugten *Herring Bone*-Anordnung.

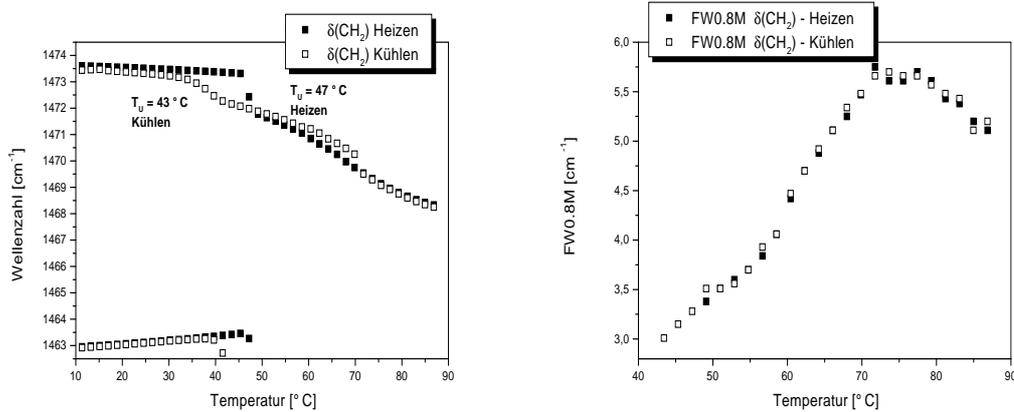


Abbildung 4.23: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter der PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion (Fortsetzung). C... (CH_2) - Scherschwingungsbande, D... Breite der Bande in C... bei $\frac{8}{10}$ der Höhe

Eine ähnlich hochgeordnete und dichtgepackte Gelphase erscheint bei geradzahligen, länger-kettigen Homologen des DPPC bei Temperaturen unterhalb -20°C und konnte röntgenographisch [47] und spektroskopisch [107] charakterisiert werden. Ein Vergleich mit diesen Literaturdaten ist in Tabelle 4.6 widergegeben.

Sowohl der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase der Bolalipiden als auch der Tieftemperaturphase von DLPC ist ein größerer Winkel zur langen Subzellenkante eigen als er bei den n-Alkanen beobachtet wird [44]. Er beträgt bei den n-Alkanen $42 \pm 5^{\circ}$, hier $51 \pm 1^{\circ}$ ($L\beta'_{a,HB}$ -Phase) bzw. $47.2 \pm 2^{\circ}$ (DLPC).

Unterschiede treten weiterhin bezüglich der Neigung zur Schichtnormalen zu Tage. Bei den hier untersuchten Lipiden neigen sich die Ketten unter einen Winkel von ca. 36° . Dabei erfolgt die Neigung entlang der langen Subzellenkante. Es wird bei den länger-kettigen Homologen des DPPC davon ausgegangen, daß auf Grund der geringen Halbwertsbreite der Kettenreflexe (Auflösungsgrenze des Spektrometers) die Ketten nicht oder nur gering geneigt sind [47].

Dieses Verhalten wird normalerweise bei den Diacylphosphocholinen nicht beobachtet. SUN et. al. [47] geben leider keine temperaturabhängigen Gitterparameter für diese Phase an.

Tabelle 4.6: Vergleich der Ergebnisse der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase mit Literaturdaten

Parameter	$L\beta'_{a,HB}$ -Phase	Literatur [47, 107]	Parameter	$L\beta'_{a,HB}$ -Phase	Literatur [47, 107]
δ_a	1473.3	1473.8	$\left(\frac{\delta(\delta)}{\delta T}\right)_a$	-0.8	-0.9
δ_b	1463.5	1462.3	$\left(\frac{\delta(\delta)}{\delta T}\right)_b$	1.5	1.1
$\Delta\delta$	9.8	11.5	ΔH	5.8	5
$\frac{I_a}{I_b}$	0.66	0.86	a, b, Σ	7.67, 4.98, 19.04	7.45, 4.97, 18.5
θ	$51 \pm 1^\circ$	$47.2 \pm 2^\circ$	ϕ	36	-
			ϕ -Richtung	NNN	-

Legende

δ_a ... Wellenzahl der höherfrequenten Bande [cm^{-1}]

δ_b ... Wellenzahl der niederfrequenten Bande [cm^{-1}]

$\Delta\delta$... Wellenzahl-Differenz

$\frac{I_a}{I_b}$... integriertes Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten

θ ... Winkel zwischen Kette und langer Subzellenkante

$\left(\frac{\delta(\delta)}{\delta T}\right)_a$... Temperaturkoeffizient der höherfrequenten Bande [$10^{-2} cm^{-1}/^\circ C$]

$\left(\frac{\delta(\delta)}{\delta T}\right)_b$... Temperaturkoeffizient der niederfrequenten Bande [$10^{-2} cm^{-1}/^\circ C$]

ΔH ... Umwandlungsenthalpien von PC-C32-Gro, 50 Gew.-% Wasser und DBPC [107] [kJ/mol]

a, b, Σ ... Parameter der Kettengitter von PC-C32-Gro, 50 Gew.-% Wasser

($T = 22.5^\circ C$) und DLPC ($T = 25^\circ C$) [47] a, b [\AA], Σ [\AA^2]

ϕ ... Kettenneigungswinkel bezüglich der Schichtnormalen [$^\circ$]

Tabelle 4.7: Auftreten und Charakteristika der Gelphasen der **PC-Cn-Gro** – Lipide

	$L\beta'_{a,HB}$ -Phase	$L\beta'_{a,PHB}$ -Phase	$L\beta'_{a,H}$ -Phase	$L\alpha_a$ -Phase
Erscheinen	PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser	PC-C22-Gro, 33 Ge.-% Wasser	PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser	PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser
	PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser	PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser	PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser	PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser
	PC-C32-Gro, 50 Gew.-% Wasser	PC-C32-Gro, 50 Gew.-% Wasser	-	-
Überstruktur	lamellar			
Nahordnung				
Ketten				
• Subzelle	orthorhombisch innenzentriert			hexagonal
• Rückrat - Anordnung	HB	PHB		hexagonal
• Neigungswinkel	ca. 36 °		nicht nachweisbar	-
• -richtung	NNN	NN		-
Grenzschicht				
• <i>in-plane</i> - Gitter	ja			nein

4.2 Bolalipide mit der Hydroxylfunktion als 2. Kopfgruppe

Die PC-C22-OH – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion

Diese Dispersion zeigt im Temperaturbereich von -40 °C bis 90 °C drei Umwandlungen bei $9,2\text{ °C}$, $62,6\text{ °C}$ und $81,7\text{ °C}$, die von ZIMMERMANN [39] charakterisiert wurden. Es werden lamellare Überstrukturen beobachtet. Zwei der drei gefundenen Phasenübergänge konnten als Gel-Gel – Übergänge beschrieben werden. Eine Charakterisierung der Umwandlung bei $81,7\text{ °C}$ gelang röntgenographisch allerdings nicht.

Die kalorimetrischen und röntgenographischen Daten nach ZIMMERMANN [39] sind in der Tabelle 4.8 und in Abb. 4.36 wiedergegeben. Dabei zeigt sich, daß der Austausch der Hydroxylgruppe gegen das Glycerol als zweite Kopfgruppe nur geringe Auswirkungen auf Umwandlungstemperaturen und Kettenpackungen haben.

Da ZIMMERMANN nicht von zusätzlicher Streuung im Weitwinkelbereich der Röntgenspektren berichtet, bleibt die Frage zu klären, ob der Austausch der beiden Kopfgruppen einen Einfluß auf die antisymmetrische Phosphat-Streckschwingungsbande hat und somit das Modell des *in-plane* – Gitters nur bei den glycerolhaltigen Bolalipiden gültig ist.

Ergebnisse und Diskussion

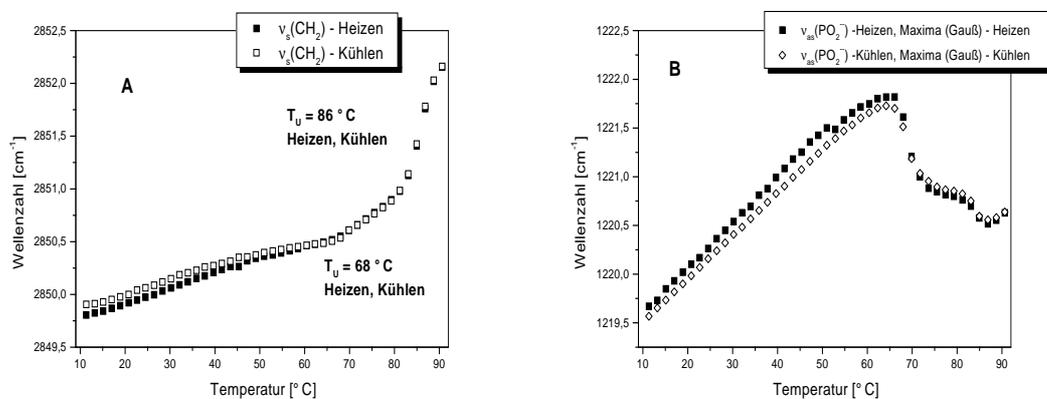


Abbildung 4.25: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter der PC-C22-OH – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion. **A**...symmetrische Methylenstreckschwingung, **b**...asymmetrische Phosphatstreckschwingung

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen Wie die Wellenzahlen bei $\tilde{\nu} \sim 2852\text{ cm}^{-1}$ zeigen, ist die kalorimetrisch gefundene Umwandlung bei $81,7\text{ °C}$ der Übergang in die flüssigkristalline $L\alpha_a$ - Phase. Der Gel-Gel – Phasenübergang bei $T \sim 68\text{ °C}$ ist ebenfalls durch diese Bande spektroskopisch nachweisbar: In beiden Phasen gibt es unterschiedliche Temperaturabhängigkeiten.

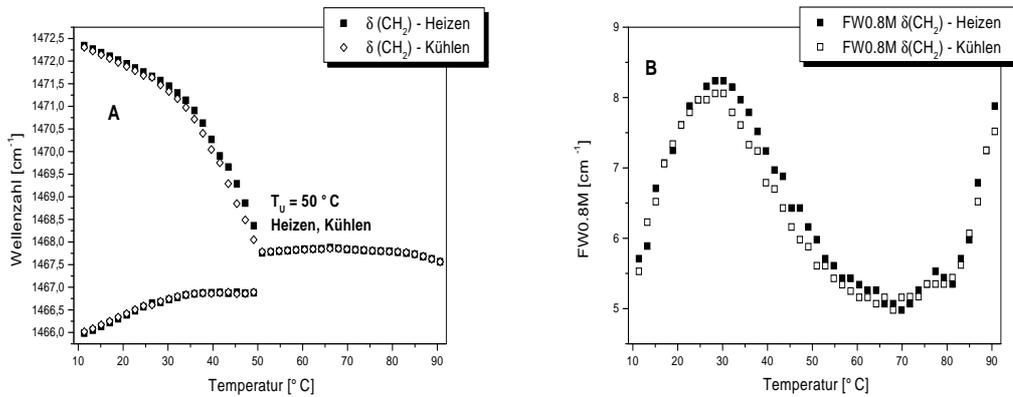


Abbildung 4.26: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter der PC-C22-OH – 50 Gew.- % Wasser – Dispersion (Fortsetzung), **A**... Methylenschwingung, **B**... Breite der Bande in **A** bei $\frac{8}{10}$ der Höhe

Die Aufspaltung der Methylen-Scherschwingungsbande verschwindet ca. 10 K unterhalb des Phasenüberganges. Die Abnahme der Halbwertsbreite der Bande (Abb. 4.26 - **B**) wird dahingehend gedeutet, daß auch oberhalb von ca. 50 °C zwei spektroskopisch unterscheidbare Ketten in einer orthorhombischen Subzelle vorliegen, die allerdings auf Grund geringer Wechselwirkung nicht mehr zu einer Aufspaltung in zwei Komponenten führt.

Mit dem Übergang in die (spektroskopisch nachgewiesene) $L\alpha_a$ - Phase steigt die Halbwertsbreite der Methylen-Scherschwingungsbande an.

Wie in den Abbildungen 4.25 - **B** und 4.29 deutlich sichtbar, werden die niedrigen Wellenzahlen der antisymmetrischen Phosphat-Streckschwingung - wie sie bei den glycerohaltigen Bolalipiden auftreten - nicht erreicht.

Dieser spektroskopische Befund kann zusammen mit dem Fehlen von *in-plane* - Gitterreflexen im Röntgenstreuendiagramm als Hinweis gewertet werden, daß erst durch die beiden freien Hydroxylgruppen des Glycerols die Bildung einer solchen Ordnung in der hydrophil-hydrophoben Grenzschicht möglich wird.

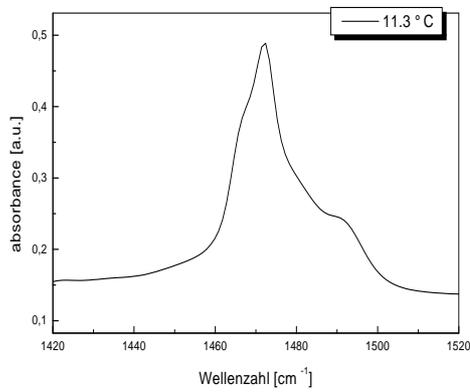


Abbildung 4.27: Aufspaltung der Methylenschwingung in der $L\beta'_a$ -Phase (PC-C22-OH – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion)

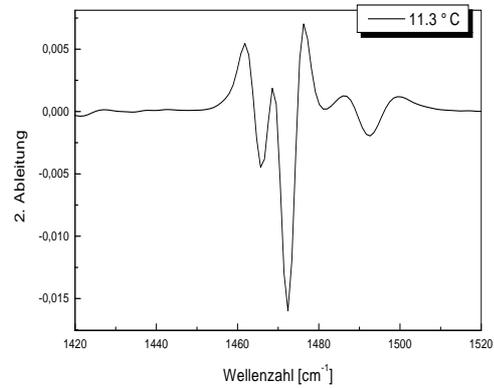


Abbildung 4.28: Die 2. Ableitung der geglätteten Meßkurve im Bereich der Methylenschwingung (PC-C22-OH – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion)

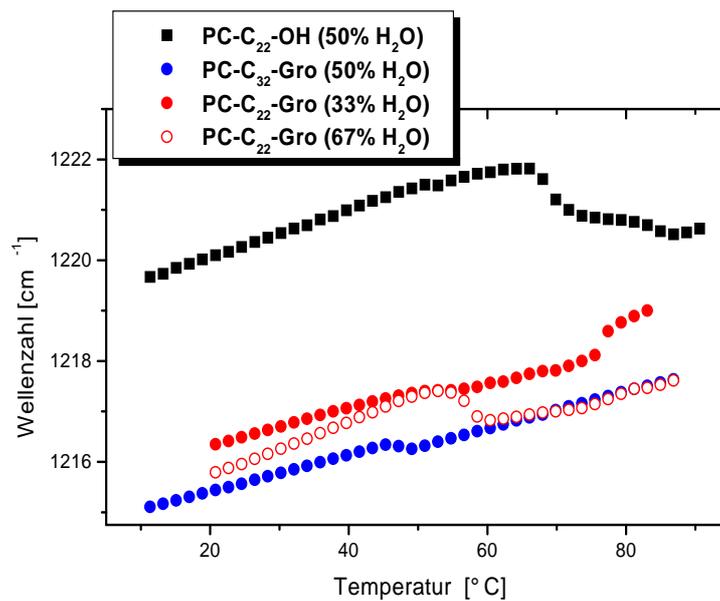


Abbildung 4.29: Die antisymmetrischen Phosphatstretschwingungen der asymmetrischen Bolalipid-Wasser – Dispersionen

Weiterhin wird am Temperaturgang der Wellenzahlmaxima der $\tilde{\nu}_{as}(\text{PO}_2^-)$ -Bande sichtbar, daß mit dem Übergang in die Gelphase $2L\beta'_{a,DH}$ (Nomenklatur nach [39]) eine Reorientierung im Kopfgruppenbereich stattfinden könnte, die zu einer stärkeren Wechselwirkung mit Wasser führt. Diese Aussage deckt sich mit der Interpretation von ZIMMERMANN [39], die bei diesem Phasenübergang eine „Rehydratisierung“ findet.

4.3 Bolalipide mit Arabitol als 2. Kopfgruppe

Die PC-C22-Ara – 75 Gew.-% Wasser – Dispersion

Die kalorimetrischen Untersuchungen Die PC-C22-Ara – 75 Gew.-% Wasser – Dispersion zeigt im kalorimetrisch untersuchten Temperaturbereich von -20 °C bis 95 °C drei Umwandlungen bei $T_{ON} = -10\text{ °C}$, $T_{max} = 35,8\text{ °C}$ ($\Delta H = 5,84\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$), und $T_{max} = 85,0\text{ °C}$ ($\Delta H = 8,23\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$).

Die Umwandlung bei $T_{ON} = -10\text{ °C}$ kann dem Gefrieren von Wasser zu Eis zugeordnet werden (Abb. 4.33). Das Eis ist dabei in der hexagonalen Modifikation mit $a_H = 0,397\text{ nm}$ und $c_H = 0,746\text{ nm}$. Nach Glg. 2.1 ff beträgt die Menge Wasser, die an den Kopfgruppen fest gebunden ist und nicht mit ausfriert – als Hydratationszahl HZ bezeichnet – $25,7$ Wassermoleküle pro Lipidmolekül. Dieser Wert ist mit der einer voll hydratisierten DPPC-Dispersion vergleichbar [100].

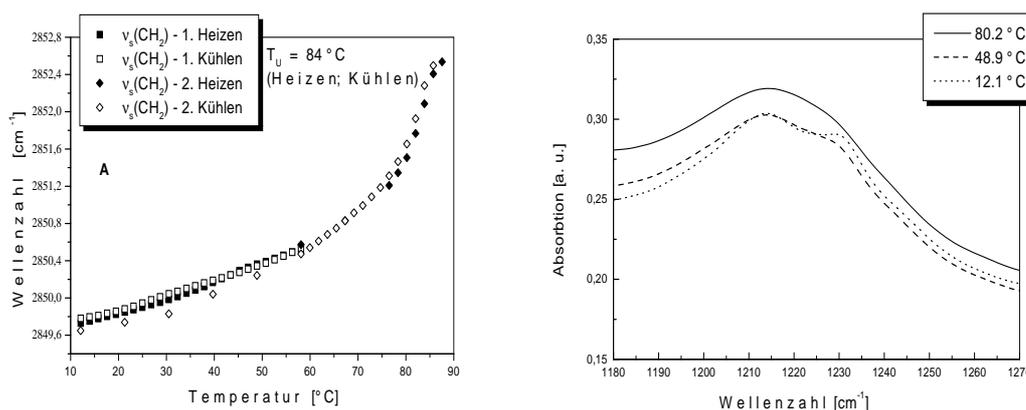


Abbildung 4.30: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter der PC-C22-Ara – 75 Gew.-% Wasser – Dispersion. A... symmetrische (CH_2) -Bande, B... antisymmetrische (PO_2^-) -Bande

Die IR-spektroskopischen Untersuchungen Im Temperaturbereich von $11\text{ °C} \leq T \sim 60\text{ °C}$ ist die Methylenscherschwingungsbande aufgespalten. Diese Aufspaltung wird bedingt durch zwei spektroskopisch unterscheidbare Ketten in einer orthorhombischen Subzelle [83]. Bei der tiefsten Temperatur beträgt sie $9,5\text{ cm}^{-1}$ und ist der in der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase vergleichbar (Tabelle 4.6).

Oberhalb von 60 °C läßt die Lage dieser Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1468\text{ cm}^{-1}$ darauf schließen, daß die Ketten hexagonal gepackt sind mit freier Rotation um die Längsachse.

Die bei tiefen Temperaturen gefundenen Wellenzahlen der symmetrischen Methylenstreckschwingungsbande von $\tilde{\nu} \sim 2849,7\text{ cm}^{-1}$ ($T = 12\text{ °C}$) sind allerdings nicht mit denen in der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase vergleichbar; sondern eher denen der $L\beta'_{a,PHB}$ -Phase ähnlich. Der Anstieg

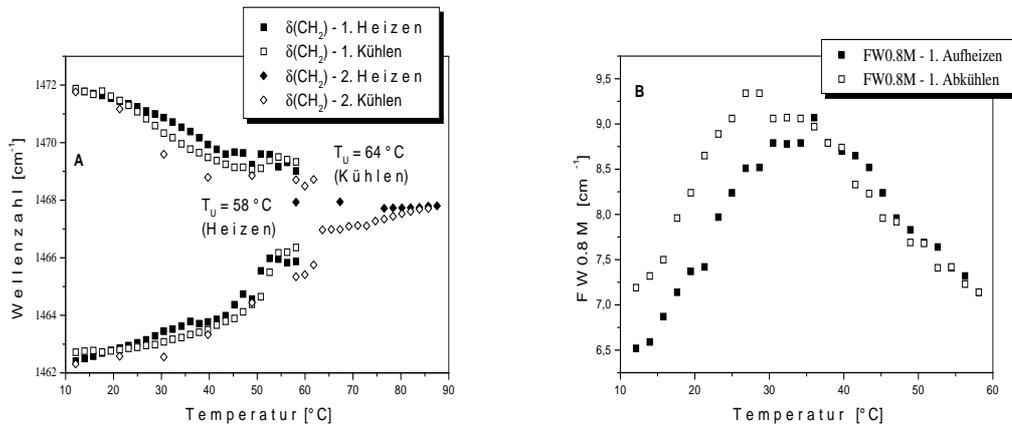


Abbildung 4.31: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen und Parameter von PC-C22-Ara, 75 Gew.-% Wasser (Fortsetzung). **A.** ... (CH_2) - Scherschwingungsbande, **B.** ... Breite der Bande in **C.** ... bei $\frac{8}{10}$ der Höhe

der Wellenzahlen ab $T \sim 85^{\circ}\text{C}$ kann als Übergang in die flüssigkristalline Phase gewertet werden.

Bei genauerer Betrachtung des Temperaturverhaltens der beiden Komponenten wird ersichtlich, daß bei $T \sim 45^{\circ}\text{C}$ eine andere Temperaturabhängigkeit besteht.

Im Temperaturbereich von $32,5 - 45^{\circ}\text{C}$ könnte es sich um eine Gel-Gel – Phasenumwandlung handeln. Oberhalb von 80°C bildet sich die flüssigkristalline Phase aus.

Die antisymmetrischen Phosphatstretschwingungsbande $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ ist über den gesamten untersuchten Temperaturbereich in zwei Komponenten aufgespalten. Diese Aufspaltung ist in den Meßkurven deutlich sichtbar (Abbildung 4.30 - **B**).

Die Temperaturabhängigkeiten der beiden Einzelkomponenten sind in den Abbildungen 4.32 wiedergegeben.

Die Absorptionsbande bei $\tilde{\nu} \sim 1213\text{cm}^{-1}$ kann durch die Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen den Phosphatgruppen und den zahlreichen Hydroxylgruppen des Arabitols verursacht sein. Dabei weist die Verschiebung zu noch geringeren Wellenzahlen im Vergleich zu den untersuchten glycerolhaltigen Lipiden auf eine noch stärkere Wechselwirkung zwischen beiden hydrophilen Kopfgruppen hin.

STEWART et. al. [106] finden bei Phosphoglycerophospholipiden für intermolekulare Wasserstoffbrücken eine Temperaturabhängigkeit der Wellenzahlen der Absorptionsmaxima, für intramolekulare Brücken nicht.

Durch das Fehlen charakteristischer Banden, die bei gefalteten, U-förmigen Lipiden auftreten [109, 110], und durch die Temperaturabhängigkeit dieser Bande ist davon auszugehen, daß es sich um eine intermolekulare Wechselwirkung handelt (Abb. 4.35).

Die ab ca. 80°C beobachtbaren gegenläufigen Tendenzen im Temperaturverhalten beider $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ -Banden kann als ein partieller Austausch von Hydroxylgruppen gegen Wassermoleküle in der Wechselwirkung der Phosphatgruppe gedeutet werden. Die Wellenzahlen der höherfrequenten Komponente bei $\tilde{\nu} \sim 1231\text{cm}^{-1}$ sprechen für eine nicht vollständige Hydratisierung mit Wasser wie sie beispielsweise bei DPPC beobachtet wird [92].

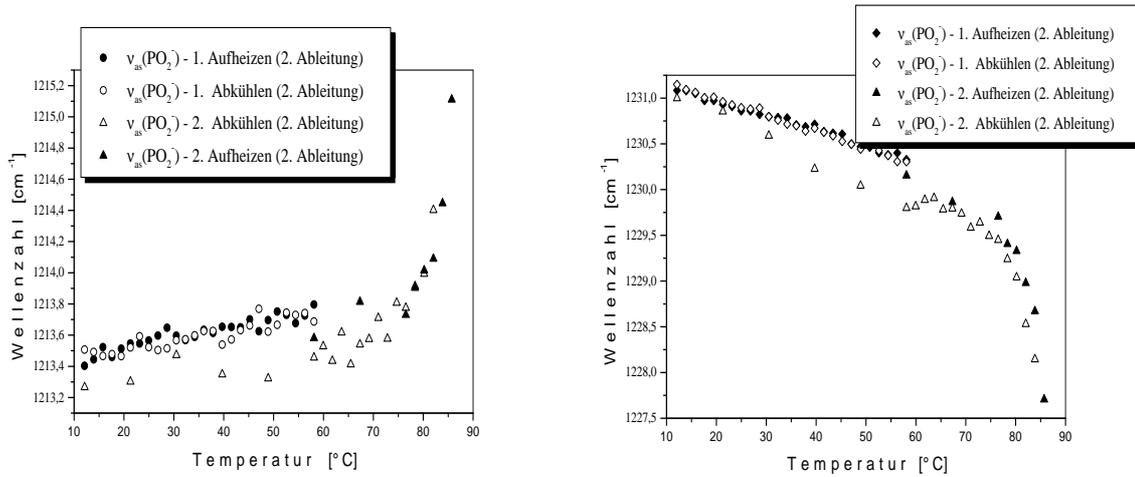


Abbildung 4.32: Temperaturabhängigkeiten der beiden Einzelkomponenten der $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ -Bande der PC-C22-Ara – 75 Gew.-% Wasser – Dispersion. **A.** ... Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1213 \text{ cm}^{-1}$, **B.** ... Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1231 \text{ cm}^{-1}$

Die Wellenzahl in der flüssigkristallinen Phase von $\tilde{\nu} \sim 1215 \text{ cm}^{-1}$ deutet auf eine ähnlich starke Wechselwirkung hin, wie sie bei PC-Cn-Gro – Bolalipiden beobachtbar ist. Ein weiterer Hinweis für starke Wechselwirkungen im Kopfgruppenbereich ergibt sich aus den geringen Halbwertsbreiten der symmetrischen und antisymmetrischen Methylenschwingungen des Cholins. Die geringen Halbwertsbreiten der Banden bei 1480 cm^{-1} und 1490 cm^{-1} (Daten nicht gezeigt) sprechen für eine Immobilisierung dieser Gruppen [96]. LEWIS et. al. interpretieren dieses Ergebniss als Folge langlebiger Wasserstoffbrücken oder durch eine Salzbrücke mit einem polarisierenden Kation [96].

Die röntgenographischen Untersuchungen Im Kleinwinkelbereich des Streudiagrammes werden keine Bragg-Reflexe geordneter Überstrukturen gefunden – es erscheint eine diffuse Streuung, die sich wenig mit der Temperatur ändert. Die großen Halbwertsbreiten der Schichtreflexe bei den glycerolhaltigen Homologen PC-Cn-Gro ließen auf eine schlechte Ausbildung der Lamellen schließen. Der Austausch des Glycerols gegen Arabitrol als zweite Kopfgruppe scheint diese Tendenz bis hin zum völligen Zusammenbrechen einer geordneten Überstruktur zu verstärken. Die Ursache dieser diffusen Streuung könnte somit in zu kleinen Domänen liegen, die röntgenamorph sind.

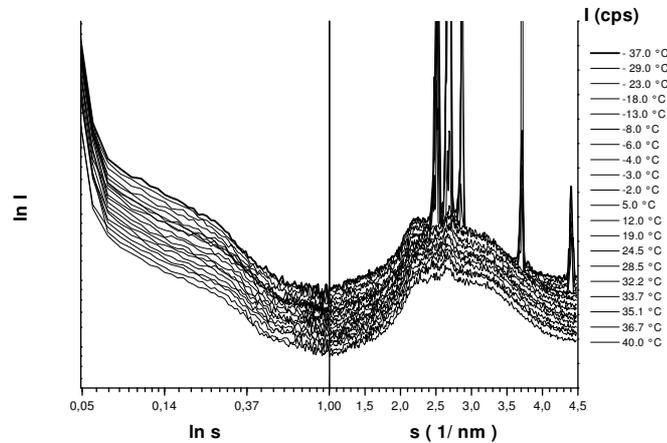


Abbildung 4.33: Die Streukurven der PC-C22-Ara – 75 Gew.- % Wasser – Dispersion während des 2. Abkühlens

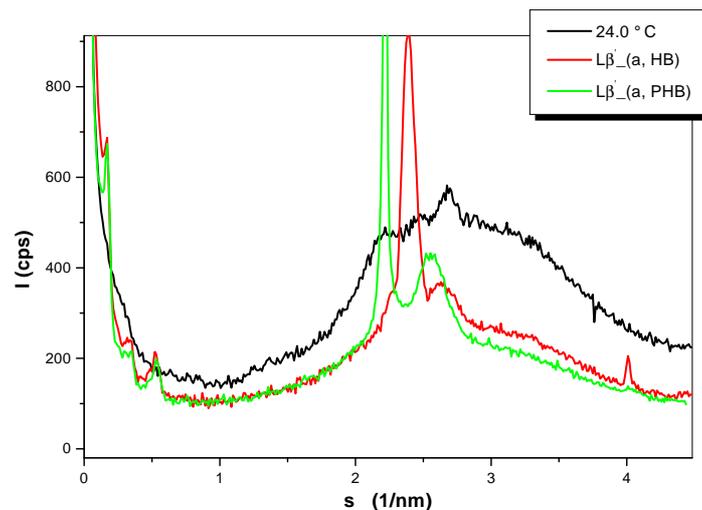


Abbildung 4.34: Vergleich der Streukurven von PC-C22-Ara, 75 Gew.-% Wasser (schwarze Kurve), der $L\beta'_{a,HB}$ - Phase (rote Kurve) und der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase (grüne Kurve) der PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion

Neben dem Fehlen einer Überstruktur treten im Weitwinkelbereich bei allen vermessenen Temperaturbereich von $-37\text{ °C} \leq T \leq 40\text{ °C}$ Streuprofile auf, die keiner Subgel-, Gel- oder flüssigkristallinen Phase zugeordnet werden können (Abbildungen 4.33 und 4.34).

Es soll daher eine Interpretation des Weitwinkelstreuprofiles unter Zuhilfenahme spektroskopischer Ergebnisse versucht werden:

Angenommen, es handelt sich bei $s \sim 2.2\text{ nm}^{-1}$ und $s \sim 2.68\text{ nm}^{-1}$ um die (02)- und (11)

- Reflexe eines orthorhombisch innen-zentrierten Gitters (Aufspaltung der Methylenschwingungsbande in zwei Komponenten als Basis für diese Annahme), so ergeben sich $a = 0.41 \text{ nm}$ und $b = 0.91 \text{ nm}$. Die daraus resultierende Kettenquerschnittsfläche $\Sigma = 0.186 \text{ nm}^2$ wäre geringer als die gefundenen Werte in der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase. Dieses Modell scheidet damit aus.

Im Falle einer umgekehrten Reflex-Zuordnung ergeben sich Gitterparameter von $a = 0.57 \text{ nm}$, $b = 0.75 \text{ nm}$ und $\Sigma = 0.214 \text{ nm}^2$. Diese Indizierung scheint in Anbetracht der Größe der Arabitolkopfgruppe wahrscheinlicher, da der Austausch der Hydroxylgruppe gegen die größere Glycerolgruppe ebenfalls einen Zuwachs in der Kettenquerschnittsfläche zur Folge hatte.

Nach Abschätzen des Streubeitrages des Wassers (verringerte Streuintensität bei $s \sim 3 \text{ nm}^{-1}$ bei Erscheinen der Eisreflexe) bleibt eine nicht unerhebliche „Reststreuung“ bei $s \sim 2,5 \text{ nm}^{-1}$, die von den hydrophilen Gruppen stammen muß.

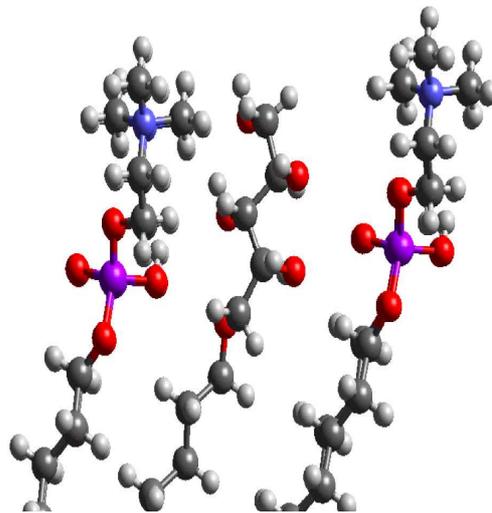


Abbildung 4.35: Die vier Hydroxylgruppen des Arabitols könnten durch Wechselwirkungen mit der Phosphatgruppe die Aufspaltung der $\nu_{as}(PO_2^-)$ -Bande bedingen.

Wie bei der homologen Verbindung PC - C22 - Gro dargelegt, induziert das Kettenschmelzen die Ausbildung der $L\beta'_{a,HB}$ -Phase.

Durch einen Gerätefehler bedingt, mußten die röntgenographischen Messungen beim 1. Aufheizen bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ abgebrochen werden. Es bleibt daher die Frage zu untersuchen, ob geschmolzene Alkylketten, wie sie nach den spektroskopischen Ergebnissen bei Temperaturen oberhalb $85 \text{ }^\circ\text{C}$ vorliegen, sowohl eine Überstruktur induzieren, als auch andererseits eine Reorientierung in der Nahordnung bewirken – im Sinne einer genauen Zuordnung einzelner Streubeiträge zu den Strukturelementen und damit Strukturhypothesen der Phasen ermöglichen.

Abb. 4.35 gibt einen Strukturvorschlag auf der Basis der IR-spektroskopischen Ergebnisse wider.

Danach sollte dieses Bolalipid nach erstmaligem Kettenschmelzen eine lamellare Monoschicht mit geneigten Ketten und antiparalleler Molekülanordnung ausbilden. Der Schichtabstand wäre in der Größenordnung der Moleküllänge. Die Ketten wären in analoger Weise

wie bei der PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion bis ca. 60 °C in der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase und bis ca. 85 °C in der $L\beta'_{a,H}$ - Phase.

Die stärkere Wechselwirkung im Kopfgruppenbereich – durch die Aufspaltung der antisymmetrischen (PO_2^-)-Bande angezeigt – bewirkt trotz des hohen Wassergehaltes erst bei dieser Temperatur den Übergang in die flüssigkristalline $L\alpha_a$ - Phase.

Wie in Abbildung 4.36 dargestellt, bilden die beiden längerkettigen Bolalipide PC-C32-Gro und PC-C32-OH sowie PC-C22-Gro – 33Gew.-% Wasser die $L\beta'_{a,HB}$ - Phase aus (schwarzer Pfeil), bei der die Zig-Zag-Ebenen der *all-trans* – Ketten in der *Herring Bone* (HB)-Anordnung sind. Dabei bedeuten roten Rauten **DBPC** in der normalen Gelphase [47]². Die beiden blauen Rauten gebe die Werte für **PC-C22-Gro**, 33 Gew.-% Wasser (geschlossen) und 67 Gew.-% Wasser (offen) wider. Die grünen Kreise zeigen die Werte für **PC-C32-Gro**, 50 Gew.-% Wasser (geschlossen) und **PC-C32-OH**, 50 Gew.-% Wasser (offen) an.

Es schließt sich temperaturnachwärts die $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase an (roter Pfeil), bei der auf Grund der Gitterparameter der orthorhombischen Subzelle auf eine *Pseudo Herring Bone* (PHB)-Anordnung geschlossen wird [28]. Temperaturnachwärts (grüner Pfeil) erscheint die $L\alpha_a$ - Phase an. Wie aus dieser Abbildung ersichtlich wird, sind die Querschnittsflächen der Alkylketten des PC-C22-Gro in der $L\beta'_{a,PHB}$ - Phase etwas größer als beim Homologen PC-C22-OH, was den Einfluß des Glycerols als zweite Kopfgruppe deutlich macht.

Beim unipolaren Lipid DBPC, dem längerkettigen Homologen des DPPC, wird nur die *Herring Bone*-Anordnung gefunden. Dabei kommt es mit der Temperaturerhöhung zur Reorientierung der Ketten in die hexagonale Anordnung, ohne daß sich dabei die Kettenquerschnittsflächen so dramatisch ändern wie das bei den bipolaren Lipiden der Fall ist.

²Dazu wurde die Abbildung 2 aus [47] fotografiert vergrößert, in die Kopie ein engmaschiges Netz eingezeichnet und die s-Werte anschließend graphisch ausgelesen.

Tabelle 4.8: Umwandlungstemperaturen der asymmetrischen Lipide – bestimmt durch die verschiedenen Meßmethoden

PC-C22-OH, 50 Gew.-% Wasser	DSC			XRD	FTIR
	T [°C]	ΔH [kJ/mol]	HZ	T [°C]	T [°C]
$L\rho_a \rightarrow L\beta'_{a,DH}$	-9.2	4.3	5.2	-6.2	-
$L\beta'_{a,DH} \rightarrow 2L\beta'_{a,DH}$	62.2	6.4		70.0	68
$2L\beta'_{a,DH} \rightarrow L\alpha_a$	81.7	12.2		-	86
PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser					
$L\beta'_{a,HB} \rightarrow L\beta'_{a,PHB}$	-19.0	2.2	15.4	-20.0	-
$L\beta'_{a,PHB} \rightarrow L\beta'_{a,H}$	55.2	29.3		35/50	47
$L\beta'_{a,H} \rightarrow L\alpha_a$	77.8	15.2		77/85	77
PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser					
$L\beta'_{a,HB} \rightarrow L\beta'_{a,PHB}$	-21.0	289.8	37.4	-10/ -13	-
$L\beta'_{a,PHB} \rightarrow L\beta'_{a,H}$	64.9	4.3		64/66	54/58
$L\beta'_{a,H} \rightarrow L\alpha_a$	69.3	3.7		75/82	73
PC-C22-Ara, 75 Gew.-% Wasser					
$L\beta'_{a,HB} (?) \rightarrow L\beta'_{a,PHB} (?)$	-15.0	404	25	-18/ -13	-
$L\beta'_{a,PHB} (?) \rightarrow L\beta'_{a,H} (?)$	32.5	6.97		-	-
$L\beta'_{a,H} (?) \rightarrow L\alpha_a (?)$	78.9	8.55		-	84
PC-C32-Gro, 50 Gew.-% Wasser					
$L\beta'_{a,HB} \rightarrow L\beta'_{a,PHB}$	44.0	5.45	14.8	40/47	45

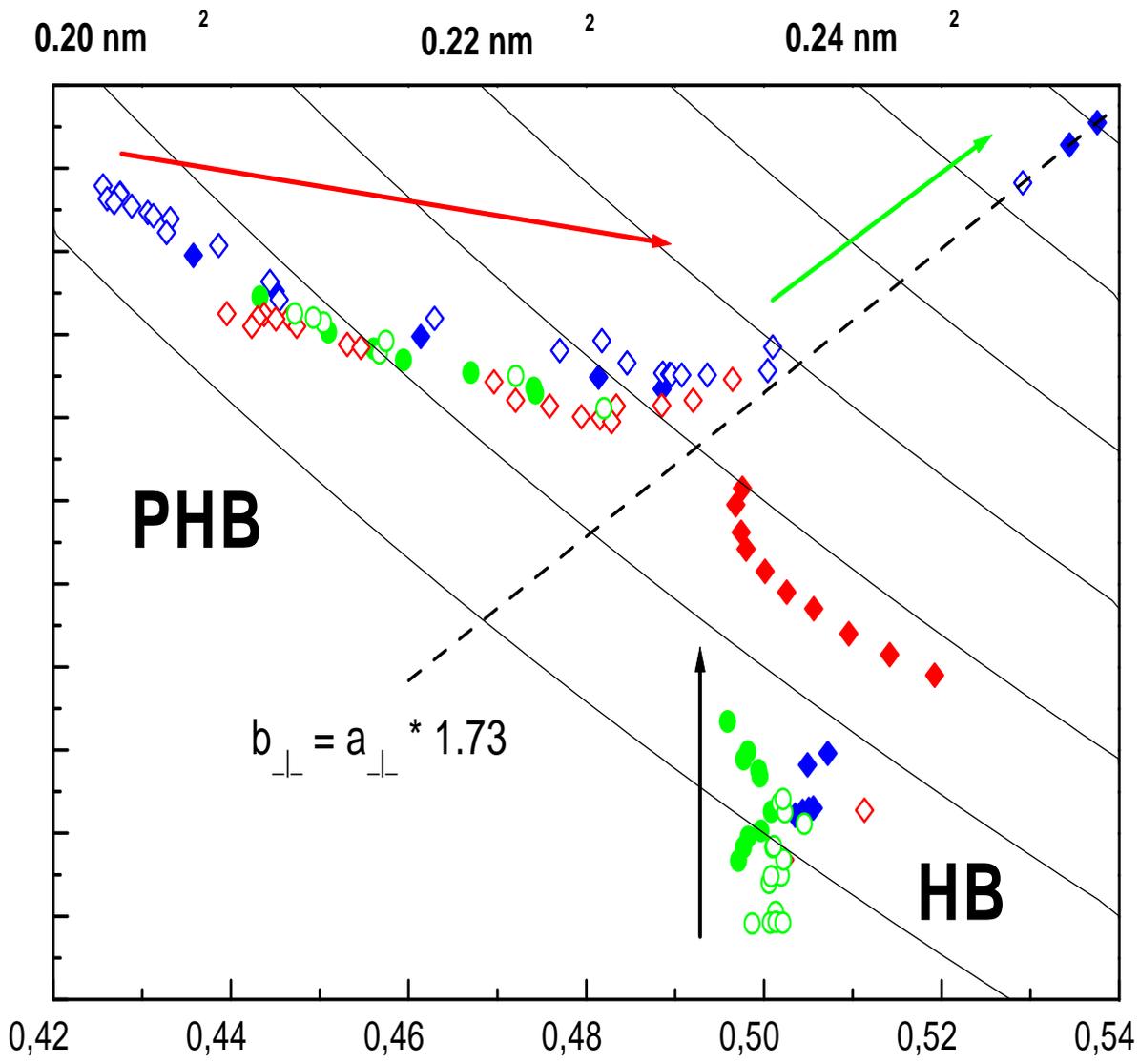


Abbildung 4.36: Die Gitterachsen a und b in Abhängigkeit von der Temperatur und dem untersuchten Lipid; Legende im Text

4.4 Bolalipide mit Phosphocholin als 2. Kopfgruppe

4.4.1 Charakterisierung der Phasenpolymorphie bei unverzweigter Kette

Auf Grund einer geringen Substanzmenge konnte nur eine Lipid-Wasser-Mischung präpariert und charakterisiert werden. Es wurde daher mit 60 Gew.-% Wasser eine wasserreiche binäre Mischung ausgewählt.

Ergebnisse und Diskussion

Kalorimetrische Untersuchungen Es werden in der DSC-Aufheizkurven im untersuchten Temperaturbereich von -20 °C bis 90 °C zwei Umwandlungen bei $T_{ON} = -9,0\text{ °C}$ und $T_{max} = 46,9\text{ °C}$ mit den zugehörigen Enthalpienwerten von $\Delta H = 241,2\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ und $\Delta H = 10,6\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gefunden.

Der ersten Umwandlung kann dem Aufschmelzen des Eises zugeordnet werden (Röntgendaten nicht gezeigt). Somit kann nach Glg. 2.1ff aus der Peakfläche der ersten kalorimetrischen Umwandlung die Hydratationszahl HZ bestimmt werden. Sie hat einen Wert von $HZ = 27$ und ist die Summe der Hydratation beider Kopfgruppen.

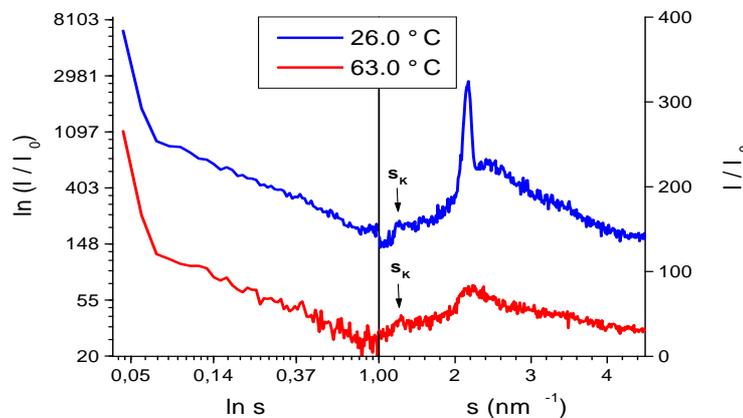


Abbildung 4.37: Vergleich der Streuprofile der PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion in der geordneten (blaue Kurve) und in der ungeordneten, fluiden Phase (rote Kurve). s_K ... Reflex, der einem Gitter in der hydrophil-hydrophoben Grenzschicht zugeordnet wird

Röntgenographische und kryo-elektronenmikroskopische Untersuchungen Wie aus Abbildung 4.37 ersichtlich wird, ist die kalorimetrisch gefundene Umwandlung bei $T_{max} = 46,9\text{ °C}$ ein Phasenübergang von einer Phase mit geordneten Ketten in eine Phase mit fluiden Ketten. An Stelle der für Gelphasen typische Streuprofil tritt ein breiter Reflex bei $s \sim 2,22\text{ nm}^{-1}$, der von fluiden Alkylketten stammt.

Allerdings deutet das Fehlen von Bragg-Reflexen im Kleinwinkelbereich des Streudiagrammes darauf hin (Abb. 4.37), daß keine Überstrukturen vorliegen oder daß sie zu klein (röntgenamorph) sind.

Um die Frage nach der Überstruktur zu klären, wurde diese Dispersion von $T = 60\text{ °C}$ eingefroren und eine kryoelektronenmikroskopische Aufnahme angefertigt (Abb. 4.39).

Diese Aufnahme des Abdruckes zeigt Partikel kugelförmiger Gestalt mit einem Durchmesser d von $6\text{ nm} \leq d \leq 8\text{ nm}$, der damit in der Größenordnung der Moleküllänge ist.

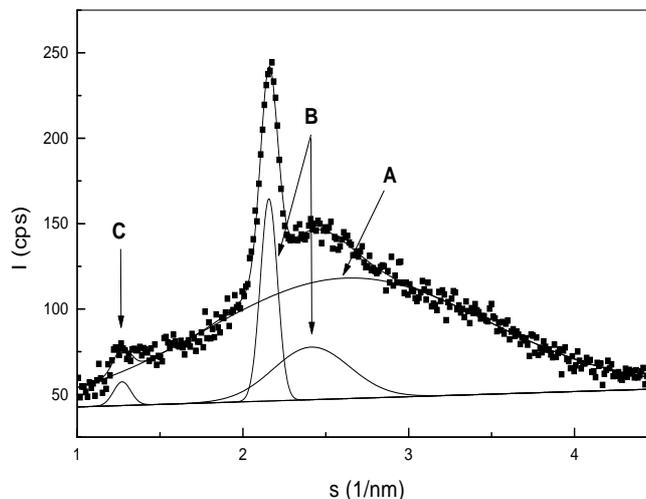


Abbildung 4.38: Weitwinkelstreuprofil der geordneten Phase. **A**... Streubeiträge der Glaskapillare und des Wassers, **B**... Streubeiträge der Alkylketten, **C**... Streubeitrag eines *in-plane* – Gitters in der hydrophil-hydrophoben Grenzschicht

Eine mögliche Ursache für das Fehlen von Reflexen im Kleinwinkelbereich des Streudiagrammes könnte somit in der mangelhaften Selbstaggregation dieser kleinen Partikel zu größeren Überstrukturen zu suchen sein.

Die Wellenzahl der Methylenschwingsbande $\delta(\text{CH}_2)$ bei ca. 1472 cm^{-1} (Abb. 4.41 – **B**) deutet darauf hin, daß unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur die Ketten in einer triklinen Subzelle vorliegen könnten.

Allerdings lassen sich mit zwei Gleichungen für die Reflexe bei $s = 2,16\text{ nm}^{-1}$ und $s = 2,41\text{ nm}^{-1}$ (Glg. 3.2; Reflexe in Abb. 4.38 mit **B** bezeichnet) die drei unbekannt Größen des Kettengitters a, b und γ nicht bestimmen³.

FUHRHOP et. al. [50, 121] untersuchten in wäßriger Dispersion ein Bolaamphiphil mit zwei Bipyridinium-Kopfgruppen, die über eine Diesterkette miteinander verbunden sind. Diese Bolalipide bilden im Wasserüberschuß stabile Mizellen mit einem Durchmesser in der Größenordnung der Moleküllänge. Es wird von ihnen ein Packungsmodell vorgeschlagen [50, 121], wie es im linken Bild der Abbildung 4.40 dargestellt ist.

³Es wird trotz gleicher Kettenlänge wie bei PC - C32 - Gro kein Reflex bei $s \sim 4,0\text{ nm}^{-1}$ gefunden.

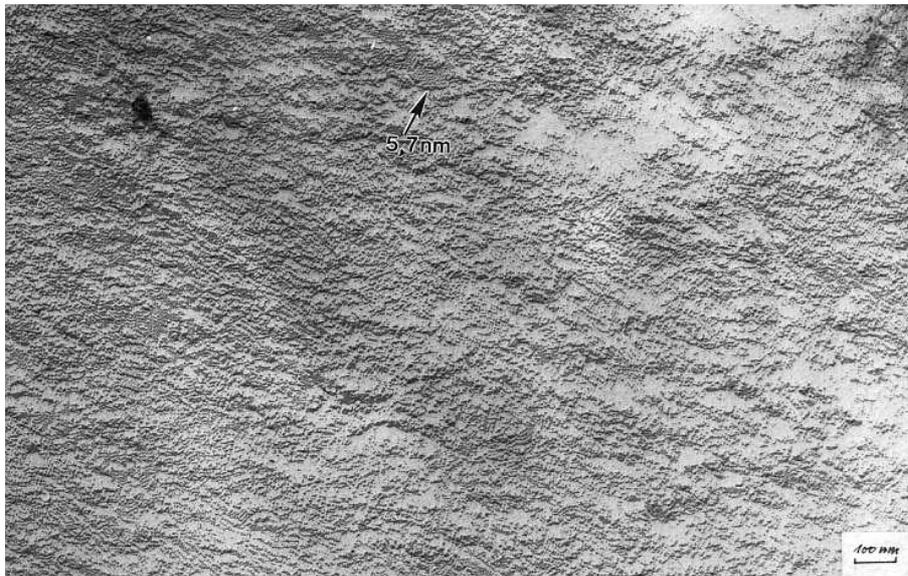


Abbildung 4.39: Elektronenmikroskopische Aufnahme von PC-C32-PC, 60 Gew.-% Wasser, eingefroren von $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

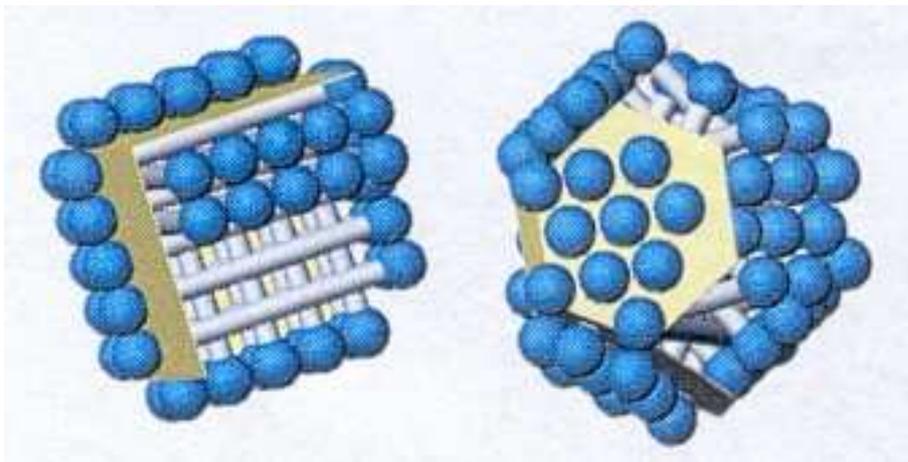


Abbildung 4.40: Modellierung der Nanopartikel von PC-C32-PC in 60 Gew.-% Wasser [43]

In Analogie zu diesem Vorschlag entspräche der Röntgenreflex bei $s = 1.3\text{ nm}^{-1}$ (C in Abb. 4.38, s_K in Abb. 4.37) der (10)-Netzebene eines quadratisch-planaren Oberflächengitters. Es ergeben sich daraus eine Kantenlänge $a = 0.77\text{ nm}$ und einer Fläche $S = 0.59\text{ nm}^2$.

Die Größe dieser Parameter legt den Schluß nahe, es könnte sich bei diesem Gitter um geordnete Strukturen im Kopfgruppenbereich handeln. Allerdings ist dieser Wert $S = 0.59\text{ nm}^2$ kleiner als für die Phosphocholingroupe des DPPC in der planaren Bilschicht gefunden wird: 0.68 nm^2 [50].

Es kann sich also nicht um ein quadratisch-planaren Oberflächengitter handeln. Haben Ketten und Kopfgruppen eine ähnliche Packungsgeometrie, so könnte dieser Reflex von einem hexagonalen Gitter stammen.

Nach den Gleichungen (3.3) und (3.7) ergeben sich dann die Gitterparameter $a_H = 0.89 \text{ nm}$ und Fläche $S = 0.686 \text{ nm}^2$.

Damit wären die Kopfgruppen möglicherweise so gepackt wie in Abb. 4.40, rechtes Bild, vorgeschlagen.

Die IR-spektroskopische Untersuchungen Aus der Analyse der Methylenscherschwingungsbande $\delta(\text{CH}_2)$ (Abb. 4.41 – B) kann ebenfalls mit einer Umorientierung der Alkylketten abgeleitet werden [83, 84, 89, 90].

Unterhalb von ca. 50°C weist die Wellenzahl der nichtaufgespaltenen Methylenscherschwingungsbande von $\tilde{\nu} \sim 1472 \text{ cm}^{-1}$ auf parallel angeordnete Ebenen der Zick-Zack – Ketten wie sie auch in den triklinen Subzellen von Paraffinen vorkommen, oberhalb von 54°C deutet die Frequenz von $\tilde{\nu} \sim 1468 \text{ cm}^{-1}$ auf eine hexagonale Anordnung der Ketten mit wenig Wechselwirkung zwischen den Nachbarn hin.

Der Anteil der *gauche*-Konformere nimmt am Phasenübergang zu; es werden aber mit $\tilde{\nu} \sim 2851 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 4.41 - A) nicht die Wellenzahlen erreicht, wie sie in der flüssigkristallinen Phase von Phospholipiden bei $\tilde{\nu} \sim 2853 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden [88, 89, 90, 92, 93, 94].

Bei den ebenfalls im Rahmen der Dissertation untersuchten Dispersionen der glycerolhaltigen Bolalipide PC-C22-Gro und PC-C32-Gro wurde das starke Absinken der antisymmetrischen Phosphatstreckschwingungsbande als Folge der Ausbildung eines zweidimensionalen Wasserstoffbrückennetzes gedeutet.

Trotz des Fehlens einer hydroxylhaltigen Komponente als Voraussetzung für das Ausbilden einer Wasserstoffbrücke werden bei dieser Dispersion Wellenzahlen der nicht aufgespaltenen antisymmetrischen Phosphatstreckschwingungsbande $\nu_{as}(\text{PO}_2^-)$ von $\tilde{\nu} = 1211.7 \text{ cm}^{-1}$ ($T = 21.7^\circ\text{C}$) gemessen, die damit noch unter den Wellenzahlen der hydroxylhaltigen Verbindung liegen. Dieser Befund geht einher – wie schon erläutert – mit dem Auftreten eines zusätzlichen Streubeitrages im Weitwinkelbereich des Pulverdiffraktogramms bei $s = 1.3 \text{ nm}^{-1}$ (Abb. 4.38– C, s_K in Abb. 4.37).

Nach HADŽI [100] und GOŃI [104] ist ein weiterer Beitrag zur Frequenzerniedrigung der antisymmetrischen Phosphatstreckschwingungsbande durch eine Konformationsänderung in der Grenzschicht gegeben, bei der es zu einer *trans-trans* – Anordnung (tt) der beiden Hälften der $R - O - C - O - \text{PO}_2^-$ - Gruppe kommt. Diese (tt) - Konformation bewirkt ein weiteres Absinken der $\tilde{\nu}_{as}(\text{PO}_2^-)$.

Ein Absinken der Wellenzahlen der antisymmetrischen (PO_2^-) - Bande auf $\tilde{\nu} \sim 1215 \text{ cm}^{-1}$ in der verzahnten $L\beta_i$ - Phase des voll hydratisierten DHPC-Dispersionen wird dahin gehend interpretiert, daß durch die Verzahnung der größer gewordene Platz in der hydrophil-hydrophoben Grenzschicht durch Wassermoleküle ausgefüllt wird, die dann – immobilisiert – durch Ausbildungen von Wasserstoffbrücken mit den Phosphatgruppen die Wellenzahl dieser Bande absinken [94, 96].

Dem Packungsmodell nach wäre eine (tt)-Konformation dieses Molekülsegmentes sterisch bevorzugt und würde diese Argumentation unterstützen: Hydratisierte Phosphatkopfgruppen ($HZ = 27$, $\Sigma = 0,686 \text{ nm}^2$) sind in einer (tt) - Konformation mit immobilisierten Wassermoleküle im Zwischenraum.

Die Banden der ramanaktiven antisymmetrische und symmetrische Kohlenstoff - Kohlenstoff – Gerüstschwingungen bei $\tilde{\nu}_{as} \sim 1063 \text{ cm}^{-1}$ und $\tilde{\nu}_s \sim 1129 \text{ cm}^{-1}$ treten bei einer Ket-

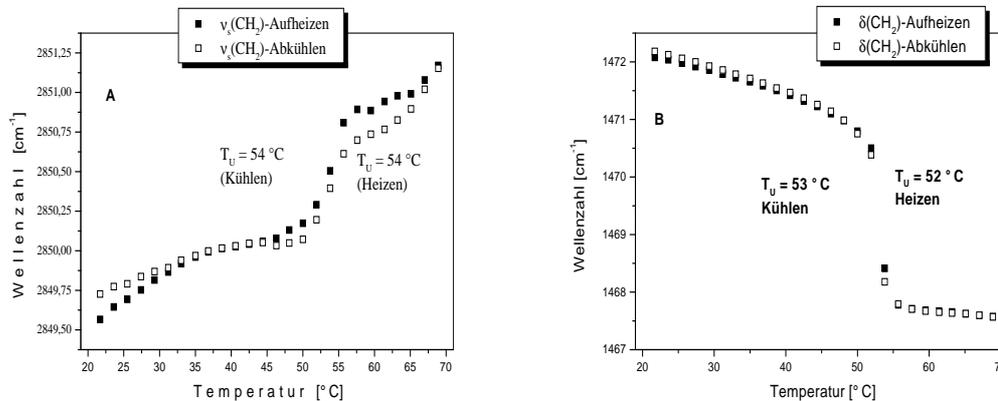


Abbildung 4.41: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen der PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion. A...symmetrische (CH_2) - Bande, B...Methylscherschwingung

tenkonformation auf, die mindestens drei *all-trans*-Einheiten aufweist [123, 124, 125]. An ihrer Stelle tritt bei der Hauptumwandlung der Lipide eine Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1090 \text{ cm}^{-1}$, die ihre Ursache im Verschwinden dieser Konformation und in der Ausbildung von *gauche*-Konformationen der Kohlenwasserstoffketten hat [123, 124, 125].

Wie in Abbildung 4.42 – B ersichtlich, bleiben über den gesamten untersuchten Temperaturbereich die antisymmetrische und symmetrische Kohlenstoff - Kohlenstoff – Gerüstschwingungen sichtbar. Bei $T = 95 \text{ °C}$ erscheint mit geringer Intensität die Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1090 \text{ cm}^{-1}$ – anzeigend, daß der *gauche*-Anteil zugenommen hat, nicht aber über die gesamte Kette dominiert. Die Alkylketten haben bis zu dieser Temperatur mindestens drei *all-trans* – Konformationen.

Diese Beobachtung würde auch das Nicht-Erreichen hoher Wellenzahlen der IR-aktiven symmetrischen Methylenstretschwingungsbande $\nu_s(\text{CH}_2)$, wie bei flüssigkristallinen Kohlenwasserstoffketten auftreten, erklären können.

Bei einer Rückfaltung der Alkylkette sind sechs Methyleneinheiten beteiligt [109]. Die Kette hat dabei die Konformation *ggtgg*. Wenn diese Konformation ausgebildet ist, erscheinen charakteristische Banden im Spektrum: Banden bei 1344 cm^{-1} (*ggtgg*), 1368 cm^{-1} (*gtg*), außerdem Banden bei 1442 cm^{-1} und $2880 - 2900 \text{ cm}^{-1}$, die den Methylenscher- und -stretschwingungen dieses Bereiches zuzuordnen sind. Keine dieser Banden wurde im Absorptionsspektrum beobachtet. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß keine U-förmigen Bolalipide vorhanden sind oder nur zu einem verschwindend geringen Teil.

Zusammenfassung Auf Grund des hydrophoben Effektes kommt es auch hier zur Selbstaggregation der Lipide.

Allerdings ist der Platzbedarf der beiden hydrophilen Molekülsegmente in der Grenzschicht zu groß als das er durch Kettenneigung analog den Bolalipiden PC - Cn - Gro und PC - Cn - OH [39] ausgeglichen werden könnte.

Diese Fehlanpassung kann nicht innerhalb lamellarer Monoschichten ausgeglichen werden,

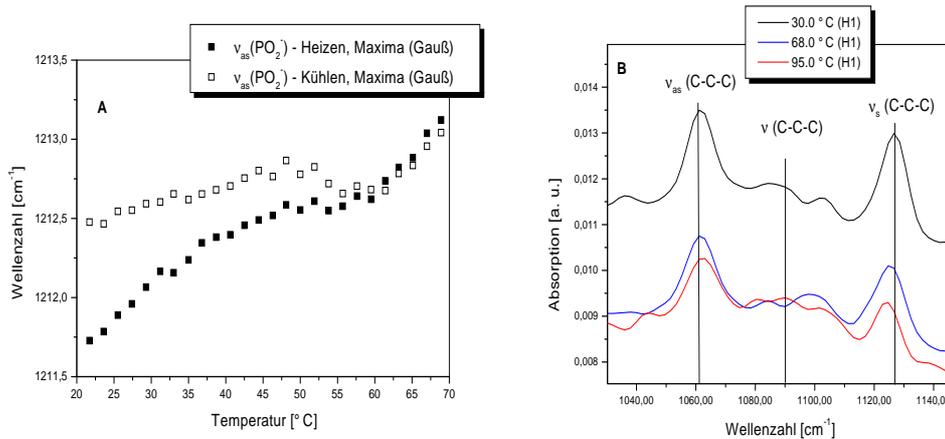


Abbildung 4.42: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR- und Raman-aktiver Schwingungen der PC-C32-PC – 60 Gew.- % Wasser – Dispersion (Fortsetzung). **A.** ... antisymmetrische (PO_2^-)-Bande, **B.** ... ramanaktive C-C – Gerüstschwingungen

wie es beim Übergang von der Hydroxylgruppe zum Glycerol geschehen ist. Es bildet sich mit der Aggregation zu Nanopartikel eine völlig neuartige Struktur heraus.

Dabei haben diese Partikel folgende Eigenschaften: Sie sind röntgenamorph (i) und zeigen einen Phasenübergang von geordneten zu ungeordneten, fluiden Kohlenwasserstoffketten (ii). Es gibt zwischen den Phosphatgruppen und der wässrigen Umgebung starke Wechselwirkungen (iii) und selbst bei hohen Temperaturen sind mindestens drei *all-trans* – Einheiten in der Kette vorhanden (iv).

Nach dem Modell in der rechten Bild der Abb. 4.40 werden gut die Wechselwirkungen im Kopfgruppenbereich beschrieben (*in-plane* – Gitter), es eignet sich aber nicht zur Beschreibung der hydrophoben Wechselwirkungen.

Man kann bei diesen Nanopartikel nicht von Kettenpackungen im herkömmlichen Sinne sprechen: Bei der kugelförmigen Gestalt der Überstruktur können sich die *all-trans* – Kohlenwasserstoffketten nicht im Sinne paralleler Längsachsen anordnen. Es werden damit keine Subzellen ausgebildet, wie sie aus Einkristalluntersuchungen [25] oder von den Diacyllecithinen [23, 48] bekannt sind.

Die Ketten können im Mizellinneren nicht so angeordnet sein, wie es die Röhren in der Abbildung 4.43 veranschaulichen. Es lassen sich mit dieser Modellvorstellung nicht die röntgenographischen und spektroskopischen Ergebnisse erklären. Eine Aussage über die innere Struktur der Partikel kann zur Zeit nicht gegeben werden.

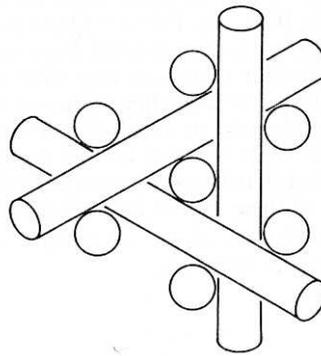


Abbildung 4.43: Modellvorstellung zur Packungsgeometrie der Kohlenwasserstoffketten im Inneren des Nanopartikels, nach [49]

4.4.2 Charakterisierung der Phasenpolymorphie bei *bis*-methylverzweigten Kette

Ergebnisse und Diskussion

Mit diesem synthetisch schwer zugänglichem Lipid gelingt im hydrophoben Bereich eine Annäherung an die Struktur natürlich vorkommender Membranlipide der thermophilen Archaeobakterien. Im Gegensatz zum PC-C32-PC – Bolalipid sind bei diesem Lipid zwei Methylgruppen in den 10,10'-Positionen der Dotriacontankette eingebaut. Es gilt herauszuarbeiten, welchen Einfluß sowohl diese Strukturvariation als auch der Wassergehalt auf die Phasenpolymorphie haben.

Kalorimetrische Untersuchungen

Dieses Lipid wurde in 30 Gew.-% -iger und 80 Gew.-% -iger wäßriger Dispersion untersucht. Wie im Anhang dargestellt, sind die kalorimetrischen Ergebnisse bedingt aussagefähig. Bei der wasserärmeren Dispersion ist der Eispeak von einer zweiten Umwandlung überlagert, so daß eine Bestimmung der Hydratationszahl nicht möglich ist. Es deutet sich aber eine Umwandlung bei $T_{max} \sim 10 \text{ °C}$ an. Bei der wasserreicheren Dispersion sind im untersuchten Temperaturbereich von -20 °C bis 60 °C keine Phasenumwandlungen nachweisbar.

4.4.2.1 PC - C32(DiM) - PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion —Einfluß von Methylverzweigungen auf die Phasenpolymorphie

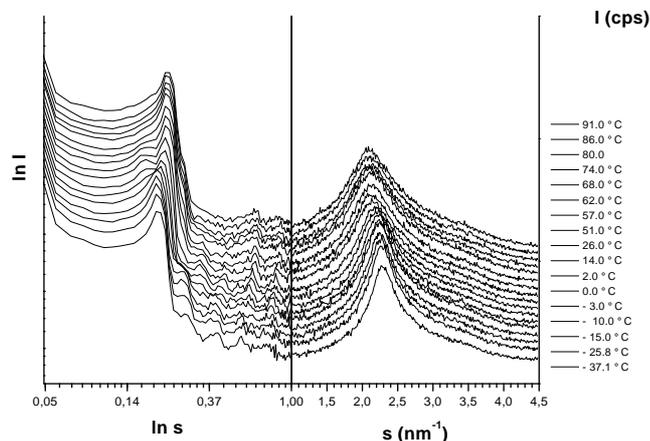


Abbildung 4.44: Die Streukurven der PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion während des 2. Abkühlens

Röntgenographische Untersuchungen Wie in Abb. 4.44 deutlich zu sehen, sind die Alkylketten im gesamten Temperaturbereich von -40 °C bis 90 °C im fluiden Zustand. Die Vielzahl der Reflexe im Kleinwinkelbereich deuten auf geordnete Überstrukturen. Dabei werden zwei Phasenübergänge im Bereich zwischen -3 °C und 0 °C und zwischen 57 °C und 62 °C sichtbar.

Zur besseren Veranschaulichung ist die Kleinwinkelstreuung in Abb. 4.45 als Höhenlinienprofil dargestellt. Die Indizierung der Reflexe zeigt (Tabelle 4.9), dass der Phasenübergang bei ca. 0 °C ein Übergang zwischen zwei kubischen Phasen ist, bei ca. 60 °C erfolgt ein Übergang in die $L\alpha$ -Phase.

Vorraussetzung für das Erscheinen kubischer Phasen sind fluide Ketten [55, 56, 57, 58, 61]. Die Wellenzahlen der symmetrischen Methylenstreckschwingung, der -serschwingungsbande (Abb. 4.47) und der breite Reflex im Weitwinkelbereich des Streudiagrammes zeigen, daß im gesamten Temperaturbereich die Ketten fluide sind.

Die beiden kubischen Phasen sind primitiven Gittertyps. Auf Grund der großen Halbwertsbreiten der Reflexe in beiden Phasen ist es jedoch nicht möglich, eine genaue Zuordnung der Streumuster im Kleinwinkelbereich zu jeweils einer Raumgruppe durchzuführen. Die Streuprofile könnten in beiden Fällen von folgenden Raumgruppen stammen: $P23$ (Q^{195}), $Pm\bar{3}$ (Q^{200}), $P432$ (Q^{207}), $P\bar{4}3m$ (Q^{215}) und $Pm\bar{3}$ (Q^{211}). Tabelle 4.9 gibt die Indizierung aller auftretenden Phasen wider.

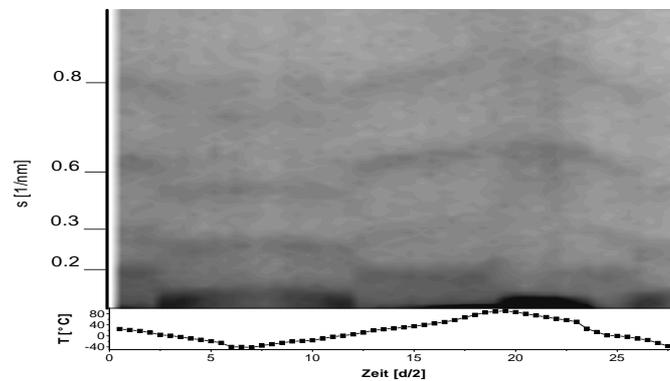


Abbildung 4.45: Dreidimensionale Darstellung der Kleinwinkelstreuung (Höhenlinienprofil) der PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion

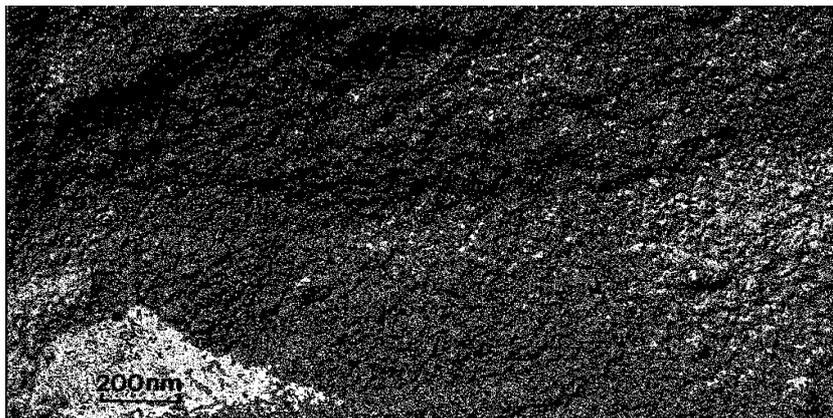


Abbildung 4.46: Elektronenmikroskopische Aufnahme der PC- C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion, eingefroren von $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$

Elektronenmikroskopische Untersuchungen erlauben eine Unterscheidung zwischen mizellarer und bikontinuierlicher kubischer Phasen [61]. Die Kryo-TEM – Aufnahme der Dispersion mit 30 Gew.-% Wasser zeigt ein Konturenrelief, das dem von Diphosphatidylglycerol / Dibukain (Molverhältnis 1 : 1.5) sehr ähnlich ist [67]. Bei dieser Mischung ist bekannt, daß sie eine bikontinuierliche Phase ausbildet [67].

Es kann daher aus der Ähnlichkeit der Gefrierbruchaufnahmen vermutet werden, daß dieses symmetrische Bolaamphiphil ebenfalls eine kubische Phase bikontinuierlichen Typs ausbildet.

Zur Verifizierung diese Vermutung eignet sich die NMR-Spektroskopie – und dabei im besonderen Maße die Pulsgradientfeldmethode. Sie gestattet eine zweifelsfreie Unterscheidung zwischen mizellaren und bikontinuierlichen kubischen Phasen auf Grund unterschiedlicher Lipiddiffusionskoeffizienten [61].

Tabelle 4.9: Die Indizierung der auftretenden Phasen bei der PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion

kubische Phasen					
$-40\text{ °C} \leq T \leq 0\text{ °C}$			$3\text{ °C} \leq T \leq 57\text{ °C}$		
$a = 5.26\text{ nm}$			$a = 6.25\text{ nm}$		
$s_{exp.}[nm^{-1}]$	$s_{ber.}[nm^{-1}]$	Indizes (hkl)	$s_{exp.}[nm^{-1}]$	$s_{ber.}[nm^{-1}]$	Indizes (hkl)
0.19	0.19	(100)	0.16	0.16	(100)
0.26	0.27	(110)	0.22	0.23	(110)
0.33	0.33	(111)	0.33	0.32	(200)
0.36	0.38	(200)	0.44	0.45	(220)
0.41	0.42	(210)	0.61	0.60	(321)
0.53	0.54	(220)	0.63	0.64	(400)
0.55	0.57	(300) (221)	0.67	0.66	(410)
0.62	0.63	(311)	0.75	0.75	(332)
0.70	0.71	(321)	0.79	0.78	(422)
0.77	0.76	(400)	0.81	0.82	(431)
0.80	0.81	(411) (330)	0.85	0.86	(520) (432)
0.87	0.87	(421)	0.88	0.88	(521)
0.89	0.89	(332)	0.97	0.97	(610)
0.94	0.93	(422)	0.99	0.99	(611) (523)
0.97	0.97	(431) (510)			
lamellare Phase: $62\text{ °C} \leq T \leq 91\text{ °C}$, $\bar{d}_L = 4.54\text{ nm}$					
$s_{exp.}[nm^{-1}]$	$s_{ber.}[nm^{-1}]$	Indizes (hkl)			
0.22	0.22	(100)			
-	0.44	(200)			
0.66	0.66	(300)			

IR-spektroskopische Untersuchungen Die Wellenzahlen der antisymmetrischen Phosphatstretschwingung $\nu_{as}(PO_2^-)$ von $1221\text{ cm}^{-1} \leq \tilde{\nu} \leq 1223\text{ cm}^{-1}$ für $3.4\text{ °C} \leq T \leq 78.4\text{ °C}$ sprechen für eine normale Hydratisierung der Kopfgruppen. Die Änderungen in den Temperaturgängen der symmetrischen Methylen-Stretschwingungsbande und symmetrischen Methyl-Scherschwingungsbande korrelieren nicht mit den röntgenographisch ermittelten Phasenübergängen.

Zusammenfassung Der einzige Unterschied im chemischen Bau zum Bolalipid PC-C32-PC besteht im Einbau zweier Methylgruppen in die Alkylkette.

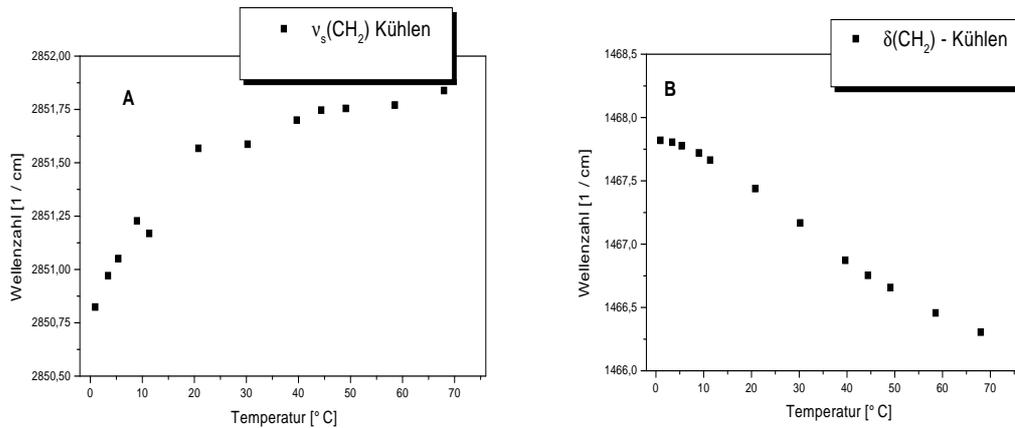


Abbildung 4.47: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR-aktiver Schwingungen der PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion. **A**...symmetrische Methylenstreckschwingungsbande, **B**...Methylenscherschwingung

Dieser Unterschied scheint von entscheidendem Einfluß zu sein, um die Ausbildung von Nanopartikeln zu verhindern. Statt dessen werden in der wasserärmeren Probe Volumenphasen mit dreidimensionaler (kubisch) bzw. eindimensionaler lamellarer Periodizität ausgebildet.

4.4.2.2 Die PC - C32(DiM) - PC – 80 Gew.-% Wasser – Dispersion —Der Einfluß des Wassergehaltes auf die Phasenpolymorphie

Röntgenographische und kryo-elektronenmikroskopische Untersuchungen Bei der Dispersion mit 80 Gew.-% Wasser erscheint im Kleinwinkelbereich des Röntgendiagrammes eine diffuse Streuung, die nicht auf geordnete Überstrukturen schließen läßt (Abb. 4.49). Im Weitwinkelbereich erscheint die Streuung fluider Alkylketten.

Aus der kryo-elektronenmikroskopische Aufnahme ist ersichtlich (Abbildung 4.50), daß dieses Lipid in Wasserüberschuß Vesikel formt. Dabei sind, wie bei solchen Bolaamphiphilen zu erwarten, nur Querbrüche beobachtbar (Pfeile), da die Membranspaltung gehindert ist. Sollte trotzdem ein Teil der Bolalipide eine U-förmige Kettenkonformation einnehmen, so müßten auch Längsbrüche auftreten [122].

IR-spektroskopische Untersuchungen In Übereinstimmung mit den röntgenographischen Ergebnissen werden die für fluide Alkylketten typische Wellenzahlen der symmetrische Methylstreckschwingung von ca. $2850 - 2852 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet.

Im Bereich des IR-Spektrums von $1300 \leq \tilde{\nu} \leq 1500 \text{ cm}^{-1}$ treten eine Vielzahl zusätzlicher Banden auf (Abb. 4.52).

Wie in der 2. Ableitung des Absorptionsspektrums (Abb. 4.52 – **B**) zu sehen, erscheint die Scherschwingung $\delta(\text{CH}_3 - \text{C} - \text{H})$ am Kohlenstoff der Methylverzweigung bei $\tilde{\nu} \sim 1340 \text{ cm}^{-1}$. Bei $\tilde{\nu} \sim 1368 \text{ cm}^{-1}$ wird eine Bande beobachtet, die nach TUCHTENHAGEN [114] einer gtg' (Kinke) + gtg - Konformation der Kette zugeordnet werden kann.

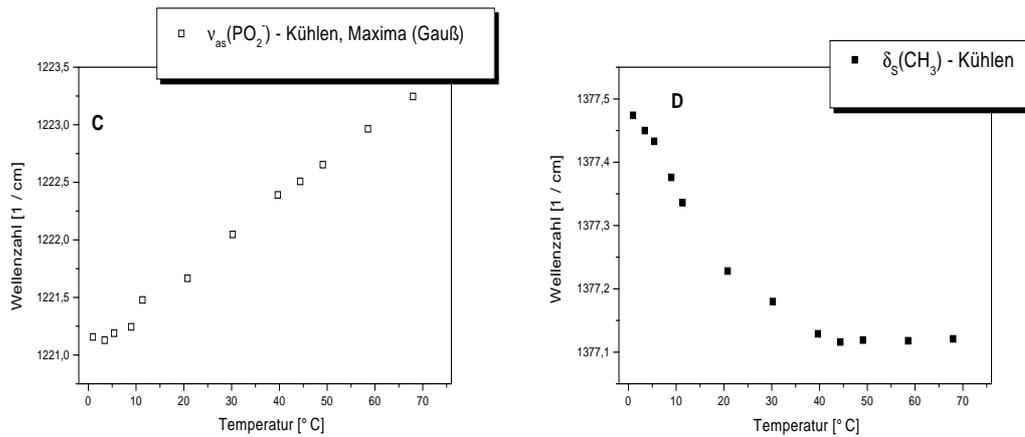


Abbildung 4.48: Temperaturabhängigkeiten einzelner IR- und Raman-aktiver Schwingungen der PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.-% Wasser – Dispersion (Fortsetzung). C... antisymmetrische (PO_2^-) - Bande, D... symmetrische Methylscherschwingung

Die Zuordnung der Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1368 \text{ cm}^{-1}$ erfolgt im Gegensatz zu den Untersuchungen an Cycloalkanen von GROSSMANN [109] und LEE [110], die die *gtg* - Konformation allein für das Auftreten dieser Bande verantwortlich machen.

Der Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1457 \text{ cm}^{-1}$ wird nach HÜBNER [118] der Scherschwingung einer *gauche* - stehenden Methylgruppe zugeordnet, die sich in Nachbarschaft zu einer *trans* - stehenden Methylgruppe befindet.

Die Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1467 \text{ cm}^{-1}$ ist die Methylscherschwingung.

Bei $\tilde{\nu} \sim 1475 \text{ cm}^{-1}$ erscheint die Bande der antisymmetrischen Scherschwingung der Methylverzweigungen $\delta_{as}(\text{CH}_3)$ und bei $\tilde{\nu} \sim 1490 \text{ cm}^{-1}$ die Bande der antisymmetrischen Methylscherschwingungen des Cholins [96].

Das Fehlen der Bande bei $\tilde{\nu} \sim 1344 \text{ cm}^{-1}$ der für die Faltung notwendigen Kettenkonformation *ggtgg* [109, 110], verbunden mit dem Fehlen der symmetrischen Methylenstreckschwingungsbände dieses Faltungsbereichs bei $\tilde{\nu} \sim 2880 - 2900 \text{ cm}^{-1}$, wie sie auch bei der Adsorption langkettiger Dicarbonsäuren auf Silber beobachtet werden [115], lassen darauf schließen, daß die Energiebarriere, die zur Faltung der Kette notwendig ist, trotz der als Störung der Kettenpackung fungierenden Methylgruppen und des hohen Wassergehaltes nicht überwunden wird. GROSSMANN et. al. [109] geben für die Faltungskonformation *ggtgg* eine Defektenergie von $16 - 20 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ an.

Die von diesen Autoren berichtete Bande bei $\tilde{\nu} = 1352 \text{ cm}^{-1}$ für die *gg* - Konformation tritt hier nicht auf.

Die Interpretation der Ergebnisse deckt sich nicht mit den Ergebnissen von Monte-Carlo-Simulationen an Sechs-Segmentigen Bolalipiden (kubisches Gitter, gleiche Größe von Kopf- und Kettensegmenten), bei denen lamellaren Monoschichten zu einem erheblichen Anteil von u-förmigen (bis zu 30 % in Abhängigkeit von der Temperatur) Bolalipiden aufgebaut sind [111].

Die Interpretation steht aber im Einklang mit NMR-Untersuchungen von CUCCIA et. al. [112] an Diacylphospholipiden mit einer durchspannenden Kette, bei denen nur ein geringer Teil (unter 10 %) der Lipide in der zurückgefalteten Konformation vorliegt.

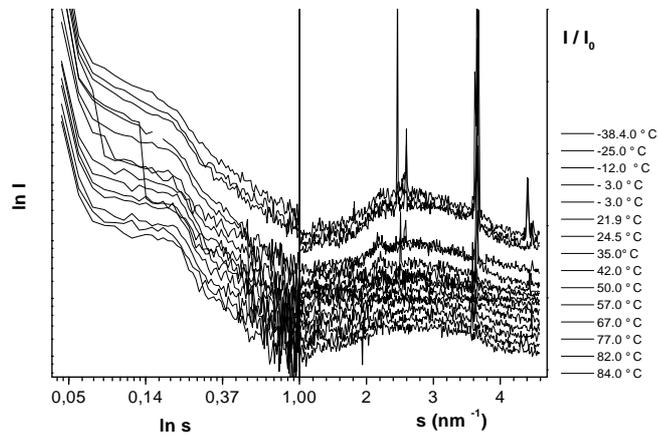


Abbildung 4.49: Die Streukurven der PC-C32(DiM)-PC – 80 Gew.-% Wasser – Dispersion während des 1. Aufheizens

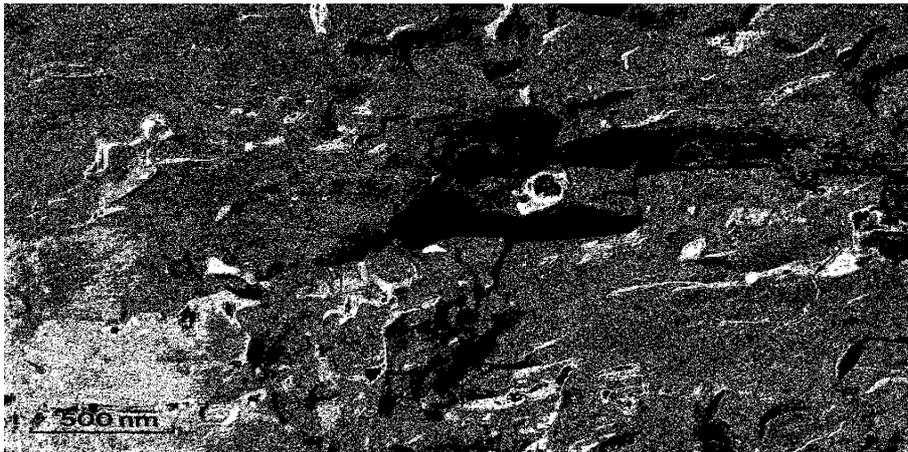


Abbildung 4.50: Kryo-elektronenmikroskopische Aufnahme der PC-C32(DiM)- PC – 80 Gew.-% Wasser – Dispersion, eingefroren von $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$

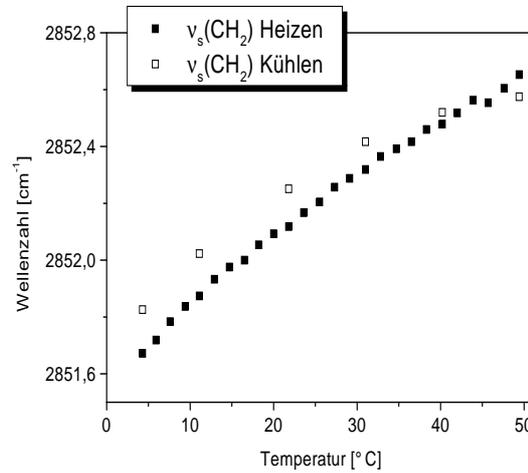


Abbildung 4.51: Temperaturabhängigkeit der symmetrischen Methylscherschwingung

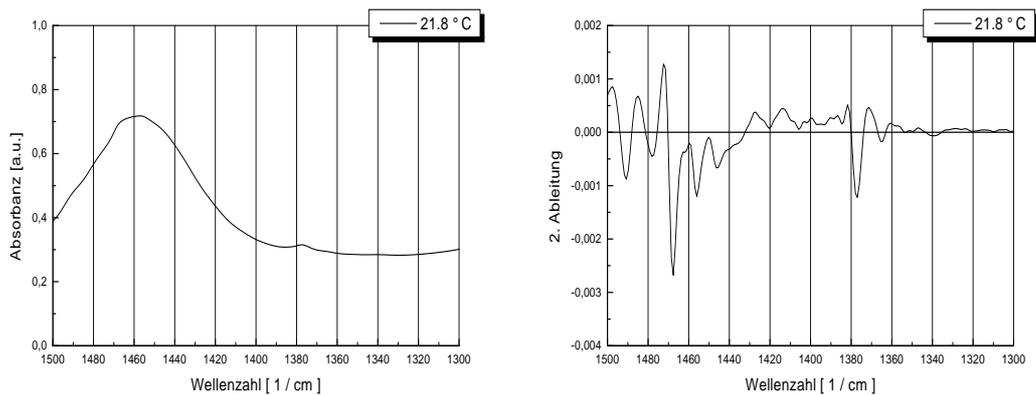


Abbildung 4.52: Zusätzliche Absorptionsbanden durch die Methylverzweigungen bei der PC-C32(DiM)-PC – 80 Gew.-% Wasser – Dispersion. **A**... Absorptionsspektrum, **B**... 2. Ableitung des Spektrums in **A**

4.5 Das *bis*-glycerolhaltiges Diether-Lipid mit einer durchspannenden Kette

Ergebnisse und Diskussion

Verknüpft man die 10,10'-Dimethyl-dotriacontan-Kette nicht direkt mit der Phosphocholin-Gruppe, wie bei PC-C32(DiM)-PC, sondern über ein Glycerol als Zwischenstück, so erlaubt die zweite, freie Hydroxylgruppe des Glycerols die Anbindung einer zweiten Alkylkette. Bei diesem Lipid erfolgt über Etherbindungen die Anknüpfung von Hexadecanol. Es entsteht somit ein Tetraetherlipid mit einer durchspannenden, methylverzweigten Kette in der sn-1 (bzw. sn-1') - Position [130].

Nach dem Molekül-Form-Konzept von ISRAELACHVILI et. al. [36] sollte dieses Lipid von zylinderförmiger Gestalt sein und lamellare Schichten bzw. monomolekulare Schichten aufbauen können.

Es ist synthetisch leichter zugänglich als die natürlich vorkommenden Membranlipide der thermophilen Archaeobakterien [2, 3, 4] – vereinigt aber einen Teil der strukturellen Merkmale dieser Lipide.

Kalorimetrische Untersuchungen Im untersuchten Temperaturbereich treten zwei Umwandlungen bei $T_{ON} = -9,5\text{ C}$ und $T_{max} = 16,4\text{ C}$ ($\Delta H = 43,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$).

Wie in Abb. 4.53 ersichtlich, kann der Umwandlung bei $-9,5\text{ °C}$ dem Schmelzen des Eises zugeordnet werden. Nach den Glg. 2.1ff läßt sich aus der Fläche des Peaks die Hydratationszahl HZ bestimmen. Es ergibt sich ein Wert von $HZ = 22,3$.

Das Lipid bis-Gro-PC unterscheidet sich nur durch die beiden Methylverzweigungen von einem sonst identischem Bolaamphiphil, welches von YAMAUCHI et. al. synthetisiert und charakterisiert wurde [128]. Dieses Lipid zeigt in wäßriger Dispersion die Hauptumwandlung bei $T_m = 61\text{ °C}$, welche mit einer Enthalpie $\Delta H = 69,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ verbunden ist. Es aggregiert zu lamellaren Überstrukturen mit einem Schichtabstand $\bar{d}_L = 0,56\text{ nm}$.

Vergleicht man die kalorimetrischen Daten dieses Lipides mit denen des bis-methylverzweigten Analogons, so wird deutlich, daß durch den Einbau der beiden Methylgruppen die Phasenumwandlungstemperatur um ca. 45 K abgesenkt wird. Gleichzeitig verringert sich dabei die Umwandlungsenthalpie. Die mögliche Ursache dafür könnte in den Störungen der Alkylkettenordnung liegen.

Röntgenographische Untersuchungen Im gesamten röntgenographisch vermessenen Temperaturbereich von -40 °C bis 80 °C treten lamellare Überstrukturen auf (Abb. 4.53). Die Temperaturabhängigkeit des Schichtabstandes \bar{d}_L ist in Abb. 4.54 widergegeben. Dabei wird ersichtlich, daß es mit $5,9\text{ nm} \leq \bar{d}_L \leq 7,1\text{ nm}$ zu großen Variationen in \bar{d}_L kommt. Der sigmoidale Verlauf des Schichtabstandes hat seine Ursache im Ausfrieren von Eis aus den Schichtzwischenräumen. Mit dem Übergang in die flüssigkristalline Phase $L\alpha$ (geschmolzene Ketten in Abb. 4.55 - B) ist eine leichte Verringerung des Schichtabstandes verbunden. Die Rediffusion des Wassers in die Zwischenräume scheint ein reversibler Prozeß zu sein, wie die Werte 1. Aufheizens und 2. Abkühlens anzeigen.

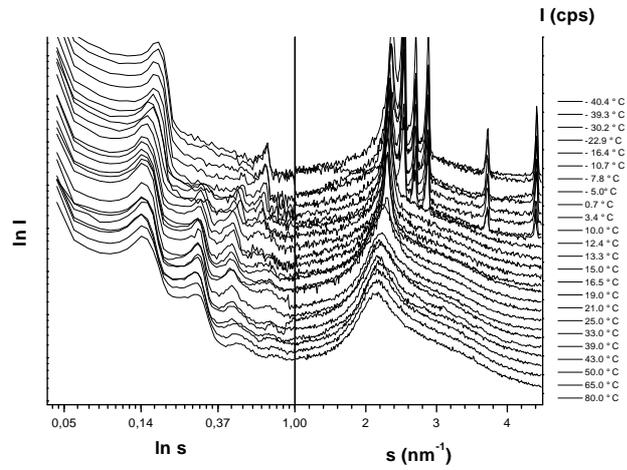


Abbildung 4.53: Die Streukurven der bis-Gro-PC – 50 Gew.- % Wasser – Dispersion während des 1. Aufheizens

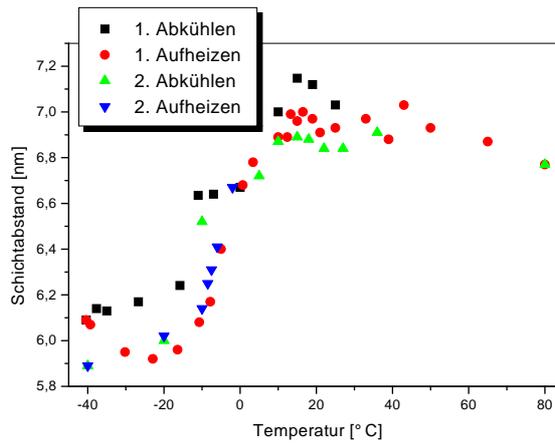


Abbildung 4.54: Schichtabstände von bis-Gro-PC, 50 Gew.-% Wasser

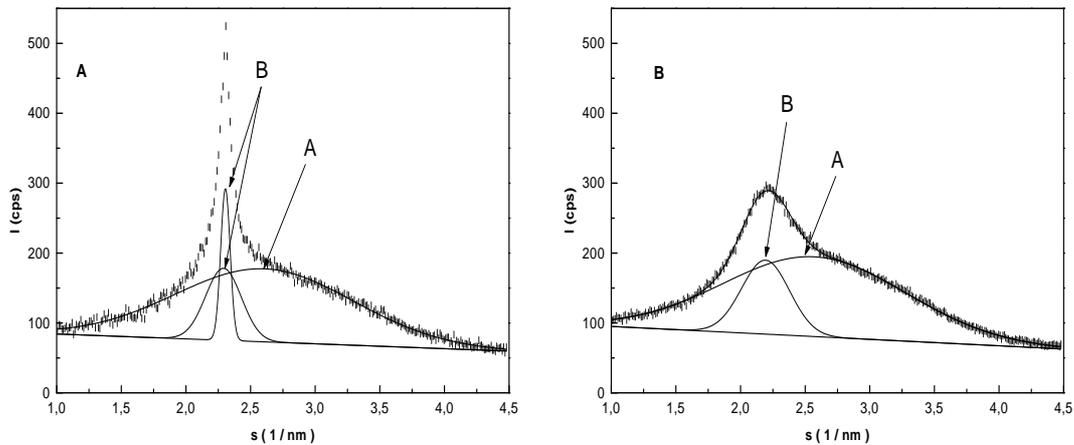


Abbildung 4.55: Zerlegung der Weitwinkelstreuung mittels Gauß-Funktionen in einzelne Streubeiträge. **A**...Zerlegung bei $T = 10,0 \text{ }^\circ\text{C}$, **B**...Zerlegung bei $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$. Dabei bezeichnen die mit Pfeilen gekennzeichneten Gauß-Kurven die Streubeiträge der Glaskapillare und des Wassers (**A**) und der Alkylketten (**B**)

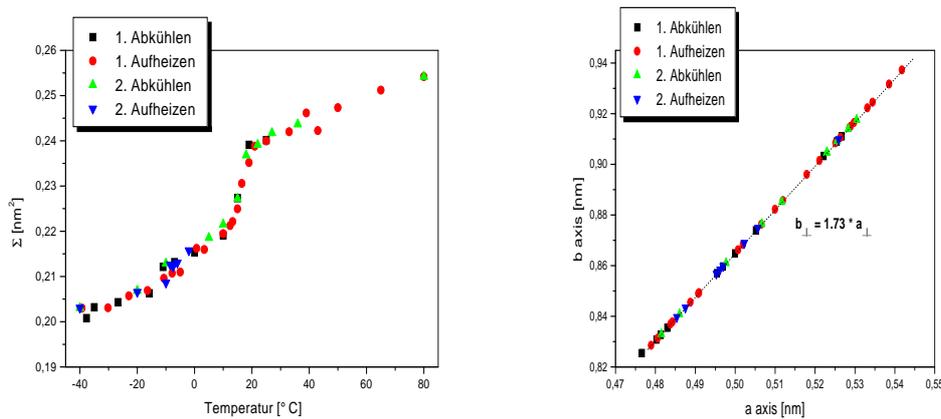


Abbildung 4.56: Parameter des Kettengitters von bis-Gro-PC, 50 Gew.-% Wasser, linkes Bild: Querschnittsfläche der Ketten, rechtes Bild: Gitterparameter a und b

Die Analyse der Weitwinkelstreuung zeigt (Abb. 4.55), daß unterhalb der Phasenumwandlung die Ketten in einer geordneteren Struktur vorliegen (Abb. 4.55 - **A**). In dieser Gelphase sind die Alkylketten *all-trans* – konfiguriert und haben in einer hexagonalen Anordnung (Gitterparameter in Abb. 4.56 - rechtes Bild) Rotationsfreiheit um die Längsachse. Einen weiteren Indiz für diese hohe Kettenbeweglichkeit liefern die großen Halbwertsbreiten der Kettenreflexe. Es werden für eine Gelphase untypisch große Kettenquerschnittsflächen von $\Sigma \sim 0,22 \text{ nm}^2$ beobachtet. Die Ursache dafür könnte im membrandurchspannenden Charakter der Alkylkette liegen, der ein Kettenschmelzen verhindert.

Oberhalb der Phasenumwandlung sind die Alkylketten geschmolzen (Abb. 4.55 - **B**). Dieser Übergang ist als sigmoidaler Anstieg in den Kettenquerschnittsflächen Σ deutlich sichtbar

Die Ketten sind in beiden Phasen hexagonal angeordnet (Mit $b_{o\perp} = \sqrt{3}a_{o\perp}$ orthohexagonale Beschreibung des hexagonalen Gitters in Abb. 4.56, rechtes Bild), einzig mit dem Unterschied der freien Rotation um die Längsachse in der Gelphase und im geschmolzenen Zustand in der $L\alpha$ -Phase.

Vergleicht man bis-Gro-PC mit 1,2 - Dihexadecyl-sn-glycero-3-phosphocholin (DHPC) so kann die durchspannende Kette die Ursache für das Unterdrücken der verzahnten Gelphase $L\beta_i$ des DHPC sein, die bis $T = 34.8$ °C beobachtet wird [95].

Durch Untersuchungen von DOBNER et. al [131] ist bekannt, daß dieses Bolalipid Vesikel auszubilden vermag – eine Beobachtung, die bei dem Lipid ohne Methylverzweigungen nicht auftritt [127, 128].

Dieses Lipid zeigt in analoger Weise wie die von NUHN et. al. [126] untersuchten Diacylphosphocholine, daß die Kettenverzweigungen als Störungen wirken und die Phasentemperaturen absenken.

Kapitel 5

Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Untersucht wurden im Rahmen dieser Dissertation asymmetrische und symmetrische einkettige Bolalipide und ein symmetrisches zweikettiges, bei denen mit der Phosphatidylcholingruppe eine Kopfgruppe konstant gelassen wurde und über die Variation von Kettenlänge und -verzweigung, zweiter Kopfgruppe und Wassergehalt eine Zahl von Parametern definiert werden konnte, deren Einflüsse einzeln herausgearbeitet wurden.

Die einkettigen Bolalipide

Es wurden vier verschiedene zweite Kopfgruppen und zwei unterschiedliche Kettenlängen untersucht. Über die Hydroxyl-, Glyceroyl- und Arabitylgruppe bis hin zur Phosphatidylcholingruppe wurde die Größe der zweiten Kopfgruppe sukzessiv erhöht, im Falle der Phosphatidylcholingruppe ist das Bolalipid symmetrisch. Bei diesem Lipid wurde der Einfluß von Methylverzweigungen studiert.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Bei den hydroxyl- und glycerolhaltigen Bolalipiden werden lamellare Phasen durch Verzahnung und Kettenneigung ausgebildet (i). Eine Kettenverlängerung bewirkt eine Stabilisierung der Gelphasen (ii) und eine Erhöhung des Wassergehaltes ein Absinken der Lipid-Hauptumwandlungstemperatur (iii).

Es kann bei den glycerolhaltigen Verbindungen ein *in-plane* – Gitter in der hydrophil-hydrophoben – Grenzschicht postuliert werden, das seine Ursache in der Ausbildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen zwischen den freien Hydroxylgruppen des Glycerols und der Phosphatgruppe des Phosphocholins haben könnte (iv). Es konnte nachgewiesen werden, daß ein solches Gitter nur bei einer freien Hydroxylgruppe, wie es bei PC-C22-OH der Fall ist, nicht ausgebildet wird (v).

Mit Abbildung 5.1 sind am Beispiel der antisymmetrischen Phosphatstreckschwingungen die hydrophilen Wechselwirkungen dargestellt. Abbildung 5.2 gibt als zusammenfassende Darstellung die Struktur-Eigenschafts – Beziehungen wider.

Die Interpretation der röntgenographischen Ergebnisse läßt den Schluß zu, daß in der Gelphase mit einer *Herring-Bone* – Anordnung die *all-trans*– konfigurierten Alkylketten entlang

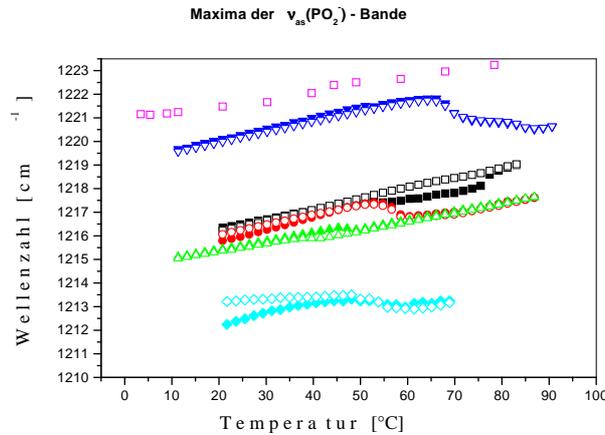


Abbildung 5.1: Die antisymmetrischen Phosphatstretschwingungen aller einkettigen asymmetrischen und symmetrischen Bolalipide. Geschlossene Symbole: Heizen, offene Symbole: Kühlen. Farbspiegel: PC-C32(DiM)-PC, 30 Gew.-% Wasser (magenta), PC-C22-OH, 50 Gew.-% Wasser (blau), PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser (schwarz), PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser (rot), PC-C32-Gro, 50 Gew.-% Wasser (grün), PC-C32-PC, 60 Gew.-% Wasser (blaugrün)

der langen Subzellenkante geneigt sind (vi), wohingegen im Falle einer *Pseudo-Herring-Bone* – Anordnung eine Kettenneigung entlang der kurzen Subzellenkante vermuten werden kann (vii).

Mit dem schrittweisen Vergrößern der zweiten Kopfgruppe können die Unterschiede in den Querschnittsflächen der einzelnen Molekülsegmente nicht mehr durch antiparallele Molekülanordnung und Kettenneigung ausgeglichen werden.

Es werden daher beim symmetrischen Lipid PC-C32-PC keine geordneten Überstrukturen gefunden, sondern es erfolgt eine Aggregation dieses Lipides zu Nanopartikel (viii). Aussagen zur inneren Struktur dieser Partikel sind z. Z. nicht möglich (ix).

Diese Struktur der Nanopartikel wird durch den Einbau von Methylverzweigungen in die Alkylkette unterdrückt, und es resultieren in der wasserärmeren Dispersion des Lipides PC-C32(DiM)-PC kubische und lamellare Strukturen (x).

Die Erhöhung des Wassergehaltes bewirkt die Ausbildung von Vesikeln, bei denen keine oder nur zu einem verschwindend kleinen Anteil U-förmige Konformationen der Lipide auftreten (xi).

Das zweikettige Bolalipid

Werden die Kopfgruppen des symmetrischen Lipides PC-C32(DiM)-PC über Glycerol mit der Dotriacontankette verbunden, so ermöglichen die freien Hydroxylgruppen die Anbindung weiterer Alkylketten.

Die Untersuchungen des auf diese Art hergestellten Tetraether-Lipides bis-Gro-PC zeigen im

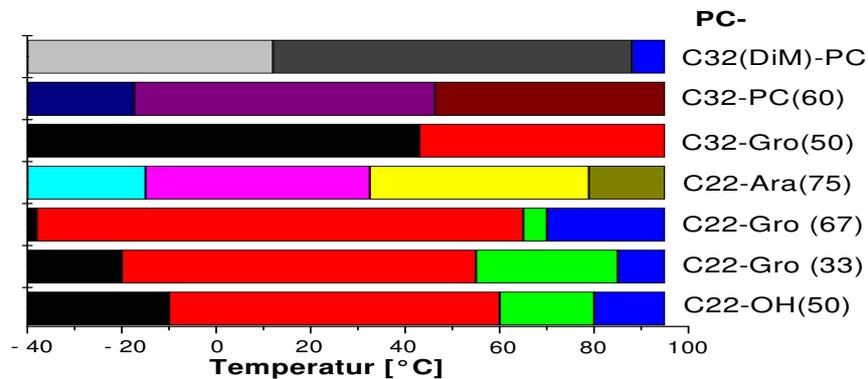


Abbildung 5.2: Überblick über die auftretenden Phasen in Abhängigkeit von der Molekülgestalt und dem Wassergehalt. Dabei bedeuten gleiche Farben gleiche oder einander ähnliche Phasen.

Vergleich zu dem unverzweigten Homologen ein Absenken der Lipid-Hauptumwandlungstemperatur (i) und die Ausbildung von Vesikel (ii). Beides läßt sich durch die als Störung in der Ordnung der Alkylketten fungierenden Methylgruppen erklären.

Es werden im Überschuß von Wasser lamellare Bischichten gefunden. Eine verzahnte Gelphase, wie sie bei DHPC - Dispersionen gefunden wird, tritt nicht auf – was darauf schließen läßt, das durch die durchspannenden Alkylkette die Verzahnung unterdrückt wird (iii).

Dieses bipolare Tetraether-Lipid bis-Gro-PC zeigt mit seiner durchspannenden, methylverzweigten Kette eine starke strukurelle Ähnlichkeit zu den Membranlipiden der natürlich vorkommenden thermophilen Archaeobakterien.

Ziel weiterer synthetischer Arbeiten von DOBNER et. al [131] wird es daher sein, durch Variation der Positionen der methylverzweigten Kette und Anzahl der Methylgruppen Lipide zur Untersuchung zur Verfügung zu stellen, die sich in ihrer Struktur weiter den natürlichen Lipiden annähern.

Literaturverzeichnis

- [1] Koga Y, Nishihara M, Akagawa MM, *Microbiol. Rev.* **57**, 164 - 182 (1993)
- [2] DeRosa M, Gambacorta A, *Prog. Lipid Res.* **27**, 153 - 175 (1988)
- [3] DeRosa M, Gambacorta A, Gliozza A, *Microbiol. Rev.* **50**, 70 - 80 (1986)
- [4] Kates M, *Prog. Clin. Biol. Res.* **282**, 357 - 384 (1988)
- [5] Gulik A, Luzzati V, DeRosa M, Gambacorta A, *J. Mol. Biol.* **182**, 131 - 149 (1985)
- [6] Antrag zur Verlängerung des Sonderforschungsbereiches 197 der DFG „Bio- und Modellmembranen“, 1996
- [7] Jaysuriya N, Bosak S, Regen SL, *J. Am. Soc.* **112**, 5844 - 5861 (1990)
- [8] Bauer S, Heckmann K, Six L, Strobl C, *Desalination* **46**, 369 - 378 (1983)
- [9] Ring K, Henkel B, Valenteijn A, Gutermann R. *Liposomes as Drug Carriers* (ed. by K. H. Schmidt); Georg-Thieme-Verlag Stuttgart; 1986: 100 - 123
- [10] Autorenkollektiv. *Kleine Enzyklopädie Mathematik*, Leipzig: VEB Bibliographisches Institut; 1986, S. 664
- [11] Brezesinski G. *Dissertation*. Halle/Saale, 1981
- [12] Brezesinski G. *Habilitationsschrift*. Halle/Saale, 1987
- [13] Hesse M, Meier H, Zeeh B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Stuttgart New York: Georg Thieme Verlag, 4. überarbeitete Auflage; 1991, S. 35
- [14] *Instructions Differential Scanning Calorimeter*, Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Connecticut, USA
- [15] Hemminger W, Höhne G, *Grundlagen der Kalorimetrie*, Berlin, Akademie-Verlag; 1980, S. 97
- [16] Richter H. *Diplomarbeit*, Universität Halle/Saale, 1983
- [17] Kakudo M, Kasai N. *X-Ray Diffraction By Polymers*. Tokyo: Kodansha Ltd.; 1972, S. 13

- [18] Klug HP, Alexander LE. X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline And Amorphous Materials. New York: John Wiley & Sons, 2nd Edition; 1974, S. 105
- [19] Hosemann R, Bagchi SN. Direct Analysis of Diffraction by Matter. Amsterdam: North-Holland Publishing Company; 1962, S. 258 ff
- [20] Hosemann R, Exakte Naturwissenschaften (ed. S. Flügge und F. Trendelenburg), Springer Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1951, S. 142 - 221
- [21] Luzzati V, Husson F, *J. Cell Biol.* **12**, 807 (1962)
- [22] Luzzati V X-Ray Diffraction Studies of Lipid–Water Systems *in* Biological Membranes (ed. by D. Chapman); Academic Press London New York, 1968, S. 71 - 123
- [23] Tardieu A, Luzzati V, Reman FC. *J. Mol. Biol.* **75**, 711 - 733 (1973)
- [24] Dowell LG, Moline SW, Rinfret AP, *Biochimica et Biophysica Acta* **59**, 158 - 167 (1962)
- [25] Abrahamsson S, Dahlén B, Löfgren H, Pascher I, *Prog. Chem. Fats other Lipids* **16**, 125 - 143 (1978)
- [26] Vand V, *Acta Cryst.* **1**, 109 -115 (1948)
- [27] Vand V, Aitken A, Campell RK, *Acta Cryst.* **2**, 398 - 403 (1949)
- [28] Kuzmenko I, Kaganer VL, Leiserowitz L, *Langmuir* **14**, 3882 - 3888 (1998)
- [29] Kaganer VL, Möhwald H, Dutta P, *Reviews of Modern Physics* **71(3)** (1999)
- [30] International Tables for Crystallography (second, rev. edition); Kluwer Academic Press Dordrecht Boston London, 1989
- [31] Bondi A. *J. Phys. Chem.* **68**, 441 - 451 (1964)
- [32] Dreiding H, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1339 -1343 (1959)
- [33] Kitaigorodski AI. Organic Chemical Crystallography New York: Consultant Bureau; 1961
- [34] Kitaigorodski AI. Molekülkristalle Berlin: Akademie Verlag; 1979
- [35] Pascher I, Lundmark M, Nyholm P-G, Sundell S, *Biochimica et Biophysica Acta* **1113**, 339 - 373 (1992)
- [36] Israelachvili IN, Marcelja S, Horn RG, *Q. Rev. Biophys.* **13**, 121 - 200 (1980)
- [37] Koynova R, Caffrey M. *Biochimica et Biophysica Acta* **1376**, 91 - 145 (1998)
- [38] Lee AG. *Biochimica et Biophysica Acta* **472**, 237 - 281 (1977)
- [39] Zimmermann I. Dissertation, Universität Halle/Saale, 1997

- [40] Reihs T, Diplomarbeit, Universität Halle/Saale, 1996
- [41] Förster G, Reihs T, *Pharmazie* **52**, 697 - 701 (1997)
- [42] Reihs T, Unveröffentlichte Ergebnisse
- [43] Förster G. Unveröffentlichte Ergebnisse
- [44] Smith AE. *J. Chem. Phys.* **21**, 2229 - 2231 (1953)
- [45] Nagle JF, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **31**, 157 (1980)
- [46] Seelig J, *Q. Rev. Biophys.* **10**, 353 (1977)
- [47] Sun WS, Tristram-Nagle S, Suter RM, Nagle JF. *Biochimica et Biophysica Acta* **1279**, 17 - 24 (1996)
- [48] Small DM Handbook of Lipid Res. 4, New York London: Plenum Press; 1986
- [49] O'Keeffe M, Anderson S, *Acta Cryst.* **A33**, 914 - 923 (1977)
- [50] Fuhrhop JH, Köning J, Membranes and Molecular Assemblies: The Synkinetic Approach, Cambridge, Cambridge University Press, 1994
- [51] Moenke-Wedler T, Förster G, Brezesinski G, Steitz R, Peterson IR, *Langmuir* **9**, 2133 (1993)
- [52] Peterson IR, Kenn RM, *Langmuir* **10**, 4645 (1994)
- [53] Steitz R. Dissertation, Universität Mainz, 1993
- [54] Delacroix H, Mariani P, Gulik-Krzywicki T, Colloque de Physique, Colloque C7, supplément au n°23, Tome 51, 1^{er} décembre 1990, C7-119
- [55] Mariani P, Luzzati V, Delacroix H, *J. Mol. Biol.* **204**, 165 - 189 (1988)
- [56] Delacroix H, Gulik-Krzywicki T, Mariani P, Luzzati V, *J. Mol. Biol.* **229**, 526 - 539 (1993)
- [57] Luzzati V, Vargas R, Mariani P, Gulik A, Delacroix H, *J. Mol. Biol.* **229**, 540 - 551 (1993)
- [58] Luzzati V, Delacroix H, Gulik A, *J. Phys. II France* **6**, 405 - 418 (1996)
- [59] Donnio B, Bruce DW, Delacroix H, Gulik-Krzywicki T, *Liquid Cryst.* **23**, 147 - 153 (1997)
- [60] Tenchov B, Koynova R, Rapp G, *Biophys. J.* **75**, 853 - 866 (1998)
- [61] Lindblom G, Rilfors L, *Biochimica et Biophysica Acta* **988**, 221 - 256 (1989)
- [62] Koynova R, Tenchov B, Rapp G, *Biochimica et Biophysica Acta* **1326**, 167 - 170 (1997)

- [63] Orädd G, Lindblom G, Fontell K, Ljusberg-Wahren H, *Biophys. J.* **68**, 1856 - 1863 (1995)
- [64] Larsson K, *Chem. Phys. Lipids* **88**, 15 - 20 (1997)
- [65] Charvolin J, Sadoc JF, *J. Physique* **48**, 1559 - 1569 (1987)
- [66] Charvolin J, Sadoc JF Geometrical Foundation of Mesomorphic Polymorphism *in* Micelles, Membranes, Microemulsions, and Monolayers; Springer - Verlag New York Berlin Heidelberg, 1994
- [67] Cullis PR, Verkleij AJ, Ververgaert PHJT. *Biochimica et Biophysica Acta* **513**, 11 - 20 (1978)
- [68] Watts A, Harlos K, Maschke W, Marsh D. *Biochimica et Biophysica Acta* **510**, 63 -74 (1978)
- [69] Stümpel J, Harlos K, Eibl H. *Biochimica et Biophysica Acta* **599**, 464 - 472 (1980)
- [70] Harlos K, Stümpel J, Eibl H. *Biochimica et Biophysica Acta* **555**, 409 - 416 (1979)
- [71] Als-Nielsen J, Jacquemain, Kjaer K, Levelier F, Lahav M, Leiserowitz L, *Physics Reports* **246**, 251 - 313 (1994)
- [72] Seddon JM, Cevc G Lipid Polymorphism: Structure and Stability of Lyotropic Mesophases of Phospholipids *in* Phospholipids Handbook (ed. G. Cevc); Marcel Dekker New York, 1993
- [73] Seddon JM, *Biochimica et Biophysica Acta* **1031**, 1 - 69 (1990)
- [74] Ruocco MJ, Shipley GG. *Biochimica et Biophysica Acta* **691**, 309 - 320 (1982)
- [75] Ruocco MJ, Shipley GG. *Biochimica et Biophysica Acta* **684**, 59 - 66 (1982)
- [76] Stümpel J, Eibl H, Nicksch A. *Biochimica et Biophysica Acta* **727**, 246 -25 4 (1983)
- [77] Tristam-Nagle S, Suter RM, Sun W.-J., Nagle JF. *Biochimica et Biophysica Acta* **1191**, 14 - 20 (1994)
- [78] Lewis RNAH, Mak N, McElhaney RN, *Biochemistry* **26**, 6118 - 6126 (1987)
- [79] Wack DC, Webb WW, *Phys. Rev. A* **40**, 2712 - 2730 (1989)
- [80] Winter R, Noll F. Methoden der Biophysikalischen Chemie; Stuttgart, B. G. Teubner; 1998
- [81] Lippert JL, Peticolas WL. *Biochimica et Biophysica Acta* **282**, 8 - 17 (1972)
- [82] Jones RN, Sandorfy C. *in* Chemical Applications of Spectroscopy, Intersciencs Publ., New York; 1956: 247 - 580
- [83] Snyder RG , *J. Mol. Spectrosc.* **4**, 411 - 433 (1960)

- [84] Snyder RG, *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 116 - 144 (1961)
- [85] Snyder RG, *J. Chem. Phys.* **47**, 1316 - 1360 (1967)
- [86] Snyder RG, *J. Chem. Phys.* **71**, 3229 - 3235 (1979)
- [87] Blume A, Hübner W, Müller M, Bäuerle HD, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 964 - 973 (1988)
- [88] Blume A ²H-NMR and ¹³C-NMR Spectroscopy of Lipid Model Membranes *in* Physical Properties of Biological Membranes and their Functional Implications (Hidalgo, C., Ed.), Plenum Publishing Corporation, New York, 1988
- [89] Blume A, *Curr. Opin. Coll. Interface Sci.* **1**, 64 - 77 (1996)
- [90] Casal HL, Mantsch HH, *Biochimica et Biophysica Acta* **779**, 381 - 401 (1984)
- [91] Cameron DG, Casal HL, Mantsch HH, *Biochemistry* **19**, 3665 - 3762 (1980)
- [92] Fringeli UP, Günthard HH Infrared Membrane Spectroscopy *in* Membrane Spectroscopy (ed. by E. Grell); Springer-Verlag New York; 1981: 270 - 332
- [93] Wong PTT, Mantsch HH. *Chem. Phys. Lipids* **46**, 213 - 224 (1988)
- [94] Lewis RNAH, McElhaney RN. *Chem. Phys. Lipids* **96**, 9 - 21 (1998)
- [95] Lewis RNAH, Pohle W, McElhaney RN. *Biophys. J.* **70**, 2736 - 2746 (1996)
- [96] Lewis RNAH, McElhaney RN. *Biophys. J.* **64**, 1081 - 1096 (1993)
- [97] Zhang YP, Lewis RNAH, McElhaney RN. *Biophys. J.* **72**, 779 - 793 (1997)
- [98] Epand RM. *Chem. Phys. Lipids* 1990; **52**: 227 - 230
- [99] Epand RM, Gabel B, Epand RF, Sen A, Hui SW. *Biophys. J.* **63**, 327 - 332 (1992)
- [100] Hadži D, Hodošček M, Grdadolnik J, Avbelj F, *J. Mol. Structure* **266**, 9 - 19 (1992)
- [101] Pullmann B, Pullmann A, Berthod N, Gresh N, *Theor. Chim. Acta* (Berlin) **40**, 93 (1975)
- [102] Jayaram B, Mezei M, Beveridge DL, *J. Comput. Chem.* **8**, 917 (1987)
- [103] Boggs JM. *Biochimica et Biophysica Acta* **906**, 353 - 404 (1987)
- [104] Goñi FM, Arrondo JLR, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **81**, 117 - 126 (1986)
- [105] Arrondo JLR, Goñi FM, Macarulla JM. *Biochimica et Biophysica Acta* **794**, 165 (1984)
- [106] Stewart LC, Kates M, Yang PW, Mantsch HH, *Biochem. Cell Biol.* **68**, 266 - 273 (1990)

- [107] Snyder RG, Liang GL, Strauss HL, Mendelsohn R. *Biophys. J.* 1996; 71: 3186 - 3198
- [108] Maroncelli M, Strauss HL, Snyder RG. *J. Chem. Phys.* 1985; 82: 2811 - 2824
- [109] Grossmann HP, Arnold R, Bürkle KR, *Polym. Bull* **3**, 135 (1980)
- [110] Lee K.-S, Wegner G, Hsu SL, *Polymer* **28**, 889 (1987)
- [111] Wahab M. Dissertation, Universität Halle/Saale, 1998
- [112] Cuccia LA, Morin F, Beck A, Hebert N, Just G, Lennox RB, *Chem. Eur. J.* **23**(6), 4379 - 4384 (2000)
- [113] Hübner W. Dissertation, Universität Freiburg/Br., 1988
- [114] Tuchtenhagen J. Dissertation, Universität Kaiserslautern, 1994
- [115] Allara DL, Atre SV, Elliger CA, Snyder RG, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1852 - 1854 (1991)
- [116] Hübner W, Wong PTT, Mantsch HH, *Biochimica et Biophysica Acta* **1027**, 229 - 237 (1990)
- [117] Hübner W, Blume A. *Chem. Phys. Lipids* **96**, 99 - 123 (1998)
- [118] Hübner W, Persönliche Mitteilung
- [119] Mendelsohn R, Snyder RG Infrared Spectroscopic Determination of Conformational Disorder and Microphase Separation in Phospholipid Acyl Chains *in* Biological Membranes; Birkhäuser Verlag Boston, 1996
- [120] Fuhrhop JH, Mathieu J, *Angew. Chem.* **96**, 124 - 137 (1984)
- [121] Fuhrhop JH, Fritsch D, Tesche B, Schmiady H, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 1998 (1984)
- [122] Meyer HW. Universität Jena, persönliche Mitteilung
- [123] Kobayashi M, Kobayashi T, Cho Y, Kaneko F, *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* **5**, 1 - 20 (1986)
- [124] Lin-Vien D, Colthup NB, Faterley WG, Grasselli JK. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press, Boston, 1991
- [125] Zerbi G, Conti G, Minoni G, Pison S, Bigotto A. *J. Chem. Phys.* **91**, 2386 - 2393 (1987)
- [126] Nuhn P, Brezesinski G, Dobner B, Förster G, Gutheil M, Dörfler H.-D, *Chem. Phys. Lipids* **39**, 221 - 236 (1986)
- [127] Yamauchi K, Moriya A, Kinoshita M. *Biochimica et Biophysica Acta* **1003**, 151 - 160 (1989)

- [128] Yamauchi K, Togawa K, Kinoshita M, *J. Biochem.* **119**, 115 - 119 (1996)
- [129] Heiser U. Dissertation, Universität Halle/Saale, 1998
- [130] Heiser U, Dobner B, *J. Chem. Perkin. Trans.* **1**, 809 - 815 (1997)
- [131] Dobner B. Universität Halle/Saale, persönliche Mitteilung
- [132] Concise Encyclopedia of Biochemistry. Berlin, New York, Walter de Gryuter, 1983
- [133] Lehninger AL. Prinzipien der Biochemie. Berlin, New York, Walter de Gryuter, 1987

Kapitel 6

ANHANG

6.1 PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser

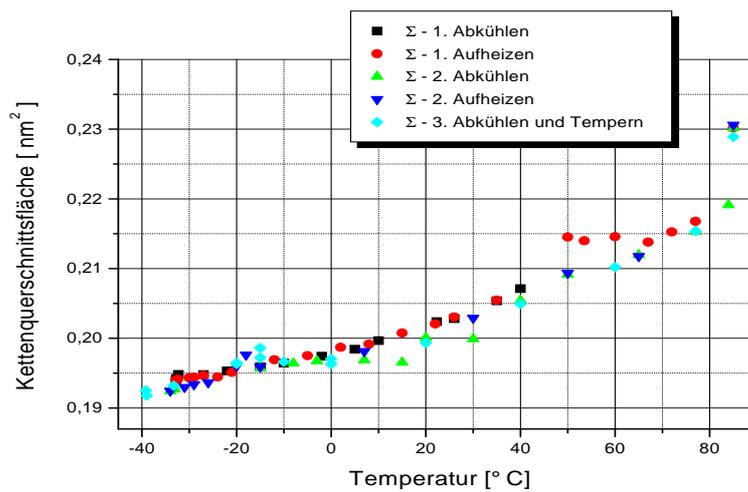


Abbildung 6.1: Temperaturgang der Kettenquerschnittsflächen bei der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion

Tabelle 6.1: PC-C22-Gro– 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur

	1. Abkühlen					a[Å]	b[Å]	$\Sigma[\text{Å}^2]$	T[°C]		
	a[Å]	b[Å]	$\Sigma[\text{Å}^2]$	T[°C]							
						4.66	8.83	20.55	35.0		
$L\beta'_{a,PHB}$	4.69	8.82	20.71	40.0	Wasser	4.89	8.77	21.45	50.0		
	4.64	8.85	20.54	35.0		$L\beta'_{a,H}$	4.89	8.75	21.39	53.5	
	4.55	8.91	20.28	26.0		4.92	8.72	21.46	60.0		
	4.53	8.93	20.24	22.3		4.91	8.7	21.38	67.0		
	4.44	8.99	19.97	10.0		4.95	8.7	21.53	72.0		
	Wasser	4.39	9.02	19.85	5.0	4.98	8.71	21.68	77.0		
		4.36	9.05	19.74	-2.0	$L\alpha_a$	5.27	8.74	23.02	85.0	
		4.32	9.09	19.65	-10.0	Wasser	2. Abkühlen				
		4.29	9.11	19.59	-15.0		5.02	8.73	21.91	84.0	
		4.27	9.14	19.53	-22.0	$L\beta'_{a,H}$	4.95	8.7	21.53	77.0	
	4.26	9.15	19.48	-27.0	Wasser	4.88	8.69	21.19	65.0		
$L\beta'_{a,PHB}$	4.25	9.16	19.48	-32.3		4.79	8.72	20.92	50.0		
	4.25	9.16	19.43	-32.7	$L\beta'_{a,PHB}$	4.69	8.76	20.54	40.0		
	4.23	9.16	19.4	-32.8		4.54	8.81	19.99	30.0		
	1. Aufheizen					4.52	8.85	20.01	20.0		
	Wasser	4.24	9.16	19.41		-32.4	Wasser	4.43	8.87	19.65	15.0
	Eis	4.25	9.15	19.43		-30.0	4.42	8.91	19.69	7.0	
		4.25	9.15	19.44	-29.0	4.39	8.95	19.67	-3.0		
		4.26	9.15	19.47	-27.0	4.38	8.97	19.64	-8.0		
		4.25	9.14	19.44	-24.0	4.35	8.99	19.57	-15.0		
	$L\beta'_{a,PHB}$	4.28	9.13	19.51	-21.0	$L\beta'_{a,PHB}$	5.04	7.65	19.27	-33.1	
4.33		9.09	19.69	-12.0	5.04		7.64	19.24	-34.0		
4.36		9.06	19.75	-5.0	2. Aufheizen						
Wasser		4.41	9.02	19.87	2.0		$L\beta'_{a,HB}$	5.04	7.65	19.29	-31.0
		4.43	8.99	19.92	8.0		Wasser	5.05	7.66	19.34	-29.0
		4.49	8.95	20.08	15.0	5.06	7.66	19.36	-26.0		
		4.54	8.9	20.21	22.0	5.05	7.76	19.6	-20.0		
		4.57	8.88	20.31	26.0	5.07	7.79	19.76	-18.0		

Tabelle 6.2: (Fortsetzung von Tabelle 6.1) PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur

	2. Aufheizen					a[Å]	b[Å]	$\Sigma[\text{Å}^2]$	T[°C]
	a[Å]	b[Å]	$\Sigma[\text{Å}^2]$	T[°C]		Wasser	4.41	8.91	19.63
$L\beta'_{a,PHB}$	4.36	8.99	19.59	-15.0		5.04	7.82	19.72	-15.0
Wasser	4.45	8.9	19.81	7.0		5.02	7.84	19.65	-20.0
	4.61	8.79	20.29	30.0	$L\beta'_{a,HB}$	5.02	7.7	19.32	-33.3
	4.81	8.69	20.94	50.0	Wasser	3. Aufheizen			
$L\beta'_{a,H}$	4.89	8.67	21.18	65.0		5.02	7.82	19.63	-20.0
Wasser	5.28	8.73	23.06	85.0		5.05	7.87	19.86	-15.0
$L\alpha_g$	5.34	9.26	24.73	95.0		4.41	8.91	19.66	-10.0
Wasser	5.38	9.31	25.02	105.0	$L\beta'_{a,PHB}$	4.43	8.89	19.7	0.0
	3. Abkühlen				Wasser	4.51	8.83	19.93	20.0
$L\beta'_{a,H}$	5.25	8.72	22.89	85.0		Tempern			
Wasser	4.96	8.69	21.54	77.0	$L\beta'_{a,HB}$	5.01	7.66	19.18	-39.0
	4.85	8.67	21.02	60.0	Wasser	5.02	7.68	19.25	-39.2
$L\beta'_{a,PHB}$	4.69	8.73	20.49	40.0					

Tabelle 6.3: PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des *in-plane*-Gitters in Abhängigkeit von der Temperatur

1. Abkühlen					T [°C]	a [Å]	b [Å]	S [Å²]	ρ [°]
T [°C]	a [Å]	b [Å]	S [Å²]	ρ [°]	35.0	5.3	8.97	23.77	30.19
40	5.19	8.95	23.24	26.98	50.0	4.43	4.43	22.64	18.67
35	5.39	8.98	24.23	32.06	53.5	4.46	4.46	22.93	21.05
26	5.4	9.05	24.43	33.87	60.0	4.41	4.41	22.46	17.17
22.3	5.46	9.07	24.77	35.2	67.0	4.4	4.4	22.37	17.13
10.0	5.45	9.1	24.78	36.32	72.0	4.4	4.4	22.39	15.96
5.0	5.36	9.12	24.44	35.71	77.0	4.46	4.46	22.94	19.06
-2.0	5.32	9.16	24.36	35.84	2. Abkühlen				
-10.0	5.32	9.19	24.47	36.59	84.0	4.52	4.52	23.62	21.92
-15.0	5.33	9.21	24.54	37.02	77.0	4.45	4.45	22.82	19.32
-22.0	5.34	9.23	24.63	37.54	65.0	4.37	4.37	22.04	15.93
-27.0	5.35	9.24	24.73	38.03	50.0	4.68	4.68	25.3	34.24
-32.3	5.36	9.26	24.82	38.28	40.0	5.54	8.86	24.56	33.23
-32.7	5.35	9.26	24.78	38.37	30.0	5.36	8.89	24.15	30.68
-32.8	5.27	9.29	24.46	37.52	20.0	5.36	9.01	24.15	34.05
1. Aufheizen					15.0	5.19	8.93	23.17	31.97
-32.4	5.35	9.26	24.77	38.4	7.0	5.19	8.91	23.15	31.74
-30.0	5.35	9.26	24.77	38.33	-3.0	5.6	8.94	25.03	38.17
-29.0	5.35	9.26	24.77	38.31	-8.0	5.65	8.97	25.36	39.23
-27.0	5.35	9.26	24.77	38.2	-15.0	5.86	8.99	26.33	41.99
-24.0	5.35	9.25	24.75	38.24	-33.1	5.12	9.05	23.15	33.65
-21.0	5.33	9.23	24.62	37.57	-34.0	5.03	9.06	22.81	32.49
-12.0	5.32	9.21	24.51	36.53	2. Aufheizen				
-5.0	5.31	9.16	24.34	35.78	-31.0	5.14	9.04	23.23	33.84
2.0	5.34	9.12	24.35	35.32	-29.0	5.18	9.02	23.37	34.17
8.0	5.31	9.14	24.28	34.89	-26.0	5.36	9.02	24.16	36.74
15.0	5.47	9.06	24.81	35.98	-20.0	5.23	9.01	23.58	33.77
22.0	5.4	9.06	24.48	34.38	-18.0	5.23	9.0	23.56	33.01
26.0	5.47	9.02	24.66	34.57	-15.0	5.84	8.98	26.2	41.62

Tabelle 6.4: (Fortsetzung von Tabelle 6.3) PC-C22-Gro, 33 Gew.-% Wasser, Parameter des *in-plane*-Gitters in Abhängigkeit von der Temperatur

T [°C]	a [Å]	b [Å]	S [Å ²]	ρ [°]	T [°C]	a [Å]	b [Å]	S [Å ²]	ρ [°]
7.0	5.6	8.96	25.11	37.91	-33.3	5.68	8.95	25.4	40.49
30.0	5.56	8.91	24.79	35.09	3. Aufheizen				
50.0	4.71	4.71	25.62	35.21	-20.0	5.45	8.96	24.41	36.45
65.0	4.86	4.86	27.26	39.02	-15.0	5.26	8.95	23.56	32.54
3. Abkühlen					-10.0	5.51	8.89	24.49	36.62
77.0	4.44	4.44	22.76	18.87	0.0	5.52	8.93	24.67	37.0
60.0	4.35	4.35	21.89	16.18	20.0	5.42	8.92	24.15	34.37
40.0	5.49	8.87	24.35	32.68	Tempern				
0.0	5.17	8.91	23.04	31.58	-39.0	5.32	8.96	23.85	36.48
-15.0	5.19	8.95	23.23	31.9	-39.2	5.76	9.01	25.93	42.07
-20.0	5.7	8.97	25.56	39.77					

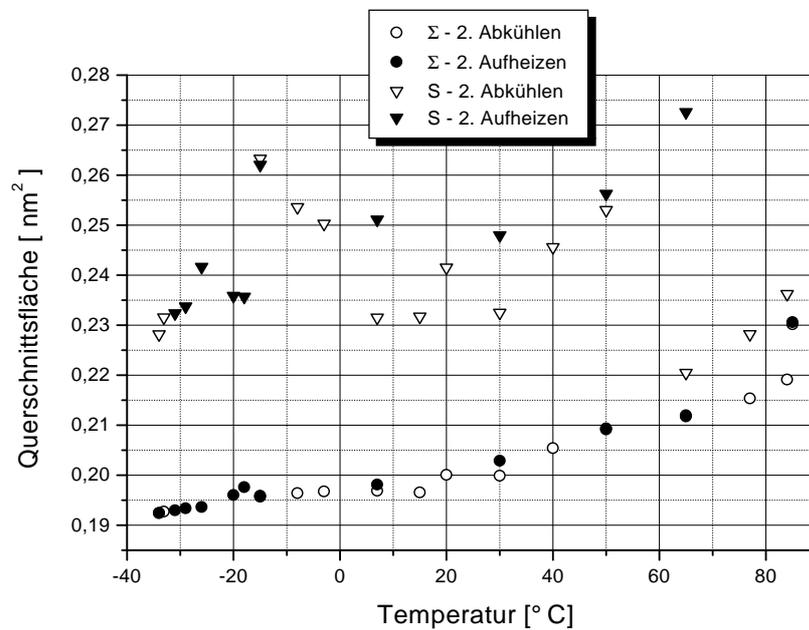


Abbildung 6.2: Vergleich der Querschnittsflächen des Ketten- und des *in-plane*-Gitters bei der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion (Teil 2)

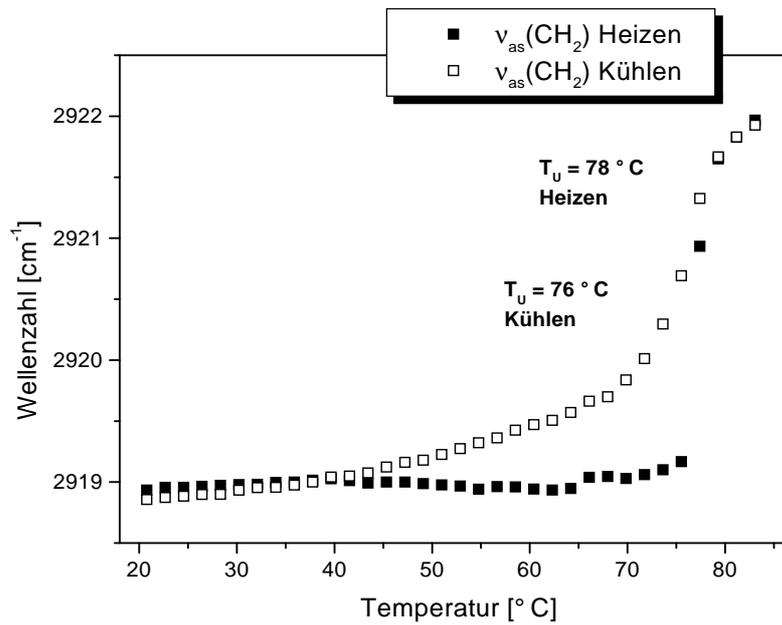


Abbildung 6.3: Temperaturgang der $v_{as}(CH_2)$ -Bande bei der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion

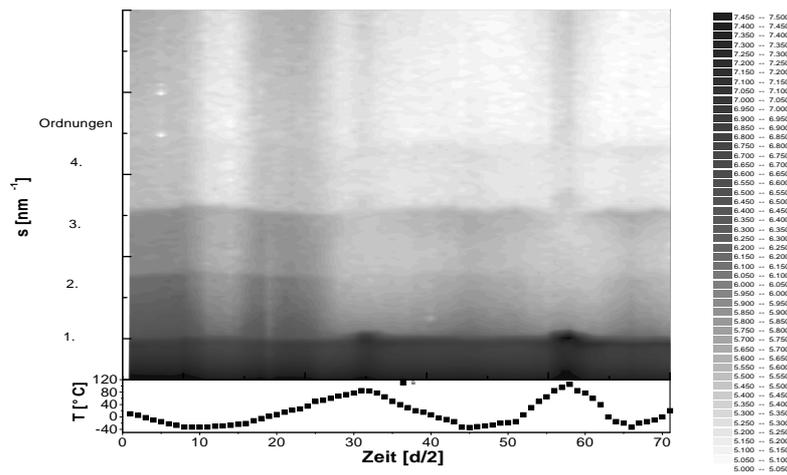


Abbildung 6.4: Dreidimensionale Darstellung des SAXS-Bereiches der PC-C22-Gro – 33 Gew.-% Wasser – Dispersion in doppeltlogarithmischer Darstellung

6.2 PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser

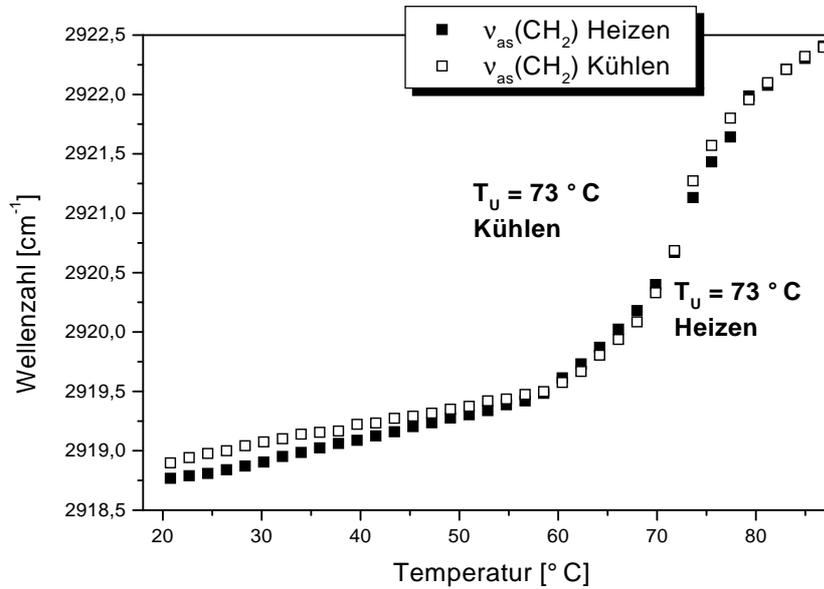


Abbildung 6.5: Temperaturgang der $\nu_{as}(CH_2)$ -Bande bei der PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser – Dispersion

Tabelle 6.5: Übergangstemperaturen für die PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion, bestimmt durch $\tilde{\nu}_s(CH_2)$ und $\tilde{\nu}_{as}(CH_2)$

	$L\beta'_{a,PHB}-L\beta'_{a,H}$	$L\beta'_{a,H}-L\alpha$
Heizen	$57.8\text{ }^\circ\text{C}_{\{\tilde{\nu}_s(CH_2)\}}$	$73.5\text{ }^\circ\text{C}_{\{\tilde{\nu}_s(CH_2)\}}$
	$ca. 60\text{ }^\circ\text{C}_{\{\tilde{\nu}_{as}(CH_2)\}}$	$73.1\text{ }^\circ\text{C}_{\{\tilde{\nu}_{as}(CH_2)\}}$
Kühlen	$58.8\text{ }^\circ\text{C}_{\{\tilde{\nu}_s(CH_2)\}}$	$72.9\text{ }^\circ\text{C}_{\{\tilde{\nu}_s(CH_2)\}}$
	$ca. 60\text{ }^\circ\text{C}_{\{\tilde{\nu}_{as}(CH_2)\}}$	$72.1\text{ }^\circ\text{C}_{\{\tilde{\nu}_{as}(CH_2)\}}$

Tabelle 6.6: PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur

		1. Abkühlen								
		a[Å]	b[Å]	$\Sigma[\text{Å}^2]$	T [°C]	a[Å]	b[Å]	$\Sigma[\text{Å}^2]$	T [°C]	
$L\beta_{\alpha,PHB}^I$	Wasser	4.51	8.9	20.07	24.5	4.89	8.7	21.29	57.0	
		4.44	8.96	19.88	15.0	4.89	8.7	21.3	58.0	
		4.35	9.04	19.66	0.0	4.91	8.7	21.35	61.0	
		4.33	9.01	19.49	-5.0	4.94	8.7	21.48	64.0	
		4.34	9.08	19.69	-10.0	5.0	8.71	21.8	66.0	
		4.31	9.09	19.59	-13.0	5.01	8.77	21.97	69.0	
$L\beta_{\alpha,PHB}^I$	Wasser	4.27	9.12	19.44	-16.0	5.12	8.7	22.26	70.5	
		4.24	9.17	19.45	-32.7	5.18	8.71	22.55	72.0	
		1. Aufheizen				5.27	8.73	23.02	75.0	
	Eis	$L\alpha_{\alpha}$	4.26	9.16	19.49	-30.0	5.29	9.16	24.25	82.0
			2. Abkühlen							
		$L\beta_{\alpha,H}^I$	4.28	9.14	19.54	-25.0	5.24	9.08	23.82	77.0
			4.27	9.14	19.53	-22.0	5.13	8.69	22.3	71.0
			4.26	9.13	19.44	-20.0	5.07	8.68	21.99	69.0
			4.27	9.12	19.46	-18.0	5.03	8.65	21.73	66.0
			4.29	9.11	19.53	-15.0	4.88	8.7	21.22	60.0
4.31	9.09	19.58	-12.0	4.85	8.71	21.12	50.0			
4.31	9.09	19.59	-10.0	4.81	8.74	21.01	42.0			
$L\beta_{\alpha,PHB}^I$	Wasser	4.33	9.08	19.59	-7.0	4.64	8.84	20.52	31.0	
		4.33	9.05	19.57	-2.0	4.5	8.89	20.0	17.0	
		4.39	9.01	19.77	3.0	4.46	8.93	19.92	9.0	
		4.41	8.97	19.79	10.0	4.42	8.97	19.83	4.0	
		4.44	8.93	19.84	17.0	4.35	9.0	19.57	-3.0	
		4.45	8.88	19.79	24.0	4.35	9.04	19.66	-11.0	
		4.63	8.84	20.46	31.0	4.3	9.06	19.51	-17.0	
		4.82	8.79	21.16	38.0	4.28	9.09	19.48	-24.0	
		4.77	8.76	20.89	42.0	4.27	9.11	19.48	-38.8	
		4.85	8.73	21.16	46.0					
4.89	8.71	21.27	53.0							

Tabelle 6.7: (Fortsetzung von Tabelle 6.6) PC-C22-Gro, 67 Gew.-% Wasser, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur

	2. Aufheizen			
	a[Å]	b[Å]	$\Sigma[\text{Å}^2]$	T [°C]
$L\beta_{\alpha,PHB}^I$ Eis	4.25	9.1	19.35	-30.0
	4.24	9.1	19.29	-25.0
	4.26	9.08	19.33	-20.0
	4.32	9.05	19.56	-15.0
$L\beta_{\alpha,PHB}^I$ Wasser	4.37	9.0	19.68	-5.0
	4.46	8.94	19.93	7.0
	4.53	8.89	20.12	17.0
	4.58	8.84	20.22	25.0

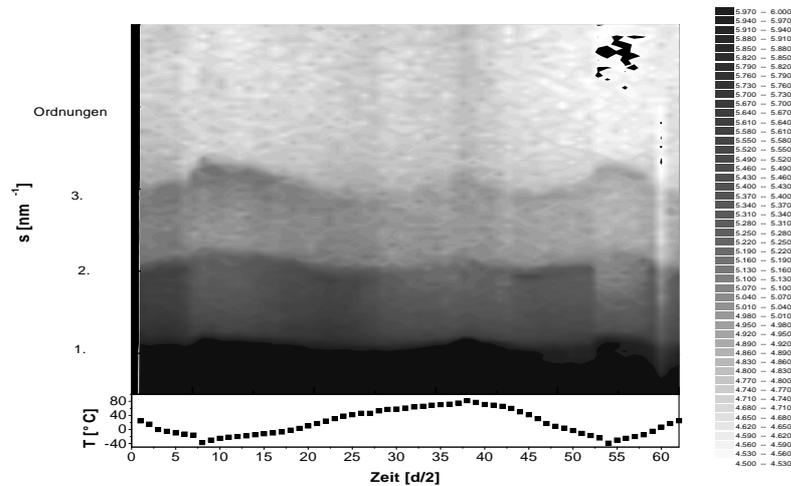


Abbildung 6.6: Dreidimensionale Darstellung des SAXS-Bereiches der PC-C22-Gro – 67 Gew.-% Wasser – Dispersion in doppeltlogarithmischer Darstellung

6.3 PC-C32-Gro, 50 Gew.-% Wasser

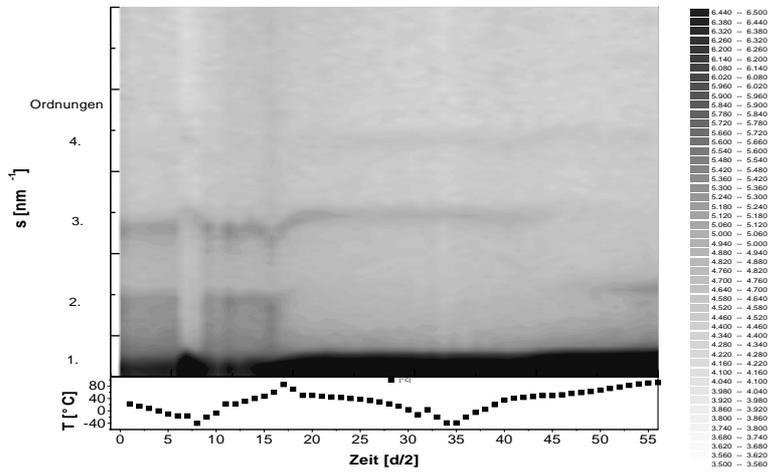


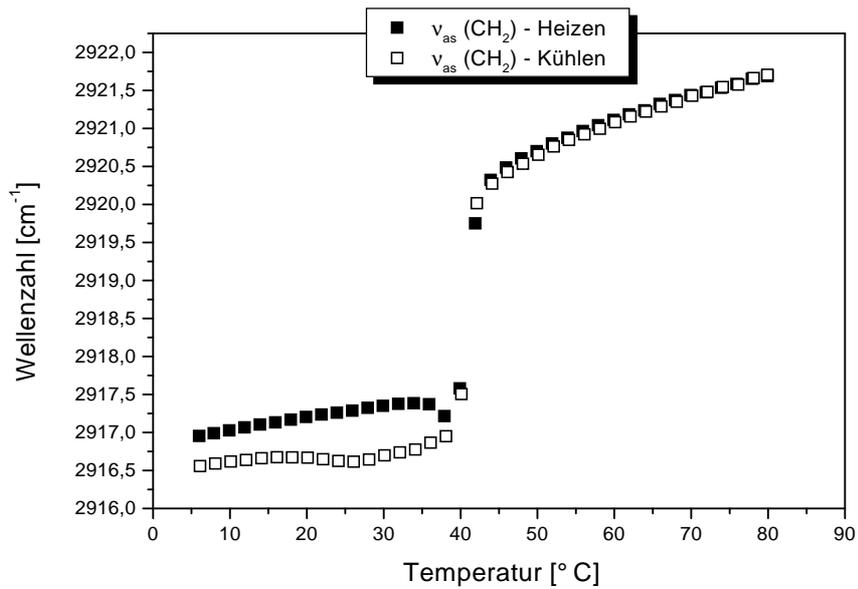
Abbildung 6.7: Dreidimensionale Darstellung des SAXS-Bereiches der PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion in doppeltlogarithmischer Darstellung

Tabelle 6.8: PC-C32-Gro – 50 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur

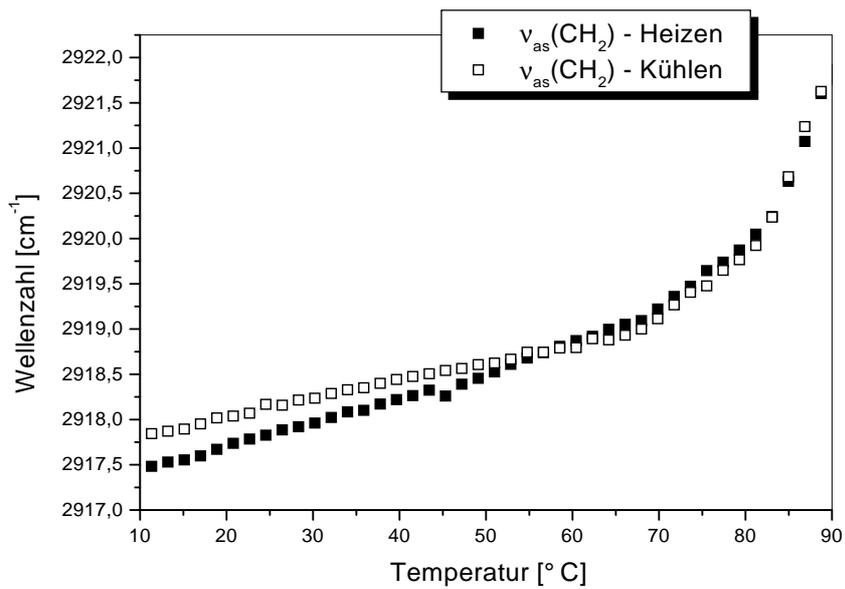
		1. Abkühlen							
		a[Å]	b[Å]	$\Sigma[\text{Å}^2]$	T [°C]	a[Å]	b[Å]	$\Sigma[\text{Å}^2]$	T [°C]
$L\beta_{a,HB}^I$ Wasser		4.98	7.67	19.11	22.5	4.99	7.48	18.68	-12.0
		4.98	7.65	19.06	15.0	4.98	7.52	18.71	-20.0
		4.98	7.63	19.0	8.0	4.96	7.5	18.61	-38.6
		4.98	7.59	18.91	0.0	2. Aufheizen			
		4.98	7.55	18.81	-10.0	4.97	7.53	18.72	-20.0
$L\beta_{a,HB}^I$ Eis		4.92	7.75	19.1	-16.0	4.98	7.56	18.83	-5.0
		4.91	7.65	18.83	-40.1	4.98	7.59	18.91	5.0
		1. Aufheizen				4.99	7.6	18.99	20.0
	4.93	7.68	18.95	-20.0	5.0	7.65	19.16	35.0	
$L\beta_{a,HB}^I$ Wasser		4.98	7.56	18.83	-7.0	4.98	7.78	19.35	41.0
		4.99	7.64	19.1	22.5	4.99	7.74	19.32	43.5
		4.99	7.69	19.21	31.0	4.99	7.75	19.35	46.0
		4.99	7.75	19.36	40.0	4.98	7.79	19.42	49.0
					4.96	7.87	19.51	52.0	
$L\beta_{a,PHB}^I$ Wasser		4.34	9.0	19.59	47.0	4.43	8.89	19.71	56.0
		4.44	8.9	19.77	60.0	4.44	8.87	19.7	59.0
		4.86	8.71	21.17	85.0	4.47	8.84	19.76	62.0
		2. Abkühlen				4.51	8.81	19.85	67.0
		4.56	8.81	20.11	70.0	4.56	8.77	19.99	72.0
		4.36	8.99	19.6	50.0	4.59	8.74	20.1	77.0
		4.32	9.02	19.48	47.0	4.67	8.71	20.33	82.0
		4.31	9.04	19.49	45.0	4.74	8.67	20.55	87.0
		4.28	9.06	19.41	43.0	4.74	8.66	20.53	90.0
		4.28	9.08	19.41	40.0				
	4.23	9.1	19.25	37.5					
$L\beta_{a,HB}^I$ Wasser		4.99	7.7	19.19	33.0				
		4.99	7.66	19.11	29.0				
		4.98	7.64	19.04	22.5				
		4.98	7.62	18.98	15.0				
	4.98	7.59	18.9	4.0					

6.4 PC-C22-OH, 50 Gew.-% Wasser

Temperaturgang der $\nu_{as}(CH_2)$ -Bande von DPPC in D_2O -Überschuß



Temperaturgang der $\nu_{as}(CH_2)$ -Bande von PC-C22-OH, 50 Gew.-% Wasser



6.5 PC-C32-PC, 60 Gew.-% Wasser

Tabelle 6.9: PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion, Parameter des Kettengitters in Abhängigkeit von der Temperatur

Heizen				Kühlen			
T [°C]	a [Å]	b [Å]	Σ [Å ²]	T [°C]	a [Å]	b [Å]	Σ [Å ²]
21,1	4,62	9,25	21,4	84,0	5,41	9,38	25,38
12,0	4,61	9,17	21,12	78,0	5,34	9,24	24,66
5,0	4,72	9,09	21,45	70,0	5,29	9,16	24,24
0,0	4,93	9,05	22,29	64,0	5,21	9,03	23,54
-6,0	4,77	8,98	21,42	59	5,18	8,98	23,27
-11,0	4,91	8,92	21,9	55,0	5,18	8,98	23,28
-8,0	4,95	8,89	22,01	50,0	5,01	9,27	23,23
-2,0	4,69	9,02	21,15	44,0	4,72	9,27	21,85
6,0	4,77	9,08	21,66	40,0	4,71	9,27	21,85
14,0	4,62	9,19	21,24	33,0	4,82	9,29	22,37
26,0	4,65	9,27	21,58	25,0	4,66	9,29	21,65
29,0	4,66	9,27	21,59	19,0	4,52	9,28	20,99
44,0	4,81	9,23	22,19	8,0	4,56	9,19	20,96
48,0	4,92	9,35	22,99	0,0	4,55	9,09	20,67
52,0	5,00	9,32	23,3	-10,0	4,77	9,01	21,5
54,5	5,14	8,90	22,88				
58,0	5,18	8,97	23,24				
63,0	5,17	8,96	23,18				
69,0	5,18	8,97	23,22				
75,0	5,28	9,14	24,12				
81,0	5,43	9,39	25,49				
85,0	5,43	9,41	25,54				
90,0	5,48	9,49	25,97				

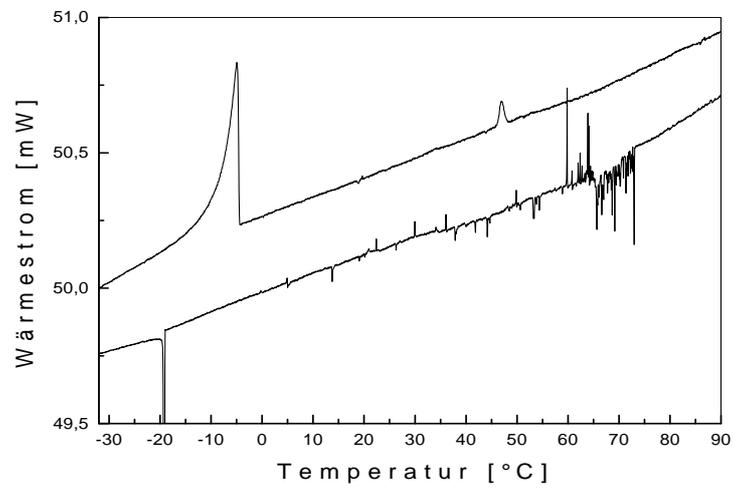


Abbildung 6.8: DSC – Aufheiz- und Abkühlkurve der PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion

Tabelle 6.10: PC-C32-PC – 60 Gew.-% Wasser – Dispersion, orthohexagonale Parameter des Kopfgruppengitters in Abhängigkeit von der Temperatur

Heizen				Kühlen			
T [°C]	a [Å]	b [Å]	S [Å ²]	T [°C]	a [Å]	b [Å]	S [Å ²]
21,1	8,86	15,35	68,01	84,0	8,67	15,02	65,11
12,0	8,79	15,22	66,89	78,0	8,92	15,46	68,96
5,0	8,90	15,42	68,61	70,0	9,02	15,62	70,42
0,0	8,61	14,91	64,17	64,0	9,09	15,74	71,53
-6,0	8,86	15,35	68,03	59	8,70	15,07	65,57
-11,0	8,72	15,11	65,88	55,0	8,79	15,24	67,06
-8,0	8,85	15,33	67,81	50,0	8,85	15,33	67,79
-2,0	9,01	15,60	70,27	44,0	8,86	15,35	68,05
6,0	8,85	15,32	67,76	40,0	8,86	15,35	68,05
14,0	8,89	15,39	68,45	33,0	8,88	15,38	68,26
26,0	8,91	5,43	68,77	25,0	8,95	15,51	69,43
29,0	8,89	15,41	68,57	19,0	9,11	15,79	71,93
44,0	9,18	15,90	73,00	8,0	9,11	15,78	71,90
48,0	9,00	15,59	70,22	0,0	9,39	16,26	76,34
52,0	8,91	15,44	68,79	-10,0	8,88	15,38	68,29
54,5	8,77	15,18	66,54				
58,0	9,04	15,65	70,74				
63,0	9,07	15,70	71,19				
69,0	9,07	15,71	71,24				
75,0	9,06	15,69	71,12				
81,0	9,09	15,74	71,55				
85,0	8,83	15,29	67,57				
90,0	8,67	15,01	65,03				

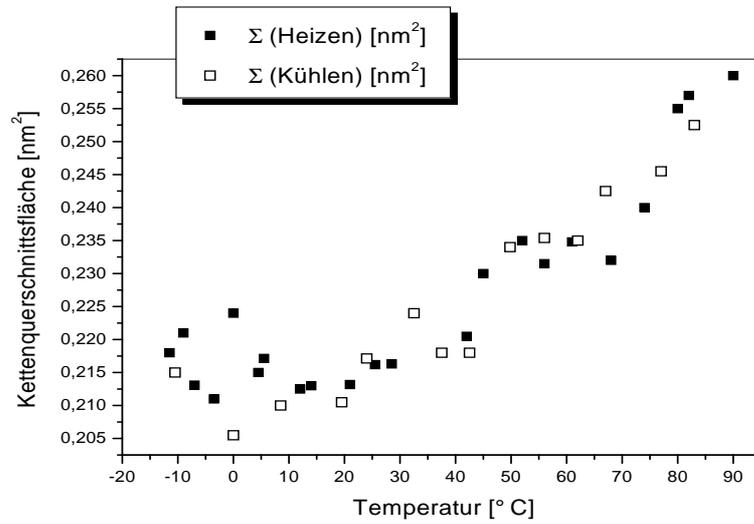


Abbildung 6.9: Querschnittsflächen der Alkylketten während des 1. Aufheizens und 2. Abkühlens bei der PC-C32-PC – 60 Gew.- % Wasser – Dispersion

6.6 PC-C32(DiM)-PC, 30 Gew.-% Wasser

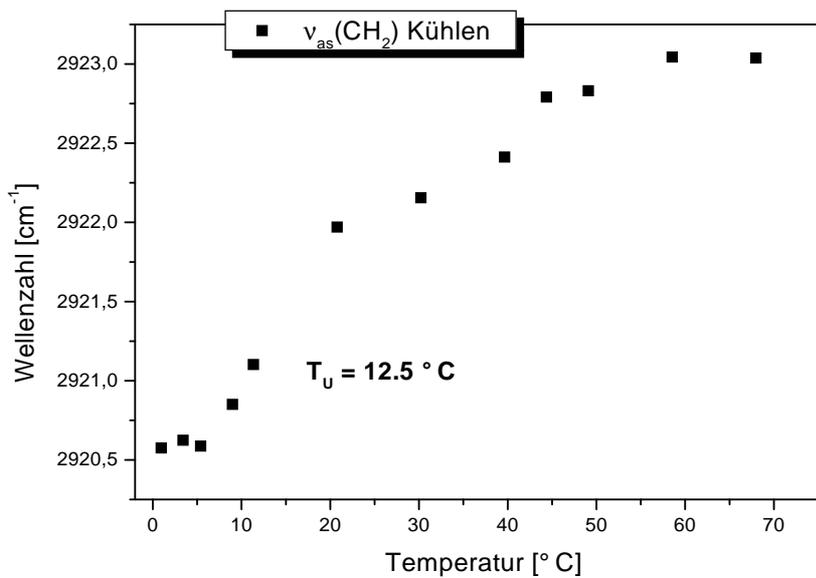


Abbildung 6.10: Temperaturgang der $\nu_{as}(CH_2)$ -Bande bei der PC-C32(DiM)-PC – 30 Gew.- % Wasser – Dispersion

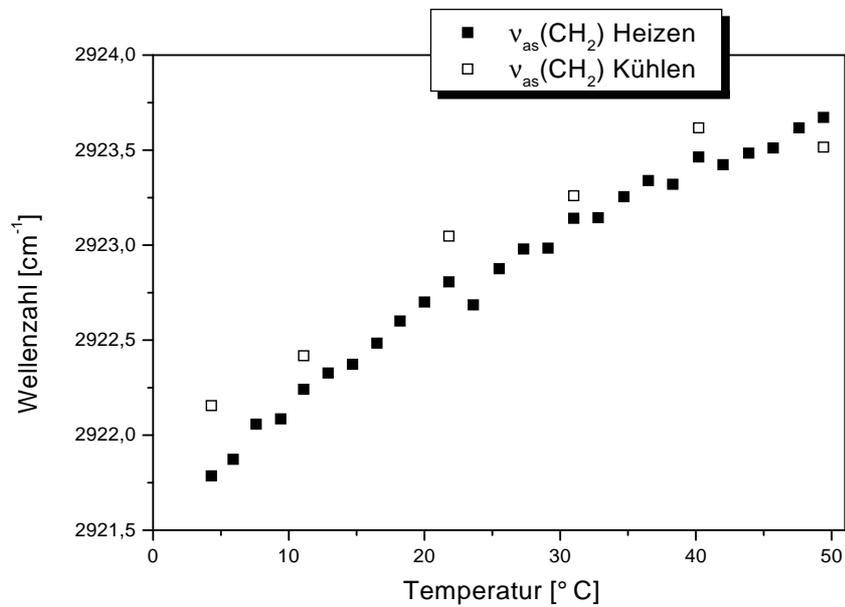
6.7 PC-C32(DiM)-PC, 80 Gew.-% Wasser

Abbildung 6.11: Temperaturgang der $v_{as}(CH_2)$ -Bande bei der PC-C32(DiM)-PC – 80 Gew.-% Wasser – Dispersion

Kapitel 7

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit nur unter Anwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt und die Arbeit nur an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg eingereicht habe. Zu keinem früheren Zeitpunkt habe ich mich um den Doktorgrad beworben. Wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen wurden als solche kenntlich gemacht.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name, Vorname: Reihls, Thomas
Geburtsdatum,-ort 03.07.1970, Lutherstadt Wittenberg

Bildungsweg

Schule

9/77 - 7/87 Polytechnische Oberschule „Erich Weinert“ in Lutherstadt Wittenberg;
9/87 - 7/90 Erwerb der Hochschulreife (Abitur) im Rahmen der Berufsausbildung, Eisen- und Hüttenwerke Thale AG; Thale

Berufsausbildung/ Studium

9/87 - 7/90 Industriemechanikerausbildung im Eisen- und Hüttenwerke Thale AG
10/91 - 7/96 Chemiestudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Diplomarbeit: „Röntgenographische Phasenanalyse im System Dipalmitoylphosphatidylcholin-Lanosterol- Wasser“

Berufliche Tätigkeiten

7/90 - 9/90 Industriemechaniker im Eisen- und Hüttenwerke Thale AG, Thale

Wehrdienst

9/90 - 8/91 MSR 17 der Heimat-Schutz-Brigade 38 in Halle/Saale

Praktika

- | | |
|---------------------|--|
| 01.03.93 - 26.03.93 | Praktikum beim Staatlichen Amt für Umweltschutz Dessau/Wittenberg |
| 29.08.94 - 23.09.94 | Werksstudent bei der Cassella AG (Hoechst-Tochter) in Frankfurt am Main |
| 10/93 - 8/95 | wiss. Hilfskraft beim Stab für Umwelt- und Arbeitsschutz der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg |
| 8/96 - 9/96 | wiss. Hilfskraft mit Abschluß an der Sektion Hydrogeologie des Umwelt- und Forschungszentrums Halle- Leipzig |

Promotion

- | | |
|-------------|--|
| 9/96 - 7/99 | wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle- Wittenberg im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 197 der DFG „Bio- und Modellmembranen“ |
|-------------|--|