

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Zu den Computersimulationen der Dynamik von β -Cyclodextrinen und Wasser im Kristallverbund habe ich die β -Cyclodextrinstrukturen, die in der Arbeitsgruppe Saenger von Herrn Dr. Steiner 1994 bei verschiedenen Feuchten gelöst wurden, als Grundlagen für meine Molekulardynamik(MD)-Simulationen verwendet. Die Frage nach der Güte der MD-Simulationen habe ich einerseits durch Vergleich der „root mean square“ (rms)-Fluktuationen der Atomkoordinaten der β -Cyclodextrine in der MD-Simulation mit den isotropen Verrückungsparametern der Kristallstrukturen überprüft. Dabei zeigt sich eine gute Übereinstimmung für die Ringatome, aber auch erhöhte Flexibilität der peripheren Atome der β -Cyclodextrine. Ich habe auch die Aufteilung der Unordnung auf die kristalline und die molekulare Unordnung untersucht. Dies hat gezeigt, daß die Anteile der Kristallunordnung und der molekularen Unordnung bei den Ringatomen ungefähr gleich groß sind und der Anteil der molekularen Unordnung bei den peripheren Atomen größer ist als der kristalline Anteil. Diese Unterscheidung ist im Gegensatz zum Experiment in den Auswertungen zu den MD-Simulationen möglich. Andererseits wird die Auswirkung dieser Flexibilität auf die Verteilungsdichten einiger Torsionswinkel und weiterer Strukturparameter der β -Cyclodextrine untersucht. Hier ergeben sich Abweichungen zu den aus experimentellen Messungen bestimmten Parametern, deren Ursache in der mangelhaften Eignung der CHARMM-Energiefunktion für Zuckermoleküle liegen dürfte. Insgesamt ergeben sich im Vergleich mit experimentellen Daten der Kristallstrukturanalyse qualitativ gute Übereinstimmungen der Simulationsergebnisse für den Molekülaufbau und seine Dynamik.

Anschließend werden die Muster und Lebensdauer von Wasserstoffbrücken im Kristall untersucht, die die Struktur der β -Cyclodextrinmoleküle und des Kristalls stabilisieren. Für Wasserstoffbrückenbindungen und deren Struktur und Dynamik - Lebensdauer und Bindungswechsel - erhalte ich aus den MD-Simulationen Ergebnisse, die mit experimentellen Daten in vielen Aspekten qualitativ, in einigen auch quantitativ verglichen werden können. Es haben sich deutliche Abhängigkeiten von der Feuchte des Kristalls gezeigt. Bei den MD-Simulationen mit geringer Feuchte sind nicht mehr ausreichend viele Wassermoleküle zur Stabilisierung vorhanden und bei den MD-Simulationen mit hoher Feuchte konkurrieren die Wassermoleküle untereinander und können deshalb keine stabilen größeren Wasserstoffbrückensysteme bilden. Ein interessante Herausforderung für eine Fortsetzung dieser Untersuchungen stellt eine zeitaufgelöste Studie der Wasserstoffbrückenwechsel dar. Mit diesen Simulationen lassen sich neue Effekte finden, die dann gezielt durch Experimente bestätigt werden können.

Der wichtigste und abschließende Punkt der Auswertung der MD-Simulationen betrifft die Dynamik der Wassermoleküle im β -Cyclodextrinkristall. Dazu habe ich die Diffusionskonstante des Wassers im Kristall bestimmt und die Diffusionsrichtung untersucht, wozu im Anhang D ein schneller Algorithmus zur Bestimmung der Richtungsmaxima entwickelt wurde. Mit dieser Methode konnte ein geschlossener Diffusionsweg durch den Kristall bestimmt werden, der durch die β -Cyclodextrinringstruktur verläuft und der eine Verbindung der Wassermoleküle in den Cyclodextrinringen mit den Wassermolekülen au-

ßerhalb zuläßt. Bei der Diffusion gibt es auch im anisotropen Fall eine wenn auch aufwendige so doch darstellbare Lösung, auf die am Ende von Abschnitt 2.5.1 hingewiesen wird. Ihre Behandlung sprengt den Rahmen dieser Arbeit; sie soll in einer Anschlußuntersuchung behandelt werden.

Das neu entwickelte Simulationsprogramm bietet mit der Verwendung von Zellenlisten im Vergleich zu der Verletliste in CHARMM partiell Rechenzeitvorteile. Hier sollen Anschlußuntersuchungen für weitere Optimierung sorgen, wobei beachtet werden muß, daß dabei keine Artefakte durch eventuelle Vereinfachungen erzeugt werden.