

Kapitel 5

Überblick über die Ergebnisse

In diesem Kapitel vergleiche ich die Ergebnisse der Simulation der molekularen Dynamik der β -Cyclodextrinkristalle bei verschiedenen Feuchten und des β -Cyclodextrinmoleküls in einer Wasserbox mit den Messungen von Steiner & Koellner 1994, deren Kristallstrukturen die Grundlage der Computersimulation bilden. Es werden die berechneten „root mean square“ (rms)-Fluktuationen in den Koordinaten der Atome mit den experimentell bestimmten isotropen Verrückungsparametern (5.1), Torsionswinkel- (5.2), Bindungswinkel- (5.3) und Bindungslängenverteilungen (5.4) verglichen. Konformationsunterschiede in den β -Cyclodextrinmolekülen werden anhand von Darstellungen mittlerer Molekülstrukturen verdeutlicht (5.5). Zur Charakterisierung der Flexibilität der Kristallstrukturen, die aus den Computersimulationen und Kristallstrukturen hergeleitet wurden, untersuche ich Wasserstoffbrücken und ihre Lebensdauer (5.6). Als Abschluß bestimme ich den Diffusionsweg der Wassermoleküle innerhalb der von den β -Cyclodextrinen gebildeten Kristalle (5.7).

5.1 rms-Fluktuationen

Die β -Cyclodextrine bestehen aus sieben gleichen α ,D-Glucosen, die sich nur durch ihre Anordnung im Kristall unterscheiden, d. h. die rms-Fluktuationen der Atome sollten sich nur durch intermolekulare Wechselwirkungen unterscheiden und nicht durch Wasserstoffbrücken innerhalb eines β -Cyclodextrinmoleküls.

In Abbildung 5.1 sind die rms-Fluktuationen bei den Kristallstrukturanalysen des Kristalls mit 100 % Feuchte dargestellt. Die rms-Fluktuationen sind dabei den einzelnen Atomnamen zugeteilt und als Vergleich ist auch deren jeweiliger Mittelwert (■) angegeben. Die gleichen Symbole sind jeweils miteinander verbunden, um über alle Atomnamen hinweg leichter den Überblick zu behalten. Es ist deutlich zu erkennen, daß die rms-Fluktuationen der in und zwischen den Glucoseringen gebundenen Atome (C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), O(5) und O(4)) geringer sind als die der Atome, die frei an einem der Glucoseringe gebunden sind (O(2), O(3), C(6) und O(6)). Die rms-Fluktuationen der einzelnen Atome werden durch die Mittelwerte recht gut repräsentiert. In den weiteren Diagrammen dieses Unterkapitels beschränke ich mich deshalb auf die Darstellung der Mittelwerte über die sieben Glucosen der β -Cyclodextrine, da der Unterschied zwischen den Atomen einer Glucose größer ist als der Unterschied in den Fluktuationen in den Atomkoordinaten bei einem Atom zwischen den sieben Glucosen.

Zur Korrektur der Temperaturunterschiede zwischen den MD-Simulationen und Experiment sind die berechneten rms-Fluktuationen entsprechend der Temperatur der MD-Simulation auf die Werte für die Temperatur des Experiments umgerechnet worden (Gleichung (2.13)). Als Wert für den Parameter α habe ich den in der Veröffentlichung von Frauenfelder et al. 1979 angegebenen Mittelwert von $\alpha = 2$ gewählt. Damit ergibt sich für die Umrechnung der rms-Fluktuationen der Simulationsdaten $rmsf(T_{Simu.})$

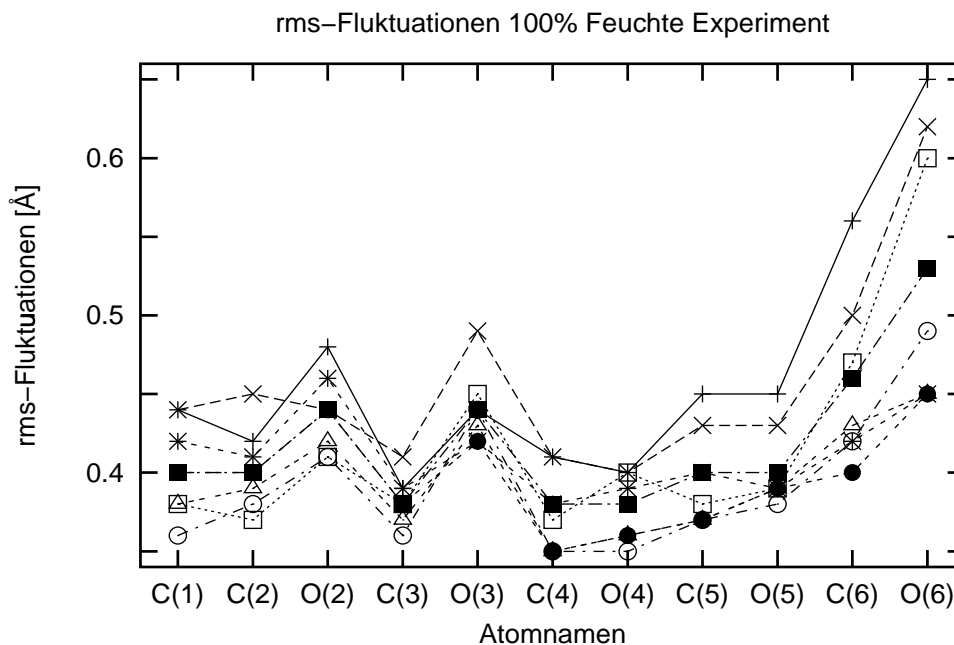


Abb. 5.1: Gegenüberstellung der rms-Fluktuationen der Atome der einzelnen Glucosen des β -Cyclodextrinmoleküls im Kristall mit 100 % Feuchte und der zugehörigen Mittelwerte (■). Für einen besseren Überblick sind die jeweiligen Symbole miteinander verbunden.

zu den der Temperatur im Experiment $T_{Exp.}$ angepaßten rms-Fluktuationen in der Abbildung $rmsf(T_{Exp.})$

$$rmsf(T_{Exp.}) = rmsf(T_{Simu.}) \frac{T_{Exp.}}{T_{Simu.}}, \quad (5.1)$$

wobei $T_{Simu.}$ die mittlere Temperatur während der Simulationszeit bedeutet.

In der Abbildung 5.2 sind exemplarisch die verschiedenen rms-Fluktuationen der MD-Simulationen und die entsprechenden experimentellen Werte dargestellt. Die Werte für die rms-Fluktuationen $rmsf_{total}$ (+) sind für die Atome der Glucoseringe (C(1), C(2), C(3), C(4), C(5), O(5) und O(4)) um einen Faktor 2.3, für die Atome direkt an den Ringen um einen Faktor 3.0 und für das Sauerstoffatom O(6) um einen Faktor 4.0 größer als die Werte aus der Kristallstrukturbestimmung (■). Die Werte für die rotatorische (\times) und die translatorische (Δ) Fluktuation sind bei allen MD-Simulationen für alle Atome ähnlich groß, nehmen allerdings mit abnehmender Feuchte zu; die nicht abgebildeten Diagramme für die weiteren MD-Simulationen bringen nichts wesentlich Neues. Die rms-Fluktuationen $rmsf_{Zeit}$ (\square) sind bei verschiedenem Wassergehalt für alle Simulationen ungefähr gleich, d. h. die Unterschiede in den totalen Fluktuationen zwischen den Simulationen ergeben sich durch die verschieden starken Unordnungen in den Kristallen.

Die rms-Fluktuationen für die MD-Simulationen des kleinen Systems sind bis auf die translatorischen Fluktuationen kleiner, da in diesen Systemen durch die geringere Anzahl von β -Cyclodextrinmolekülen nur eine kleinere Varianz zu einem festen Zeitpunkt auftreten kann. Bei den translatorischen Fluktuationen kommt die fehlende Impulserhaltung zum Tragen, die bei MD-Simulationen mit dem Langevin-Algorithmus nicht gegeben ist.

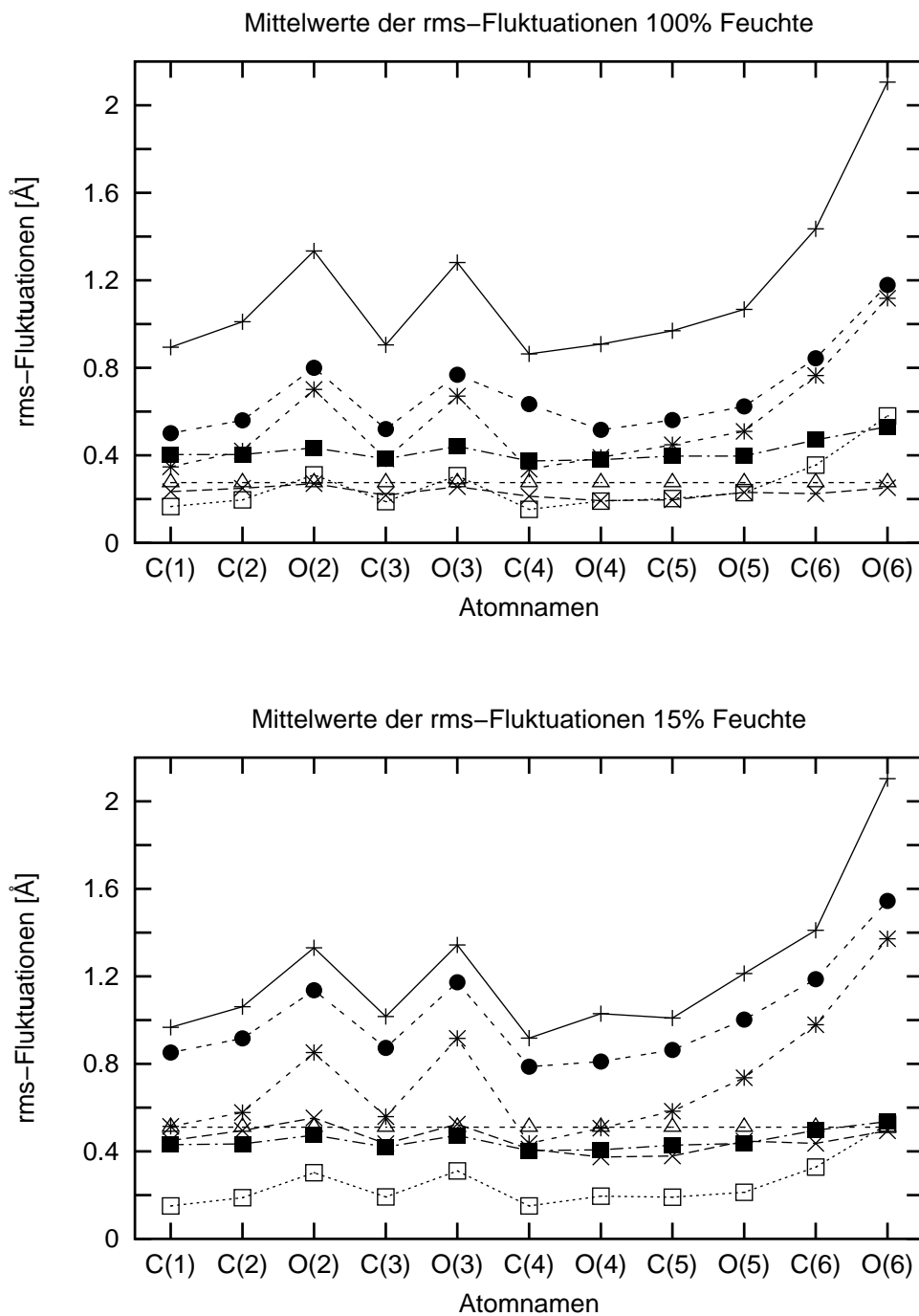


Abb. 5.2: rms-Fluktuationen für das große System oben mit 100 % Feuchte unten mit 15 % Feuchte. Das Symbol ■ steht für die Werte aus den Kristallstrukturbestimmungen, + für $rms f_{total}$, Δ für $rms f_{trans}$, × für $rms f_{rot}$, * für $rms f_{mol}$, □ für $rms f_{Zeit}$ und • für $\sqrt{rms f_{trans}^2 + rms f_{rot}^2 + rms f_{mol}^2}$.

Die Überprüfung des Ansatzes der Additivität der unterschiedlichen Unordnungen in Gleichung (2.14) (+ für $rmsf_{total}$ und \bullet für $\sqrt{rmsf_{trans}^2 + rmsf_{rot}^2 + rmsf_{mol}^2}$ in Abbildung 5.2) ergibt mit zunehmender Feuchte stärkere Abweichungen. Dies deutet darauf hin, daß mit wachsender Feuchte die Anteile der Libration aus Gleichung (2.4) oder Anteile aus Gleichung (2.5), die nicht rein translatorischen oder rotatorischen Ursprungs sind, an Einfluß auf $rmsf_{total}$ zunehmen. Im wesentlichen sind dabei die außerhalb der Glucoseringe liegenden Atome – vor allem das Sauerstoffatom O(6) im zweiten Glied – betroffen. Eine Ausnahme bildet bei dem großen System die Glucose 6, bei der die Atome im Glucosering stärkere Abweichungen in der Additivität der Fluktuationsanteile zeigen. Maximale Abweichungen bei der Additivität der Fluktuationsanteile weist dabei durchgehend über alle Feuchten das Atom O(3) auf. Auf dieses Verhalten greife ich bei der Diskussion der Wasserstoffbrückenbindungen zurück.

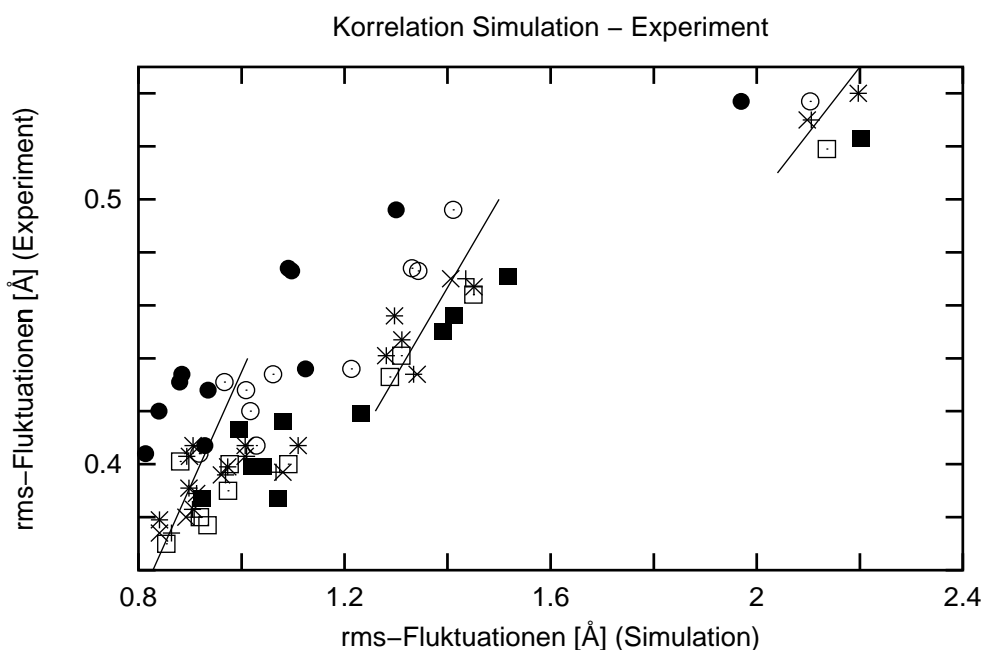


Abb. 5.3: Gegenüberstellung der rms-Fluktuationen im Kristall $rmsf_{total}$ Gleichung (2.6) und der kristallinen MD-Simulation $rmsf_{total}$ Gleichung (2.7). Die Linien verdeutlichen die Faktoren 0.43, 0.33, und 0.25. \bullet symbolisiert die rms-Fluktuationen mit *harmonic constraints* bei 15 % Feuchte, die durch den eingesetzten Reibungsterm geringere Fluktuationen zeigt. Die anderen Symbole bedeuten: \circ 15 % Feuchte, \blacksquare 42 % Feuchte, \square 58 % Feuchte, $*$ 78 % Feuchte, \times 100 % Feuchte und $+$ zusätzlich symmetrische Anfangsbedingungen (ca. 95 % Feuchte).

In dem Korrelationsdiagramm Abbildung 5.3 wird für alle MD-Simulationen des großen Systems mit 24 β -Cyclodextrinen verdeutlicht, wie sich die rms-Fluktuationen der MD-Simulationen zu den rms-Fluktuationen im Experiment verhalten. Die bereits erwähnten Unterschiede zwischen experimentell bestimmten und durch MD-Simulation berechneten rms-Fluktuationen bestimmen die Steigungen der in Abbildung 5.3 eingetragenen Geraden. D.h. bei den Punkten unten links für die Atome der Glucoseringe ist dies die Steigung $1/2.3 = 0.43$, bei den Symbolen der Atome, die direkt an den Glucoseringe gebunden sind, ist dies $1/3.0 = 0.33$ und die Steigung $1/4.0 = 0.25$ bei den Werten für die Sauerstoffatome O(6). Die Werte für die MD-Simulation mit *harmonic constraints* (\bullet) sind durch den eingesetzten Reibungsterm zu geringeren Faktoren hin verschoben. Die Abbildung 5.3 verdeutlicht die größere Beweglichkeit der Atome, die nicht in die festere Struktur der Glucoseringe eingebunden sind, sondern von der Flexibilität eines Torsionswinkels abhängen.

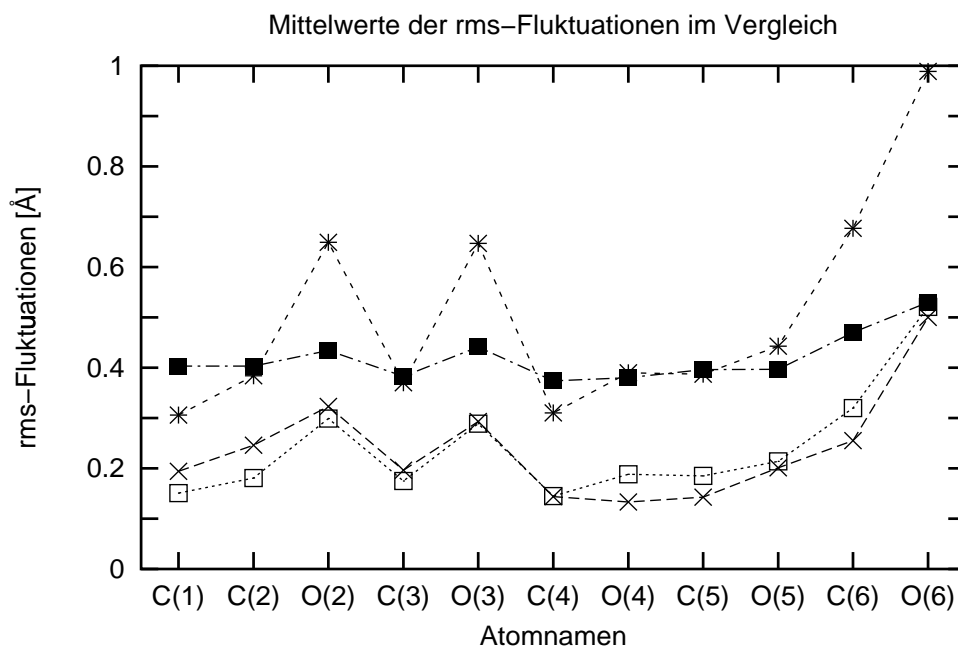


Abb. 5.4: Vergleich der MD-Simulation eines β -Cyclodextrinmoleküls in Wasser (×) mit den rms-Fluktuationen bei 100 % Feuchte für die Kristallstrukturanalyse (■) und den rms-Fluktuationen $rmsf_{mol}$ (*) und $rmsf_{zeit}$ (□) der MD-Simulation des großen Systems bei 100 % Feuchte.

Die Abbildung 5.4 zeigt anhand ihrer rms-Fluktuationen den Vergleich zwischen Kristallstrukturanalyse, MD-Simulation eines β -Cyclodextrinmoleküls in Wasser (×) und der Simulation für das große System mit 24 β -Cyclodextrinmolekülen. Die rms-Fluktuationen des β -Cyclodextrinmoleküls bei der MD-Simulation in Wasser (×) liegen ungefähr im Bereich der rms-Fluktuationen $rmsf_{zeit}$ (□). Sie liegen weit unterhalb der rms-Fluktuationen $rmsf_{mol}$ (*) und unterhalb der Werte aus der Kristallstrukturanalyse (■). Die Atome des β -Cyclodextrinmoleküls in Wasser sind also ungefähr genauso flexibel wie die Atome der β -Cyclodextrinmoleküle in der MD-Simulation des Kristalls mit 100 % Feuchte. Die Vielfalt der verschiedenen Konformationen durch die verschiedenen β -Cyclodextrinmoleküle wird durch die Simulation eines Moleküls in Wasser allerdings nicht wiedergegeben.

Da die rms-Fluktuationen $rmsf_{total}$ nicht gleichmäßig größer sind als die Werte der Kristallstrukturanalyse – bei den im Molekül außenliegenden Atomen ist der Unterschied der rms-Fluktuationen größer –, sind vor allem die Werte der rms-Fluktuationen $rmsf_{mol}$ zu groß. Es können also die rms-Fluktuationen im Kristall durch Rotation und Translation korrekt wiedergegeben werden. Die Energiefunktion läßt für die Temperatur zu große Fluktuationen zu, die sich auf die im Molekül außen liegenden Atome stärker auswirkt als auf die Atome in den Glucoseringen, da die außen liegenden Atome durch weniger Bindungen stabilisiert werden.

5.2 Torsionswinkel

Der Torsionswinkel von vier bezüglich ihrer Bindungen aufeinanderfolgender Atome A–B–C–D ist der Schnittwinkel der Ebenen, die von den Atomen A, B und C bzw. B, C und D aufgespannt werden. Bei einem Torsionswinkel von 0° verdecken sich die Atome A und D bei einem Blick entlang der Bindung zwischen B und C (cis-Stellung); bei einem Torsionswinkel von 180° bzw. -180° stehen sich die Atome A und D bei gleicher Blickrichtung exakt gegenüber (trans-Stellung). Torsionswinkel von 0° bis 120°

bzw. von -120° bis 0° werden mit gauche bzw. minus-gauche klassifiziert, und der Bereich von -120° bis -180° und von 120° bis 180° wird mit anti bezeichnet.

5.2.1 Torsionswinkel zwischen den Glucoseringen

Der Torsionswinkel φ wird von den Atomen $C(4)-O(4)-C(1)'\text{-}O(5)'$ gebildet (siehe Abbildung 5.5a). Die mit einem Strich versehenen Atome befinden sich dabei in der Glucose mit der um eins kleineren Nummer, d. h. falls $C(4)$ und $O(4)$ zur Glucose 3 gehören, dann sind $C(1)$ und $O(5)$ Teil der Glucose 2, bzw. befinden sich $C(4)$ und $O(4)$ in der Glucose 1, dann gehören $C(1)$ und $O(5)$ zur Glucose 7. Der Torsionswinkel ψ wird von den Atomen $C(3)-C(4)-O(4)-C(1)'$ gebildet (siehe Abbildung 5.5b). Diese beiden Torsionswinkel φ und ψ beschreiben die relative Orientierung der Glucoseringe noch nicht vollständig, wie im folgenden ausgeführt wird, sondern nur die Lage der Glucoseringe relativ zum bindenden Atom $O(4)$.

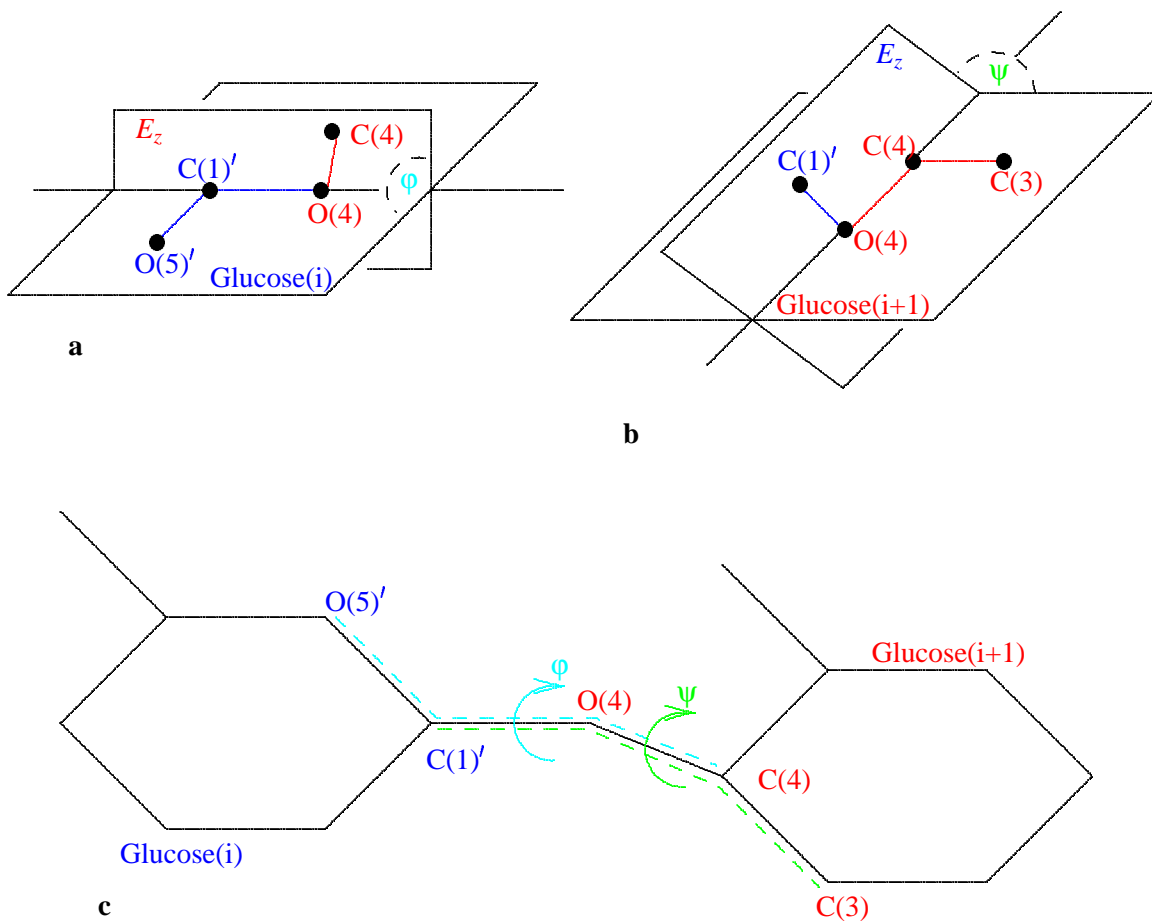


Abb. 5.5: Skizze zur Lage und Bedeutung (a) des Torsionswinkels φ und (b) des Torsionswinkels ψ ; E_z ist die durch die $\alpha(1-4)$ -Bindung, d. h. durch $C(1)'$, $O(4)$ und $C(4)$, definierte Ebene, die beiden anderen Ebenen sind die zu den Glucosen i (für den Winkel φ) und $i+1$ (für den Winkel ψ) gehörigen; (c) zeigt die Verhältnisse in der Formeldarstellung (cyan für den Winkel φ und grün für den Winkel ψ).

Anders als bei der Beschreibung der Peptidebenen von Aminosäuren im Ramachandranplot wird hier

nicht direkt die Lage der Glucoseringe zueinander beschrieben, da das Atom O(4) freier beweglich ist als ein C_α -Atom in Polypeptiden und nicht zu den Ringebenen selbst gehört. So kann sich in einem β -Cyclodextrinmolekül ein Glucosering um die Achse der Bindung der Atome C(1)' und O(5)' und der benachbarte Glucosering um die Achse, die durch die Bindung zwischen den Atomen C(4) und C(3) gebildet wird, drehen, ohne daß die beiden Torsionswinkel φ und ψ sich ändern (siehe Abbildung 5.5c).

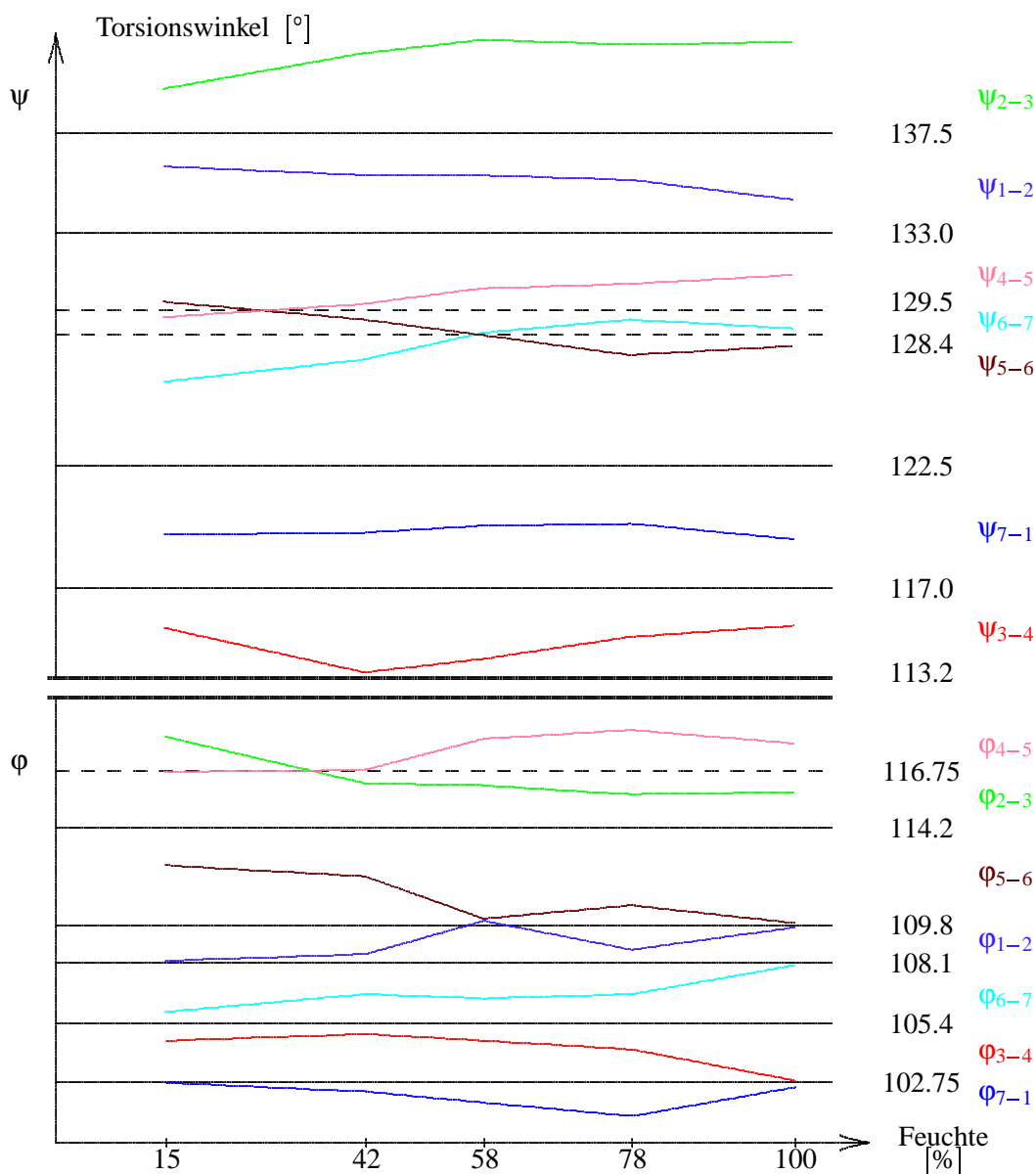


Abb. 5.6: Darstellung der im Experiment bestimmten Torsionswinkel φ und ψ in Abhängigkeit von der Feuchte; gleiche Farben gehören zu gleichen Glucosepaaren.

In Tabelle 5.1 sind die durch die Experimente bestimmten Torsionswinkel φ und ψ benachbarter Glucosen in Winkelgrad für die verschiedenen Feuchten von 100 %, 78 %, ... 15 % angegeben. In den unteren beiden Zeilen stehen die Mittelwerte über alle Feuchten für die verschiedenen Winkel φ_{i-j} und ψ_{i-j} . Es fällt eine bei wechselnder Feuchte geringer werdende Variabilität der Torsionswinkel φ und ψ auf. Abbildung 5.6 zeigt im unteren Teil die durch Streckenzüge verbundenen Meßwerte der Torsionswinkel φ_{i-j} und im oberen Teil für die Torsionswinkel ψ_{i-j} der benachbarten Glucosen in Abhängigkeit von

Feuchte	Φ_{1-2}	Φ_{2-3}	Φ_{3-4}	Φ_{4-5}	Φ_{5-6}	Φ_{6-7}	Φ_{7-1}
	Ψ_{1-2}	Ψ_{2-3}	Ψ_{3-4}	Ψ_{4-5}	Ψ_{5-6}	Ψ_{6-7}	Ψ_{7-1}
100 %	109.7	115.8	102.8	118.0	109.9	108.0	102.4
	134.5	141.6	115.3	131.1	127.9	128.7	119.2
78 %	108.7	115.7	104.2	118.6	110.7	106.7	101.2
	135.4	141.5	114.8	130.7	127.5	129.1	119.9
58 %	109.0	116.1	104.6	118.2	110.1	106.5	101.8
	135.6	141.7	113.9	130.5	128.4	128.5	119.8
42 %	108.5	116.2	104.9	116.8	112.0	106.7	102.3
	135.6	141.1	113.2	129.8	129.1	127.3	119.5
15 %	108.2	118.3	104.6	116.7	112.5	105.9	102.7
	136.0	139.5	115.2	129.2	129.9	126.3	119.4
Mittelwert	$108.8 \pm .6$	$116. \pm 1.$	$104.2 \pm .8$	$117.7 \pm .8$	$111. \pm 1.$	$106.8 \pm .7$	$102.1 \pm .6$
	$135.4 \pm .6$	$141.1 \pm .6$	$114.5 \pm .9$	$130.3 \pm .7$	$128.6 \pm .9$	$128. \pm 1.$	$119.1 \pm .6$

Tab. 5.1: Im Experiment bestimmte Torsionswinkel ϕ und ψ benachbarter Glucosen in Winkelgrad für verschiedene Feuchten (zu jeder Feuchte 1. Zeile ϕ_{i-j} und 2. Zeile ψ_{i-j} für $i = 1, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$); unten Mittelwerte über alle Feuchten.

der Feuchte. Bei den Winkeln ϕ_{i-j} gibt es lediglich zwischen ϕ_{2-3} und ϕ_{4-5} eine Überschneidung, alle anderen entstandenen Graphen sind voneinander getrennt, so auch die Graphen für die Winkel ψ_{i-j} sind bis auf die Überschneidungen von ψ_{5-6} sowohl mit ψ_{6-7} als auch mit ψ_{4-5} . Diese Eigenschaften werden später in den Relationen (5.2) bis (5.4) zusammengefaßt.

In den Abbildungen 5.7 und 5.8 sind in der oberen Hälfte die Verteilungsdichten der sieben Torsionswinkel ϕ und unten die der Torsionswinkel ψ der MD-Simulationen des großen Systems dargestellt. Die Verteilungsdichte habe ich dabei über die 24 β -Cyclodextrine und die gesamte Simulationszeit ermittelt und für die sieben Glucosen getrennt dargestellt. Deren Farbcodes sind aus den Abbildungen zu erkennen.

In Abbildung 5.7 sind die Verteilungsdichten der MD-Simulation mit 100 % Feuchte aufgetragen. Die Torsionswinkel zwischen der Glucose 1 und 2 zeigen die schärfsten Maxima. Sie liegen mit $\phi_{1-2} = 79^\circ$ im gauche-Bereich und mit $\psi_{1-2} = 163^\circ$ im anti-Bereich und damit in denselben Bereichen wie die experimentellen Werte von $\phi_{1-2} = 110^\circ$ und $\psi_{1-2} = 134^\circ$; sie sind allerdings gegenüber diesen stark verschoben. Auch bei Glucose 2 und 3 fällt ein deutliches Maximum auf (und zwar bei $\phi_{2-3} = 125^\circ$ und $\psi_{2-3} = 137^\circ$ in der Nähe der experimentellen Werte $\phi_{2-3} = 116^\circ$ und $\psi_{2-3} = 142^\circ$). Die Torsionswinkel für die Glucosen 5 und 6 sind in zwei Maxima ($\phi_{5-6} = 155^\circ$ und $\phi_{5-6} = 107^\circ$, $\psi_{5-6} = 21^\circ$ und $\psi_{5-6} = 109^\circ$) aufgespalten, die etwas verschmiert miteinander verbunden sind, wobei das linke Maximum von ϕ dem experimentellen Wert von 110° sehr nahe kommt. Zusätzlich zeigt der Verlauf der Verteilungsdichten vom Torsionswinkel ϕ_{7-1} zwei kleine und vom Torsionswinkel ψ_{7-1} zwei deutliche Maxima – die im positiven Winkelbereich liegenden Maxima entsprechen jeweils den im Experiment bestimmten Werten.

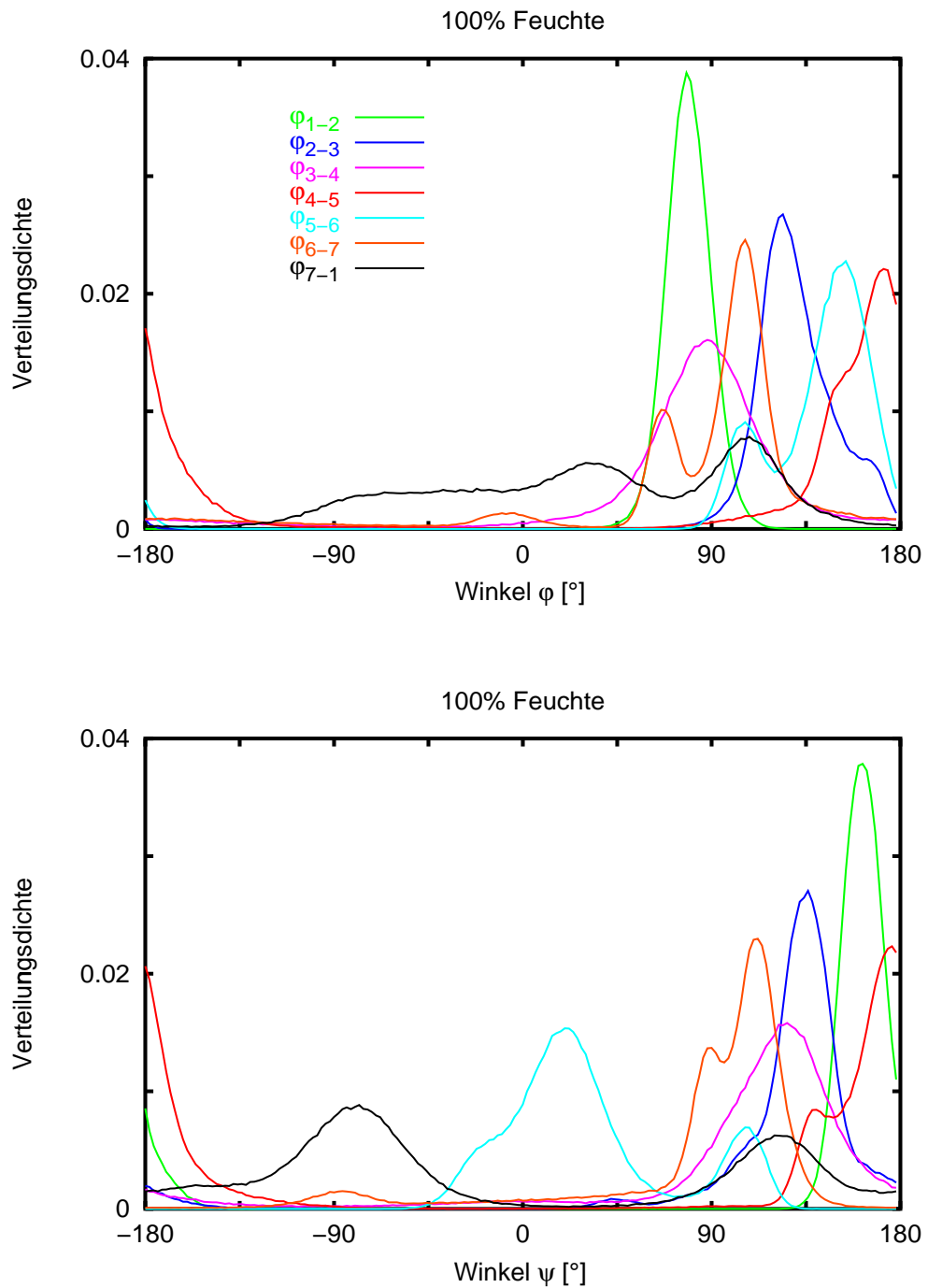


Abb. 5.7: Torsionswinkel φ und ψ für das große System mit 100 % Feuchte (die Farben grün, dunkelblau, magenta, rot, hellblau, orange und schwarz charakterisieren in dieser Reihenfolge die Bindung von Glucose 1 zu 2, von 2 zu 3, ... und von 7 zu 1).

Für den Verlauf der Verteilungsdichten der Torsionswinkel der MD-Simulation mit symmetrischen Anfangsbedingungen bei fast 100 % Feuchte liegen auch wie in Abbildung 5.7 die höchsten Maxima mit den steilsten Flanken zwischen den Glucosen 1 und 2 (und zwar bei $\varphi_{1-2} = 75^\circ$ und $\psi_{1-2} = 162^\circ$). Wie dieses sind auch alle anderen Maxima im Vergleich zu den Werten bei 100 % Feuchte geringfügig zu kleineren Winkelwerten verschoben, wobei für die Glucosen 2 und 3 kein deutliches Maximum mehr vorhanden ist. Die anderen Verläufe zeigen relativ breite Maxima und teilweise zusätzliche Schultern oder Nebenmaxima. Für den Torsionswinkel φ_{7-1} der Glucosen 7 und 1 weist der Graph der Verteilungsdichte keine deutlichen Maxima auf, er ist nahezu gleichmäßig über einen Teilbereich von 270° verteilt, der auch den im Experiment bestimmten Wert enthält.

Die Verläufe der Verteilungsdichten für 58 % (und auch für 78 %) Feuchte sind denen zu 100 % Feuchte im wesentlichen ähnlich. Die Maxima für die Verteilungsdichte der Torsionswinkel φ_{2-3} und ψ_{2-3} von 123° bzw. 137° im Vergleich zu im Experiment gemessenen 116° bzw. 142° werden im Vergleich mit den Maxima für φ_{1-2} und ψ_{1-2} markanter. Die Werte der Torsionswinkel φ_{7-1} und ψ_{7-1} nehmen hier einen kleineren Bereich ein und formen deutlichere Maxima bei 111° bzw. 125° im Vergleich zu im Experiment gemessenen 102° bzw. 120° aus als bei der Simulation mit 100 % Feuchte. Dafür nimmt der Verlauf der Verteilungsdichten für den Torsionswinkel ψ_{5-6} bei kleineren Feuchten einen breiteren Bereich ein.

Die Hauptmaxima bei den Verläufen der Verteilungsdichten der Torsionswinkel für die MD-Simulation mit 42 % Feuchte sind niedriger und die Zahl der Nebenmaxima bzw. der Bereich, über den sich die Verteilungsdichte erstreckt, nimmt weiter zu. Dabei sind die Hauptmaxima für den Verlauf der Verteilungsdichte der Torsionswinkel φ_{7-1} und ψ_{7-1} bei 117° bzw. 97° im Vergleich zu im Experiment gemessenen 102° bzw. 120° höher und deutlicher als bei den oben beschriebenen MD-Simulationen. Auch das Hauptmaximum für ψ_{5-6} ist jetzt in den Bereich positiver Winkelwerte gerückt, der nun gebündelt für den Torsionswinkelbereich φ von 76° bis 172° und ψ von 98° bis 158° alle Hauptmaxima enthält.

Die Verteilungsdichten der Torsionswinkel der MD-Simulation des großen Systems mit 15 % Feuchte sind in Abbildung 5.8 dargestellt. Mit der Abnahme der Wassermoleküle und der Stabilität des Kristalls unterscheiden sich die Verläufe für die sieben verschiedenen Torsionswinkelpaare weniger in Analogie zu den im Experiment bestimmten Werten (siehe Tabelle 5.1). Dabei werden die Hauptmaxima bei ψ flacher und breiter.

Für die Verteilungsdichten der Torsionswinkel für die MD-Simulation mit *harmonic constraints* sind wie in Abbildung 5.8 die Unterschiede bei den Torsionswinkeln der einzelnen Glucosen gering. Die Maxima sind aber schmaler, höher und deutlicher ausgeprägt, daraus ist zu schließen, daß Höhe und Schärfe der Maxima wesentlich von Reibung und Temperatur abhängen. Die Lage der Hauptmaxima der Verteilungsdichte des Torsionswinkels φ liegt zwischen 70° und 140° und von ψ zwischen 70° und 170° also immer noch wesentlich weiter aufgefächert als im Experiment. Besonders gute Übereinstimmung zwischen Simulationsergebnissen und im Experiment gemessenen Werten liegen zwischen Glucose 6 und Glucose 7 vor mit den Maxima von 105° für φ_{6-7} und 123° für ψ_{6-7} im Vergleich zu gemessenen 106° bzw. 126° , die größten Abweichungen ergeben sich für die Maxima von φ_{1-2} mit 81° im Vergleich zu gemessenen 108° und bei ψ_{5-6} mit 109° zu gemessenen 130° .

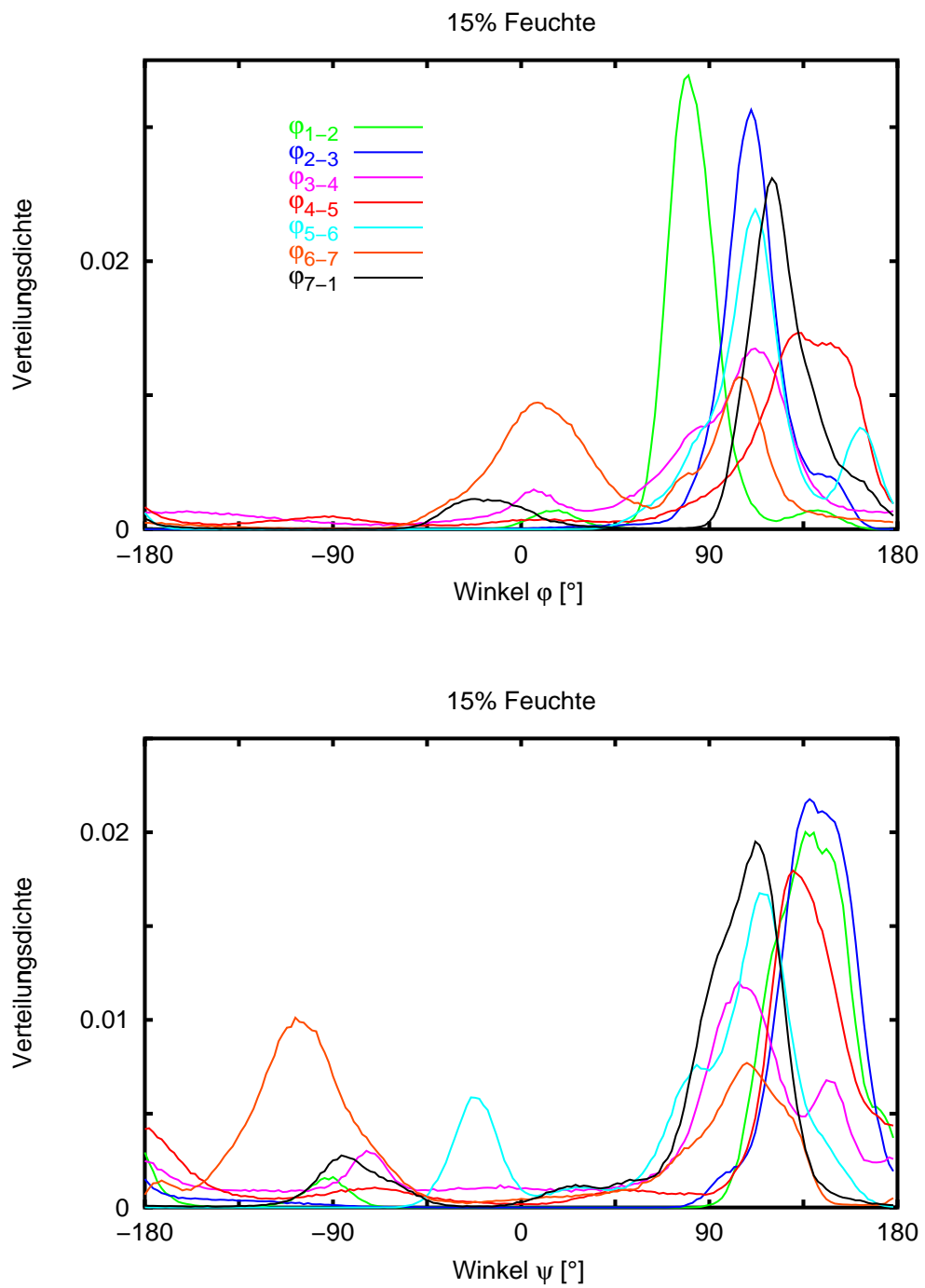


Abb. 5.8: Torsionswinkel φ und ψ für das große System mit 15 % Feuchte (weitere Erläuterungen vgl. Abbildung 5.7).

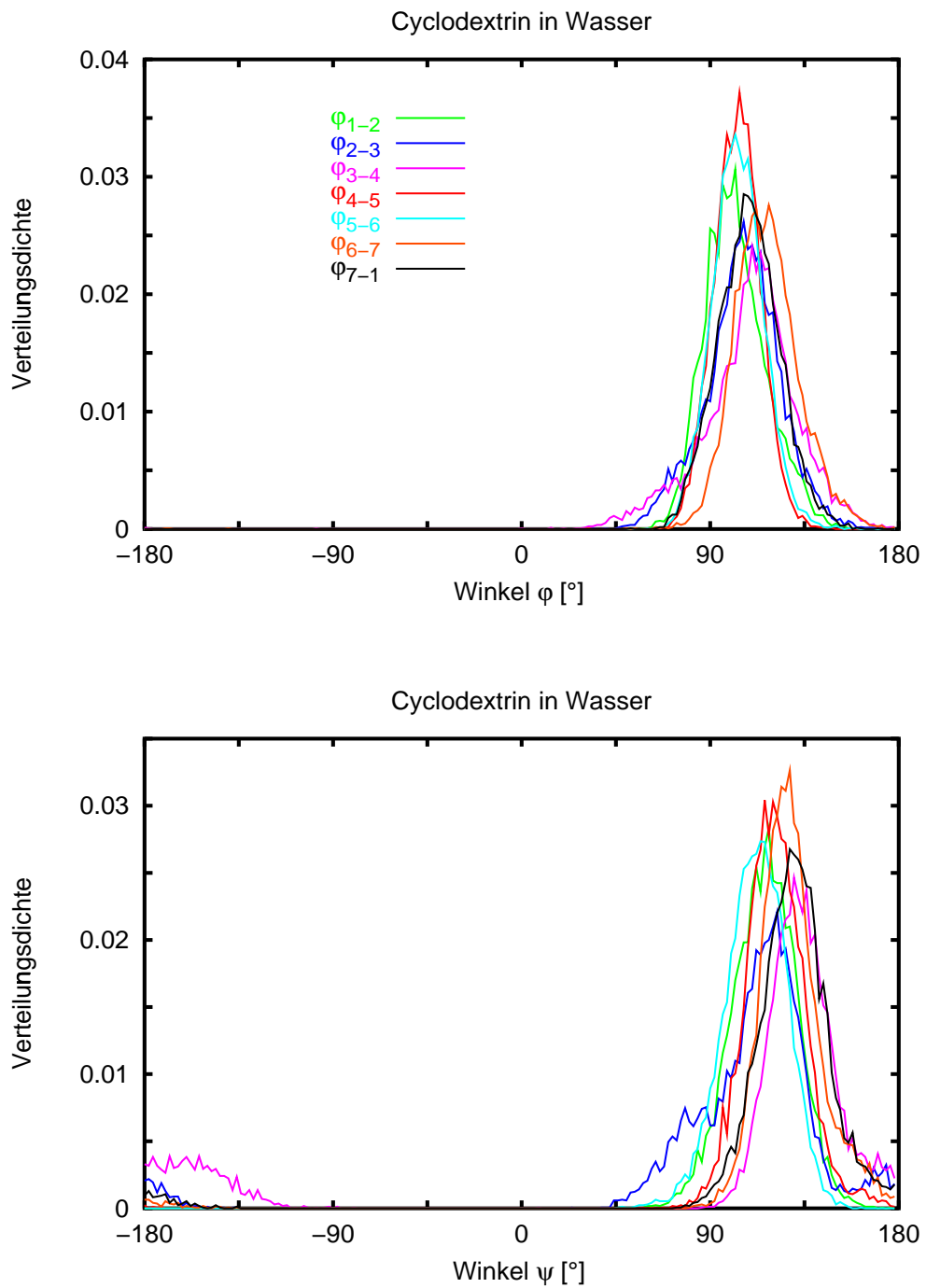


Abb. 5.9: Torsionswinkel φ und ψ für ein β -Cyclodextrinmolekül in Wasser (weitere Erläuterungen vgl. Abbildung 5.7).

Für das große System zeichnen sich die Graphen der Verteilungsdichten von φ_{1-2} durch eine ziemlich feste Lage ihres Maximums über alle Feuchten zwischen 75° und 81° aus und durch das jeweils in allen Abbildungen herausragende Maximum, das allerdings stark gegenüber den experimentellen Werten zwischen 108° und 110° verschoben ist. Das Hauptmaximum des Graphen von φ_{7-1} variiert zwischen 107° (bei 100 % Feuchte) und 123° (bei 15 % Feuchte mit *harmonic constraints*) gegenüber experimentellen Werten zwischen 101° und 103° . Die Graphen von ψ_{7-1} haben durchgehend für alle Feuchten zwei Maxima, die im feuchten Bereich bei den Simulationen bis zu 58 % Feuchte in etwa gleich hoch sind, während für die Simulationen von 42 % Feuchte an abwärts das rechte Maximum zwischen 100° und 120° (bei 15 % Feuchte) ein klares Übergewicht einnimmt und damit dem im Experiment gemessenem Wert von 120° näher kommt. Für den Torsionswinkel φ liegen die Hauptmaxima bei allen MD-Simulationen des großen Systems im rechten Bildteil zwischen 75° (für φ_{1-2} bei 42 % Feuchte) und 175° (für φ_{4-5} bei 58 % Feuchte).

Den Einfluß der Kristallstruktur auf die Ausprägung der Verteilungsdichten zeigt der Vergleich der Abbildungen 5.7 und 5.8 und der Tabellen 5.1 und 5.2 mit der Abbildung 5.9, in der die Verteilungsdichten der Torsionswinkel φ und ψ für die MD-Vergleichssimulation mit einem β -Cyclodextrinmolekül in Wasser dargestellt sind. Dort liegen die Maxima für alle sieben Torsionswinkel gebündelt bei 105° für φ bzw. 120° für ψ . Es ist deutlich zu erkennen, daß die Struktur des β -Cyclodextrinmoleküls keinen Unterschied bei den Torsionswinkeln φ bzw. ψ der sieben Glucosen zur Folge hat, sondern bei den anderen MD-Simulationen eine Folge der Kristallstruktur ist.

Im Vergleich zu den im Experiment bestimmten Torsionswinkeln (Tabelle 5.1 und Abbildung 5.6) gelten für die aus den MD-Simulationen erhaltenen Winkel φ zwei Relationen für alle Feuchten für die Hauptmaxima – und auch für deren Mittelwerte – und zwar

$$\varphi_{4-5} = \text{Max}\{\varphi_{i-j} | j = i(\text{mod } 7) + 1; i = 1, 2, \dots, 7\} \quad (5.2)$$

und

$$\varphi_{2-3} > \text{Max}\{\varphi_{1-2}, \varphi_{3-4}, \varphi_{6-7}\} \quad , \quad (5.3)$$

wobei die Relation (5.3) für 15 % Feuchte nur angenähert erfüllt ist. Die Lage des bei allen Feuchten markanten Maximums für φ_{1-2} ist im Vergleich zu den im Experiment bestimmten Winkeln regelmäßig zu kleineren Winkelwerten verschoben. Zu bemängeln ist, daß die kleineren Werte der φ_{i-j} -Winkel für $i = 1, \dots, 7$ ($j = i(\text{mod } 7) + 1$) im Vergleich zu den experimentellen Werten zu geringeren Werten hin verschoben sind und genauso die größeren zu höheren Werten hin. Die Einflüsse des Kristalls auf die Torsionswinkel φ_{i-j} bewirken also in der MD-Simulation größere Verschiebungen als sie durch die Röntgenkristallstruktur bestimmt werden. D. h. die Schwankungsbreite der Mittelwerte der Torsionswinkel φ_{i-j} ist zu groß, also muß für zukünftige MD-Simulationen dieser Spielraum dadurch eingengt werden, daß die Kraftkonstanten, die das Torsionspotential bestimmt, im Modell heraufzusetzen sind. Für die Torsionswinkel ψ_{i-j} ergibt sich nur für die Simulation bei 15 % Feuchte eine mit den Meßwerten übereinstimmende Ordnungsrelation von der Form

$$\psi_{3-4} < \psi_{7-1} < \{\psi_{4-5}, \psi_{5-6}, \psi_{6-7}\} < \{\psi_{1-2}, \psi_{2-3}\} \quad . \quad (5.4)$$

Feuchte	Φ_{1-2}	Φ_{2-3}	Φ_{3-4}	Φ_{4-5}	Φ_{5-6}	Φ_{6-7}	Φ_{7-1}
	Ψ_{1-2}	Ψ_{2-3}	Ψ_{3-4}	Ψ_{4-5}	Ψ_{5-6}	Ψ_{6-7}	Ψ_{7-1}
<i>sym.</i>	76	125	90	165	137	117	20
	<i>75</i>	<i>125</i>	<i>85</i>	<i>167</i>	<i>153</i>	<i>103</i>	<i>(-25)</i>
100 %	162	141	123	174	41	100	195
	<i>159</i>	<i>125</i>	<i>125</i>	<i>173</i>	<i>17</i>	<i>117</i>	<i>(-89)</i>
	80	132	94	175	143	52	34
	<i>79</i>	<i>125</i>	<i>89</i>	<i>173</i>	<i>155</i>	<i>107</i>	<i>107</i>
78 %	164	133	118	173	32	86	171
	<i>163</i>	<i>137</i>	<i>125</i>	<i>177</i>	<i>21</i>	<i>113</i>	<i>130*</i>
	79	139	80	159	134	108	53
	<i>79</i>	<i>121</i>	<i>85</i>	<i>173</i>	<i>161</i>	<i>109</i>	<i>113</i>
58 %	160	135	135	175	44	98	159
	<i>155</i>	<i>129</i>	<i>119</i>	<i>169</i>	<i>107</i>	<i>113</i>	<i>110*</i>
	80	130	83	158	138	90	44
	<i>79</i>	<i>123</i>	<i>83</i>	<i>175</i>	<i>161</i>	<i>107</i>	<i>111</i>
42 %	160	138	132	178	36	84	175
	<i>159</i>	<i>137</i>	<i>127</i>	<i>171</i>	<i>90*</i>	<i>113</i>	<i>125*</i>
	78	138	85	128	118	88	75
	<i>75</i>	<i>131</i>	<i>75</i>	<i>169</i>	<i>107</i>	<i>111</i>	<i>117</i>
15 %	159	135	125	150	72	68	138
	<i>155</i>	<i>141</i>	<i>141</i>	<i>131</i>	<i>109</i>	<i>111</i>	<i>97</i>
	82	112	104	137	117	55	112
	<i>81</i>	<i>111</i>	<i>113</i>	<i>133</i>	<i>113</i>	<i>107</i>	<i>121</i>
<i>harm.</i>	146	145	94	152	85	180	82
	<i>139</i>	<i>139</i>	<i>107</i>	<i>131</i>	<i>117</i>	<i>109*</i>	<i>115</i>
	82	111	95	106	112	80	127
	<i>81</i>	<i>103</i>	<i>107</i>	<i>139</i>	<i>109</i>	<i>105</i>	<i>123</i>
Mittel- werte	144	146	133	135	104	159	101
	<i>129</i>	<i>127</i>	<i>127</i>	<i>123</i>	<i>109</i>	<i>123</i>	<i>107</i>
exper. Mittelw.	79	129	88	146	129	88	64
	157	138	125	164	56	103	149
CD in H ₂ O	109	116	104	118	111	107	102
	<i>135</i>	<i>141</i>	<i>114</i>	<i>130</i>	<i>129</i>	<i>128</i>	<i>119</i>

Tab. 5.2: Aus den MD-Simulationen des großen Systems bestimmte Torsionswinkel ϕ und ψ benachbarter Glucosen in Winkelgrad für verschiedene Feuchten (in den ersten beiden Zeilen Werte von ϕ_{i-j} – erste Zeile Mittelwert in Standardzeichensatz, zweite Zeile wahrscheinlichster Wert in Kursivschrift –, in den folgenden Zeilen Werte von ψ_{i-j} , d. h. dritte und vierte Zeile analog zu ϕ_{i-j} , für die Glucosen $i = 1, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$). Bei der Mittelwertbildung über alle Feuchten – angegeben in standard in den beiden Zeilen darunter – unberücksichtigte Ausreißer sind in Klammern gesetzt; ein gesterner Wert (*) bedeutet eine Ersetzung durch ein dem Hauptmaximum nahezu ebenbürtiges Nebenmaximum. In den letzten vier Zeilen sind in standard zum Vergleich die aus den Experimenten bestimmten Mittelwerte und in kursiv die der MD-Simulation eines Cyclodextrinmoleküls in Wasser eingetragen.

Bezüglich der Monotonieeigenschaften, die aus Tabelle 5.1 von 78 % Feuchte hin zu 15 % Feuchte abzulesen sind, bleiben die folgenden allerdings nur angenähert erhalten, so sind φ_{4-5} , ψ_{4-5} , ψ_{6-7} monoton fallend und φ_{5-6} , ψ_{2-3} monoton steigend. Auch für den Torsionswinkel ψ gilt die gleiche Bemerkung zur zu großen Schwankungsbreite innerhalb der Winkel ψ_{i-j} für $i = 1, \dots, 7$ mit $(j = i(\bmod 7) + 1)$ wie oben für den Winkel φ . Die Einflüsse des Kristalls bewirken also auch auf die Torsionswinkel ψ_{i-j} in der MD-Simulation größere Verschiebungen als sie durch die Röntgenkristallstruktur bestimmt werden – hier gibt es allerdings Ausnahmen beim Mittelwert für ψ_{4-5} außer bei *harmonic constraints* und ψ_{7-1} oberhalb 50 % Feuchte des großen Systems (Tabelle 5.2) und für ψ_{3-4} des kleinen Systems oberhalb 50 % Feuchte (Tabelle 2 im Anhang C) und beim häufigsten Wert lediglich für ψ_{4-5} des großen Systems oberhalb 50 % Feuchte. Die im Experiment bestimmten Werte für die Winkel φ und ψ haben in allen Fällen der MD-Simulationen positive Aufenthaltswahrscheinlichkeiten, nur die Extrema liegen nicht in allen Fällen nahe bei diesen Werten.

In Tabelle 5.2 sind die Mittelwerte und jeweils darunter die häufigsten Werte der aus den MD-Simulationen des großen Systems bestimmten Torsionswinkel φ und ψ zusammengefaßt. Unten sind die Mittelwerte über alle Feuchten und die MD-Simulation eines Cyclodextrinmoleküls in Wasser (kursiv) eingetragen. Zu jeder Feuchte geben die beiden oberen Zeilen den Winkel φ , die beiden unteren den Winkel ψ an und zwar jeweils zuerst den Mittelwert und darunter den häufigsten Wert. Bei der Mittelwertbildung über alle Feuchten gehen die Werte zu 100 % Feuchte und zu den symmetrischen Anfangsbedingungen sowie zu 15 % Feuchte und zu den *harmonic constraints* mit dem halbem Gewicht ein. Dies gilt auch für die noch folgenden Tabellen für die MD-Simulationen zu den großen Systemen. Die Varianzen zu den berechneten Mittelwerten für die verschiedenen MD-Simulationen schwanken zwischen 4.5° (φ_{1-2} bei 78 % Feuchte) und 52° (ψ_{6-7} bei 15 % Feuchte – hier gibt es zwei völlig voneinander getrennte Maxima bei $+109^\circ$ und bei -95°). Anzumerken ist ferner, daß bei der Mittelwertbildung transliert wurde; weil die Torsionswinkel eine Periode von 2π haben, kann z. B. -90° durch 270° oder vice versa ersetzt werden.

Die Relation (5.2) hat auch bei den kleinen Systemen Bestand, die Relation (5.3) wieder bis auf den Fall mit 15 % Feuchte, hier ist sie für φ_{3-4} verletzt (siehe Anhang C). Genauso wie beim großen System ist auch beim kleinen System das Maximum für φ_{1-2} über alle Feuchten am markantesten, aber auch hier im Vergleich zu den im Experiment bestimmten Werten zu klein. Die Relation (5.4) bleibt im kleinen System nicht erhalten. Bezüglich der Monotonie von 78 % Feuchte hin zu 15 % Feuchte bleiben nur zwei Relationen angenähert erhalten – ψ_{4-5} , ψ_{6-7} monoton fallend – davon die erste exakt. Genau wie beim großen System haben auch beim kleinen System die im Experiment bestimmten Werte für alle MD-Simulationen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten größer als Null, nur liegen die Extrema wieder nicht in allen Fällen nahe bei diesen Werten.

Auch bei den MD-Simulationen des kleinen Systems treten stärkere Verschiebungen der Maxima in den Verteilungsdichten der Torsionswinkel φ und ψ weg von der gleichen Lage der Maxima bei der MD-Simulation eines β -Cyclodextrinmoleküls in Wasser durch die Kristallstruktur auf. Diese Verschiebungen sind also nicht in der Wahl der Kristallgröße begründet, sondern liegen vermutlich an der gewählten Energiefunktion, die diese größeren Verschiebungen, als es sie bei der Kristallstrukturanalyse gibt, zuläßt.

5.2.2 Torsionswinkel zum Sauerstoffatom O(6)

Der Torsionswinkel χ wird von den Atomen O(5)–C(5)–C(6)–O(6) gebildet (siehe Abbildung 5.10). Dieser Torsionswinkel gibt die Richtung der Bindung zwischen den Atomen C(6) und O(6) im Verhältnis zur Bindung der beiden Atome C(5) und O(5) im Glucosering an.

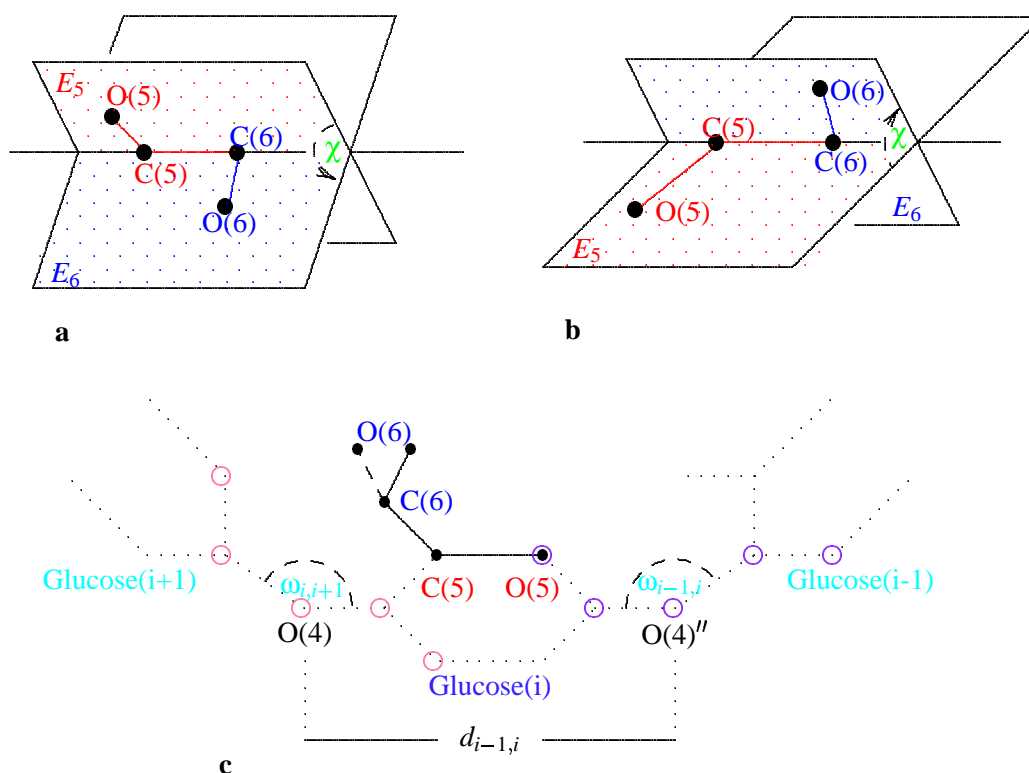


Abb. 5.10: Skizze zur Lage und Bedeutung des Torsionswinkels χ ; (a) mit positiver und (b) negativer Konformation, d. h. die Bindung C(6)–O(6) kann in der durch die Atome C(5), C(6) und O(6) definierten Ebene E_6 (blau) in zwei entgegengesetzte Richtungen weisen – die zugehörigen Glucosen werden mit A (bei positivem χ) bzw. B (bei negativem χ) hinter dem Index i bezeichnet (siehe Steiner & Koellner 1994). Die Ebene E_5 (rot) wird durch die Atome O(5), C(5) und C(6) definiert. (c) zeigt die Verhältnisse in der Formeldarstellung: Die beteiligten Atome sind als schwarze Kreisscheiben und die beteiligten Bindungen als durchgezogene Linien gekennzeichnet, die weiteren benachbarten Bindungen zu Glucose $i-1$ (rechts) und $i+1$ (links) sind gepunktet eingetragen; zusätzlich sind die beiden Bindungswinkel $\omega_{i-1,i} = \omega_{j-i}$ ($j = i - 1$) und $\omega_{i,i+1} = \omega_{j-i}$ ($j = i + 1$) eingezeichnet und die an der Definition der Torsionswinkel φ und ψ beteiligten Atome durch Kreise in lachs bzw. purpur. Ferner ist die in Abschnitt 5.4 benutzte Distanz $d_{i-1,i} = d_{j-i}$ ($j = i - 1$) eingetragen.

Die experimentellen Werte für den Torsionswinkel χ (siehe Tabelle 5.3) liegen entweder zwischen 50° und 73° oder zwischen -58° und -71° . Damit liegen die Werte mitten im gauche- bzw. minus-gauche-Bereich. Bei den Glucosen 1 und 2 treten beide Torsionswinkel auf – die unterschiedlichen Konformationen sind in Abbildung 5.10 dargestellt¹ –, bei den anderen Glucosen konnte entweder der eine oder der andere Torsionswinkelbereich nachgewiesen werden. Das Vorzeichen bleibt dabei für alle Feuchten gleich.

In der Abbildung 5.11 sind die Verteilungsdichten des Torsionswinkels χ der MD-Simulation des großen Systems mit 58 % Feuchte als Beispiel dargestellt. Die Verteilungsdichten sind dabei wieder über die 24 β -Cyclodextrine und die gesamte Simulationszeit gemittelt aber für die sieben verschiedenen Glucosen der β -Cyclodextrine getrennt dargestellt, deren Farbcodes analog zum vorherigen Unterkapitel gewählt

¹Die unterschiedlichen Konformationen werden bei Steiner & Koellner 1994 durch den Index A für positive Winkel und B für negative unterschieden, der entsprechende Buchstabe wird dem zugehörigen Index nachgestellt, also z. B. χ_{1B} und χ_{1A}

Feuchte	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ_6	χ_7
100 %	+67 -64	+68 -65	-65.1	+64.3	-69.2	-60.2	-60.8
78 %	+65 -63	+66 -65	-64	+64	-70.1	-61.2	-61.0
58 %	+65 -64	+66 -65	-64.2	+62.8	-69.8	-62.0	-60.2
42 %	+59 -63	+65 -65	-64.0	+62.4	-70.5	-61.4	-59.3
15 %	+50 -63	+73 -66	-65	+60	-68	-65	-58.0
Mittel- werte	+61 ± 6 -63 ± 1	+68 ± 3 -65 ± 0	-64.5 ± .5	+63 ± 1	-69.5 ± .9	-62 ± 2	-60 ± 1

Tab. 5.3: Im Experiment bestimmte Torsionswinkel χ_i der Glucosen $i = 1, \dots, 7$ in Winkelgrad für verschiedene Feuchten (für die Glucosen 1 und 2 konnten zwei verschiedene Torsionswinkel nachgewiesen werden, was für die übrigen Glucosen nicht der Fall ist).

und in den Abbildungen zu erkennen sind. Da für $\chi < -135^\circ$ und $\chi > 135^\circ$ die Verteilungsdichten verschwinden, habe ich in den Abbildungen nur den Bereich zwischen -135° und 135° dargestellt. Für die weiteren MD-Simulationen des großen Systems ähneln die entsprechenden Abbildungen dem ausgewählten Beispiel.

Die Verteilungsdichten des Torsionswinkels χ_1 zeigt für das Beispiel mit 100 % Feuchte (ähnlich Abbildung 5.11 für 58 % Feuchte) drei kleinere etwa gleichhohe Maxima, die durch Plateaubereiche miteinander verbunden sind, von denen das linke eine Schulter in Richtung -90° aufweist; sie überdecken das Winkelintervall von -80° bis 80° . Für die Glucose 4 bildet die Verteilungsdichte nur ein Maximum bei $\chi_4 = 35^\circ$ aus, der Hauptanteil der Verteilungsdichte füllt den Bereich von -20° bis 60° aus. Der Verlauf der anderen fünf Verteilungsdichten zeigt je ein Haupt- und ein kleineres Nebenmaximum, deren Lage in etwa an 0° gespiegelt sind. Diese Maxima liegen betragsmäßig zwischen 25° und 50° und sind damit wesentlich geringer als die Werte der Torsionswinkel im Experiment, allerdings ist die Spiegelung am Nullpunkt im Einklang mit den im Experiment gefundenen Ergebnissen für χ_1 und χ_2 . Den im Experiment bestimmten Werten entsprechen in allen Fällen durchaus signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeiten.

Im wesentlichen ähneln die Graphen der MD-Simulation mit symmetrischen Anfangsbedingungen und der mit 78 % Feuchte denen zu 100 % Feuchte, und stellen einen Übergang zur Abbildung 5.11 her. Die Reduktion der Höhe der Maxima setzt sich bei den Verteilungsdichten des Torsionswinkels χ der MD-Simulationen hin zu 58 % Feuchte in Abbildung 5.11 und der MD-Simulation mit 42 % Feuchte fort. Im Graphen der Verteilungsdichte des Torsionswinkels χ_1 wechselt das Hauptmaximum von rechts bei 100 % Feuchte nach links bei 78 % Feuchte, und die Anzahl der Nebenmaxima nimmt ab, fortgesetzt findet sich dies zu der Reduzierung auf zwei nahezu gleichhohe Maxima bei 58 % Feuchte, von denen dann das linke bei 42 % Feuchte zum Hauptmaximum avanciert. Die im Vergleich zum Hauptmaximum relativ unbedeutenden Nebenmaxima auf der linken Seite beim Graphen von χ_2 variieren nahezu nicht - das Hauptmaximum von χ_2 wandert zwischen 31° (bei 78 % Feuchte) und 41° (bei 42 % Feuchte).

Für das große System mit 15 % Feuchte hat der Graph der Verteilungsdichte des Torsionswinkels χ_1 zwei ungefähr gleich hohe Maxima, dafür ist die Verteilungsdichte des Torsionswinkels χ_2 ähnlich der Verteilungsdichte der MD-Simulation mit symmetrischen Anfangsbedingungen über mehrere Maxima verschmiert. Die Graphen von χ_4 haben durchgängig nur ein Maximum mit ziemlich fester Lage - zwischen

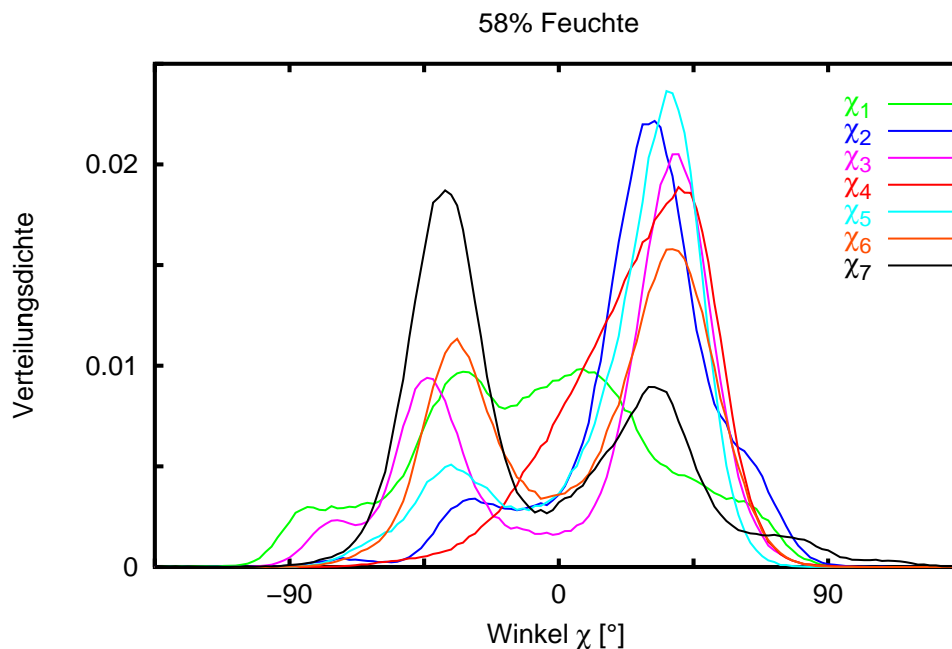


Abb. 5.11: Torsionswinkel χ der Glucosen 1 bis 7 der MD-Simulation für das große System mit 58 % Feuchte (die Farben grün, dunkelblau, magenta, rot, hellblau, orange und schwarz charakterisieren in dieser Reihenfolge den Torsionswinkel χ der einzelnen Glucosen 1, 2, ... , 7).

33° (bei 15 % Feuchte) und 45° (bei 58 % Feuchte), der wie im Experiment im positiven Winkelbereich liegt. Die Verteilungsdichten der Torsionswinkel χ_1 und χ_2 bilden für die MD-Simulation mit *harmonic constraints* bei 15 % Feuchte ein drittes kleines Nebenmaximum aus. Die Graphen der Torsionswinkel χ_3 , χ_5 und χ_7 zeigen zwei ungefähr gleich große Maxima, die anderen Graphen haben ein Haupt- und ein Nebenmaximum. Die Gesamtbreite aller Verteilungsdichten nimmt erwartungsgemäß einen geringeren Winkelbereich ein als bei der MD-Simulation mit 15 % Feuchte ohne *harmonic constraints*.

Wie im Abschnitt 5.2.1 zeigt auch hier der Vergleich der Abbildung 5.11 und der Tabellen 5.3 und 5.4 mit der Abbildung 5.12, in der die Verteilungsdichten des Torsionswinkels χ für die MD-Vergleichssimulation mit einem β -Cyclodextrinmolekül in Wasser dargestellt sind, wieder den Einfluß der Kristallstruktur auf die Ausprägung der Verteilungsdichten der Torsionswinkel. In Abbildung 5.12 haben alle sieben Torsionswinkel χ ein Hauptmaximum im gauche-Bereich bei 35° und ein Nebenmaximum im minus-gauche-Bereich bei -30°, wobei die Hauptmaxima in ihrer Höhe die Nebenmaxima weit übertreffen mit über doppelt so hohen Aufenthaltswahrscheinlichkeiten. Dies steht in völligem Gegensatz zu den aus den Messungen im Experiment und den aus den MD-Simulationen der Kristalle gewonnenen Winkeln χ , denn dort ist der minus-gauche-Bereich durchaus gleichberechtigt (für χ_4 , χ_5 , χ_6 und χ_7 wurden z. B. nur negative Winkelwerte gemessen und auch bei den MD-Simulationen hat z. B. χ_7 sein Hauptmaximum eindeutig im minus-gauche-Bereich). Es gibt bei diesem Torsionswinkel also keine große Verschiebung der Werte durch die Kristallstruktur, sondern nur ein größeres Verschmieren bzw. einen Wechsel von Haupt- und Nebenmaximum und die Unterschiede zur Röntgenstrukturanalyse liegen in der Wahl der Parameter zur Energiefunktion für die MD-Simulation begründet. Auf Folgen dieses Verhaltens wird weiter unten eingegangen.

In Tabelle 5.4 sind die aus den MD-Simulationen gewonnenen Mittelwerte und häufigsten Werte der Torsionswinkel χ_i der Glucosen $i = 1, \dots, 7$ in Winkelgrad für die verschiedenen Feuchten aufgelistet. Die Trennung in Mittelwerte für den gauche- und für den minus-gauche-Bereich wurde für Verteilungskur-

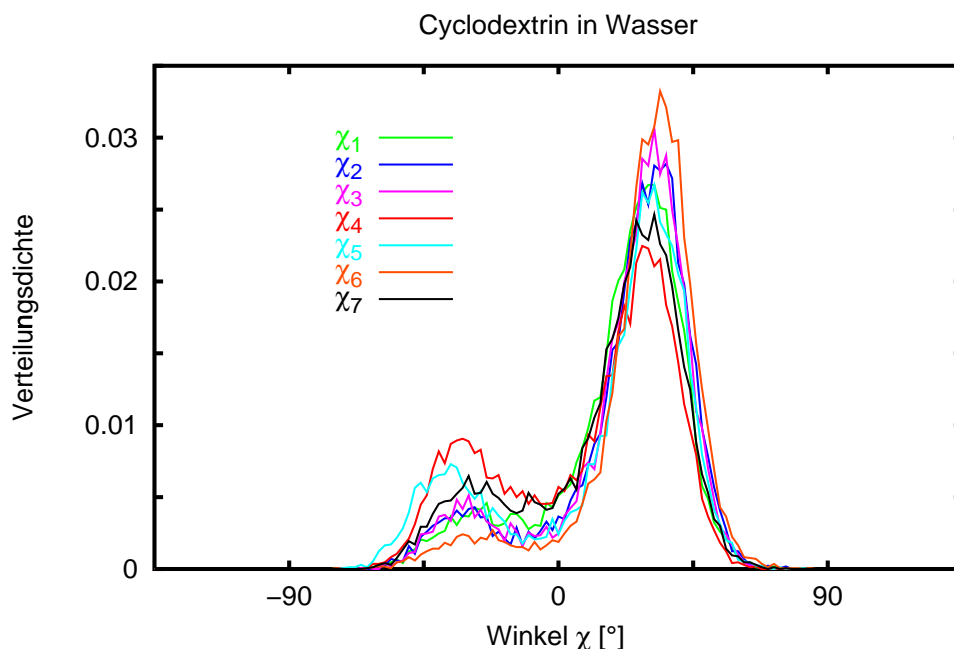


Abb. 5.12: Torsionswinkel χ für ein β -Cyclodextrinmolekül in Wasser (die Farben sind wie in Abbildung 5.11 gewählt).

ven, deren Zweigipfligkeit Konformationen anzeigt, folgendermaßen erreicht:

- Bestimmung der Lage der Hauptmaxima im gauche- bzw. minus-gauche-Bereich; i_r für den positiven und i_l für den negativen Winkelbereich.
- Angenäherte Trennung der Verteilungsdichte dat_i in den zum rechten Maximum gehörenden Anteil $datr_i$ und den zum linken gehörenden $datl_i$ durch

$$datr_i = \begin{cases} dat_i & : \text{für } i \geq i_r \\ dat_i \frac{i-i_l}{i_r-i_l} & : \text{für } i_l < i < i_r \\ 0 & : \text{für } i \leq i_l \end{cases}$$

$$datl_i = \begin{cases} 0 & : \text{für } i \geq i_r \\ dat_i \frac{i_r-i}{i_r-i_l} & : \text{für } i_l < i < i_r \\ dat_i & : \text{für } i \leq i_l \end{cases}$$

- Anschließend werden die neuen Datensätze gemäß $\sum_i datr_i = 1$ bzw. $\sum_i datl_i = 1$ normiert.

Die Varianz bei der Bestimmung der Mittelwerte schwankt zwischen Werten von 7° für den positiven Anteil von χ_5 bei 100 % Feuchte und 20° für den negativen Anteil von χ_1 bei symmetrischen Anfangsbedingungen. Auffällig ist, daß in der Regel die wahrscheinlichsten Werte besser zu den im Experiment bestimmten Werten (siehe Tabelle 5.3) passen als die Mittelwerte. Dies zeigt, daß der wahrscheinlichere Wert für die Messung mit repräsentiert wird. In der Regel sind die in den MD-Simulationen gefundenen Torsionswinkel χ dem Betrage nach kleiner als die im Experiment bestimmten. Außerdem werden bei den MD-Simulationen multiple Konformationen für χ_3 und χ_5 bis χ_7 gefunden, bei denen im Experiment nur der minus-gauche-Bereich nachgewiesen werden konnte.

Feuchte	χ_1	χ_2	χ_3	χ_4	χ_5	χ_6	χ_7
<i>sym.</i>	+46/67	+35/35*	+39/43*	+20/27	+34/37*	+34/43	+18/33
	-32/25*	-32/25	-25/43		-12/31	-30/35*	-41/41*
100 %	+40/51*	+36/35*	+38/41*	+19/35	+34/39*	+36/41*	+35/41
	-25/35	-11/17	-35/41		-14/33	-17/25	-40/37*
78 %	+40/57	+34/31*	+39/43*	+19/37	33/37*	34/41*	37/49
	-35/33*	-17/13	-37/43		-13/35	-20/33	-31/35*
58 %	+22/11*	+36/33*	+38/43*	+27/45	+34/39*	+36/41*	+32/35
	-64/29	-11/33	-36/41		-20/40	-25/33	-35/35*
42 %	+31/29	+36/41*	+34/43	+22/39	+32/39*	+36/43*	+23/33
	-38/27*	-31/70	-37/41*		-18/37	-23/33	-30/33*
15 %	+28/35	+35/37*	+35/41	+30/33	+31/37*	+33/39*	+20/31
	-28/35*	-32/37	-40/45		-20/25	-30/29	-34/31*
<i>harm.</i>	+22/21	+35/35*	+32/41*	+38/41	+26/33*	+36/43*	+19/31
	-31/33*	-29/31	-47/47		-20/21	-18/31	-29/31*
Mittel- werte	+33/40	+35/35	(+37/42)	+25/37	(+31/37)	(+35/42)	(+26/27)
	-36/31	-23/32	-39/43		-18/32	-23/31	-34/35
exper.	+61	+68		+63			
Mittelw.	-63	-65	-64		-70	-62	-60
CD in H ₂ O	+31	+35	(+32)	+28	(+29)	(+30)	(+33)
	-25	-28	-30	(-32)	-40		-30

Tab. 5.4: In den MD-Simulationen mit dem großen System bestimmte Torsionswinkel χ_i der Glucosen $i = 1, \dots, 7$ in Winkelgrad für verschiedene Feuchten (außer für Glucose 4 konnten jeweils zwei verschiedene Torsionswinkel nachgewiesen werden) und darunter die Mittelwerte über alle Feuchten; es sind für jedes χ_i und jede Feuchte sowohl die Mittelwerte als auch die häufigsten Werte durch / getrennt angegeben; der häufigste Wert ist mit einem nachgestellten Stern gekennzeichnet, die im Experiment nicht nachgewiesenen Konformationen sind bei den Mittelwerten über alle Feuchten eingeklammert. Darunter sind zum Vergleich die aus den Experimenten bestimmten Mittelwerte eingetragen und in der letzten Zeile die Torsionswinkel aus der MD-Simulation eines Cyclodextrinmoleküls in Wasser. Hier ist bewußt zur Erhöhung der Übersicht in der Tabelle eine von den übrigen Ergebnistabellen abweichende Darstellung gewählt.

Die gegenüber den im Experiment bestimmten Werten dem Betrage nach zu kleinen Winkel χ können im Zusammenwirken mit den Torsionswinkeln ϕ , ψ und den Bindungswinkeln ω (z. B. χ_7 zusammen mit $(\phi, \psi)_{6-7}$, $(\phi, \psi)_{7-1}$ und ω_{6-7} , ω_{7-1}) zu einem Wegklappen der gesamten zugehörigen C(6)-Gruppe im Molekül führen (siehe Abbildung 5.10c und b), denn abweichende ϕ -, ψ - und ω -Werte haben direkten bzw. indirekten Einfluß auf die Lage der von den Atomen O(5), C(5) und C(6) gebildeten Ebene E_5 (im Beispiel der Glucose 7 der C(6)₇-Gruppe hat ϕ_{6-7} einen direkten und die restlichen – also ψ_{6-7} , $(\phi, \psi)_{7-1}$, ω_{6-7} und ω_{7-1} – haben einen indirekten Einfluß auf die Orientierung der Ebene E_5). Das Verhalten der Winkel untereinander, d. h. die Kristallstruktur, ist von den MD-Simulationen im Vergleich zu den im Experiment bestimmten Werten besser repräsentiert als die Betragsgrößen, wie es auf Seite 86 ausgeführt ist.

5.3 Bindungswinkel ω zwischen den Glucoseringen

Der Bindungswinkel ω wird von den Atomen C(4)–O(4)–C(1)' gebildet (siehe Abbildung 5.5c und 5.10c). Bei kleinem Bindungswinkel liegen die Glucoseringe eng beieinander, wird der Winkel ω größer, so rücken die Glucoseringe weiter auseinander. Damit gibt der Bindungswinkel eine weitere Information zur Struktur der β -Cyclodextrine in ihrer Einbindung in die Kristallstruktur.

Feuchte	ω_{1-2}	ω_{2-3}	ω_{3-4}	ω_{4-5}	ω_{5-6}	ω_{6-7}	ω_{7-1}
100 %	117.3	116.5	118.5	118.4	118.5	117.5	116.1
78 %	118.1	117.0	117.7	118.3	117.6	117.7	116.5
58 %	117.4	117.5	118.0	117.6	117.8	118.4	115.7
42 %	117.6	116.9	117.6	118.7	117.3	118.2	116.4
15 %	117.2	117.0	118.2	118.5	116.8	118.8	117.5
Mittelwerte	$117.5 \pm .3$	$117.0 \pm .4$	$118.0 \pm .4$	$118.3 \pm .4$	$117.6 \pm .6$	$118.1 \pm .5$	$116.4 \pm .6$

Tab. 5.5: Im Experiment bestimmte Bindungswinkel ω_{i-j} benachbarter Glucosen in Winkelgrad für verschiedene Feuchten (für $i = 1, 2, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$).

In Tabelle 5.5 sind die in Experimenten bestimmten Bindungswinkel ω benachbarter Glucosen in Winkelgrad für die verschiedenen Feuchten von 100 %, 78 %, ... 15 % aufgelistet. Wie bei den Torsionswinkeln φ und ψ fällt auch hier bei den Bindungswinkeln ω eine mit der wechselnden Feuchte geringe Variabilität auf. Bei den experimentell bestimmten Kristallstrukturen liegen die Bindungswinkel zwischen 115.2° und 119.4° .

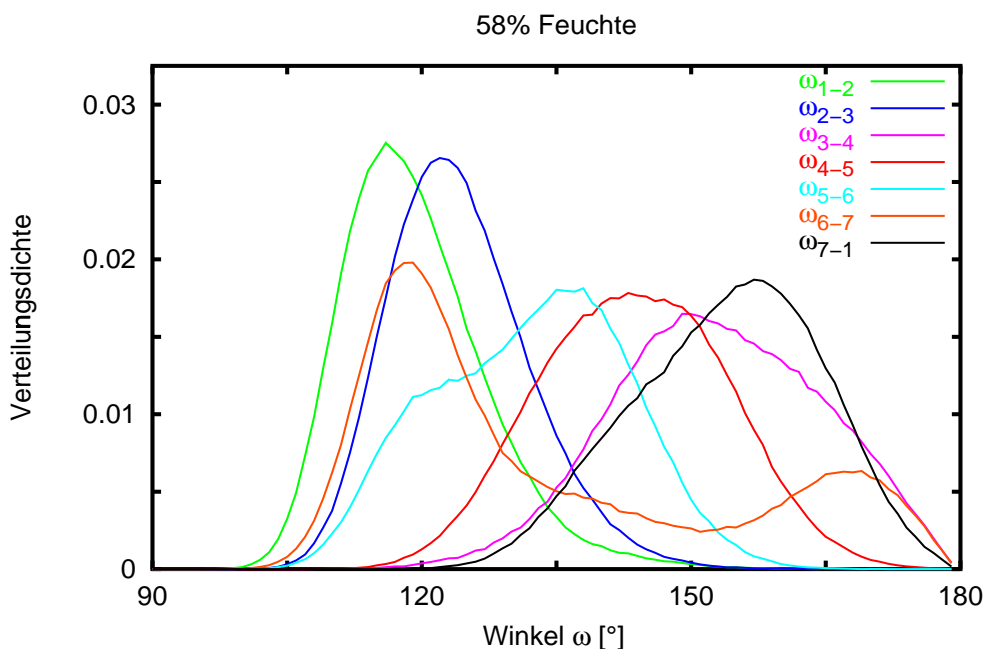


Abb. 5.13: Bindungswinkel ω zwischen den Glucosen 1 bis 7 der MD-Simulation für das große System mit 58 % Feuchte (die Farben grün, dunkelblau, magenta, rot, hellblau, orange und schwarz charakterisieren in dieser Reihenfolge die Bindungswinkel zwischen den einzelnen Glucosen 1, 2, ..., 7 gemäß Abbildung 5.7).

Die Abbildung 5.13 zeigt beispielhaft die Verteilungsdichten der Bindungswinkel ω der MD-Simulation des großen Systems mit 58 % Feuchte. Die übrigen durchgeführten MD-Simulationen mit dem großen System ähneln dieser Abbildung im wesentlichen. Die Verteilungsdichten der Bindungswinkel ω_{1-2} und ω_{6-7} haben ihr absolutes Maximum (116° bzw. 119°) sehr nahe bei den experimentellen Werten; auch ω_{2-3} liegt mit dem absoluten Maximum von 122° noch gut im Bereich der experimentellen Werte. Der Graph des Bindungswinkels ω_{5-6} zeigt eine Schulter bei 120° – also nahe bei den experimentellen Werten, das Hauptmaximum dieses und der Graphen der restlichen Bindungswinkel sind auf Werte von 137° bis 157° verschoben. Damit bilden also die Glucosepaare 5 und 6, 3 und 4, 4 und 5 bzw. 7 und 1 wesentlich offenere Bindungswinkel als im Experiment.

Die Verteilungsdichten der Bindungswinkel der MD-Simulation mit größerer Feuchte zeigen höhere Maxima – und umso höher, je höher die Feuchte –, bei geringerer Feuchte setzt sich die Reduktion der Höhe der Maxima bis zu 42 % Feuchte hin fort.

Bei dem Graphen des Bindungswinkels ω_{5-6} wechselt die Lage des Haupt- und Nebenmaximums bei 42 % Feuchte. Die Verteilungsdichten der Bindungswinkel der MD-Simulation mit 15 % Feuchte weisen wieder etwas höhere Maxima auf und die Lage des Maximums der Verteilungsdichte des Bindungswinkels ω_{7-1} hat sich in Richtung des experimentellen Wertes auf $\omega_{7-1} = 125^\circ$ verschoben. Auch ω_{4-5} und ω_{5-6} sind mit 133° bzw. 132° im Hauptmaximum den im Experiment bestimmten Werten nähergerückt. Die Summe über alle Verteilungsdichten der Bindungswinkel ω der MD-Simulation mit *harmonic constraints* ist vollständig in Richtung der experimentellen Werte verschoben, es gibt aber auch hier noch deutliche Wahrscheinlichkeiten, Bindungswinkel in dem Bereich von 150° bis zu 180° zu finden.

Feuchte	ω_{1-2}	ω_{2-3}	ω_{3-4}	ω_{4-5}	ω_{5-6}	ω_{6-7}	ω_{7-1}
<i>sym.</i>	117	126	154	145	135	139	163
	<i>116</i>	<i>121</i>	<i>154</i>	<i>143</i>	<i>139</i>	<i>124</i>	<i>164</i>
100 %	120	125	157	142	135	134	159
	<i>117</i>	<i>121</i>	<i>158</i>	<i>139</i>	<i>137</i>	<i>121</i>	<i>163</i>
78 %	119	126	153	144	133	138	158
	<i>118</i>	<i>123</i>	<i>148</i>	<i>140</i>	<i>140</i>	<i>126</i>	<i>157</i>
58 %	120	125	153	144	133	134	154
	<i>116</i>	<i>122</i>	<i>149</i>	<i>144</i>	<i>137</i>	<i>119</i>	<i>157</i>
42 %	123	128	150	143	129	139	149
	<i>120</i>	<i>123</i>	<i>141</i>	<i>140</i>	<i>119</i>	<i>122</i>	<i>159</i>
15 %	123	124	150	140	134	144	134
	<i>119</i>	<i>120</i>	<i>158</i>	<i>132</i>	<i>131</i>	<i>143</i>	<i>124</i>
<i>harm.</i>	124	126	147	145	125	141	136
	<i>121</i>	<i>121</i>	<i>140</i>	<i>144</i>	<i>120</i>	<i>138</i>	<i>132</i>
Mittelwerte	122	126	152	143	133	139	150
exper. Mittelw.	117.5	117.0	118.0	118.3	117.6	118.1	116.4
CD in H ₂ O	<i>125</i>	<i>127</i>	<i>128</i>	<i>123</i>	<i>124</i>	<i>126</i>	<i>124</i>

Tab. 5.6: Aus den MD-Simulationen des großen Systems bestimmte Bindungswinkel ω_{i-j} benachbarter Glucosen in Winkelgrad für verschiedene Feuchten (für $i = 1, 2, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$); erste Zeile Mittelwerte in Standardzeichensatz, zweite häufigste Werte in Kursivschrift; unten Mittelwerte über alle Feuchten. Darunter sind zum Vergleich die aus den Experimenten bestimmten Mittelwerte in standard und in der letzten Zeile die Bindungswinkel der MD-Simulation eines Cyclodextrinmoleküls in Wasser in kursiv eingetragen.

In Tabelle 5.6 sind die durch die Experimente bestimmten Bindungswinkel ω benachbarter Glucosen

in Winkelgrad für die verschiedenen Feuchten von 100 %, 78 %, ... 15 % aufgelistet. Auffällig ist eine starke Abweichung zu offeneren Bindungswinkeln im Vergleich zu den im Experiment bestimmten Werten, was im Zusammenhang mit der Bemerkung bei der Diskussion des Torsionswinkels φ in Abschnitt 5.2.1 – zwischen den Beziehungen (5.3) und (5.4) – gesehen werden muß. Die Varianzen zu den berechneten Mittelwerten für die verschiedenen MD-Simulationen schwanken zwischen 5.5° (ω_{1-2} bei symmetrischen Anfangsbedingungen) und 20° (ω_{6-7} bei 58 % Feuchte).

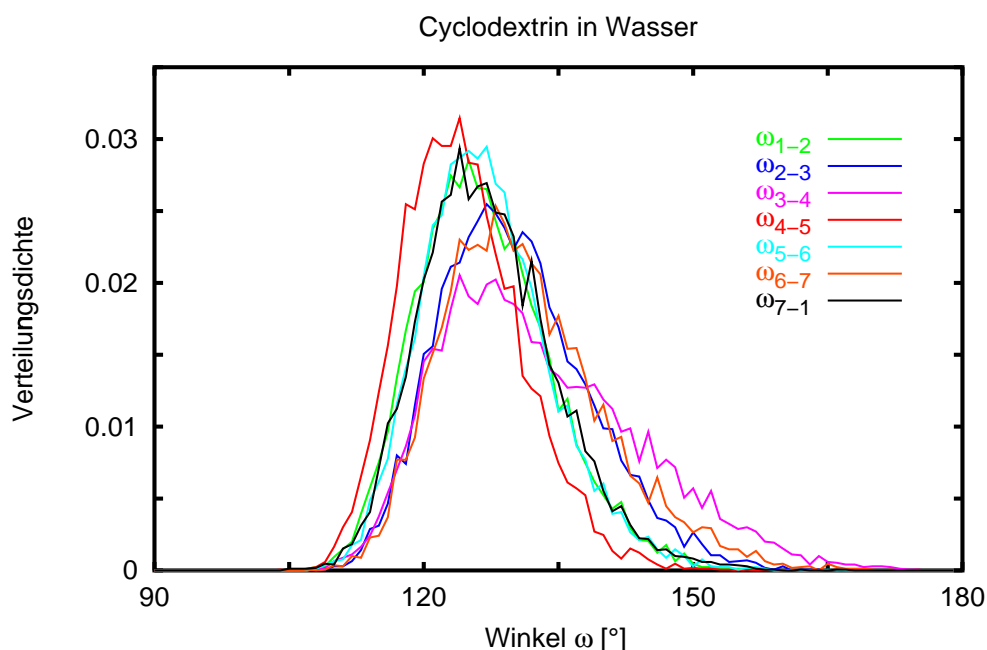


Abb. 5.14: Bindungswinkel ω zwischen den Glucosen 1 bis 7 der MD-Simulation für ein β -Cyclodextrinmolekül in Wasser (die Farben sind wie in Abbildung 5.7 gewählt).

Die Abbildung 5.14 zeigt im Vergleich mit der Abbildung 5.13 und den Tabellen 5.5 und 5.6 den Einfluß der Kristallstruktur auf die Ausprägung der Verteilungsdichten der Bindungswinkel ω . Die in Abbildung 5.14 dargestellten Verteilungsdichten des Bindungswinkels ω für die MD-Vergleichssimulation mit einem β -Cyclodextrinmolekül in Wasser haben ihre Maxima zwischen 123° für ω_{4-5} und 128° für ω_{2-3} . Der relativ enge Bereich entspricht dem gemessenen Verhalten. Die Größenrelation der Bindungswinkel untereinander sind wieder wesentlich von der Kristallstruktur beeinflusst, wie schon in den beiden Abschnitten des Unterkapitels 5.2 festgestellt wurde.

Über alle MD-Simulationen sowohl des großen als auch des kleinen Systems (siehe Anhang C) variiert das Maximum für ω_{1-2} zwischen 116° und 121° (im großen System 118° bis 121°), für ω_{2-3} zwischen 116° und 137° (im großen System 121° bis 124°), für ω_{5-6} zwischen 119° und 141° (im großen System 120° bis 141°) und für ω_{6-7} zwischen 120° und 144° (im kleinen System 123° bis 130°). Diese stimmen mit den im Experiment bestimmten Werten (siehe Tabelle 5.5) recht ordentlich (ω_{1-2} sogar hervorragend) überein, während die Mittelwerte der Winkel ω_{3-4} und ω_{7-1} bei den großen Systemen und ω_{4-5} bei den kleinen von den experimentellen Werten um bis zu 30° abweichen. Die Varianzen zu den berechneten Mittelwerten für die verschiedenen MD-Simulationen schwanken zwischen 5° (ω_{1-2} bei 100 % Feuchte) und 15° (ω_{6-7} bei 100 % Feuchte).

5.4 O(4)' – O(4) Abstände

Die Abstände der Sauerstoffatome O(4) benachbarter Glucosen sind ein gutes Maß für die spezifische Wechselwirkung im Kristall und damit strukturellen Veränderung der β -Cyclodextrine (zur Lage vgl. Abbildung 5.10c). Dagegen sollten sich, wie schon in der Einführung zu diesem Kapitel erwähnt, bei einer genügend langen MD-Simulation eines β -Cyclodextrinmoleküls in Wasser im statistischen Mittel die O(4)' – O(4) Abstände nicht unterscheiden.

Feuchte	d_{1-2}	d_{2-3}	d_{3-4}	d_{4-5}	d_{5-6}	d_{6-7}	d_{7-1}
100 %	4.388	4.472	4.339	4.238	4.438	4.431	4.289
78 %	4.387	4.479	4.325	4.245	4.452	4.433	4.290
58 %	4.383	4.485	4.318	4.230	4.465	4.426	4.278
42 %	4.386	4.481	4.310	4.223	4.468	4.414	4.275
15 %	4.375	4.492	4.306	4.203	4.480	4.392	4.290
Mittel- werte	4.384	4.482	4.32	4.23	4.46	4.42	4.285
	$\pm .005$	$\pm .007$	$\pm .01$	$\pm .02$	$\pm .01$	$\pm .02$	$\pm .007$

Tab. 5.7: Aus den Koordinaten der Sauerstoffatome O(4) benachbarter Glucosen in der Kristallstrukturanalyse berechnete Abstände d_{i-j} in Å für verschiedene Feuchten (für $i = 1, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$).

In Tabelle 5.7 sind die aus den in der Kristallstrukturanalyse ermittelten Koordinaten der O(4)-Atome benachbarter Glucosen berechneten Distanzen in Å für die verschiedenen Feuchten von 100 %, 78 %, ... 15 % eingetragen. Es fällt auf, daß d_{4-5} für alle Feuchten ein absolutes Minimum darstellt, während es zwei lokale Maxima bei d_{2-3} und d_{5-6} gibt mit $d_{2-3} > d_{5-6}$ für alle Feuchten, und außerdem die Relation

$$d_{1-2} < d_{2-3} > d_{3-4} > d_{4-5} < d_{5-6} > d_{6-7} > d_{7-1} \quad (5.5)$$

ebenfalls für alle Feuchten gilt. Während für d_{3-4} , d_{4-5} und d_{6-7} gilt, daß die Distanz mit abnehmender Feuchte monoton abnimmt, so gilt für d_{5-6} das Gegenteil, die Distanz nimmt mit abnehmender Feuchte zu; für die übrigen drei Abstände d_{1-2} , d_{2-3} und d_{7-1} gibt es keine einheitliche Abhängigkeit von der Feuchte. Die Unterschiede in den Abständen gleicher Glucosepaare bei verschiedenen Feuchten sind gering im Vergleich zu denen von verschiedenen Glucosepaaren bei gleicher Feuchte.

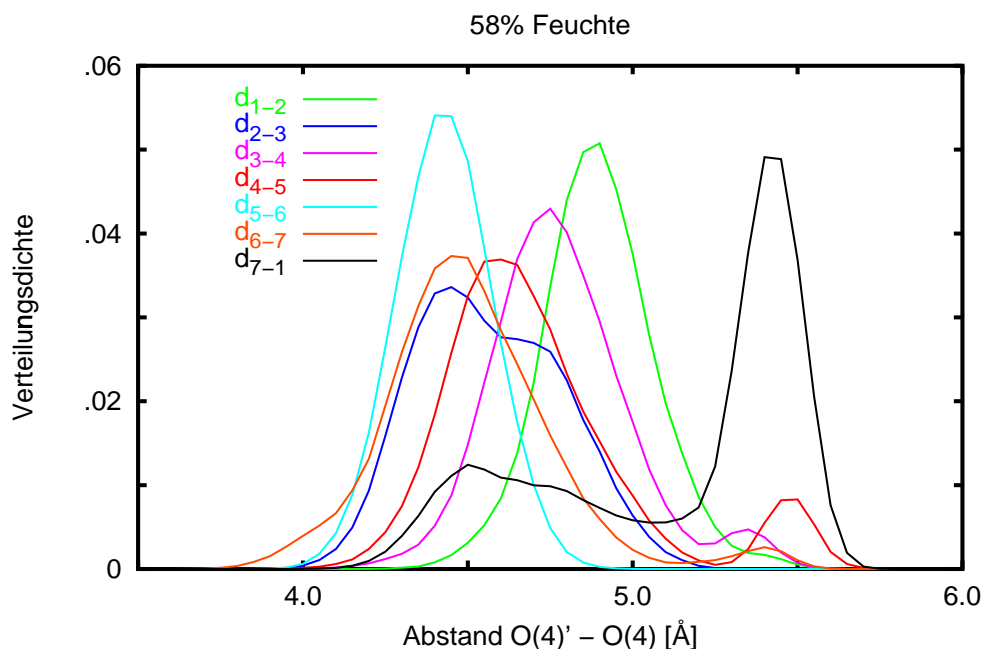


Abb. 5.15: O(4)'–O(4) Abstände zwischen den Glucosen 1 bis 7 der MD-Simulation für das große System mit 58 % Feuchte (die Farben sind wie in Abbildung 5.7 gewählt).

In Abbildung 5.15 sind die Verteilungsdichten der O(4)'–O(4) Abstände der MD-Simulation des großen Systems mit 58 % Feuchte dargestellt. Bei dieser MD-Simulation sind Abstände zwischen 3.8 Å und 5.7 Å aufgetreten. Die Maxima der Verteilungsdichten liegen zwischen 4.4 Å und 5.4 Å. Die Graphen der Abstände d_{2-3} , d_{3-4} und d_{7-1} zeigen zwei lokale Maxima; die anderen Abstände haben ein Maximum in ihrer Verteilung ausgebildet. Die Verteilungsdichten der Abstände der Sauerstoffatome O(4) benachbarter Glucosen der MD-Simulation mit größerer Feuchte ergeben ähnliche Graphen.

Die MD-Simulation des großen Systems mit 58 % Feuchte (Abbildung 5.15) zeigt nur für die Abstände d_{7-1} und d_{4-5} kleine Nebenmaxima. Der Graph für die Verteilungsdichte des Abstandes d_{2-3} zeigt rechts eine Ausbuchtung, die schon auf das entstehende Nebenmaximum für den Fall mit 42 % Feuchte hinweist. Die Hauptmaxima sind bei 42 % Feuchte deutlich niedriger als bei den Computersimulationen mit höherer Feuchte, und sie sind näher zueinandergerückt. Die Nebenmaxima bei größeren Abständen sind dagegen deutlicher ausgeprägt.

Die Verteilungsdichten der Abstände der Sauerstoffatome O(4) der MD-Simulation mit 15 % Feuchte sind in Abbildung 5.16 dargestellt. Die Unterschiede für die verschiedenen Glucosepaare sind vollständig verschwunden. Es existieren für alle sieben Verteilungsdichten dieselben Haupt- und Nebenmaxima (4.7 Å bzw. 5.45 Å). Allerdings ist die Ausdehnung der Verteilung sehr breit. Daraus folgt, daß der Einfluß der Kristallumgebung auf die Struktur der β -Cyclodextrine für diesen Strukturparameter nicht mehr gegeben ist.

Es fällt auf, daß die Lage der Hauptmaxima in den Verteilungsfunktionen der O(4)'–O(4) Abstände aus den MD-Simulationen von 100 % über 78 % zu 58 % Feuchte im wesentlichen gleichbleibt, wie dies auch bei den im Experiment gemessenen Daten der Fall ist - eine leichte Ausnahme bildet der Abstand d_{2-3} . Bei der Betrachtung der Verteilungsdichtefunktionen der O(4)'–O(4) Abstände aus der MD-Simulation für 42 % Feuchte ist dies nicht mehr so deutlich. Interessant ist ferner die monotone Zunahme des Abstands d_{5-6} mit der Feuchte in Übereinstimmung mit dem im Experiment gefundenen Trend.

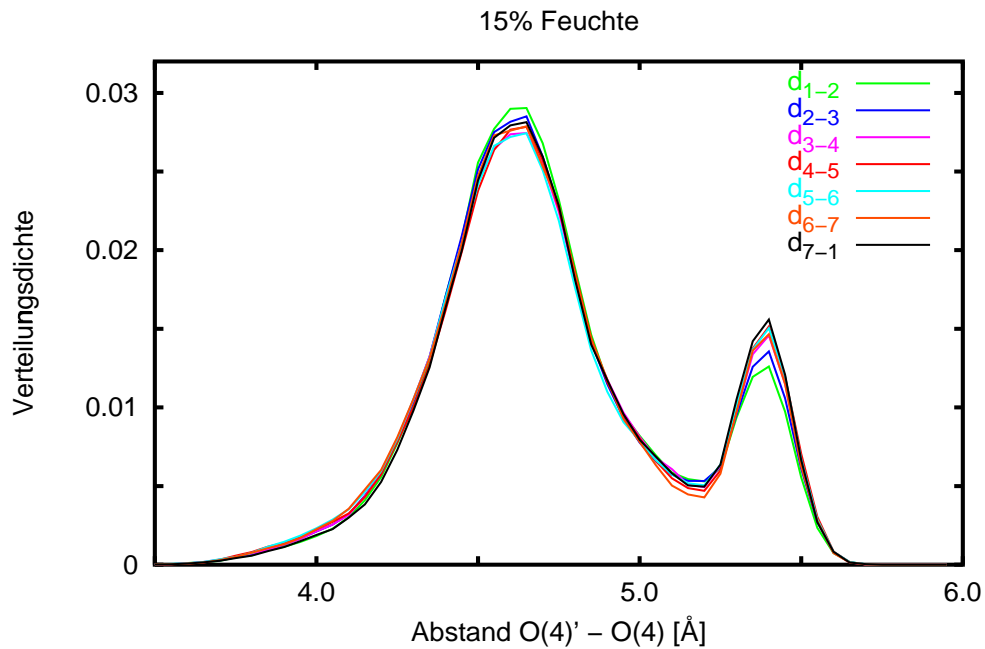


Abb. 5.16: O(4)'-O(4) Abstände zwischen den Glucosen 1 bis 7 der MD-Simulation für das große System mit 15 % Feuchte (die Farben sind wie in Abbildung 5.7 gewählt).

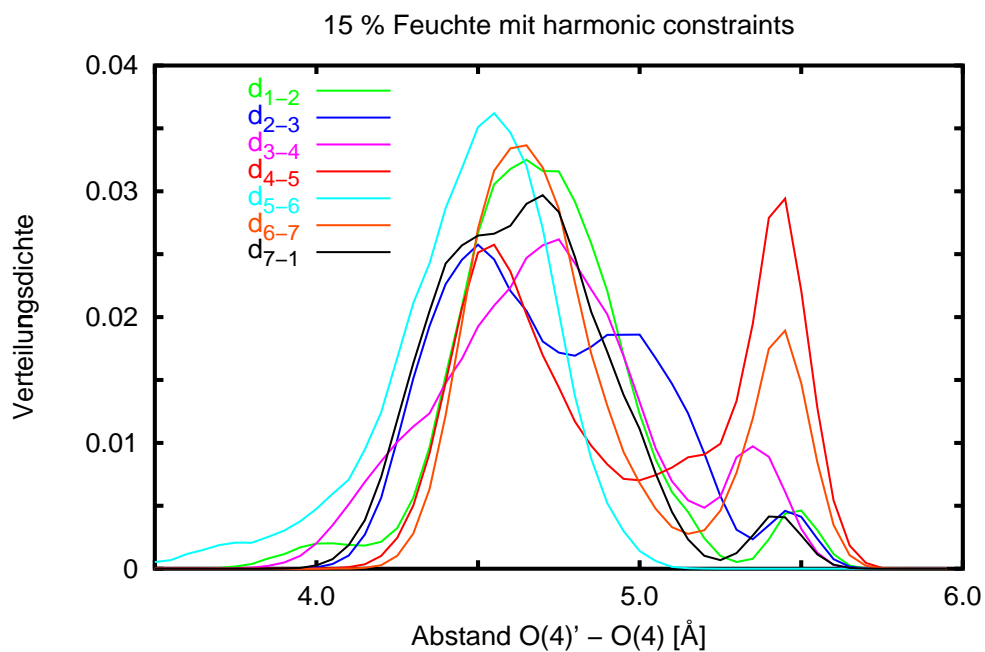


Abb. 5.17: O(4)'-O(4) Abstände zwischen den Glucosen 1 bis 7 der MD-Simulation für das große System mit *harmonic constraints* (die Farben sind wie in Abbildung 5.7 gewählt).

In Abbildung 5.17 sind die Verteilungsdichten der MD-Simulation mit *harmonic constraints* dargestellt; der Gesamteindruck weist Ähnlichkeit mit der Simulation bei 42 % Feuchte auf, wobei der Verlauf von d_{7-1} eine wesentliche Ausnahme darstellt. Die Maxima fallen weniger markant aus als in den anderen Simulationen und sind enger zusammengerückt, ihre relative Lage zueinander ist ähnlich, für d_{4-5} ist das Nebenmaximum allerdings zum Hauptmaximum geworden - beide unterscheiden sich jedoch nur unwesentlich voneinander. Mit Ausnahme dieses zweiten Maximums bei $d = 5.5 \text{ \AA}$ liegen alle Maxima dicht bei den experimentellen Werten (auch das Nebenmaximum von d_{4-5}). Augenfällig sind allerdings zahlreiche Anzeichen zu Aufteilungen im Hauptmaximum - so bei d_{1-2} und d_{7-1} ; bei d_{2-3} zeigt das Hauptmaximum schon ein deutlich abgespaltenes Nebenmaximum bei $d = 5.0 \text{ \AA}$.

In Tabelle 5.8 sind die aus den in den MD-Simulationen mit dem großen System gewonnenen Koordinaten der O(4)-Atome benachbarter Glucosen berechneten Distanzen in \AA für die verschiedenen Feuchten von 100 %, 78 %, ... 15 % eingetragen. Die Varianzen zu den berechneten Mittelwerten für die verschiedenen MD-Simulationen schwanken zwischen 2.9 \AA (d_{5-6} bei 58 % Feuchte) und 8.2 \AA (d_{4-5} bei *harmonic constraints*).

Feuchte	d_{1-2}	d_{2-3}	d_{3-4}	d_{4-5}	d_{5-6}	d_{6-7}	d_{7-1}
<i>sym.</i>	4.97	4.61	4.82	4.65	4.40	4.48	5.25
	<i>5.00</i>	<i>4.75</i>	<i>4.80</i>	<i>4.70</i>	<i>4.40</i>	<i>4.50</i>	<i>5.35</i>
100 %	4.94	4.57	4.80	4.66	4.40	4.47	5.21
	<i>5.00</i>	<i>4.55</i>	<i>4.80</i>	<i>4.65</i>	<i>4.40</i>	<i>4.45</i>	<i>5.40</i>
78 %	4.89	4.58	4.81	4.67	4.42	4.39	5.15
	<i>4.90</i>	<i>4.40</i>	<i>4.75</i>	<i>4.65</i>	<i>4.40</i>	<i>4.30</i>	<i>5.40</i>
58 %	4.90	4.57	4.78	4.71	4.43	4.51	5.13
	<i>4.90</i>	<i>4.45</i>	<i>4.75</i>	<i>4.60</i>	<i>4.40</i>	<i>4.45</i>	<i>5.40</i>
42 %	4.86	4.69	4.78	4.83	4.49	4.70	4.97
	<i>4.75</i>	<i>4.50</i>	<i>4.75</i>	<i>4.65</i>	<i>4.50</i>	<i>4.55</i>	<i>5.40</i>
15 %	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73
	<i>4.65</i>	<i>4.65</i>	<i>4.65</i>	<i>4.65</i>	<i>4.65</i>	<i>4.65</i>	<i>4.65</i>
<i>harm.</i>	4.71	4.73	4.73	4.94	4.47	4.84	4.65
	<i>4.65</i>	<i>4.50</i>	<i>4.75</i>	<i>4.55*</i>	<i>4.55</i>	<i>4.65</i>	<i>4.80</i>
Mittelwerte	4.87	4.63	4.78	4.74	4.47	4.57	5.03
exper. Mittelw.	4.38	4.48	4.32	4.23	4.46	4.42	4.28
CD in H ₂ O	<i>4.5</i>	<i>4.5</i>	<i>4.5</i>	<i>4.6</i>	<i>4.5</i>	<i>4.4</i>	<i>4.5</i>

Tab. 5.8: Aus den MD-Simulationen des großen Systems bestimmte Abstände der Sauerstoffatome O(4) benachbarter Glucosen d_{i-j} in \AA für verschiedene Feuchten (für $i = 1, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$); erste Zeile Mittelwerte in Standardschrift, zweite Zeile häufigste Werte in kursiv; unten Mittelwerte über alle Feuchten in Standardschrift (zur Symbolik * siehe Tabelle 5.2). Darunter sind zum Vergleich die aus den Experimenten bestimmten Mittelwerte in Standardschrift eingetragen und in der letzten Zeile die Bindungswinkel der MD-Simulation eines Cyclodextrinmoleküls in Wasser in kursiv.

Die Abbildung 5.18 zeigt im Vergleich mit der Abbildung 5.15 und 5.17 und den Tabellen 5.7 und 5.8 den Einfluß der Kristallstruktur auf die Ausprägung der Verteilungsdichten der O(4)–O(4) Abstände, wobei die in Abbildung 5.14 dargestellten Verteilungsdichten der Abstände für die MD-Vergleichssimulation mit einem β -Cyclodextrinmolekül in Wasser ihre Maxima gebündelt zwischen 4.4 \AA für d_{6-7} und

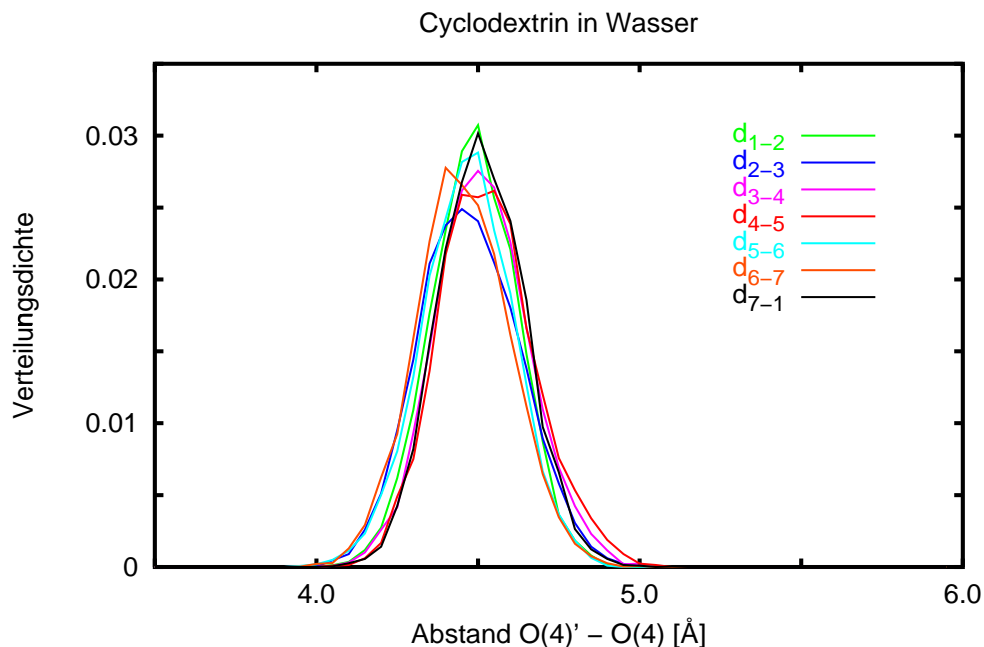


Abb. 5.18: O(4)'–O(4) Abstände zwischen den Glucosen 1 bis 7 der MD-Simulation für ein β -Cyclodextrinmolekül in Wasser (die Farben sind wie in Abbildung 5.7 gewählt).

4.6 Å für d_{4-5} haben. Die Größenrelation der O(4)'–O(4) Abstände untereinander sind wieder wesentlich von der Kristallstruktur beeinflusst, wie schon in den vorausgehenden Abschnitten festgestellt wurde. Auch für das kleine System (siehe Anhang C) fällt die monotone Zunahme der Distanz d_{5-6} - für die Lage des Hauptmaximums - mit abnehmender Feuchte auf. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem im Experiment gefundenen Trend.

5.5 Mittlere Molekülstrukturen

In den Abbildungen 5.19 und 5.20 sind die mittleren Strukturen der Cyclodextrinmoleküle aus den MD-Simulationen für die verschiedenen Feuchten des großen Systems in Aufsicht und exemplarisch für die Simulation mit symmetrischen Anfangsbedingungen auch in Seitenansicht dargestellt. Da die rms-Fluktuationen $rmsf_{Zeit}$ bei allen Atomen bis auf O(6) um 0.2 Å liegen, ergibt eine zeitliche Mittelung über die Koordinaten der Atome eine sinnvolle Struktur zum Vergleich der verschiedenen Konformationen der einzelnen β -Cyclodextrinmoleküle in den MD-Simulationen der Kristalle. Bei der Betrachtung der Lage der Sauerstoffatome O(6) ist immer auch der Wert von $rmsf_{Zeit} \approx 0.5$ Å zu beachten, da über diese Fluktuationen für die Abbildungen 5.19 und 5.20 gemittelt wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit habe ich in den Abbildungen die Wasserstoffatome fortgelassen und nur die Schweratome – Sauerstoff in rot (schwarz umrandet) und Kohlenstoff in schwarz – gezeigt. Die Positionen der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome der Kristallstrukturanalyse sind durch Kreisscheiben wiedergegeben, und die gemittelten Simulationsergebnisse sind durch ihre Bindungen von und zu den Sauerstoff- und Kohlenstoffatomen als rote bzw. schwarze Streckenzüge repräsentiert, d. h. die zugehörigen Atome liegen in den Knickstellen dieser Streckenzüge oder an den freien Streckenenden. In grün sind die Zahlen für die Glucosen 1, 2, ... 7 in der Aufsicht angegeben. Die Seitenansicht ergibt sich durch eine 90°-Drehung des Moleküls, wobei die obere Hälfte des Cyclodextrinringes in den Hintergrund wandert. Danach befinden sich die Glucosen 7 und 1 in der Seitenansicht vorn und die Glucose 4 hinten. Starke Streuung der Bindungsstri-

che charakterisieren große rms-Fluktuationen und große Abstände zu den Kreisscheiben hohe mittlere rms-Abweichungen.

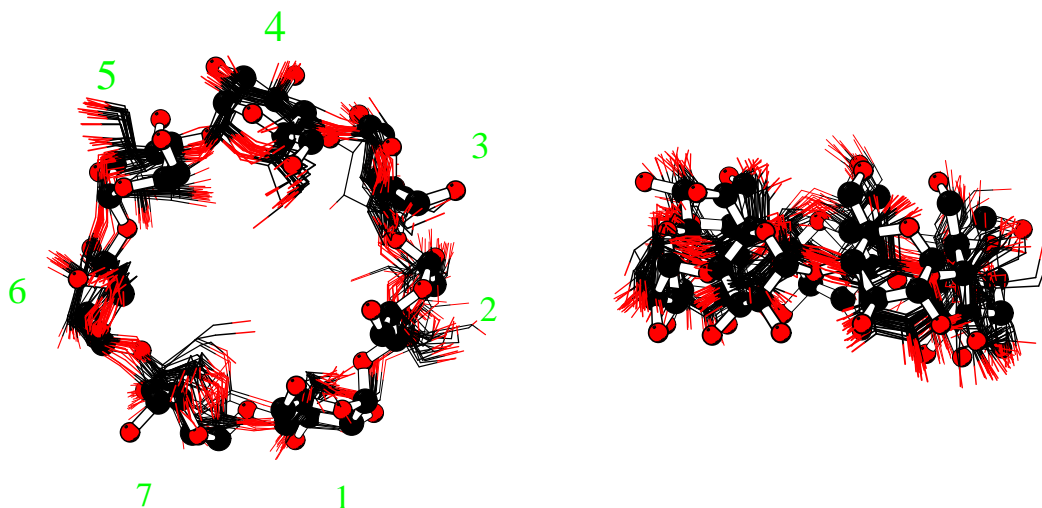


Abb. 5.19: Darstellung der über die Zeit gemittelten Struktur der Cyclodextrinmoleküle aus der MD-Simulation für das große System mit symmetrischen Anfangsbedingungen in Aufsicht (linkes Bild) und Seitenansicht (rechtes Bild). Es sind nur die Schweratome dargestellt. Die Kreisscheiben geben die Position der Sauerstoffatome (rot, schwarz umrandet) und der Kohlenstoffatome (schwarz) der Kristallstrukturanalyse wieder. Die Striche symbolisieren die Bindungen aus den gemittelten Simulationsdaten, die von den Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffatomen kommen (Farben wie oben); die zugehörigen Atome stehen dabei in den Knicken bzw. an den freien Enden der Bindungsstriche. Die Glucosen 1, 2, ... 7 sind durch die zugehörigen Zahlen in grün in der Aufsicht angegeben.

Im einzelnen zeigt die Abbildung 5.20 (großes System mit symmetrischen Anfangsbedingungen) relativ starke Lageabweichungen bei der MD-Simulation für das Sauerstoffatom O(5) in Glucose 4 von der Position des O(5)-Atoms der Kristallstrukturanalyse. Für die MD-Simulation des großen Systems (Abbildung 5.19) mit 100 % Feuchte ist die starke Abweichung bei dieser Position einer starken Auffächerung gewichen mit teilweiser Annäherung an die Position der Kristallstrukturanalyse. Dieser Trend ist beim großen System mit 78 % Feuchte nicht mehr erhalten, sie ähnelt in dieser Position mehr der Abbildung 5.19; gleiches gilt für die Simulation des großen Systems mit 58 % Feuchte. Stärkere Streuung mit teilweiser Lageannäherung an die Position der Kristallstrukturanalyse liegt wieder bei dem kristallinen System mit 42 % Feuchte vor und setzt sich über weniger Streuung und besserer Annäherung beim großen System mit 15 % Feuchte fort. Für die MD-Simulation des großen Systems mit *harmonic constraints* liegt in dieser Position wieder eine Aufspaltung vor mit stärkerer Abweichung von der Kristallstrukturanalyse.

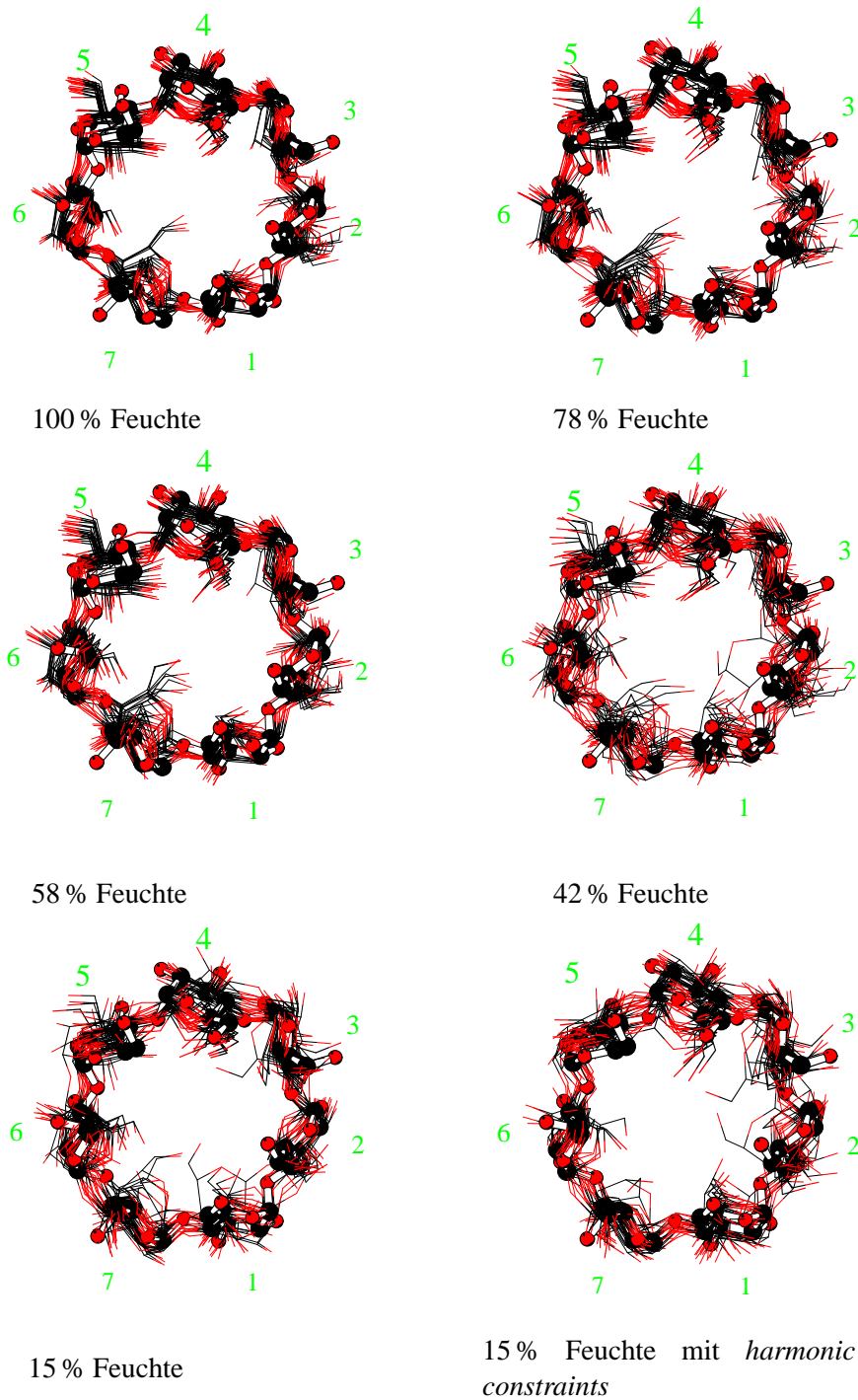


Abb. 5.20: Darstellung der über die Zeit gemittelten Struktur des Cyclodextrinmoleküls in Aufsicht aus der MD-Simulation (näheres zur Darstellung s. Abbildung 5.19).

Sehen wir uns nun noch einige Einzelfälle an. Wie schon am Ende von 5.3 festgestellt, stimmt der Wert des Bindungswinkels ω_{1-2} aus den MD-Simulationen durchgehend gut mit dem im Experiment gemessenen Wert überein. So zeigen die Moleküldarstellungen in den Abbildungen 5.19 und 5.20 bei Glucose 1 und in der Bindung zu Glucose 7 hin gute Übereinstimmung zwischen Simulationsergebnissen und der Kristallstrukturanalyse, während bei Glucose 2 und Glucose 7 die Abweichungen größer sind. Glucose 7 erscheint durchgehend stark aufgefächert. Dies war wegen des Verhaltens der Torsionswinkel ϕ_{7-1} und ψ_{7-1} zu erwarten. Deren teilweise große Streuungen ohne ausgeprägte Maxima (siehe Abschnitt 5.2.1) vornehmlich bei großer Feuchte verursachen diese starken Auffächerungen. Auch die starke Variation des Bindungswinkels ω_{7-1} bei unterschiedlicher Feuchte ist an der relativ schlechten Übereinstimmung bei Glucose 7 zwischen Kristallstrukturanalyse und Simulationsergebnissen beteiligt, sowie der gegenüber den im Experiment bestimmten Werten weit nach rechts verschobene Simulationsergebnisse von χ_7 , der zu einem Wegklappen der C(6)₇-Gruppe führen kann (siehe Bemerkung am Ende von Abschnitt 5.2.2).

Der Effekt des Wegklappens der Gruppe bei C(6) ist bei Glucose 5 sehr ausgeprägt, was für den Bindungswinkel χ_5 eine Abweichung von durchgehend etwa 25° zwischen den Simulationsmaxima und den im Experiment gemessenen Werten zum Ausdruck bringt. Dies gilt ebenso für Glucose 2, wo die Abweichungen durchgehend zwischen 25° und 30° liegen. Die Bindungswinkel für Glucose 5 zu Glucose 6 sind zwischen Simulationsergebnissen und Kristallstrukturanalyse ziemlich ähnlich. Das gilt insbesondere für die Daten mit der Feuchte von 15 %. Dies paßt gut zu dem in Kapitel 5.4 bei den Distanzen d_{5-6} gefundenen völlig gleichem Trend von feucht zu trocken bei Simulationsergebnissen und Meßdaten.

Die Strukturen von Glucose 3 stimmen jeweils zwischen Kristallstrukturanalyse und Simulationsergebnissen bei den feuchteren Systemen besser als bei den trockeneren überein. Von hier schließt sich der Bogen zum am Beginn des Abschnitts besprochenen Verhalten des Ringschlusses O(5) in Glucose 4, denn der Bindungswinkel ω_{3-4} zeichnet sich durch schlechte Übereinstimmung von Simulations- und Meßergebnissen aus und auch der Torsionswinkel ϕ_{4-5} aus den MD-Simulationen hatte in der Regel - bis auf den Fall mit 15 % Feuchte - gegenüber den im Experiment bestimmten Werten zu große Werte. Die gute Übereinstimmung der Konformationen der Glucose 3 zwischen Kristallstrukturanalyse und Simulationsergebnissen hat somit Rückwirkungen, die zu den oben festgestellten stärkeren Abweichungen bei Glucose 4 führen können.

Die insgesamt jedoch noch guten Übereinstimmungen der Gesamtkonfiguration dürfte den geringeren Abweichungen zwischen im Experiment gemessenen Werten und MD-Simulationsergebnissen bei den Distanzen und den Bindungswinkeln im Wesentlichen zuzuschreiben sein. Die auftretenden Diskrepanzen zwischen Kristallstrukturanalyse und Simulationsergebnissen entstehen sicher dadurch, daß teilweise die Meßergebnisse für die Torsionswinkel ϕ und ψ durch die MD-Simulationen weniger gut repräsentiert sind.

5.6 Wasserstoffbrückenbindungen

In der Veröffentlichung von Steiner & Koellner 1994 sind Wasserstoffbrückenbindungen über ein Abstandskriterium zweier Sauerstoffatome (Abstand kleiner als 3.2 Å) in der Kristallstruktur aufgezeigt worden. In diesem Unterkapitel stelle ich die Wasserstoffbrücken mit ihren mittleren Lebensdauern und Wahrscheinlichkeiten bei den MD-Simulationen für die verschiedenen Feuchten vor. Die Kriterien für die Existenz einer Wasserstoffbrücke, die ich verwende, sind einer Arbeit von Koehler et al. 1987a entnommen. Sie bestehen aus den Grenzbedingungen, daß zum einen der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom und dem Akzeptor-Sauerstoffatom geringer als 2.5 Å und zum anderen der Winkel zwischen den Sauerstoffatomen am Wasserstoffatom größer als 135° sein muß. Dabei unterscheide ich zwischen intramolekularen Wasserstoffbrücken, d. h. Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines β -Cyclodextrinmoleküls, und intermolekularen Wasserstoffbrücken. Diese bilden Bindungen zwischen

verschiedenen β -Cyclodextrinmolekülen, mit Wassermolekülen oder zwischen Wassermolekülen. In der zweiten Gruppe dieser Wasserstoffbrückentypen suche ich nach größeren Wasserstoffbrückennetzwerken, die die Kristallstruktur stabilisieren können.

5.6.1 Intramolekulare Wasserstoffbrücken

Die Untersuchung von Steiner & Koellner 1994 zur Kristallstruktur der β -Cyclodextrine bei verschiedenen Feuchten ergab als intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungspartner die Sauerstoffatome O(2) und O(3) benachbarter Glucosemoleküle.

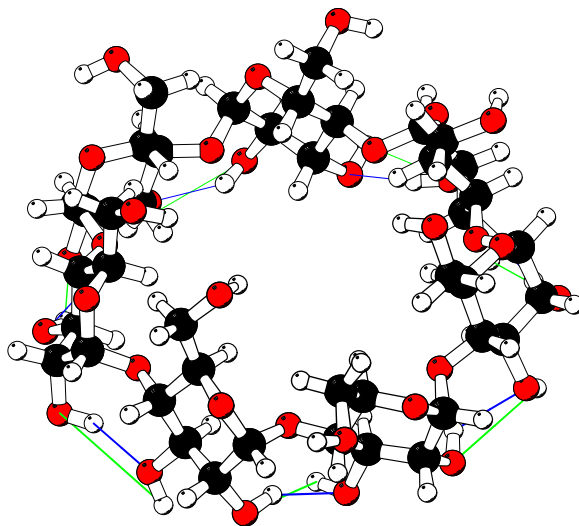


Abb. 5.21: Intramolekulare Wasserstoffbrücken; blau: $O(2)_i - HO(2)_i \cdots O(3)_j$, grün: $O(2)_i \cdots HO(3)_j - O(3)_j$ für $i = 1, 2, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$.

In der Abbildung 5.21 sind die intramolekularen Wasserstoffbrücken dargestellt, dabei sind die beiden Möglichkeiten $O(2)_i - HO(2)_i \cdots O(3)_j$ und $O(2)_i \cdots HO(3)_j - O(3)_j$ durch blaue und grüne Linien markiert. Die Wasserstoffatome haben in der Abbildung nicht überall die optimale Position, die für eine Wasserstoffbrücke nötig ist, da die beiden Wasserstoffatome HO(2) und HO(3) sich dabei gegenseitig im Wege sind.

In der Tabelle 5.9 sind die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen O(2)_{*i*} und O(3)_{*j*} der Nachbarglucose *i* und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$, angegeben. Sie variieren für die verschiedenen Feuchten gleicher Glucosepaare nur geringfügig im Vergleich zu den Unterschieden in den Abständen bei verschiedenen Glucosepaaren gleicher Feuchte. Die Spannbreite in den über die verschiedenen Feuchten gemittelten Abständen liegt dabei für die Mittelwerte zwischen $d_{4-5} = 2.76 \text{ \AA}$ und $d_{1-2} = 2.96 \text{ \AA}$. Die mittleren Abstände aus den MD-Simulationen liegen in der Regel oberhalb der Abstände aus der experimentellen Strukturanalyse. Da bei den MD-Simulationen die Sauerstoffatome O(2) und O(3), wie in Kapitel 5.1 ausgeführt, eine größere Beweglichkeit aufweisen, driften sie während der Simulation weiter auseinander. Dies erhöht den Mittelwert für die Abstände.

Feuchte	d_{1-2}	d_{2-3}	d_{3-4}	d_{4-5}	d_{5-6}	d_{6-7}	d_{7-1}
100 %	2.942	2.842	2.857	2.769	2.782	2.890	2.865
	<i>4.437</i>	<i>3.011</i>	<i>3.226</i>	<i>4.357</i>	<i>3.374</i>	<i>3.040</i>	<i>3.140</i>
78 %	2.941	2.838	2.864	2.754	2.792	2.891	2.882
	<i>4.410</i>	<i>3.070</i>	<i>3.266</i>	<i>4.354</i>	<i>3.405</i>	<i>3.025</i>	<i>3.065</i>
58 %	2.950	2.841	2.861	2.756	2.789	2.883	2.872
	<i>4.380</i>	<i>3.029</i>	<i>3.258</i>	<i>4.221</i>	<i>3.433</i>	<i>3.180</i>	<i>3.152</i>
42 %	2.971	2.838	2.854	2.755	2.801	2.876	2.866
	<i>4.289</i>	<i>3.065</i>	<i>3.350</i>	<i>3.642</i>	<i>3.264</i>	<i>3.115</i>	<i>3.069</i>
15 %	2.985	2.82	2.82	2.76	2.79	2.867	2.867
	<i>3.871</i>	<i>3.221</i>	<i>2.998</i>	<i>3.161</i>	<i>3.391</i>	<i>3.145</i>	<i>2.739</i>
Mittel- werte	2.958	2.836	2.851	2.759	2.791	2.881	2.870
	$\pm .02$	$\pm .009$	$\pm .02$	$\pm .006$	$\pm .007$	$\pm .01$	$\pm .007$
CD in H ₂ O	<i>3.056</i>	<i>3.160</i>	<i>3.204</i>	<i>3.021</i>	<i>3.005</i>	<i>2.940</i>	<i>3.087</i>

Tab. 5.9: Im Experiment gemessene Abstände d_{i-j} in Å zwischen den Sauerstoffatomen $O(2)_i$ und $O(3)_j$ der Wasserstoffbrücken bei verschiedenen Feuchten (für $i = 1, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$) in Standardschrift, darunter jeweils in kursiv die entsprechenden aus den MD-Simulationen bestimmten Werte, und die Mittelwerte über alle Feuchten in Standardschrift. In der untersten Zeile stehen in kursiv die Abstände, die mit der Simulation eines β -Cyclodextrinmoleküls in Wasser ermittelt wurden.

Feuchte	Gluc.- paare	Abst. $d_H[\text{Å}]$	Winkel [°]	Abst. $d_O[\text{Å}]$	Lebens- dauer [ps]	Wahrscheinlichkeit [%]		
						O-H...O	O...H-O	gesamt
<i>sym.</i>	1 - 2	-	-	-	-	0.00	0.00	0.00
	2 - 3	2.015	151.6	2.574	1.83	44.63	3.33	47.95
	3 - 4	2.145	153.2	2.682	0.73	38.02	4.73	42.75
	4 - 5	2.216	162.3	2.760	0.36	0.18	0.02	0.20
	5 - 6	1.948	154.7	2.531	1.50	5.28	7.62	12.90
	6 - 7	2.035	155.5	2.601	2.16	26.95	39.91	66.86
	7 - 1	1.972	154.8	2.550	9.44	34.07	36.26	70.33
100 %	1 - 2	2.360	160.8	2.874	0.20	0.04	0.04	0.08
	2 - 3	2.021	151.6	2.579	2.65	57.97	6.22	64.19
	3 - 4	2.102	154.2	2.650	0.86	39.60	10.51	50.11
	4 - 5	1.977	162.4	2.572	4.69	10.40	0.02	10.41
	5 - 6	1.916	151.0	2.496	3.26	5.85	7.57	13.42
	6 - 7	1.950	154.7	2.533	4.32	24.06	32.93	56.99
	7 - 1	2.014	155.0	2.583	2.46	31.91	30.92	62.83
78 %	1 - 2	2.355	152.4	2.850	0.20	0.65	0.01	0.67
	2 - 3	2.007	153.1	2.542	2.41	61.76	1.61	63.37
	3 - 4	2.119	154.0	2.663	0.86	37.53	8.29	45.82
	4 - 5	2.042	155.2	2.606	1.23	0.01	2.90	2.92
	5 - 6	1.940	154.5	2.525	2.79	10.16	11.37	21.53
	6 - 7	1.965	155.6	2.547	3.00	25.76	35.68	61.44
	7 - 1	1.987	153.6	2.558	3.52	45.14	21.88	67.02

Feuchte	Gluc.-paare	Abst. d_H [Å]	Winkel [°]	Abst. d_O [Å]	Lebensdauer [ps]	Wahrscheinlichkeit [%]		
						O–H···O	O···H–O	gesamt
58 %	1 - 2	2.285	158.5	2.808	0.31	1.20	0.57	1.78
	2 - 3	2.037	151.0	2.590	2.46	57.96	6.92	64.88
	3 - 4	2.087	153.8	2.637	1.05	39.09	9.46	48.55
	4 - 5	1.968	157.1	2.553	2.22	8.76	0.40	9.16
	5 - 6	1.828	153.4	2.436	9.82	7.43	13.70	21.13
	6 - 7	1.934	155.2	2.522	4.39	28.54	20.96	49.50
	7 - 1	1.957	156.1	2.542	4.45	35.30	26.03	61.33
42 %	1 - 2	2.107	158.4	2.665	1.48	6.07	0.40	6.47
	2 - 3	1.997	153.0	2.564	3.47	55.15	2.47	57.62
	3 - 4	2.048	153.6	2.606	1.06	32.99	6.96	39.95
	4 - 5	1.952	159.0	2.545	4.37	36.43	3.16	39.60
	5 - 6	1.949	152.4	2.525	2.37	22.41	12.33	34.74
	6 - 7	1.996	153.8	2.566	1.88	25.85	22.79	48.64
	7 - 1	1.953	157.1	2.542	4.19	30.25	35.44	65.69
15 %	1 - 2	2.177	153.8	2.709	0.66	13.34	1.80	15.13
	2 - 3	2.100	150.3	2.637	0.94	46.79	2.02	48.81
	3 - 4	1.977	155.8	2.557	3.56	56.10	8.27	64.38
	4 - 5	1.959	155.9	2.543	3.29	56.42	4.66	61.08
	5 - 6	1.918	158.0	2.517	6.64	47.05	2.00	49.06
	6 - 7	2.006	155.4	2.578	2.53	50.33	10.30	60.63
	7 - 1	1.858	155.1	2.464	15.03	33.88	46.70	80.58
<i>harm.</i>	1 - 2	2.109	154.0	2.655	0.69	13.23	1.09	14.31
	2 - 3	2.088	151.9	2.633	1.40	49.52	4.18	53.70
	3 - 4	1.978	157.5	2.562	3.11	50.43	18.49	68.92
	4 - 5	1.949	157.4	2.539	3.34	69.57	5.48	75.05
	5 - 6	1.903	153.9	2.495	8.49	58.48	4.86	63.34
	6 - 7	2.003	153.5	2.571	2.54	53.91	2.59	56.50
	7 - 1	1.831	155.4	2.444	18.93	39.06	39.89	78.95
CD in Wasser	1 - 2	2.009	152.9	2.573	1.3	46.29	0.81	47.10
	2 - 3	1.942	155.4	2.529	4.2	53.00	0.00	53.00
	3 - 4	1.992	158.7	2.576	2.2	63.40	0.00	63.40
	4 - 5	2.038	152.0	2.593	1.4	54.38	0.64	55.02
	5 - 6	1.988	151.3	2.552	1.6	44.06	0.08	44.14
	6 - 7	1.948	158.2	2.540	5.0	82.18	0.06	82.24
	7 - 1	2.015	156.1	2.587	2.1	64.11	0.18	64.29

Tab. 5.10: Prozentuale Wahrscheinlichkeiten für intramolekulare Wasserstoffbrücken bei MD-Simulationen mit verschiedenen Feuchten zwischen $O(2)_i$ und $O(3)_j$ (für $i = 1, 2, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$, also $j = 1$ für $i = 7$). Außer den Wahrscheinlichkeiten für ihr Auftreten in den drei letzten Spalten sind in den Spalten 3 bis 6 die mittleren Abstände d_H für das Wasserstoffbrückenkriterium in Å, die mittleren Winkel in °, die mittleren Abstände d_O zwischen den Sauerstoffatomen $O(2)_i$ und $O(3)_j$ bei erfülltem Wasserstoffbrückenkriterium in Å und die mittleren Lebensdauern der Wasserstoffbrücken in ps angegeben. Konnte in einer MD-Simulation bei keinem β -Cyclodextrin zu einem Glucosepaar eine Wasserstoffbrücke gefunden werden, so wurde kein mittlerer Abstand, Winkel und Lebensdauer bestimmt und die Wahrscheinlichkeit liegt bei 0 %. In Fettdruck hervorgehoben sind die Fälle, in denen die Akzeptorrolle von $O(2)_i$ die Donatorrolle um mehr als 10 % übertrifft.

Die Wahrscheinlichkeiten und mittleren Lebensdauern der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, die aus den Simulationsdaten hergeleitet werden, sind in Tabelle 5.10 aufgeführt. Die mittlere Lebensdauer wird ermittelt, indem über die Länge der Zeitstrecken gemittelt wird, in denen die jeweiligen Wasserstoffbrücken ununterbrochen, d. h. bei jedem Schnappschuß der Trajektorie bestehen.

Bei der MD-Simulation mit symmetrischen Anfangsbedingungen sind keine Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Sauerstoffatomen O(2) und O(3) der Glucosen 1 und 2 zustande gekommen und auch bei den anderen MD-Simulationen liegen die Wahrscheinlichkeiten für die Bildung dieser Wasserstoffbrücken weit unter dem Durchschnitt. Die Paarung der Sauerstoffatome O(2) und O(3) der Glucosen 4 und 5 führt bei den MD-Simulationen geringer Feuchte mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Wasserstoffbrückenbindung und bei den MD-Simulationen mit hoher Feuchte nur mit geringer Wahrscheinlichkeit zu einer Wasserstoffbrückenbindung bzw. es konnten bei den MD-Simulationen des kleinen Systems mit 78 % Feuchte und 58 % Feuchte keine Wasserstoffbrücken zwischen diesen Atomen nachgewiesen werden. Durchgehend hohe Wahrscheinlichkeiten ergeben sich bei der Glucosepaarung 7 und 1.

Im Vergleich mit den im Experiment gemessenen Daten aus Tabelle 5.9 zeigt sich, daß die höchsten Wahrscheinlichkeiten bei den Abständen d_{2-3} , d_{3-4} , d_{6-7} und d_{7-1} auftreten, also bei den gemessenen mittleren Abständen, so daß in Übereinstimmung mit dem Experiment der größte Abstand d_{1-2} auch am seltensten bei der Simulation auftaucht. Daß auch die kürzesten Abstände d_{4-5} und d_{5-6} seltener in der Simulation auftreten, kann mit dem Winkelkriterium zusammenhängen. Alle in den Simulationen aufgetretenen mittleren Abstände unter 1.87 \AA weisen mittlere Lebensdauern von mehr als 15 ps auf.

Bei der Untersuchung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen des β -Cyclodextrinmoleküls in Wasser fallen die gleichmäßig hohen Wahrscheinlichkeiten für diese bei Lebensdauern auf eher niedrigem Niveau auf. Diese Wahrscheinlichkeiten unterstreichen erneut die gleichmäßige Struktur des β -Cyclodextrins ohne die Einflüsse der Kristallstruktur. Zu den geringen Lebensdauern kommt es durch die hohe Zahl an weiteren Möglichkeiten zu Wasserstoffbrücken mit den das Molekül umgebenden Wassermolekülen, so daß die Wasserstoffbrücke immer wieder zugunsten anderer Wasserstoffbrücken geöffnet wird.

Bei der Aufteilung der Gesamtwahrscheinlichkeit der Existenz einer Wasserstoffbrücke auf die beiden Möglichkeiten – das Sauerstoffatom O(2) ist Donator (Spalte 6) oder Akzeptor (Spalte 7) – fällt auf, daß es nur bei drei MD-Simulationen je eine Glucosepaarung gibt (in der Tabelle 5.10 durch Fettdruck hervorgehoben), bei denen die Wahrscheinlichkeit für das Sauerstoffatom in der Akzeptorrolle wesentlich höher ist (Differenz größer als zehn Prozent) als in der des Donators. Dagegen ist in der Tabelle 47mal bei Existenz einer Wasserstoffbrücke die Form O(2)–H \cdots O(3) eindeutig favorisiert und 29mal gibt es etwa eine Gleichverteilung. Der Grund für diese Bevorzugung könnte ein Artefakt sein, bedingt durch den Algorithmus zum Anfügen der Wasserstoffatome, da mit diesem die Sauerstoffatome der Reihenfolge ihres Auftretens nach bestückt werden. Dies wird dadurch noch unterstützt, daß in zwei von drei Fällen, wenn O(2) ein Akzeptoratom ist, dies bei der Glucosenkombination 7 - 1 auftritt und es hier nur drei Gegentreffer gibt, weil hier erst das Sauerstoffatom O(3) der Glucose 1 mit einem Wasserstoffatom besetzt wird und später das Sauerstoffatom O(2) der Glucose 7.

Zusätzlich zu den Wasserstoffbrückenbindungen, die aus den Vorschlägen von Steiner & Koellner 1994 stammen, habe ich noch weitere intramolekulare Wasserstoffbrücken bei den MD-Simulationen der Kristallstrukturen gefunden. So sind in den MD-Simulationen der großen Systeme mit 100 %, 78 % und 58 % Feuchte bei zwei bzw. drei Molekülen je eine Wasserstoffbrücke zwischen O(3) - H der Glucose 5 und O(6) der Glucose 7 zu beobachten. Es gibt sonst keine weiteren Wasserstoffbrücken zwischen Glucosen, die nicht direkt benachbart sind. Besonders häufig als mögliche Donatoren treten die Sauerstoffatome O(6) auf. Während als mögliche Akzeptoratome sich die Sauerstoffatome O(5) dicht gefolgt von O(6) anbieten.

5.6.2 Intermolekulare Wasserstoffbrücken

Als erstes gehe ich hier auf die Wasserstoffbrücken zwischen den verschiedenen β -Cyclodextrinmolekülen ein und dann auf die Wasserstoffbrücken der Wassermoleküle miteinander und mit den β -Cyclodextrinen.

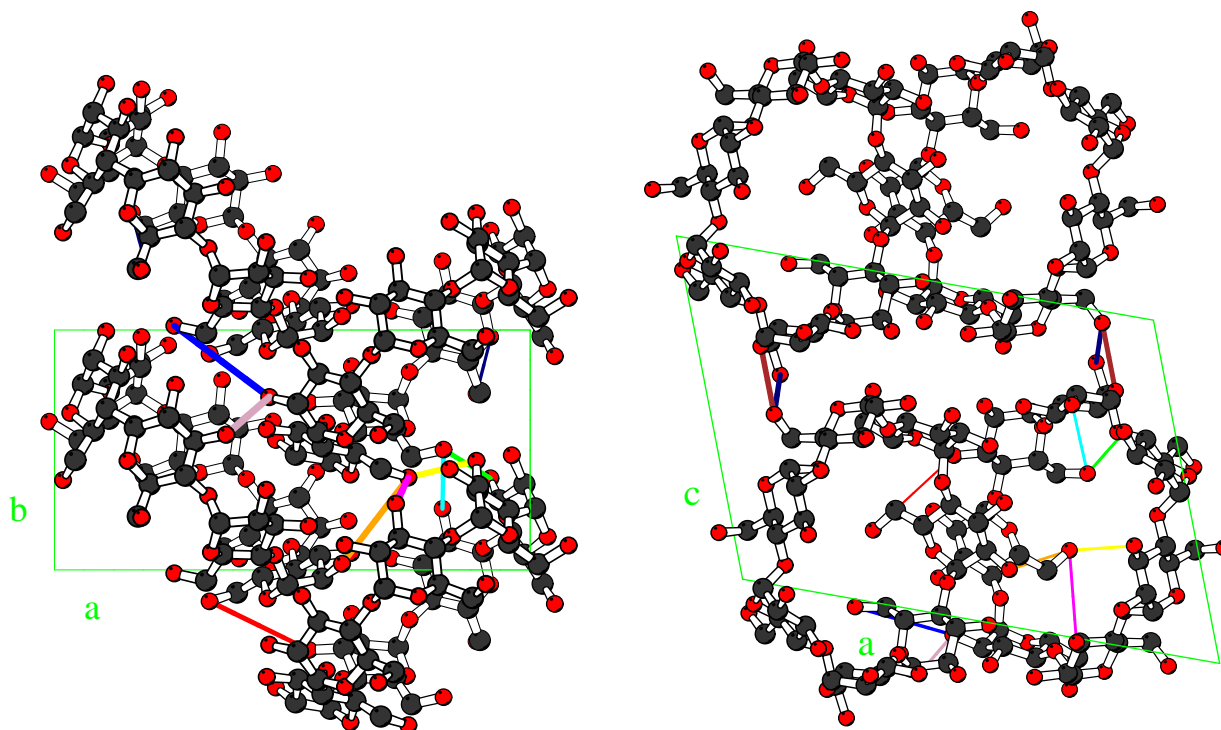


Abb. 5.22: Intermolekulare Wasserstoffbrücken (die Farben entsprechen der Codezeile in der Tabelle 5.11).

In der Abbildung 5.22 sind die intermolekularen Wasserstoffbrücken dargestellt. Die Farben sind die gleichen, wie in der Codezeile in der Tabelle 5.11.

In der Tabelle 5.11 sind die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen zweier β -Cyclodextrinmoleküle angegeben, die in der Kristallstruktur dichter als 3.2 \AA beieinanderliegen und somit sich eventuell an der Bildung einer Wasserstoffbrücke beteiligen können. Zwei Werte zusätzlich sind in diese Tabelle der Abstände für mögliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen β -Cyclodextrinmolekülen aufgenommen worden. Obwohl bei den Feuchten 100 % und 78 % die Abstände d_{1B-6}^{63} größer als 3.2 \AA sind, werden sie in diese Tabelle aufgenommen, da der Atomabstand für den Kristall mit 15 % Feuchte mit einem Abstand von 2.99 \AA klein genug ist, um eine Wasserstoffbrücke zu bilden. In kursiver Schrift wurden auch hier wieder die mittleren Abstände aus den MD-Simulationen dazugesetzt, wobei auch wieder nur über Abstände gemittelt wurde, deren restliche Struktur die Kriterien für das Bestehen einer Wasserstoffbrücke erfüllt haben.

Die Kristallstrukturanalyse zeigt vier Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den beiden β -Cyclodextrinen in der Einheitszelle an, wie auch für die β -Cyclodextrine, die sich durch Translation entlang der Kristallachse *b* ineinander überführen lassen. Außerdem gibt es zwei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei β -Cyclodextrinen entlang der Kristallachse *c*. Für mehrere Sauerstoffatome bieten sich dabei zwei oder sogar vier Wasserstoffbrückenbindungspartner an.

Die Wahrscheinlichkeiten und mittleren Lebensdauern der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindun-

Koord./ Feuchte	d_{1-1B}^{26}	d_{1A-5}^{63}	d_{1B-2}^{63}	d_{1B-6}^{63}	d_{2A-4}^{63}	d_{2B-3}^{62}	d_{2B-7}^{62}	d_{3-7}^{32}	d_{3-6}^{56}	d_{3-6}^{66}
x	1-x	x	1-x	x	x	x	1-x	1-x	x	x
y	y+1/2	y-1	y-1/2	y-1	y-1	y-1	y-1/2	y+1/2	y	y
z	-z	z	-z	z	z	z	-z	-z	z-1	z-1
100 %	2.98	2.94	2.82	3.31	2.58	2.87	2.90	2.74	3.06	2.78
	2.99	3.69	3.76	4.74	4.55	3.57	3.66	3.35	4.10	4.04
78 %	2.97	2.96	2.86	3.30	2.53	2.88	2.94	2.73	3.05	2.80
	2.88	3.67	3.55	4.16	4.64	3.55	3.49	3.17	4.03	3.98
58 %	3.00	2.94	2.90	3.19	2.53	2.88	2.95	2.72	3.05	2.83
	2.86	3.73	3.83	4.48	4.64	3.44	3.70	3.18	4.11	4.00
42 %	3.04	2.94	3.02	3.12	2.53	2.88	2.98	2.73	3.02	2.85
	3.07	3.80	3.94	3.90	4.34	3.48	3.76	3.16	3.99	3.89
15 %	3.07	2.88	3.10	2.99	2.67	2.90	3.00	2.71	2.85	2.92
	3.03	3.61	3.72	4.05	3.75	3.48	3.91	3.16	3.64	3.93
Mittel- werte	3.01	2.93	2.92	3.18	2.57	2.88	2.95	2.73	2.99	2.84
	±.04	±.02	±.10	±.06	±.06	±.01	±.04	±.01	±.09	±.05
Code	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

Tab. 5.11: Im Experiment gemessene intermolekulare Abstände d_{i-j}^{kl} kleiner als 3.2 Å zwischen den Sauerstoffatomen $O(k)_i$ und $O(l)_j$ der Wasserstoffbrücken bei verschiedenen Feuchten (für $i, j = 1, \dots, 7$ und $j = i(\text{mod}7) + 1$ und $k, l = 2, 3, \dots, 6$) in standard, darunter jeweils in kursiv die entsprechenden aus den MD-Simulationen bestimmten Werte, und die Mittelwerte über alle Feuchten in standard; für $i, j = 1, 2$ bedeuten iA, jA bzw. iB, jB die zwei verschiedenen auftretenden Werte des Torsionswinkels χ (vgl. Fußnote am Beginn von Abschnitt 5.2.2). Die Koordinaten x, y, z geben den Bezug zwischen den verschiedenen Molekülen von $O(k)_i$ und $O(l)_j$ im Kristall an. Die letzte Zeile gibt die Verschlüsselung und den Farbcode der auf die jeweilige Spalte bezogenen Sauerstoffatome für die folgende Tabelle zu den MD-Simulationen an.

gen, die die Kristallstrukturanalyse vermuten lassen, sind für die MD-Simulationen in Tabelle 5.12 aufgeführt. Dabei fällt auf, daß nur die Schlüsselzahlen 1 bis 3 und 6 bis 8 bei allen Simulationen aufgetreten sind, d. h. z. B. alle d_{i-j}^{k2} . Im kleinen System sind die Wasserstoffbrückentypen 9 und 10 nie aufgetreten, außerdem 4 und 5 selten. Auch im großen System kommen die Schlüsselzahlen 4 und 5 seltener vor. Dabei ist dies bei Typ 4 und 9 mit den im Experiment gemessenen Daten verträglich, da die Abstände bei diesen beiden Typen teilweise schon oberhalb der Grenze des Abstandskriteriums liegen. Das seltene Auftreten von Wasserstoffbrücken des Typs 5 stimmt nicht mit den im Experiment gemessenen Daten überein. Dies liegt an dem in Abschnitt 5.2.2 und in Unterkapitel 5.5 erwähnten Wegklappen der Gruppe bei C(6) gegenüber den im Experiment bestimmten Koordinaten. Die größten Lebensdauern und höchsten Wahrscheinlichkeiten betreffen jeweils die Wasserstoffbrücken der Schlüsselzahl 1, das ist d_{1-1B}^{26} zwischen den beiden Cyclodextrinen einer Einheitszelle.

Feuchte	Code	Abst. $d_H[\text{Å}]$	Winkel [°]	Abst. $d_O[\text{Å}]$	Lebens- dauer[ps]	Wahrscheinlichkeit [%]		
						O–H···O	O···H–O	gesamt
sym.	1	1.849	149.4	2.439	2.99	24.69	5.63	30.32
	2	2.162	150.1	2.686	0.81	0.75	11.34	12.10
	3	2.110	153.2	2.654	0.47	0.88	2.86	3.74
	6	2.359	149.0	2.844	0.21	0.07	0.13	0.20
	7	1.891	146.9	2.462	3.59	4.15	15.59	19.75
	8	2.065	144.0	2.588	1.00	2.42	0.39	2.82
	9	2.334	142.4	2.802	0.20	–	0.07	0.07
	10	2.076	149.5	2.616	0.88	0.60	4.21	4.81
100 %	1	1.877	151.1	2.466	2.63	19.54	11.40	30.94
	2	2.020	152.2	2.580	1.97	0.33	12.47	12.80
	3	2.063	157.6	2.628	0.71	6.41	4.15	10.56
	6	2.242	148.3	2.746	0.32	0.07	1.89	1.97
	7	1.924	148.8	2.494	1.96	1.92	6.02	7.94
	8	1.924	142.3	2.470	0.92	0.38	1.22	1.60
	9	2.317	143.3	2.791	0.20	–	0.25	0.25
	10	2.092	146.7	2.619	0.51	1.36	2.74	4.09
78 %	1	1.856	152.1	2.453	4.79	36.53	13.62	50.15
	2	2.077	149.7	2.617	1.04	4.15	12.20	16.35
	3	1.999	155.8	2.574	1.55	14.54	5.01	19.55
	4	2.361	135.9	2.799	0.20	0.00	0.00	0.00
	6	2.070	156.8	2.632	0.96	0.67	4.00	4.67
	7	1.949	147.0	2.507	1.07	1.31	5.04	6.36
	8	2.035	142.6	2.559	0.48	0.68	1.89	2.58
	9	2.337	145.9	2.816	0.20	–	0.80	0.80
		10	2.035	147.6	2.577	1.19	1.76	6.19
58 %	1	1.883	150.8	2.470	5.04	30.27	14.31	44.58
	2	2.123	148.7	2.651	0.42	0.50	3.52	4.02
	3	2.034	153.7	2.595	0.70	8.16	2.54	10.71
	6	2.116	148.9	2.646	0.54	0.20	3.89	4.09
	7	1.928	150.4	2.503	3.02	0.04	4.84	4.88
	8	1.984	140.3	2.509	0.43	0.45	1.15	1.60
	9	2.322	144.4	2.799	0.20	–	0.47	0.47
		10	2.062	147.7	2.599	0.77	1.08	4.90
42 %	1	1.856	153.0	2.456	3.48	31.77	10.63	42.40
	2	2.008	154.9	2.578	1.30	2.44	8.16	10.60
	3	1.934	150.7	2.508	2.21	5.58	2.06	7.65
	4	2.281	146.0	2.770	0.20	0.13	0.26	0.39
	5	2.274	147.9	2.771	0.20	0.00	0.14	0.14
	6	1.976	149.8	2.538	1.17	1.53	6.70	8.23
	7	1.896	149.8	2.476	1.08	0.35	2.58	2.93
	8	1.914	143.9	2.469	1.54	5.94	0.57	6.50
	9	2.211	145.3	2.710	0.30	–	1.19	1.19
		10	2.080	146.6	2.609	0.49	3.57	1.92
	1	1.867	151.3	2.459	4.80	20.64	21.38	42.02
	2	2.074	152.7	2.624	0.96	3.94	13.41	17.35

Feuchte	Code	Abst. $d_H[\text{Å}]$	Winkel [°]	Abst. $d_O[\text{Å}]$	Lebens- dauer[ps]	Wahrscheinlichkeit [%]		
						O–H···O	O···H–O	gesamt
15 %	3	1.898	152.4	2.486	3.59	9.52	9.24	18.76
	4	2.093	149.3	2.629	0.30	0.08	0.28	0.36
	5	1.866	145.9	2.439	1.94	1.64	4.27	5.91
	6	1.976	150.0	2.539	1.23	1.65	2.90	4.55
	7	1.921	145.3	2.479	2.47	0.04	3.74	3.78
	8	1.978	147.8	2.533	0.93	4.23	1.53	5.76
	9	2.189	145.3	2.692	0.37	–	3.83	3.83
	10	2.075	149.8	2.616	0.89	4.20	0.61	4.81
cons.	1	1.935	153.9	2.519	3.52	25.17	18.27	43.44
	2	2.084	156.4	2.642	1.23	0.56	15.42	15.98
	3	1.977	150.3	2.541	2.01	5.70	7.27	12.97
	4	2.013	148.8	2.564	0.48	0.29	1.47	1.76
	5	1.998	147.0	2.546	1.14	1.19	5.36	6.55
	6	1.975	147.4	2.529	1.08	1.62	2.85	4.48
	7	1.933	145.3	2.489	2.35	3.46	4.63	8.09
	8	1.961	147.2	2.518	1.49	8.93	0.36	9.29
	9	2.310	143.1	2.784	0.20	–	0.41	0.41
	10	2.028	148.5	2.575	0.87	4.78	6.90	11.68

Tab. 5.12: Prozentuale Wahrscheinlichkeiten für intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen β -Cyclodextrinen bei MD-Simulationen mit verschiedenen Feuchten. In Spalte 2 sind die Schlüsselzahlen aus Tabelle 5.11 eingetragen, die angeben, welche Sauerstoffatome betroffen sind; die restlichen Angaben entsprechen denen in Tabelle 5.10.

In diesem Zusammenhang ist es interessant, auf die Feststellung über O(3)₆ von Seite 72 in Unterkapitel 5.1 zurückzukommen. Dort wurde festgestellt, daß das Verhalten von Glucose 6 in der Zusammensetzung der rms-Fluktuationen von den übrigen sechs Glucosen abweicht, und dabei war besonders das Sauerstoffatom O(3) betroffen. Auch in Tabelle 5.11 zu den im Experiment gemessenen intermolekularen Abständen d_{i-j}^{kl} weist d_{1B-6}^{63} den vergleichsweise größten Abstand auf, d. h. eine geringere Wahrscheinlichkeit bei der Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, was auch mit den Ergebnissen der MD-Simulationen in Tabelle 5.12 übereinstimmt. Also kann der relativ hohe nicht rein translatorische und rotatorische Anteil der rms-Fluktuationen $rmsf_{total}$ beim Sauerstoffatom O(3)₆ durchaus mit der geringeren Wahrscheinlichkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen für dieses Atom im Molekül zusammenhängen.

Die Durchsicht der Kombinationsmöglichkeiten für Wasserstoffbrücken zwischen den Wassermolekülen untereinander und mit den β -Cyclodextrinen an Hand der Wahrscheinlichkeiten für ihr Auftreten bei der Simulation der β -Cyclodextrinkristalle liefert die folgenden Ergebnisse:

Aus der Tabelle 5.13, in der die Anzahl von an der Simulation beteiligten Wassermolekülen (zweite Spalte) verzeichnet ist, die über größere Zeiträume der Simulation bestimmte Wasserstoffbrückenbindungen eingehen (dritte bis fünfte Spalte), ist zu entnehmen, daß nur ein geringer Anteil – 7 % beim großen System und 5 % beim kleinen – der gesamten Wassermoleküle über einen größeren Zeitraum der gesamten Simulation (dritte Spalte) an beiden Wasserstoffatomen und am Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem festen Partner eingeht. Eine noch weit geringere Anzahl – vier Prozent beim großen und zwei Prozent beim kleinen System – an Wassermolekülen ist über eine Wasserstoffbrücke an einen

Simulation	#H ₂ O	#H ₂ O(50)	#H ₂ O(90;35)	#H ₂ O(2;50)
gr. System				
<i>sym.</i>	288	15/5.2	10/3.5	4
100 %	294	11/3.7	7/2.4	4
78 %	285	19/6.7	7/2.5	2
58 %	275	16/5.8	7/2.5	3
42 %	269	22/8.2	7/2.6	2
15 %	224	18/8.0	13/5.8	4
<i>con.</i>	224	24/10.7	16/7.1	7
Mittelwerte		6.8 %	3.5 %	

Tab. 5.13: Wassermoleküle bei den MD-Simulationen und ihr Verhalten bei der Ausbildung von Wasserstoffbrücken der Wassermoleküle untereinander und mit den β -Cyclodextrinen in der Häufigkeit ihres Auftretens. In der zweiten Spalte ist die Gesamtzahl vorhandener Wassermoleküle angegeben, in der dritten die Anzahl derer, die mit einer Häufigkeit von mehr als 50 % Wasserstoffbrücken sowohl für beide Wasserstoffatome als auch für das Sauerstoffatom zu einem Partner ausbilden, und in der vierten die Häufigkeit der Wassermoleküle, von denen mindestens ein Atom mit mehr als 90 % Wahrscheinlichkeit eine Wasserstoffbrücke zu einem beliebigen aber festen Partner ausbildet und die beiden anderen Atome mit mehr als 35 % zu anderen festen Partnern. In der dritten und vierten Spalte steht hinter dem Schrägstrich jeweils der prozentuale Anteil an der Gesamtzahl der Wassermoleküle, dessen Mittelwert in der Abschlußzeile angegeben ist. Die fünfte Spalte gibt die Häufigkeit der Wassermoleküle an, die bei mindestens einem Atom mit mehr als 50 % Wahrscheinlichkeit zu zwei verschiedenen Partnern Wasserstoffbrücken ausbilden und deren beide anderen Atome ebenfalls mit mehr als 50 % Wahrscheinlichkeit Wasserstoffbrückenbindungen eingehen.

festen Bindungspartner (mit mehr als 90 % Wahrscheinlichkeit) gebunden und bindet mit mindestens 35 % Wahrscheinlichkeit an zwei anderen möglichen Wasserstoffbrückenatomen. Dabei ist erstaunlich, daß unter diesen wenigen Wassermolekülen Häufungen an äquivalenten Orten im β -Cyclodextrinkristall auftreten (siehe Tabelle 5.14).

Kein Wassermolekül der MD-Simulation eines β -Cyclodextrinmoleküls in Wasser bildet mit mehr als 30 % Wahrscheinlichkeit eine Wasserstoffbrücke zu einem beliebigen aber festen Atom des β -Cyclodextrins. Dabei bilden alle Sauerstoffatome O(2) und O(3) zu über 60 % eine Wasserstoffbrücke aus. Die vielen Wassermoleküle verdrängen sich also immer wieder, so daß die Partner an den Sauerstoffatomen des β -Cyclodextrins häufig wechseln.

Für die Fälle A und B gibt es keine analoge Position eines Wassermoleküls bei der Kristallstrukturanalyse. Der Fall F tritt in der Kristallstrukturanalyse als Mischfall von OW3A² und OW3B auf, der Fall E als Mischfall von OW1 und OW3. Der Fall C ist ähnlich zu OW10 und der Fall D zu OW1. Auffällig ist die Zunahme von Häufungspunkten mit abnehmender Feuchte, erklärbar durch stabilere Verhältnisse bei geringerem Wassergehalt. Das Fehlen bei 42 % Feuchte läßt sich durch Konformationsänderungen deuten, denn bei der Anzahl der Brückenbindungen liegt der Fall 42 % Feuchte durchaus zwischen denen von 58 % Feuchte und 15 % Feuchte. Dieses Argument wird gestützt durch das unterschiedliche Verhalten von dem Fall für 42 % Feuchte als Übergang von dem für 58 % zu dem für 15 % Feuchte bei den Bindungswinkeln ω , wie es in Unterkapitel 5.3 diskutiert ist.

²Bezeichnung wie im Supplementary Material bei Steiner & Koellner 1994.

Feuchte	#H ₂ O	Partner	Symmetrie	Abst. d_H [Å]	Winkel [°]	Abst. d_O [Å]	Lebens- dauer[ps]	W'keit [%]
<i>sym.</i> A	3	O(3) ₂	x, y, z	1.68	162.6	2.35	51.6	82.5
		O(3) ₇	x, y, z+1	1.59	163.3	2.29	146.1	87.7
		O(3) ₆	-x, y-1/2, -z	2.10	155.3	2.65	3.3	85.5
		OH2	x, y, z	1.80	162.8	2.46	15.2	30.2
B	2	O(3) ₁	x, y, z	1.68	163.5	2.35	33.0	97.4
		O(5) ₂	1-x, y-1/2, -z	1.67	162.2	2.34	257.7	98.8
		OH2	x, y, z	1.87	164.2	2.51	8.3	38.9
C	2	O(2) ₅	x, y, z	1.74	154.4	2.37	237.8	77.7
		O(2) ₁	1-x, y+1/2, -z	1.64	162.2	2.32	106.1	97.1
		O(3) ₂	1-x, y+1/2, -z	1.87	155.2	2.47	2.2	68.4
		O(3) ₅	x, y, z	2.28	160.6	2.81	0.6	33.4
100 % D	2	O(3) ₂	x, y, z	1.82	159.8	2.45	6.0	86.3
		O(2) ₆	1-x, y-1/2, -z	1.60	162.2	2.29	28.0	90.1
		O(3) ₇	x, y, z-1	1.83	158.9	2.45	5.6	84.9
		O(3) ₂	1-x, y-1/2, -z	2.12	155.0	2.67	3.5	79.4
58 % E	3	O(6) ₇	x, y, z	1.60	162.8	2.30	114.2	61.5
		OH2	x, y, z	1.86	158.6	2.50	3.9	68.9
		O(3) ₇	1-x, y+1/2, 1-z	2.01	159.5	2.59	30.2	58.8
		O(3) ₇	x, y+1, z+1	1.70	158.4	2.37	16.0	28.4
15 % F	6	O(6) ₇	x, y, z	1.56	164.0	2.27	41.8	97.5
		O(3) ₃	x, y-1, z-1	2.09	156.7	2.65	6.1	59.5
		O(2) ₇	1-x, y-1/2, 1-z	1.89	157.3	2.49	9.2	43.2
		O(6) ₂	x, y, z-1	1.80	159.8	2.43	1.4	20.6
		O(3) ₇	1-x, y-1/2, 1-z	2.10	152.8	2.64	2.6	32.8
		O(2) ₃	x, y-1, z-1	1.62	159.6	2.30	151.9	46.4
<i>con.</i> G	5	O(6) ₇	x, y, z	1.95	152.4	2.53	3.6	47.2
		O(2) ₆	x, y-1, z	1.57	160.0	2.27	130.0	92.7
		O(3) ₆	x, y-1, z	2.10	155.3	2.65	8.3	18.8
		O(2) ₂	1-x, y+1/2, -z	1.63	161.2	2.31	32.8	53.4
		O(3) ₂	1-x, y+1/2, -z	1.84	160.9	2.46	77.0	38.5
		O(3) ₇	1-x, y-1/2, 1-z	2.00	156.8	2.58	77.5	71.0
H	6	O(6) ₇	x, y, z	1.61	164.2	2.31	34.4	84.8
		O(2) ₇	1-x, y-1/2, 1-z	2.10	152.7	2.65	3.8	37.4
		O(2) ₃	1-x, y-1/2, -z	1.85	158.2	2.47	5.7	57.8
		O(3) ₃	1-x, y-1/2, -z	1.90	159.0	2.51	2.5	41.5
		OH2	x, y, z	1.86	161.0	2.50	6.7	30.4

Tab. 5.14: Lage und Eigenschaften spezieller intermolekularer Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen untereinander und mit β -Cyclodextrinen bei MD-Simulationen der großen Systeme mit verschiedenen Feuchten. In Spalte 2 ist die Anzahl ihres Auftretens eingetragen, in Spalte 3 ihre Partner und in Spalte 4 die zugehörige Symmetrie; in den Spalten 5 bis 9 sind die mittleren Abstände d_H in Å, die mittleren Winkel in °, die mittleren Abstände d_O in Å, die mittleren Lebensdauern der Wasserstoffbrücken in ps und die prozentualen Wahrscheinlichkeiten (W'keit) angegeben. Um auf die einzelnen Fälle im Text zurückzugreifen, sind diese in der ersten Spalte von A bis H durchbuchstabiert.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen der Wasserstoffbrückenbindungen, daß mit steigender Feuchte die Wassermoleküle untereinander konkurrieren und so keine eindeutigen Wasserstoffbrückensysteme bilden und bei geringer Feuchte nicht mehr ausreichend Wassermoleküle zur Stabilisierung der Kristallstruktur vorhanden sind.

5.7 Diffusion

In diesem Unterkapitel bestimme ich die Diffusionskonstante der Wassermoleküle im β -Cyclodextrin-kristall und anschließend die Diffusionswege der Wassermoleküle. Die Bestimmung der Richtung der Diffusion erfolgt über die in Kapitel 2.5.2 beschriebene Kugeloberflächeneinteilung. Dazu wird abgezählt, wieviele Wassermoleküle die Kugel durch jede Fläche verlassen haben und dabei für alle Flächen je ein mittlerer Richtungsvektor ermittelt. Der Richtungsvektor, deren Fläche und gegenüberliegende Fläche am häufigsten vorkommt, wird der Stützstelle als Diffusionsrichtung zugeordnet.

Zur Bestimmung der Diffusionskonstanten greife ich auf die Gleichung (2.40) zurück. Für die Anzahl $n(t)$ der Wassermoleküle, die nach Ablauf der Zeit t eine zentrosymmetrische Wasserkugel mit Radius a verlassen haben und sich in der Wasserkugel mit Radius b des Gesamtsystems befinden, gilt:

$$n(t) = \frac{a^3}{b^3} + \sum_{k=1}^{\infty} s_k^2 \exp\left(-\frac{\mu_k^2}{b^2}Dt\right) \quad (5.6)$$

mit

$$b = a \sqrt[3]{\frac{V_b}{V_a}}, \quad (5.7)$$

wobei V_a das Volumen der Kugel vom Radius a und V_b das Volumen des kugelsymmetrischen Gesamtsystems ist. Für die Koeffizienten s_k^2 in (5.6) gilt:

$$s_k^2 = 6 \frac{b^3 (1 + \mu_k^2)}{a^3 \mu_k^6} \left(\sin \frac{\mu_k a}{b} - \frac{\mu_k a}{b} \cos \frac{\mu_k a}{b} \right)^2 \quad (5.8)$$

und μ_k sind die Lösungen von $\tan \mu = \mu$ (siehe Gleichung (2.33)). Die auftretende unendliche Reihe wird mit $k = 1, 2, \dots, 300$ hinreichend genau approximiert. Damit wird zum Beispiel die Bedingung $n(t=0) = 1$ bis auf ein Promill genau angenähert.

Durch Minimierung von $(n_{Simulation}(t) - n_{Theorie}(t))^2$ läßt sich die Diffusionskonstante D bestimmen. Die so bestimmte Diffusionskonstante geht von einem isotropen Verhalten aus. Bei anisotroper Diffusion können die tatsächlichen Diffusionskonstanten in bestimmten Richtungen erheblich größer sein. In der Minimierung steckt der Radius a als freier Parameter, der im folgenden sinnvoll festgelegt werden muß. Ferner ist zu untersuchen, wie stark die Diffusionskonstante in Abhängigkeit von der Wahl des Ursprungs der Kugel variiert. Dadurch wird dann der Abstand der zur Bestimmung des Diffusionsweges benutzten Stützpunkte für die jeweils geltende Diffusionskonstante festgelegt, da mit größerer Variation der Diffusionskonstanten bei Änderung der Lage des Kugelmittelpunktes diese Kugeln näher beieinander liegen müssen als bei geringerer Variabilität.

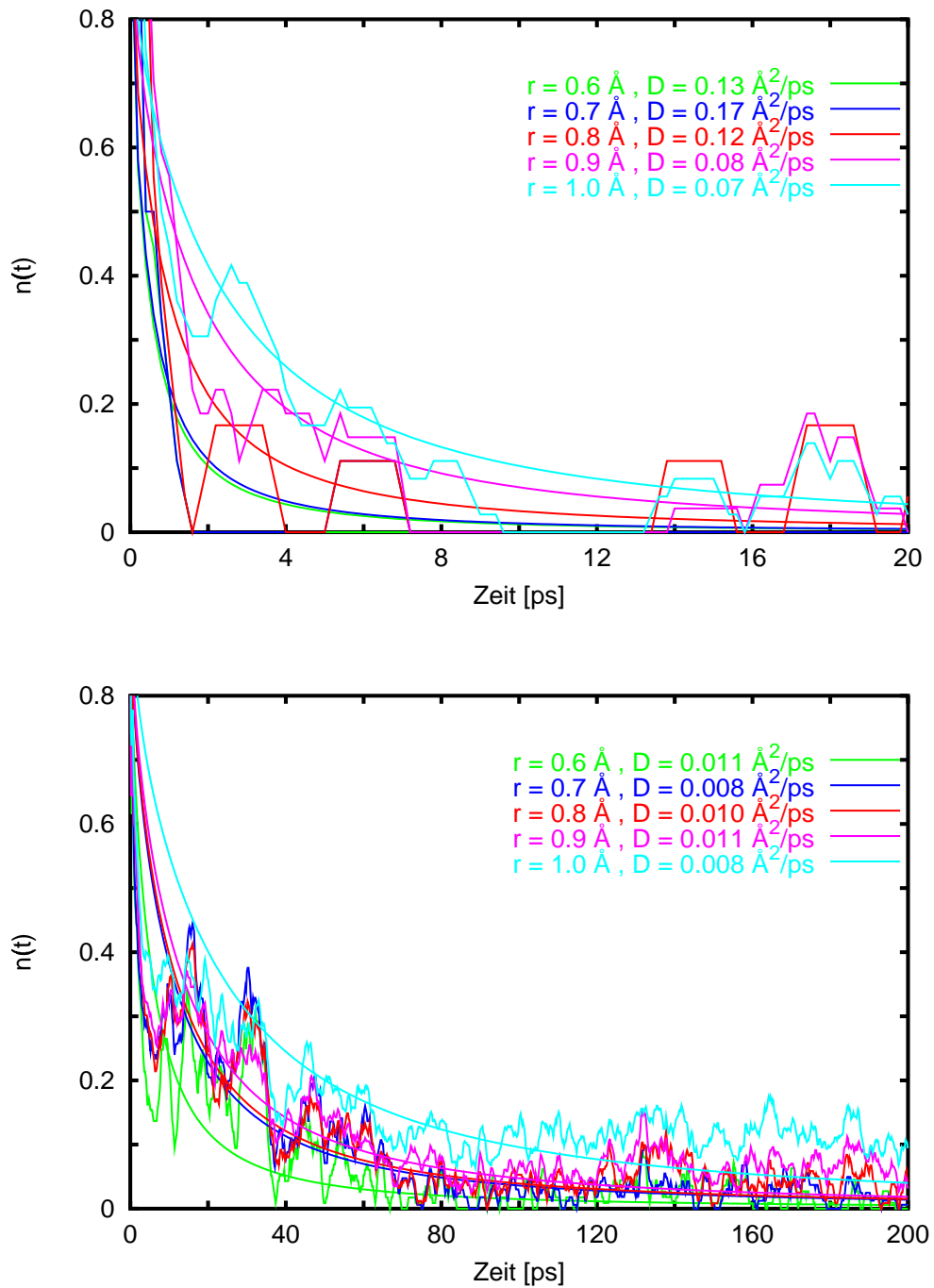


Abb. 5.23: Abhängigkeit der relativen Anzahlen $n_{Simulation}$ und $n_{Theorie}$ von der Zeit t für verschiedene Kugelradien a von 0.6 \AA bis 1.0 \AA in Abständen von 0.1 \AA in dem in der Abbildung angegebenen Farbcode, oben für Diffusionskonstanten um $0.1 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, unten um $0.01 \text{ \AA}^2/\text{ps}$.

Anhand einiger Beispiele, zu denen die Verhältnisse für einen typischen und einen extremen Fall in der Abbildung 5.23 dargestellt sind, wird diese Untersuchung durchgeführt. Die Abbildung 5.23 zeigt die Graphen von $n_{Theorie}$ und $n_{Simulation}$ für die verschiedenen Radien von 0.6 Å bis 1.0 Å in jeweils gleicher Farbe. Im oberen Teil der Abbildung ist ein eher extremer Fall für eine Diffusionskonstante um $0.1 \text{ Å}^2/\text{ps}$ dargestellt (Fall 1). Dieser Wert wird bei allen MD-Simulationen der großen Systeme nicht wesentlich überschritten. Im unteren Teil ist ein sehr typischer Fall für eine Diffusionskonstante um $0.01 \text{ Å}^2/\text{ps}$ dargestellt (Fall 2).

Radius [Å]	Fall 1 $D \approx 0.1 \text{ Å}^2/\text{ps}$			Fall 2 $D \approx 0.01 \text{ Å}^2/\text{ps}$		
	Richtung		Diffusionskonstante	Richtung		Diffusionskonstante
	$\varphi[^\circ]$	$\theta[^\circ]$	[Å ² /ps]	$\varphi[^\circ]$	$\theta[^\circ]$	[Å ² /ps]
0.6	272.8	16.5	0.13	218.6	47.6	0.012
0.7	358.3	9.3	0.17	196.4	33.5	0.008
0.8	305.9	9.2	0.12	193.6	33.6	0.010
0.9	310.4	12.4	0.08	196.0	33.5	0.011
1.0	307.8	11.5	0.07	192.7	32.8	0.008

Tab. 5.15: Diffusionsrichtungen und -konstanten zu Abbildung 5.23, d. h. für verschiedene Kugelradien.

In der Tabelle 5.15 sind für diese beiden Fälle aus Abbildung 5.23 die Diffusionskonstanten und die ermittelten Richtungen angegeben. Die Werte für die Richtungen zeigen im Fall 1 größere Varianzen als für den Fall 2. In diesem Fall - und damit für die meisten Punkte - liegen die Richtungen eng beieinander. Der Kugelradius von 0.8 Å ist zur Bestimmung repräsentabler Werte für die Richtung und Konstante der Diffusion gut geeignet, da die Werte mit den umliegenden Radien gut übereinstimmen und bei wesentlich größeren Radien die Repräsentanz für einen kleineren Raumbereich nicht mehr gegeben ist, bzw. für sehr kleine Radien die Diffusionskonstante zu sehr von der Wahl des Zeitraumes abhängt, da die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Wassermolekül in der Kugel aufhält, zu gering wird.

Für den Radius von 0.8 Å zeigt die Abbildung 5.24 die Zeitabhängigkeit $n(t)$ der aus einer Kugel mit 0.8 Å Radius herausdiffundierenden Wassermoleküle wie in der vorausgegangen mit um jeweils 0.4 Å in \vec{a} -, \vec{b} - und \vec{c} -Richtung verschobenen Koordinaten des Mittelpunktes $\vec{r}_m = (x_m, y_m, z_m)$ der ausgewählten Kugel, d. h. $x_s = x_m + 0.4 \text{ Å}$ und analog für y_s, z_s . Die Koordinaten x, y, z liegen dabei in dieser Reihenfolge in Richtung der Kristallachsen $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$. Die Abbildung 5.24 rechtfertigt einen Abstand von 0.5 Å für die Wahl der Stützpunkte beim Charakterisieren des Diffusionsweges, denn der Mittelpunkt der Raumdiagonalen als ungünstigster Wegpunkt ist dann maximal 0.43 Å von einem Stützpunkt entfernt. Der Kugelradius ist gemäß Abbildung 5.23 zu 0.8 Å festgelegt.

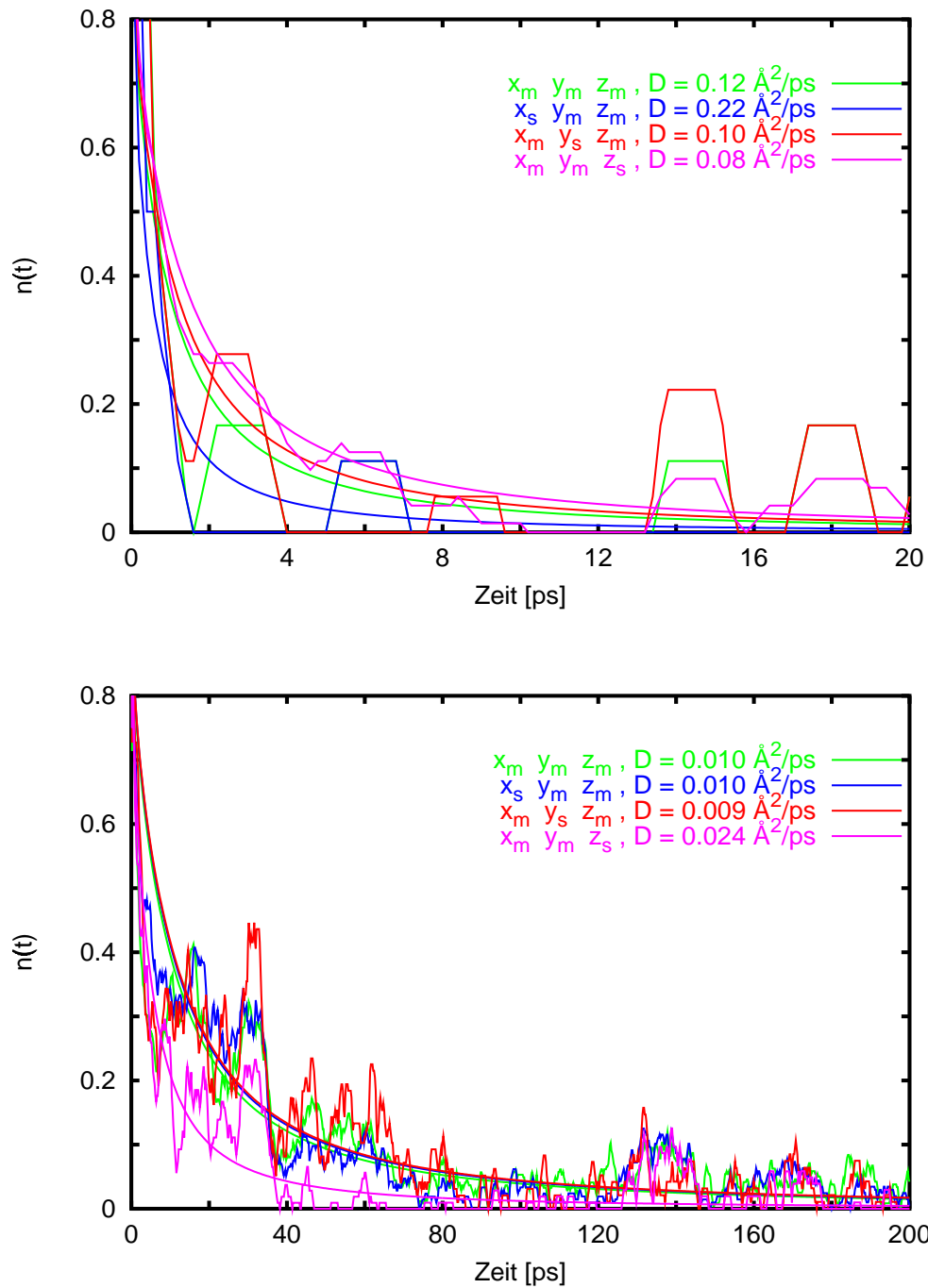


Abb. 5.24: Abhängigkeit der relativen Anzahlen $n_{Simulation}$ und $n_{Theorie}$ von der Zeit t für verschiedene Koordinaten des Kugelmittelpunktes in dem in der Abbildung angegebenen Farbcode mit $x_s = x_m + 0.4 \text{ \AA}$, $y_s = y_m + 0.4 \text{ \AA}$, $z_s = z_m + 0.4 \text{ \AA}$; oben für Diffusionskonstanten um $0.1 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, unten um $0.01 \text{ \AA}^2/\text{ps}$.

Verschiebungs- richtung	Fall 1 $D \approx 0.1 \text{ \AA}^2/\text{ps}$			Fall 2 $D \approx 0.01 \text{ \AA}^2/\text{ps}$		
	Richtung $\varphi[^\circ]$ $\theta[^\circ]$		Diffusionskonstante $[\text{ \AA}^2/\text{ps}]$	Richtung $\varphi[^\circ]$ $\theta[^\circ]$		Diffusionskonstante $[\text{ \AA}^2/\text{ps}]$
\vec{r}_m	305.9	9.2	0.12	193.6	33.6	0.010
\vec{r}_{ma}	236.3	18.9	0.22	191.9	37.4	0.010
\vec{r}_{mb}	307.3	15.1	0.10	218.1	36.0	0.009
\vec{r}_{mc}	336.1	32.7	0.08	231.4	38.0	0.024

Tab. 5.16: Diffusionsrichtungen und -konstanten zu Abbildung 5.24, d. h. für verschiedene Positionen der Kugelmittelpunkte $\vec{r}_m = (x_m, y_m, z_m)$, $\vec{r}_{ma} = (x_m + 0.4 \text{ \AA}, y_m, z_m)$, $\vec{r}_{mb} = (x_m, y_m + 0.4 \text{ \AA}, z_m)$, $\vec{r}_{mc} = (x_m, y_m, z_m + 0.4 \text{ \AA})$.

Die Werte in der Tabelle 5.16 belegen, daß eine Umgebung mit einem Abstand von 0.4 \AA von dem Wert des Mittelpunktes bei dem typischen Fall 2 gut und sonst noch ausreichend repräsentiert wird. Die in \vec{z} -Richtung gut doppelt so große Diffusionskonstante wird als Ausnahmefall noch toleriert. Die im Fall 1 stärker streuenden Werte sind akzeptabel, weil dies weniger häufig auftritt.

Für das große System mit den Abmessungen zwischen $41.6 \text{ \AA} \times 30.5 \text{ \AA} \times 30.2 \text{ \AA}$ und $42.5 \text{ \AA} \times 31.0 \text{ \AA} \times 30.2 \text{ \AA}$ wähle ich jetzt ein Gitter von $82 \times 61 \times 60$ Stützstellen, an denen die Diffusionskonstante D und die Diffusionsrichtung bestimmt werden. Die Bestimmung von Diffusionswegstücken im Gitter verläuft dann nach folgendem Algorithmus:

1. Beginne auf einem beliebigen Gitterpunkt.
2. Laufe 0.25 \AA in der zum Gitterpunkt gehörigen Diffusionsrichtung.
3. Suche den nächsten besetzten Gitterpunkt³, dessen maximaler Abstand höchstens 0.43 \AA betragen darf, und fahre bei 2. fort; gibt es keinen solchen Punkt, so ist der Weg beendet.
4. Eine entstandene Schleife wird maximal vierzigmal⁴ durchlaufen.
5. Ist der Durchmesser des Weges⁵ größer als 4.5 \AA , so wird der Weg – im folgenden Wegteil genannt – gespeichert.

Dieser Algorithmus wird für alle besetzten Gitterpunkte als Anfangspunkt durchgeführt.

Ein zweiter Algorithmus sorgt für die Auswertung der gespeicherten Wegteile:

- Verschiebe die Wegteile in eine Einheitszelle und wähle ein Double entsprechend der Dreh- und Translationssymmetrie des Systems.
- Setze die erzeugten Wegteile aneinander :
 - Wähle ein beliebiges Wegteil aus.
 - Suche nach einem passenden Fortsetzungsteil für ein Ende dieses Wegteils.
 - Fahre entsprechend fort und sammle die so aus den Wegteilen zusammengesetzten Wege.
- Sortiere visuell nach dem Motto die Guten ins Töpfchen, die Schlechten raus.

Ein typisches Beispiel so entstandener Diffusionswege ist in der Abbildung 5.25 dargestellt.

³Es gibt Punkte, an denen keine Diffusionskonstante bestimmt werden kann, sofern sich zu wenige Wassermoleküle in dem entsprechenden Volumenbereich befinden.

⁴Eine geringere Anzahl erbringt nicht hinreichend viele Wegstücke von mindestens 4 \AA Länge.

⁵Mit Durchmesser des Weges bezeichne ich den maximalen Abstand zweier beliebiger Punkte des Weges.

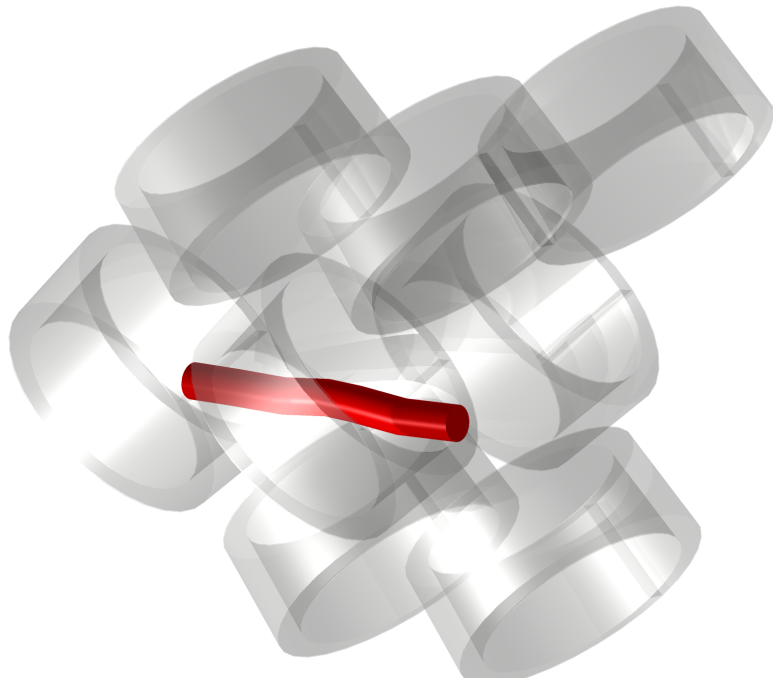


Abb. 5.25: Schematische Darstellung des Diffusionsweges der Wassermoleküle durch einen idealisierten Molekülkomplex.

Die Rohrstücke aus grauem Glas in Abbildung 5.25 zeigen die Lage der β -Cyclodextrine im Kristall. Der rote Schlauch deutet den Diffusionsweg durch den Kristall, der von den β -Cyclodextrinen gebildet wird, an. Der Diffusionsweg zieht sich entlang der Kristallachse b durch die β -Cyclodextrinringe und ist unabhängig von der Feuchte immer der gleiche. Es existieren dabei Verbindungswege von allen Wasserpositionen zu diesem Diffusionsweg und auch wieder zurück. Die Diffusionskonstante liegt im Durchschnitt bei $0.01 \text{ \AA}^2/\text{ps}$, also ungefähr einem zwanzigstel der Diffusionskonstante von Wasser in Wasser.