
Entwicklung eines quantenchemischen Verfahrens basierend auf der Bindungspolarisationstheorie zur Ladungsberechnung in großen molekularen Systemen und dessen Anwendung in Kraftfeldrechnungen und ^{13}C -NMR-Spektrenberechnungen.

Dissertation

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

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomphysiker Frank-Thomas Koch
geboren am 08. Februar 1963 in Halle/S.

Gutachter :

1. Prof. Dr. Christian Jäger
2. Prof. Dr. Berthold Thomas
3. PD Dr. Ulrich Sternberg

Tag der letzten Rigorosumprüfung: 04. Februar 2004

Tag der öffentlichen Verteidigung : 06. Mai 2004

Inhaltverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Grundlagen der SCF-Methode	5
2.2. Populationsanalyse nach Mulliken und weitere Ableitungen von Punktladungen	8
2.3. Empirische Methoden zur Ableitung von Punktladungen	10
2.4. Grundlagen der magnetischen Kernresonanzspektroskopie (NMR)	13
2.5. Kernmagnetische Abschirmung und chemische Verschiebung	18
3. Das quantenchemische Verfahren der Bindungspolarisationsmethode	23
3.1. Quantenchemische Beschreibung der kernmagnetischen Abschirmung	23
3.2. Die Theorie der quantenchemischen Bindungspolarisationsmethode	24
3.3. Berechnung der chemischen Verschiebung mit der Bindungspolarisationsmethode	28
3.4. Berechnung von Partialladungen mit der Bindungspolarisationstheorie	30

4. Das COSMOS-Kraftfeld - ein neues QM/MM- Kraftfeld mit fluktuierenden Ladungen	34
4.1. Überblick zu Kraftfeldmethoden	34
4.2. Bindungslängenpotentiale im COSMOS-Kraftfeld	38
4.3. Bindungswinkelpotentiale im COSMOS-Kraftfeld	41
4.4. Torsionspotentiale im COSMOS-Kraftfeld	43
4.5. "Out-of-Plane"-Potentiale im COSMOS-Kraftfeld	44
4.6. "Van-der-Waals"-Potentiale im COSMOS-Kraftfeld	44
4.7. Elektrostatische Wechselwirkungspotentiale im COSMOS-Kraftfeld	46
5. Optimierungsverfahren der Molekülgeometrie	50
5.1. Überblick zu den Optimierungsverfahren	50
5.2. Gradienten- und konjugiertes Gradienten-Optimierungsverfahren	51
5.3. Moleküldynamik und Integration der Bewegungsgleichungen	52
5.4. Periodische Randbedingungen	54
6. Kraftfeld- und ¹³C-NMR-Spektrenberechnung an Cellulose	56
6.1. Morphologie und Kristallmodifikationen von Cellulose	56

6.2. Berechnung der ^{13}C -NMR-Spektren der Modifikationen I α , I β und II	61
6.3. Strukturverfeinerung der Cellulosemodifikationen I α und I β , II mit dem COSMOS-Kraftfeld mittels spektroskopischer Zwangskräfte	70
7. Zusammenfassung	74
8. Literatur	77
Anhang	

1. Einleitung

Die dreidimensionale Molekularstruktur liefert den Ausgangspunkt für das Verständnis vieler physikalischer und chemischer Eigenschaften. Dabei haben sich verschiedene Methoden der computergestützten Modellierung der Molekülstruktur (Molecular Modelling) und Berechnungs- und Simulationsmethoden als etablierte Untersuchungsmethoden der Chemie entwickelt. Diese sind für die Interpretation und Auswertung der experimentellen Ergebnisse verschiedenster Spektroskopie- und Untersuchungsmethoden der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften sehr behilflich. Sie bilden aufgrund der immer anwenderfreundlicheren Programme und angesichts der rasanten Entwicklung der Rechentechnik ein mittlerweile unverzichtbares Instrument auch für den experimentell arbeitenden Spektroskopie und Chemiker.

Dabei stellt sich das Molecular Modelling nicht als eine einheitliche Methode der Computerchemie dar. Vielmehr verbindet es verschiedene theoretischer Ansätze und Techniken mit jeweils unterschiedlichen Stärken und Schwächen. Ziel der Molecular Modelling Methoden ist die Vorhersage von Moleküleigenschaften. Diese können experimentell zu bestimmen (z.B. Struktur, Reaktivität oder Löslichkeit) oder auch nur indirekt ableitbar (z.B. Partialladungsverteilung) sein. Die geeignete Auswahl der verwendeten Methode für ein solches Computerexperiment trägt im entscheidenden Maße für die Problemlösung einer bestimmten Fragestellung bei. Die Methoden variieren dabei häufig von rein klassischen Ansätzen bis zu quantenchemischen Berechnungsmethoden. Oft ergeben sich gerade aus der geeigneten Kombination verschiedener Methoden des Molecular Modellings entscheidende Vorteile. Dabei ist die Kenntnis der Limitierungen (sowohl in theoretischer Hinsicht als auch in der Realisierung der Umsetzung) der einzelnen Methoden entscheidend für den Erfolg im kombinativen Einsatz der Verfahren.

Prinzipiell stehen drei verschiedene theoretische Modelle zur Berechnung von molekularen Strukturen und ihrer Eigenschaften zur Verfügung:

- ab-initio Verfahren
- semiempirische Verfahren
- empirische Verfahren

Bei den ersten beiden handelt es sich um quantenchemische Methoden, wobei ab-initio Verfahren wegen des enormen Rechenaufwandes auf kleinere Strukturen (bis ca. 100 Atomzentren) auch angesichts der modernsten Rechentechnik beschränkt bleiben. Die semiempirischen Verfahren zeichnen sich durch zahlreiche Näherungen und die Berücksichtigung empirischer Parameter aus und sind damit deutlich weniger rechenintensiv als ab-initio Verfahren. Bei der Untersuchung makromolekularer Systeme kommen dennoch bislang fast ausschließlich empirische Molekülmechanik (MM) und Moleküldynamik (MD)-Methoden zum Einsatz, welche auf einem an die klassische Mechanik angepaßten Modell der Molekülstruktur basieren. Kraftfeldrechnungen bilden bereits ein relativ gutes und zuverlässiges Instrument zur Vorhersage von Molekülstrukturen und werden seit vielen Jahren erfolgreich eingesetzt [1,2]. Das Anwendungsgebiet der klassischen Kraftfeldrechnungen verschiebt sich dabei zunehmend auf immer größere Systeme, wie z.B. Proteine oder Proteinkomplexe.

Für die Beschreibung intra- und intermolekulare Phänomene spielen elektrostatischen Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Sie beeinflussen als weitreichende Wechselwirkung die Struktur von supramolekularen Systemen und bilden z.B. bei Wirts-Gast-Komplexen ein die Molekulareigenschaften wesentlich bestimmendes Merkmal. So ist auch eine Substrat-Rezeptor-Untersuchung, die in der Pharmaforschung zur Entwicklung neuer Wirkstoffe eingesetzt wird, ohne Berücksichtigung dieser Wechselwirkung nicht denkbar [3]. Auch in ungeladenen Verbindungen sind die elektrostatischen Wechselwirkungen erheblich, was sich bereits in meßbaren Dipolmomenten oder Multipolmomenten neutraler Systeme zeigt. Die Kenntnis der Ladungsverteilung innerhalb der Molekularstruktur ist essentiell für die Bestimmung der weitreichenden elektrostatischen Wechselwirkung. Eine möglichst akkurate Beschreibung der molekularen Ladungsdichte und Ladungsverteilungen ist daher unverzichtbar für die Berechnung von molekularen Strukturen und deren Eigenschaften. Die Methoden zur Bestimmung der Ladungsverteilungen lassen sich dabei in drei Gruppen klassifizieren:

a) Die DMA-Methode (**D**istributed **M**ultipole **A**nalysis) nach Stone [4] beschreibt die molekulare Ladungsdichte durch Sätze verschiedener Multipolmomente.

b) Die Mehrpunktmethoden, welche jedem Atom im Molekül eine Vielzahl von Punktladungen zuweisen, die nicht zwingend an den Kernpositionen lokalisiert sein müssen.

c) Punktladungsmodelle, welche jedem Atom im Molekül genau eine atomare Punktladung zuordnen. Sie zeichnen sich gegenüber den DMA-Methoden und Mehrpunktmethoden durch einen geringeren rechnerischen Aufwand aus.

Zwar existieren vereinzelte Ansätze, die elektrostatische Energie in einem Kraftfeld unter Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Multipolmomenten beschreiben [5], jedoch sind diese Verfahren sehr aufwendig, da die Ableitung der Multipolmomente aus ab-initio Rechnungen erfolgen muß und daher für wirklich interessante Aufgabenstellungen kaum zur praktischen Anwendung gelangt. Somit kommen für den Einsatz zur Beschreibung elektrostatischer Wechselwirkungen in Kraftfeldern fast ausschließlich Punktladungsmodelle zum Einsatz. Bislang existiert keine universell anerkannte Methode zur Bestimmung von Punktladungen, die für den Einsatz in Kraftfeldrechnungen unumstritten zu favorisieren ist. Der direkte Einsatz von qualitativ hochwertigen ab-initio Rechnungen für Punktladungen in MM- und MD-Verfahren ist durch die hohen Rechenzeiten für ab-initio Verfahren nicht praktikabel. Zum Teil werden Auswege dadurch beschritten, daß auf rein empirische Rechenverfahren zur Bestimmung atomarer Punktladungen zurückgegriffen wird, die im Vergleich zu ab-initio Verfahren zwar nicht so qualitativ hochwertige Punktladungen liefern, aber dafür schnell genug sind, um in MM- und MD-Verfahren eingesetzt zu werden. Ein wesentlicher Nachteil einiger empirischer Verfahren zur Bestimmung von Punktladungen ist zudem, daß die durch konformative Veränderung der Molekularstruktur bewirkte Änderung der molekularen Elektronendichte nicht beschrieben werden kann. Für zahlreiche Fragestellungen, die im Zusammenhang mit Molekülmechanik-(MM) und Moleküldynamik-(MD) Verfahren auftreten, ist jedoch gerade die mit konformativen Modifikationen einhergehende Veränderung der Ladungsverteilung interessant.

Ziel dieser Arbeit war es daher, ausgehend von dem quantenchemischen ableitbaren Zusammenhang zwischen Erwartungswerten und Bindungspolarisation (Bindungspolarisationstheorie [6]) das semi-empirischen quantenchemische BPT-Verfahren für die Berechnung von Partialladungen weiterzuentwickeln und zu parametrisieren. Dieses neue quantenchemische Verfahren kann dabei ebenso wie ab-initio Verfahren qualitativ hochwertige Punktladungen liefern, wobei sich aber aufgrund des semi-empirischen Ansatzes sehr geringe Rechenzeiten und somit Einsatzmöglichkeiten in einem Kraftfeld zur Beschreibung der elektrostatischen

Wechselwirkungen in Molekülmechanik- und Moleküldynamikverfahren ergeben. Aufgrund der Berücksichtigung von Polarisierungseffekten können dabei auch die bei konformativen Änderungen auftretender Partialladungsänderungen beschrieben werden.

Ausgehend von dieser neu entwickelten Ladungsberechnungsmethode [7] wurde ein QM/MM-Kraftfeld geschaffen [8, 9], und die Eignung des Kraftfeldes sowohl an Makromolekülen wie Cellulose [10], als auch an Metallkomplexen [9] getestet. Für verschiedene Modifikationen kristalliner Cellulose konnten ^{13}C -NMR-Festkörperspektren simuliert und erstmals der Einfluß molekularer Bewegungen innerhalb der Celluloseketten auf die Tensoren der chemischen Verschiebung untersucht werden [10]. Die Verwendung des Pseudopotentials der chemischen Verschiebung zur Geometrieoptimierung ermöglichte eine Strukturverfeinerung für die kristallinen Cellulosemodifikationen I α , I β und II unter Berücksichtigung gemessener ^{13}C -NMR-Festkörper chemischer Verschiebung [11].

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Grundlagen der SCF-Methode

Grundlegender Ausgangspunkt für fast alle quantenchemischen ab-initio Rechenverfahren bildet die stationäre Schrödinger-Gleichung (Gleichung 2-1) mit dem Hamilton-Operator, der Wellenfunktion Ψ und dem Energieeigenwert E , wobei \hat{H} hier der Hamilton-Operator eines Moleküls bestehend aus den Termen für die Elektronen und Kerne sein soll mit den jeweiligen Termen (\hat{T}) der kinetischen Energie und Termen (\hat{U}) potentieller Energie (Gleichung 2-2)

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2-1)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_{ele} + \hat{T}_{nuc} + \hat{U}_{nuc,nuc} + \hat{U}_{ele,ele} + \hat{U}_{ele,nuc} \quad (2-2)$$

Die Terme der potentiellen Energie bestehen dabei aus der Coulomb-Abstoßung der Kerne, der Coulomb-Abstoßung der Elektronen und der Coulomb-Anziehung zwischen Kernen und Elektronen. Dieses komplizierte Vielteilchenproblem läßt sich jedoch nur durch die Einführung von Näherungen für Moleküle lösen. Aufgrund des großen Massenunterschiedes zwischen den Atomkernen und den Elektronen kann die Elektronenbewegung in einem Feld räumlich fixierter Kerne berechnet werden (Born-Oppenheimer-Näherung). Die resultierende effektive elektronische Energie hängt von den Kernkoordinaten als Parameter ab. Die Lösung der Schrödingergleichung für molekulare Systeme kann mit der **Molecular-Orbital-** (MO) Methode [12,13] erfolgen.

Bei der **Molecular-Orbital-** (MO) Methode werden zur Annäherung der Wellenfunktion Einelektronenfunktionen als Orbitale verwendet. Diese Molekülorbitale ψ erstrecken sich über das ganze Molekül und sind eine Funktion der Koordinaten (r_i) eines Elektrons. Der Spin der

Elektronen wird durch eine zusätzliche Spinkoordinate (s_i) in der Wellenfunktion berücksichtigt. Da der Spin im Hamiltonoperator nicht auftritt, lassen sich die Spinorbitale $\psi(r_i, s_i)$ als ein Produkt aus einer Raumfunktion $\phi(r_i)$ und einer Spinfunktion $\xi(s_i)$ formulieren (Gleichung 2-3).

$$\psi(r_i, s_i) = \phi(r_i) \xi(s_i) \quad (2-3)$$

Dabei kann die Spinvariable nur die Werte $+1/2$ und $-1/2$ annehmen. Nach dem Pauli-Prinzip darf jedes Orbital nur mit zwei Elektronen besetzt werden, die einen entgegengesetzten Spin aufweisen müssen. Jedes Spinorbital darf folglich nur mit einem Elektron besetzt werden.

$$\Psi(1,2,\dots,n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_n(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_n(2) \\ \psi_1(3) & \psi_2(3) & \dots & \psi_n(3) \\ \psi_1(n) & \psi_2(n) & \dots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2-4)$$

Die Darstellung der Mehrelektronenfunktion Ψ erfolgt über die Slaterdeterminante als Verknüpfung der einzelnen Molekülorbitale. Die Determinantenschreibweise realisiert auch das Pauli-Prinzip, daß bei Teilchenvertauschung die Wellenfunktionen in ihr Negatives übergehen müssen. Die Elemente der Slater-Determinante sind dabei die Spinorbitale $\psi_i(n)$ mit dem Index i für die Nummer des Spinorbitals und n für die Nummer des Elektrons (Gleichung 2-4).

Die MOs ψ lassen sich durch eine Linearkombination eines Satzes ϕ von Basisfunktionen beschreiben. Als Basisfunktionen können die Atomorbitale (AOs) ϕ_k der Atome genommen werden (LCAO-MO-Methode : **L**inear **C**ombination of **A**tomic **O**rbitals to **M**olecular **O**rbitals).

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2-5)$$

Die Linearkombinationskoeffizienten $c_{\mu i}$ lassen sich mit der SCF-Methode (Self Consistence Field) [14] berechnen. Die Schrödingergleichung wird für ein Elektron integriert, wobei angenommen wird, daß sich dieses in einem bereits gemittelten bekannten Potential bewegt und dann unter Verwendung der neu ermittelten Wellenfunktion das Potential wiederum für ein anderes Elektron berechnet. Die sich ergebende neue Wellenfunktion wird erneut zur Verfeinerung des Potentials herangezogen. Dies wird für alle Elektronen angewendet, und schließlich kann das Potential des ersten Elektrons erneut berechnet werden. Wenn sich die Gesamtenergie zwischen zwei Iterationsschritten nicht mehr ändert, dann ist Selbstkonsistenz erreicht.

Bei der Wahl der Basisfunktionen zur Beschreibung der MO können Slater-Funktionen (Slater Type Orbital; STO) [15] verwendet werden. Oft sind diese schwer zu berechnen, so daß dann auch auf Gaußfunktionen (Gaussian Type Orbitals; GTO) [16] zurückgegriffen wird. Slater-Funktionen (STO) bestehen aus den in Gleichung (2-6) angegebenen Termen eines Normierungsfaktors (N), des Exponentialkoeffizienten (ζ) des Radialanteils und der Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\delta, \phi)$.

$$\phi = N_{\zeta} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\delta, \phi) \quad (2-6)$$

Mit Hilfe dieser Funktionen wurden verschiedene Basissätze entwickelt. Der Minimal-Basissatz besteht aus je einer Funktion für jedes Atomorbital. Dabei wird jedes STO durch K Gaußfunktionen beschrieben. Eines der gebräuchlichsten Basissätze ist der mit K=3 (entspricht STO3G), weil dieser Basissatz auch für größere Systeme noch verwendbar ist, ohne daß die Rechenzeiten stark ansteigen.

Obwohl heute meist Basisfunktionen mit höherem K-Wert (insbesondere K = 6) verwendet werden, liefert der STO-3G Basissatz zur Berechnung der Geometrie bereits gute Ergebnisse. Eine Weiterentwicklung stellen die split-valence-Basissätze dar (z.B. 3-21G, 6-31G), bei denen die inneren Atomorbitale durch Linearkombinationen aus STO-Basissätzen und die äußeren Atomorbitale durch Gausfunktionen mit diffusem Basissatz auf STO-1G-Basis dargestellt werden. Dadurch können Valenzorbitale und damit auch anisotrope Eigenschaften besser beschrieben werden. Zur Berücksichtigung der Polarisierung können weiterhin für Elemente der

zweiten Periode d-Funktionen (z.B. 6-31G*) und für die erste Periode p-Funktionen (6-31G**) eingeführt werden. Eine weitere Verbesserung der Basissätze wird durch eine dreifache Aufspaltung der Gaußfunktionen erzielt (z.B. 6-311G*). Die benötigte Rechenzeit nimmt mit der vierten Potenz der Zahl der verwendeten Basisfunktionen zu.

Neben den direkten ab-initio Berechnungsverfahren haben sich eine Vielzahl von semiempirischen Verfahren des selbstkonsistenten Feldes (SCF) der Hartree-Fock-Näherung entwickelt, deren wesentlichste Eigenschaft darin besteht, daß bestimmte Integrale nicht explizit berechnet, sondern durch empirisch bestimmte Parameter beschrieben werden. Bekannte semiempirische Verfahren sind MNDO (**M**odified **N**eglect of **D**iatomic **O**verlap) [17], AM1 (**A**ustin **M**odel 1) [18], PM3 (**M**NDO- **P**arametric **M**ethod **N**umber **3**) [19].

Einen deutlich anderen Ansatz wählen die Verfahren, die auf der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) beruhen. Hohenberg und Kohn konnten nachweisen, daß alle Grundzustandseigenschaften eines Systems Funktionale seiner Elektronendichte $\rho(r)$ darstellen [20]. Somit sind alle physikalischen Observablen allein durch die Kenntnis der Elektronendichte und damit des Dichte-funktionalen zugänglich. Durch Anwendung des Variationsprinzips ist es auch hier möglich, durch Minimierung der Gesamtenergie die Grundzustandelektronendichte iterativ zu berechnen.

2.2. Populationsanalyse nach Mulliken und weitere Ableitungen von Punktladungen

Die Modellvorstellung atomarer Punktladungen ist gut geeignet, verschiedenste molekulare Eigenschaften zu beschreiben, so z.B. für Wechselwirkungsenergien in Wirts-Gast-Komplexen, Reaktivität und molekularer Dipolmomente.

Punktladungen bilden jedoch als Modellvorstellung keine exakt definierbare physikalische oder experimentell meßbare Eigenschaft ab, die dem Experiment unmittelbar entnehmbar ist und sich aus diesem bestimmen läßt. Auch können Punktladungen nicht direkt aus ab-initio Rechnungen berechnet werden. Vielmehr werden diese aus der Wellenfunktion mittels Populationsanalysen entwickelt. Eine Methode, die breite Anwendung findet, ist die von Mulliken entwickelte Populationsanalyse [21].

Die Elektronendichten $\rho(r)$ können aus der Dichtematrix $P_{\mu\nu}$ und den Basisfunktionen ϕ_μ und ϕ_ν abgeleitet werden (Gleichung 2-7).

$$\rho(r) = \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu=1}^N P_{\mu\nu} \phi_\mu(r)^* \phi_\nu(r) \quad (2-7)$$

$$P_{\mu\nu} = \sum_{j=1}^N n_j c_{\mu\nu}^* c_{\nu j} \quad (2-8)$$

Die Elektronenverteilung eines Systems wird dann durch das Integral der Dichtefunktion beschrieben, dessen Wert der Gesamtzahl der zum Atom A zuzurechnenden Elektronen (N_A) entspricht (Gleichung 2-9).

Dabei ist $S_{\mu\nu}$ das Überlappungsintegral der beiden Orbitale μ und ν (Gleichungen 2-10). Das entsprechende Verfahren, bei dem auch über alle Orbitalpopulationen aufsummiert wird, wird als Populationsanalyse bezeichnet.

$$N_A = \int p(r) dV = \sum_{\mu=1}^N P_{\mu\mu} + \sum_{\mu=1}^N \sum_{\nu>\mu}^N 2 P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \quad (2-9)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) d^3 r_1 \quad (2-10)$$

In Gleichung (2-9) verkörpert der erste Summand den valenzunabhängigen Anteil der Ladung. Er rührt aus Populationen von Orbitalen her, die am Atomkern des Atoms A lokalisiert sind. Der zweite Summand stellt die Überlappungsdichte dar und damit den valenzabhängigen Anteil. In der Mullikenschen Populationsanalyse wird dieser zweite Term für die Überlappungsdichte $S_{\mu\nu}$ gleichmäßig auf die beiden an der Bindung beteiligten Atome aufgeteilt.

Aus der Differenz der Kernladung Z_i und der Zahl der Elektronen N_A wird die Ladung q_A am Atom A bestimmt (Gleichung 2-11).

$$q_A = Z_A - N_A \quad (2-11)$$

Die Mullikensche Populationsanalyse hat aber Nachteile bei der Beschreibung polarer Bindungen. Auch hängen die abgeleiteten Ladungen erheblich von der Wahl der Basissätze ab. Daher wurden auch weitere Populationsmethoden entwickelt. Einige Lösungsansätze bestanden darin, die Überlappungsdichten nicht mehr gleichmäßig auf die beteiligten Zentren aufzuteilen. Die von Reed, Weinstock und Weinhold [22] entwickelte **Natural Populations Analysis (NPA)** definiert Bindungseinheiten (natürliche AOs) aus der molekularen Wellenfunktion, die Eigenfunktionen der atomaren Untereinheit der Dichtematrix sind. Das Verfahren zeichnet sich durch eine wesentlich bessere Beschreibung polarer Bindungen aus. Sie sind zudem nicht mehr so stark abhängig vom jeweils verwendeten Basissatz, da die AOs aus der Dichteverteilung bestimmt werden und diese weniger vom genutzten Basissatz abhängen. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Elektronendichte aufgrund räumlicher Aspekte aufzuteilen. Dabei ist die entscheidende Frage, wie das atomare Volumen definiert werden muß, über welches die Dichtefunktion integriert wird. Nach dem Ansatz von Frankl und Hehre [23] werden die Daten der einzelnen Atome (Atom- und Ionenradien) zur Festlegung der Integrationsgrenzen in Molekülen verwendet.

2.3. Empirische Methoden zur Ableitung von Punktladungen

Verschiedene Verfahren wurden entwickelt, um die Ableitung von Partiaalladungen auf rein empirische Weise zu ermöglichen. Gegenüber ab-initio und semi-empirischen Verfahren zeichnen sich die empirischen Verfahren durch wesentlich geringere Rechenzeiten, aber auch durch eine deutlich geringere Genauigkeit aus. Auch liefert die Mehrheit dieser Verfahren keine von der wirklichen Erstreckung der Molekularstruktur im dreidimensionalen Raum abhängigen Atomladungen.

Ein Beispiel für ein empirisches Verfahren zur Ladungsbestimmung, das nur die molekularen internen Konnektivität berücksichtigt, ist das PEOE-Verfahren (**P**artial **E**qualization of **O**rbital **E**lektronegativity) nach Gasteiger und Marsili [24]. Dieses beruht auf der Annahme, daß

die Elektronegativitätsdifferenzen benachbarter Atome die entscheidende Ursache für den Ladungstransfer zwischen kovalent gebundenen Atomen ist, und es infolge der Bindung zu einem partiellen Ausgleich der Orbitalelektronegativitäten kommt. Diese Ladungsverschiebung bewirkt bei dem elektronegativeren Partner eine Abnahme, bei dem elektropositiveren eine Zunahme der Elektronegativität. Sobald die Elektronegativitäten ausgeglichen sind, fließt keine Ladung mehr. Da sich beim Ladungstransfer ein entgegen gerichtetes elektrisches Feld ausbildet, ist der Ausgleich der Elektronegativitäten nur unvollständig, d.h. partiell. Die Ladung eines Atoms kann dann iterativ bestimmt werden. Dabei läßt sich für die Ladungsbilanz eines Atoms im k-ten Iterationsschritt mit den elektronegativeren Bindungspartnern B im Valenzzustand μ und den elektropositiveren Partnern C im Valenzzustand λ im jeweils k-ten Iterationsschritt formulieren:

$$q_A^k = \left(\frac{1}{2}\right)^k \left[\sum_B \frac{1}{\chi_{AV}^+} (\chi_{B\mu}^k - \chi_{AV}^k) + \sum_C \frac{1}{\chi_{C\lambda}^+} (\chi_{C\lambda}^k - \chi_{AV}^k) \right] \quad (2-12)$$

Die Differenz zwischen den Elektronegativitäten χ_A , χ_B , χ_C ist dann ein Maß für die stattfindende Ladungsverschiebung. Die Nettoatomladung ergibt sich schließlich als Summe über die Iterationsschritte der einzelnen Ladungsbilanzen.

Die Bestrebungen, die Nachteile der empirischen Berechnung der Atomladungen, die nur von Strukturkonnektivität abhängen, zu beseitigen, führte zur Entwicklung der FEOE-Methoden (**F**ull **E**qualization of **O**rbital **E**lektronegativity). Bei der FEOE-Methode wird dabei zugrunde gelegt, daß das chemische Potential an jedem der N-Atomzentren innerhalb eines Moleküls gleich ist, und es daher im Gegensatz zum PEOE-Verfahren zu einem vollständigen Ausgleich der Orbitalelektronegativitäten kommt. Die Energie eines Mehrelektronensystem in einem äußeren Potential läßt sich als Funktion der Elektronendichte des Systems darstellen. Nach Mulliken kann die Elektronegativität χ_A als Mittelwert aus Ionisierungspotentials und Elektronenaffinität definiert werden [25]. Unter Verwendung dieser Elektronegativitätsdefinition und der von Parr und Pearson [26,27] formulierten absolute Härte η_A , die der zweiten Ableitung der Energie nach der Ladung entspricht, läßt sich die Energie eines isolierten Atoms dann in Abhängigkeit von seiner Ladung beschreiben (Gleichung 2-13).

$$E_q(q_1 \dots q_n) = \sum_A (E_A + \chi_A^0 q_A + \eta_A q_A^2) + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} q_A q_B J_{AB} \quad (2-13)$$

Dadurch resultiert ein Ausdruck für die ladungsabhängige Energie. Dieser wird von den atomspezifischen Parametern Elektronegativität und absoluter Härte, sowie einem abstandsabhängigen - und damit nach der dreidimensionalen Molekularstruktur ausgerichteten - Wechselwirkungsteil J_{AB} bestimmt.

Entsprechend kann dann für die Elektronegativität χ_A formuliert werden:

$$\frac{\delta E}{\delta q_A} = \chi_A(q_1 \dots q_n) = \chi_A^0 + 2\eta_A q_A + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} J_{AB} q_B \quad (2-14)$$

Durch die Annahme eines vollständigen Elektronegativitätsausgleiches innerhalb des Moleküls, läßt sich aus Gleichung (2-14) ein lineares Gleichungssystem zur Bestimmung der Ladungen q_A aus den spezifischen Elektronegativitäten χ_A^0 , den absoluten Härten η_A , sowie einem von der echten dreidimensionalen Struktur abhängigen Coulomb-Term ableiten.

Mit dem FEOE-Verfahren können demnach Partiaalladungen berechnet werden, die von der dreidimensionalen Molekularstruktur abhängen. Eine wichtige Einsatzmöglichkeit der FEOE-Verfahren ist daher die Beschreibung elektrostatischer Wechselwirkungen in Kraftfeldern und somit eine bessere Beschreibung des Coulombpotentials bei konformativen Änderungen in Kraftfeldrechnungen [28]. Nach dem EEM-Verfahren von Mortier [29 - 33] werden zusätzlich noch Korrekturterme $\Delta\eta_A$ und $\Delta\chi_A$ eingeführt, die die Veränderung der atomaren Parameter zwischen isoliertem Atom und Molekül beschreiben sollen, und die durch ab-initio Berechnungen an kleinen Molekülen auf STO3G Niveau bestimmt wurden. Eine eigene Überprüfung der Leistungsfähigkeit der EEM-Methode zur Berechnung von Partiaalladungen ergaben allerdings deutlichere Mängel in der Genauigkeit der Methode. Mortier selbst gibt auch in unterschiedlichen Arbeiten stark variierende Korrekturterme $\Delta\eta_A$ und $\Delta\chi_A$ an, die offenbar stärker von der Wahl des Satzes kleinerer Moleküle abhängen, mit denen diese Korrekturterme an STO3G Rechnungen ermittelt wurden. Zudem liegen diese Korrekturterme in der gleichen Größenordnung wie die Ausgangswerte für η_A und χ_A , so daß diese nicht mehr als Korrekturterme im engeren Sinne aufzufassen sind.

Die Verfahren zum vollständigen Elektronegativitätsausgleich (FEOE, bzw.- EEM-Methoden)

waren jedoch trotz dieser genannten Schwierigkeiten eines der erste Versuche, die Ladungsverteilung im Molekül in Abhängigkeit von der dreidimensionalen Struktur empirisch zu beschreiben und zudem die elektrostatische Wechselwirkung und Ladungsbilanz im gesamten Molekül zu berücksichtigen.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Berechnungsverfahren für Partialladungen auf Basis der Bindungspolarisationstheorie (BPT-Ladungsberechnungsverfahren) erreicht bei gleicher Ausgangszielsetzung wie das EEM-Verfahren eine sehr deutliche Genauigkeitssteigerung gegenüber allen anderen bisherigen bekannten empirischen und semi-empirischen Berechnungsmethoden. Das BPT-Ladungsberechnungsverfahren gestattet die sehr schnelle Berechnung von Partialladungen, die von der wirklichen dreidimensionalen Molekularstruktur abhängen. Dabei wird eine Ladungsberechnung auf dem Genauigkeitsniveau von ab-initio Rechnungen bei extrem kurzer Rechenzeit realisiert, und der Einsatz dieser eigenständigen Ladungsberechnungsmethode in Kraftfeldern mit fluktuierenden Ladungen ermöglicht.

Diese neue BPT-Ladungsberechnungsmethode konnte auch als besseres Ladungsmodell für die auf der Bindungspolarisationstheorie beruhende Berechnung der ^{13}C chemischen Verschiebungen eingesetzt werden. Die in Kapitel 6 der vorliegenden Arbeit aufgezeigte ^{13}C -NMR-Spektren-berechnung von Cellulosemodifikationen wurde mit der BPT-CV-Methode unter Verwendung des neuen eigenständigen BPT-Ladungsberechnungsverfahrens zur Beschreibung des elektrostatischen Potentials in der BPT-CV-Berechnung durchgeführt.

2.4. Grundlagen der magnetischen Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Eines der wichtigsten analytischen Verfahren zur Strukturbestimmung ist die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance, NMR). Die Grundlage für die magnetische Resonanz ist die Existenz des Spins, d.h. eines quantisierten internen Drehimpulses. Bereits 1921 zeigten Stern und Gerlach [34], daß sich ein Strahl aus neutralen Silberatomen in einem stark inhomogenen Magnetfeld in zwei Anteile aufspaltet, was auf quantisierte magnetische Momente schließen ließ. 1925 stellten Goudsmit und Uhlenbeck die Hypothese auf, daß dieses magnetische Moment durch einen Eigendrehimpuls der Elektronen (Elektronenspin) zustande käme. Pauli [35] führte die neue Quantennummer s mit dem Betrag

$\frac{1}{2}$ ein, die zu der Aufspaltung in $2s + 1 = 2$ Zuständen im Magnetfeld führt. In den 30er Jahren gelang Gerlach der Existenznachweis eines Kernspins. 1938 bestimmte Rabi das magnetische Moment von Atomkernen in einem Strahl von Lithiumchlorid-Molekülen [36,37]. Purcell [38] und Bloch [39] wiesen die magnetische Resonanz in kondensierter Materie nach. Wesentliche theoretischen Grundlagen der NMR wurden von Bloch [40] erarbeitet. Die ersten Experimente zur Pulsspektroskopie wurden 1949 von Torrey [41,42] und von Hahn [43-45] durchgeführt, der das Spin-Echo-Experiment erfand. Mit der Entdeckung der chemischen Verschiebung [46-48] Ende der 40er Jahre wurde die Untersuchung chemischer Verbindungen mit der NMR-Spektroskopie ermöglicht. Das erste 2D-Experiment durch Messen des freien Induktionsabfalls erst nach dem zweiten $\pi/2$ -Impuls (COSY = Correlated Spectroscopy) wurde 1974 von Ernst realisiert. Hier soll nur ein Überblick zu den Spinwechselwirkungen gegeben werden, wobei neben der Zeeman-Wechselwirkung nur die kernmagnetische Abschirmung und chemische Verschiebung näher dargestellt werden sollen. Eine ausführliche Behandlung der Spinwechselwirkungen findet man in entsprechenden Monografien [49-52]. Ein Atomkern besteht aus Protonen und Neutronen die alle einen Spin besitzen. Dabei setzt sich der Kernspin zusammen aus der Summe der Spins aller Protonen und aller Neutronen des Kerns und dem Gesamtdrehimpuls. Ist dieser Kernspin von Null verschieden, so besitzt der Kern ein magnetisches Moment $\vec{\mu}$. Der Kernspin kann dann mit externen (d.h. von außen angelegten) und mit internen (d.h. lokalen) magnetischen Feldern in Wechselwirkung treten, die quantenmechanisch über Hamiltonoperatoren beschrieben werden können. Es ergibt sich dann der Gesamthamiltonoperator zu $\hat{H} = \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{int}$, wobei die externen Wechselwirkungen solche des Kernspin \hat{I}_k mit äußeren Magnetfeldern sind. Im Fall eines von außen angelegten statischen Magnetfeldes \vec{B}_0 wird bewirkt, daß die Energieentartung des Kernspins in Bezug auf seine Magnetquantenzahl aufgehoben wird und dies zu einer Aufspaltung der Kernenergieniveaus führt. Die Wechselwirkung des Spins mit äußeren Magnetfeldern wird als Zeeman-Aufspaltung bezeichnet. Ist die z-Achse die Richtung des statischen Magnetfeldes (d.h. $\vec{B}_0 = \{0, 0, B_0\}$), so läßt sich der Hamiltonoperator für die Zeeman-Aufspaltung wie folgt definieren, wobei γ_I das gyromagnetische Verhältnis und \hat{I}_z der Kernspinoperator in z-Richtung ist (Gleichung 2-15).

$$\hat{H}_z = -\hbar\gamma_I B_0 \hat{I}_z \quad (2-15)$$

Das von der Kernsorte abhängende Produkt $\omega_0 = -\gamma_I B_0$ wird als Larmorfrequenz bezeichnet. Die Larmorfrequenz ist proportional zur magnetischen Flußdichte B am Ort des Kerns. Dabei beschreibt \hat{H}_z die Zeeman-Wechselwirkung der Spins mit dem homogenen statischen Magnetfeld B_0 . Durch die Wirkung des Zeeman-Hamiltonoperators kommt es zur Richtungsquantelung der Spins bezüglich B_0 , damit zu $2I+1$ unterschiedlichen Ausrichtungen. Die dieser Richtung entsprechenden Komponenten der Spins \hat{I}_{kz} können die Werte $m = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ mit $|\hat{I}_k| = \sqrt{I(I+1)}$ annehmen. Jeder möglichen Orientierung des Kernspins im B_0 -Feld ist eine andere Energie zuordenbar, was bei quantenmechanischer Betrachtung zur Aufspaltung der zuvor entarteten Zustände in $2I+1$ äquidistante Energieniveaus führt, welche durch $E_m = \hbar\omega_0 m$ gegeben sind. Abbildung (2-1) zeigt beispielhaft die Zeeman-Aufspaltung für ein Spin-3/2-System mit einem Kernspin $I=3/2$.

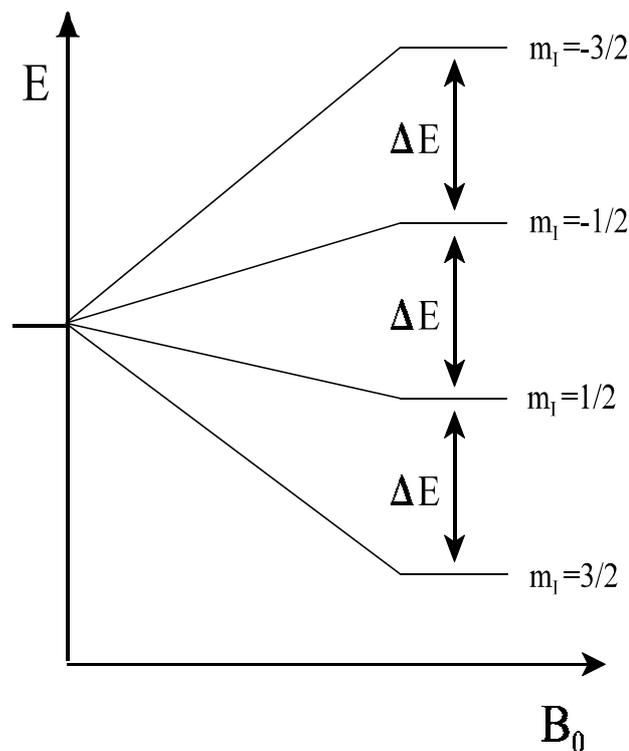


Abbildung 2-1: Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus bei einem Kern mit Spin $I=3/2$

Zur Erzeugung von Übergängen zwischen den Energieniveaus wird mit Hilfe eines starken Hochfrequenzpulses ein oszillierendes Magnetfeld \vec{B}_1 senkrecht zu \vec{B}_0 eingestrahlt. Dabei gilt, daß die Kreisfrequenz der Oszillation ungefähr gleich der Larmorfrequenz sein muß ($\omega_{HF} \approx \omega_0$). Auch wenn die Zeeman-Wechselwirkung die Grundlage der NMR-Spektroskopie bildet, können aus ihr direkt keine Informationen zur Strukturaufklärung erlangt werden. Diese werden über die Wechselwirkungen der Kerne mit internen Feldern gewonnen. Für die NMR-Spektroskopie sind dabei vor allem die chemische Verschiebung und die dipolare Kopplung von Bedeutung, bei Quadropolkernen auch noch die Quadropolkopplung. Für den Gesamthamiltonoperator läßt sich dann formulieren:

$$\hat{H}_{Gesamt} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_D + \hat{H}_Q + \hat{H}_J \quad (2-16)$$

Die direkte Spin-Spin-Wechselwirkung (dipolare Kopplung) beschreibt direkte Wechselwirkungen zwischen den Kernspins infolge magnetischer Dipolwechselwirkung. Bei dieser dipolaren Kopplung erzeugt ein Kern S an einem I ein lokales Magnetfeld \vec{B}_{loc} , welches gegeben ist durch :

$$\vec{B}_{loc} = \frac{\vec{\mu}_S}{r_{IS}^3} (3\cos^2(\theta_{IS}) - 1) \quad (2-17)$$

Dabei ist $\vec{\mu}_S$ das magnetische Moment des Kerns S, r_{IS} der Abstand der Kerne I und S voneinander. Der Winkel θ ist der Winkel zwischen Kernverbindungsachse und dem äußeren Magnetfeld B_0 . Das lokal erzeugte Magnetfeld ist proportional zu r^{-3} . Dabei unterscheidet man zwischen der homonuklearen Dipolwechselwirkung (d.h. die Spins gehören zu Kernen gleicher Massenzahl) und der heteronuklearen Dipolwechselwirkung (d.h. zwischen Spins von Kernen unterschiedlicher Massenzahlen). Aufgrund der r^{-3} -Abhängigkeit werden diese Wechselwirkung nur durch die unmittelbar benachbarten Kerne bestimmt. In der ^{13}C -Festkörper-NMR dominiert aufgrund der geringeren natürlichen Häufigkeit der ^{13}C -Isotope die heteronukleare Dipol-Dipol-

Wechselwirkung.

Der Hamiltonoperator für die heteronukleare dipolare Kopplung zwischen den Kernen I und S ist gegeben durch:

$$\hat{H}_{D(I,S)} = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar}{4\pi r^3} (3 \cos^2(\theta) - 1) \hat{I}_z \hat{S}_z \quad (2-18)$$

Die indirekte Spin-Spin-Wechselwirkung (J-Kopplung) beschreibt dagegen Wechselwirkungen zwischen den Kernspins, die durch die Elektronen, also indirekt vermittelt werden. Sie beruht auf der Kopplung der Kernspins über die Bindungselektronen. Die J-Kopplung kann experimentell nur beobachtet werden, wenn weder die dipolare Wechselwirkung noch die Quadrupolwechselwirkung wirkt. Mit Ausnahme von refokussierten INADEQUATE-NMR-Experimenten [52] kann sie nur in der Flüssigkeits-NMR gemessen werden. Mit Hilfe von Festkörper-NMR wurde die J-Kopplung Weitere Erläuterungen zu der indirekten Spin-Spin-Wechselwirkung (skalare J-Kopplung) findet sich in der Literatur [53-55].

Die Mehrheit der Atomkerne besitzen einen Spin $> \frac{1}{2}$ und damit ein Quadrupolmoment. Die Quadrupolwechselwirkung beschreibt die Wechselwirkung der Kernspins mit den Tensoren der elektrischen Feldgradienten (EFG) am Kernort.

Die verschiedenen hier erwähnten Spin-Wechselwirkungen sind in Bezug auf ihre Größenordnung in der nachfolgenden Tabelle (2-1) verglichen, wobei eine für die NMR charakteristische Feldstärke für das B_0 -Feld von 10 Tesla angenommen wird.

Wechselwirkung	Beschreibung	Größenordnung
Zeeman- Wechselwirkung	Aufspalten der Energieniveaus durch externes B_0 -Feldes	$10^6 - 10^9$ Hz
chemische Verschiebung	Durch B_0 - Feld induzierte Kreisströme und Magnetfeld	$0 - 10^5$ Hz
dipolare Kopplung	Wechselwirkung mit anderen Kernspins über Bindungselektronen	$0 - 10^5$ Hz
J-Kopplung	Wechselwirkung mit anderen Kernspins über Bindungselektronen	$0 - 10^4$ Hz
quadrupolare Kopplung (nur bei $I > 1/2$)	Wechselwirkung des elektrostatischen Quadrupolmoment mit elektrischem Feldgradienten	$0 - 10^9$ Hz

Tabelle 2-1 : Vergleich einzelner Spin-Wechselwirkungen

2.5. Kernmagnetische Abschirmung und chemische Verschiebung

Die grundlegenden Arbeiten zur Beschreibung der chemischen Verschiebung stammen von Ramsey [56]. Eine Einführung in die Problematik der chemischen Verschiebung wird in [57] gegeben.

Ist der Atomkern Bestandteil eines Moleküls, so wird das äußere Magnetfeld B_0 durch ein Zusatzfeld B' abgeschwächt. Das von außen angelegte Magnetfeld B_0 induziert Ströme in den umgebenden Elektronenpaare. Der resultierende induzierte Kreisstrom der Elektronen erzeugt dabei ein zusätzliches Magnetfeld B' , das sich dem äußeren Magnetfeld B_0 überlagert. Das von den Elektronen erzeugte Zusatzfeld ist dem äußeren Feld entgegen gerichtet, d.h. die Elektronen schirmen das Feld ab. Das resultierende von B_0 verschiedene lokale effektive Magnetfeld B^{loc} am Kernort α ist dann gegeben durch:

$$B^{loc} = B_0 - B' = (1 - \sigma_\alpha) B_0 \quad (2-19)$$

Die Größe σ_α ist die kernmagnetische Abschirmung und bezeichnet demnach die Änderung des äußeren Magnetfeldes durch die im Molekül befindlichen Elektronen am Ort des Kerns α . Die Abschirmung besteht aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Teil. Der diamagnetische Anteil entsteht bei kugelsymmetrischer Elektronendichte durch die Präzession der Elektronen um B_0 , wobei sich ein dem angelegten Magnetfeld entgegenwirkendes Magnetfeld bildet. Ist jedoch die Elektronendichte nicht kugelsymmetrisch, kann die Elektronenhülle auch eine Verstärkung des äußeren Feldes bewirken. Man spricht dann von paramagnetischer Abschirmung.

Bei der Abschirmung ändert sich durch die Abschwächung des äußeren Magnetfeldes auf eine lokale Feldstärke B^{loc} die Resonanzfrequenz des beobachteten Kerns gegenüber dem unabgeschirmten Kern. Dies wird als chemische Verschiebung (chemical shift, CS) bezeichnet und ist eine charakteristische Größe für die Umgebung des Kerns. Als Maß wird der chemische Verschiebungswert δ eingeführt, der definiert ist durch:

$$\delta[\text{ppm}] = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} 10^6 = \sigma_{\text{ref}} - \sigma \quad (2-20)$$

und in ppm (parts per million) angegeben wird. Hierbei ist ν die Resonanzfrequenz des beobachteten Kerns und ν_{ref} die Resonanzfrequenz einer Vergleichssubstanz, die als Standard dient. In der NMR-Spektroskopie von ^1H , ^{13}C und ^{29}Si wird gewöhnlich Tetramethylsilan (TMS) als Vergleichsstandard verwendet.

Da die Elektronenwolken normalerweise keine sphärische Symmetrien bilden, können sie nicht frei um den Feldvektor von B_0 präzedieren. Als Resultat ist das induzierte Feld B' nicht parallel zu B_0 , und damit ist die Abschirmung bzw. auch die chemische Verschiebung von der Orientierung des Atomkerns abhängig. Die Wechselwirkungen der kernmagnetischen Abschirmung und der chemischen Verschiebungen sind daher anisotrop. Diese Anisotropie wird durch Tensoren der zweiten Stufe beschrieben.

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad \delta = \begin{pmatrix} \delta_{xx} & \delta_{xy} & \delta_{xz} \\ \delta_{yx} & \delta_{yy} & \delta_{yz} \\ \delta_{zx} & \delta_{zy} & \delta_{zz} \end{pmatrix} \quad (2-21)$$

Diese Tensoren sind im allgemeinen nicht symmetrisch ($\delta_{xy} \neq \delta_{yx}$), wobei in der NMR-Spektroskopie nur der symmetrischer Anteil gemessen werden kann. Es lässt sich eine Hauptachsentransformation in das Hauptachsensystem (**P**ri**n**cipal **A**xes **S**ystem; PAS) durchführen, bei dem die Tensoren nur durch Diagonalelemente charakterisiert sind. Dieses Hauptachsensystem ist für jeden Kern mit seiner jeweiligen elektronischen Umgebung und Lage im Molekül charakteristisch und lässt sich mit einem Ellipsoid veranschaulichen (Abbildung 2-2).

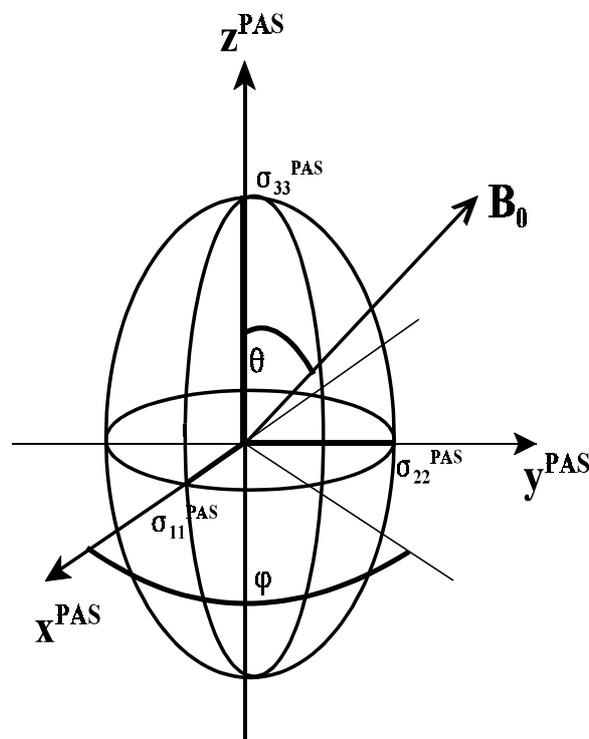


Abbildung 2-2: Lage des Hauptachsensystem zum Laborsystem des Abschirmungstensor mit den Winkel θ und φ .

Der Hamiltonoperator für die kernmagnetische Abschirmung \hat{H}_{MS} hat die Form:

$$\hat{H}_{MS} = \theta \vec{B}_0 \gamma \hat{I}_z = \theta \vec{B}_0 \mu_z \quad (2-22)$$

mit einem nur in z-Richtung weisenden Feldvektor $\vec{B}_0 = (0, 0, B_z)$. In der Säkularnäherung des Hochfeldes läßt sich der Hamiltonoperator der kernmagnetischen Abschirmung dann wie folgt im Hauptachsensystem (PAS) formulieren, wobei θ und φ die Polarwinkel des Hauptachsensystem (PAS) zum Laborsystem gemäß Abbildung 2-2 sind:

$$\hat{H}_{MS} = \omega_{MS} \hat{I}_z \quad (2-23)$$

$$\omega_{MS} = \nu B_z \left(\theta_{iso} + \frac{\Delta_\sigma}{3} [3 \cos^2(\theta) - 1] - \eta_\sigma \sin^2(\theta) \cos(2\varphi) \right) \quad (2-24)$$

Die drei Parameter σ_{iso} , Δ_σ , η_σ werden aus den Tensorhauptwerten σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} ermittelt:

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (2-25)$$

$$\Delta_\sigma = \sigma_{33} - \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (2-26)$$

$$\eta_\sigma = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}} \quad (2-27)$$

Dabei gilt folgende Konvention [58]:

$$|\sigma_{33} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{11} - \sigma_{iso}| \geq |\sigma_{22} - \sigma_{iso}| \quad (2-28)$$

In Flüssigkeiten sind die Anteile $3\cos^2(\theta)-1$ und $\sin^2(\theta)\cos(2\varphi)$ in Gleichung (2-24) infolge der Brownschen Molekularbewegung ausgemittelt. Es verbleibt dann nur der isotrope Anteil. Im Festkörper sind im allgemeinen 6 Werte meßbar, und der Tensor wird durch eine Lage im Raum und durch σ_{iso} , $\Delta\sigma$ sowie η_σ charakterisiert. Der Tensor der chemischen Verschiebung (CV) ist im PAS ebenfalls durch seine drei Hauptwerte eindeutig definiert und es gilt :

$$\text{isotroper Mittelwert der CV} \quad \delta_{iso} = \frac{1}{3}(\delta_{11} + \delta_{22} + \delta_{33}) \quad (2-29)$$

$$\text{Anisotropie der CV} \quad \Delta\delta = \delta_{33} - \frac{1}{2}(\delta_{11} + \delta_{22}) \quad (2-30)$$

$$\text{Axialität der CV} \quad \eta = \frac{\delta_{22} - \delta_{11}}{\delta_{33} - \delta_{iso}} \quad (2-31)$$

Da das Hauptachsensystem an den jeweiligen Kern und seine spezifische Molekülumgebung gebunden ist, ergeben sich für verschiedene Orientierungen des Molekülfragmentes verschiedene Resonanzfrequenzen. Das Festkörperspektrum, das sich ergibt, wenn ein Molekülfragment alle möglichen Orientierungen einnimmt, wird als Pulverspektrum bezeichnet. Es ist durch die Diagonalelemente im Hauptachsensystem charakterisiert (σ_{11}^{PAS} , σ_{33}^{PAS} : Spektrumgrenzen; σ^{PAS} Position der größten Intensität).

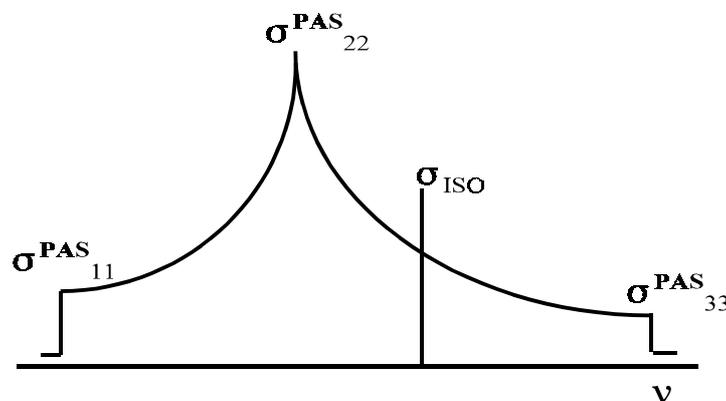


Abbildung 2-3 : Schematische Darstellung eines asymmetrischen statischen Pulverspektrums

3. Das quantenchemische Verfahren der Bindungspolarisationsmethode

3.1. Quantenchemische Beschreibung der kernmagnetischen Abschirmung

Der Tensor der kernmagnetischen Abschirmung kann quantenchemisch als Erwartungswert eines Eielektronenoperators beschrieben werden:

$$\sigma = \langle \Psi_0 | \hat{\sigma}_N | \Psi_0 \rangle \quad (3-1)$$

Dabei ist Ψ_0 die Wellenfunktion im Grundzustand (Grundzustandsenergie E_0) und $\hat{\sigma}_N$ der Abschirmungsoperator gemäß der Definition nach Ramsey [59, 60]

$$\hat{\sigma}_N = \hat{h}_N^{dia} - \frac{2}{m_e} \sum_{k \neq 0} \frac{\hat{h}_N^{orb} |\Psi_k^0\rangle \langle \Psi_k^0| (\hat{h}_N^{psO})^T}{E_k - E_0} \quad (3-2)$$

mit der Wellenfunktion Ψ_k^0 für die angeregten Zustände k (Zustandsenergien E_k) und dem diamagnetischen Elektronenoperator \hat{h}_N^{dia} , Spin-Orbit-Operator \hat{h}_N^{psO} und dem Kopplungsoperator \hat{h}_N^{orb} .

Die korrekte Berücksichtigung der angeregten Zustände erweist sich als sehr schwierig, da über diese Zustände (Summe über k , Nenner in Gleichung 3-2) im allgemeinen wenig bekannt ist, und die betreffende Berechnung sich sehr kompliziert gestaltet. Für die quantenchemische Darstellung der kernmagnetischen Abschirmung als Summe über alle Zustände unter Verwendung der virtuellen Orbitale nach dem Hartree-Fock-Roothaan-Verfahren hat sich der Begriff als SOS-Theorie (**S**um **O**ver **S**tates) nach Ramsey [59, 60] herausgeprägt.

Jedoch bleiben ab-initio Berechnungsmethoden der kernmagnetischen Abschirmung grundsätzlich sehr rechenintensiv und liefern nur für relativ kleine, für den NMR-

Spektroskopiker in der Praxis meist uninteressante Molekülverbindungen verlässliche Ergebnisse. Einige der bekanntesten ab-initio Verfahren zur Berechnung chemischer Verschiebungen sind das IGLO- [61], GIAO- [62], und das LORG-Verfahren [63]. Für das weite Feld der NMR-Anwendungen in großen Bio- und Makromolekülen sind ab-initio Rechenmethoden für kernmagnetische Abschirmung und chemische Verschiebung daher nur bedingt geeignet.

Auf der anderen Seite werden von dem experimentell arbeitenden NMR-Spektroskopiker Inkrementsysteme zur Bestimmung von chemischen Verschiebungswerten verwendet, die als rein empirische Bestimmungsverfahren gelten und ohnehin nur auf konnektive und daher nicht konformative Strukturinformationen zur Bestimmung der chemischen Verschiebung zurückgreifen.

Mit der von Sternberg [6, 64] aufgestellten Bindungspolarisationstheorie (BPT) wurde ein semi-empirischer quantenchemischer Formalismus zur chemischen Verschiebungsberechnung entwickelt, der die Nachteile von ab-initio Verfahren in der Limitierung der Größe des molekularen Systems einerseits und den in Größe des molekularen Systems nicht limitierten, aber ungenauen empirischen Inkrementsystem andererseits überwindet.

Die Bindungspolarisationstheorie gestattet dabei nicht nur die Berechnung des isotropen Mittelwertes, sondern auch die Berechnung der Tensorwerte der chemischen Verschiebung. Sie stellt einen allgemeingültigen semi-empirischen quantenchemischen Formalismus zur Berechnung des Erwartungswertes eines Eielektronenoperators dar. Der quantenchemische Zugang zur Bindungspolarisationstheorie soll im nächsten Kapitel näher dargestellt werden.

3.2. Die Theorie der quantenchemischen Bindungspolarisationsmethode

Bei der Bindungspolarisationstheorie wird das molekulare Gesamtsystem in zwei Teilsysteme A und B aufgeteilt, und es werden die Eigenschaften des molekularen Teilsystems A (Erwartungswert eines Eielektronenoperators des molekularen Teilsystem A) unter dem polarisierenden Einfluß eines benachbarten molekularen Teilsystems B untersucht, wobei für die störungstheoretische Berechnung auf Grundkonzepte der PCILO-Methode (**P**erturbative **C**onfiguration **I**nteraction using **L**ocalized **O**rbitals) [65] zurückgegriffen wird.

Dabei setzt sich die molekulare Gesamtwellenfunktion des molekularen Systems als störungstheoretischer Ansatz aus Grundzustand $|\Psi_0\rangle$ sowie erweiterte Zustände

$|\Psi(i^*)\rangle$ (Polarisation), $|\Psi(j^*)\rangle$ (Delokalisation) und doppelt angeregte Zustände zusammen.

Mit der Annahme, daß die Polarisation der bedeutendste Anteil der Konfigurationswechselwirkung ist, werden die Terme vernachlässigt, die Störungen höherer Ordnung beinhalten (Delokalisationsterme, doppelt angeregten Zustände). Die Gesamtwellenfunktion des molekularen Systems unter Berücksichtigung der Polarisation lautet gemäß Gleichung (3-3).

$$|\Psi_p\rangle = |\Psi_0\rangle + \sum_{i \in A} \frac{\langle \Psi_i | \hat{H} | \Psi(i^*) \rangle}{E_0 - E(i^*)} |\Psi(i^*)\rangle + \sum_{i \in B} \dots \quad (3-3)$$

Dabei wird vom Konzept der Zweizentrenorbitale (Bond-Orbitals, BO) ausgegangen. Diese können als Linearkombination zweier Hybride an den Zentren Z1 und Z2 (die Bindung bildende Kernzentren) dargestellt werden (Gleichung 3-4)

$$|i\rangle = C_{z1} |\chi_{z1}\rangle + C_{z2} |\chi_{z2}\rangle \quad (3-4)$$

mit den Koeffizienten $C_{z1} = \sqrt{\frac{1+d}{2}}$ und $C_{z2} = \sqrt{\frac{1-d}{2}}$, die den Polarisationsparameter d

[66, 6] enthalten, sofern man nichtorthogonale Beiträge der Überlappungsintegrale der Bondorbitale vernachlässigt (Gleichung 3-5).

$$\langle i | j \rangle = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (3-5)$$

Beschreibt $|i\rangle$ das Bondorbital einer Bindung (Gleichung 3-6), so kennzeichnet das Orbital

$|i^*\rangle$ die entsprechende Antibindung, die die Polarisation bei $i = i^*$ bzw. Delokalisation der Bindung beschreibt (Gleichung 3-7).

$$|i\rangle = \sqrt{\frac{1+d}{2}} |\chi_{z1}\rangle + \sqrt{\frac{1-d}{2}} |\chi_{z2}\rangle \quad (3-6)$$

$$|i^*\rangle = \sqrt{\frac{1-d}{2}} |\chi_{z1}\rangle - \sqrt{\frac{1+d}{2}} |\chi_{z2}\rangle \quad (3-7)$$

Für die Hybridfunktionen χ werden als Basisfunktionen Slater Type Orbitals (STO) [15] verwendet (Gleichung 3-8 und 3-9)

$$\langle \vec{r} | \chi \rangle = \chi(\vec{r}) = \sum_k h_k \phi_k(\xi, \vec{r}) \quad (3-8)$$

$$\langle \vec{r} | \phi_{nlm} \rangle = \phi_{nlm}(\xi, \vec{r}) = \sqrt{\frac{(2\xi)^{2n+1}}{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\xi r) Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (3-9)$$

Dabei sind ξ die Orbitalexponenten nach Burns [67] und $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ die Kugelflächenfunktionen, die von den Winkeln θ und φ abhängen.

Der Hamiltonoperator in Gleichung (3-3) wird durch den Fockoperator \hat{F} ersetzt, der sich aus den Teil-Fockoperatoren \hat{F}_A und \hat{F}_B zusammensetzt. Die Separation des Fockoperators in Teil-Fockoperatoren für die molekularen Teilsysteme A und B ist möglich, da im störungstheoretischen Ansatz Delokalisationsterme vernachlässigt werden. Beschreibt $|\Psi(i^*)\rangle$ die Polarisation einer Bindung i , so ergibt sich aus Gleichung (3-3) dann :

$$\langle \Psi_P | \hat{O} | \Psi_P \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{O} | \Psi_0 \rangle + \sum_{i \in A} \frac{\langle \Psi_0 | \hat{F}_B | \Psi(i^*) \rangle}{E_0 - E(i^*)} \langle \Psi(i^*) | \hat{O} | \Psi(i^*) \rangle + \sum_{i \in B} \dots \quad (3-10)$$

Die Summe in Gleichung (3-10) läuft über alle Bindungen in den molekularen Systemen A und B. In Anlehnung an die PCILO-Methode [65] wird der Polarisationsparameter d in den Gleichungen (3-6) und (3-7) so gewählt, daß die Bindungen i zur eigenen Anti-Bindung i^* orthogonal zueinander sind, so daß demnach gilt:

$$\langle i_A | \hat{F}_A | i_A^* \rangle = 0 \quad (3-11)$$

Damit folgt aus Gleichung (3-10) schließlich:

$$\begin{aligned} \langle \Psi_P | \hat{O} | \Psi_P \rangle_A &= 2 \sum_{i \in A} \left(\langle i | \hat{O} | i \rangle + 2 \frac{\langle i | \hat{F}_B | i^* \rangle}{E_0 - E(i^*)} \langle i^* | \hat{O} | i \rangle \right) \\ &= 2 \sum_{i \in A} \left(\langle i | \hat{O} | i \rangle + \frac{2}{\Delta E_i} \langle i | \hat{F}_B | i^* \rangle \langle i^* | \hat{O} | i \rangle \right) \\ &= 2 \sum_{i \in A} (C_i + \langle i | \hat{F}_B | i^* \rangle A_i) \end{aligned} \quad (3-12)$$

Für den Erwartungswert eines Elektronenoperators des molekularen Teilsystems A ergibt sich damit ein bindungsadditiver Ausdruck, der vom Fockoperator \hat{F}_B des Teilsystems B abhängt, und bei dem über alle Bindungen des Molekülsystems A summiert werden muß. Dabei kann zunächst über die k-Bindungen eines Atoms des Teilsystems A und dann über die X-Atome des molekularen Systems A summiert werden (Gleichung 3-13).

$$\sum_{i \in A}^{n_A} \rightarrow \sum_x^{x \in A} \sum_i^{i \in X} \quad (3-13)$$

Der Fock-Operator \hat{F}_B in Gleichung (3-12) wird im Punktladungsmodell (Partialladungen q_x) näherungsweise durch das elektrostatische Potential \hat{V}_B beschrieben.

$$\hat{F}_B \approx \hat{V}_B = \frac{1}{2\pi\epsilon_0} \sum_x \frac{q_x}{|\bar{R}_x - \bar{r}|} \quad (3-14)$$

In dem halbempirischen Berechnungsverfahren der Bindungspolarisationstheorie werden nicht alle Integrale in Gleichung (3-12) explizit berechnet, sondern bindungsspezifische Parameter C_i und A_i für einige Integrale eingeführt und diese Parameter anhand von experimentellen Daten kalibriert. Aus vorstehender quantenchemischer Ableitung ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Erwartungswerten eines Eielektronenoperators und der Bindungspolarisation [6, 64]. Dieser lineare Zusammenhang kann zur schnellen und effizienten Berechnung von Erwartungswerten anhand der Bindungspolarisation mittels empirisch bestimmbarer bindungsspezifischer Parameter für die Geradenkoeffizienten C_i und A_i genutzt werden.

3.3. Berechnung der chemischen Verschiebung mit der Bindungspolarisationsmethode

Unter Verwendung des elektrostatischen Potentials \hat{V} ergibt sich somit für die chemische Verschiebung eines Kerns als Erwartungswert aus Gleichung (3-12) dann mit $\delta_i^0 = C_i$:

$$\delta = \langle \Psi_p | \hat{O} | \Psi_p \rangle = 2 \sum_x \sum_i^{i \in x} \left(\delta_i^0 + A_i^{pol} \langle i | \hat{V} | i^* \rangle \right) \quad (3-15)$$

Die chemische Verschiebung kann somit berechnet werden aus Termen [$\delta_i^0 = n_i O_i$], die der chemischen Verschiebung eines isolierten Kerns ohne Bindungspolarisation entsprechen, und Termen, die aus Anstiegskoeffizienten [$A_i^{pol} = n_i^2 P_i(O)$] und Integralen bestehen, die der durch Bindungspolarisation hervorgerufenen chemischen Verschiebung entsprechen [68]. Dabei können gemäß (Gleichung 3-16) auch chemische Verschiebungstensoren berechnet werden [69].

$$\langle \Psi_p | \hat{O}_{\alpha\beta} | \Psi_p \rangle = 2 \sum_x^{x \in A} \sum_i^{i \in x} D_{\alpha\alpha'}^i D_{\beta\beta'}^i \left(n_i O_i^{\alpha'\beta'} + n_i^2 R_i(O)^{\alpha'\beta'} \langle i | \hat{V} | i^* \rangle \right) \quad (3-16)$$

$D_{\alpha\alpha'}$ und $D_{\beta\beta'}$ sind die Matrixelemente für die Koordinatentransformation vom Bindungskoordinatensystem in das Laborsystem. Die Parameter $[n_i O_i^{\alpha'\beta'}]$ und $[n_i^2 R_i(O)^{\alpha'\beta'}]$ entsprechen dann den Termen für δ^0 und A^{pol} mit tensoriellem Charakter. Zur Berechnung von ^{13}C -NMR-Tensoren mit BPT wurden die bindungstypischen empirischen Parameter von Sternberg et. al [69] aus 512 experimentellen ^{13}C -NMR-Tensoren bestimmt. Es ergab sich ein Korrelationskoeffizient von 0.984. Prieß et. al. [70] verbesserte unter zusätzlicher Verwendung von DFT-IGLO-Rechnungen durch Rekalibrierung den Korrelationskoeffizienten auf 0.995 (siehe Abbildung 3-1).

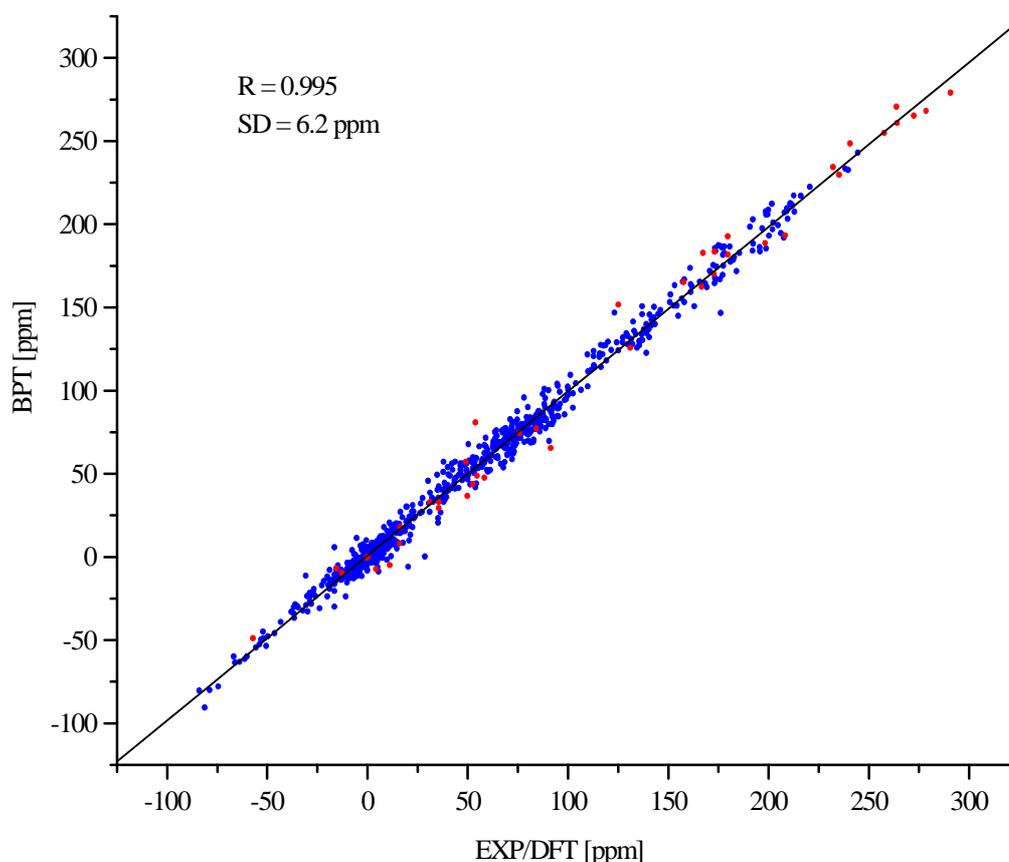


Abbildung 3-1 : Korrelation zwischen exp. bzw. DFT-IGLO bestimmten ^{13}C -chemischen Verschiebungen mit BPT berechneten Werten . (Korrelationskoeffizient 0.995; Standardabweichung 6.2 ppm)

3.4. Berechnung von Partialladungen mit der Bindungspolarisationstheorie

Wie Gleichung (3-14) zeigt, ist für die Berechnung eines beliebigen Erwartungswertes eines Einelektronenoperators mit Hilfe der Bindungspolarisationstheorie eine genaue Kenntnis des elektrostatischen Potentials und damit der einzelnen Punktladungen eine wesentliche Voraussetzung.

Dabei kann auch für die Ladung q_A an einem Atom in Analogie zu den Gleichungen (3-15, 3-16) ein Zusammenhang gemäß Gleichung (3-17) mit den empirischen Parametern $[n_i q_i^0 = d_{ab}]$ und $[n_i^2 R_i(q) = A_{ab}]$ zwischen Atomladung und Bindungspolarisation konstatiert werden [7].

$$q_A = \langle \psi | \hat{q}_A | \psi \rangle = \sum_i^{n \in A} [n_i q_i^0 + n_i^2 R_i(q) \langle i | \hat{V} | i^* \rangle] \quad (3-17)$$

Da jedoch auch im Term für \hat{V} gemäß Gleichung (3-14) die Ladungen q explizit mit einfließen, führt Gleichung (3-17) zu einem gekoppelten linearen Gleichungssystem.

Für eine hinreichend genaue Bestimmung der empirischen Parameter $[n_i q_i^0 = d_{ab}]$ sowie $[n_i^2 R_i(q) = A_{ab}]$ aus Gleichung (3-17) ist eine entsprechend große Anzahl von Molekülen mit bekannten ab-initio Ladungen erforderlich. Die Bestimmung der empirischen Parameter anhand des Eichsatzes von Molekülen kann dann mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Least Square Fit: LSF) erfolgen, da die Kalibrierung der Parameter anhand eines Eichsatzes von Molekülen zu einem überbestimmten Gleichungssystem führt (siehe dazu auch Anhang II, Anhang III).

Auf diese Weise wurden für die Bindungstypen C-C, C(sp²)-O, C(sp³)-O, C-N, O-H, C-H, N-H insgesamt 15 unabhängige Parameter für d_{ab} , A_{ab}^σ , und A_{ab}^π bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte an ab-initio STO3G Atomladungen (Mullikensche Populationsanalyse) für 18 Aminosäuren (siehe dazu Anhang IV). Als Ausgangsstrukturen fanden dabei die von Clementi et. al [71] verwendeten Kristallstrukturdaten mit optimierten Wasserstoffpositionen Verwendung. Alle ab-initio Rechnungen wurden mit dem Programm GAUSSIAN [72] durchgeführt.

In Abbildung (3-2) ist die erhaltene Korrelation zwischen BPT-Ladungen und ab-initio STO3G-Ladungen mit Mullikenscher Populationsanalyse (MPA) für insgesamt 350 Atome dargestellt. Die nach dem BPT-Verfahren berechneten Atomladungen korrelieren demnach sehr gut zu ab-initio STO3G mit Mullikenscher Populationsanalyse berechneten Ladungen. Der Korrelationskoeffizient beträgt dabei 0.9905 bei einem RMSD-Wert von 0.0194 der Ladungen [7].

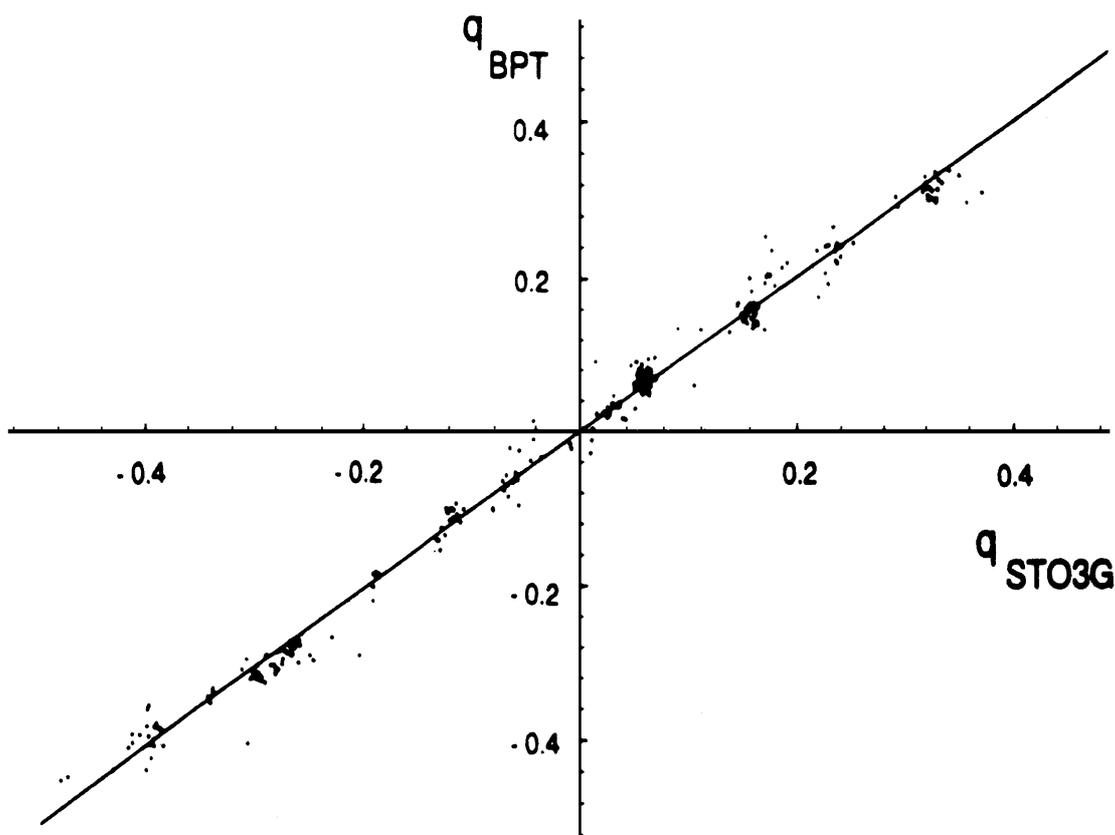


Abbildung 3-2: Korrelation zwischen STO3G ab-initio Ladungen (Mullikensche Populationsanalyse) und BPT-Ladungen für 18 Aminosäuren. (Korrelationskoeffizient = 0.9905, RMSD = 0.0194)

In einem weiteren Schritt erfolgte die Parametrisierung für das BPT-Ladungsberechnungsverfahren für weitere Elemente (F, Cl, P, Si, Zn) und deren Bindungstypen [9]. Dazu fanden insgesamt 134 auf STO-3G HF-Niveau optimierte Strukturen (Aminosäuren, kleinere organische Moleküle, anorganische Phosphor- und Siliziumkristall- und Modellstrukturen) sowie Kristallstrukturen von 9 Zn-Metallkomplexe aus der Cambridge Datenbank zur Parametrisierung Verwendung. Auf diese Weise konnten empirische Parameter für insgesamt 17 Bindungstypen

[Anhang IV] gewonnen werden. Im Unterschied zur Eichung der Parameter für Aminosäuren erfolgte hier die Aufteilung der Polarisationsparameter in solche mit reinem σ -Anteil und solche mit reinem π -Anteil (siehe Erläuterung bei Anhang IV zur Aufteilung der Parameter in d_{ab}^{σ} , d_{ab}^{π} , A_{ab}^{σ} , und A_{ab}^{π}). Zur Bestimmung der empirischen Parameter wurde das Programm Mathematica mit dem Mathematica-Notebook gemäß Anhang III verwendet. Dabei fand eine Überprüfung der Kondition des Gleichungssystems durch Singulärwertzerlegung (Singular Value Dekomposition; SVD) der Gleichungssystemmatrix statt. Alle 36 Singulärwerte (nach Anhang II gleich der Anzahl der in Anhang IV bestimmten Parameter) liegen zwischen 30.8 und 0.01. Ein zu starker Abfall der kleineren Singulärwerte ist nicht zu verzeichnen. Das Gleichungssystem ist somit ausreichend konditioniert, und alle bestimmten empirischen Parameter sind signifikant. Die Korrelation zwischen ab-initio STO3G-Ladungen (Mullikensche Populationsanalyse) und BPT-Ladungen ist in Abbildung (3-6) dargestellt. Es ergab sich dabei ein Korrelationskoeffizient von 0.9911 bei einem RMSD-Wert von 0.0247 der Ladungen.

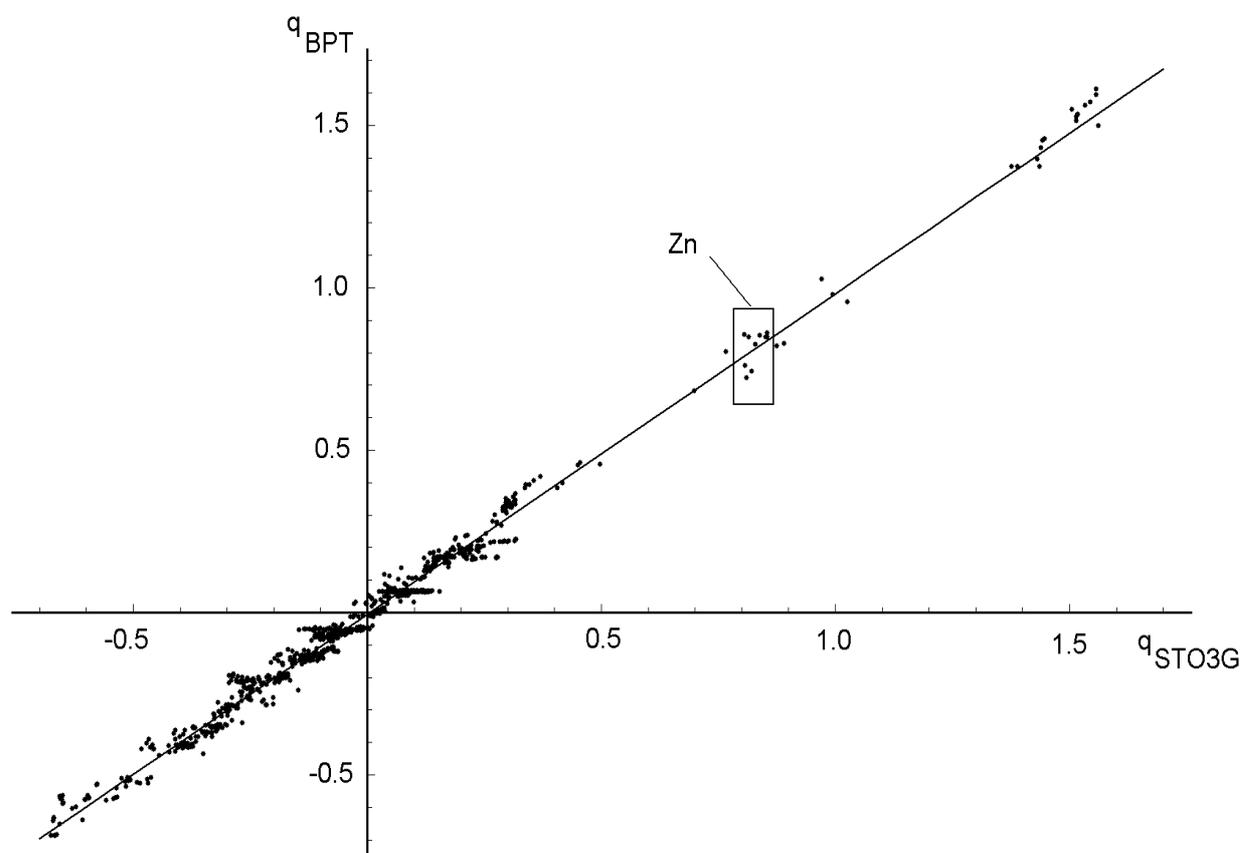


Abbildung 3-6: Korrelation zwischen STO3G ab-initio Ladungen (Mullikensche Populationsanalyse) und BPT-Ladungen für 134 Moleküle unter Einbeziehung auch der Elemente F, Cl, P, Si sowie Zn. Der Bereich für die Ladungen am Zn in den Zn-Metallkomplexen ist umrahmt

Ausgehend von diesen Ergebnissen bestimmte Witter [73] in der Zwischenzeit BPT-Ladungsparameter, die aus ab-initio Rechnungen mit 11 niedrigeren und höheren Basissätzen darunter auch 6-31G(d,p), 6-311+G(d,p), 6-311++G(d,p) gewonnen wurden. Auch hier ergab sich eine sehr gute Korrelation der BPT-Ladungen mit den ab-initio Ladungen (u.a. Korrelationskoeffizient 0.9941 zu ab-initio Ladungen mit Basissatz 6-31G(d,p) und MPA) [72]. Durch Witter [73] konnte in der Zwischenzeit nachgewiesen werden, daß sich die BPT-Ladungsberechnungsmethode zur Parametrisierung von BPT-Ladungen an ab-initio Ladungen mit NBO-Populationsanalyse einsetzen läßt. Ab-initio Ladungen mit NBO-Populationsanalyse verfügen dabei über eine deutlich geringere Basissatzabhängigkeit als solche mit Mullikenscher Populationsanalyse.

4. Das COSMOS-Kraftfeld - ein neues QM/MM-Kraftfeld mit fluktuierenden Ladungen

4.1 Überblick zu Kraftfeldmethoden

Im Gegensatz zu den in Kapitel 1 beschriebenen quantenchemischen Methoden zur Berechnung der molekularen Wellenfunktion untersuchen Kraftfeldmethoden lediglich die Bewegungen der Kerne und lassen die Elektronen dabei völlig unberücksichtigt. Die Energie eines beliebigen Punktes der Energiehyperfläche ($E = E(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_n)$, Energie als Funktion der Kernkoordinaten) wird dann nicht als Eigenwert einer Zustandsfunktion beschrieben, sondern als eine Summe von verschiedenen Potentialen (u.a. Bindungsabstandpotentiale, Bindungswinkel- und Diederwinkelpotentiale, nichtbindende Wechselwirkungspotentiale), die allein von den Kernpositionen und der Kraftfeldparametrisierung abhängen. Die mathematische Beschreibung von Molekülgeometrien kann dann auf der Basis eines klassischen mechanischen Ansatzes durch Federn verbundener Massenpunkte verstanden werden und wird als Molekülmechanik (**M**olecular **M**echanics, MM, Kraftfeldmethoden) bezeichnet. Kraftfeldmethoden gehören zu den ältesten Simulationskonzepten der theoretischen Chemie [1] und gehen davon aus, daß die Atome als Massepunkte angenommen werden und sich zwischen den Atomen im Molekül Bindungen mit bindungsspezifisch typischen Standardlängen ausprägen, welche bedingt durch die verzweigte interne Bindungskonnektivität im Molekül mehr oder minder deformiert sind. Dabei wird postuliert, daß die tatsächliche Molekülgeometrie eine möglichst geringe Abweichung von den Standardwerten der Bindungslängen und Bindungs- bzw. Diederwinkel aufweist und bestehende Abweichungen sich gleichmäßig über alle Bindungen im Molekül verteilen. Neben den bindenden Wechselwirkungen bestehen im Molekül auch valenzunabhängige nichtbindende Wechselwirkungen zwischen den Atomen wie die elektrostatische Wechselwirkung und van der Waals-Wechselwirkung, die vom Abstand der Atome zueinander abhängen, jedoch nicht von deren Konnektivität untereinander. Auch für diese nichtbindenden Wechselwirkungen lassen sich atom- und abstandsabhängige Standardwerte einführen.

In Molekülmodellen, in denen nicht alle diese Standardwerte erreicht werden, gilt die lokale

Molekülgeometrie als berechenbar deformiert, und es baut sich eine interne Spannungsenergie E_{total} auf, die sich als Summe einzelner Spannungsenergien berechnen läßt.

Ziel der Geometrieoptimierung ist es nun, die Molekülgeometrie so zu variieren und so einzustellen, daß die Summe aller Spannungsenergien möglichst minimal wird. Für die Berechnung werden diese Spannungsenergien in die im klassischen Modell wirkenden Molekülkräfte in einzelne mechanische Modellkräfte zerlegt, die sich dann auch einzeln einfach modellieren lassen. Die Gesamtspannungsenergie eines Moleküls ergibt sich dann als Superposition der einzelnen Modellwechselwirkungen, die sich in bindende Wechselwirkungen und nichtbindende Wechselwirkungen klassifizieren lassen (Gleichungen 4-1 bis 4-3).

$$E_{\text{total}} = \sum E_{\text{bonded-terms}} + \sum_i E_{\text{nonbonded}} \quad (4-1)$$

$$E_{\text{bonded-terms}} = \sum_{i,j} E_{\text{bond}} + \sum_{i,j,k} E_{\text{angle}} \\ + \sum_{i,j,k,l} E_{\text{dihedral}} + \sum_{i,j,k,l} E_{\text{improper}} \quad (4-2)$$

$$E_{\text{nonbonded}} = \sum E_{\text{vdW}} + \sum E_{\text{el}} \quad (4-3)$$

Eine einfache Superposition der einzelnen Kräfte ist möglich, da die einzelnen Modellkräfte stark voneinander entkoppelt sind. Bestehende Restkopplungen lassen sich durch entsprechende Kreuzterme gegebenenfalls beschreiben. Die Gesamtspannungsenergie E_{total} im Molekül berechnet sich demnach aus den folgenden Termen:

- Bindungslängenenergie (bindende Wechselwirkung)
- Bindungswinkelenergie (bindende Wechselwirkung)
- Diederwinkelenergie = Torsionsenergie um eine j-k-Bindung
in einer Atomfolge i-j-k-l (bindende Wechselwirkung)
- "Out of Plane"-Terme (bindende Wechselwirkung)
- van der Waals-Energie (nicht bindende Wechselwirkung)
- elektrostatische Wechselwirkung (nicht bindende Wechselwirkung)

In Tabelle 4-1 sind zur Veranschaulichung die einzelnen Wechselwirkungen noch einmal schematisch aufgeführt :

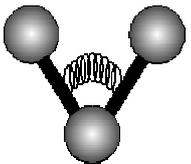
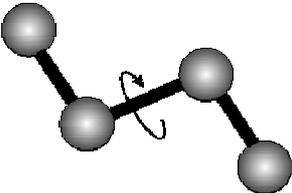
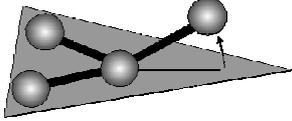
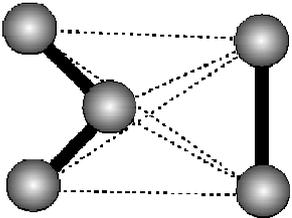
Bindungskräfte		$E_{bond} = k_B (r - r_0)^2$
Bindungswinkelkräfte		$E_{angle} = k_W (\theta - \theta_0)^2$
Diederwinkelkräfte		$E_{dihedral} = H_\phi (1 + \cos(n\phi - \phi_0))^2$
“Out of Plane”- Kräfte		$E_{improper} = k_\psi \cos(\psi - \psi_0)^2$
Nichtbindende Wechselwirkungen (Elektrostatische WW + van der Waals WW)		<p>Van der Waals:</p> $E_{vdW} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6}$ <p>Elektrostatik</p> $E_{el} = \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}}$

Tabelle 4-1 : Vergleich der einzelnen Wechselwirkungen in einem Kraftfeld

Ein Kraftfeld ermöglicht die Beschreibung der Energiehyperfläche eines Moleküls durch eine Summation der einzelnen klassischen Modellkräfte. Es beinhaltet neben der von den Kernpositionen abhängigen mathematischen Formulierung der Einzelmodellkräfte eine Vielzahl von empirisch zu bestimmenden Kraftkonstanten und entsprechenden Parametern (Standardbindungsängen, Standardbindungs- und Torsionswinkel). Diese realisieren eine möglichst gute Approximation der wirklichen Energiehyperfläche des Moleküls.

Die empirischen Parameter und Kraftkonstanten eines Kraftfeldes können aus spektroskopischen Daten, aus quantenchemischen Rechnungen oder durch entsprechendes Fitting anhand der RMSD-Werte eines Testdatensatzes gewonnen werden. Bei der Entwicklung eines Kraftfeldes wird zunächst eine Anzahl von Testmolekülen von chemisch ähnlichen Verbindungen parametrisiert und dann die Parametrisierung auf andere Substanzklassen durch Modifizierung und Erweiterung des Parametersatzes ausgedehnt.

Je nach Substanzklasse und Zielstellung wurden daher eine Vielzahl von Kraftfelder entwickelt, die sich in der genauen Beschreibung der einzelnen Energieterme und der Parametrisierung der zugehörigen Kraftkonstanten unterscheiden (z.B. MM3 [74,75], MMFF94 [76] für organische Moleküle, AMBER [77], CHARMM[78] für große Biomoleküle wie z.B. Proteine, OPLS [79] für Lösungsmittelleffekte, MOMECC [80] für Übergangsmetallkomplexe, YETI [81] für Metallproteine und PIMM [82, 83] für Verbindungen mit ausgedehnten π -Elektronensystem wie z.B. Fullerene).

Es existieren weiterhin Kraftfeldmethoden, die Teile des Kraftfeldes ohne klassische (analytische) Potentialhyperflächen nur mit quantenmechanischen Wechselwirkungen beschreiben [84-88]. Diese Verfahren werden als QM/MM-Hybridkraftfeldmethoden bezeichnet. Mit dem COSMOS-Kraftfeld (COSMOS Force Field, CFF) [8, 9] wurde ein eigenes Kraftfeld entwickelt, das in bezug auf die bindenden Wechselwirkungen und der van der Waals Wechselwirkung auf bewährte Kraftfeldterme ausgewählter anderer Kraftfelder zurückgreift. Für die Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkung nutzt das COSMOS-Kraftfeld das Verfahren der quantenchemischen BPT-Ladungsberechnung. Damit kann dieses neuentwickelte COSMOS-Kraftfeld zu den QM/MM-Hybridkraftfeldern gezählt werden. Es führt erstmals in Kraftfeldrechnungen konformativ abhängige, in bezug zu ab-initio Ladungen vergleichbare genaue Partialladungen ein, aus denen das resultierende elektrostatische Potential und die elektrostatische Wechselwirkung genau berechnet werden können.

In den folgenden Unterkapiteln werden die einzelnen Komponenten des COSMOS-Kraftfeldes vorgestellt.

4.2. Bindungslängenpotentiale im COSMOS-Kraftfeld

Bindungslängenpotentiale sind verbunden mit der Deformation einer Bindung von ihrer Gleichgewichtslänge r^0 . Dabei liefert eine harmonische Näherung jedoch nur für eine sehr kleine Auslenkung aus der Gleichgewichtslage (<100 pm) eine hinreichend gute Beschreibung des Potentialverlaufes. Am besten wird der tatsächliche Potentialverlauf bei Bindungslängen-deformation durch ein Morsepotential gemäß Gleichung (4-4) beschrieben, mit der Konstante a und der Minimum-Energie D_E :

$$E_{Morse} = D_E \left\{ 1 - \exp[-a(r - r_0)] \right\}^2 \quad (4-4)$$

In Abbildung (4-1) ist der Verlauf des Morsepotentials mit dem des harmonischen Potentials verglichen:

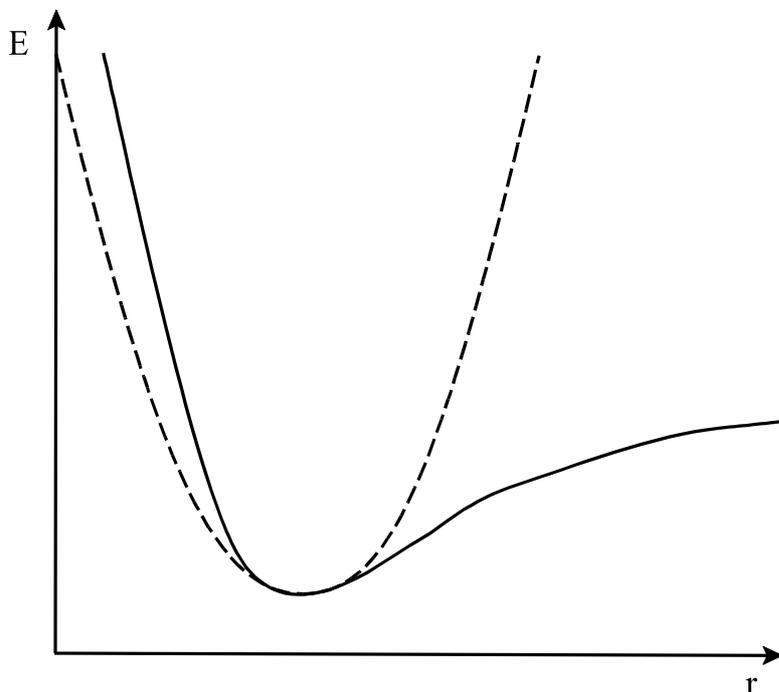


Abbildung 4-1: Vergleich Morsepotential (durchgezogene Linie) mit einem harmonischen Potential (gestrichelte Linie)

Allerdings ist das Morsepotential als Ansatz für größere Moleküle zu kompliziert. Man kann die Bindungsstreckung auch nach dem Hooksche Gesetz (Gleichung 4-5) beschreiben.

$$E_{bond} = \frac{k}{2} (r - r_0)^2 \quad (4-5)$$

Damit aus dieser eigentlichen harmonischen Formulierung die Anharmonizität des Potentials nachgebildet wird, besitzt die Federkonstante k eine funktionale Abhängigkeit vom Abstand der beiden Atome r_{ij} (Gleichung 4-6).

Im COSMOS Kraftfeld wird dazu für die Beschreibung des Bindungslängenpotentials die Kraftkonstante als Abstandsfunktion $k(r_{ij})$ entwickelt (Gleichung 4-7) [89].

$$E_{bond} = \sum_{i>j}^{N_{bond}} k_{ij}(r_{ij}) (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (4-6)$$

$$k(r_{ij}) = \frac{C_2}{r_{ij}^2} + \frac{C_4}{r_{ij}^4} + \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (4-7)$$

Die Parameter C_2 , C_4 und C_6 sowie die Gleichgewichtsabstände r_{ij}^0 für gesättigte Bindungen wurden den Arbeiten von Smith entnommen [82,90]. Auf diese Weise sind Einfachbindungen zwischen C, N, O, S, Cl und F definiert. Ein fester Betrag für k_{ij} von $1007 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ wird für Wasserstoffbindungen gesetzt. Als Standardwert für sonstige fehlende Parameter der Kraftkonstanten k wurde ein Wert von $700 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$ gewählt.

Für ungesättigte Bindungen und in [82,90] fehlende Parameter wird zur Bestimmung der Gleichgewichtsabstände ein anderer Zugang gewählt, da für ungesättigte Bindungen der Gleichgewichtsabstand auch mit von der Valenz der Bindung abhängt. Für konjugierte Doppelbindungen liegt die Valenz zwischen 1 und 2 und hängt von der π -Elektronenverteilung und der Planarität des konjugierten π -Systems ab. Zur Beschreibung wird oft auf Kraftfeldparametrisierung von vielen verschiedenen π -System zurückgegriffen, was aber die Einführung

zahlreicher neuer Atomtypen und damit weitere Rechenprobleme z.B. Typerkennung innerhalb des Kraftfeldes zur Folge hat.

Das COSMOS-Kraftfeld nutzt zur Bestimmung von Gleichgewichtsabständen für konjugierte π -Bindung eine bereits von Pauling aufgestellte Beziehung zwischen Valenz und Bindungsabstand. O'Keefe und Brese [91] parametrisierten den von Pauling aufgestellten Zusammenhang neu (Konstantenbestimmung 0.37 statt 0.35 nach Pauling), so daß sich der Gleichgewichtsabstand einer allgemeinen Bindung r_{ij}^0 aus dem Gleichgewichtsabstand einer idealen Einfachbindung R_{ij} und der Valenz v_{ij} der Bindung zwischen i und j ergibt:

$$r_{ij}^0 = R_{ij} - 0.37 \ln v_{ij} \quad (4-8)$$

Die Parameter zur Berechnung der Einfachbindungsabstände R_{ij} aus den Elektronegativitäten der an der Bindung beteiligten Atome sind für die meisten Elemente veröffentlicht [90].

Die Bestimmung der Valenz v_{ij} einer konjugierten π -Bindung kann gemäß der Gleichung (4-9) erfolgen :

$$v_{ij}^{\pi} = \cos^2 \phi \sqrt{1 / N_i^{\pi}} \sqrt{1 / N_j^{\pi}} \quad (4-9)$$

Diese Formel beschreibt die π -Valenz einer konjugierten Bindung in Abhängigkeit von der Anzahl der π -Elektronen, die das π -System bilden, und dem Winkel ϕ zwischen π -System und Kernverbindungsachse der Atome i und j. Die Anzahl dieser π -Elektronen kann dabei durch Zählen der Anzahl der Nachbarn des Atoms i mit π -Bindungen (N_i^{π}) (für Atom j entsprechend dann N_j^{π}) ermittelt werden.

Für koordinative Bindungen (z. B. bei Metallkomplexen) ist die Bindungervalenz $v_{ij} < 1$. In Anlehnung an vorstehende Gleichung kann ein mathematischer Zusammenhang zur Bestimmung der σ -Bindungervalenz einer koordinativen Bindung in Abhängigkeit von der Atomvalenz (Anzahl der Valenzelektronen V_i) und der Anzahl n_i der Bindungen am Atom i (analog für Atom j) aufgestellt werden (Gleichung 4-10).

$$v_{ij} = \sqrt{V_i^D / n_i^D} \sqrt{V_j^A / n_j^A} \quad (4-10)$$

mit den Ligandenatomen i als Donator und dem Metallatom j als Akzeptor. Bei Metallatomen ist die Anzahl der Bindungen n_j^A gleich der Koordinationszahl.

4.3. Bindungswinkelpotentiale im COSMOS-Kraftfeld

Auch für die Beschreibung der Bindungswinkelpotentiale kann auf das Hooksche Gesetz zurückgegriffen werden. In erster Näherung gilt dann ein harmonischer Ansatz.

$$E_{angle} = \frac{1}{2} k (\theta - \theta_0)^2 \quad (4-11)$$

Ebenso wie beim Bindungslängenpotential ist aber das Bindungswinkelpotential ein anharmonisches Potential. Im COSMOS-Kraftfeld wird dazu das anharmonische VALBOND-Potential [92,93] verwendet, das gut mit dem ab-initio Potential korreliert. (vgl. Abbildung 4-2)

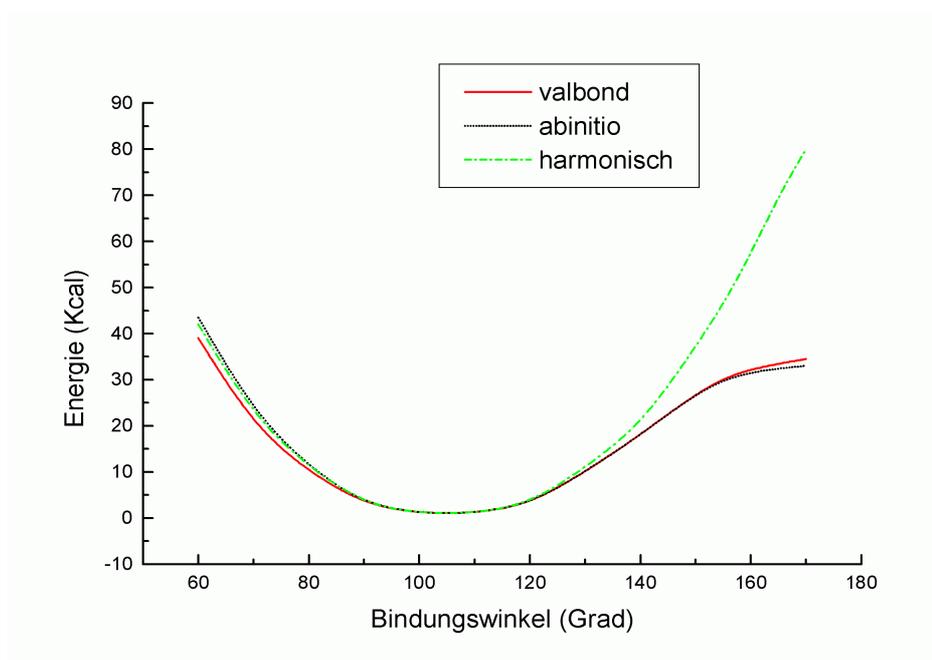


Abbildung 4-2: Vergleich verschiedener Bindungswinkelpotentiale

Landis und Cleveland [92,93] formulierten dazu im VALBOND-Potential eine Beziehung zwischen der Bindungswinkelenergie dreier Atome i-k-j und der Abweichung der mit dem Bindungswinkel veränderlichen Bindungsstärke $S_k(\alpha_{ij})$ der Hybridorbitale von der maximal möglichen Bindungsstärke.

$$E_{angle} = \sum_k^{cent.at.} \sum_i^{lig.} \sum_{i \neq j}^{lig.} k_k \left[S_k^{max} - S_k(\alpha_{ij}) \right] \quad (4-12)$$

Dabei läßt sich S_k^{max} wie folgt berechnen, wobei m von der Hybridisierung des Zentralatoms k abhängt (z.B. m=3 bei sp^3 -Hybrid).

$$S_k^{max} = \sqrt{\frac{1}{1+m}} (1 + \sqrt{3m}) \quad (4-13)$$

Die davon abweichende aktuelle Bindungsstärke $S_k(\alpha_{ij})$ berechnet sich unter Berücksichtigung der bindungswinkelabhängigen Überlappungsintegrals Δ_{ij} zu:

$$S_k(\alpha_{ij}) = S_k^{max} \sqrt{1 - \frac{1 - \sqrt{1 - \Delta_{ij}^2}}{2}} \quad (4-14)$$

$$\Delta_{ij} = \frac{1}{m} (1 + m \cos \alpha_{ij}) \quad (4-15)$$

4.4. Torsionspotentiale im COSMOS-Kraftfeld

Die Torsionspotentiale verdeutlichen die Verdrehbarkeit einer Bindung und werden in Abhängigkeit von einem Diederwinkel dargestellt. Da die Potentialkurve einen periodischen Verlauf hat (bei Rotation um 360 Grad ergibt sich der gleiche Wert), wird das Torsionspotential durch eine Cosinusfunktion beschrieben. Es ergibt sich je nach Natur der beiden inneren Atome ein zwei- oder dreizähliges Cosinuspotential, dessen Minima entsprechend den Verhältnissen bei Einfach- und Doppelbindungen bei 60, 180 und -60, bzw. bei 0 und 180 Grad liegen. Die Kraftkonstante ist für reine σ -Bindungen nur von den beiden äußeren Atomen k, l abhängig. Es ergibt sich bei σ -Bindungen dann für den Diederwinkel τ zwischen den Atomen i, j, k, l :

$$E_{dihedral(\sigma)} = \sum_{k < l} \frac{1}{2} k_{kl} (1 \pm \cos n \tau) \quad (4-16)$$

Bei Bindungen mit π -Bindungsanteil ist die Kraftkonstante zusätzlich von der Bindungsvaleanz v_{ij} abhängig. Nach [82] existiert dann unter Verwendung von $k_{\pi}(\tau)$ nachfolgender Zusammenhang. Die Berechnung der von der Valenz v_{ij} abhängigen Kraftkonstante erfolgt unter Berücksichtigung weiterer Korrekturfaktoren C_{ij} , die ebenfalls [81] entnommen werden können.

$$E_{dihedral(\pi)} = k_{\pi}(\tau)(1 - \cos^2 \tau) \quad (4-17)$$

$$k_{\pi}(\tau) = k_{\pi} \left[v_{ij} + 0.15 v_{ij}^2 \cos^2 \tau + C_{ij} (1 - \cos^2 \tau) \right] \quad (4-18)$$

Die Ausgangskraftkonstante k_{π} entspricht nach [94] der Energie, die zum Aufbrechen einer Ethen- π -Bindung benötigt wird ($k_{\pi}=188,372 \text{ kJ mol}^{-1}$).

4.5. “Out of Plane”-Potentiale im COSMOS-Kraftfeld

Für sp^2 -hybridisierte Atome ergibt sich die günstigste Konformation bei trigonal-planarer Anordnung. Für derartige planare sp^2 -hybridisierte Atome wird bei Auslenkung eines ihrer Bindungspartner aus der Ebene eine zusätzliche Deformationsenergie berechnet. Diese ist proportional zum Winkel β der Auslenkung des Atoms aus der Ebene der übrigen Atome ist mit einer zugehörigen Kraftkonstante k_π .

$$E_{Op} = 4k_\pi \sum_i^{sp^2} \sum_j^3 v_{ij}^\pi \cos^2 \beta \quad (4-19)$$

Die resultierende Kraft ist Null für ein planares π -System und ungleich Null für ein nicht planares π -System. Die Kraftkonstante k_π wird entsprechend der Energie gesetzt, die benötigt wird, um eine C-C- π -Bindung aufzubrechen. Die Valenz v_{ij}^π kann in Anwendung der Gleichung (4-9) unter Weglassen des $\cos^2\phi$ -Terms bestimmt werden.

4.6. “van-der-Waals”-Potentiale im COSMOS-Kraftfeld

Eine wichtige nicht-bindende Wechselwirkung, hervorgerufen durch elektrodynamische Effekte ist die van der Waals-Kraft. Die van der Waals-Wechselwirkung besteht aus einem Term, der die starke Pauli-Repulsion bei enger Annäherung zweier Atome (hervorgerufen durch Überlappung der Elektronenhüllen) wiedergibt und einem weniger starken anziehenden Dispersionswechselwirkungsterm (hervorgerufen durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Elektronenwolken zweier benachbarten Atomen). Die Gesamtwechselwirkung aus anziehenden und abstoßenden Term kann u.a. durch ein Lennard-Jones Potential V^{LJ} [95] beschrieben werden, wobei je nach Kraftfeld für die abstoßenden Terme eine Potenz von $n=12$ oder $n=9$ und für die weniger stark anziehenden Terme eine 6-er Potenz gewählt wird.

$$V_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^n - \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4-20)$$

In Abbildung 4-3 ist der Verlauf des Lennard-Jones-Potential für die van der Waals-Wechselwirkung mit dem Verlauf des Coulombwechselwirkungspotentials verglichen.

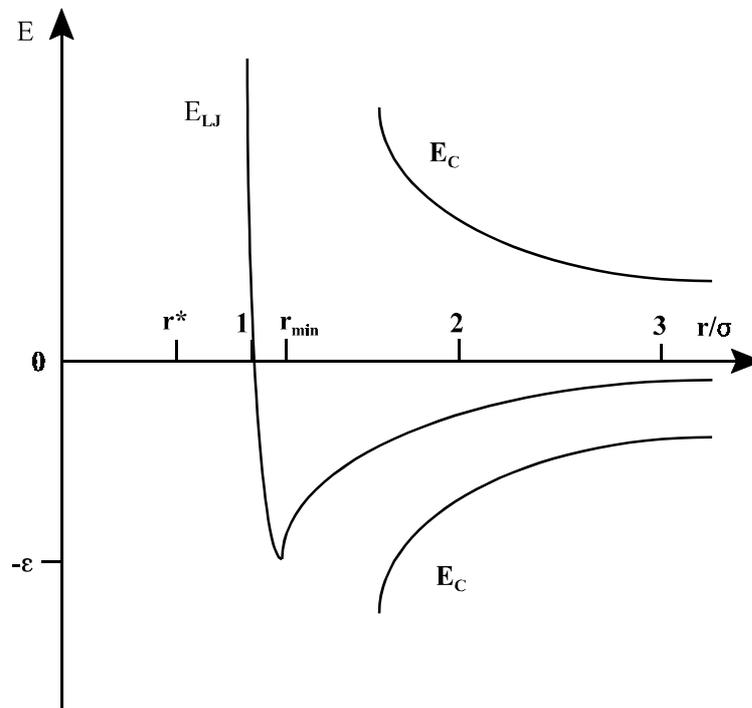


Abbildung 4-3: Verlauf des Lennard-Jones-Potential der van der Waals-WW verglichen mit dem Coulombwechselwirkungspotential

Bei $R_{ij} = R_{ij}^*$ beträgt die Energie $0.0 \frac{kJ}{mol}$. Beim energetisch besten Abstand zweier Atome

$$R_{ij}^{\min} = \sqrt[6]{2} R_{ij}^* = 1.12 R_{ij}^* \text{ ist die Energie gleich } -\epsilon_{ij}.$$

Im COSMOS-Kraftfeld wird für die Beschreibung der intermolekularen van der Waals-Wechselwirkungskräfte ein 9-6-Lennard-Jones-Wechselwirkungsterm verwendet (Gleichung 4-21).

$$E_{vdW(inter)} = \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4-21)$$

Die intramolekularen van der Waals-Wechselwirkungskräfte werden dagegen im COSMOS-Kraftfeld durch ein Exp-6-Potential dargestellt (Gleichung 4-22).

$$E_{vdW(int ra)} = \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \left[18400 \exp\left(-12 \frac{R_{ij}}{R_{ij}^*}\right) - 2.25 \left(\frac{R_{ij}^*}{R_{ij}}\right)^6 \right] \quad (4-22)$$

Dabei werden ϵ_{ij} und R_{ij}^* nach den Kombinationsregeln von Halgren [96] ermittelt. Für R_{ij}^* wird das kubische Mittel aus R_i und R_j bestimmt (Gleichung 4-23), während für ϵ_{ij} das HHG-Mittel (**H**armonisches des **H**armonischen und **G**eometrischen **M**ittel) gemäß Gleichung (4-24) verwendet wird.

$$R_{ij}^* = \frac{R_i^3 + R_j^3}{R_i^2 + R_j^2} \quad (4-23)$$

$$\epsilon_{ij} = \frac{4 * \epsilon_i \epsilon_j}{\left(\sqrt{\epsilon_i} + \sqrt{\epsilon_j}\right)^2} \quad (4-24)$$

Gegenüber Halgren enthält das COSMOS-Kraftfeld noch einige Vereinfachungen, welche die Zahl der experimentellen vdW-Parameter und vdW-Typen reduzieren. So werden u.a. für C-Atome in Kohlenstoffringen im COSMOS-Kraftfeld keine speziellere Typdefinition verwendet.

4.7. Elektrostatische Wechselwirkungspotentiale im COSMOS-Kraftfeld

Ein wichtiger Bestandteil in einem molekülmechanischen Kraftfeld ist die Behandlung der elektrostatischen molekularen Wechselwirkung und die dafür notwendige Repräsentation der molekularen Ladungsverteilung.

Das elektrostatische Potential zählt ebenso wie die van der Waals-Kräfte zu den nichtbindenden Wechselwirkungen. Die verallgemeinerte Coulombwechselwirkung ist dabei eine sehr

weitreichende Wechselwirkung, die nur mit $\frac{1}{r}$ abfällt (vgl. Gleichung 4-25).

$$E_{Coulomb} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_a q_b}{\epsilon_r r_{ab}} \quad (4-25)$$

Hierbei ist r_{ab} der Abstand zwischen zwei Ladungen q_a und q_b sowie ϵ_r die Dielektrizitätskonstante des Mediums.

Einige Ansätze für die Berechnung der molekularen elektrostatischen Wechselwirkung basieren auf verteilten Multipolentwicklungen [4], die die Ladungsverteilung in Molekülen ähnlich genau wiedergeben können wie die elektronische Wellenfunktion. Für MM- und insbesondere MD-Anwendungen ist jedoch eine einfache Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkung vorzuziehen. Normalerweise wird dazu nur der Monopolbeitrag einer atomzentrierten Multipolentwicklung einbezogen und vom Modell der Partialladungen ausgegangen.

Da das elektrostatische Potential im Molekül aber durch dessen Kernladungen und dessen elektronischen Ladungsdichten erzeugt wird, was durch das Punktladungsmodell (Partialladungen) an den Kernorten nicht exakt wiedergegeben werden kann, wird zur Anpassung des von den klassischen Partialladungen erzeugten Potentials an das ab-initio elektrostatische Potential eine Skalierung vorgenommen (z.B. ESP-Fit [97,98]). Die mit dem BPT-Verfahren gemäß Kapitel 3.4 berechneten Partialladungen entsprechen aufgrund ihrer Parametrisierung Partialladungen auf STO3G-Niveau. Es konnte auch eine gute Korrelation dieser Partialladungen zu ESP-Ladungen (Korrelationskoeffizient $R = 0.992$; Anstieg $m = 2.05$) konstatiert werden [9]. Daraus ergibt sich ein Skalierungsfaktor $C_s = 4.25$ für die Coulombwechselwirkung mit BPT-Ladungen [9]. Bei Annahme von $\epsilon_r = 1.0$ folgt Gleichung (4-26).

$$E_{Coulomb} = C_s \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (4-26)$$

Die auf Grundlage des BPT-Ladungsmodells berechnete elektrostatische Wechselwirkung läßt sich mit dem ab-initio berechneten elektrostatischen Potential vergleichen. In Abbildung (4-4)

sind die elektrostatischen Wechselwirkungsenergien basierend auf dem BPT-Berechnungsverfahren im Vergleich zum von Gresh et. al [99] berechneten ab-initio Potential für das molekulare System $[\text{ZnH}_2\text{O}]^{2+}$ in Abhängigkeit vom Zn-O Abstand dargestellt.

Es besteht eine sehr gute Übereinstimmung im Potentialverlauf bei Abstandsvariation zwischen ab-initio Potential und dem auf BPT-Ladungen berechneten Potential. Dabei weist das ab-initio Potential noch einen etwas höheren absoluten Betrag aus.

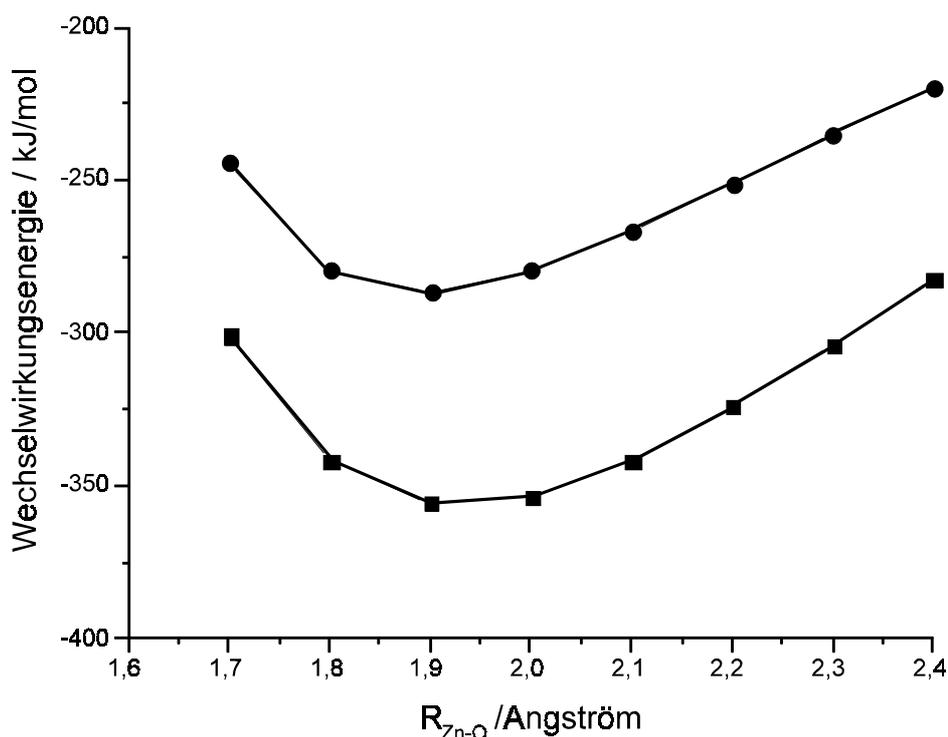


Abbildung 4-4 : Elektrostatischen WW bei $[\text{ZnH}_2\text{O}]^{2+}$ in Abhängigkeit vom Zn-O Abstand (● - WW-Energie erhalten aus ab-initio Rechnungen [98] ; ■- WW-Energie erhalten aus BPT-Ladungsmodell [9])

Mit dem BPT-Ladungsmodell und der damit gegebenen Möglichkeit, die elektrostatischen Wechselwirkungen auch für Verbindungen mit Ionen genau zu beschreiben, wurden für Zn-Metallkomplexe mit dem COSMOS-Kraftfeld Rechnungen sowohl in der “non-bonded”-Näherung (nur elektrostatischen Stabilisierung durch Zn-Ion berücksichtigt) als auch in der “bonded”-Näherung (Einführung von Koordinationsbindungen Zn-O, Zn-C, Zn-N) durchgeführt [9]. In Abbildung (4-5) sind die Abweichungen der berechneten Geometrie zu experimentellen Strukturdaten verschiedener Berechnungsmethoden verglichen.

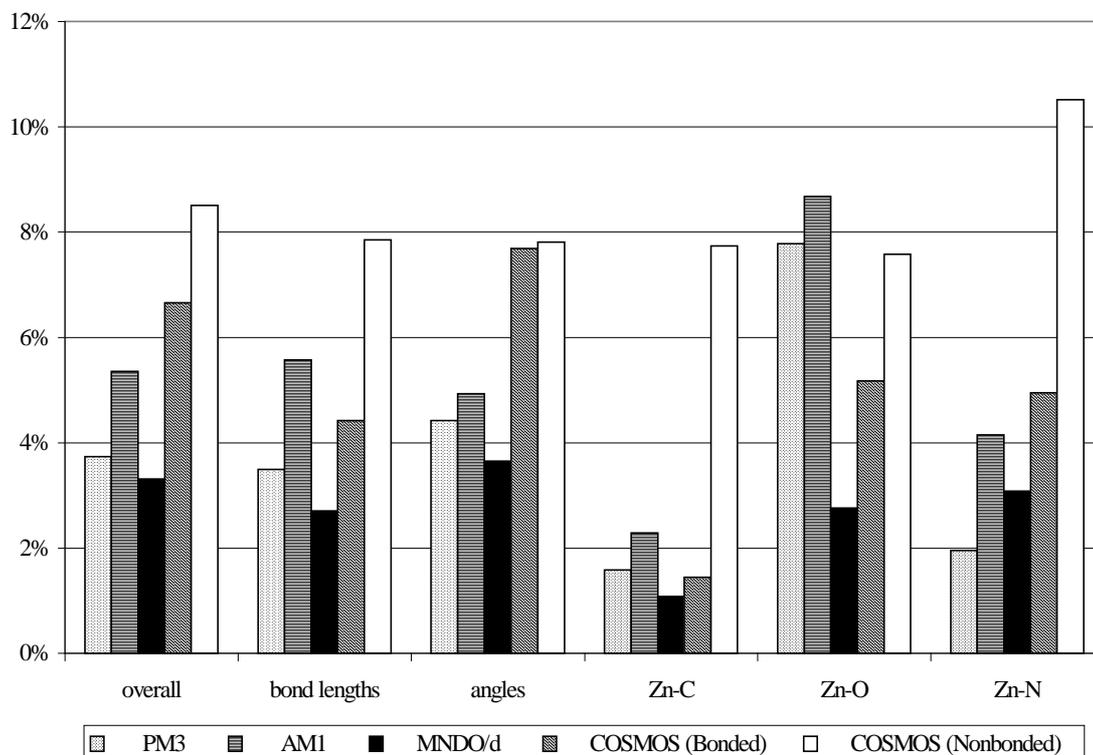


Abbildung 4-5 : Abweichung (%) berechneter Abstände und Winkel verschiedener Berechnungsverfahren zu experimentellen Werten für Zn-Komplexe. Der Vergleich schließt die Ergebnisse für das COSMOS-Kraftfeld in der “bonded”-Näherung und in der “non bonded”-Näherung ein.

Auch in der “non-bonded”-Näherung kann mit dem COSMOS-Kraftfeld die Geometrie von Metallkomplexverbindungen bei einer rein elektrostatischen Stabilisierung berechnet werden. Das elektrostatische Potential auf Basis von BPT-Ladungen beschreibt dabei noch gut die molekulare Strukturumgebung am Zn-Ion in Metallkomplexverbindungen. Dies zeigt eine hohe Güte des molekularen elektrostatischen Potentials durch BPT-Atomladungen.

Weiterführend konnte in der “bonded”-Näherung bei 4-fach koordinierten Zn-Komplexen eine Minimierung der Abweichung zu experimentell bestimmten Abständen auf $< 2\%$ und zu experimentell bestimmten Bindungswinkel auf $< 5\%$ in bezug auf die Zn-Umgebung erzielt werden [9].

5. Optimierungsverfahren der Molekülgeometrie

5.1. Überblick zu den Optimierungsverfahren

Optimierung der Molekülgeometrie bedeutet, lokale oder globale Energieminima (stabilste Molekülkonformationen) auf der Energiehyperfläche zu suchen, d.h. unter Anwendung eines Kraftfeldes eine kräftefreie Anordnungen der Atome und damit eine Gleichgewichtsgeometrie zu finden. Es existieren für N-atomige Moleküle $3N-6$ Freiheitsgrade und damit eine ebenso große Dimension der Energiehyperfläche. Optimierungsprobleme der Molekülgeometrie sind daher hochdimensional. Ziel der lokalen Optimierung ist das Erreichen von lokalen Minima der Hyperfläche, d.h. das Auffinden der nächsten Energieminima von einem gegebenen Ausgangspunkt aus. Im Gegensatz dazu wird bei der globalen Minimumsuche von allen Punkten der gesamten Hyperfläche der energieärmste Punkt bestimmt. Während man ein lokales Minimum gezielt durch Optimierungsalgorithmen suchen kann, ist das Auffinden von globalen Minima nur durch Abtasten des Konformationsraumes gemäß der thermischen Molekularbewegung (Moleküldynamik, MD) oder durch stochastische Methoden (Monte Carlo, MC) möglich. Eine gute Übersicht zur globalen Minimierung und speziellere Reviews zur Moleküldynamik findet sich in der Literatur [100-103].

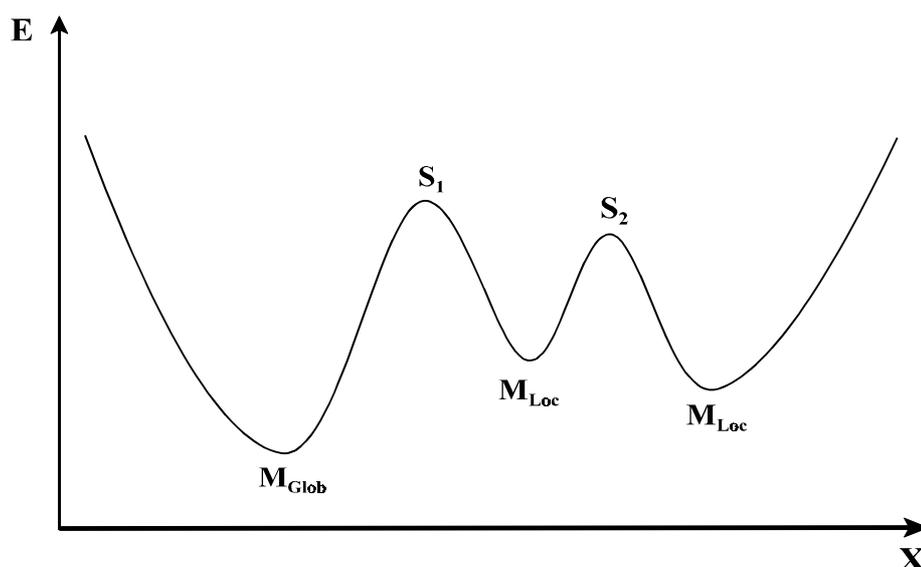


Abbildung 5-1 : Eindimensionale Projektion der Energiehyperfläche mit globalen Minima M_{glob} , lokalen Minima M_{loc} und zwei Sattelpunkten S_1 und S_2

5.2. Gradienten- und konjugiertes Gradienten-Optimierungsverfahren

Das Auffinden lokaler Minima der Energiehyperfläche erfolgt beim einfachen Gradientenverfahren [104] und beim konjugierten Gradientenverfahren [105,106] in iterativer Form durch Berechnung von Kräften bei ebenfalls schrittweiser Änderung der Atomkoordinaten. Die Schrittweite λ wird dabei in jedem Optimierungsschritt angepaßt.

$$\vec{F} = -\nabla E = \left(\left(\frac{\partial E}{\partial x_1} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial x_2} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial x_3} \right) \right. \\ \left. \left(\frac{\partial E}{\partial y_1} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial y_2} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial y_3} \right) \dots \right. \\ \left. \left(\frac{\partial E}{\partial z_1} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial z_2} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial z_3} \right) \right) \quad (5-1)$$

$$\vec{x}_{i+1} = \vec{x}_i + \lambda \frac{\vec{F}_i}{|F_i|} \quad (5-2)$$

Dabei wird das Minimum in einer iterativen Folge von linearen Suchvektoren ermittelt. Die Richtung des ersten Suchvektors bestimmt sich dabei nach dem größten abfallenden Abstiegsgradienten durch Berechnung der ersten Ableitung der Energiefunktion. Beim folgenden Suchschritt wird entweder die Richtung beibehalten (wenn sich eine weitere Minimierung der Energie ergab), oder in eine andere Suchrichtung gewählt (wenn sich keine weitere Minimierung der Energie ergeben hat). Beim konjugierten Gradientenverfahren (Fletcher-Reeves[105] , Polak-Ribiere [106]) wird zur Bestimmung der neuen Suchrichtung nach jedem Einzelschritt zusätzlich zum momentanen Gradienten auch die Richtung des vorhergehenden Schrittes berücksichtigt. Es ergibt sich dann der neue Gradientenvektor aus einer Addition des aktuellen Gradienten mit dem letzten Gradienten (gewichtet mit Gewichtungsfaktoren). Einen anderer Zugang zum Auffinden lokaler Energieminima liefern die "Newton-Raphson"-Verfahren [107]. Durch

Verwendung der zweiten Ableitungen der Energiehyperfläche werden bei den “Newton-Raphson”-Verfahren eine einfachere Unterscheidung zwischen Minima und Maxima (d.h. Sattelpunkten) der Energiefunktion möglich.

5.3. Moleküldynamik und Integration der Bewegungsgleichungen

Die sehr große Anzahl von $3N-6$ inneren Freiheitsgraden komplexere Moleküle legt es nahe, bei der Konformationssuche dynamische Aspekte (zeitliche Entwicklung von Molekülkonformationen) mit einzubeziehen. Mit der von Alder und Wainwright 1957 [108] eingeführten Moleküldynamiksimulation (MD) ist eine schnelle Abtastung des gesamten Konformationsraumes möglich. Zwar basieren MD-Simulationen auch auf der zeitlichen Entwicklung rein analytischer Ableitungen von Kraftvektoren auf der Energiehyperfläche und bieten zunächst auch einen rein deterministischen Zugang. Jedoch können die den Bewegungen der Atome ($i=1..N$) zuordenbare Geschwindigkeit \vec{v}_i mit einer Modelltemperatur T des Systems verbunden werden, und durch Steuerung der Modelltemperatur auch lokale Energiebarrieren und Sattelpunkte überwunden werden, und somit auch das Modellsystem von einem lokalen Minima zu einem globalen Minima gelangen. Dabei wird das Molekül im thermischen Gleichgewicht seinen Gleichgewichtszustand als Folge reversibler Geometrieänderungen einnehmen. In jedem der diskreten Zeitschritte der MD-Simulation werden über das Kraftfeld die resultierenden Kraftvektoren auf der Energiehyperfläche und damit auch die Beschleunigung der einzelnen Atome i ermittelt (Gleichung 5-3).

$$\vec{F}_i(t) = m_i \vec{a}_i(t) = m_i \ddot{\vec{r}}_i(t) = m_i \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} \quad (5-3)$$

$$\vec{F}_i = - \left(\frac{\partial V}{\partial \vec{r}_i} \right) \quad (5-4)$$

Dabei ist m_i die Masse der Teilchen i und \vec{F}_i , die auf das Teilchen wirkende Potentialkräfte.

Die Kraft wird als negativer Gradient des Potentials V dargestellt, und es ergeben sich für N Teilchen $3N$ (je Richtung N) gekoppelte Differentialgleichungen (Gleichung 5-5)

$$m_i \ddot{\vec{r}}_i(t) = -\nabla V_i(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t)) \quad (5-5)$$

Die Newtonschen Bewegungsgleichungen werden durch numerische Integration gelöst, wobei die Differentialgleichungen durch Differenzgleichungen zweiter Ordnung genähert werden. Die Integration der Bewegungsgleichungen erfolgt mit einem Zeitschritt Δt , der die halbe Periodendauer der schnellsten molekularen Bewegung nicht überschreitet. Die Lösung der Differenzgleichungen kann nach dem Verlet-Algorithmus [109] oder nach Velocity-Verlet-Algorithmus [110] oder Leap-Frog-Algorithmus (Hockney, 1970) erfolgen. Beim Velocity-Verlet-Algorithmus ergeben sich aus einer Taylorentwicklung der Trajektorie des Atoms i und

unter Berücksichtigung der Bewegungsgleichungen $\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v}(t)$ und $\frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{a}(t)$ für den

Ortsvektor \vec{r}_i nach dem Zeitschritt Δt Gleichung (5-6) und für die Geschwindigkeiten \vec{v}_i zum Zeitpunkt t Gleichung (5-7) :

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \Delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \vec{a}(t) \quad (5-6)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2} \Delta t [a(t) + a(t + \Delta t)] \quad (5-7)$$

Beim Leap-Frog-Algorithmus (Hockney, 1970) werden gemäß Gleichung (5-8) und Gleichung (5-8) die Geschwindigkeiten nur für die halbzahligen Zeitpunkte $(n+1/2)*\Delta t$ berechnet, während die Koordinaten nur bei ganzzahligen Zeitpunkten $n*\Delta t$ berechnet werden.

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) \quad (5-8)$$

$$\vec{v}_i \left(t + \frac{1}{2} \Delta t \right) = \vec{v}_i \left(t - \frac{1}{2} \Delta t \right) + \Delta t \vec{a}_i(t) \quad (5-9)$$

Aus den Bewegungsgleichungen erhält man demnach unter Verwendung der Beschleunigungen \vec{a}_i und des Zeitschrittes die Geschwindigkeiten \vec{v}_i die Atompositionen zum Zeitpunkt $t + \Delta t$.

Damit ergeben sich für das betrachtete Gesamtsystem zeitabhängige Ortstrajektorien $\vec{r}_i = \vec{r}_i(t)$.

Es besteht auch die Möglichkeit die Geschwindigkeiten der Atome des N-Teilchen-Systems gemäß Gleichung (5-10) auf eine wählbare Modelltemperatur T des Systems zu skalieren, d.h. gezielt das Modellsystem während der MD-Simulation zu erhitzen oder abzukühlen [111].

$$\frac{3}{2} NkT = \frac{1}{2} \sum_i m_i \vec{v}_i^2 \quad (5-10)$$

5.4. Periodische Randbedingungen

In MD-Simulationen ist es nur möglich, die Bewegungsgleichungen gemäß den Kräften auf der Energiehyperfläche für eine begrenzte Zahl von Atomen zu lösen, d.h. nur ein bestimmtes Raumvolumen zu betrachten. Moleküldynamiksimulationen sind daher auch an räumliche Randbedingungen geknüpft. Man unterscheidet Simulation mit offenen Rändern (isolierte Moleküle im unendlich ausgedehnten Raum), mit fixierten Rändern (z.B. Flüssigkeits-MD-Simulation mit Solvatmolekülen in einer festen Lösungsmittelbox) und schließlich Simulationen mit periodischen Rändern. Periodische Randbedingungen werden durch die Vervielfältigung der Ausgangszelle in alle Raumrichtungen ermöglicht. Lediglich die Moleküle in der Originalzelle

werden bei der MD-Simulation genau berechnet. Alle anderen Zellen aktualisieren sich als Kopien davon in jedem MD-Schritt. Die Ausgangszelle ist von insgesamt 26 spiegelidentischen Nachbarzellen umgeben.

Bewegt sich ein Teilchen in einer Richtung aus der Originalzelle heraus, so tritt aufgrund der periodischen Randbedingungen ein Bildteilchen an der gegenüberliegenden Stelle in die Originalzelle mit gleichem Impuls wieder ein. Periodische Randbedingungen verhindern demnach, daß Teilchen während der Simulation weg diffundieren, so daß die Dichte des Modellsystems konstant bleibt, und Oberflächeneffekte an den Grenzflächen des Ausgangssimulationsvolumens keinen störenden Einfluß auf die Simulation haben. Bei der Festkörpersimulation empfiehlt es sich, die Ausgangszelle identisch zur kristallographischen Elementarzelle zu wählen (kristallographische Randbedingungen). Für die Berechnung von ^{13}C -NMR-Festkörper-Spektren der Cellulosemodifikationen wurden im Kapitel 6 dieser Arbeit MD-Simulationen mit kristallographischen Randbedingungen verwendet.

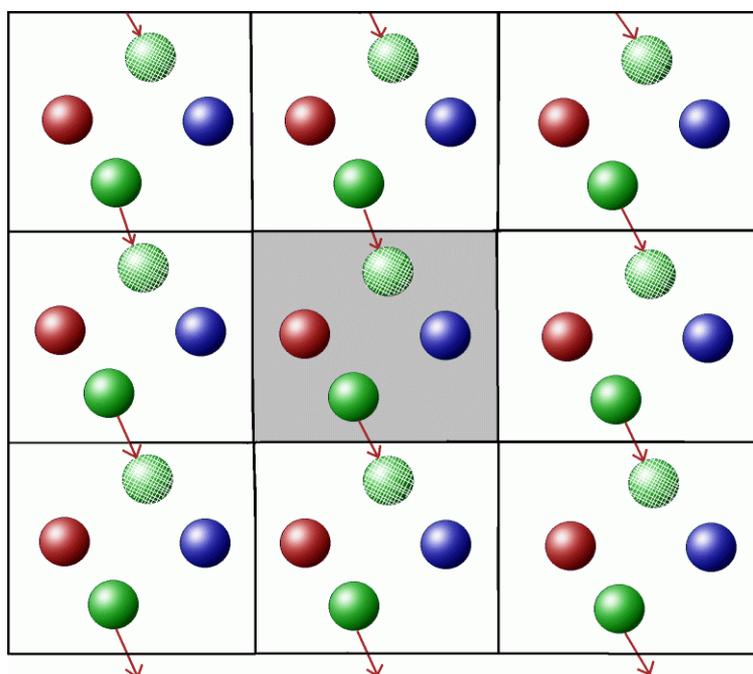


Abbildung 5-2: Periodische Randbedingungen. Die MD-Berechnungen werden für Atome in der Originalzelle direkt durchgeführt.

6. Kraftfeld- und ^{13}C -NMR-Spektrenberechnung an Cellulose

6.1. Morphologie und Kristallmodifikationen von Cellulose

Cellulose stellt den heute weltweit verbreitetsten regenerierbaren polymeren Rohstoff dar und ist auch die wichtigste Strukturkomponente der Zellwände aller grünen Pflanzen, wobei sich jährlich ca. 10^{11} - 10^{12} Tonnen Cellulose durch Photosynthese regenerieren. Cellulose wird in der Natur neben der Zellproduktion in den Pflanzen auch von bestimmten Bakterienstämmen (z. B. *Acetobacter xylinum*) extrazellulär produziert.

Zwar wurde bereits 1838 durch Payen der Cellulosebegriff für die insbesondere bei allen Pflanzen vorkommende Substanz geprägt. Jedoch erst durch die in den letzten Jahren einsetzende kommerzielle Nutzung neuer Biomaterialien wie z.B. Bakteriencellulose gewinnt das Verständnis von der molekularen und übermolekularen Struktur der Cellulose und ihrer damit bedingten makroskopischen Eigenschaften zur gezielten Eigenschaftsbeeinflussung bei der Herstellung stark an Bedeutung. In der Natur tritt Cellulose nicht als reines Biopolymer auf. Bedeutsamste Mitbestandteile natürlicher Cellulose sind Lignin und Hemicellulosen.

Als Modellvorstellung für die übermolekulare Struktur kann die Cellulose in Pflanzen als ein langgestrecktes lineares partiellkristallines Kondensationspolymer aufgefaßt werden, das aus D-Anhydroglucopyranose-Einheiten (AGU) aufgebaut ist.

Cellulose in Pflanzenfasern bildet eine elementarfibrilläre und microfibrilläre Morphologie aus, in der sich kristalline und wenig geordnete amorphe Bereiche einander abwechseln (Abbildung 6-1).

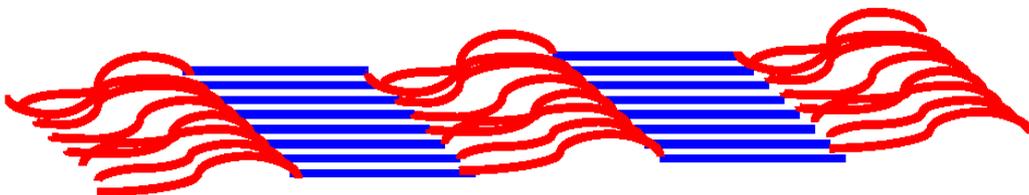


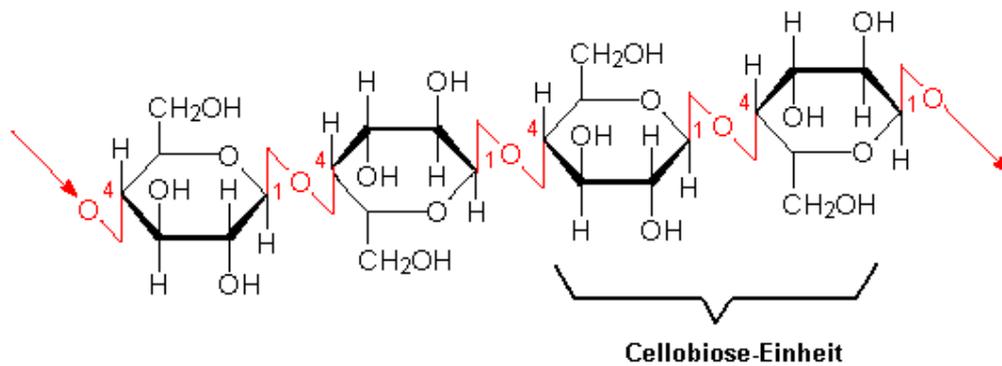
Abbildung 6-1 : Mikrofibrillenstruktur von Cellulose mit kristallinen und amorphen Bereichen.

Die Verteilung und Größe der verschiedenen kristallinen und amorphen Ordnungsphasen in der Mikrofibrillenstruktur beeinflussen die makroskopischen Eigenschaften der Cellulose.

Die als "native Cellulose" bezeichnete Erscheinungsform der Cellulose in der Natur kommt hauptsächlich als Gerüstsubstanz in den Zellwänden der Pflanzen vor, die zunächst als eine undifferenzierte allgemeine Cellulosemodifikation I durch Meyer und Misch 1937 anhand von Röntgenstrukturuntersuchungen charakterisiert wurde [112]. Zunächst ging man davon aus, daß die native Cellulose aus parallelen Konformationen zweier Anhydroglucose-Einheiten besteht, die einfache β -D-glycosidisch verknüpft sind [113]. Aufgrund signifikanter Unterschiede in ^{13}C -CP-MAS-Spektren von Cellulose I wurde von Atalla und VanderHart die Unterscheidung nativer Cellulose in die Modifikationen $\text{I}\alpha$ und $\text{I}\beta$ vorgenommen. Diese Modifikationen liegen mit verschiedenen Anteilen je nach Art und Herkunft in der nativen Cellulose vor [114, 115]. Dabei wird die trikline $\text{I}\alpha$ -Form vornehmlich von einfachen Organismen produziert (z. B. Bakterien und Algen), während die in den Pflanzen produzierte Cellulose reich an der monoklinen Cellulosemodifikation $\text{I}\beta$ ist.

Daneben sind weitere Cellulosemodifikationen bekannt (Cellulose II, III_1 , III_2 , IV_1 , IV_2) [116]. Die Cellulosemodifikation II wird entweder durch Regeneration (Auflösen von Cellulose I in einem Lösemittel und daran anschließende Ausfällung) oder Mercerisation (Aufquellen nativer Cellulose in konzentrierter NaOH-Lösung und anschließendes Entfernen des Quellmittels) gewonnen. Cellulose III_1 und III_2 wird dagegen aus Cellulose I bzw. II durch Behandlung mit flüssigem Ammoniak gebildet, während sich die Modifikationen IV_1 und IV_2 durch Erhitzen von Cellulose III_1 und III_2 in Glycerin erzeugen lassen

Die molekulare Struktur der Cellulose besteht aus linear angeordneten 1,4- β -D-glycosidisch verknüpften Anhydroglucose-Einheiten. Diese Anhydroglucose-Einheiten besitzen Hydroxyl-Gruppen an C2, C3 und C6 Positionen, die chemisch zu Alkoholaten, Ethern und Estern in Reaktionen umgesetzt werden können. Die AGU-Einheiten liegen in der energetisch günstigen Sesselkonformation vor und sind 1,4- β -D-glycosidisch verknüpft. Jede Einheit ist gegenüber der jeweils vorhergehenden entlang der Längsachse um 180° gedreht, so daß die eigentliche Cellulosestruktureinheit die aus zwei AGU-Einheiten bestehende Cellobiose ist (Abbildung 6-2).

Abbildung 6-2 1,4- β -D-glycosidisch verknüpfte Kettenstruktur der Cellulose

Die Molekülgröße der Cellulose lässt sich mit dem durchschnittlichen Polymerisationsgrad (DP) charakterisieren, der die mittlere Anzahl der in einem Molekül enthaltenen AGU-Einheiten angibt. Bei Pflanzenfasern liegt dieser zwischen einem DP-Wert von 1000 - 15000. Die einzelnen Cellulosestränge sind von anderen Celluloseketten umgeben. Es bilden sich dabei sowohl intramolekulare als auch intermolekulare Wasserstoffbrücken zu den Nachbarketten aus, welche die laterale Packung der Celluloseketten in partiellkristalliner Form stabilisieren. (Abbildung 6-

3).

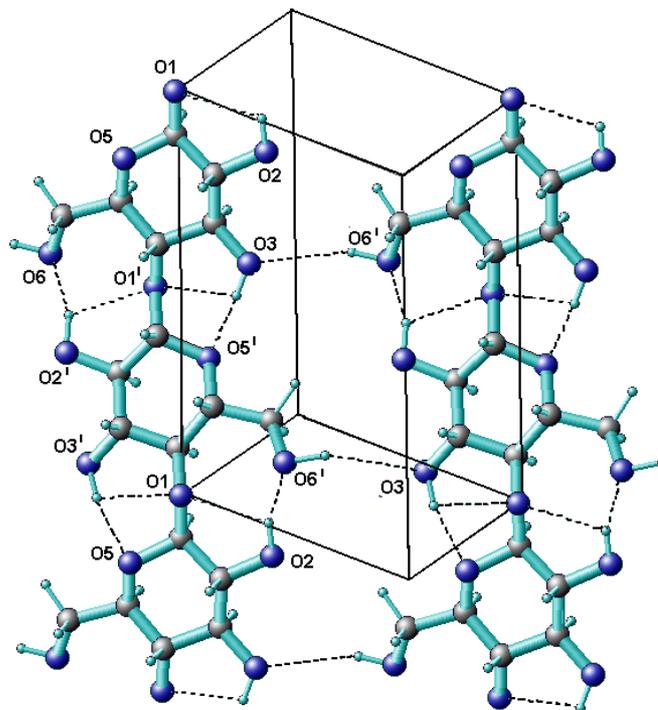


Abbildung 6-3 : Wasserstoffbrücken bei Cellulose I α dabei u.a. O(6)H-O3 intermolekular, O2(H)-O6, O3(H)-O5 intramolekular

Das von Meyer und Misch aufgestellte Modell [111] der Cellulosestruktur geht von anti-parallel verlaufenden Cellulosestränge aus. Gardner und Blackwell [117] sowie Sarko und Muggli [118] erstellten 1974 ein neues Strukturmodell der nativen Cellulose, das im Gegensatz zu dem bisherigen Modell von Meyer und Misch parallel verlaufende Celluloseketten postuliert. Kristallographische Untersuchungen von Sugiyama et. al [119,120] führten schließlich zur Annahme eines Einkettenmodells mit trikliner Elementarzelle und nur einer Cellobiose-Einheit in der Elementarzelle sowie der Raumgruppe P1 für die Cellulosemodifikation I α und eines Zweikettenmodells mit monokliner Elementarzelle für I β und zwei Cellobiose-Einheiten in der Elementarzelle. In den letzten Jahren wurde mit der AFM-Elektronenmikroskopie Untersuchungen an der Alge Valonia durchgeführt und dabei die Modellvorstellung der triklinen I α -Phase bestätigt [121].

Für die regenerierte Cellulose II stellten 1976 Stipanovic und Sarko et. al [122] sowie Kolpak und Blackwell [123] ein anti-paralleles Zweikettenmodell aufgrund von Röntgenstrukturuntersuchungen auf. Dieses anti-parallele Zweikettenmodell nach Kolpak-Blackwell für Cellulose II hat sich im wesentlichen durchgesetzt. Chanzy et. al führten schließlich aufgrund neuerer Daten eine Redefinition der Größe der Elementarzelle für die Cellulosemodifikation II durch [124,125]. Das vorgeschlagene anti-parallele Modell für Cellulose II konnte durch Neutronenbeugungsuntersuchungen von Langan et. al bestätigt und auch H-Positionen experimentell bestimmt werden [126]. Dabei ergab sich für die $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Gruppe der "origin chain" eine tg-Konformation⁽¹⁾ und für die $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Gruppe der "center chain" ebenfalls eine tg-Konformation. Demgegenüber wird im Kolpak-Blackwell-Modell der Cellulose II für die "center chain" eine gt-Konformation angenommen. Mit einer Auflösung von 1.2 Å sind die Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen von Langan et. al die zur Zeit besten experimentellen Daten zur molekularen Struktur der regenerierten Cellulose II.

(1)

Der Syntax für die Konformation der Hydroxymethylgruppe ist definiert durch zwei Buchstaben, wobei der erste sich auf den Diederwinkel $\chi(\text{O5-C5-C6-O6})$ und der zweite sich auf den Diederwinkel $\chi'(\text{C4-C5-C6-O6})$ bezieht.

Atalla und VanderHart nahmen 1984 aufgrund von ^{13}C -CP-MAS-Spektren, die sich je nach Herkunft der nativen Cellulose unterschieden, die Spezifikation nativer Cellulose in die Modifikationen $\text{I}\alpha$ und $\text{I}\beta$ vor [114, 115].

Im Einzelnen ergeben sich folgende experimentelle Befunde in den von VanderHart aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren (vgl auch Abbildung 6-4).

1. Das Signal zwischen 60 und 70 ppm wird dem C6-Kohlenstoff zugeordnet und dieses Signal zeigt eine im Vergleich zwischen den unterschiedlichen Cellulosemodifikationen mehr oder weniger deutliche Aufspaltung.
2. Die Gruppe von Signalen zwischen 70 und 81 ppm wird den C2-, C3- und C5-Kohlenstoffen zugeordnet, wobei sich eine Aufspaltung in drei bis fünf Komponenten ergibt.
3. Die Linie zwischen 91 und 93 ppm wird dem C4-Kohlenstoff zugeordnet, wobei sich eine Aufspaltung in zwei bis vier Komponenten zeigt.
4. Die Resonanz zwischen 96 und 108 ppm resultiert von der C1-Position. Hier sind klare Unterschiede zwischen den Modifikationen sichtbar. Bei $\text{I}\alpha$ zeigt sich ein Einzelpeak mit nur angedeuteter Schulter, während bei $\text{I}\beta$ und II sich eine klare Aufspaltung zeigt.

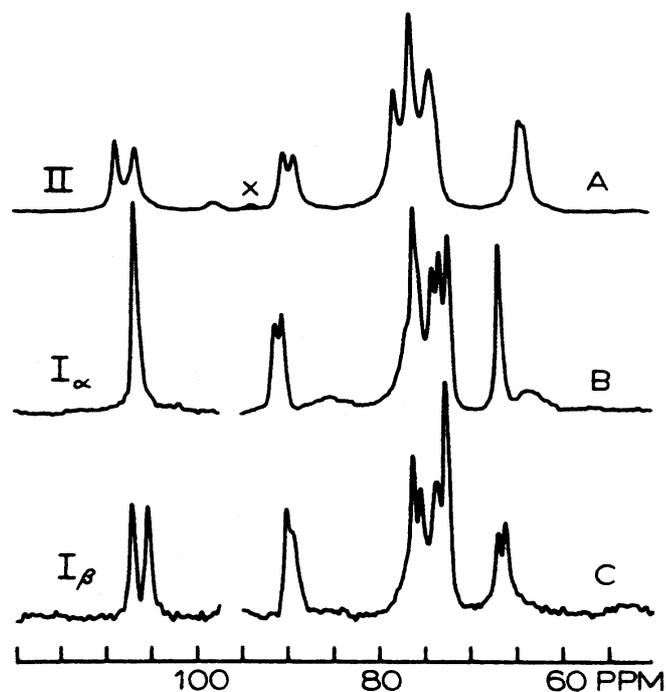


Abbildung 6-4: Vergleich von ^{13}C CP-MAS-Spektren der Cellulosemodifikationen $\text{I}\alpha$, $\text{I}\beta$ und II nach VanderHart

6.2. Berechnung der ^{13}C -NMR-Spektren der Modifikationen I α , I β und II

Die Aufspaltungen der ^{13}C Resonanzen wurden von VanderHart und Atalla mit den kristallographisch nicht äquivalenten Kohlenstoffen in den Elementarzellen der kristallinen Modifikationen erklärt. Da einzelne Anteile der aufgespaltenen Linien unterschiedliche Breiten und Intensitäten besitzen, die sich mit dem Kristallitätsgrad änderten, wurde die Herkunft dieser Aufspaltungen in der Literatur heftig diskutiert und auch mit dem partiellkristallinen Charakter (d.h. amorpher Anteile in der Cellulose) in Verbindung gebracht, zumal amorphe Cellulose keinerlei Aufspaltung erkennen läßt (Horii [127]). Auch weisen die NMR-Spektren der nativen Cellulose und der Cellulose II eine relativ hohe Linienbreite auf. In diesem Zusammenhang diskutiert die Fachliteratur verschiedene Mechanismen, so z.B. ungeordnete Ketten an der Oberfläche der Kristallite oder eine Disorderstruktur im Gitter, bei der die Positionen von Protonen in den H-Brücken statistisch verteilt sind.

Die im Rahmen dieser vorgelegten Arbeit durchgeführten MD-Simulationen mit gekoppelter ^{13}C -NMR-Spektrenberechnung zeigen, daß die Aufspaltung der Linien in den nichtäquivalenten kristallographischen Positionen der C-Atome begründet ist, und die unterschiedliche Verbreiterung der einzelnen Linien durch eine unterschiedliche Mobilität der Kohlenstoffatome in den Ketten wesentlich hervorgerufen wird.

Obwohl durch Wilson [128,129] für monomere Zucker und auch für Oligomere ab-initio Rechnungen durchgeführt und auch dabei die glykosidischen Bindung theoretisch untersucht wurden, sind derartige Berechnungen zur Erklärung der experimentellen Befunde der Linienaufspaltung in den ^{13}C -CP-MAS-Spektren der Cellulosemodifikationen nicht geeignet. So ist u.a. ein wesentliches Charakteristikum der Cellulose, daß sich Wasserstoffbrücken auch zu den Nachbarketten ausbilden, und die Lage und Stärke dieser H-Brücken einen großen Einfluß auf die chemische Verschiebung haben.

Mit dem semi-empirischen BPT-Verfahren kann jedoch die chemische Verschiebung auch unter dem Einfluß der Nachbarketten und der sich zwischen den Cellulosesträngen ausbildenden Wasserstoffbrücken berechnet werden, und es ergibt sich zudem die Möglichkeit mit dem COSMOS-Kraftfeld MD-Simulationen der verschiedenen Modifikationen von Cellulose durchzuführen, und dabei die Veränderung des Tensors der chemischen Verschiebung durch die molekulare Bewegung innerhalb der Ketten zu untersuchen.

Die ersten MD-Simulationen an den Cellulosemodifikationen $\text{I}\alpha$ und $\text{I}\beta$ führten Heiner et. al [130] und Kroon-Batenburg [131,132] durch.

Für die hier in dieser Arbeit durchgeführten MD-Simulationen dienten als Ausgangsstruktur für die Cellulosemodifikationen $\text{I}\alpha$ und $\text{I}\beta$ die Modelldaten von Reiling und Brickmann [133,134]. Die Cellulosephase $\text{I}\alpha$ wurde dabei mit trikliner Elementarzelle ($a = 0.674 \text{ nm}$, $b = 0.587 \text{ nm}$, $c = 1.045 \text{ nm}$, $\alpha = 115^\circ$, $\beta = 113^\circ$ und $\gamma = 91^\circ$) und einer Cellobiose-Einheit je Elementarzelle angenommen. Bei der Simulation war die Annahme für die $\text{I}\beta$ -Phase dagegen eine monokline Elementarzelle ($a = 0.812 \text{ nm}$, $b = 1.039 \text{ nm}$, $c = 0.892 \text{ nm}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ und $\beta = 82.5^\circ$) mit zwei Cellobiose-Einheiten je Elementarzelle.

Für die Cellulosemodifikation II wurden die Strukturdaten aus [125] mit monokliner Elementarzelle ($a = 0.8 \text{ nm}$, $b = 0.9 \text{ nm}$, $c = 1.038 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ und $\gamma = 116.8^\circ$) als Startstruktur verwendet.

Die MD-Simulationen mit kristallographischen Randbedingungen (vgl. Kapitel 5.4) liefen über einen Zeitraum von 40.000 Zeitschritten zu je 0.5 fs. Dabei erfolgte aller 10 Zeitschritte die konformativ abhängige Neuberechnung der BPT-Partiellladungen für alle Atome und der chemischen Verschiebungen für die Cellobioseeinheiten nach der BPT-Methode. Zur Berechnung des simulierten Spektrums wurden die berechneten CV-Werte mit einer exponentiellen Zeitmittelungsfunktion [135] bei einer Mittelungskonstante von 20 ps verknüpft. Die simulierten Spektren sind in Abbildung 6-5 dargestellt und werden im Vergleich zu den experimentellen Spektren nachfolgend diskutiert [10]. Die experimentellen ^{13}C -Festkörperspektren für Cellulose $\text{I}\alpha$ (Abbildung 6-6) und Cellulose II (Abbildung 6-7) wurden von Hesse und Jäger aufgenommen. Die Durchführung aller ^{13}C -NMR-Festkörperexperimente erfolgte unter MAS-Rotation mit einem Spektrometer der Firma BRUKER AMX 400. Für die Cellulosemodifikation $\text{I}\alpha$ wurde eine Probe von Bakteriencellulose (*Acetobacter xylinum*), verwendet, die einen hohen Anteil von $\text{I}\alpha$ besitzt. Die Rotationsfrequenz betrug dabei $\nu_R = 6.5 \text{ KHz}$, die Wiederholrate $d_1 = 2 \text{ s}$ und die Anzahl der Scans $n_s = 1000$. Die Aufnahme der experimentellen NMR-Festkörperspektren für die regenerierte Cellulose II erfolgte mit einer Rotationsfrequenz $\nu_R = 4.0 \text{ KHz}$ bei einer Wiederholrate $d_1 = 2 \text{ s}$ und einer Anzahl von Scans $n_s = 2000$.

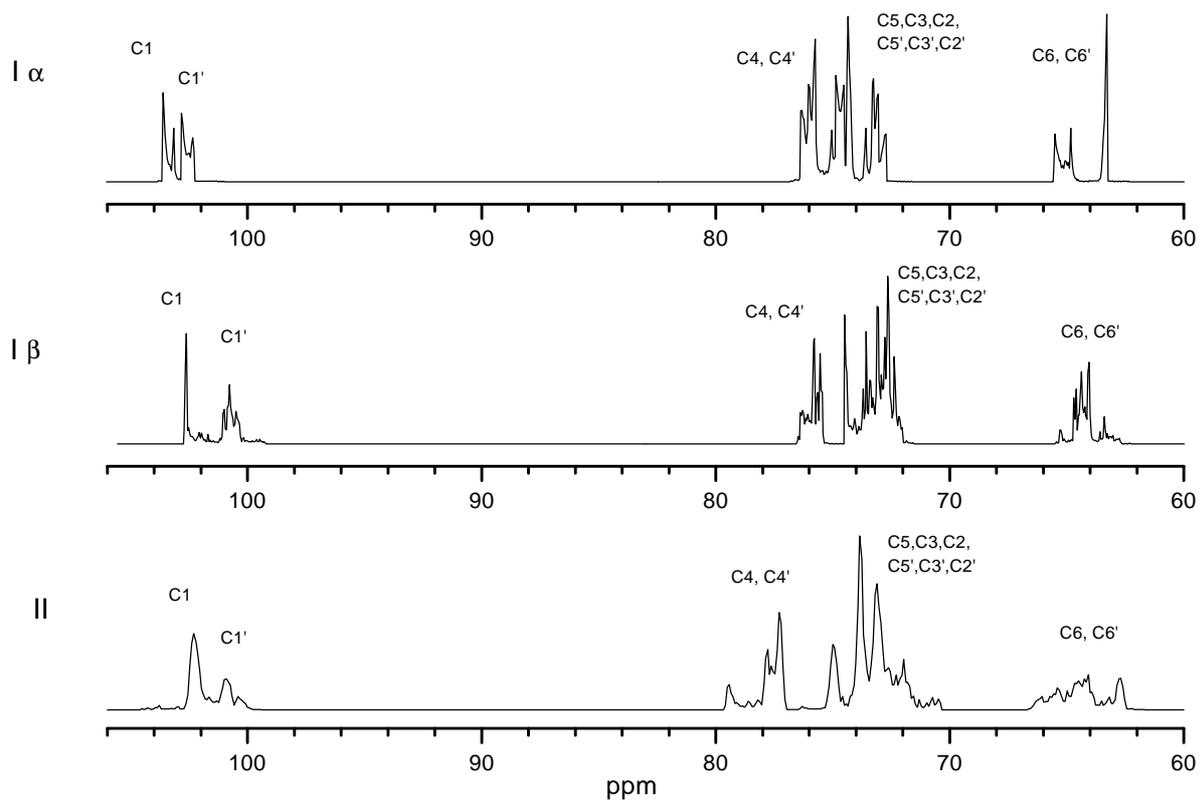


Abbildung 6-5: Berechnete ^{13}C -NMR-Festkörperspektren für die Cellulosemodifikationen I α , I β und II, erhalten durch MD-Simulationen unter periodischen Randbedingungen mit dem COSMOS-Kraftfeld

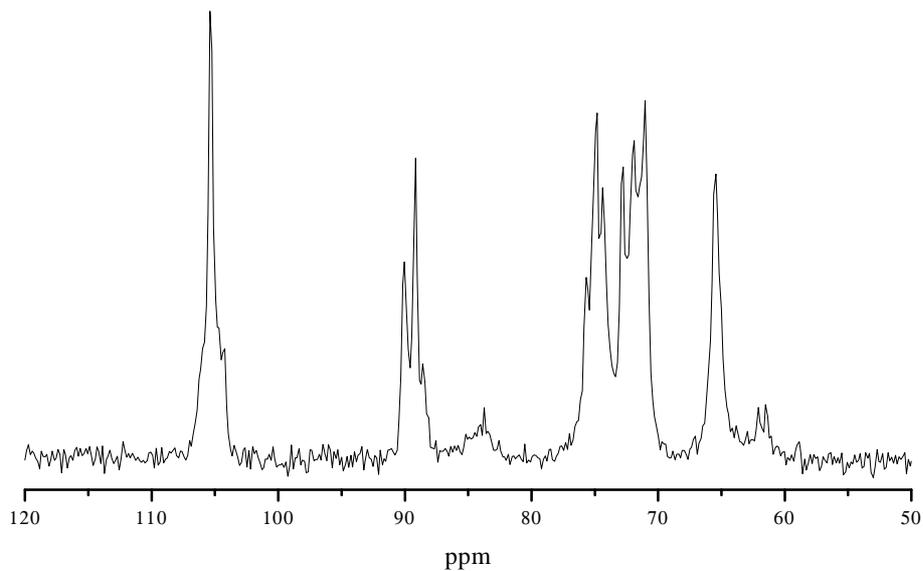


Abbildung 6-6: ^{13}C -CP-MAS Spektrum von Bakteriencellulose (Acetobacter xylinum) mit hohem Anteil der I α -Phase; [10], gemessen von Hesse, Jäger

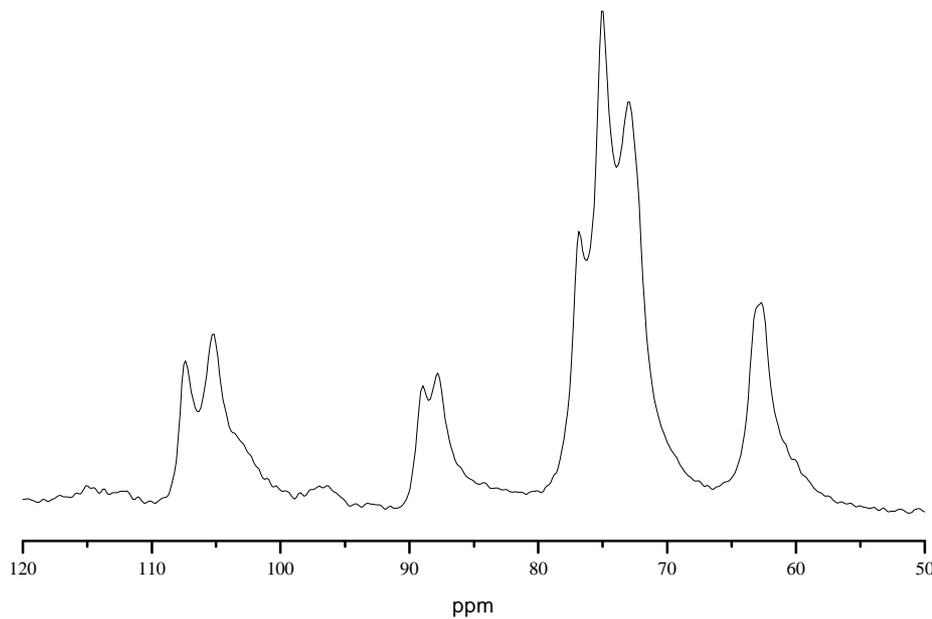


Abbildung 6-7: ^{13}C CP-MAS Spektrum von Cellulose II bei $\nu_R = 4.0$ KHz, $d_1 = 2\text{s}$, $ns = 2$ K; [10], gemessen von Hesse, Jäger

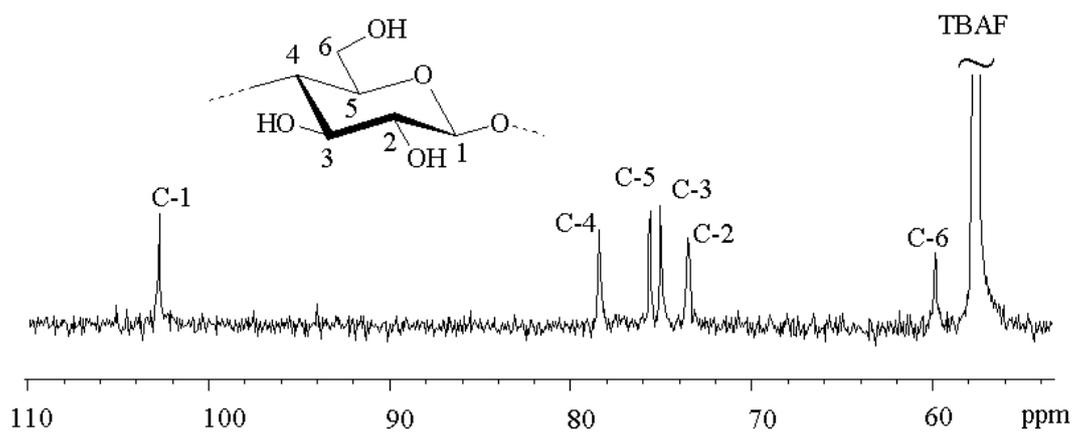


Abbildung 6-8: ^{13}C NMR-Flüssigkeitsspektrum von Avicel, gelöst in Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) (nach Koschella und Heinze [136])

Die Linienpositionen für C1, C2, C3 und C5-Atome in den simulierten Spektren stimmen sehr gut mit den Linienpositionen in experimentellen ^{13}C -NMR-Festkörperspektren überein. Die berechneten C4-Linienpositionen sind klar getrennt von den C2, C3, C5-Bereich, wie dies auch in den experimentellen Spektren gegeben ist, jedoch liegen die simulierten C4-Positionen mit 75.5 ppm und 78 ppm um mehr als 10 ppm von den experimentellen C4-Linienpositionen im Festkörper entfernt. Die Literatur [137,138] beschreibt eine große Schwankung der in den Festkörper-experimenten gefundenen C4-Positionen zwischen 86 ppm und 93 ppm, die allein aber nicht die Diskrepanz der deutlich unter 80 ppm berechnete C4-Linienposition erklären kann. Bei Flüssigkeits-NMR-Messungen von Cellulose wird die C4-Resonanz unter 80 ppm beobachtet (Abbildung 6-8; [136]) ebenso bei Festkörper-NMR-Messungen von substituierten Cellulose-derivaten [139]. Im Rahmen der im Kapitel 6.4 dargestellten Kraftfeldstrukturverfeinerung der Cellulosemodifikationen mit spektroskopischen Zwangskräften konnte jedoch gezeigt werden, daß die infolge Geometrieoptimierung mit ^{13}C -NMR-spektroskopischen Randbedingungen beobachtbare deutliche Verkürzung der O1-C4-Bindungslänge (von 1.43 Å beim KB-Modell der Cellulose II auf 1.36 Å) zu signifikanten Verschiebungen der C4-Linienposition führt. Diese kann die großen Unterschiede zwischen experimentellen und berechneten C4-Positionen erklären [11]. Als wesentliche Ursache für eine Verkürzung der O1-C4-Bindung wird das Ausbilden von H-Brücken an O2(H)-O1 angesehen.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Intensitäten und Breiten im experimentellen Spektrum durch die Kreuzpolarisation zwischen Proton und Kohlenstoffatom wesentlich mit bestimmt werden, müssen Einflüsse innermolekularer Bewegungen wie OH-Gruppenrotation oder Bewegungen der C-Atome innerhalb der Ketten zur Auswertung berücksichtigt werden. Die mit MD-Simulationen berechneten Festkörperspektren zeigen daher Peakbreiten, die Folge der internen molekularen Bewegung sind und den Linienbreiten der experimentellen Festkörperspektren nahe kommen. Bei den simulierten Spektren der I β und II Phase können klar die C1-Positionen der beiden kristallographisch nichtäquivalenten Kohlenstoffpositionen der beiden Ketten getrennt werden. Diese Aufspaltung ist auch ein Resultat der unterschiedlichen chemischen Umgebung der beiden Atome C1 und C1' (z.B. H-Brücken). Ebenfalls zeigt sich eine Aufspaltung der simulierten C6-Linie, die in den experimentellen Spektren eher als deutliche Signalverbreiterung auftritt (vgl. Abbildung 6.7). Obwohl die berechnete C4-Linienposition weiter von denen der experimentellen Festkörperspektren entfernt liegt, ist auch in den

berechneten C4-Positionen eine Aufspaltung der Peaks zu verzeichnen, die in den kristallographisch unterschiedlichen C4-Atomen begründet ist. Als ein wichtiges Ergebnis der berechneten ^{13}C -NMR-Spektren bleibt jedoch festzustellen, daß die Linien direkt den individuellen Kohlenstoffpositionen zuordenbar sind, und diese Linienzuordnung auch innerhalb der MD-Simulation erhalten bleibt. Die berechneten Werte der chemischen Verschiebung sowie der Tensorwerte für die verschiedenen Cellulosemodifikationen sind im Anhang VI aufgeführt. Mit der Berechnungsmöglichkeit der einzelnen Tensorwerte der chemischen Verschiebung nach dem BPT-Verfahren kann auch die räumliche Lage dieser Tensoren innerhalb der Cellulosestruktur und in bezug auf die Bindungen dargestellt werden (Abbildung 6-9).

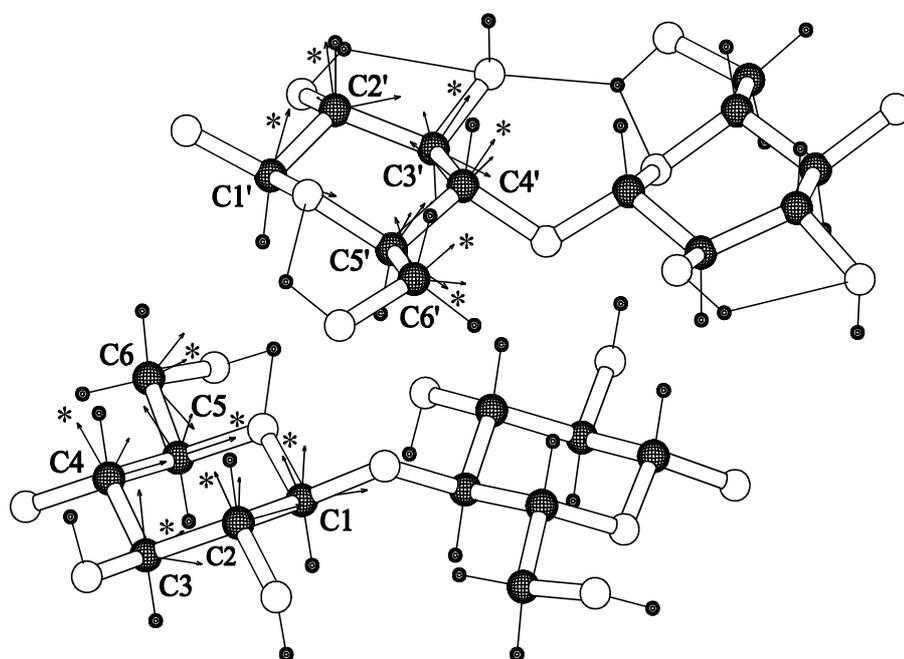


Abbildung 6-9 : Orientierung der Tensoren der ^{13}C chemischen Verschiebung für Cellulose II. Die 33-Tensorkomponente ist mit (*) gekennzeichnet; die 11-Tensorkomponente mit (●)

Die CV-Tensorberechnung in der MD-Simulation ermöglichte den Vergleich der infolge molekularer Bewegungen innerhalb der Celluloseketten resultierenden Pulverspektren zu den statischen Pulverspektren (Abbildung 6-10, 6-11, 6-12). Es zeigte sich, daß für einige der Kohlenstoffatome drastische Veränderungen in den Pulverspektren zu verzeichnen sind (vgl z.B. C4 in Cellulose II, C6 in Cellulose I α sowie C2 und C6 in Cellulose I β in den Abbildungen 6-10 bis 6-12).

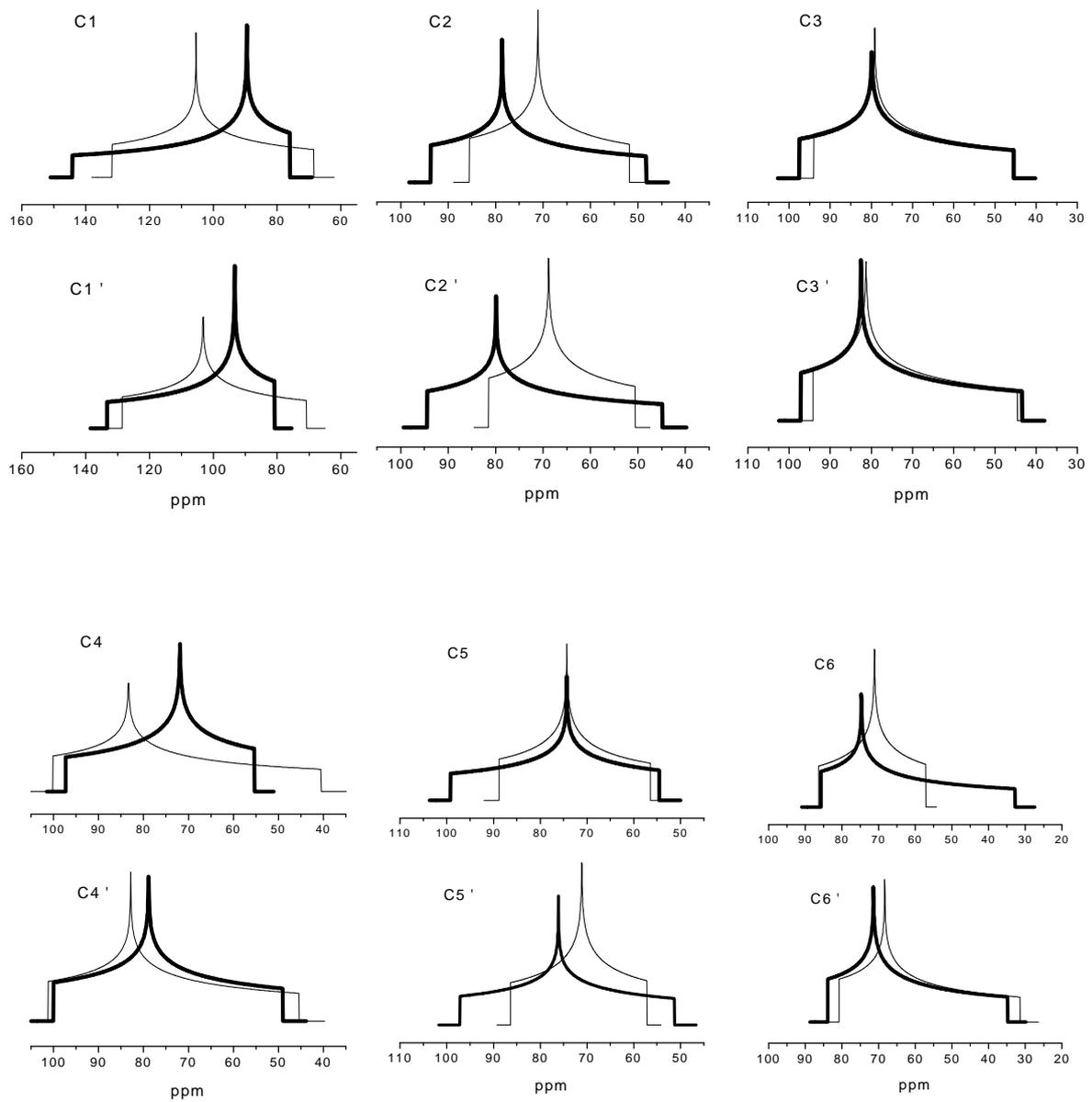


Abbildung 6-10: statische ^{13}C -Pulverspektren der Kohlenstoffatome in Cellulose I α der Ausgangskristallstruktur (dünne Linie) und nach Zeitmittelung des Tensors nach MD-Simulationen (dicke Linie) [10]

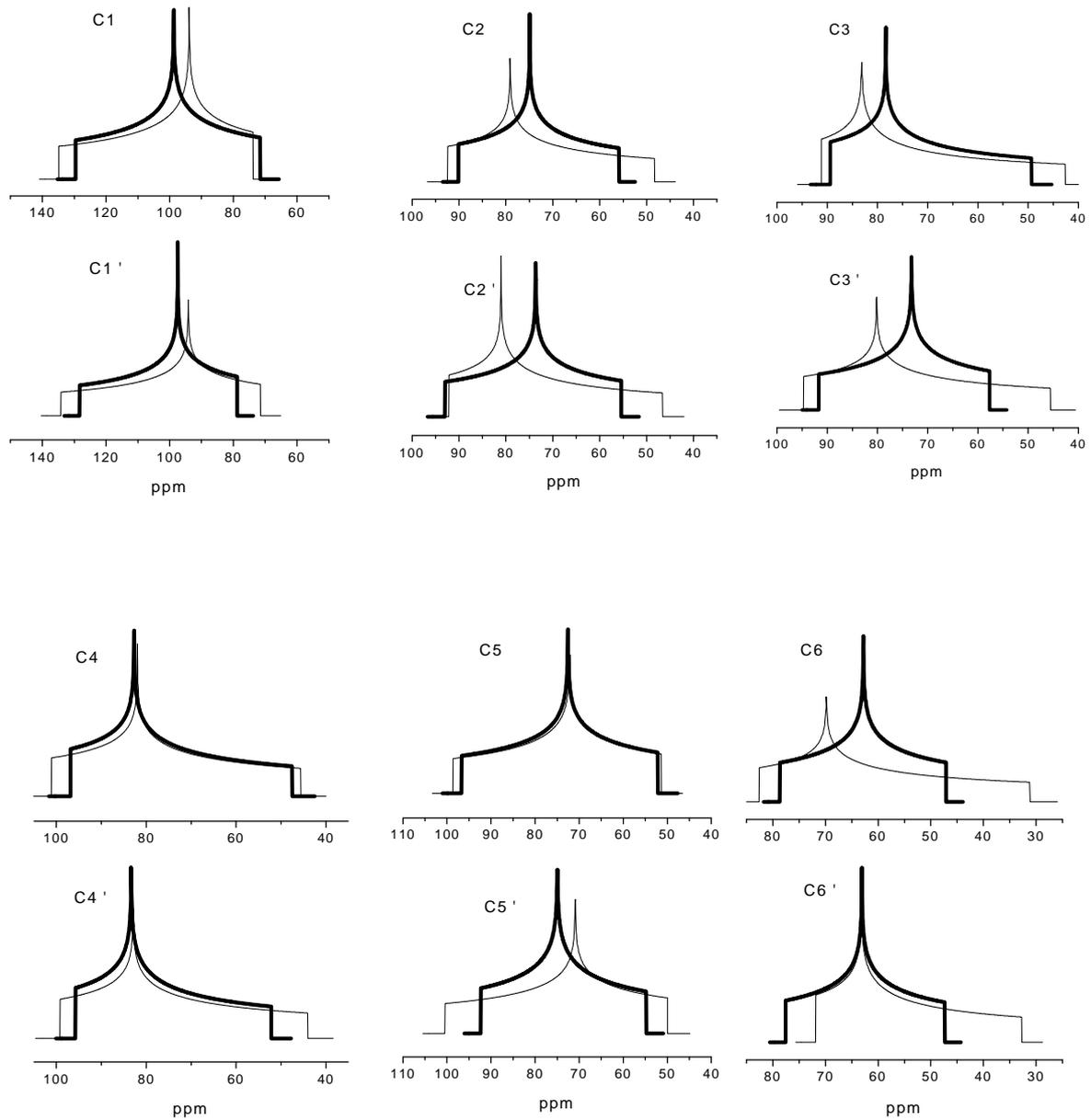


Abbildung 6-11: statische ^{13}C -Pulverspektren der Kohlenstoffatome in Cellulose I β der Ausgangskristallstruktur (dünne Linie) und nach Zeitmittelung des Tensors nach MD-Simulationen (dicke Linie) [10]

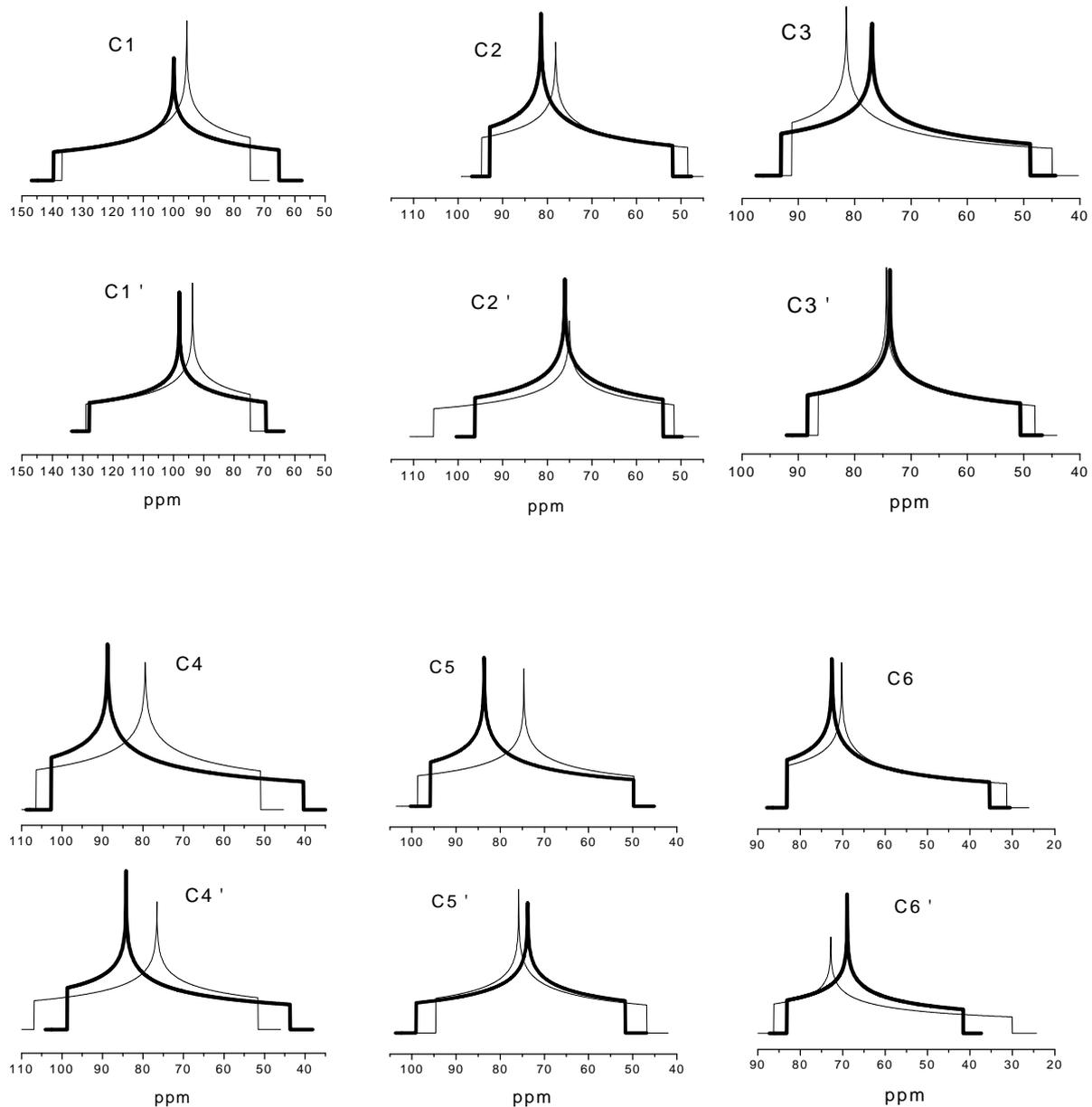


Abbildung 6-12 : statische ^{13}C -Pulverspektren der Kohlenstoffatome in Cellulose II der Ausgangskristallstruktur (dünne Linie) und nach Zeitmittelung des Tensors nach MD-Simulationen (dicke Linie) [10]

6.3. Strukturverfeinerung der Cellulosemodifikationen I α und I β , II mit dem COSMOS-Kraftfeld mittels spektroskopischer Zwangskräfte

Das COSMOS-Kraftfeld kann aufgrund seiner Struktur als QM/MM-Kraftfeld mit quantenchemischer Berechnungsweise der Atomladungen und chemischen Verschiebungen dazu genutzt werden, durch Einführung von spektroskopischen Pseudoenergien auch Geometrieoptimierungen unter Berücksichtigung spektroskopischer Zielfunktionen durchzuführen. Dabei läßt sich nach Witter et. al [140] die spektroskopische Zwangskraft F_{CS} durch die Differenz der chemischen Verschiebung zwischen experimentellen und den mit BPT berechneten Werten beschreiben (Gleichung 6-1).

$$F_{CS} = k(\delta^T - \delta^E) \frac{\partial \delta^T}{\partial x_a} \quad (6-1)$$

Die Kraftkonstante k kann aus den Bindungspolarisationsenergien V_j und den Polarisationsparameter der Ladung und der chemischen Verschiebung des Atoms N (A_k^Q , A_k^{CS}) bestimmt werden, wobei die Elementarladung e mit einfließt (Gleichung 6-2).

$$k = - \left. \frac{\partial^2 E_P^N}{\partial \delta^2} \right|_0 = \sum_j^N \frac{|A_j^Q|}{en_j^2 (A_j^{CS})^2} \quad (6-2)$$

Innerhalb des COSMOS-Kraftfeldes lassen sich damit auf Grundlage des BPT-Verfahrens spektroskopische Pseudokräfte zur Geometrieoptimierung formulieren. Diese können in Molekülmechanikrechnungen zur Minimierung der Differenz zwischen experimentellen und berechneten ^{13}C -NMR chemischen Verschiebungen verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unter Verwendung experimenteller ^{13}C chemischer Verschiebungen die Strukturen für die Cellulosemodifikationen I α , I β und II verfeinert [11]. Für die Geometrieoptimierungen der I α - und I β -Phase wurden dabei die Ausgangsstrukturdaten von Reiling und Brickmann [132,133] verwendet. Erata et al. [141] formulierte eine Zuordnung der unterschiedlichen

Kohlenstoffatome zu den einzelnen Linienpositionen, die hier für die experimentellen CV-Zielwerte in der Geometrieoptimierung von Cellulose I α und I β diente. Für die Cellulose II kann die Zuordnung von Erata et. al der Cellulose I analog angewendet werden, wobei die Linien zu den C3- und C3'-Atomen miteinander vertauscht sind. Die von Erata et. al 1997 vorgeschlagene experimentelle Linienzuordnung wurde vor kurzem von Kono et. al. mit einer weiteren Verschiebung um ca. 2 ppm für alle Linienpositionen aktualisiert [142, 143].

Als Ausgangsstrukturdaten für Cellulose II dienten die drei Modelle Kolpak, Blackwell (KB) [123], Raymond, Kvick, Chanzy (RKZ) [125] und Langan, Nishiyama, Chanzy (LNC) [126], wobei fehlende Protonenpositionen zuvor modelliert und unter kristallographischen Randbedingungen optimiert wurden. Dazu war es erforderlich, die Atompositionen in den 26 Nachbar-elementarzellen der Ausgangselementarzelle zu erzeugen und auch die Atomladungen, Positionen und Kräfte der in den 26 Nachbarelementarzellen befindlichen Atome bei jedem Schritt der Optimierung mit zu aktualisieren.

Das molekülmechanische Pseudopotential der chemischen Verschiebung wirkt an allen Atomen, die einen Einfluß auf die chemische Verschiebung eines Kerns haben. In der Sichtweise der BPT-Methode tragen diese Atome zur Bindungspolarisationsenergie des betrachteten NMR-Kerns bei. Da die Atomladungen ebenfalls mit der BPT-Methode mittels der Bindungspolarisationsenergien berechnet werden, ergeben sich vergleichbare Größenordnungen zwischen elektrostatischen Wechselwirkungskräften und spektroskopischen Zwangskräften.

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind anhand von vier Kriterien (RMS-Abweichung der chemischen Verschiebungen, relative Gesamtenergie je Elementarzelle, spektroskopische Pseudoenergie je Elementarzelle und RMS-Abweichung der Atomkoordinaten) für die 3 verschiedenen Modelle der Cellulose II nachfolgend miteinander verglichen (Tabelle 6.1.).

Modell	RMS-Abweich. exp. zu berechn. ^{13}C CV (ppm)	Relative Gesamt- energie je Elementarzelle in kJ/mol	Pseudoenergie je Elementar- zelle in kJ/mol	RMS- Abweichung der Atomkoord. in Å
Kolpak und Blackwell (KB) [123]	2.3	0	135.4	0.045
Raymond, Kvick und Chanzy (RKC) [125]	3.2	4519	195.7	0.054
Langan, Nishiyama und Chanzy (LNC) [126]	3	4995	149.1	0.084

Tabelle 6-1: Vergleich der Ergebnisse der Geometrieoptimierung mit spektroskopischen Pseudokräften für 3 Cellulosemodelle der Modifikation Cellulose II

Aus der vorstehenden Tabelle 6-1 ergibt sich, daß nach allen vier Vergleichskriterien bei der Geometrieoptimierung mit spektroskopischem Pseudopotential das Modell der Cellulose II nach Kolpak-Blackwell (KB) zu favorisieren ist. Bei der Strukturverfeinerung mit spektroskopischen Pseudokräften der chemischen Verschiebung wird beim Kolpak-Blackwell-Modell auch die geringste Pseudoenergie je Elementarzelle erreicht. Diese ist um 1262 KJ/mol geringer als die, die sich durch Optimierung ohne Pseudokräfte ergäbe. Dies bedeutet, daß durch die Einführung spektroskopischer Pseudokräfte die Struktur auch lokale Energiebarrieren überwinden und damit ein neues lokales Energieminimum erreichen kann.

Die Anwendung der Strukturverfeinerung mit spektroskopischem Pseudopotential ermöglicht, die Unterschiede zwischen den berechneten C4-Linienpositionen und den experimentellen Festkörperspektren zu erklären. Dabei zeichnet sich ab, daß die Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken an O2(H)-O1 im Festkörper zu einer deutlichen Verkürzung der O1-C4-

Bindungslänge führt, die einen deutlichen Einfluß auf die C4-Linienposition besitzt. Anhang X zeigt die noch verbleibenden Differenzen zwischen experimentellen und berechneten ^{13}C chemischen Verschiebungen nach Geometrieoptimierung mit spektroskopischen Zwangs Kräften. Abbildung (6-13) zeigt das Wasserstoffbrückensystem der unter spektroskopischen Zwangs Kräften optimierten Struktur der Cellulose II. Dabei liegt die Hydroxylgruppe der "origin chain" im Kolpak-Blackwell-Modell in gt-Konformation vor, die der "center chain" dagegen in tg-Konformation. Die erhaltenen neuen verfeinerten Kristallstrukturdaten unter Anwendung von CV-Zielfunktionen für die Phasen I α , I β und II sind im Anhang aufgeführt (Anhang VII-IX).

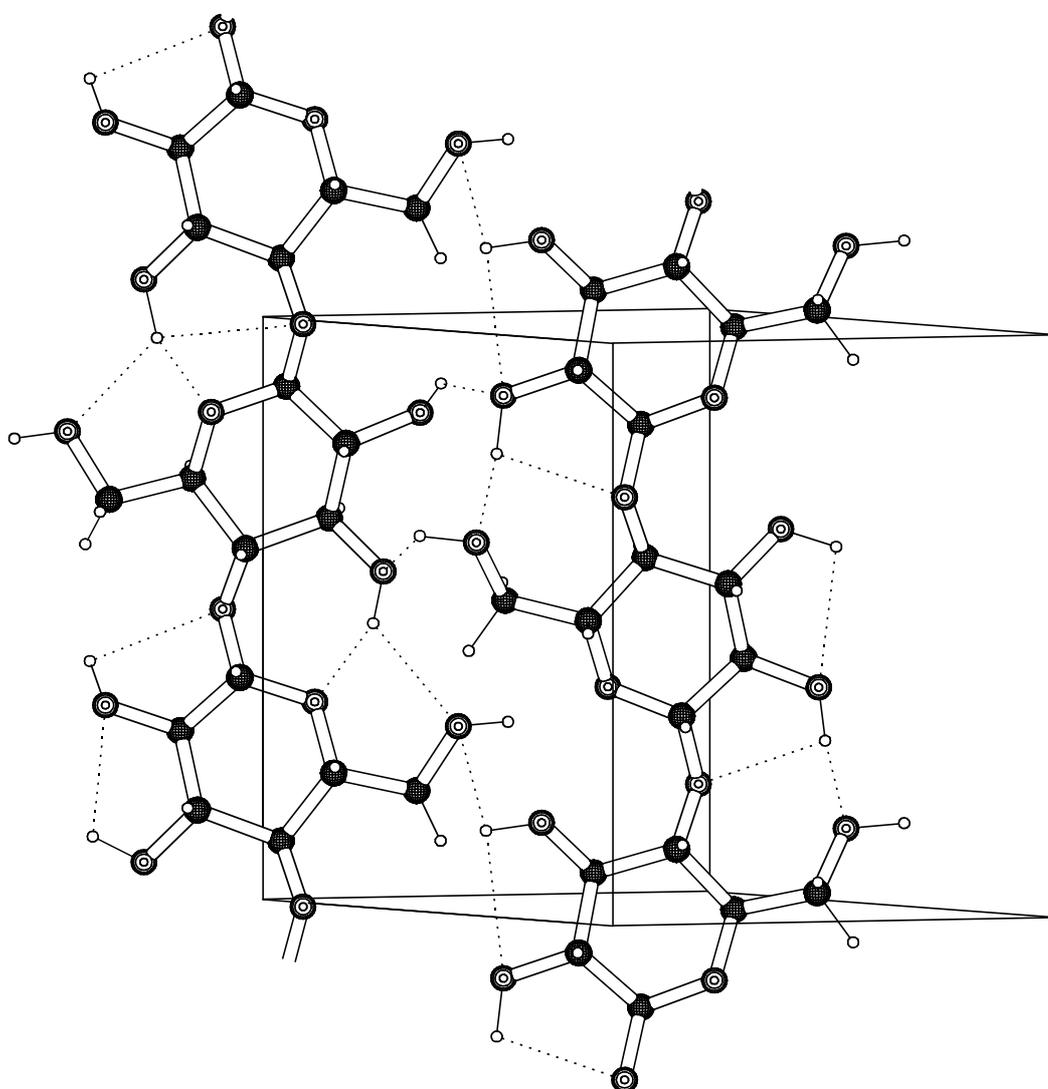


Abbildung 6-13 : origin chain (links) und center chain (rechts) mit Wasserstoffbrückensystem der mit spektroskopischen Pseudokräften optimierten Struktur von Cellulose II (KB-Modell) [11]

7. Zusammenfassung

Die möglichst akkurate Beschreibung des elektrostatischen Potentials und der intra- und intermolekularen elektrostatischen Wechselwirkungen ist ein wesentlicher Aspekt innerhalb von Kraftfeldrechnungen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte aufbauend auf der Bindungspolarisationstheorie (BPT) ein quantenchemisches Berechnungsverfahren für Partialladungen weiterentwickelt werden, das durch seinen semi-empirischen quantenchemischen Ansatz die rechentechnischen Limitierungen von ab-initio Verfahren überwindet bei jedoch vergleichsweise ebenso hoher Güte von Partialladungen. Das entwickelte Verfahren ermöglicht eine sehr schnelle und akkurate Berechnung von Atomladungen. Diese Ladungen hängen dabei nicht nur von der molekularen internen Konnektivität, sondern auch von der wirklichen drei-dimensionalen Erstreckung der Molekulargeometrie ab. Damit ist diese neue Berechnungsmethode bestens geeignet für den Einsatz in Kraftfeldern mit fluktuierenden Ladungen.

Die BPT-Ladungsberechnungsmethode wurde zunächst für ab-initio STO3G Ladungen mit Mullikenscher Populationsanalyse (MPA) mit einem Satz von 18 Aminosäuren (insgesamt 350 einzelne Partialladungen) parametrisiert und dabei empirische Parameter für die Bindungstypen C-C (sp^2 , sp^3), C-O, C-N, O-H, C-N und N-H bestimmt [7]. Es ergab sich ein Korrelationskoeffizient von 0.9905 bei einer RMS-Abweichung der Ladungen von 0.0194 zu den STO3G-Mullikenladungen und damit eine gute Übereinstimmung zu den ab-initio Rechnungen bei jedoch drastisch geringerem Rechenaufwand.

Bei einer durchgeführten Neuparametrisierung an insgesamt 134 Molekülen unter Einbeziehung von Fluor-, Phosphor-, Chlor- und Siliziumverbindungen sowie Zinkmetallkomplexen wurde der Parametersatz erweitert, so daß empirische BPT-Ladungsparameter für Molekülstrukturen mit H, C, N, O, F, Si, P, S, Cl und Zn bestimmt wurden. Es ergab sich ein Korrelationskoeffizient von 0.9911 zu STO3G Mullikenladungen bei einem RMSD-Wert von 0.0247 der Ladungen [9]. Am Beispiel der Zinkkomplexe konnte auch gezeigt werden, daß sich das Konzept der Berechnung von Partialladungen mit Hilfe der Bindungspolarisation auch auf koordinative Bindungstypen in Übergangsmetallkomplexen übertragen läßt [9].

Die BPT-Ladungsberechnungsmethode stellt somit ein völlig neues allgemeingültiges quantenchemisches semi-empirisches Berechnungsverfahren für konformativ abhängige Partialladungen

dar, das sich auch als zentraler Bestandteil des COSMOS-Kraftfeldes für die Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkungen in Kraftfeldern mit fluktuierenden Ladungen etabliert hat [8,9,10]. Durchgeführte Kraftfeldrechnungen mit dem COSMOS-Kraftfeld an vierfach koordinierten Zinkmetallkomplexen zeigten eine sehr gute Übereinstimmung zu den experimentellen Werten für die koordinativen Bindungslängenabstände (<2%) bei 4-fach koordinierten Zinkkomplexen und auch eine gute Übereinstimmung (ca. 4%) bei höher koordinierten Zinkkomplexen [9].

Das BPT-Ladungsverfahren konnte als verbessertes Ladungsmodell erfolgreich in das BPT-Verfahren zur Berechnung von ^{13}C chemischen Verschiebungen und ^{13}C -NMR-Tensoren implementiert werden.

Für die Cellulosemodifikationen I α , I β , II wurden mit dem COSMOS-Kraftfeld mit fluktuierenden BPT-Ladungen moleküldynamische Simulationen durchgeführt und dabei mit der BPT-Methode die ^{13}C -NMR-Festkörperspektren berechnet [10]. Die simulierten ^{13}C -NMR-Festkörperspektren der Cellulosemodifikationen zeigten im Vergleich zu den experimentellen Spektren eine sehr gute Übereinstimmung in der charakteristischen Beschreibung der C1, C2, C3, C5 und C6 Signalpositionen.

Dagegen war eine große Diskrepanz in der Position des C4-Signals von mehr als 10 ppm zwischen experimentellen ^{13}C -NMR-Festkörperspektren und simulierten C4-Signalpositionen im Festkörper zu konstatieren, die sich zunächst nicht in die ansonst sehr gute Übereinstimmung anderer Signalpositionen einzuordnen schien. Zwar wird auch in der Literatur für die Position des experimentellen C4-Signals im Festkörper ein relativ großer Bereich zwischen 86 und 93 ppm angegeben, jedoch erklärte dies allein weder den Unterschied zu den in Flüssigkeitsspektren stets beobachtbaren C4-Positionen unter 80 ppm noch zu den berechneten Festkörperlinienpositionen von 75.5 und 78 ppm. Im weiteren Verlauf konnte aber anhand der Untersuchungen zur Kraftfeldstrukturverfeinerung mit spektroskopischem Pseudopotential gezeigt werden, daß die signifikanten Unterschiede der C4-Positionen von mehr als 10 ppm auf die in der Geometrieoptimierung mit ^{13}C -NMR-spektroskopischen Randbedingungen beobachtbare deutliche Verkürzung der O1-C4-Bindungslänge (von 1.43 Å beim KB-Modell der Cellulose II auf 1.36 Å) zurückzuführen sind [11]. Als wesentliche Ursache für eine Verkürzung der O1-C4-Bindung kann dabei das Ausbilden von H-Brücken O2(H)-O1 angesehen werden.

Die Möglichkeit der Berechnung aller Hauptwerte eines ^{13}C -NMR-Tensors mit der Bindungspolarisationstheorie wurde zur MD-Simulation der Cellulosemodifikationen mit Berechnung des ^{13}C -NMR-Tensors genutzt, und es konnten erstmalig Pulverspektren für Cellulosemodifikationen simuliert werden. Des Weiteren wurde die Veränderung der statischen Pulverspektren infolge der Brownschen Molekularbewegung innerhalb einer Moleküldynamiksimulation bei Raumtemperatur untersucht, und damit Erkenntnisse über die unterschiedliche Mobilität der Atome in den Celluloseketten gewonnen [10].

Aufbauend auf das von Sternberg und Witter [140] entwickelte Verfahren zur Geometrieoptimierung mit ^{13}C -NMR-Pseudopotentialen wurden Moleküloptimierungen mit kristallographischen Randbedingungen und spektroskopischen Zwangskräften für die Cellulosemodifikationen I α , I β , II durchgeführt und strukturverfeinerte Modelle für I α , I β und II vorgeschlagen. Bei der Untersuchung der verschiedenen Modelle für Cellulose II ergab sich, daß dem Modell von Kolpak und Blackwell im Rahmen der Behandlung von spektroskopischen Pseudopotentialen in Kraftfeldrechnungen der Vorzug gegeben werden muß [11].

Das COSMOS-Kraftfeld mit implementierten BPT-Ladungsberechnungsverfahren ist ein sehr universelles Kraftfeld, das sowohl für die Geometrieoptimierung von Metallkomplexen im "bonded approach" und "non bonded approach" (koordinative Bindungsbetrachtung) als auch für Moleküldynamiksimulationen großer Makromoleküle wie Cellulose mit ^{13}C -NMR-Spektrenberechnung eingesetzt werden kann. Ein wesentlicher Aspekt des COSMOS-Kraftfeldes ist neben der Einführung von spektroskopischen Pseudopotentialen, daß mit der neu entwickelten BPT-Ladungsberechnungsmethode Kraftfeldrechnungen mit fluktuierenden Ladungen ermöglicht werden. Die mit der BPT-Methode berechneten Atomladungen besitzen eine den ab-initio Verfahren vergleichbare Güte bei extrem schneller Berechnungsmöglichkeit. Die Partialladungen führen durch ihre echte Abhängigkeit von der Dreidimensionalität der Molekularstruktur eine konformative Abhängigkeit in die Beschreibung des elektrostatische Wechselwirkungspotentials im Kraftfeld ein.

8. Literatur

1. U. Burkert, N. L. Allinger; "Molecular Mechanics"; ACS Monograph; Washington D.C. 1982
2. A. K. Rappe, C. J. Casewit; "Molecular Mechanics across Chemistry"; University Science Books, Sausalito, USA, 1997
3. C. E. Bugg, W. M. Carson, J. A. Montgomery; Spektrum der Wissenschaften 1995; **3**; 30-36
4. A. J. Stone, M. Alderton; Mol. Phys. 1985; **56**; 1047
5. U. Koch, E. Egert; J. Comp. Chem 1995; **16**; 937
6. U. Sternberg; Mol. Phys 1988; **63**; 249
7. U. Sternberg, F.-Th. Koch, M. Möllhoff; J. Comp. Chem. 1994; **15**; 524
8. M. Möllhoff, U. Sternberg; J. Mol. Mod. 2001; **7**; 90
9. U. Sternberg, F.-Th. Koch, M. Bräuer, M. Kunert, E. Anders; J. Mol Model. 2001; **7**; 54
10. F.-Th. Koch, W. Prieß, R. Witter, U. Sternberg; Macromol. Chem Phys. 2000; **201**; 1930
11. U. Sternberg, F.-Th. Koch, W. Prieß, R. Witter; Cellulose 2003; **10**; 189
12. W. J. Hehre, L. Random, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople; "Ab Initio Molecular Orbital Theory"; John Wiley; New York 1986
13. K. Hensen; "Theorie der chemischen Bindung"; Steinkopf-Verlag; Darmstadt; 1983
14. D. R. Hartree; "Calculation of Atomic Structure"; Wiley-Verlag; New York; 1957
15. J. C. Slater; Pys. Rev. 1930; **36**; 57
16. W. J. Hehre, J. A. Pople; J. Chem. Phys. 1972; **56**; 2257
17. M. J. Dewar, W. Thiel; J. Am. Chem. Soc. 1977; **99**; 4899
18. M. J. Dewar, E.G. Zebisch, J. P. P. Stewart; J. Am. Chem. Soc 1985; **107**; 3902
19. J. P. P. Stewart; J. Comp. Chem 1989; **10**; 209
20. P. C. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 1964; **136**; 864
21. R. S. Mulliken; J. Chem. Phys; 1955; **23**; 1833
22. A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold; J. Chem. Phys 1985; **83** ;735
23. M. M. Frankle, W.J. Hehre; J. Am. Chem. Soc. 1984; **106**; 563
24. J. Gasteiger, M. Marsili; Tetrahedron 1980; **36**; 3218
25. R. S. Mulliken; J. Chem. Phys. 1935; **3**; 573
26. R. G. Parr, R. G. Pearson; J. Am. Chem.Soc. 1983; **105**; 7512

-
- 27 R. G. Pearson; J. Am. Chem.Soc.1963; **85**; 3533
- 28 A. C. T. van Duin, J. M. A. Baas, B. van de Graaf; J. Chem. Soc. Faraday Trans 1994; **90**; 2881
- 29 W. J. Mortier; S. K. Ghosh; S. Shankar; J. Am. Chem. Soc. 1986; **108**; 4315
- 30 W. J. Mortier, K. Van Genechten, J. Gasteiger; J. Am. Chem. Soc. 1985; **107**; 829
- 31 L.Uyetterhoeven, W. J. Mortier; J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992; **88**; 2747
- 32 L.Uyetterhoeven, W. J. Mortier, P. Geerling; J. Phys. Chem Solids 1989; **50**; 479
- 33 W. J. Mortier; Struc. Bonding 1987; **66**; 125
- 34 W. Gerlach, O. Stern; Ann. Phys. 1924; **74**; 673
- 35 W. Pauli; Naturwiss. 1924; **12**; 741
- 36 I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millmann, P. Kusch; Phys Rev. 1938; **53**, 318
- 37 I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millmann, P. Kusch; Phys Rev 1939; **55**, 526
- 38 E. M.. Purcell, H. C. Torray, R. V. Pound; Phys Rev. 1946; **69**; 37
- 39 F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard; Phys. Rev. 1946; **69**; 127
- 40 F. Bloch; Phys. Rec. 1946; **70**; 460
- 41 H. C. Torrey; Phys. Rev. 1949; **75**; 1326
- 42 H. C. Torrey; Phys. Rev. 1949; **76**; 1059
- 43 E. L. Hahn; Phys. Rev. 1949; **76**; 145
- 44 E. L. Hahn; Phys. Rev. 1950; **80**; 297
- 45 E. L. Hahn; Phys. Rev. 1950; **80**; 580
- 46 W. D. Knight; Phys. Rev. 1950; **77**; 736
- 47 W. G. Proctor, F. C. Yu; Phys. Rev 1950; **77**; 717
- 48 W. C. Dickinson; Phys. Rev 1950; **77**; 738
- 49 M. Mehring; "High Resolution NMR in Solids"; Springer Verlag Berlin 1983
- 50 C. P. Slichter; "Principles of Magnetic Resonance"; Springer Verlag New York 1989
- 51 K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess; "Multidimensional Solid State NMR and Polymers; Academic Press; London 1994
- 52 A. Lesage, M. Bardet, L. Emsley; JACS 1999; **121**; 10987
- 53 Atta-ur-Raman; "Nuclear Magnetic Resonance Basic Principles"; Springer Verlag New York 1986
- 54 A. E. Derome, "Modern NMR Techniques for Chemistry Research." Elsevier,

Amsterdam 1989

- 55 H. Friebolin; "Ein und Zweidimensionale NMR Spektroskopie"; VCH Weilheim 1992
- 56 N. F. Ramsey; Phys. Rev.1950; **80**; 475
- 57 I. Ando, G. A. Web; "Theory of NMR Parameters"; Academic Press 1983
- 58 J. Mason; Sol. Stat. Nucl. Magn. Reson. 1993; **2**; 285
- 59 N. F. Ramsey; Phys. Rev.1950; **78**; 699
- 60 N. F. Ramsey; Phys. Rev.1950; **91**; 303
- 61 W. Kutzelnigg; J. Mol. Struct. 1989; **202**; 11
- 62 K. Wollinski, J. F. Hinton, P. Pulay; J. Am. Chem. Soc. 1990; **112**; 8251
- 63 A. E. Hansen, T. D. Bouman; NATO ASI C 386; Kluwer Academics 1982; Norwell
- 64 U. Sternberg, F. Pietrowski, W. Prieß; Z. Phys. Chem. (Neue Folge) 1990; **168**; 115.
- 65 J. P. Malrieu; Mod. theor. Chem. 1977; **7**; 69
- 66 L. Pauling; "The Nature of Chemical Bond", Cornwell University Press; New York 1960
- 67 G. Burns; J. Chem. Phys. 1954; **41**; 1521
- 68 U. Sternberg, W. Prieß; J. Mag. Res. 1993; **102**; 160
- 69 U. Sternberg, W. Prieß; J. Mag. Res. 1997; **125**; 8-19
- 70 W. Prieß, U. Sternberg; J. Mol. Struct. THEOCHEM 2001; **544**; 181
- 71 E. Clementi, F. Cavallone, R. Scordamaglia; J. Am. Chem. Soc. 1979; **99**; 5531
- 72 M. J. Fritsch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, J. J. Steward, J. A. Pople; GAUSSIAN; Gaussian Inc.; Pittsburgh 1994, 1998, 2000
- 73 R. Witter, Dissertation; Jena 2003
- 74 N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii; J. Am. Chem. Soc. 1989; **111**; 8551
- 75 J. H. Lii, N. L. Allinger; J. Am. Chem. Soc. 1989; **111**; 8566
- 76 T. A. Halgren; J. Am. Chem. Soc 1992; **114**; 7828
- 77 S. J. Weiner, P. A. Kollmann, D. A. Case, U. Ch. Singh, C. Chio, G. Alagona, S. Profeda, P. Weiner; J. Am. Chem. Soc. 1984; **106**; 765
- 78 B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus; J. Comp. Chem; 1983; **4**; 187
- 79 W. L. Jorgensen, M. J. Briggs, M. L. Contreras; J. Phys. Chem. 1990; **94**; 1683
- 80 P. Bernhardt, P. Comba; Inorg. Chem. 1992; **31**; 2638
- 81 A. Vedani, D. W. Huhta; J. Am. Chem. Soc. 1990; **112**; 4759

-
- 82 A. E. Smith; Dissertation; Darmstadt 1989
- 83 M. Kroeker, H. J. Lindner; *J. Mol. Mod.* 1996; **2**; 376
- 84 M. J. Field, P. A. Bash, M. Karplus; *J. Comp. Chem.* 1990; **11**; 700
- 85 D. Bakowies, W. Thiel; *J. Phys. Chem.* 1996; **100**; 10580
- 86 D. Bakowies, W. Thiel; *J. Comp. Chem.* 1996; **17**; 87
- 87 P. A. Bash, M. J. Field, M. Karplus; *J. Am. Chem. Soc.* 1997; **109**; 8092
- 88 I. B. Bersuker, M. K. Leong, J. E. Boggs, R. S. Pearlman; *Int. J. Quant. Chem.* 1997; **63**; 1051
- 89 M. J. S. Dewar, C. de Liano; *J. Am. Chem. Soc.* 1969; **91**; 789
- 90 A. E. Smith, H. J. Lindner; *J. Comp. Aided Mol. Des.* 2001; **5**; 235
- 91 M. O'Keefe, N. E. Brese; *J. Am. Chem. Soc.* 1996; **118**; 6020
- 92 D. M. Root, C. R. Landis; T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 4201
- 93 T. Cleveland, C. R. Landis; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**; 6020.
- 94 S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard; *J. Phys. Chem* 1990; **94**; 8897
- 95 J. E. Lennard-Jones; *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 1924; **106**; 463
- 96 T. A. Halgren; *J. Am. Chem. Soc.* 1992; **114**; 7827
- 97 U. C. Singh, P. Kollmann; *J. Comp. Chem.* 1983; **5**; 129
- 98 S. C. Hoops, K. W. Anderson, K. M. Merz; *J. Am. Chem. Soc* 1991; **113**; 8262
- 99 N. Gresh, W. J. Stevens, K. Krauss; *J. Comp. Chem.* 1995; **16**; 843
- 100 D. J. Wales, H. A. Scheraga; *Science* 1999; **285**; 1368
- 101 W. F. van Gunsteren, A. E. Mark; *Eur. J. Biochem* 1992; **204**; 947;
- 102 W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen; *Angewandte Chemie* 1990; **102**; 1020
- 103 M. Karplus, G. A. Petsko; *Nature* 1990; **347**; 631
- 104 K. Wiberg; *J. Am. Chem. Soc.* 1965; **87**; 1070
- 105 R. Fletcher, C. M. Reeves, *J. Comp.* 1964; **7**; 149
- 106 E. Polak, G. Rebiere; *Rev. Franc. Inf. Rech.* 1969; **16**; 35
- 107 J. D. Head, M. C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.* 1985; **122**; 264
- 108 B. J. Alder, T. Wainwright; *J. Chem. Phys.* 1957; **27**; 1208
- 109 L. Verlet; *Phys. Rev.* 1967; **159**; 98
- 110 W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson; *J. Chem Phys* 1982; **76**; 637
- 111 H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. R. Haak; *J. Chem. Phys.*

-
- 1984; **81**; 3684
- 112 K. H. Meyer, L. Misch; *Helv Chim Acta* 1937; **20**; 232
- 113 R. H. Marchessault, P. R. Sundararajan, "The Polysaccharides"; Academic Press New York 1983
- 114 D. L. VanderHart, R. H. Atalla; *Macromolecules* 1984; **17**; 1465
- 115 R. H. Atalla, D. L. VanderHart; *Science* 1984; **223**; 283
- 116 A. G. Walton, J. Blackwell; *Biopolymers* 1973; **22**; 489
- 117 K. H. Gardner, J. Blackwell; *Biopolymers* 1974; **13**; 1975
- 118 A. Sarko, R. Muggli; *Macromolecules* 1974; **13**; 1975
- 119 J. Sugiyama, J. Persson, H. Chanzy; *Macromolecules* 1991; **24**; 2461
- 120 J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy; *Macromolecules* 1991; **24**; 4168
- 121 A. A. Baker, W. Helbert, J. Sugiyama, M. J. Miles; *Biophys. J.* 2000; **79**; 1139
- 122 A. J. Stipanovich, A. Sarko; *Macromolecules* 1976; **9**; 851
- 123 F. J. Kolpack, J. Blackwell; *Macromolecules* 1976; **9**; 273
- 124 S. Raymond, H. Chanzy, *Cell. Commun.* 1995; **2**; 13
- 125 S. Raymond, A. Kvik, H. Chanzy; *Macromolecules* 1995; **88**; 8422
- 126 P. Langan, Y. Nishiyama, H. Chanzy, *J. Am. Chem. Soc* 1999; **121**; 9940
- 127 F. Horii, A. Hirai, R. Kitamaru; *Polymer Bull.* 1982; **8**; 163
- 128 P. J. Wilson, J. H. Bredan, G. A. Webb; *J. Mol. Struc.* 1996; **385**; 185
- 129 P. J. Wilson, J. H. Bredan, G. A. Webb; *J. Mol. Struc.* 1997; **405**; 139
- 130 A. P. Heiner, J. Sugiyama, O. Teleman; *Carbohydrate Research* 1995; **273**; 207
- 131 L. M. J. Kroon-Batenburg, J. Kroon; *Proceedings Cellu Conference; Lund* 1993
- 132 L. M. J. Kroon-Batenburg, J. Kroon; *Glycocon. J.* 1997; **14**; 677
- 133 R. J. Marhöfer, S. Reiling, J. Brickmann; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1996; **100**; 1350
- 134 S. Reiling, J. Brickmann; *Macromol. Theory Simul.* 1995; **4**; 725
- 135 R. M. Scheek, A. E. Torda, J. Kemmink, W. F. van Gunsterer; *NATO ASI Ser A* **225**; Plenum Press, New York; 1991; 209
- 136 T. Heinze, R. Dicke, A. Koschella, A. Kull, E. Klohr, W. Koch, *Macromol. Chem. Phys.* 2000; **201**; 627
- 137 T. Larsson, K. Wickholm, T. Iversen; *Carbohydr. Res.* 1997; **302**; 19
- 138 K. Wickholm, T. Larsson, T. Iversen; *Carbohydr. Res.* 1998; **312**; 123

-
- 139 T. Kondo; J. Polym. Sci 1994; **32**; 1229
- 140 R Witter, W. Prieß, U. Sternberg; J. Comp. Chem. 2002; **23**; 298
- 141 T. Erata, T. Shikano, S. Yunoki, M. Takai; Cellulose Commun. 1997; **4**; 128
- 142 H. Kono, S. Yunoki, T. Shikano, M. Fujiwara, T. Erata; J. Am. Chem. Soc. 2002; **124**;
6506
- 143 T. Erata, H. Kono, M. Takai; Polydays 2002; Berlin 3.Sept.- 02.Okt.
- 144 R. Penrose; Proc Cambridge Phil. Soc; 1955; **51**; 406
- 145 S. Monz; Dissertation Frankfurt 1997
- 146 M. Gelbrich; Dissertation Darmstadt 1999
- 147 A. Bohn; Dissertation Berlin 2001
- 148 M. Gastreich; Dissertation Bonn 2001
- 149 T. Fliege; Dissertation Dortmund 2001
- 150 R. Schreiber; Dissertation Duisburg 2000

Anhang

I. verwendete Abkürzungen

AFM	Atomic Force Microscopy
AGU	Anhydroglucopyranose
AM1	Austin Model 1
AMBER	Assisted Model Building and Energy Refinement
AO	Atom Orbital
BO	Bond Orbital
BPT	Bond Polarization Theory
CFF	COSMOS Force Field
CHARMM	Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics
CI	Configuration Interaction
COSY	Correlation Spectroscopy
CS	Chemical Shift
CV	chemische Verschiebung
DFT	Density Funcional Theory
DMA	Distributed Multipole Analysis
DP	Polimerisationsgrad
EN	Electronegativität
EEM	Electronegativity Equalization Method
EFG	Electric Field Gradient
FEOE	Full Equalization of Orbital Electronegativity
FF	Force Field
FPT	Finite Perturbation Theory
gt	gauche-trans
GTO	Gaussian Type Orbitals
HF	Hartree-Fock
KB	Kolpak-Blackwell (Modell für Cellulose II)
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals to Molecular Orbitals
LSF	Least Squares Fit
LLS	Linear Least Squares

9. Anhang

LNC	Langan, Nishiyama, Chanzy (Modell für Cellulose II)
MC	Monte Carlo
MO	Molecular Orbital
MOR	Modell von Mortier
MUL	Mulliken-Ladungen
MD	Molecular Dynamics
MEP	Molecular Electrostatic Potential
MM	Molecular Mechanics
MM3	Molecular Mechanics 3- Kraftfeld von Allinger
MMFF94	Merck Molecular Force Field
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
NPA	Natural Population Analysis
NBO	Natural Bond Orbital
NHO	Natural Hybrid Orbitals
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OPLS	Optimized Potential for Liquid Simulation - Kraftfeld
PAS	Principal Axes System
PCILO	Perturbative Configuration Interaction using Localized Orbitals
PEOE	Orbital Equalization of Orbital Electronegativity
PIMM	“ π ”- Molecular Mechanics
PFT	Pulse Fourier Transform
PM3	MNDO-Parametric Method 3
ppm	parts per million
QM/MM	Quantum Mechanics / Molecular Mechanics
RKC	Raymond, Kvick, Chanzy (Modell für Cellulose II)
RMSD	Root Mean Square Deviation
R&G	Modell von Rappe und Goddard
SCF	Self Consistent Field
SD	Steepest Descent
SOS	Sum Over States

9. Anhang

STO	Slater Types Orbita
SVD	Singular Value Dekomposition
tg	trans-gauche
TBAF	Tetrabutylammoniumflurid
TMS	Tetramethylsilan
VB	Valence-Bond
vdW	van-der-Waals
WW	Wechselwirkung

II. Lösungsverfahren überbestimmter Gleichungssysteme

Ein System aus m linearen Gleichungen, die der Form $a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n = b_1$ genügen, stellt ein lineares Gleichungssystem dar. In der Matrixdarstellung gilt dann mit der Matrix A dem Vektor b und dem Lösungsvektor x :

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} \\ \vdots & & & \vdots \\ A_{m1} & A_{m2} & \cdots & A_{mn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_m \end{pmatrix} \quad (\text{A-1})$$

Bei einem einfach bestimmten linearen Gleichungssystem kann die eindeutige Lösung x des Gleichungssystems durch Berechnung der inversen Matrix A^{-1} relativ einfach bestimmt werden:

$$Ax = b \quad \Rightarrow \quad x = A^{-1}b \quad (\text{A-2})$$

Ist jedoch das Gleichungssystem überbestimmt, kann die Matrix A nicht invertiert werden, und es ergeben sich unendlich viele mögliche Lösungen mit jeweils unterschiedlicher euklidischer Norm. Es läßt sich dann jedoch wenigstens die More-Penrose-Pseudoinverse A^+ [144] definieren, die aus den unendlich vielen Lösungen die Pseudolösung mit der minimalsten euklidischen Norm bestimmt.

Mit Hilfe der Singulärwertzerlegung (**S**ingular **V**alue **D**ekomposition; SVD) kann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (**L**inear **L**east **S**quares) die Lösung mit der kleinsten euklidischen Norm gefunden werden.

Sei $A \in \mathbb{R}^{m \times n}$ die Matrix mit dem Rang r . Dann bezeichnet die Zerlegung von A in die

orthogonalen Matrizen $U \in \mathbb{R}^{m \times m}$, $V \in \mathbb{R}^{n \times n}$ sowie die Diagonalmatrix $D = \begin{bmatrix} D_r & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{m \times n}$

mit $D_r = \text{diag}(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_r) \in \mathbb{R}^{r \times m}$ und der Eigenschaft $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_r > 0$, d.h. die Zerlegung der Matrix A gemäß folgender Vorschrift:

$$A = U D V^T \quad (\text{A-3})$$

die Singulärwertzerlegung (SVD) der Matrix A. Die positiven Zahlen σ_i werden dabei als Singulärwerte bezeichnet.

Bei der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (**L**inear **L**east **S**quares) ergibt sich die Pseudolösung des überbestimmten Gleichungssystems mit der minimalsten euklidischen Norm dann durch:

$$x^* = V \begin{bmatrix} D_r^{-1} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} U^T b \quad (\text{A-4})$$

Anhand des Verlaufs des Abfalls der Singulärwerte vom größten zum kleinsten Singulärwert ($\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \dots \geq \sigma_r > 0$) kann auch die Signifikanz des Lösungsvektors beurteilt werden. Ist kein abrupter Abfall zwischen den Singulärwerten zu beobachten, ist das Gleichungssystem gut konditioniert und der Lösungsvektor in all seinen Elemente $x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*$ auch relevant. Ist dagegen ein starker Abfall der Singulärwerte ab den x_k -ten Singulärwert zu verzeichnen, so ist das Gleichungssystem nur für die Lösungsvektorelemente $x_1^*, x_2^*, \dots, x_{k-1}^*$ ausreichend konditioniert.

Die Methode der kleinsten Fehlerquadrate ist ein Spezialfall der Lösung unter Verwendung der Pseudoinversen (n x m)-Matrix A^+ und es läßt sich als allgemeine Lösung lösbarer eindeutig bestimmter sowie unlösbarer überbestimmter Gleichungssysteme angeben:

$$x = A^+ b \quad (\text{A-5})$$

$$A^+ = (A^T A)^{-1} A^T \quad (\text{A-6})$$

$$x = (A^T A)^{-1} A^T b \quad (\text{A-7})$$

III. Mathematica Notebook (Bestimmung der BPT-Ladungsparameter)

Mathematica Notebook For BPT-Charges Calibration

(Elements : C, O, N, H, Cl, F, P, Si, Zn) by Frank-Thomas Koch

1.) Read the BPT Equation system matrix and the vector

with the responding atomic numbers

```
m=<<"c:\\eichen\\cos.tl";
<<"c:\\eichen\\atn.txt";
molinfo=Transpose[%];
oz=molinfo[[1]];
```

- Separate the equation system matrix [m] in left and right side.

A new matrix [a] with the left side of the equation system and the vector [b] with the ab initio charges is now defined for the calibration procedure

```
Dim=Dimension[m]
Colu=Last[Dim]
trans=Transpose[m];
b=trans[[Colu]];
Clear[m];
a=Transpose[Drop[trans,-1]];
Clear[trans]
```

2.) Solve the equation system according the least square fit using the

Pseudoinverse

- Test the condition of the matrix a with singular values of the matrix [a].
(The singular values are given in the vector [v])
- Solve the equation system according the least square fit using the Pseudoinverse of the matrix a. If all singular values are relevant

**then define tolerance->10.0¹⁴ (maschine precision on PC =16;
attribute tolerance->automatic := 10.0^{-maschine precision +2})**

```
$MachinePrecision  
{u,v,w}=SingularValues[a];  
v  
c=PseudoInverse[a, Tolerance->10.0-14].b
```

**- The vector [c] is the least square fit solution of the equation system and
contain the bond specific BPT charge parameter for q_0 and A_sigma and A_pi**

3.) Presentation of the corelation between BPT charges and ab-initio charges

**- Calculate the BPT charges using the BPT parameters [c]. The BPT charges are
then given in the vector [d] (after flatten in vector [e]). The ab initio charges for
comparison are given in [b] (after flatten operation in vector [f])**

```
d=a.c;  
Clear[a];  
e=Flatten[b,1];  
f=Flatten[d,1];  
g=Transpose[{e,f}];  
<<Statistics`LinearRegression`  
reg=Regress[g,{1,x},x]  
Show[Plot[Fit[g,{1,x},x],{x,-0.5,0.5}],ListPlot[g]];  
Show[%, Prolog -> {AbsoluteThickness[1], PointSize[0.005]}]  
ListPlot[Flatten[(d-b),1], GridLines->{None,{-0.2,0.2}},PlotRange->{-0.2,0.2}]
```

4.) Output the maximum derivations (> 0.10)

```
h=d-b;
Min[h]
Max[h]
Clear[g];
len=Length[h]
k=1;
vec=Table[i,{i,len}];
For [i=1,i<=Length[h],i++,If [Abs[h[[i]]]<=0.10,vec=Drop[vec,{k,k},k++];]];
voz=vec;
For [i=1,i<=Length[vec],i++,voz[[i]]=oz[[vec[[i]] ] ] ];
vmol=vec;
For [i=1,i<=Length[vec],i++,vmol[[i]]=molfile[[vec[[i]] ] ] ];
vdiff=vec;
For [i=1,i<=Length[vec],i++,vdiff[[i]]=h[[vec[[i]] ] ] ];
doc=TableForm[Transpose[{vec,voz,vmol,vdiff}]]
```

5.) Output of the derivations sorted by elements

- Derivation of all C atoms

```
k=1;
vec=Table[i,{i,len}];
For [i=1,i<=Length[h],i++,If [oz[[i]]!=6 ,vec=Drop[vec,{k,k},k++];]];
vdiff=vec;
For [i=1,i<=Length[vec],i++,vdiff[[i]]=h[[vec[[i]] ] ] ];
ListPlot[Flatten[{vdiff},1], GridLines->{None,{-0.2,0.2}}, PlotRange->{-0.2,0.2}]
```

- Derivation of all O atoms

```
k=1;
vec= Table[i, {i, len}];
```

9. Anhang

```
For [i=1,i<=Length[h],i++,If [oz[[i]]!=8 ,vec=Drop[vec,{k,k}],k++;]];
vdiff=vec;
For [i=1,i<=Length[vec],i++,vdiff[[i]]=h[[vec[[i]] ] ] ];
ListPlot[Flatten[(vdiff),1], GridLines->{None,{-0.2,0.2}}, PlotRange->{-0.2,0.2}]
```

- Derivation of all N atoms

```
k=1;
vec= Table[i, {i, len}];
For [i=1,i<=Length[h],i++,If [oz[[i]]!=7 ,vec=Drop[vec,{k,k}],k++;]];
vdiff=vec;
For [i=1,i<=Length[vec],i++,vdiff[[i]]=h[[vec[[i]] ] ] ];
ListPlot[Flatten[(vdiff),1], GridLines->{None,{-0.2,0.2}}, PlotRange->{-0.2,0.2}]
```

- Derivation of all H atoms

```
k=1;
vec= Table[i, {i, len}];
For [i=1,i<=Length[h],i++,If [oz[[i]]!=1 ,vec=Drop[vec,{k,k}],k++;]];
vdiff=vec;
For [i=1,i<=Length[vec],i++,vdiff[[i]]=h[[vec[[i]] ] ] ];
ListPlot[Flatten[(vdiff),1], GridLines->{None,{-0.2,0.2}}, PlotRange->{-0.2,0.2}]
```

- Derivation of all Zn atoms

```
k=1;
vec= Table[i, {i, len}];
For [i=1,i<=Length[h],i++,If [oz[[i]]!=30 ,vec=Drop[vec,{k,k}],k++;]];
vdiff=vec;
For [i=1,i<=Length[vec],i++,vdiff[[i]]=h[[vec[[i]] ] ] ];
ListPlot[Flatten[(vdiff),1], GridLines->{None,{-0.2,0.2}}, PlotRange->{-0.2,0.2}]
```

- Derivation of other atom types by variation of the If[oz[[i]] condition

IV. Parametersatz für BPT-Atomladungsberechnung (erhalten durch Kalibrierung an STO3G-Rechnungen von Aminosäuren)

Bindung (*)	d_{ab}	A_{ab}^{σ}	A_{ab}^{π}
C - C	-	0.130	3.074
C(sp ²) - O	0.239	1.052	2.957
C(sp ³) - O	0.073	1.052	0
C - N	0.075	-0.754	1.684
O - H	-0.224	1.521	-
C - H	-0.058	-0.410	-
N - H	-0.167	1.146	-

(*) Im Gegensatz zur später erfolgten Parametrisierung im Anhang V wurde bei der im Anhang IV aufgeführten Parametrisierung die Aufteilung der Parameter nach Bindungstyp (Hybridisierung sp²- oder sp³) und nicht nach den reinen σ - und π -Bindungsanteilen wie in Anhang V vorgenommen.

Da Doppelbindungen des Kohlenstoffes (sp²-Hybridisierung) neben einem π -Anteil auch einen σ -Anteil haben, war in der im Anhang IV aufgeführten Parametrisierung für C(sp²)-O auch ein Parameter für A_{ab}^{σ} vorhanden, der dem für C(sp³)-O entsprach.

V. erweiterter Parametersatz für BPT-Atomladungsberechnung
(erhalten durch Kalibrierung an STO3G-Rechnungen einbezogen
auch koordinative Metallkomplexbindungen vom Zn)

Bindung	d_{ab}^{σ}	d_{ab}^{π}	A_{ab}^{σ}	A_{ab}^{π}
C - C	-	-	0.6527	0.4082
C - O	0.1350	0.1052	-0.8982	2.3918
C - N	0.0567	0.0567	0.1077	-0.3291
O - H	-0.2098	-	-0.0353	-
C - H	-0.0646	-	0.0592	-
N - H	-0.1630	-	0.3186	-
C - F	0.1480	-	0.5975	-
C - Cl	0.0517	-	0.2319	-
P - O	0.1966	0.2631	0.2338	0.2362
Si - O	0.3445	-	-0.0402	-
Si - C	0.1934	-	0.5090	-
Si - H	0.2643	-	-8.2322	-
Si - Cl	0.3904	-	-1.2413	-
Zn - N	0.3904	-	-3.0530	-
Zn - O	0.5084	-	0.0116	-

VI. Berechnete isotrope Mittelwerte, Anisotropien, Axialitäten der CV für die Cellulosemodifikationen I α , I β und II für den statischen Fall

	I α			I β		
	δ (ppm)	Δ (ppm)	η	δ (ppm)	Δ (ppm)	η
C1	104.41	-53.34	0.73	100.45	44.68	0.86
C1'	100.94	-50.66	0.75	99.59	43.90	0.87
C2	70.40	-29.88	0.70	71.88	-32.95	0.71
C2'	68.09	-28.45	0.64	73.85	-40.64	0.44
C3	70.30	-32.14	0.74	70.74	-37.65	0.45
C3'	71.98	-36.73	0.57	70.59	-35.34	0.62
C4	75.52	-49.26	0.53	75.79	-51.49	0.49
C4'	76.11	-40.21	0.83	75.43	-50.04	0.48
C5	72.44	-30.76	0.54	74.45	-30.63	0.74
C5'	71.65	-28.46	0.64	73.03	-28.91	0.77
C6	59.28	-39.74	0.51	61.17	-45.08	0.42
C6'	59.89	-42.80	0.46	55.89	-34.81	0.37

	II		
	δ (ppm)	Δ (ppm)	η
C1	102.21	49.85	0.28
C1'	101.47	50.17	0.52
C2	72.75	-40.07	0.50
C2'	73.86	-36.50	0.75
C3	72.57	-41.00	0.36
C3'	69.67	-34.04	0.42
C4	78.01	-43.07	0.86
C4'	77.39	39.28	0.92
C5	75.44	38.10	0.94
C5'	73.01	-38.61	0.79
C6	59.73	-40.71	0.46
C6'	63.14	-49.17	0.42

VII. Optimierte Struktur von Cellulose I α (¹³C-NMR-Pseudokräfte)

Atom	x/a	y/b	z/c
C1_1	-0.0088	0.19867	0.42367
C2_1	-0.09521	0.37029	0.34811
C3_1	-0.15557	0.24204	0.17386
C4_1	0.03616	0.11681	0.1316
C5_1	0.11028	-0.03705	0.22798
C6_1	0.32419	-0.14281	0.22243
O1_1	0.05577	0.34391	0.58769
O2_1	-0.28381	0.46723	0.37611
O3_1	-0.21421	0.42062	0.11182
O5_1	0.17709	0.11547	0.39489
O6_1	0.28615	-0.33503	0.07814
H1_1	-0.1492	0.03126	0.3668
H2_1	0.05184	0.51316	0.38915
H3_1	-0.30505	0.09101	0.12005
H4_1	0.1891	0.2853	0.19844
H5_1	-0.03113	-0.19926	0.17954
H61_1	0.45704	0.01952	0.25735
H62_1	0.3911	-0.21172	0.31164
H02_1	-0.2382	0.53025	0.49862
H03_1	-0.23442	0.32026	-0.0025
H06_1	0.40249	-0.44207	0.09377
C1_2	0.03701	0.11296	0.92283
C2_2	0.13429	-0.04796	0.8078
C3_2	0.19948	0.08522	0.72435
C4_2	-0.0019	0.19932	0.64659
C5_2	-0.08519	0.35133	0.77424
C6_2	-0.29302	0.45683	0.71557
O1_2	-0.0288	-0.03347	0.97911
O2_2	0.32203	-0.13899	0.88635
O3_2	0.2654	-0.07841	0.61137
O5_2	-0.14822	0.20118	0.8372
O6_2	-0.28068	0.62456	0.65479
H1_2	0.1648	0.28525	1.0235
H2_2	0.0115	-0.21952	0.71387
H3_2	0.33798	0.25184	0.82227
H4_2	-0.1492	0.02988	0.56
H5_2	0.04631	0.51544	0.86875
H61_2	-0.42702	0.29582	0.61758
H62_2	-0.35004	0.54908	0.80676
H02_2	0.26712	-0.21026	0.94647
H03_2	0.25921	0.01939	0.54678
H06_2	-0.35744	0.76964	0.69096

mit spektroskopischen Randbedingungen optimierte Struktur von Cellulose I α
 (Elementarzelle : a = 6.57, b = 5.87, c = 10.45, α = 115, β = 113, γ = 91,
 Raumgruppe P1)

VIII. Optimierte Struktur von Cellulose I β (^{13}C -NMR-Pseudokräfte)

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
C1_1	0.43151	0.71772	0.24214	C1_2	0.45221	1.21719	0.2989
C2_1	0.43179	0.61603	0.10765	C2_2	0.46506	1.12355	0.44454
C3_1	0.33914	0.49421	0.16531	C3_2	0.54281	0.99633	0.3779
C4_1	0.4349	0.44648	0.30244	C4_2	0.44746	0.94664	0.23768
C5_1	0.43341	0.54979	0.43875	C5_2	0.44831	1.05081	0.10221
C6_1	0.52621	0.51058	0.58521	C6_2	0.3551	1.01114	-0.04335
O1_1	0.51217	0.83734	0.16732	O1_2	0.37497	1.33641	0.37082
O2_1	0.36095	0.66223	-0.03563	O2_2	0.55954	1.17981	0.56598
O3_1	0.34052	0.40255	0.03388	O3_2	0.54038	0.90459	0.50729
O5_1	0.51586	0.66355	0.36498	O5_2	0.36905	1.16416	0.17659
O6_1	0.44187	0.41421	0.68105	O6_2	0.43831	0.91304	-0.14134
H1_1	0.30295	0.74037	0.2941	H1_2	0.57826	1.24181	0.24163
H2_1	0.55252	0.6008	0.03636	H2_2	0.33997	1.1048	0.5072
H3_1	0.20931	0.51437	0.21633	H3_2	0.6725	1.01441	0.32404
H4_1	0.56537	0.43235	0.24991	H4_2	0.31631	0.93449	0.29007
H5_1	0.30528	0.57619	0.48815	H5_2	0.57624	1.07618	0.05101
H61_1	0.53919	0.59644	0.66328	H61_2	0.34292	1.09561	-0.12288
H62_1	0.65205	0.47777	0.53482	H62_2	0.23034	0.97753	0.00722
H02_1	0.38473	0.76316	-0.06068	H02_2	0.50101	1.26901	0.60297
H03_1	0.30882	0.31503	0.09528	H03_2	0.56867	0.81641	0.44515
H06_1	0.45903	0.42694	0.80504	H06_2	0.42015	0.92628	-0.26433
C1'_1	1.02297	0.93411	0.6441	C1'_2	0.99525	1.43238	0.73561
C2'_1	1.07156	0.83239	0.51016	C2'_2	0.94395	1.33084	0.86584
C3'_1	0.97041	0.70683	0.55883	C3'_2	1.04488	1.20877	0.8239
C4'_1	0.9984	0.64622	0.73528	C4'_2	1.00328	1.1611	0.65372
C5'_1	0.97806	0.76831	0.85394	C5'_2	1.03088	1.27142	0.52602
C6'_1	1.03417	0.74612	1.02392	C6'_2	0.96806	1.24472	0.35861
O1'_1	1.09441	1.05879	0.59655	O1'_2	0.9076	1.54267	0.79068
O2'_1	1.04159	0.87843	0.34667	O2'_2	0.97302	1.37652	1.02838
O3'_1	1.00698	0.6137	0.42902	O3'_2	1.00937	1.11441	0.95048
O5'_1	1.07037	0.88544	0.79166	O5'_2	0.94626	1.38645	0.58315
O6'_1	0.98773	0.62906	1.10005	O6'_2	1.02071	1.12795	0.28327
H1'_1	0.88783	0.94518	0.65936	H1'_2	1.1314	1.44556	0.7224
H2'_1	1.20556	0.81507	0.50374	H2'_2	0.81028	1.31474	0.8784
H3'_1	0.83847	0.73322	0.56543	H3'_2	1.17778	1.23381	0.81308
H4'_1	1.13767	0.63523	0.71988	H4'_2	0.8698	1.13939	0.6649
H5'_1	0.847	0.79424	0.87971	H5'_2	1.16284	1.29196	0.50606
H61'_1	1.00427	0.82767	1.10679	H61'_2	1.00824	1.32508	0.27445
H62'_1	1.16514	0.75685	1.00567	H62'_2	0.83207	1.2425	0.37856
H02'_1	1.05345	0.98251	0.34384	H02'_2	0.96336	1.48154	1.03437
H03'_1	0.96	0.52502	0.48381	H03'_2	1.05429	1.02626	0.89492
H06'_1	1.03351	0.63064	1.21825	H06'_2	0.98228	1.1296	0.16086

mit spektroskopischen Randbedingungen optimierte Struktur von Cellulose I β
(Elementarzelle : a = 8.12, b = 10.39, c = 8.02, β = 82.5, Raumgruppe P1)

IX. Optimierte Struktur von Cellulose II (¹³C-NMR-Pseudokräfte)

Atom	x/a	y/b	z/c
C1_1	-0.0088	0.19867	0.42367
C2_1	-0.09521	0.37029	0.34811
C3_1	-0.15557	0.24204	0.17386
C4_1	0.03616	0.11681	0.1316
C5_1	0.11028	-0.03705	0.22798
C6_1	0.32419	-0.14281	0.22243
O1_1	0.05577	0.34391	0.58769
O2_1	-0.28381	0.46723	0.37611
O3_1	-0.21421	0.42062	0.11182
O5_1	0.17709	0.11547	0.39489
O6_1	0.28615	-0.33503	0.07814
H1_1	-0.1492	0.03126	0.3668
H2_1	0.05184	0.51316	0.38915
H3_1	-0.30505	0.09101	0.12005
H4_1	0.1891	0.2853	0.19844
H5_1	-0.03113	-0.19926	0.17954
H61_1	0.45704	0.01952	0.25735
H62_1	0.3911	-0.21172	0.31164
H02_1	-0.2382	0.53025	0.49862
H03_1	-0.23442	0.32026	-0.0025
H06_1	0.40249	-0.44207	0.09377
C1_2	0.03701	0.11296	0.92283
C2_2	0.13429	-0.04796	0.8078
C3_2	0.19948	0.08522	0.72435
C4_2	-0.0019	0.19932	0.64659
C5_2	-0.08519	0.35133	0.77424
C6_2	-0.29302	0.45683	0.71557
O1_2	-0.0288	-0.03347	0.97911
O2_2	0.32203	-0.13899	0.88635
O3_2	0.2654	-0.07841	0.61137
O5_2	-0.14822	0.20118	0.8372
O6_2	-0.28068	0.62456	0.65479
H1_2	0.1648	0.28525	1.0235
H2_2	0.0115	-0.21952	0.71387
H3_2	0.33798	0.25184	0.82227
H4_2	-0.1492	0.02988	0.56
H5_2	0.04631	0.51544	0.86875
H61_2	-0.42702	0.29582	0.61758
H62_2	-0.35004	0.54908	0.80676
H02_2	0.26712	-0.21026	0.94647
H03_2	0.25921	0.01939	0.54678
H06_2	-0.35744	0.76964	0.69096

mit spektroskopischen Randbedingungen optimierte Struktur von Cellulose II
(Elementarzelle : a = 8.01, b = 9.04, c = 10.36 γ = 117.1, Raumgruppe P21)

X. Vergleich der berechneten und experimentellen chemischen Verschiebungen der optimierten Cellulosemodifikationen

Cellulose II			Cellulose I α			Cellulose I β		
Atom	Calc. (ppm)	Exp. (ppm)	Atom	Calc. (ppm)	Exp. (ppm)	Atom	Calc. (ppm)	Exp. (ppm)
C1_C	105.4	105.4	C1_1	104.7	104.9	C1_1/2	105.3	105.6
C1_O	107.6	107.3	C1_2	104.1	104.9	C1'_1/2	103.5	103.8
C2_C	75.3	73.3	C2_1	72.9	71.6	C2_1/2	72.3	71.2
C2_O	74	73.3	C2_2	70.4	70.6	C2'_1	74	71.2
C3_C	76.9	76.9	C3_1	74.7	74.4	C2'_2	73.5	71.2
C3_O	76.8	76.9	C3_2	73.6	74	C3_1/2	74.9	74.8
C4_C	87.4	87.8	C4_1	88.1	89.7	C3'_1/2	74.1	74
C4_O	87.4	89	C4_2	87.6	88.8	C4_1/2	88.2	88.7
C5_C	75.1	75	C5_1	75.3	72.4	C4'_1	86.1	87.9
C5_O	74.6	75	C5_2	69.1	70.6	C4'_2	87.2	87.9
C6_C	62.8	62.7	C6_1	64.9	65.1	C5_1	74.2	72.2
C6_O	64.7	62.7	C6_2	65.2	65.1	C5'_1	72.9	71.2
						C5_2	72.2	72.2
						C5'_2	71.2	71.2
						C6_1/2	65.2	65.4
						C6'_1/2	65.7	65.7

XI. Danksagung

Herzlichst möchte ich mich bei meinem Doktorvater PD. Dr. Ulrich Sternberg für die fruchtbare fachliche Zusammenarbeit und Diskussion sowie zahlreiche gemeinsame Stunden mit dem Debugger über dem Quellcode von COSMOS danken. Herr Prof. Dr. Christian Jäger möchte ich herzlichen Dank sagen, daß ich unter seiner Leitung in seiner Arbeitsgruppe über viele Jahre in einem sehr angenehmen Arbeitsklima arbeiten konnte. Meinen Arbeitskollegen und ehemaligen Arbeitskollegen Dr. Margit Möllhoff, Dr. Michaela Zeyer, Stephanie Hesse, Dr. Raiker Witter, Dr. Petra Rehak, PD. Dr. Peter Hartmann, Frank Perner, Dr. Marcus Schulz, Dr. Ole Hirsch, Dr. Marco Braun, Dr. Kunath-Fantrei, Dr. Wolfgang Herdegen, Wolfram Prieß, Katrin Redlich und Dagmar Bechstein danke ich besonders herzlich für die sehr gute Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe Hochfrequenzspektroskopie, die mir in beruflicher und privater Hinsicht eine wertvolle Unterstützung war.

Dr. Margit Möllhoff und Dr. Raiker Witter möchte ich für die Mithilfe bei der Parametrisierung des entwickelten BPT-Verfahrens für Partiaalladungsberechnung und der inzwischen überkontinentalen Zusammenarbeit herzlich Dank sagen. Bedanken möchte ich mich auch bei Wolfram Prieß für die Parametrisierung des BPT Verfahrens für ^{13}C NMR-Tensoren.

Ich möchte mich weiterhin bei den Kooperationspartnern des DFG-Schwerpunktprogrammes "Cellulose" bedanken, so u.a. Dr. Andreas Koschella (Jena) und Stephanie Hesse für die Mitteilung von experimenteller ^{13}C -NMR-Spektrendaten von Cellulose, sowie Prof. Brickmann (Darmstadt) für die Modellierungsdaten für die Cellulosemodifikationen I α und I β

Bedanken möchte ich mich auch ganz herzlich bei meiner Mutter und all meinen Freunden für die privat gegebene Unterstützung.

XII. Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehenden aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen :

1. PD. Dr. Ulrich Sternberg : Entwicklung des COSMOS-Kraftfeldes, Mithilfe bei Entwicklung, Konzeption und Programmierung der BPT-Methode
2. Dr. Margit Möllhoff : Mithilfe bei der Auswahl des Satzes der Eichmoleküle für die Ladungsparametrisierung und ab-initio Rechnungen
3. Dr. Raiker Witter : Hilfe bei Parametrisierung der Ladungen für verschiedene Basissätze und ab-initio Rechnungen
4. Wolfram Prieß : Parametrisierung der BPT-Methode zur Berechnung der ^{13}C chemischen Verschiebungstensoren

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlichen Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Die geltende Prüfungsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt. Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Ort, Datum

Unterschrift

XIII. Lebenslauf

Name :

Frank-Thomas Koch

Geboren :

08. Februar 1963 in Halle/Saale

Schulbildung

1969 - 1977 Polytechnische Oberschule in Halle/S.
1977 - 1981 Erweiterte Oberschule "Adolf Reichwein" in Halle/S.

Wehrdienst

1981 - 1983 NVA der DDR in Potsdam

Studium

1983 - 1988 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena
1988 Diplomabschluß an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Tätigkeit

1988 - 1989 Softwareentwickler bei Carl Zeiss Jena
1989 - 2003 wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Friedrich-Schiller-Universität
Jena am Institut für Optik und Quantenelektronik der Physikalisch-
Astronomischen Fakultät der Universität Jena