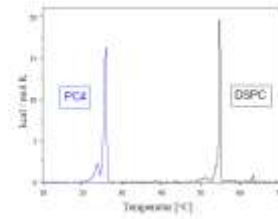


## Strukturen, molekulare Bewegungen in Lipid-Systemen

Phase: spezielle Anordnung/Beweglichkeit von Kopfgruppen und Kohlenwasserstoffketten der Lipidmoleküle

Phasenübergang: Änderung in Anordnung, Beweglichkeit

- charakterisiert durch Übergangstemperatur ( $T_m$ )/Enthalpie ( $\Delta H_m$ ) und ihre Halbbreite;
- hängt von Zusammensetzung (Typ von Lipid, relative Konz. des Lösungsmittel und gelöst. Lipid);
- Krümmung der Membranoberfläche!!! (Radius der Lipidvesikel)



	$T_m$ [°C]	$T_i$ [°C]	$\Delta H$ ( $T_m$ ) [kJ/mol]
PC4	25,8	23,9	56,5
DSPC	54,7	51,4	46,1

PC4: Kettenlänge wie bei DSPC; bei [C4,C5] eine ungesättigte Verbindung: Ölsäure

### Phasen

- $L_\alpha$  Flüssigkristalline Phase
- $L_\beta$  Gelphase
- $L_\beta'$  Gelphase mit Tiltwinkel
- $P_\beta$  „Ripple Phase“ (Ripple: Falte)
- $P_\beta'$  „Ripple Phase“ mit Tiltwinkel (Tilt: Neigung)
- $L_c$  Quasikristalline Phase
- $L_c'$  Quasikristalline Phase mit Tiltwinkel

Charakterisierung der Beweglichkeit — Fluidität

$$S = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin^2 \alpha \rangle_{t,\Omega}$$

Ordnungsgrad — **zeitlicher** und räumlicher Durchschnitt der molekularen Bewegungen

Membranfluidität:

- Wechselwirkungen zw. den Kopfgruppen;
- Art der Fettsäurenketten ihrer Lipidmoleküle (Je ungesättigter oder verzweigter die Fettsäurenketten, desto niedriger ist der  $T_m$ -Wert der Lipide: höhere Fluidität für die Membran);

1. **Hauptumwandlung**, Phasenübergang  $P_\beta$  ( $P_\beta'$ )  $\rightarrow$   $L_\alpha$ : geordneten Kohlenwasserstoffketten mit *all-trans* Konfiguration in ungeordnete Kohlenwasserstoffketten mit hohem Anteil von *gauche*-Konformeren.
2. Unterhalb der Hauptumwandlung existiert eine **Vorumwandlung**, bei der ein Übergang von  $L_\beta$  ( $L_\beta'$ )  $\rightarrow$   $P_\beta$  ( $P_\beta'$ ) stattfindet. Im Gegensatz zur Hauptumwandlung, die durch das Verschwinden der lateralen, langreichweitigen Ordnungen ausgezeichnet ist, bleiben bei der Vorumwandlung diese Ordnungen erhalten.
3. Schließlich wurde zum ersten mal die **Subumwandlung**  $L_c' \rightarrow L_\beta$  in vollständig hydratisierten, kristallinen DPPC Doppelschichten entdeckt.

Phase	Struktur des Doppelstrahls	Gitter / Packung
$L_\alpha$		Flache Gitter, hexagonale bzw. hexagonale Packung der Äpfelchen
$L_\beta$		Keine Gitter, hexagonale Packung der Äpfelchen
$L_\beta'$		Keine Gitter, hexagonale Packung der Äpfelchen
$L_c$		Keine Gitter, hexagonale Packung der Äpfelchen





1. **Hauptumwandlung**, Phasenübergang  $P_\beta$  ( $P_\beta'$ )  $\rightarrow$   $L_\alpha$ : geordneten Kohlenwasserstoffketten mit *all-trans* Konfiguration in ungeordnete Kohlenwasserstoffketten mit hohem Anteil von *gauche*-Konformeren

$L_\alpha$  Flüssigkristalline Phase  
 $P_\beta$  „Ripple-Phase“  
 $P_\beta'$  „Ripple-Phase“ mit Tiltwinkel

Phase	Struktur des Doppelstrahls	Gitter / Packung
$L_\alpha$		Flache Gitter, hexagonale bzw. hexagonale Packung der Äpfelchen
$L_\beta$		Keine Gitter, hexagonale Packung der Äpfelchen
$L_\beta'$		Keine Gitter, hexagonale Packung der Äpfelchen
$L_c$		Keine Gitter, hexagonale Packung der Äpfelchen

2. Unterhalb der Hauptumwandlung existiert eine **Vorumwandlung**, bei der ein Übergang von  $L_\beta$  ( $L_\beta'$ )  $\rightarrow$   $P_\beta$  ( $P_\beta'$ ) stattfindet. Im Gegensatz zur Hauptumwandlung, die durch das Verschwinden der lateralen, langreichweitigen Ordnungen ausgezeichnet ist, bleiben bei der Vorumwandlung diese Ordnungen erhalten.

$L_\beta$  Gelphase  
 $L_\beta'$  Gelphase mit Tiltwinkel  
 $P_\beta$  „Ripple Phase“  
 $P_\beta'$  „Ripple Phase“ mit Tiltwinkel

Phase	Struktur der Doppelschicht	Eigenschaften / Packung
$L_\alpha$		Fluide Ketten; hohe gleichzeitige Konformation der Alkylketten
$S_\alpha$		Ketten starr; Zusammenschmelze Gesamtschmelze
$L_\beta$		Ketten starr; Nagelgerichtet; H <sub>2</sub> O; Zusammenschmelze Gesamtschmelze
$L_\beta'$		Ketten starr; Supergerichtet oder Mehrfachgerichtet

3. *Subumwandlung*  $L_\alpha \rightarrow L_\beta$   
in vollständig hydratisierten,  
kristallinen DPPC  
Doppelschichten (der  
Wassergehalt ist **doch** ganz  
gering).

$L_\alpha$  Quasikristalline Phase  
 $L_\beta$  Gelphase mit Tiltwinkel

Entstehung von Ripple-Strukturen:

- Entstehung der Fehlstellen entlang der Ketten
- Diffusion d. Fehlstellen zur Membranoberfläche
- Entstehung/Anhäufung d. Punktdefekten an der Oberfläche
- Umstrukturierung der Punktdefekten in Liniendefekten periodischer Struktur

Änderung in Ripple-Struktur:

- Ww. der Lipidmembrane mit Pharmazeutika, Proteinen
- Ionenstärke;
- Größe der Oberfläche;
- (inhomogenität an der Membranoberfläche)