

Diss. ETH Nr. 7995

Berechnung der Wechselwirkungsenergien von Modellliganden mit  
Alkali- und Ammoniumionen mit Hilfe von ab initio und  
Paarpotential-Methoden

ABHANDLUNG  
zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
PIUS PORTMANN  
dipl. Natw. ETH  
geboren am 13. April 1955  
von Doppleschwand (LU)

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. W. Simon, Referent  
PD Dr. T. K. Ha, Korreferent  
PD Dr. E. Pretsch, Korreferent

Zürich 1986



Dem geneigten Widmungsleser



Herrn Prof. Dr. W. Simon, unter dessen grosszügiger und, wie mir schien, wohlwollender Leitung diese Arbeit entstand, gebührt ein spezieller Dank.

Ebenso danke ich Herrn PD Dr. E. Pretsch für die fachliche und menschliche Begleitung dieser Arbeit und die vielen interessanten Diskussionen.

Ein herzlicher Dank geht auch an alle meine Freunde und Kollegen, die in irgendeiner oder keiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.



Thumb's first postulate:

It is better to solve a problem with a crude approximation and know the truth,  $\pm 10\%$ , than to demand an exact solution and not know the truth at all.

Thumb's second postulate:

An easily-understood, workable falsehood is more useful than a complex, incomprehensible truth.

(aus: Murphy's Law, Book two)



## Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	11
2.	Theoretische Grundlagen	15
2.1	Berechnung von Wechselwirkungsenergien	15
2.1.1	Ab initio Berechnungen	15
2.1.2	Wahl des Basissatzes	21
2.1.3	Ab initio Wechselwirkungsenergien	29
2.1.4	Das Paarpotentialmodell	32
2.2	Selektivität von Liganden	36
2.2.1	Die EMK einer Messkette	36
2.2.2	Der Selektivitätsfaktor bei neutralen Ionencarriern	37
2.3	Der Zusammenhang zwischen berechneter Wechsel- wirkungsenergie und dem Selektivitätsfaktor	40
3.	Berechnungen an kleinen Molekülen	45
3.1	Einleitung	45
3.2	Wechselwirkungsenergie bei starrem Kerngerüst	45
3.3	Resultate der Geometrieoptimierung	53
4.	Paarpotentiale für $K^+$ und $NH_4^+$	59
4.1	Einleitung	59
4.2	Ab initio Berechnungen	59
4.3	Bestimmung der Parameter	61
4.3.1	Klasseneinteilung	61
4.3.2	Fitting	66
4.4	Energiediagramme mit den berechneten Parametern	73
5.	Uebertragbarkeit der Parameter	85
5.1	Einleitung	85
5.2	Klassenladung	86
5.3	Dimethoxyethan	88
5.4	Kronenether	90
5.5	Nonactin	97

Anhang A	103
Anhang B	105
Anhang C	108
Anhang D	113
Zusammenfassung	121
Summary	123
Literaturverzeichnis	125

## 1. Einleitung

Im Jahre 1964 wurde entdeckt, dass gewisse Antibiotika den Transport von bestimmten Alkalimetallionen durch biologische Membranen beeinflussen [1]. So wurde denn 1966 durch Einbau von Makrotetroliden in einen inerten Träger ähnliche Kationenspezifität beobachtet [2,3]. Die Verwendung von Valinomycin führte schliesslich zur Entwicklung von Sensoren, die eine herausragende Selektivität für  $K^+$  aufwiesen [4,5].

Schon in [2] wurde gezeigt, dass die Ursache der Kationenselektivität auf einer eindeutig unterschiedlichen Komplexierung der Ionen mit den Makrotetroliden beruht. Diese Tatsache und gewisse Modellvorstellungen über den Transport von Ionen durch Membranen [6] führten zu gewissen Regeln, nach denen solche Liganden (Ionophore) mit vorgegebener Selektivität entworfen werden konnten [7]. Zusammen mit Modellberechnungen auf elektrostatischer Basis [8,9] sind so Sensoren entwickelt worden, die eine hervorragende Selektivität von  $Ca^{2+}$  gegenüber  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  und allen einwertigen Ionen aufwiesen [10]. Auch die Suche nach andern Ionophoren war anfänglich sehr erfolgreich, so dass bald eine ganze Palette von Kationen der Aktivitätsbestimmung mittels ionenselektiver Elektroden zugänglich wurden [11].

In den letzten Jahren ist die systematische Entwicklung von ionenselektiven Elektroden ins Stocken geraten. Speziell  $Mg^{2+}$ -, aber auch  $Li^+$ - und  $NH_4^+$ -Ionen führen zu grossen Problemen, wenn Selektivitäten gefordert werden, die für klinische Anwendungen ausreichen. Die verfügbaren Richtlinien und Modelle reichen offenbar nicht aus, um die molekularen Voraussetzungen quantitativ zu beschreiben, die diese Selektivitäten bestimmen.

Gegenwärtig werden systematisch Reihen von Verbindungen untersucht, um eine empirische Korrelation zwischen Änderungen von Strukturelementen und den gemessenen Selektivitätsände-

rungen zu finden. Das Vermessen umfassender Verbindungsreihen ist zwar dank der Automatisierung des Selektivitätsmessprozesses heute mit tragbarem Aufwand durchführbar. Die automatische Synthese der Verbindungen ist in diesem Rahmen heute nicht möglich. Sie ist damit der zeitaufwendigste Teil der Forschung.

Für eine zielgerichtete Planung von Ionophoren einer gegebenen Selektivität ist eine fundamentale Berechnung der freien Enthalpie der Wechselwirkung zwischen Ion und Ligand notwendig [12]. Hier soll die vorliegende Arbeit einen Beitrag liefern. Es soll versucht werden, diese Wechselwirkungsenergie auf einem neuen Weg zu berechnen. Sie soll im Gegensatz zu den elektrostatischen Berechnungen [8,9] ohne Vorkenntnisse molekularer Parameter beschreibbar sein. Das ist nur durch die Anwendung der Quantenchemie möglich.

Für die Berechnung von relativ kleinen Systemen lassen sich ab initio Methoden verwenden. Es liegt bereits eine umfangreiche Sammlung von damit berechneten Wechselwirkungsenergien von kleinen Liganden mit Ionen vor [13]. Die Rechenzeit für eine Berechnung ist jedoch ungefähr proportional zur vierten Potenz der Anzahl Elektronen im System. Bei Systemen mit mehr als etwa 150 Elektronen wird demnach der Zeitaufwand unrealistisch gross. Daran wird auch die Entwicklung von neuen superschnellen Computern nicht viel ändern. Für die Berechnung eines realistischen Ionencarriers sind daher andere Methoden notwendig.

Für die Berechnung grosser Molekeln werden heute vielfach sogenannte semiempirische Methoden verwendet, die zwar auf der Quantentheorie beruhen, bei denen aber gewisse Beiträge vernachlässigt oder durch experimentelle Parameter ersetzt werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass diese Methoden für die Berechnung der Wechselwirkung zwischen einem neutralen Liganden und einem Kation ungeeignet sind [14].

Es ist auch versucht worden, grössere Systeme durch die Berechnung von Fragmenten zu approximieren [15-17]. Dieses Vorgehen ist fraglich; Tetranactin kann z.B. wohl kaum befriedigend mit 4 isolierten Formaldehyd- und Wassermolekülen approximiert werden [15].

Heute sind zwei Methoden bekannt, die ernsthaft für die Berechnung von grossen Liganden in Frage kommen. Bei der einen Methode, die von der Gruppe um Pullman entwickelt wurde, wird die Wechselwirkungsenergie in Teilbeträge aufgespalten. Diese Teilbeträge werden aufgrund von ab initio Berechnungen von kleineren Molekülen berechnet oder abgeschätzt [18,19].

Die andere Methode wurde von der Gruppe um Clementi zur Berechnung von Wasser-Aminosäure-Systemen entwickelt [20-22]. Sie wurde aber auch schon für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie von Modellliganden mit einwertigen Ionen verwendet [23,24]. Die Wechselwirkungsenergie wird dabei als Summe von Paarbeiträgen der Atome der beiden Teilsysteme berechnet (vgl. Kap.2). Die dabei verwendeten Parameter liessen sich in ein paar Fällen auch auf grössere Systeme übertragen [25]. Falls diese Uebertragbarkeit allgemein möglich wäre, könnte diese Methode geeignet sein, um in Molecular Mechanics Programmen [26] eingesetzt zu werden.

Wegen diesen vielversprechenden Aussichten wurde das Paarpotentialmodell in der vorliegenden Arbeit untersucht. Da bereits eine ähnliche Arbeit im Entstehen begriffen ist, die sich mit Ionophoren für  $Mg^{2+}$  beschäftigt [27], wurde das Ammoniumion gewählt, dessen potentiometrische Erfassung noch nicht befriedigend gelöst ist und für das im Hinblick auf klinische Untersuchungen hohe Selektivitäten gegenüber  $K^+$  und  $Na^+$  von besonderem Interesse sind [28]. Ausserdem bietet sich dabei die Gelegenheit, Methoden und Programme an einem mehratomigen Ion auszuprobieren. Da erfahrungsgemäss  $K^+$  das wahrscheinlichste Konkurrenzion ist, beschränkt sich die vorliegende Arbeit auf diese beiden Ionen.

Leer - Vide - Empty

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1 Berechnung von Wechselwirkungsenergien

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, wird in dieser Arbeit ein Rechenmodell getestet, bei dem man die Wechselwirkungsenergie zwischen einem Liganden und einem Ion aus einer Paarpotential-Funktion berechnet, deren Parameter aufgrund von ab initio-Berechnungen bestimmt worden sind.

Um einen Ueberblick über die Näherungsfehler zu erhalten, die in diesem Modell auftreten können, werden in den folgenden Abschnitten die Approximationen der ab initio-Rechnungen behandelt und das Paarpotentialmodell definiert. Zudem wird auf mögliche Schwierigkeiten eingegangen, die sich bei der Berechnung der Wechselwirkungsenergie ergeben. Praktische Probleme bei den Berechnungen werden jeweils in den Kapiteln diskutiert, in denen sie auftreten.

#### 2.1.1 Ab initio Berechnungen

Ab initio heisst "von Anfang an" (was immer das auch heissen mag). Kennzeichnenderweise gehen bei ab initio Methoden der Quantenchemie nur Masse, Spin und elektromagnetische Multipolmomente der beteiligten Teilchen in den Hamiltonoperator ein [29]. In der Praxis versteht man heute unter ab initio Berechnungen alle Näherungen der Schrödinger-Gleichung, bei denen keine Integrale vernachlässigt oder durch experimentelle Parameter approximiert werden [30]. Am häufigsten wird die sogenannte Hartree-Fock- oder HF-Näherung eingesetzt. Wie nahe diese Näherung der quantenmechanischen Wirklichkeit kommt, soll im folgenden kurz dargestellt werden.

In der Quantenchemie wird der Zustand eines Systems, z.B. eines Moleküls, durch die Zustandsfunktion  $\Psi$  beschrieben. Für zeitunabhängige Zustände enthält  $\Psi$  als Variablen die Raum-

und Spinkoordinaten sämtlicher Teilchen; sie erfüllt die zeitunabhängige Schrödingergleichung (Eigenwertgleichung des Hamiltonoperators  $\hat{H}$ )

$$\hat{H} \Psi = E \Psi. \quad (1)$$

Ganz genau ist Gl. (1) nur mit dem relativistischen Hamiltonoperator, der jedoch nur für Einelektronensysteme genau bekannt ist. Auch der approximierte relativistische Hamiltonoperator ist noch so kompliziert, dass er nur für sehr einfache Fälle überhaupt anwendbar ist. Der grösste Teil der quantenchemischen Rechnungen wird in der nichtrelativistischen Näherung durchgeführt. Zwar ist die relativistische Korrektur bei schwereren Atomen nicht klein (beim Quecksilberatom z.B. ca. 5% der totalen Energie [30]), rührt aber hauptsächlich von den kernnahen Elektronen (den sogenannten inneren Schalen) her und wirkt sich daher bei chemischen Fragestellungen kaum aus.

Im folgenden ist daher immer der nichtrelativistische Hamiltonoperator gemeint. Dieser ist spinfrei, was dazu führt, dass Raum- und Spinfunktionen separiert werden können.

Bei Molekülen wird i.a. die Bewegung der Elektronen von der Kernbewegung separiert, d.h. dass Gl. (1) für ein festes Kerngerüst gelöst wird, so dass nur noch die Elektronen als Variablen auftreten (Born-Oppenheimer- oder BO-Approximation). Aus (1) ergibt sich:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el} \quad (2)$$

Der elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el}$  enthält nur noch die kinetische Energie der Elektronen und die potentielle Energie der Elektron-Elektron- und der Kern-Elektron-Wechselwirkung. Für die totale Energie muss zu  $E_{el}$  noch die elektrostatische Abstossung der Kerne untereinander dazugezählt werden. Man erhält so die totale Energie für ein System mit fixiertem

Kerngerüst.

Falls man sich für die Bewegung der Kerne interessiert, muss die Gl. (2) für alle interessierenden Geometrien gelöst werden. Die Kerne bewegen sich dann im berechneten Potentialfeld der Elektronen.

Die BO-Approximation hat sich für die hier interessierenden Gleichgewichtslagen der Molekeln sehr gut bewährt [31].

Die elektronische Zustandsfunktion  $\Psi_{el}$  lässt sich als Linearkombination eines vollständigen N-Elektronen-Funktionensystems darstellen:

$$\Psi_{el} = \sum_K C_K \Psi_K \quad (3)$$

Die  $\Psi_K$ , welche man als Konfigurationen bezeichnet, werden normalerweise als Produkt von Orbitalen (quadratintegrablen Einelektronen-Funktionen) dargestellt. Um das Pauli-Prinzip zu erfüllen, d.h. um den Produktansatz antisymmetrisch zu machen, werden die Orbitale  $\Phi_k$  in Form einer Determinante, der sogenannten Slaterdeterminante S, miteinander verknüpft:

$$\Psi_K = S_K = 1/\sqrt{N!} \det \left\{ \Phi_{k1}(1) \Phi_{k2}(2) \dots \Phi_{kN}(N) \right\} \quad (4)$$

Dabei bedeutet N die Anzahl der besetzten Orbitale und die Orbitale  $\Phi_{k1} \dots \Phi_{kN}$  bilden die elektronische Konfiguration K. Die Orbitale müssen untereinander linear unabhängig sein, da sonst die Determinante verschwindet. Sie lassen sich daher immer auch orthonormiert wählen.

Für eine gute Beschreibung der elektronischen Zustandsfunktion sind i.a. sehr viele Terme nötig. Trotzdem spielt die Approximation durch eine Slaterdeterminante in der Quantenchemie eine wichtige Rolle. Man spricht in diesem Fall vom Modell der unabhängigen Teilchen (independent particle model, ipm) [29,32]. Das Modell ist anschaulich (jedes Elektron wird

durch genau 1 Orbital beschrieben); rechnerisch ist es routinemässig lösbar und die Erfahrung hat gezeigt, dass sich auch mit dieser Näherung viele Fragen sogar quantitativ korrekt beantworten lassen.

Die durch zusätzliche Slaterdeterminanten erreichbare Verminderung der Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet, da sich im Modell der unabhängigen Teilchen die Elektronen statistisch unabhängig (unkorreliert) bewegen [32,33]. Das folgt daraus, dass der Produktansatz (4) nur für einen Hamiltonoperator, der keine Mehrelektronenterme enthält, eine exakte Lösung sein kann. Das wiederum ist nur für einen Hamiltonoperator der Fall, bei dem die Elektron-Elektron-Repulsion ganz vernachlässigt oder für jedes Elektron durch ein gemitteltes Potential approximiert wird.

Das Potential soll für jedes Elektron möglichst gut den statistischen Mittelwert der Coulomb-Wechselwirkung mit allen andern Elektronen beschreiben. Ein Verfahren, um dieses Potential zu bestimmen, stammt von Hartree [34]. Er verwendete bei seiner Herleitung allerdings nur einen einfachen Produktansatz, so dass das Pauliprinzip nicht erfüllt war. Später wurde dieser Mangel von Fock und Slater [35,36] durch die Verwendung einer Slaterdeterminante behoben.

Da man trotz der Approximationen bei der Berechnung der Energie mit dem exakten elektronischen Hamiltonoperator arbeitet, lässt sich das Variationsprinzip anwenden, welches lautet: Der Erwartungswert einer Observablen jeder beliebigen zulässigen Funktion liegt höher als der tiefste Eigenwert des Operators der Observablen. Konkret auf den Hamiltonoperator angewandt heisst das: Der Erwartungswert der Energie jeder Funktion liegt höher als der der exakten elektronischen Grundzustandsfunktion. Je tiefer somit die Energie einer Näherung ist, desto besser ist die Näherung in energetischer Hinsicht.

Die energetisch beste Wahl der Orbitale im ipm-Modell führt zur Hartree-Fock-Limite, der tiefsten Grenze für die Energie, die sich mit nur einer Slaterdeterminante erreichen lässt.

Fock hat durch Anwendung des Variationsprinzips, also durch die Bedingung, dass die Energie minimal werden muss, unter der Nebenbedingung, dass die Orbitale orthonormiert bleiben, einen Satz Integrodifferentialgleichungen für die Orbitale hergeleitet, die sogenannten Hartree-Fock-Gleichungen [35,36]:

$$\hat{F} \phi_k = \epsilon_k \phi_k. \quad (5)$$

Gl. (5) wird auch als Pseudoeigenwertgleichung bezeichnet, weil sie wie eine Eigenwertgleichung aussieht, der Operator  $\hat{F}$  (der sogenannte Fock-Operator) jedoch Integrale aller besetzten Orbitale enthält. Der Operator  $\hat{F}$  enthält daher Terme, die man erst kennt, wenn man die Lösungen von  $\hat{F}$  kennt.

Der Ausweg aus dem Dilemma ist ein iteratives Verfahren: Man wählt irgendeine 0. Näherung für die Orbitale, erhält somit eine 0. Näherung für den Fock-Operator, bestimmt die Lösungen der Gl. (5) mit diesem Operator und setzt die N tiefsten Lösungen wieder in  $\hat{F}$  ein. Das setzt man solange fort, bis sich die Orbitale nicht mehr ändern. Da sich dann auch das gemittelte Potential, in dem sich die Elektronen (in der HF-Näherung) bewegen, nicht mehr ändert, heisst das ganze Verfahren SCF-Methode (self consistent field-method).

Wenn in diesem Abschnitt von Orbitalen die Rede war, so waren damit immer Spinorbitale gemeint, die neben den Ortsvariablen noch eine Spinvariable enthalten. Wie schon erwähnt wurde, lassen sich in der nichtrelativistischen Näherung Orts- und Spinanteil separieren; ein Spinorbital lässt sich als Produkt von Orts- und Spinfunktion schreiben. Spinfunktionen gibt es nur zwei; sie werden normalerweise mit  $\alpha$  und  $\beta$  bezeichnet.

Da der Hamiltonoperator nicht auf die Spinfunktionen wirkt, sind diese reine Faktoren bei der Lösung der Schrödingergleichung. Dies hat zur Folge, dass sich jede Ortsfunktion (Raumorbital) mit  $\alpha$  und mit  $\beta$  multiplizieren lässt; jede Ortsfunktion kann also zur Darstellung von zwei, ohne äusseres Feld energetisch identischen, Spinorbitalen benutzt werden. Im Jargon des Chemikers formuliert, kann also ein Raumorbital zwei Elektronen mit antiparallelem Spin aufnehmen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden nur Moleküle und Ionen mit gerader Anzahl Elektronen, die paarweise antiparallelen Spin besitzen (closed shell-Systeme, Singulett-Zustände), berechnet. Es existieren dann nicht mehr einzelne Elektronen, sondern nur noch spinfreie Elektronenpaare. Die Hartree-Fock-Gleichungen werden dadurch erheblich vereinfacht. Ein N-Elektronen-System wird zu einem N/2-Elektronenpaar-System, das durch N/2 Raumorbitale beschrieben wird.

Das Lösen der Gl. (5) ist aber immer noch alles andere als trivial und nur für sehr einfache Fälle wie leichte Atome überhaupt möglich. Für grössere Systeme, wie schwerere Atome und vor allem Moleküle, die nicht mehr zentralsymmetrisch sind, hat sich ein von Roothaan vorgeschlagenes Verfahren [37] durchgesetzt. Die Orbitale werden als Linearkombination von Basisfunktionen dargestellt:

$$\phi_k = \sum_{i=1}^n c_{ik} \varphi_i \quad (6)$$

Bei diesem Ansatz werden nur noch die Koeffizienten  $c_{ik}$  variiert, während die Basisfunktionen  $\varphi_i$  festgehalten werden.

Da nunmehr nur noch lineare Variationsparameter auftreten, erhält man für Gl. (5) bei jedem Iterationsschritt einen Satz linearer algebraischer Gleichungen der Dimension n, die sogenannten Säkulargleichungen, die sich heute leicht mit Computern lösen lassen. Für Systeme mit geschlossenen Schalen ist das sogar zu einer Routineangelegenheit geworden und es gibt

eine ganze Reihe von entsprechenden allgemein zugänglichen Computerprogrammen (GAUSSIAN, IBMOL, HONDO usw.).

Bei Atomen werden die Raumorbitale der Slaterdeterminante, in Anlehnung an die Terminologie beim Wasserstoffatom, mit  $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ,  $3s$ ,  $3p$ ,  $3d$  usw. bezeichnet. Die  $s$ -Orbitale sind dabei kugelsymmetrisch; die  $p$ -Orbitale sind hantelförmig. Da Molekülorbitale normalerweise aus den Orbitalen der beteiligten Atome gebildet werden, wird dieser Ansatz als LCAO-MO-Ansatz (molecular orbitals from a linear combination of atomic orbitals) bezeichnet. Ein Atomorbital kann dabei aus einer oder mehreren Basisfunktionen bestehen. Die Qualität des Ansatzes von Roothaan hängt stark von der Anzahl und Form dieser Basisfunktionen ab.

### 2.1.2 Wahl des Basissatzes

Für Atome ist es naheliegend, für die Basisfunktionen Wasserstoffatomorbitale zu wählen. Die mathematischen Schwierigkeiten dieses Ansatzes führten zur Verwendung von einfacheren Funktionen ähnlicher Form, den Slater Orbitalen (slater type orbital = STO) [38]:

$$STO_n = A_n \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\zeta r} \cdot Y \quad (7)$$

wobei  $A_n$  Normierungsfaktor  
 $n$  Hauptquantenzahl  
 $\zeta$  Exponent Zeta (wählbar)  
 $Y$  Kugelfunktion, ergibt  $s, p, d, \dots$  Funktion

Diese Funktionen sind ebenfalls Lösungen eines Zentralfeldproblems und können die Verhältnisse in der Nähe eines Kerns gut beschreiben. Im Gegensatz zu den Wasserstoffatomorbitalen sind sie untereinander nicht orthogonal und der Radialteil ist knotenfrei.

Der Exponent  $\zeta$  wurde anfänglich nach einer einfachen Regel von Slater bestimmt, später aber für verschieden grosse Basissätze für eine Reihe von Atomen nach dem Variationsprinzip optimiert [39-42]. Diese atomoptimierten Exponenten bildeten die Grundlage für die Berechnung von einfachen Molekülen. Allerdings war man mit den damaligen Computern erst in der Lage, zweiatomige Moleküle zu rechnen, und auch dies war nur mit kleinem Basissatz möglich.

Dass für Moleküle normalerweise der gleiche Typ von Basisfunktionen verwendet wird wie für die Atome, hat mehrere Gründe. Einmal nimmt man an, dass zumindest die Rumpfelektronen im Molekül durch ähnliche Orbitale beschrieben werden können wie im Atom. Zum andern ist es unklar, wie denn eine gute Basisfunktion für ein Molekülorbital aussehen soll. Und drittens müssten dann für jedes Molekül wieder andere Basisfunktionen gefunden werden. Es hat sich auch gezeigt, dass durch die Verwendung eines adäquaten atomaren Basissatzes auch Bindungen gut beschrieben werden können.

Normalerweise werden sogar die an Atomen optimierten  $\zeta$ -Werte verwendet. In Molekülen würde auch nur diese Optimierung auf einen sehr grossen rechnerischen Aufwand hinauslaufen. Zudem wäre dann eine Tabellierung von Basissätzen, wie sie heute üblich ist, nicht möglich und damit würde auch ein direkter Vergleich von Resultaten an Molekülen entfallen.

Die Terminologie für die Grösse eines Basissatzes wurde an den Slaterorbitalen entwickelt, wobei sie heute auch für andere Basisfunktionen verwendet wird.

Minimal ist ein Basissatz, wenn jedes besetzte Atomorbital durch eine Basisfunktion beschrieben wird. Da die  $N/2$  Raumorbitale der Slaterdeterminante linear unabhängig sein müssen, darf die Anzahl der Basisfunktionen nicht kleiner sein als  $N/2$ .

Da auch für jeden ungepaarten Spin im Atom ein Raumorbital vorhanden sein muss, ist die minimale Anzahl der Basisfunktionen auch für ein closed shell Molekül etwas grösser als die Anzahl der Elektronenpaare.

Obwohl die Energie und andere Eigenschaften deutlich von der Hartree-Fock-Limite abweichen, werden auch heute noch viele Rechnungen mit einem minimalen Basissatz durchgeführt. Bei grösseren Molekülen ist er auch heute noch die einzige Alternative zu semiempirischen Rechnungen. Je nach Anwendung sind die Resultate durchaus brauchbar (vgl. Tabelle 1).

Der minimale Basissatz ist auch konzeptionell von grosser Wichtigkeit. Alle semiempirischen Methoden beziehen sich ursprünglich auf diesen Basissatz, und so häufig gebrauchte Konzepte wie lokalisierte Orbitale, Hybridisierung, Resonanzstruktur und andere können nur mit dem minimalen Basissatz anschaulich gemacht werden.

Verwendet man für jedes besetzte Atomorbital 2 Basisfunktionen, spricht man von einem double zeta Basissatz (DZ). Der DZ-Basissatz führt zu deutlicher Verbesserung aller berechenbaren Eigenschaften, und liegt bei Atomen schon recht nahe an der Hartree-Fock-Limite.

Triple zeta oder noch grössere zeta Basissätze (extended BS) werden selten verwendet, weil man vor allem bei Molekülen mit einer anderen Erweiterung eine bessere Beschreibungen erhält.

Es hat sich nämlich gezeigt, dass sich durch den Einbezug von unbesetzten Atomorbitalen in Molekülen die Bindungsverhältnisse und Ladungsverteilungen zwischen den Atomen wesentlich besser beschreiben lassen. Diese Funktionen nennt man deshalb Polarisationsfunktionen und ein DZ-Basissatz, der mit Polarisationsfunktionen erweitert wurde, heisst somit DZ+P-Basissatz.

Noch grössere Basissätze werden selten verwendet; für spezielle Anwendungen werden manchmal zusätzlich diffuse Funktionen (Funktionen mit sehr kleinem Exponenten) verwendet (vgl. Tabelle 1). Es stellt sich auch bei sehr grossen Basissätzen die Frage, ob nicht Korrelationseffekte eine grössere Rolle spielen als der Unterschied zu einem DZ+P-Basissatz. Es darf nicht vergessen werden, dass auch mit dem grössten Basissatz nur die Hartree-Fock-Limite erreicht werden kann.

Wichtig bei allen Anwendungen ist die Ausgewogenheit des Basissatzes. Ausgewogen ist ein Basissatz, wenn alle Atome im Molekül durch eine gleichwertige Anzahl Basisfunktionen beschrieben werden [43]. Unausgewogene grosse Basissätze können zu schlechteren Ergebnissen führen als ausgewogene kleine [44]. Aber auch Kombinationen wie minimaler Basissatz mit Polarisationsfunktionen sind wenig sinnvoll.

Welchen Basissatz man verwenden soll, ist vor allem eine Frage des Problems, das man berechnen will. So sind Geometrieberechnungen oft schon mit minimaler Basis brauchbar, während man für Inversionsbarrieren einen sehr grossen Basissatz braucht. Tabelle 1 gibt eine Zusammenstellung von verschiedenen Berechnungen mit adäquatem Basissatz.

Vor 1960 wurden fast alle quantenchemischen Rechnungen mit solchen STO durchgeführt. Als mit dem Aufkommen von leistungsfähigeren Computern und Programmen die Berechnung von mehratomigen Molekülen möglich wurde, erwiesen sich die STO als ungeeignet. Die bei diesen Molekülen auftretenden 2-Elektronen-Mehrzentrenintegrale sind über Slaterfunktionen nur numerisch zu lösen, was einen erheblichen Zeitaufwand bedeutet. Da aber mit der Anzahl der Atome auch die Anzahl Basisfunktionen wächst und die Anzahl der Integrale ungefähr die 4. Potenz der Anzahl Basisfunktionen beträgt, wurde der Rechenaufwand rasch prohibitiv.

Einen Ausweg brachten die von Boys [45] vorgeschlagene Ver-

Problem	Mindestbasis	Kommentar
Molekülgeometrie	Minimum	Für dihedrale Winkel und pyramidale Strukturen DZ
Kraftkonstanten	DZ	
Rotationsbarrieren	Minimum	Für H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> und gewisse andere Moleküle DZ+P
Inversionsbarrieren	DZ+P	Polarisationsfunktionen sehr wichtig
Reaktionsenergien	DZ+P	Für Anionen zusätzlich diffuse Funktionen
Einelektroneneigenschaften	DZ+P	Uebereinstimmung bei minimalem Basissatz zufällig
Polarisierbarkeit	Gross	2 Sätze Polarisationsfunktionen (einer mit diffusen Funktionen)
Elektronenspektren	Minimal, DZ	Diffuse Funktionen für Rydbergkonstante
Wasserstoffbrücken, Ion-Dipol-Wechselwirkungen	Minimum	für relative Stabilität und Geometrien; Test auf Superpositionsfehler
Schwache intermolekulare Wechselwirkungen	Gross	Mit zusätzlichen diffusen Polarisationsfunktionen; Test auf Superpositionsfehler

Tab.1 Wahl des Basissatzes (aus [30])

wendung von Gaussfunktionen (gauss type orbitals = GTO) für den Basissatz:

$$GTO_n = A_n \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\alpha r^2} \cdot y \quad (8)$$

wobei  $A_n$  Normierungsfaktor  
 $n$  Hauptquantenzahl  
 $\alpha$  Exponent Alfa (wählbar)

Y Kugelfunktion, ergibt s,p,d... Funktion

Da das Produkt von 2 Gaussfunktionen (an zwei verschiedenen Zentren) wieder eine Gaussfunktion ist, werden die Mehrzentren-Integrale so vereinfacht, dass sie sogar analytisch lösbar sind.

Der Nachteil der Gaussfunktionen ist ihre Rundung am Zentrum und ihr zu schnelles Abfallen am Rand (vgl. Abb.1). Für eine äquivalente Beschreibung eines Atoms oder Moleküls ist also eine wesentlich grössere Anzahl GTO's nötig als STO's. Im allgemeinen braucht es etwa dreimal so viele, was etwa achtzigmal soviele Integrale bedeutet. Der Zeitgewinn bei der Berechnung eines Integrals ist aber so gross, dass dieser Nachteil mehr als wettgemacht wird.

Die optimalen Exponenten für Berechnungen mit GTO's wurden von Huzinaga [46] und Clementi [47] für eine Reihe von Atomen tabelliert.

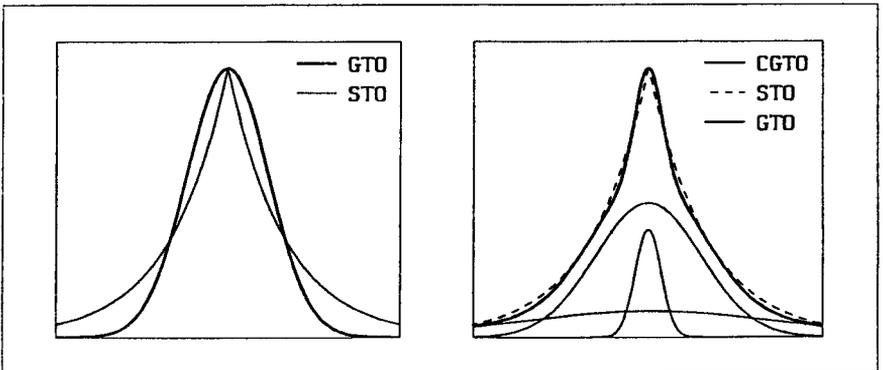


Abb.1 Vergleich des Radialanteils eines STO und eines GTO (links), sowie eines CGTO und eines STO (rechts)

Allerdings wird durch den grösseren Basissatz auch das SCF-Verfahren, das mathematisch auf die Diagonalisierung einer  $n \times n$  Matrix hinausläuft, viel aufwendiger.

Ein wesentlicher Fortschritt konnte hier durch die Verwendung von kontrahierten Gaussfunktionen (CGTO) erreicht werden. Dabei wird eine Basisfunktion als Linearkombination von einfachen Gaussfunktionen dargestellt:

$$\text{CGTO}_i = \sum_{j=1}^p d_{ij} \text{GTO}_{ij} \quad (9)$$

Die Grösse  $p$  nennt man die Länge der Kontraktion. Je grösser  $p$  ist, desto besser kann die einzelne Basisfunktion sein. Die Kontraktionskoeffizienten  $d_{ij}$  und die Exponenten werden (meist an Atomen) optimiert und dann während der Molekülberechnung festgehalten.

Durch diesen Trick kann man mit Gaussfunktionen Basisfunktionen konstruieren, die den STO ähnlich sind (vgl. Fig. 1). Dadurch wird die Basissatzgrösse (bei gleicher Qualität) wieder vergleichbar mit derjenigen mit STO's, hat aber den Vorteil der schnellen Integralberechnung.

Pople und Mitarbeiter verwendeten den Ansatz (9) sogar, um (für minimalen Basissatz) STO's zu approximieren [48,49]. Je nachdem, mit wievielen GTO's ein STO approximiert wird, spricht man von einem STO-nG Basissatz, wobei  $n$  die Länge der Kontraktion ist.

Es zeigte sich, dass es mindestens 3 Gaussfunktionen für ein Slaterorbital braucht. Die STO-3G-Basis hat einige Popularität erlangt, da sie in eines der am häufigsten gebrauchten ab-initio Programme (GAUSSIAN 70) direkt eingebaut war. Jedoch sind die Resultate mit diesem Basissatz sehr mit Vorsicht zu interpretieren, da die Abweichungen zu grösseren Basissätzen doch deutlich sind (vgl. [48,49]).

Es ist jedoch nicht nötig, möglichst genau STO's zu mimikrieren, da ja diese Funktionen auch nicht die optimalen sind. Der Vorteil des Ansatzes von Pople war jedoch, dass man wusste, auf was man die einzelnen CGTO's optimieren musste. Da man ja neben den Exponenten auch noch die Kontraktionskoeffizienten  $d_{ij}$  wählen kann, ist die Optimierung noch schwieriger geworden als bei den einfachen GTO's.

Dunning hat den Effekt des Kontrahierens an verschiedenen Molekülen ausprobiert [50] und festgestellt, dass für geschickte Kontraktionen die Einbusse gegenüber unkontrahierten Basissätzen (mit der gleichen Anzahl einfacher GTO's) nicht schwer wiegt. Er hat auch einige Regeln angegeben, auf welche Art eine Kontraktion am besten vorgenommen wird, die auch heute noch als Ausgangspunkt für eine Kontraktionsoptimierung verwendet werden können. Auch für kontrahierte Basissätze sind die Exponenten und Kontraktionskoeffizienten für Atome tabelliert worden [51-54].

Heute verwendet man fast ausschliesslich kontrahierte Gaussfunktionen. Die Terminologie der Basissatzgrösse für die STO's lässt sich gut auf CGTO's übertragen; analog gilt auch die Tabelle 1.

Wie man sieht, wird die Wahl des Basissatzes stark durch Erfahrungen beeinflusst, die man auch aus Experimenten gewonnen hat. Mit dem Basissatz fliesst also auch empirisches Wissen in die ab initio Rechnungen ein. Trotzdem besteht zwischen ab initio Rechnungen und semiempirischen Rechnungen ein grosser Unterschied. Ab initio-Rechnungen liefern immer eine obere Schranke für die Energie. Man hat also ein nichtexperimentelles Kriterium für die relative Güte einer Rechnung. Auch weiss man prinzipiell, wie man einen Ansatz verbessern kann (indem man einen grösseren Basissatz verwendet). Auch werden keine experimentellen Parameter in der Rechnung verwendet. Einen Basissatz darf man ja nicht so optimieren, dass er eine gewünschte Eigenschaft reproduziert. Das einzige Kriterium

ist die Energie (Variationsprinzip), und die Erfahrung zeigt nur, welche Approximation für welchen Zweck geeignet ist.

### 2.1.3 Ab initio Wechselwirkungsenergien

Die Wechselwirkungsenergie zwischen 2 Systemen lässt sich als Energiedifferenz zwischen dem Komplex der beiden Systeme (dem Supersystem) und den beiden separierten Einzelsystemen definieren. Eindeutig ist diese Definition erst, wenn man angibt, in welchem Zustand sich die jeweiligen Systeme befinden.

In unserem Fall eines Komplexes zwischen einem Liganden und einem Ion nimmt man vernünftigerweise an, die Teilchen befinden sich in ihren jeweiligen Gleichgewichtsgeometrien im Grundzustand. Die Gleichgewichtsgeometrie ist die Lage der Kerne mit minimaler Gesamtenergie (Minimum der BO-Hyperfläche). Die Wechselwirkungsenergie ist dann gegeben durch

$$E_{\text{WW}}^{\text{O}} = E_{\text{K}}^{\text{KO}} - (E_{\text{L}}^{\text{LO}} + E_{\text{I}}^{\text{IO}}) \quad (10)$$

wobei  $E_{\text{WW}}^{\text{O}}$  Wechselwirkungsenergie zwischen einem Ion und einem Liganden mit optimierten Geometrien  
 $E_{\text{K}}^{\text{KO}}$  Energie des Komplexes in der optimalen Geometrie für den Komplex  
 $E_{\text{L}}^{\text{LO}}$  Energie des Ligandens in der optimalen Geometrie für den Liganden  
 $E_{\text{I}}^{\text{IO}}$  Energie des Ions in der optimalen Geometrie für das Ion

Dieser Ansatz wird auch als supermolecule-approach bezeichnet. Obwohl das ganze sehr harmlos aussieht, stecken doch einige praktische Schwierigkeiten dahinter.

Die Wechselwirkungsenergie ist die Differenz zweier grosser Zahlen. Bei den in dieser Arbeit berechneten Werten macht sie nur etwa 0.01 % der totalen Energie aus. Berücksichtigt man

die Fehler der verschieden verschiedenen Näherungen, die doch mindestens einige Prozent der totalen Energie ausmachen, so scheint es schon fast ein Wunder, dass sich Wechselwirkungsenergien damit überhaupt berechnen lassen. Dass es trotzdem nicht schlecht funktioniert, liegt daran, dass sich viele Fehler kompensieren.

So nimmt man an, dass relativistische Korrekturen vor allem bei Rumpfelektronen einen Einfluss haben. Diese werden aber durch die Komplexbildung nicht beeinflusst, wie ein Vergleich der tiefstliegenden Molekülorbitale zeigt. Die relativistischen Beiträge sollten sich deshalb gegenseitig kompensieren.

Die Korrelationsenergieänderung ist schwierig abzuschätzen; die Erfahrung [55,56] zeigt aber, dass sie in der Grössenordnung von wenigen Kilojoule pro Mol liegt.

Einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss hat die Wahl des Basissatzes, d.h. die Differenz zur Hartree-Fock-Limite. Entscheidend ist die Ausgewogenheit; Ligand und Ion müssen mit einem Basissatz der gleichen Qualität beschrieben werden. Andernfalls entsteht ein grosser Ueberlagerungsfehler (superposition error [57]). Da der Komplex mit dem Basissatz von Ligand und Ion beschrieben wird, können Mängel im Basissatz des einen Systems durch den andern Basissatz teilweise ausgeglichen werden. Dadurch wird der Komplex besser beschrieben als die Subsysteme, was zu einer tieferen Energie für den Komplex führt. Die Wechselwirkungsenergie wird also dem Betrag nach zu gross.

Eine Möglichkeit zur Kompensation dieses Fehlers besteht in der sogenannten counter-poised Technik (gegengewichtet) [58]. Dabei werden Ligand und Ion mit dem Basissatz des Komplexes beschrieben. Dadurch werden sie mit einem gleich grossen Basissatz gerechnet wie der Komplex, und da sie weniger Elektronen enthalten, ist die Beschreibung sogar besser als für den Komplex [59]. Die Wechselwirkungsenergie wird dadurch al-

so eher zu klein. Die Korrektur gibt aber den maximalen Überlagerungsfehler an und ist darüber hinaus ein Mass für die Ausgewogenheit des Basissatzes. Wie sich bei unausgewogenen minimalen Basissätzen (STO-3G) gezeigt hat [57,60], kann der Fehler in der Wechselwirkungsenergie bis zu 100% betragen.

Eine andere Schwierigkeit hat eine ganz andere Ursache. Experimentelle und berechnete Gleichgewichtslagen decken sich nicht ganz. Besonders bei minimalem Basissatz ist die Abweichung nicht immer zu vernachlässigen, wie Kapitel 3 zeigt. Zudem ist die Berechnung der optimalen Geometrien sehr aufwendig, weil man die Energie von einer Vielzahl von Kerngerüsten berechnen muss. So ist schon ab 4 Nichtwasserstoffatomen der Aufwand (an unserem Rechenzentrum) prohibitiv. Will man experimentelle Gleichgewichtsgeometrien verwenden, stösst man auf die Schwierigkeit, dass keine Daten für Komplexe in der Gasphase erhältlich sind.

Bei kleinen Molekülen, bei denen nur Methylgruppen bei Raumtemperatur rotieren können, die sonst aber quasistarr sind (wie die Beispiele in Kap. 3), kann aber in guter Näherung die Geometrie des freien Liganden auch innerhalb des Komplexes verwendet werden [61] (frozen geometry approach).

Bei grösseren Molekülen mit vielen möglichen Konformationen kann sich aber für den freien Liganden eine völlig andere Konformation ergeben als für den Komplex. Allerdings braucht uns dieser Sachverhalt vorläufig nicht zu stören. Die Berechnungen der Wechselwirkungsenergie an grösseren Molekülen dient nur dazu, die Parameter des Paarpotentialmodells zu bestimmen. Dieses Modell verlangt aber die Berechnung von vielen Komplexen um ein starres Ligandgerüst (vgl. 2.1.4). Das Problem ist damit natürlich nicht aus der Welt geschafft. Es taucht bei der Anwendung des Paarpotentialmodells wieder auf und wird deshalb dort weiter diskutiert.

#### 2.1.4 Das Paarpotentialmodell

Dieses auf Clementi zurückgehende Modell [20-22] erlaubt es, die Wechselwirkungsenergie zweier Teilchen als Summe einer einfachen Potentialfunktion zu berechnen. Summiert wird über alle Atompaare der beiden Teilchen (daher der Name Paarpotentialmodell):

$$E_{\text{WW}} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m e_{ij} \quad (11)$$

Der Index  $i$  läuft über alle Atome von Teilchen 1,  $j$  über alle Atome von Teilchen 2. Für den Fall einer Ligand-Ion-Wechselwirkung mit einatomigen Ionen entfällt das zweite Summenzeichen.

Das Paarpotential war bei Clementi [20-22] ein Lennard-Jones-Potential mit einem zusätzlichen  $r^{-1}$ -Term für die Coulombwechselwirkung. Ein ähnliches Potential wurde verwendet, um die Wechselwirkung von Modellverbindungen mit  $\text{Li}^+$  [24] und  $\text{Na}^+$  [23] zu berechnen. Dort hatte das Potential die Form

$$e_{Ij} = -A_{Ij}/r_{Ij}^6 + B_{Ij}/r_{Ij}^{12} + q_I q_j C_{Ij}/r_{Ij} \quad (12)$$

wobei  $r_{Ij}$  der Abstand des Ions  $I$  vom Ligandatom  $j$  ist,  $q_I$  die Nettoladung des Ions und  $q_j$  diejenige des Atoms  $j$ .  $A_{Ij}$ ,  $B_{Ij}$  und  $C_{Ij}$  sind frei wählbare Parameter, die durch Anpassen an die Resultate von ab initio Berechnungen bestimmt werden.

Eine Untersuchung über verschiedene Formen des Paarpotentials [27] führte auf eine modifizierte Form, in der der C-Parameter auf dem nach Coulombgesetz exakten Wert festgehalten wird. Um die Verhältnisse um das Minimum optimaler beschreiben zu können, wurde dafür aber ein quadratischer Term eingeführt. Das in dieser Arbeit verwendete Potential hat für den allgemeinen Fall eines mehratomigen Ions (oder irgendeines Teilchens) folgende Form:

$$e_{ij} = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}} + \frac{D_{ij}}{r_{ij}^2} + q_i q_j \frac{C}{r_{ij}} \quad (13)$$

Dieser Ansatz beschreibt vor allem die Verhältnisse bei zweifach geladenen Ionen besser als Ansatz (12), aber auch bei einfach geladenen Ionen wird der Fehler beim Anpassen der Parameter kleiner. Zudem ist der Ansatz mit festem C-Wert auch theoretisch befriedigender, da das Coulombgesetz nicht durch einen willkürlichen Parameter modifiziert wird und die Energie beim Minimum durch ein harmonisches Potential beschrieben wird.

Zur Bestimmung der Parameter wird (im Beispiel von Ligand und Ion) für eine fixierte Geometrie des Liganden die Wechselwirkungsenergie mit einem Ion (mit ebenfalls fixierter Geometrie, wenn es mehratomig ist) an verschiedenen Orten um den Liganden berechnet. Die Parameter werden dann so bestimmt, dass die Summe der Quadrate der Unterschiede zwischen ab initio und Paarpotential-Berechnungen minimal wird (least square fit). Dieser Vorgang wird im folgenden auch kurz als Fitten oder Fitting bezeichnet.

Wichtig bei diesem Modell ist das Konzept der Atomklassen. Atome mit ähnlicher chemischer Umgebung bilden eine Klasse und werden durch gleiche Parameter beschrieben. Dadurch wird einerseits die Anzahl der Klassen und damit die Anzahl der Variationsparameter reduziert. Andererseits ist es nur so möglich, die an bestimmten Molekülen gefundenen Parameter auf andere Moleküle zu übertragen.

Was unter ähnlicher Umgebung zu verstehen ist, ist nicht definiert und lässt dem Modell eine gewisse Flexibilität. Eine Möglichkeit ist die Berücksichtigung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nachbarn; sie führt jedoch zu vielen Klassen und ist sehr unflexibel. Eine andere Möglichkeit besteht in der Wahl von funktionellen

Gruppen, jedoch lassen sich damit vor allem Kohlenstoffatome nicht gut einteilen. Die in dieser Arbeit vorgenommene Einteilung beruht auf einer plausiblen Mischung der oben erwähnten Kriterien, wobei zusätzlich noch die Nettoladung und der molekulare orbitale Valenzzustand (MOVS, siehe Kapitel 4) berücksichtigt werden.

Es hat sich gezeigt, dass durch eine Aufteilung in viele Klassen der Fehler beim Fitten zwar verkleinert werden kann, dass jedoch die Uebertragbarkeit bei wenigen Klassen besser wird. Das rührt daher, dass sich die Fehler gewisser Parameter kompensieren können; wird dann bei der Uebertragung nur noch eine Klasse davon gebraucht, wird dort der Fehler offensichtlich. Bei vielen Klassen ist die Wahrscheinlichkeit für ein solches Verhalten wesentlich grösser.

Da man auch bei optimalem Fitting (dh. wenn die ab initio Werte durch das Paarpotentialmodell genau reproduziert würden) mit fixierter Ligandgeometrie arbeitet, entspricht diese mit dem Paarpotentialmodell berechnete Wechselwirkungsenergie nicht der in Gl. (10) definierten. Hat der Ligand die Struktur X und das Ion die Struktur Y und bezeichnet man die Struktur des Komplexes mit XY, so erhält man mit dem Paarpotentialmodell:

$$E_{\text{WW}}^{\text{XY}} = E_{\text{K}}^{\text{XY}} - (E_{\text{L}}^{\text{X}} + E_{\text{I}}^{\text{Y}}) \quad (14)$$

Somit ist die Differenz zur Definition in Gl. (10) gegeben durch:

$$E_{\text{WW}}^{\text{O}} - E_{\text{WW}}^{\text{XY}} = (E_{\text{K}}^{\text{KO}} - E_{\text{K}}^{\text{XY}}) - (E_{\text{L}}^{\text{LO}} - E_{\text{L}}^{\text{XY}}) - (E_{\text{I}}^{\text{IO}} - E_{\text{I}}^{\text{XY}}) \quad (15)$$

Wählt man die für den Komplex optimale Struktur von Ligand und Ion, so fällt der erste Klammerausdruck weg. Nimmt man nun an, dass sich Bindungslängen und -winkel zwischen freiem und komplexiertem Ligand und Ion nur unwesentlich ändern, so fallen die Ausdrücke für alle Teilchen ohne konformative

Freiheitsgrade weg, speziell also für die betrachteten Ionen. Der Unterschied ist dann durch den Energieunterschied zwischen der Konformation des freien und des komplexierten Liganden gegeben.

Die Berechnung von Konformationsenergien grösserer Moleküle ist ein praktisch noch ungelöstes Problem in der numerischen Quantenchemie. Semiempirische Methoden haben sich für quantitative Aussagen nicht bewährt [62] und mit ab initio Methoden ist der Aufwand im allgemeinen zu gross (es muss eine Geometrieoptimierung durchgeführt werden, was bei unserem Rechenzentrum schon für Aceton an die Grenzen stösst). Da das Problem aber von dem in dieser Arbeit behandelten Modell separiert werden kann, kann es auch Gegenstand einer anderen Arbeit sein. Im übrigen gibt es schon heute einige neue Ansätze zur Berechnung von Konformationsenergien, wie das additive Modell von Pullman [63].

Entscheidend für die Brauchbarkeit des Modelles und zugleich der grösste Unsicherheitsfaktor ist die Uebertragbarkeit der Parameter auf andere Moleküle. Ab initio Rechnungen lassen ja keine Zusammenhänge von Stoffklassen erkennen. Erst Konzepte wie lokalisierte Orbitale führen zu Vorstellungen, wie sie die klassische Chemie kennt. Die Einteilung in Atomklassen bei unserem Modell ist aus klassischen Ueberlegungen entstanden. Der einzige Grund, wieso diese Parameter übertragbar sein sollen, liegt in der Anschaulichkeit des Modells, das stark an Modelle mit elektrostatischen Wechselwirkungen erinnert oder an Molecular Mechanics-Programme, die auch mit empirischen Potentialfunktionen operieren.

Ob und wie die Uebertragbarkeit jenseits aller theoretischer Rechtfertigung funktioniert, zeigen die Kapitel 4 bis 6.

## 2.2 Selektivität von Liganden

### 2.2.1 Die EMK einer Messkette

Die elektromotorische Kraft (EMK) einer Messkette, bestehend aus einer ionenselektiven Elektrode und einer Referenzelektrode in einer Lösung mit einem zu messenden Ion I und Störionen J, wird im allgemeinen durch die semiempirische Beziehung von Nicolsky und Eisenman beschrieben (nach [6]):

$$EMK = E_i^O + s \cdot \log \left\{ a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{Pot} \cdot a_j^{z_i/z_j} \right\} \quad (16)$$

mit  $s = \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \ln 10 = \frac{59.16 \text{ mV}}{z_i}$  (bei 25°C)

- wobei
- EMK elektromotorische Kraft der Messkette
  - $E_i^O$  Summe aller vom Messgut unabhängiger Potentialdifferenzen innerhalb der Messkette, sowie das Diffusionspotential zwischen Referenzelektrolyt, bzw. Brückenelektrolyt und Messgut (sogenanntes Flüssigkeitspotential)
  - s Nernstscher Faktor; theoretische Steilheit der Elektrodenfunktion
  - R universelle Gaskonstante ( $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ )
  - T absolute Temperatur (K)
  - F Faraday'sche Konstante ( $9.6487 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ )
  - $a_i$  Aktivität des Messions  $I^{z_i}$  im Messgut
  - $z_i$  Ladung des Messions  $I^{z_i}$  (in Einheiten der Protonenladung)
  - $a_j$  Aktivität des Störions  $J^{z_j}$  im Messgut
  - $z_j$  Ladung des Störions  $J^{z_j}$  (in Einheiten der Protonenladung)
  - $K_{ij}^{Pot}$  Selektivitätsfaktor, Mass für die Bevorzugung eines Störions  $J^{z_j}$  gegenüber dem Mession  $I^{z_i}$  durch die ionenselektive Elektrode

### 2.2.2 Der Selektivitätsfaktor bei neutralen Ionencarriern

In dieser Arbeit werden ausschliesslich ideale kationenselektive Flüssigmembranen mit neutralen Carriern betrachtet; es sollen also folgende Annahmen gelten:

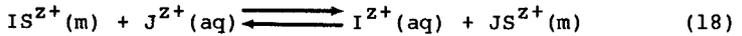
- An den Membrangrenzflächen herrscht thermodynamisches Gleichgewicht
- Es gilt die Elektroneutralitätsbedingung
- Der Ligand induziert eine Permselectivität der Membran für Kationen
- Die Aktivität des freien Liganden ist konstant
- Die Beweglichkeit aller Komplexe ist gleich gross
- Die Permeabilität der Anionen gegenüber den lipophilen Komplexen ist vernachlässigbar klein
- Die unkomplexierten Kationen werden nur in vernachlässigbarer Menge in die Membranphase extrahiert.

Dann liefert die Theorie [6] für den Selektivitätsfaktor folgenden Ausdruck:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{\sum_n \beta_{j,n} \cdot k_{j,n} \cdot a_s^n}{\sum_n \beta_{i,n} \cdot k_{i,n} \cdot a_s^n} = \frac{\sum_n \beta_{j,n}^w \cdot k_{j,n} \cdot (a_s/k_s)^n}{\sum_n \beta_{i,n}^w \cdot k_{i,n} \cdot (a_s/k_s)^n} \quad (17)$$

- wobei  $\beta_{i,n}$  Bruttostabilitätskonstante von  $IS_n^{zi}$   
 ohne Superskript: in der Membran  
 mit Superskript w: in Wasser
- $k_i$  Verteilungskoeffizient des Ions  $I^{zi}$  zwischen wässriger Phase und Membranphase
- $k_{i,n}$  Verteilungskoeffizient des Komplexes  $IS_n^{zi}$  zwischen wässriger Phase und Membranphase
- $a_s$  Aktivität des freien Liganden
- $k_s$  Verteilungskoeffizient des freien Liganden zwischen wässriger Phase und Membranphase
- Analoges gilt für die Ausdrücke mit Index j

Beschränkt man sich beim wässrigen System auf zwei Kationen  $I^{Z+}$  und  $J^{Z+}$  gleicher Ladung und nimmt weiter an, der Ligand S bilde mit den Kationen ausschliesslich 1:1-Komplexe (was z.B. für Makrotetrolide, viele Kronenether und Valinomycin zutrifft), so entspricht der Selektivitätskoeffizient der Gleichgewichtskonstanten der folgenden Austauschreaktion:



Für den Selektivitätskoeffizienten ergibt sich aus (17) (vgl. auch Abb.2):

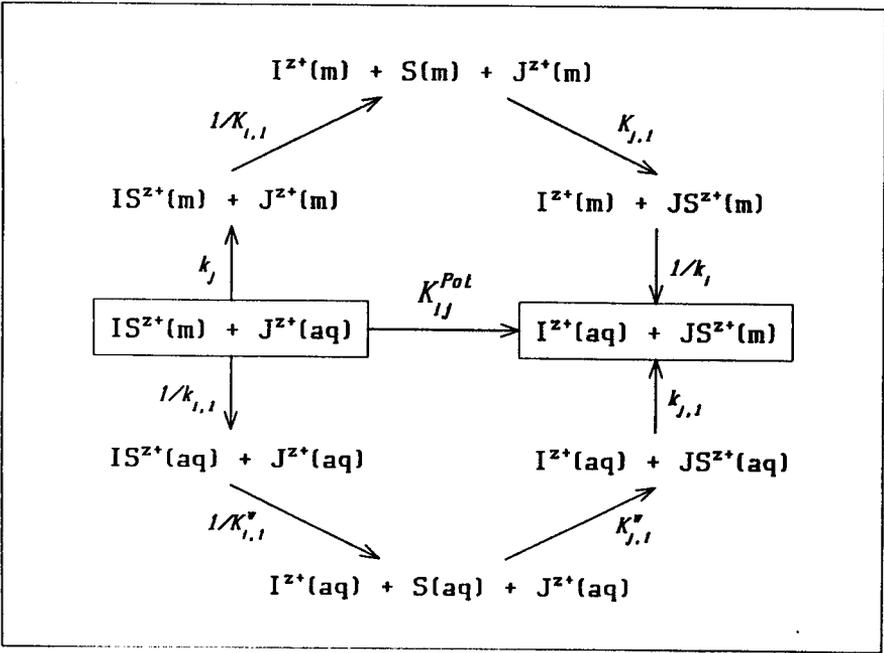
$$K_{ij}^{Pot} = \frac{K_{j,1} \cdot k_j}{K_{i,1} \cdot k_i} = \frac{K_{j,1}^w \cdot k_{j,1}}{K_{i,1}^w \cdot k_{i,1}} \approx \frac{K_{j,1}^w}{K_{i,1}^w} \quad (19)$$

wobei  $K_{i,1}$  Komplexbildungskonstante von  $IS^{Z+}$  ( $\equiv \beta_{i,1}$ )  
 ohne Superskript: in der Membran  
 mit Superskript w: in Wasser

Der letzte Ausdruck von (19) gilt unter der Annahme, dass die Verteilungskoeffizienten der Komplexe  $IS^{Z+}$  und  $JS^{Z+}$  zwischen wässriger Phase und Membranphase identisch sind, was i.a. für Carrier zutrifft, die das Ion vollständig umhüllen. Der Selektivitätsfaktor kann unter diesen Annahmen also weitgehend mit der relativen Stabilität der Carrierkomplexe im Wasser gleichgesetzt werden.

Allerdings ist eine zu grosse Stabilitätskonstante unerwünscht für potentiometrische Zwecke, da dann die Konzentration des freien Liganden nicht mehr als konstant angenommen werden kann und die Austauschkinetik zu langsam werden kann. So verhalten sich sehr gute Komplexbildner, wie die von Lehn synthetisierten Kryptanden [64], in den hier diskutierten Membranen oft nicht mehr als Ionencarrier.

Für die (hypothetische) Komplexbildung in der Gasphase ergibt



**Abb.2** Bornscher Kreisprozess zur Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Grössen in Formel (19)

sich mit dem erweiterten Bornschen Kreisprozess (vgl. Abb.3):

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{\overline{k_{j,1}^g} \cdot \overline{k_{j,1}} \cdot \overline{k_i}}{\overline{k_{i,1}^g} \cdot \overline{k_{i,1}} \cdot \overline{k_j}} \quad (20)$$

wobei der Superskript g die Gasphase und die überstrichenen k-Werte die Verteilungskoeffizienten zwischen Membran und Gasphase bedeuten.

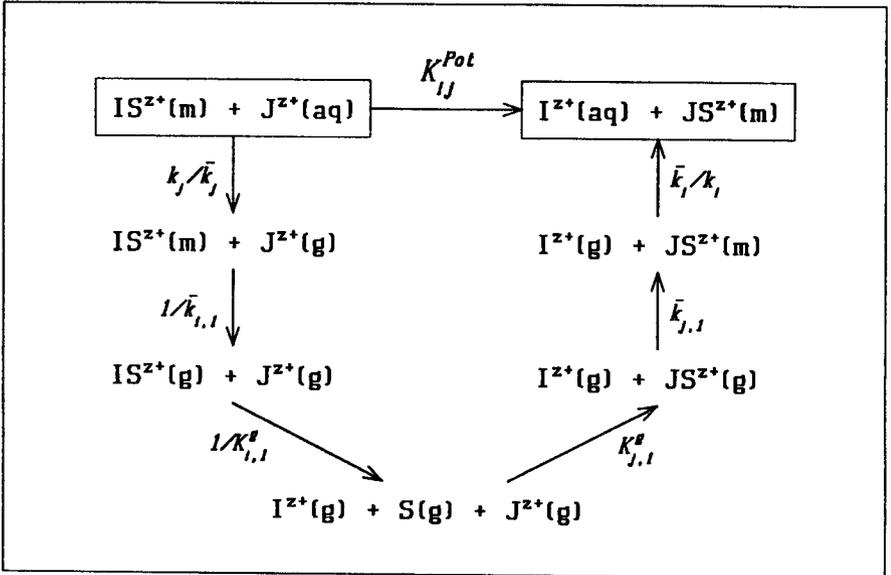


Abb.3 Bornscher Kreisprozess zur Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Grössen in Formel (20)

### 2.3 Der Zusammenhang zwischen berechneter Wechselwirkungsenergie und dem Selektivitätsfaktor

Die bisher besprochenen Berechnungen wurden an einem Molekül oder Komplex durchgeführt. Da die translatorische Bewegung des Systems ebenfalls nicht berücksichtigt wurde, gelten die berechneten Werte für den thermodynamischen Zustand bei 0 K im Vakuum. Für einen Zustand bei der Temperatur T müssen vibratorische, rotatorische und translatorische Korrekturen berücksichtigt werden; für den Uebergang auf 1 atm wäre zudem noch die dabei geleistete Arbeit einzubeziehen. Man erhält

für die Reaktionsenthalpie in der Gasphase bei der Temperatur  $T$  und 1 atm (unter der Annahme der Separierbarkeit der elektronischen, vibratorischen, rotatorischen und translatorischen Bewegung der Kerne) [65]:

$$\Delta H^T = \Delta E^T + \Delta PV \quad (21)$$

$$\Delta E^T = \Delta E_e^0 + \Delta(\Delta E_e)^T + \Delta E_v^0 + \Delta(\Delta E_v)^T + \Delta E_r^T + \Delta E_t^T \quad (22)$$

Dabei bedeuten:

$\Delta E_e^0$  berechneter Unterschied in der elektronischen Energie von Produkt und Edukten bei 0 K. Entspricht im Idealfall exakter Berechnungen der berechneten Wechselwirkungsenergie mit Konformationsenergieänderung.

$\Delta(\Delta E_e)^T$  Änderung des elektronischen Energieunterschiedes zwischen Produkt und Edukten zwischen 0 K und  $T$ . Vernachlässigbar, wenn die elektronisch angeregten Zustände nicht nennenswert bevölkert sind.

$\Delta E_v^0$  Unterschied der vibratorischen Energie zwischen Produkt und Edukten bei 0 K.

$\Delta(\Delta E_v)^T$  Änderung der vibratorischen Energiedifferenz zwischen Produkt und Edukt zwischen 0 K und  $T$ .

$\Delta E_r^T$  Rotatorische Energiedifferenz zwischen Produkt und Edukten bei der Temperatur  $T$ . Sie beträgt klassisch  $-1/2 RT$  für jeden verlorenen rotatorischen Freiheitsgrad.

$\Delta E_t^T$  Translatorische Energiedifferenz zwischen Produkt und Edukten bei der Temperatur  $T$ . Sie beträgt ebenfalls  $-1/2 RT$  für jeden verlorenen translatorischen Freiheitsgrad. Wenn aus zwei Edukten ein Produkt wird, beträgt sie  $-3/2 RT$ .

$\Delta PV$  Arbeitsterm. Für ideale Gase beträgt er  $-RT$  für jedes verschwundene Mol Gas.

Zur Abschätzung der Grösse der einzelnen Summanden können die in [65] besprochenen Reaktionen dienen. Es werden dort die Komplexierung von einem Wassermolekül mit einem Proton (Reaktion 1), einem Lithiumion (Reaktion 2) und einem zweiten Wassermolekül (Reaktion 3) bei 298 K besprochen.

Den grössten Beitrag liefert der Nullpunktsvibrationsenergieunterschied. Er beträgt für die Reaktion mit  $H^+$  +35 kJ/mol, mit  $Li^+$  +9 kJ/mol und mit  $H_2O$  ebenfalls +9 kJ/mol. Offensichtlich führt die starke Bindung des Protons zu einer neuen energiereichen Schwingung. Da der Betrag für das Lithiumion schon deutlich kleiner ist, dürfte dieser Beitrag für eine Komplexierung mit einem Kaliumion unter 5 kJ/mol liegen. Bei einem mehratomigen Reaktionspartner wie  $H_2O$  oder  $NH_4^+$  sind die Verhältnisse nicht so übersichtlich, aber der Betrag dürfte auch für das Ammoniumion etwa gleich gross sein.

Der Unterschied in der Aenderung der vibratorischen Energie liegt für die Reaktionen 1 und 2 unter +2 kJ/mol, für Reaktion 3 beträgt er +8 kJ/mol. Dafür beträgt dort der Unterschied in der rotatorischen Energie -4 kJ/mol, während er für die andern beiden Reaktionen 0 ist. Aehnliche Werte dürften für Kalium- respektive Ammoniumionen gelten.

Der translatorische Energieunterschied beträgt für alle 3 Reaktionen -4 kJ/mol und ist durch den Verlust von 3 translatorischen Freiheitsgraden bedingt.

Schlussendlich beträgt der Arbeitsterm für alle 3 Reaktionen -2.5 kJ/mol. Die beiden letzten Beiträge gelten für alle Reaktionen, bei denen aus 2 Edukten 1 Produkt wird.

Da vibratorische Beiträge einerseits, rotatorische und translatorische andererseits notwendigerweise umgekehrtes Vorzeichen haben, kompensieren sich die verschiedenen Summanden noch teilweise. So betragen die gesamten Korrekturen +29 kJ/mol für Reaktion 1, +4 kJ/mol für Reaktion 2 und

+7 kJ/mol für Reaktion 3. Die gesamte Korrektur für Komplexierungen von Kalium- und Ammoniumionen dürfte daher im Bereich von 5-10 kJ/mol liegen.

Wenn man noch zusätzlich berücksichtigt, dass für den Selektivitätsfaktor nur der Unterschied der Komplexierungsenergien der beteiligten Ionen wichtig ist (siehe unten), so lassen sich die oben diskutierten Korrekturterme in guter Näherung vernachlässigen. Für  $\Delta H^{298}$  lässt sich daher  $E_{WW}$  einsetzen.

Die Beziehung zwischen  $\Delta H$  und  $K_{ij}^{Pot}$  lässt sich aus Gl. (20) ersehen, wenn für die Gleichgewichtskonstanten die allgemeine Beziehung

$$K = e^{-\Delta G/RT} \quad (23)$$

eingesetzt wird. Man erhält damit:

$$K_{ij}^{Pot} = \frac{e^{-\Delta G_{JS}/RT} \cdot e^{-\Delta G_{JB}/RT} \cdot e^{-\Delta G_{IH}/RT}}{e^{-\Delta G_{IS}/RT} \cdot e^{-\Delta G_{IB}/RT} \cdot e^{-\Delta G_{JH}/RT}} \quad (24)$$

$$= \exp \left\{ [ -(\Delta G_{JS} - \Delta G_{IS}) - (\Delta G_{JB} - \Delta G_{IB}) + (\Delta G_{JH} - \Delta G_{IH}) ] / RT \right\}$$

Der Ausdruck für den Selektivitätskoeffizienten setzt sich also aus 3 Teilen zusammen:

- $\Delta G_{JS} - \Delta G_{IS}$  ist der Unterschied der freien Komplexierungsenthalpie in der Gasphase, der sich wiederum aus dem Unterschied der Komplexierungsenthalpie und dem Entropieunterschied zusammensetzt.
- $\Delta G_{JB} - \Delta G_{IB}$  ist der Unterschied in der freien Transferenthalpie der Komplexe  $JS^{Z+}$  und  $IS^{Z+}$ , wenn man sie von der wässrigen Phase in die Membranphase überführt. Betrachtet man den Komplex als eine Kugel, die das Ion völlig einhüllt, so hängt die Transferenergie vom Radius und der Ladung des

Komplexes ab; haben die beiden Ionen ungefähr den gleichen Radius und die gleiche Ladung, ist dieser Term in guter Näherung vernachlässigbar.

- $\Delta G_{JH} - \Delta G_{IH}$  ist der Unterschied in der freien Hydratationsenthalpie der Ionen. Dieser Term lässt sich aus Tabellen herauslesen oder berechnen.

Der erste Beitrag ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Allerdings werden nur Aussagen über die Enthalpie gemacht, die Entropieänderung wird nicht berücksichtigt. Das ist in guter Näherung möglich, da die Entropieänderung bei der Komplexbildung von ungeladenen makrozyklischen Liganden oft an sich schon klein ist ( $<40 \text{ J/mol/K}$ ) [66]. Die Differenz zwischen zwei Komplexbildungsentropien ist daher bei Raumtemperatur vernachlässigbar.

### **3. Berechnungen an kleinen Molekülen**

#### **3.1 Einleitung**

Entscheidende Bestandteile eines Ionencarriers sind seine koordinierenden funktionellen Gruppen. Neben der Anordnung und der Anzahl ist dabei der Beitrag der einzelnen funktionellen Gruppe zur Wechselwirkungsenergie wichtig für die Bevorzugung (oder Diskriminierung) eines Ions.

Potentielle Ammoniumcarrier sollten daher solche Gruppen enthalten, die mit dem Ammoniumion eine möglichst hohe Wechselwirkungsenergie haben und zugleich mit dem wahrscheinlichsten Konkurrenzion (Kalium) eine möglichst kleine.

Um diese optimalen funktionellen Gruppen zu finden, wurden ab initio Berechnungen mit einfachen Vertretern von Sulfiden, Aminen, Ethern, Estern, Ketonen und Amidien durchgeführt. Zusätzlich wurde noch Wasser berücksichtigt, um die Stabilität bezüglich Wasser angeben zu können. Das entspricht eher der realen Situation, in der die freien Ionen meist hydratisiert sind. Zudem existieren für Wasser viele experimentelle und berechnete Vergleichswerte, so dass die Qualität und Brauchbarkeit unserer Berechnungen abgeschätzt werden können.

Als Ionen wurden neben Ammonium und Kalium noch Lithium und Natrium gewählt. Damit stehen mehr Vergleichswerte zur Verfügung, und ausserdem lassen sich Tendenzen feststellen, die von der Ionengrösse abhängen.

#### **3.2 Wechselwirkungsenergie bei starrem Kerngerüst**

Die gewählten Moleküle und die Quellen der Strukturparameter (Bindungslängen, Bindungswinkel und Torsionswinkel) sind in Tab.2 zusammengestellt. Mit Ausnahme von Wasser handelt es sich um experimentell bestimmte Werte, da mit grossem Basis-

satz berechnete Werte nicht zur Verfügung stehen. Für Methylacetat und Dimethylacetamid wurden keine Werte gefunden. Sie wurden aus den Daten der in Klammern angegebenen Moleküle zusammengesetzt. Bei allen Molekülen ausser dem Trimethylamin befinden sich die Nichtwasserstoffatome in einer Ebene.

Molekül	Referenz	Bemerkungen
Wasser	[67]	ab initio (SCF)
Dimethylsulfid	[68]	MW
Trimethylamin	[69]	MW
Dimethylether	[70]	MW
Methylacetat	[71]	MW (Methylformiat/Essigsäure)
Aceton	[72]	MW
Dimethylacetamid	[73]	ED (Methylacetamid)

Tab.2 Gewählte Moleküle und Strukturparameter  
(MW: aus Mikrowellenspektren; ED: aus Elektronendiffraktionsspektren)

Die Strukturparameter wurden mit dem Programm COORD [74] in kartesische Koordinaten umgewandelt. Im Anhang A sind die Koordinaten aller verwendeten Moleküle aufgelistet.

Für Wasser wurden die Resultate einer Geometrieoptimierung von Clementi gewählt. Die Abweichung zu experimentell bestimmten Werten [75-77] ist zwar deutlich; sie ist aber kleiner als die Unterschiede, die sich mit verschiedenen experimentellen Methoden ergeben. Das ist nicht verwunderlich, da mit verschiedenen Experimenten im allgemeinen auch verschiedene Strukturen gemessen werden (vgl. dazu z.B. [78]). Die Abweichungen sind daher nicht einer ungenauen oder falschen

Berechnung zuzuschreiben, sondern der Berechnung einer anderen Struktur. Das Beispiel zeigt aber die Problematik der Strukturwahl. Die experimentellen Werte sind sicher realistischer; die berechneten sind jedoch unseren Berechnungen adäquater.

Die Strukturparameter für das freie Molekül wurden auch für den Komplex beibehalten (frozen geometry approach). Es wird also angenommen, dass sich die Konformationen durch die Komplexierung nicht ändern, so dass keine Konformationsenergieänderungen berücksichtigt werden müssen. Eine Ausnahme machen möglicherweise die Methylgruppen. Deren Orientierung hat aber kaum Einfluss auf die Komplexierung.

Für die ab initio Berechnungen wurde das Programm IBMOL [79] verwendet. Dank der Möglichkeit, Integrale und Versuchsvektoren abzuspeichern, eignet es sich speziell für die Berechnung von Komplexen mit verschiedenen Positionen des Ions, da sich dabei die Integrale des Liganden nicht und die Eigenvektoren nur wenig ändern.

Als Basissatz wurde ein ausgewogener minimaler Basissatz aus kontrahierten Gaussfunktionen verwendet. Ein grösserer Basissatz verbot sich aus Gründen des Rechenaufwandes für die geplanten Anwendungen (Kap.4). Die Basisfunktionen für die Atome der Moleküle (C,H,N,O,S) stammen von Clementi [20]. Sie wurden auch schon bei früheren Berechnungen mit Modellliganden verwendet [23,24]. Die Basisfunktionen für das Lithium-, Natrium- und Kaliumion stammen ebenfalls von Clementi [51,52], während für das Ammoniumion die Basisfunktionen selbst optimiert wurden. Es hatte sich gezeigt, dass die zuerst verwendeten Basisfunktionen [80] sehr unrealistische Wechselwirkungsenergien lieferten. Die verwendeten Basisfunktionen sind im Anhang B zu finden.

Bei den Molekülen mit Symmetrieachsen wurde das Minimum der Wechselwirkungsenergie auf dieser Achse durch eine Reihe von

ab initio Berechnungen gesucht und anschliessend ein Test auf Abweichungen von dieser Achse gemacht. In allen Fällen befindet sich der Ort des Minimums auf der Symmetrieachse.

Bei Methylacetat und Dimethylacetamid wurde das Minimum zuerst auf der Verlängerung der C=O-Bindungsachse gesucht. Von diesem Punkt aus wurde die Suche nach allen Richtungen ausgedehnt. Es stellte sich heraus, dass bei beiden Molekülen das Minimum für alle Ionen in der durch die Nichtwasserstoffatome aufgespannten Ebene nach der Seite der Methylgruppe am Carbonyl-C verschoben ist. Der vom Carbonyl-Sauerstoffatom aus gemessene Winkel  $\alpha$  in Tab.3 gibt die Abweichung von der C=O-Achse an.

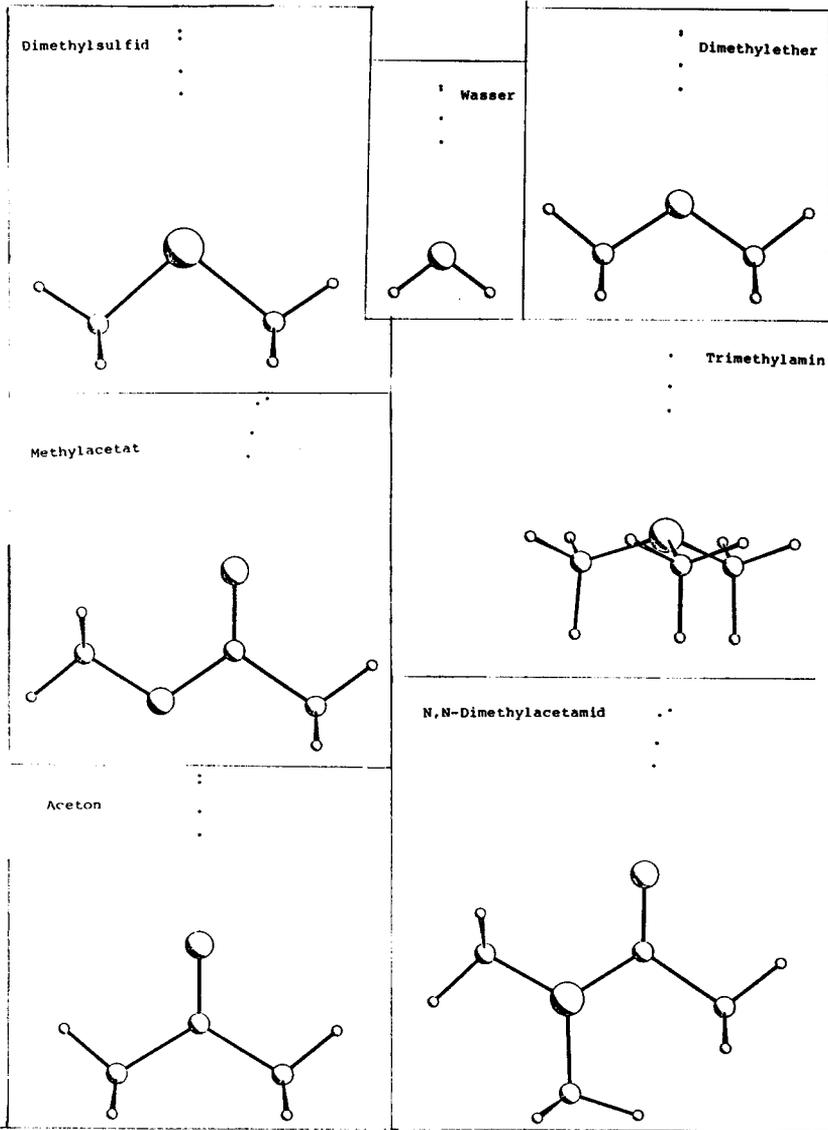
Beim Ammoniumion sind verschiedene Orientierungen zum Molekül möglich. Den tiefsten Energiewert erhielt man mit einer Orientierung, bei der eine N-H-Bindung auf das Heteroatom des Liganden gerichtet war. Beim Minimum war der Betrag der Wechselwirkungsenergie ungefähr doppelt so gross wie bei der umgekehrten (am N punktgespiegelten) Orientierung. Die Lage der restlichen drei Wasserstoffe spielte hingegen kaum eine Rolle.

In Abb.4 sind die Konformationen der Moleküle und die Lage der Minima dargestellt.

Zur Abklärung der Ausgewogenheit und zur Verbesserung der berechneten Wechselwirkungsenergien wurde in allen Fällen beim gefundenen Minimum eine Berechnung mit der Counterpoise-Methode durchgeführt.\* Die berechneten Werte sind in Tab.3 zusammengetragen.

---

\* Mit dem Programm IBMOL ist das auf einfache Weise möglich: Man verwendet für den freien Liganden und das freie Ion den gleichen Input wie für den Komplex und setzt einmal beim Ion und einmal beim Liganden für die Atomladungen Null ein.



**Abb.4** Konformation der verwendeten Moleküle und Lage der Minima der Wechselwirkungsenergie für die vier Ionen

	<chem>H2O</chem>	<chem>S</chem>	<chem>N</chem>	<chem>O</chem>	<chem>C(=O)O</chem>	<chem>C(=O)</chem>	<chem>C(=O)N</chem>
$E_{\text{WW}}$							
$\text{Li}^+$	-161.0	-73.0	-124.8	-132.4	-148.5	-150.9	-189.6
$\text{Na}^+$	-114.1	-54.3	-85.0	-91.4	-103.3	-106.9	-136.6
$\text{K}^+$	-79.0	-38.0	-55.8	-61.5	-69.4	-73.7	-96.1
$\text{NH}_4^+$	-102.5	-41.5	-76.6	-80.6	-82.5	-85.5	-112.6
$r$ (min)					$\alpha$		$\alpha$
$\text{Li}^+$	176	240	193	178	175 (6.6)	175	172 (3.4)
$\text{Na}^+$	212	275	231	215	211 (7.2)	212	207 (3.8)
$\text{K}^+$	257	324	278	260	257 (7.8)	257	252 (4.0)
$\text{NH}_4^+$	262	335	277	265	267 (10.9)	268	262 (7.3)
$\Delta\text{CP}$							
$\text{Li}^+$	0.9	0.3	0.5	0.7	0.6	0.5	0.6
$\text{Na}^+$	1.6	0.5	1.0	1.4	1.2	1.1	1.3
$\text{K}^+$	2.6	1.0	2.1	2.4	1.8	1.8	2.3
$\text{NH}_4^+$	4.8	2.4	4.0	4.2	2.6	2.5	3.0

**Tab.3** Berechnete Wechselwirkungsenergien bei den angegebenen Abständen (vgl. Abb.4). Die Energiewerte sind in kJ/mol, die Abstände in pm angegeben. Die Werte  $\Delta\text{CP}$  sind die Korrekturen, die sich bei Anwendung der Counterpoised Technik ergeben. Für die in Klammern angegebenen Werte siehe Text.

Wie aus dieser Tabelle zu ersehen ist, sind die Verhältnisse der Wechselwirkungsenergien von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  überall ungefähr gleich. Das Ammoniumion dagegen fällt aus dem Rahmen. Obwohl der optimale Abstand zur funktionellen Gruppe des Liganden etwas grösser ist als beim Kaliumion, sind die Wechselwirkungsenergien durchwegs grösser. Besonders auffallend

ist dieser Unterschied bei Wasser, Dimethylether und Trimethylamin.

Bezogen auf die Wechselwirkungsenergie von Wasser schneidet allerdings  $K^+$  überall besser ab. Die Differenz ist wieder bei Dimethylether und vor allem bei Trimethylamin am wenigsten ausgeprägt. Diese beiden funktionellen Gruppen scheinen daher im Rahmen dieser Rechnungen die aussichtsreichsten Kandidaten für einen ammoniumselektiven Liganden zu sein.

Die CP-Korrekturen sind durchwegs klein. Den grössten Einfluss unter den Ionen haben sie beim Ammoniumion. Am grössten sind sie bei den Liganden Wasser, Dimethylether und Trimethylamin. Das gute Abschneiden dieser Liganden ist daher möglicherweise durch den kleinen Basissatz mitbedingt.

Verglichen mit den Van der Waals Radien sind die Ion-Ligandatom-Abstände beim Energieminimum durchwegs zu klein. Bei Rechnungen mit grösseren Basissätzen werden die Werte im allgemeinen etwas grösser, sind aber immer noch kleiner als experimentelle Befunde aus Röntgenstrukturdaten. Die verbleibende Differenz kann im Falle grosser Koordinationszahlen mit der Ligand-Ligand-Abstossung erklärt werden. Ionenradien und Van der Waals-Radien sind eine gute Näherung bei voll koordinierten Ionen. Sie überschätzen jedoch den optimalen Abstand bei 1:1-Komplexen. Abgesehen davon sind die Unterschiede von experimentellen und berechneten Strukturen (vgl. die Diskussion bei der Wassergeometrie) zu berücksichtigen.

In Tab.4 sind experimentelle und gerechnete Vergleichswerte zusammengetragen. Für Wasser existieren sowohl aufwendige Rechnungen wie auch Daten aus Messungen in der Gasphase. Diese stimmen, mit Ausnahme des Ammoniums, wo selbst neueste Rechnungen mit Korrelationsenergiekorrekturen [55] um 6 kJ/mol von den experimentellen Daten abweichen, im allgemeinen sehr gut überein.

Ligand-Ion		diese Arbeit	minimaler Basissatz	STO-3G	grosser Basissatz	Experiment
	Li <sup>+</sup>	161	157 [81]	335 [60]	147 <sup>a)</sup> [67]	142 [82]
	Na <sup>+</sup>	119	121 [60]	178 [60]	105 <sup>b)</sup> [56]	100 [82]
	K <sup>+</sup>	71	85 [60]	117 [83]	70 <sup>c)</sup> [84]	75* [82]
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	98	95 [60]	156 [86]	78 <sup>d)</sup> [55]	72 [87]
	Li <sup>+</sup>	73			119 <sup>e)</sup> [88]	134 [89]
	Na <sup>+</sup>	54			84 <sup>e)</sup> [88]	
	Li <sup>+</sup>	124		201 [90]		176 [91]
	Li <sup>+</sup>	132		326 [92]	172 <sup>e)</sup> [88]	165 [91]
	Na <sup>+</sup>	90		163 [92]	118 <sup>e)</sup> [88]	
	K <sup>+</sup>	59		108 [92]		87 <sup>#</sup> [93]
	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	76		161 [95]		
	Li <sup>+</sup>	148	172 [96]			184 [89]
	Na <sup>+</sup>	102		162 [83]		
	K <sup>+</sup>	68		107 [83]	97 <sup>f)</sup> [97]	
	Li <sup>+</sup>	150	181 [96]		222 <sup>g)</sup> [98]	186 [89]

**Tab.4** Vergleichsenergien (Betrag in kJ/mol).

a)-d) verschiedene grosse GTO-Basissätze; e) 6-31G\*;

f) 4-31G; g) 6-31G

\* ein anderes Experiment [85] lieferte 71 kJ/mol

# ein anderes Experiment [94] lieferte 93 kJ/mol

Mit dem hier verwendeten minimalen Basissatz lässt sich der Ammonium-Wasser-Komplex nicht adäquat beschreiben. Ob das nur für Komplexe mit Wasser gilt, lässt sich mangels experimenteller Daten nicht sagen. Die Werte für die Alkaliionen sind

hingegen brauchbar. Sie sind zumindest besser als bei Berechnungen mit anderen minimalen Basissätzen. Mit STO-3G Basissätzen gefundene Werte sollte man weder mit experimentellen noch mit anderen gerechneten Daten vergleichen.

Beunruhigend ist die Tatsache, dass die berechneten Wechselwirkungsenergien aller Ionen mit Wasser tiefer liegen als jene mit Dimethylether. Das widerspricht den experimentellen Befunden und auch Rechnungen mit grösseren Basissätzen. So wurden in [88] mit einem 6-31G\*-Basissatz ähnliche Werte für Wasserkomplexe gefunden wie unsere. Für Dimethylether lagen sie deutlich tiefer (vgl. Tab.4). Berechnungen mit dem kleineren Basissatz 3-21G in der gleichen Arbeit zeigen jedoch die gleichen Tendenzen wie unsere. Es lässt sich nicht ausschliessen, dass der hier verwendete Basissatz speziell für Wasserkomplexe entwickelt wurde und einfach zu klein ist, um auch in anderem Zusammenhang brauchbar zu sein. Es bleibt die Hoffnung, dass sich die Werte der Ionen bezüglich eines Liganden zueinander qualitativ richtig verhalten.

Es ist auch möglich, dass die gewählte Struktur nicht dem gewählten Basissatz adäquat ist und dass sich die Abweichungen daraus erklären lassen. Dies wird im nächsten Abschnitt untersucht.

### 3.3 Resultate der Geometrieoptimierung

Die folgenden Rechnungen wurden mit dem Programm MONSTER-GAUSS 81 [99] durchgeführt. Das Programmpaket, das auf dem populären ab initio Programm GAUSSIAN 76 beruht, erlaubt die Optimierung von Strukturparametern, wobei wahlweise gewisse Werte festgehalten oder anderen gleichgesetzt werden können. Die Rechenzeiten sind allerdings erheblich. Eine Optimierung kostet meist mehr als zwanzigmal soviel wie eine einfache Berechnung mit fixiertem Kerngerüst. Grössere Liganden als Aceton übersteigen die Rechenkapazität unseres Rechenzentrums.

Die Tabellen 5 bis 9 enthalten die Resultate der Optimierung für Wasser, Dimethylether und Aceton, wobei für letzteres nur noch die Optimierungen der Lithium- und Natrium-Komplexe durchgeführt werden konnten.

H <sub>2</sub> O	n.o.	opt.	-Li <sup>+</sup>	-Na <sup>+</sup>	-K <sup>+</sup>	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> n.o.	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> opt.	-NH <sub>4</sub> <sup>+a)</sup> K.o.
r(OH)	95.0	105.8	104.9	105.1	105.3	105.1	105.1	105.1
φ(HOH)	106.6	102.7	103.7	103.1	102.7	104.6	104.5	104.5

**Tab.5** Strukturparameter von freiem Wasser und von Wasser in Komplexen. Der Bindungsabstand ist in pm, der Bindungswinkel in Grad angegeben.

a)  $r(\text{N-H}_1) = 106.5 \text{ pm}$ ,  $r(\text{N-H}_{2-4}) = 100.9 \text{ pm}$  (siehe auch Text).

Die Wechselwirkungsenergien wurden mit 2 verschiedenen fixierten Kerngerüsten berechnet. Es waren dies einerseits die experimentellen Strukturparameter aus Tab.2 (in den folgenden Tabellen mit 'nicht opt.' oder 'n.o.' bezeichnet), und andererseits die für den freien Liganden optimierten Strukturen (mit 'Ligand opt.' oder 'opt.' bezeichnet). Diesen Werten mit fixierter Ligandstruktur wurden die Werte gegenübergestellt, bei deren Berechnung die Struktur des Komplexes optimiert wurde (mit 'Komplex opt.' oder 'K.o.' bezeichnet). Für das Ammoniumion wurden ebenfalls 3 Fälle unterschieden. Die Bindungslänge für das nicht optimierte Ion beträgt 103.4 pm [100]; jene für das optimierte beträgt 101.75 pm. Die Werte für das im Komplex optimierte NH<sub>4</sub><sup>+</sup> sind in den Tabellen 5 und 7 zu finden. In allen drei Fällen wurden die Bindungswinkel beim Wert für ein ideales Tetraeder festgehalten.

H <sub>2</sub> O	-Li <sup>+</sup>	-Na <sup>+</sup>	-K <sup>+</sup>	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> n.o.	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> opt.	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> K.o.
<b>nicht opt.</b>						
r(O-I)	175.7	212.2	257.2	262.5	262.0	
E <sub>WW</sub>	-161.0	-114.1	-79.0	-102.5	-101.2	
<b>Ligand opt.</b>						
r(O-I)	176.0	212.6	257.5	262.9	262.5	
E <sub>WW</sub>	-154.1	-109.1	-75.8	-97.5	-96.2	
<b>Komplex opt.</b>						
r(O-I)	176.0	212.5	257.5	262.4	262.0	262.0
E <sub>WW</sub>	-154.5	-109.3	-75.8	-97.9	-96.6	-101.3

Tab.6 Wechselwirkungsenergie (in kJ/mol) und Abstand des Ions (in pm) bei verschiedenen Strukturen von Wasser.

In den Tabellen 5 und 7 sind die Strukturparameter von Wasser und Dimethylether angegeben. Die beiden Spalten 'n.o.' und 'opt.' beziehen sich auf den freien Liganden, die andern beziehen sich auf die Komplexe mit den angegebenen Ionen. In allen Fällen ist die optimierte Geometrie des Liganden deutlich von der experimentell ermittelten Struktur verschieden, ändert sich aber durch die Komplexierung nur noch sehr wenig. Die optimierten Parameter für den freien Liganden sind daher auch für die verschiedenen Komplexe brauchbar.

Die Tabellen 6, 8 und 9 enthalten die berechneten Wechselwirkungsenergien und die optimalen Abstände der Ionen (beim Ammoniumion des Stickstoffzentrums) zum Sauerstoffatom der Liganden. Die Geometrieoptimierungen haben durchwegs einen signifikanten Einfluss auf die berechneten Wechselwirkungsenergien (5-10 kJ/mol). Wenn die Geometrie des freien Liganden

	n.o.	opt.	-Li <sup>+</sup>	-Na <sup>+</sup>	-K <sup>+</sup>	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> n.o.	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> opt.	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> a) K.o.
r(H <sub>s</sub> C)	109.1	119.6	119.9	119.8	119.7	119.8	119.7	119.8
r(H <sub>a</sub> C)	110.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0	120.0
r(CO)	141.0	149.1	149.8	149.7	149.6	149.6	149.6	149.7
φ(H <sub>s</sub> CO)	107.2	108.7	110.6	110.4	110.1	109.9	109.9	109.9
φ(H <sub>a</sub> CO)	110.8	111.9	111.2	111.5	111.6	111.4	111.4	111.3
φ(COC)	111.7	109.4	109.6	109.2	109.0	110.0	109.9	110.2

**Tab.7** Strukturparameter von freiem Dimethylether und von Dimethylether in Komplexen. Der Bindungsabstand ist in pm, der Bindungswinkel in Grad angegeben.

a)  $r(N-H_1) = 106.1$  pm,  $r(N-H_{2-4}) = 101.0$  pm (siehe auch Text).

optimiert ist, ist der Einfluss einer weiteren Optimierung im Komplex klein (<1.1 kJ/mol).

Eine Ausnahme bildet das Ammoniumion. Da hier die ideale Tetraederstruktur des freien Ions durch die Komplexierung deutlich verzerrt wird (vgl. die verschiedenen Bindungslängen in den Tabellen 5 und 7), bewirkt eine Optimierung eine Stabilisierung des Komplexes um 4-5 kJ/mol. Beim Wasser-Ammonium-Komplex kompensieren sich die Fehler der fixierten Strukturen von Ligand und Ion. Die entsprechenden Energien sind deshalb zufällig gleich.

Als wichtigstes Resultat der Optimierung kann festgehalten werden, dass die Näherung mit fixiertem Ligandgerüst eine gute Approximation ist, wenn die optimierte Struktur gewählt wird. Diese aber ist basissatzabhängig und kann daher normalerweise nicht der Literatur entnommen werden.

	-Li <sup>+</sup>	-Na <sup>+</sup>	-K <sup>+</sup>	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> n.o.	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> opt.	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> K.o.
<b>nicht opt.</b>						
r (O-I)	177.8	214.8	260.4	265.0	265.0	
E <sub>WW</sub>	-132.4	-91.3	-61.4	-80.6	-79.6	
<b>Ligand opt.</b>						
r (O-I)	177.1	213.5	258.9	264.4	264.1	
E <sub>WW</sub>	-142.8	-99.8	-67.9	-87.1	-86.0	
<b>Komplex opt.</b>						
r (O-I)	176.9	213.4	258.5	263.6	263.5	261.4
E <sub>WW</sub>	-143.9	-100.5	-68.4	-87.7	-86.6	-90.5

Tab.8 Wechselwirkungsenergie (in kJ/mol) und Abstand des Ions (in pm) bei verschiedenen Strukturen von Dimethylether.

Hauptursache unserer Schwierigkeiten ist der zu kleine Basissatz, der zu einer falschen Struktur und ausser für Wasser zu unrealistischen Wechselwirkungsenergien führt. Abhilfe könnten nur Berechnungen mit genügend grossen Basissätzen, vorteilhafterweise mit Polarisationsfunktionen, schaffen. Das ist aber momentan am hiesigen Rechenzentrum nicht zu bewältigen.

Das in den folgenden Kapiteln besprochene Paarpotentialmodell beruht notgedrungen auf diesen zweifelhaften Werten. Die Ergebnisse dieses Modells können daher nicht besser sein als die ab initio Rechnungen. Es kann nur die Frage beantwortet werden, wie gut das Paarpotentialmodell die zugrundeliegenden Werte reproduzieren kann. Damit kann entschieden werden, ob es sich lohnen würde, für dieses Modell bessere ab initio Rechnungen durchzuführen.

	-Li <sup>+</sup>	-Na <sup>+</sup>	-K <sup>+</sup>	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> n.o.	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> opt.	-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> K.o.
<b>nicht opt.</b>						
r (O-I)	175.2	211.7	257.2	268.3	267.6	
E <sub>WW</sub>	-150.9	-106.9	-73.7	-85.5	-85.1	
<b>Ligand opt.</b>						
r (O-I)	178.4	210.9	256.5	267.2	266.7	
E <sub>WW</sub>	-157.7	-112.8	-78.6	-90.4	-89.8	
<b>Komplex opt.</b>						
r (O-I)	174.8	210.7	---	---	---	---
E <sub>WW</sub>	-158.1	-113.1	---	---	---	---

Tab.9 Wechselwirkungsenergie (in kJ/mol) und Abstand des Ions (in pm) bei verschiedenen Strukturen von Aceton (die Optimierung für Kalium und Ammonium ist aus Kostengründen nicht durchgeführt worden).

## 4. Paarpotentiale für $K^+$ und $NH_4^+$

### 4.1 Einleitung

Die im Kapitel 3 beschriebenen Resultate legen nahe, Verbindungen mit Ether- und Aminofunktionen als Kandidaten für einen ammoniumselektiven Ionophoren zu wählen. Die bis heute gefundenen Carrier, die eine Selektivität für  $NH_4^+$  gegenüber  $K^+$  zeigen, enthalten Ether- und Esterfunktionen. Eine NMR-Studie des Nonactin-Ammonium-Komplexes wies jedoch darauf hin, dass nur die Ethersauerstoffe mit dem Ammoniumion koordinieren [101]. Das konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden [102].

Es wurden deshalb Modellliganden gewählt, die sowohl Ether- und Amino-, als auch Esterfunktionen enthalten. Für eine möglichst vielseitige Verwendung des Modells wurde auch ein Amid berücksichtigt. Zusätzlich zu einem einfachen Ether wurde Dimethoxyethan gewählt, um für Kronenether geeignete Parameter zu erhalten.

Mit den gewählten Molekülen sollte man Parameter erhalten, mit denen die Wechselwirkungsenergien der interessantesten Verbindungen für einen ammoniumselektiven Ionophoren gerechnet werden können.

### 4.2 Ab initio Berechnungen

Die gewählten Moleküle sind in Tab.10 zusammengestellt. Die Strukturparameter stammen alle aus experimentellen Daten von einfacheren Verbindungen, die ebenfalls in Tab.10 angegeben sind. Die so erhaltenen Geometrien dürften für die geplante Anwendung genügen, da nicht mehr die Genauigkeit einer ab initio Rechnung im Vordergrund des Interesses steht.

Es wurden gegen 1000 ab initio Rechnungen durchgeführt, wovon

Molekül	Nr.	Referenz	Herkunft der Strukturparameter
Ethylpropionat	<u>1</u>	[71]	aus Essigsäure, Methyl- acetat und <u>3</u>
N,N-Dimethylacetamid	<u>2</u>	[73]	aus Methylacetamid
Methylpropylether	<u>3</u>	[103]	aus Methylethylether
1,2-Dimethoxyethan	<u>4</u>	[103]	aus Methylethylether
2-Methoxy-N,N-Di- methylethylamin	<u>5</u>	[69,103]	aus Trimethylamin und Methylethylether

Tab.10 Gewählte Moleküle und Strukturparameter

jede mehrere tausend SRU\* kostete (vgl. Tab.11). Für jeden Liganden wurde eine bestimmte Konformation gewählt und die Wechselwirkungsenergie wurde für verschiedene Positionen des Ions um diese fixierte Struktur gerechnet. Diese Energie enthält somit keine Konformationsenergiebeiträge; diese müssen zusätzlich berücksichtigt werden (vgl. Kap.2, Gl.10 und 14). Die Berechnung einer Wechselwirkungsenergie für eine Position des Ions wird im folgenden auch kurz als die Berechnung eines Punktes bezeichnet. Für alle diese Berechnungen wurde das Programm IBMOL [79] verwendet.

Bei den Verbindungen 4 und 5 wurden zwei Konformationen gewählt. Die antiperiplanare Konformation (4a,5a) ist die Konformation mit der tiefsten Totalenergie, die synperiplanare Konformation (4s,5s) ist die Konformation, die die tiefste Wechselwirkungsenergie mit einem Kation liefert (vgl. Abb.6).

\* Das Rechenzentrum berechnet die Rechenleistung in SRU (System Resource Units). Diese Grösse setzt sich aus Rechenzeit und Speicherbedarf zusammen. Zum jetzigen Zeitpunkt wird für interne Benützer für 1 SRU 0.10 Fr. berechnet.

Ligand	Anzahl Komplexe		Kosten für einen Komplex	
	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
<u>1</u>	94	51	2800	4200
<u>2</u>	113	71	2800	3200
<u>3</u>	76	91	1600	3000
<u>4a</u>	50	71	2100	3400
<u>4s</u>	52	60	2200	4000
<u>5a</u>	34	50	4000	6000
<u>5s</u>	76	100	4100	7000

**Tab.11** Anzahl der berechneten Komplexe für jede Konformation und ungefähre Kosten für eine Rechnung (in SRU).

Die Punkte wurden zuerst so gewählt, dass sie möglichst gleichmässig um den Liganden verteilt waren. In einem zweiten Schritt wurden um den Ort des Energieminimums zusätzliche Punkte gerechnet. Die Parameter sollten so besonders die Verhältnisse um das Energieminimum herum gut beschreiben.

Beim Ammoniumion sind an jedem Punkt im Raum mehrere Orientierungen möglich. Diese Orientierungen wurden durch den im Betriebssystem des Rechenzentrums eingebauten Zufallszahlen-generator festgelegt.

#### 4.3 Bestimmung der Parameter

##### 4.3.1 Klasseneinteilung

Nach Gl.13, Kap.2 wird jedem Atom(Molekül)-Atom(Ion)-Paar ein Satz von 3 Parametern ( $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  und  $D_{ij}$ ) zugeordnet. Chemisch ähnliche Atome bilden eine Klasse und werden durch die glei-

chen Parameter beschrieben. Mathematisch ausgedrückt heisst das:  $X_{ij} = X_{kj}$ , falls Atome i und k zur gleichen Klasse gehören ( $X = A/B/D$ ).

In einem ersten Versuch wurde die Einteilung nach den gleichen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nachbarn vorgenommen. Das ergab 30 wohldefinierte Klassen für die Liganden und führte zu einer relativ kleinen mittleren Abweichung der Paarpotentialenergien von den ab initio Werten. Es trat aber häufig der Fall auf, dass sich bei der Uebertragung der Parameter auf andere Moleküle grosse Fehler ergaben, wenn nur ein Teil der Parameter benötigt wurde. Im Molekül, mit dem die Parameter ermittelt worden waren, wurden diese Fehler offensichtlich durch andere Parameter kompensiert.

Um diese Kompensation zu erschweren, wurde die Anzahl Klassen auf 11 reduziert. Damit werden die Parameter auch automatisch universeller einsetzbar. Dieser Entscheid fiel um so leichter, weil einige Punkte auch mit 30 Klassen nicht mit der gehofften Genauigkeit von 5 kJ/mol reproduziert wurden. Es wurde sogar ein Versuch mit 5 Klassen unternommen, bei dem jedes Element ausser dem Kohlenstoff eine Klasse bildete. Für Kohlenstoff wurde eine allgemeine und eine Carbonyl-Klasse gewählt.

Der mittlere Fehler bei der Reproduktion der ab initio Werte ist aber mit 5 Klassen mehr als dreimal so gross wie mit 30 Klassen, während beim Uebergang auf 11 Klassen nur etwa 50% grössere Fehler auftraten. Aus diesem Grund wurde die Einteilung der Atome in 11 Klassen als optimal angesehen. Die Resultate dieser Arbeit sind mit dieser Einteilung zustande gekommen.

Für die Einteilung in Klassen standen folgende Kriterien zur Verfügung:

1. Ordnungszahl des Ligandatoms
2. Nachbaratome des betrachteten Ligandatoms

3. Nettoladung im freien Liganden (NCH)

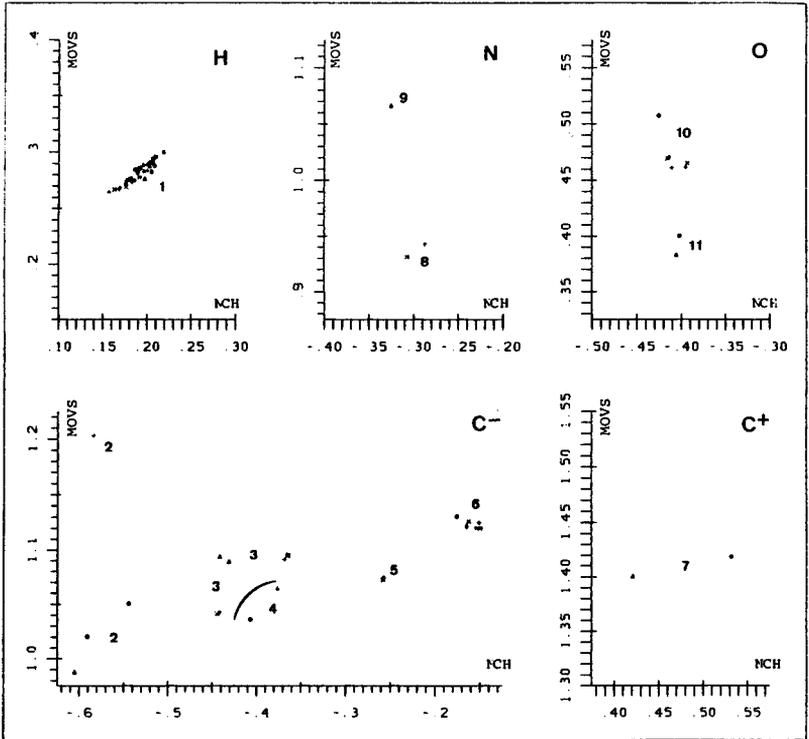
4. Molekularer orbitaler Valenzzustand (MOVS)

Während die Kriterien 1 und 2 klar sind, bedürfen die anderen einer Erklärung. Die Nettoladung ist die Differenz zwischen der Elektronenladung eines Atoms im Molekül und im freien Zustand. Sie wird meistens aus der Mulliken-Populationsmatrix berechnet [104]. Diese Grösse lässt sich leicht berechnen; sie ist aber basissatzabhängig. Je nach Basissatz könnte also eine andere Einteilung zustandekommen. Zur Berechnung wurde das Programm MONSTERGAUSS 81 [99] gebraucht, da diese Möglichkeit im IBMOL-Programm nicht vorhanden ist.

Der MOVS (molecular orbital valence state) wurde von Clementi zur Analyse von Bindungsenergien eingeführt [105]. Es werden so die Elektronenverteilung eines Atoms im Molekül und damit die Einzentren-Bindungsenergien beschrieben. Der MOVS wird nur von Clementi verwendet und ist daher in gängigeren Programmen nicht eingebaut. Die MOVS der Atome der hier verwendeten Moleküle in ihren verschiedenen Konformationen wurden von M. Welti bei einem Aufenthalt bei E. Clementi freundlicherweise für diese Arbeit berechnet.

Mit den Nettoladungen und den MOVS steht ein rechnerisches Kriterium für die Klasseneinteilung zur Verfügung. Atome mit ähnlichen MOVS und Nettoladungen bilden eine Klasse. In einer grafischen Darstellung MOVS vs. NCH liegen die Atome einer Klasse nahe beieinander. Abb.5 zeigt eine solche Darstellung für alle Atome der 5 Moleküle in den 7 Konformationen. Zusätzlich ist die vorgenommene Einteilung in Klassen eingezeichnet.

Die Einteilung nach dieser Darstellung ist in vielen Fällen eindeutig (Klassen 1, 5, 6, 8, 9 und 11). In Zweifelsfällen wurden Atome in eine Klasse zusammengefasst, wenn sie eine chemische Verwandtschaft zeigten (Klassen 7 und 10). Die Klassen 3 und 4 wurden dagegen aufgrund ihrer chemischen Ver-



**Abb.5** MOVS vs. NCH für jedes untersuchte Element. Die Atome verschiedener Moleküle sind durch verschiedene grafische Symbole dargestellt ( $\odot, \Delta, +, \times, \diamond, \uparrow, \nabla, \hat{=}$  1, ... 5s).

schiedenheit unterschieden. Die Klasse 2 schlussendlich enthält alle Kohlenstoffatome von Methylgruppen mit einem Kohlenstoffnachbarn in  $\alpha$ -Stellung, obwohl der MOVS der Atome dieser Klasse grosse Unterschiede zeigt. Hier wurde dem Prinzip, möglichst wenig Klassen zu haben, der Vorrang gegeben.

Bei der so vorgenommenen Einteilung hat jedes Atom einer Klasse die gleichen Nachbarn in  $\alpha$ -Stellung, wenn man die ein-

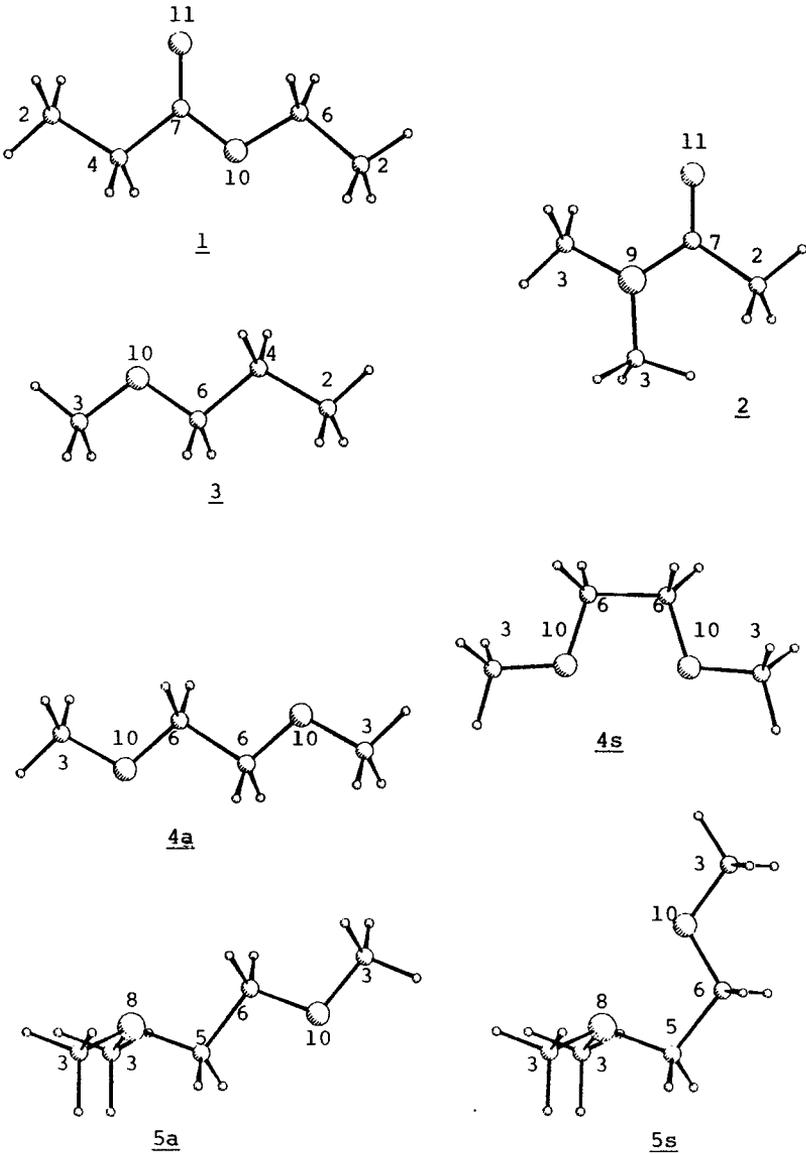


Abb.6 Konstitution bzw. Konformation der Moleküle  
und Klasseneinteilung

fach gebundenen N- und O-Nachbarn als gleich ansieht. Das war aber nicht das entscheidene Kriterium, sondern das hat sich bei Berücksichtigung aller Faktoren so ergeben. Es ist jedenfalls ein gutes Kriterium bei der Uebertragung der Parameter auf grössere Moleküle, wo ja keine MOVS und Nettoladungen zur Verfügung stehen.

In Abb.6 ist für jedes Atom die Klasseneinteilung angegeben. Eine Beschreibung der Klassen ist in Tab.12 zu finden.

#### 4.3.2 Fitting

Für die Anpassung der Parameter von Gl.13 an die ab initio Werte (im folgenden auch Fitting genannt) wurde das Programm STEPIT, welches auf einem Simplex-Algorithmus beruht [106], verwendet. In einem iterativen Prozess werden die Parameter variiert, bis das Quadrat der Abweichungen minimal wird.

Für einatomige Ionen existierte ein fertiges Programm, welches neben der Minimierungsroutine STEPIT noch Input- und Energieberechnungsroutinen enthält. Für mehratomige Ionen mussten die Unterprogramme für den Input und die Energieberechnung umgeschrieben werden. Dabei wurde die bei Programmierern altbekannte Tatsache bestätigt, dass mit gut dokumentierten Programmen alles viel einfacher wäre.

Für das Fitting wurden nicht alle berechneten Wechselwirkungsenergien berücksichtigt. Es wurde eine obere Schranke für die Wechselwirkungsenergie festgelegt. In den Gebieten starker Abstossung verläuft die Energiefunktion sehr steil, d.h. eine kleine Ortsänderung bewirkt eine grosse Energieänderung. Der Minimierungsalgorithmus sucht aber einen möglichst kleinen mittleren Fehler, mit dem Ergebnis, dass bei Berücksichtigung stark abstossender Punkte die Anpassung im anziehenden und entfernteren Bereich deutlich schlechter wird. Diese Bereiche sind aber von primärem Interesse, während in stark ab-

stossenden Bereichen eine mehr qualitative Grösse für die Energie genügen würde.

Es wurde mit drei oberen Schranken von 20, 50 und 120 kJ/mol experimentiert. Bei 20 kJ/mol als oberer Grenze wurde bei verschiedenen Molekülen in Bereichen nahe einzelner Atome die Paarpotentialenergie wieder negativ. In diesen Bereichen konnte die Wechselwirkungsenergie bis zu -100000 kJ/mol betragen.

Es ist natürlich möglich, Bereiche gar nicht zu berücksichtigen, die sicher stark abstossend sind, indem man verlangt, dass das Ion zu jedem Atom einen Mindestabstand einhält. Es ist aber zu befürchten, dass sich die Abweichung vom Sollverhalten bei der Uebertragung auf andere Moleküle äussert, wenn sich anziehende und abstossende Gruppen nahekomen. Das ist umso wahrscheinlicher, je tiefer die obere Schranke gewählt wird.

Bei einer oberen Schranke von 120 kJ/mol trat diese Schwierigkeit nicht mehr auf, aber der mittlere Fehler war deutlich grösser.

Bei 50 kJ/mol als oberer Schranke treten ebenfalls keine Minimas an Stellen auf, wo sie sicher nicht sein sollten, während sich der mittlere Fehler im tragbaren Rahmen hielt. Eine obere Schranke für die Wechselwirkungsenergie von 50 kJ/mol wurde deshalb als optimal angesehen. Von den gerechneten Komplexen mit  $K^+$  und  $NH_4^+$  haben 400 (von gerechneten 495) respektive 402 (von 494) eine tiefere Energie als 50 kJ/mol.

Der Einfluss der oberen Schranke auf die Abweichungen sind am Beispiel der  $NH_4^+$ -Komplexe für 20 und 120 kJ/mol in Abb.7 dargestellt.

Es ist unwahrscheinlich, dass STEPIT das globale Minimum von jedem Startpunkt aus findet. Das Fitting wurde deshalb mit

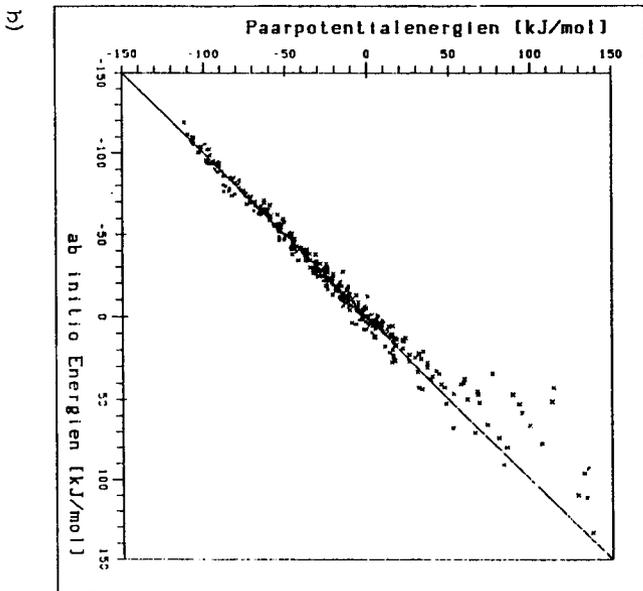
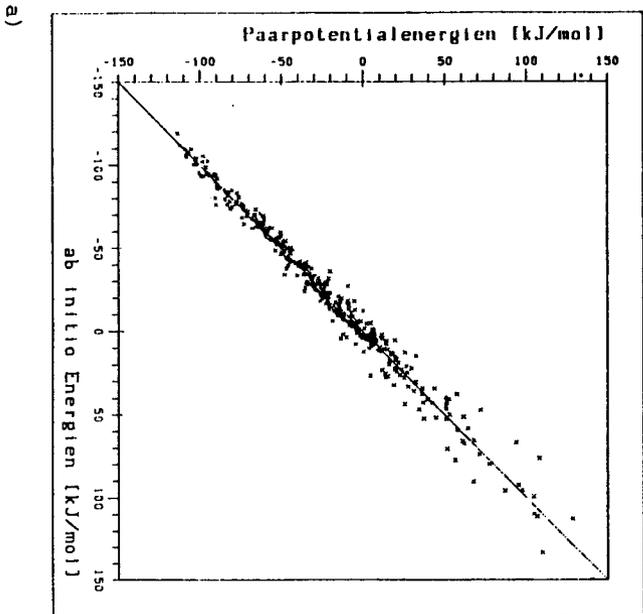


Abb. 7 Unterschiede zwischen Paarpotentialenergien und ab initio Energien  
a) bei einer oberen Schranke von 120 kJ/mol für  $\text{NH}_4^+$   
b) bei einer oberen Schranke von 20 kJ/mol für  $\text{NH}_4$

verschiedenen Startwerten der Parameter durchgeführt. Ueber- raschenderweise waren die gefundenen Parameter doch meistens ähnlich. Und selbst wenn die Unterschiede 50% betragen, hatte das nur einen kleinen Einfluss auf die gefundenen Energiewerte. Die Isoenergiediagramme (vgl. Abschnitt 4.4) liessen sich kaum unterscheiden.

In früheren Anwendungen existierten für die Parameter keine Einschränkungen. Es konnte also geschehen, dass der B-Parameter, der eingeführt worden war, um die Abstossung bei kleinen Abständen zu beschreiben ( $r^{-12}$ -Term), negativ wurde. Um einen repulsiven Beitrag dieses Terms zu garantieren, wurde für alle B-Parameter eine untere Grenze von  $1000 \text{ kJ} \cdot \text{Å}^{12}/\text{mol}$  festgesetzt. Für eine ausführlichere Diskussion des Einflusses verschiedener Terme und anderer Paarpotentialfunktionen vgl. [27].

Die berechneten Parameter für die 11 Klassen mit den besprochenen Einschränkungen finden sich in den Tabellen 11 und 12. Der C-Parameter in Gl.13 beträt nach Coulombgesetz  $1389.4 \text{ kJ/mol} \cdot \text{Å}^2/\text{e}^2$  ( $=1/4 \pi \epsilon_0 \cdot Vm/As$ ). Die Abweichungen der Paarpotentialenergien von den ab initio Werten für alle berechneten Komplexe sind in Abb.8 dargestellt. Die Kosten für dieses Fitting betragen für Kalium 10000 SRU und für Ammonium 120000 SRU.

Die Uebereinstimmung der mit diesen Parametern gefundenen Werte mit den ab initio Energien ist im allgemeinen befriedigend. Der mittlere Fehler beträgt  $3.5 \text{ kJ/mol}$  für die Kaliumkomplexe und  $4.7 \text{ kJ/mol}$  für die Ammoniumkomplexe.

Einzelne Punkte weichen um mehr als  $10 \text{ kJ/mol}$  ab. Viele davon liegen in Bereichen, wo die Wechselwirkungsenergie ca.  $0 \text{ kJ/mol}$  beträgt. Vermutlich kompensieren sich dort anziehende und abstossende Einflüsse, während sich aber die betreffenden Fehler addieren.

Atom	Klasse	Nachbarn	A	B	D
H	1	C	-6246	1000	-677
C	2	H H H C	31801	5289258	2068
C	3	H H H N/O	20034	2700169	2127
C	4	H H C C	23144	5587061	1393
C	5	H H C N	-154	1000	1417
C	6	H H C O	14281	2858444	1414
C	7	C =O N/O	-16037	1000	274
N	8	(Amin)	29099	5753365	-237
N	9	(Amid)	32223	47806806	-210
O	10	C C	4115	1176426	-145
O	11	=C	1371	964075	-267

**Tab.12** Berechnete Parameter für die Paarpotentiale des Kaliumions.

Es lässt sich verschiedenes versuchen, um das Fitten zu verbessern. So kann man einzelne Parameter festhalten und andere mit ausgesuchten Punkten optimieren. Man kann z.B. nur die D-Parameter optimieren und nur Punkte mit einem Abstand von mehr als 50 pm vom nächsten Atom berücksichtigen. Die Optimierung einzelner Parameter für bestimmte Klassen scheint wegen der fehlenden Anschaulichkeit nicht sinnvoll zu sein. Ein so vieldimensionales Minimierungsproblem kann kaum mehr überblickt werden. Das wäre aber nötig, um den Einfluss einzelner Parameter abzuschätzen. Es wurde deshalb davon Abstand genommen, einzelne Parameter zu optimieren.

Bei sehr einfachen Systemen wie  $\text{NH}_4^+ - \text{H}_2\text{O}$  ermöglichte eine systematische Untersuchung [27] Einblicke in verschiedene, relevante Zusammenhänge. Es wurde dabei unter anderem festgestellt, dass es gar nicht möglich ist, für alle Orientierungen des Ammoniumions gute Paarpotentialenergien zu erhalten,

Atom	Klasse	Nachbarn	Ion	A	B	D
H	1	C	N	-4677	1107	-314
			H	115	1000	2
C	2	H H H C	N	32010	4976438	629
			H	-2494	16593	86
C	3	H H H N/O	N	17098	2431309	671
			H	-1860	1000	41
C	4	H H C C	N	-1669	31907	384
			H	1600	249639	39
C	5	H H C N	N	-22833	1000	441
			H	5259	810791	26
C	6	H H C O	N	866	575794	432
			H	-953	39370	-22
C	7	C =O N/O	N	-23642	1000	-176
			H	-623	1000	-23
N	8	(Amin)	N	11105	3186390	156
			H	602	8896	10
N	9	(Amid)	N	48633	86323619	-52
			H	2447	7956	96
O	10	C C	N	7025	1274020	381
			H	-35	1000	-16
O	11	=C	N	2235	1015731	320
			H	-50	1000	-79

**Tab.13** Berechnete Parameter für die Paarpotentiale des Ammoniumions. In der Spalte 'Ion' ist angegeben, ob es sich um Parameter für den Stickstoff oder den Wasserstoff von  $\text{NH}_4^+$  handelt.

ohne die Paarpotentialfunktion auf verschiedenen Arten zu erweitern.

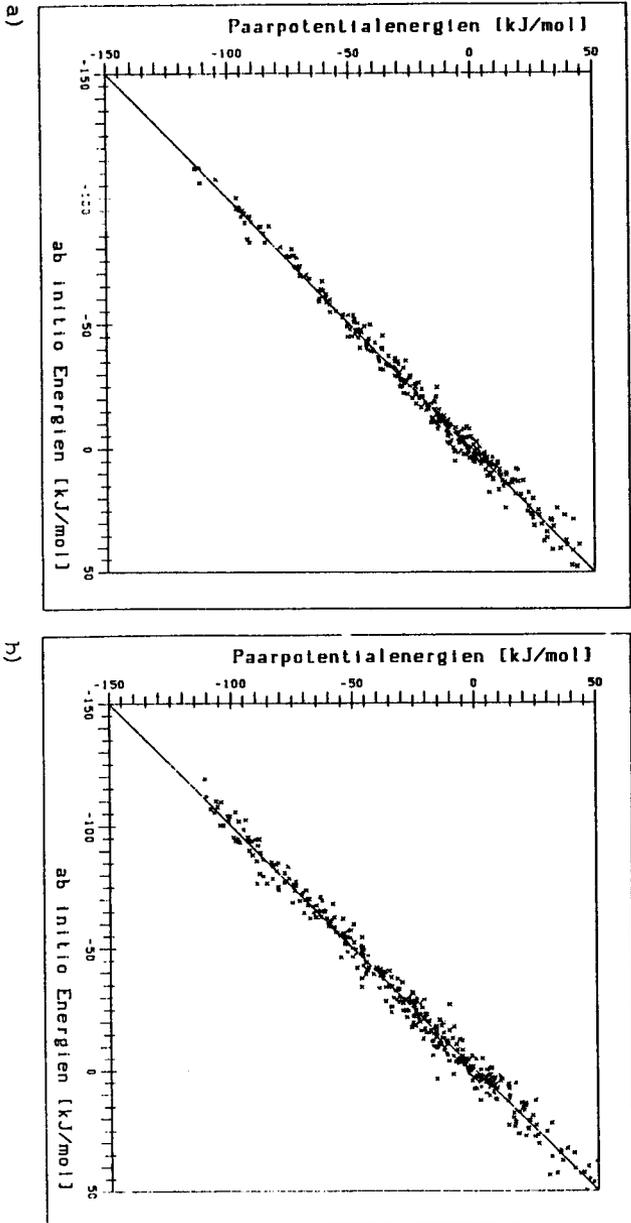


Abb. 8 Unterschiede zwischen Paarpotentialenergien und ab initio Energien

a) für  $K^+$ , bei einer oberen Schranke von 50 kJ/mol

b) für  $NH_4^+$ , bei einer oberen Schranke von 50 kJ/mol

#### 4.4 Energiediagramme mit den berechneten Parametern

Zur Veranschaulichung des Energieverlaufs sind Isoenergiediagramme ein gutes Hilfsmittel. Mit dem Programm MAP [107] können solche Diagramme für beliebig gewählte Ebenen gezeichnet werden.

Dazu wird mit dem Paarpotentialmodell ein gleichmässiges Raster von Punkten in der gewählten Ebene berechnet. Ein Unterprogramm von MAP berechnet und zeichnet daraus die Isoenergielinien. Typischerweise wird etwa eine Hundertereinteilung in jeder Richtung gewählt, was die Berechnung von 10000 Wechselwirkungsenergien bedeutet. Trotzdem kostet ein Energiediagramm für einatomige Ionen nur einen Bruchteil einer einzigen ab initio Rechnung.

Für das Ammoniumion wie für alle mehratomigen Ionen wird die Berechnung allerdings wesentlich aufwendiger. Es muss einmal über jedes Atom des Ions summiert werden, was die Rechenzeit für  $\text{NH}_4^+$  verfünffacht. Zudem - und das wiegt schwerer - kann ein nicht kugelsymmetrisches Ion verschiedene Orientierungen zum Liganden einnehmen. Für das Energiediagramm muss deshalb an jedem Punkt die Orientierung mit maximaler Wechselwirkungsenergie gesucht werden.

Dafür wurde das Unterprogramm ROTATE geschrieben und dem MAP-Programm angefügt. In diesem Programmteil wird ein eindimensionaler Suchalgorithmus verwendet, d.h. das Minimum wird für eine Variable und von dort aus für die nächste u.s.w. gesucht, bis das Minimum für alle Variablen gleich bleibt. Das birgt zwar die Gefahr in sich, dass ein lokales Minimum gefunden wird, hat aber gegenüber einer vieldimensionalen Suche den Vorteil, dass wesentlich weniger Berechnungen gebraucht werden.

Beim Ammonium ist die Gefahr, wegen eines lokalen Minimums einen falschen Energiewert zu erhalten, klein. Durch die Te-

traedersymmetrie sind viele Orientierungen gleichwertig, so dass es keine Rolle spielt, welche man erhält. Nahe beim Heteroatom sind zudem diejenigen vier Orientierungen, bei denen eine Wasserstoffbrücke optimal ausgebildet wird, energetisch so vorteilhaft, dass kaum die Gefahr besteht, diese nicht zu erhalten. In grösser Entfernung dagegen beeinflusst die Orientierung die Wechselwirkungsenergie kaum. Bei einem Vergleich mit einem Programm von Clementi, das eine dreidimensionale Suche durchführt, liessen sich nur minimale Unterschiede der Energien einzelner Punkte feststellen. Die Rechenzeit war jedoch mit unserem Verfahren um mehr als einen Faktor 10 kürzer.

Die in ROTATE verwendete Minimumssuche benötigt etwa 20 Energieberechnungen. Zusammen mit dem Faktor 5 für die Anzahl Atome im Ion kommt so eine Energieflächenberechnung für das Ammoniumion etwa hundertmal so teuer zu stehen wie für einatomige Ionen. Sie liegt damit etwas über den Kosten für eine ab initio Berechnung für Moleküle dieser Grössenordnung. Bei grösseren Molekülen hingegen wird das Verhältnis wieder wesentlich besser, da der Aufwand mit dem Paarpotentialmodell nur linear mit der Anzahl Atome im Liganden zunimmt.

Zu beachten ist, dass eine numerische Lösung eine beschränkte Genauigkeit hat. In ROTATE wurde die kleinste Schrittweite auf  $5^{\circ}$  festgesetzt, was einen vertretbaren Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenzeit darstellt. Es kann jedoch der Fall auftreten, dass der dabei entstehende Fehler grösser ist als der Energieunterschied zwischen zwei benachbarten Punkten. Die Lage der Minima ist deshalb nicht mit der gleichen Zuverlässigkeit bekannt wie bei einatomigen Ionen. Die gleiche Ursache dürfte auch verantwortlich dafür sein, dass in den Isoenergiediagrammen für das Ammoniumion manchmal kleine Ecken oder andere Unregelmässigkeiten auftreten.

Die Abbildungen 9 - 15 zeigen die Isoenergiediagramme der Verbindungen 1 bis 5 mit  $K^+$  und  $NH_4^+$  nebeneinander. Es wurde

diejenige Ebene gewählt, die die meisten Nichtwasserstoffatome enthält.

Auffallend ist die Aehnlichkeit der Diagramme von Kalium und Ammonium. Obwohl die Energieminima verschieden tief sind, ist der qualitative Verlauf der Kurven gleich. Das ist auch zu erwarten und spricht für das Paarpotentialmodell. Ein Unterschied dürfte sich erst bei mehrzähligen Liganden ergeben.

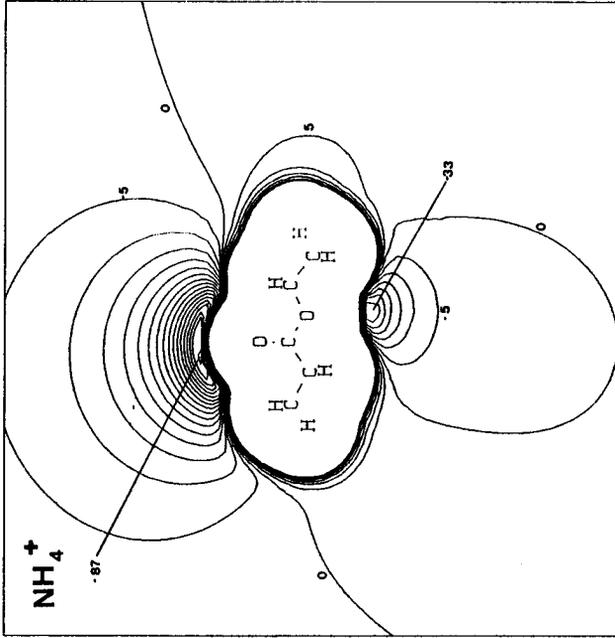
Das MAP-Programm liefert das Energieminimum nur in einer Ebene. Normalerweise kann jedoch mit geschickter Wahl dieser Ebenen das Minimum im Raum mit wenig Aufwand gefunden werden. Jedes so gefundene Minimum wurde mit einer ab initio Berechnung kontrolliert. Die Daten sind in Tab.14 zusammengefasst. Die Koordinaten der Minima sind im Anhang C bei den Koordinaten der Moleküle angegeben.

Molekül	Paarpot. $K^+$	ab initio $K^+$	Paarpot. $NH_4^+$	ab initio $NH_4^+$
<u>1</u>	-76.0	-77.0	-88.0	-90.9
<u>2</u>	-96.6	-95.6	-105.9	-111.9
<u>3</u>	-62.8	-62.4	-72.5	-80.6
<u>4a</u>	-49.1	-52.0	-60.2	-70.8
<u>4s</u>	-113.6	-111.4	-117.5	-117.9
<u>5a</u>	-55.7	-61.6	-69.0	-81.1
<u>5s</u>	-109.3	-102.4	-114.1	-113.7

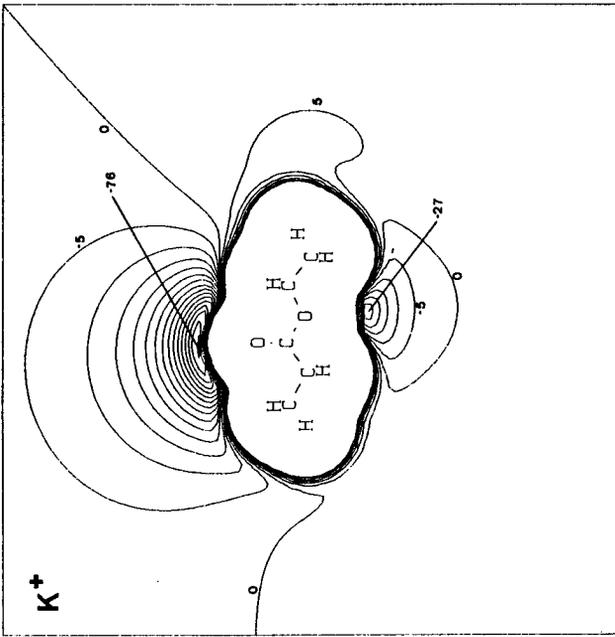
Tab.14 Vergleich von ab initio Energien und Paarpotentialenergien beim Energieminimum des Paarpotentialmodells (in kJ/mol).

Die Uebereinstimmung der Werte ist für das Kaliumion bis auf Verbindung 5 sehr gut und liegt innerhalb 3 kJ/mol. Bei 5 scheint ein Kompromiss zwischen den beiden Konformationen vorzuliegen. Das Paarpotentialmodell addiert die Beiträge der Ether- und Aminofunktion, was in 5s zu einer Ueberschätzung der Wechselwirkungsenergie führt. Eine Anpassung an die Wechselwirkungsenergie in dieser Konformation führt zu einer Unterschätzung bei Konformation 5a.

Schlechter sieht die Sache beim Ammoniumion aus. Obwohl nach der Grösse des mittleren Fehlerquadrates zu erwarten war, dass die Reproduktion nicht gleich gut wird, überrascht doch die Grösse der Abweichung: sie ist in den meisten Fällen doppelt so gross wie die mittlere Abweichung. Die Wechselwirkungsenergie wird fast überall unterschätzt. Die gute Uebereinstimmung bei den Verbindungen 4s und 5s dürfte auf eine Fehlerkompensation zurückzuführen sein. Ein Grund für die schlechtere Reproduktion beim Minimum könnte die starke Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie von der Orientierung des Ammoniumions sein. Da diese für die ab initio Berechnungen zufällig gewählt wurde, gibt es dort wenige Werte mit optimaler Orientierung. Abhilfe könnte eine sorgfältige Wahl der Ammoniumorientierungen schaffen. Das ist jedoch sehr aufwendig, da die optimalen Orientierungen erst durch das Paarpotentialmodell bekannt werden. Solange die ab initio Berechnungen von Ammoniumkomplexen nicht besser sind, lohnt sich der Aufwand nicht.



b)



a)

Abb.9 Isoenergiendiagramme der xy-Ebene von Ethylpropionat (Werte in kJ/mol).

a) für  $\text{K}^+$

b) für  $\text{NH}_4^+$

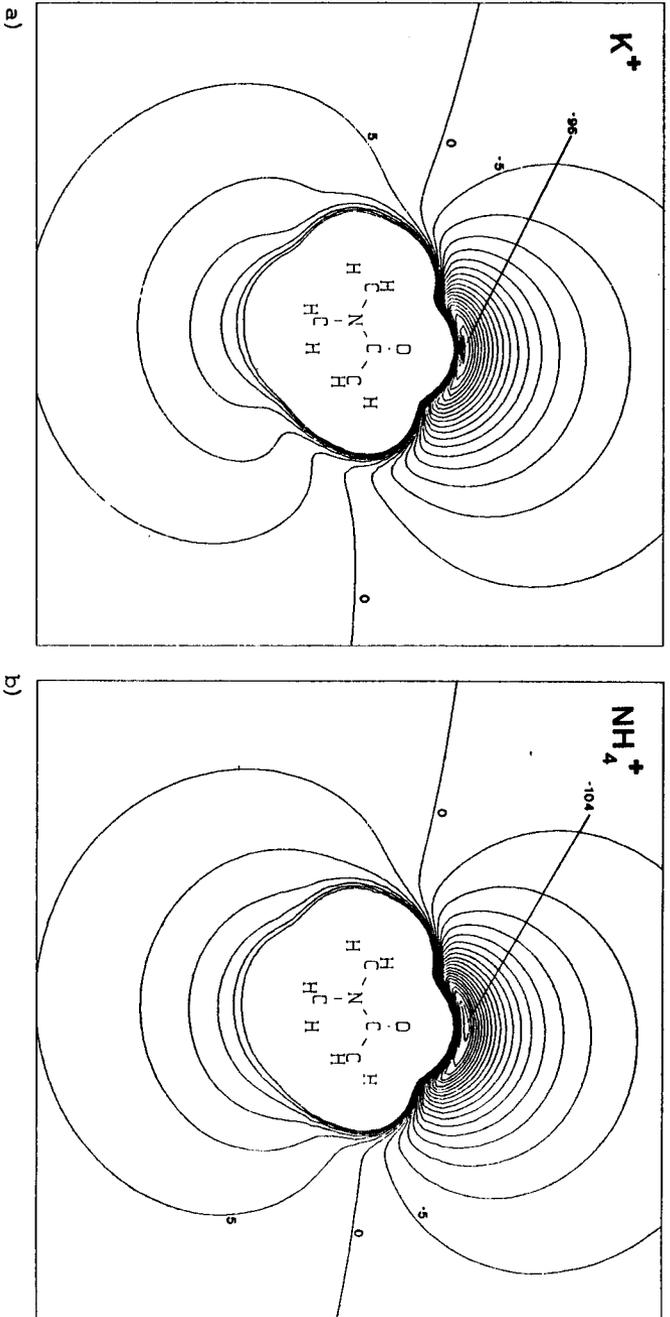


Abb. 10 Isoenergiediagramme der xy-Ebene von N,N-Dimethylacetamid (Werte in kJ/mol).  
a) für  $K^+$   
b) für  $NH_4^+$

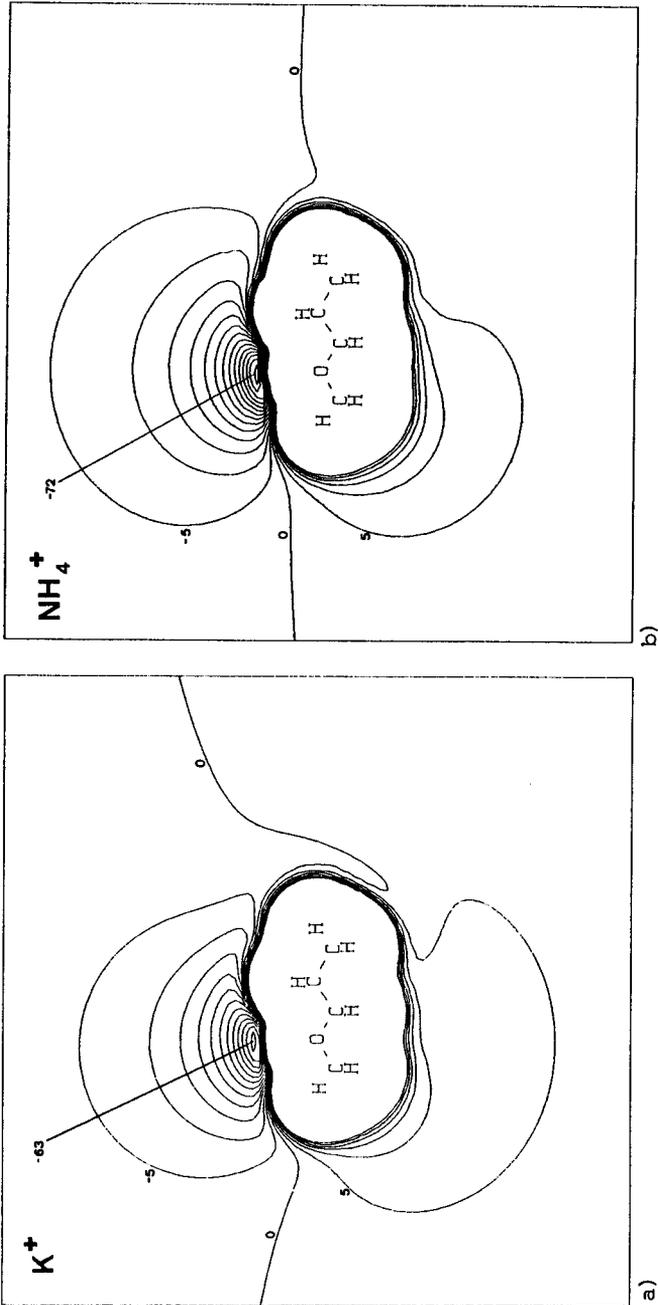


Abb.11 Isoenergiediagramme der xy-Ebene von Methylpropylether (Werte in kJ/mol).  
a) für K<sup>+</sup>  
b) für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

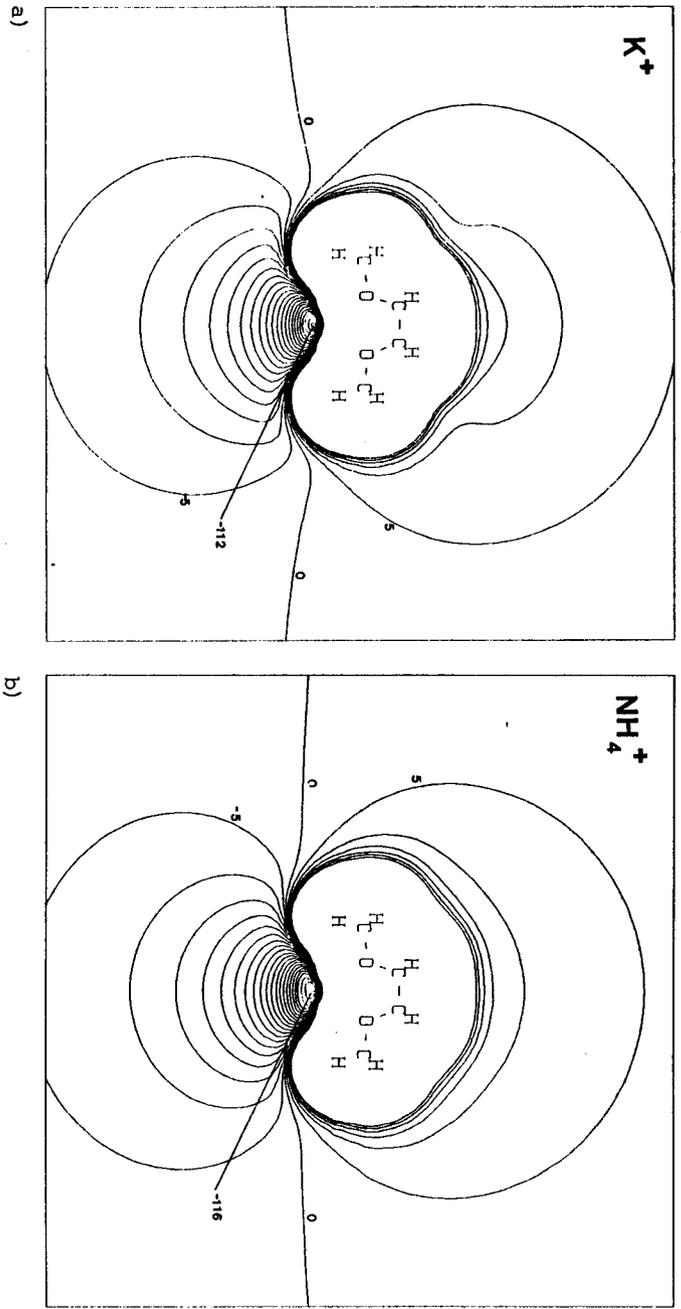


Abb. 12 Isoenergiediagramme der xy-Ebene von 1,2-Dimethoxyethan (synperiplanare Anordnung der Sauerstoffatome, Werte in kJ/mol).

- a) für K<sup>+</sup>
- b) für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

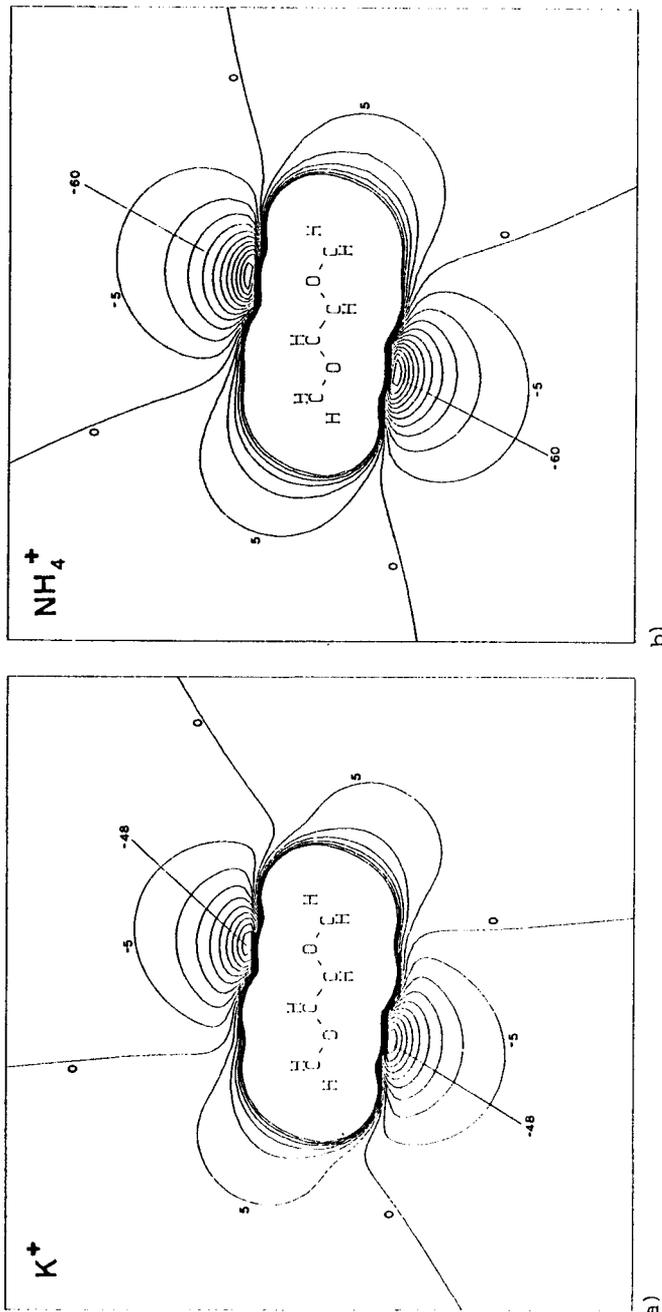


Abb.13 Isoenergiendiagramme der xy-Ebene von 1,2-Dimethoxyethan (antiperiplanare Anordnung der Sauerstoffatome, Werte in kJ/mol).

a) für K<sup>+</sup>

b) für NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

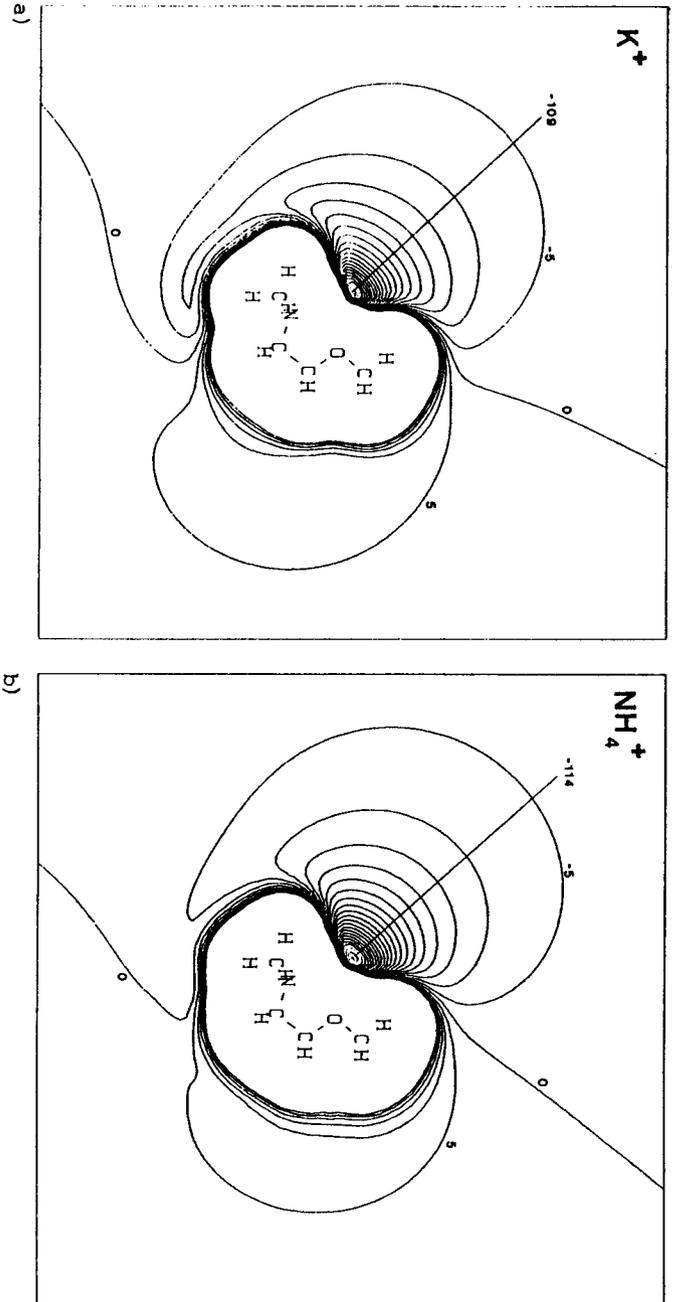
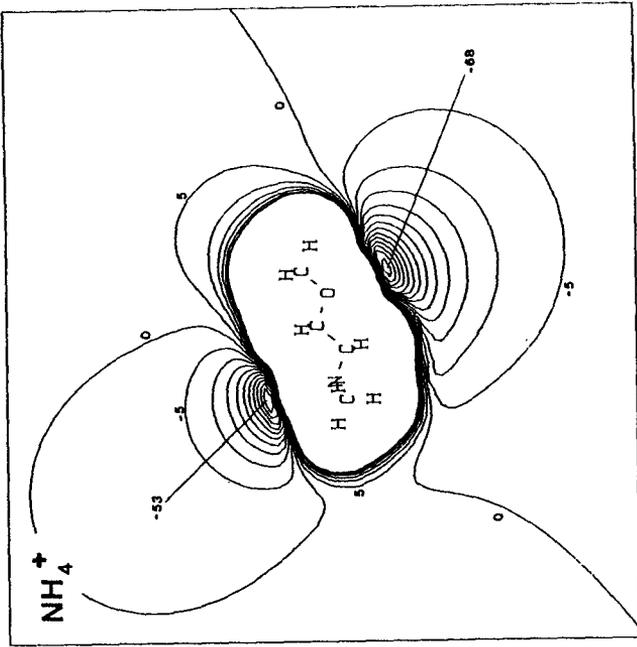


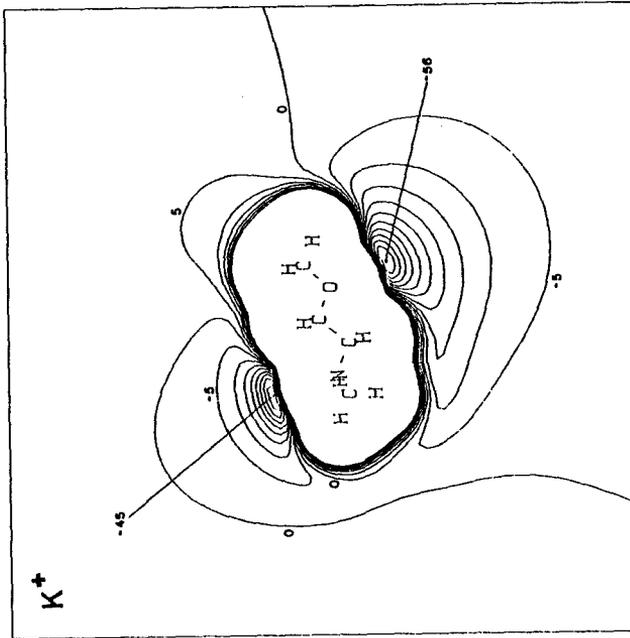
Abb.14 Isoenergiediagramme der xy-Ebene von 2-Methoxy-N,N-Dimethylamin (synperiplanare Anordnung von Sauerstoff- und Stickstoffatom, Werte in kJ/mol).

a) für  $K^+$

b) für  $NH_4^+$



b)



a)

Abb.15 Isoenergiendiagramme der xy-Ebene von 2-Methoxy-N,N-Dimethylamin (antiperiplanare Anordnung von Sauerstoff- und Stickstoffatom, Werte in kJ/mol).

a) für  $\text{K}^+$

b) für  $\text{NH}_4^+$



## 5. Uebertragbarkeit der Parameter

### 5.1 Einleitung

Der entscheidende Schritt bei der Anwendung des Paarpotentialmodells ist die Uebertragung der Parameter auf andere Moleküle als diejenigen, mit denen die Parameter bestimmt wurden. Es ist zugleich auch der unsicherste. Es ist von vorneherein nicht abzuschätzen, wie gross eventuelle Fehler sein können. Deshalb ist es wichtig, dass für die betrachteten Fälle Kontrollen möglich sind. Eine solche Kontrolle ist eine ab initio Berechnung mit dem gleichen Basissatz, mit dem die Punkte für den Anpassungsprozess (das Fitten) berechnet wurden.

Als einfache Beispiele bieten sich verschiedene Konformationen von Dimethoxyethan an. Für den Kalium-Komplex wurde ein Wert in der Gasphase gemessen [94], zudem ist es ab initio Berechnungen leicht zugänglich und der Einfluss verschiedener Atomladungen kann untersucht werden (siehe nächster Abschnitt).

Als einfacher Vertreter eines cyclischen Liganden wurde 18-Krone-6 gewählt. Vom Kalium-Komplex existiert eine ab initio Berechnung und zudem können die Auswirkungen einer ringförmigen Kavität studiert werden.

Als Test für einen ernsthaften Kandidaten für einen ammoniumselektiven Carrier wurde das Paarpotentialmodell auf Nonactin angewendet. Nonactin zeigt eine leichte Bevorzugung von  $\text{NH}_4^+$  gegenüber  $\text{K}^+$  [28]; zudem wurden von diesen Komplexen Röntgenstrukturdaten publiziert. Vergleichsdaten für die Energie gibt es allerdings nicht, hingegen kann der Ort des Energieminimums mit der Position des Ions aus der Röntgenstrukturanalyse verglichen werden.

## 5.2 Klassenladung

Wie eine Analyse der einzelnen Terme des Paarpotentialmodells im Rahmen dieser Arbeit zeigte, liefert der Coulombterm einen wesentlichen Beitrag beim Energieminimum. Die Wahl der Nettoladung der einzelnen Atome ist deshalb entscheidend für die Güte der Energieberechnung. Grössere Moleküle sind aber ab initio Berechnungen nicht mehr zugänglich und man kennt deshalb die Ladungsverteilung dieser Moleküle nicht.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung der Ladungen wäre die Aufspaltung des zu grossen Liganden in sich überlappende Fragmente [19]. Von diesen Fragmenten könnte man annehmen, dass die Ladung der mittleren Atome im Fragment auch für den ganzen Liganden ungefähr gültig sind. Das Verfahren wäre jedoch aufwendig und zudem ist die Unabhängigkeit der Ladung eines Atoms von mehreren Bindungen entfernten Atomen bei langen Ketten nicht so sicher. Dort können sich solche Atome räumlich sehr nahe kommen und damit Ladungsverschiebungen verursachen.

Eine Alternative besteht in der Verwendung der sogenannten Klassenladungen. Da bei der Einteilung in Klassen die Nettoladung ein Kriterium war, besitzen Atome einer Klasse auch eine ähnlich grosse Nettoladung. Die Ladung einer Klasse ist das arithmetische Mittel der Ladungen aller Atome dieser Klasse, wobei symmetrieäquivalente Atome nur einmal gezählt werden. Die Nettoladung und die sogenannte Totalladung sind für die 11 Klassen in Tab.15 zusammengestellt.

Es ist zu berücksichtigen, dass ein Molekül, für das die Klassenladungen verwendet werden, normalerweise nicht mehr elektrisch neutral ist. Je grösser das Molekül ist, desto grösser kann die Abweichung sein. Bei einem durch die Klassenladungen negativ gewordenen Liganden wird die Wechselwirkungsenergie mit dem Paarpotentialmodell überschätzt, während sie bei einem positiv geladenen Liganden unterschätzt wird.

Klasse	Netto	Total	Klasse	Netto	Total
1	+0.191037	0.808963	7	+0.476400	5.523600
2	-0.581075	6.581075	8	-0.297400	7.297400
3	-0.398100	6.398100	9	-0.325700	7.325700
4	-0.391500	6.391500	10	-0.408800	8.408800
5	-0.257850	6.257850	11	-0.403700	8.403700
6	-0.159717	6.159717			

Tab.15 Klassenladungen. Mit <Netto> ist die die Differenz zwischen Kern- und Elektronenladung und mit <Total> der Betrag der totalen Elektronenladung bezeichnet.

Es ist deshalb nötig, dass die Klassenladungen für jedes Molekül so modifiziert werden, dass dessen Gesamtladung Null beträgt. Am einfachsten geschieht dies dadurch, dass die überschüssige Ladung durch die Anzahl Atome geteilt wird und dass jede Klassenladung um diesen Betrag korrigiert wird.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, nur die Ladung der H-Atome zu korrigieren, da diese zahlenmässig überwiegen. Dieses Vorgehen erscheint willkürlich, es ist aber zu beachten, dass die Korrektur sämtlicher Klassenladungen genau so willkürlich ist.

Eine dritte Möglichkeit ist die individuelle Abschätzung der Korrektur für jede Klasse oder gar für jedes Atom unter Zuhilfenahme der Ladungen ähnlicher Verbindungen. Dieses Verfahren kommt der Methode der Einteilung in Fragmente, wie sie am Anfang dieses Abschnittes beschrieben werden, nahe. Es ist jedoch von der Intuition des Anwenders abhängig und deshalb für eine systematische Untersuchung von verschiedenen Molekülen weniger geeignet als die anderen Verfahren.

### 5.3 Dimethoxyethan

Der experimentelle Wert für die Wechselwirkungsenergie von Dimethoxyethan mit  $K^+$  beträgt  $-128.9$  kJ/mol [94]. Mit dem Paarpotentialmodell erhält man für die synperiplanare Konformation 4s einen Wert von  $-113.6$  kJ/mol. Der Energieunterschied zwischen den Konformationen 4a und 4s beträgt aber  $30.2$  kJ/mol, so dass der Unterschied zum experimentellen Wert noch grösser ist. Allerdings ist die exakt synperiplanare Konformation energetisch sehr ungünstig, da die Wasserstoffe der Methylengruppen ekliptisch zueinander stehen und sich die Sauerstoffe am nächsten kommen. Der Konformationsunterschied zu der antiperiplanaren Struktur ist bei einem Torsionswinkel O-C-C-O von  $60^\circ$  viel kleiner [62]. Eine ab initio Berechnung mit unserem Basissatz ergab einen Konformationsenergieunterschied von nur  $5.5$  kJ/mol. Es wurde deshalb die Komplexeierungsenergie für die  $60^\circ$ -Konformation mit dem Paarpotentialmodell berechnet.

Das Resultat war erstaunlich. Das Paarpotentialmodell lieferte unter Verwendung der Klassenladungen eine Energie von  $-121.8$  kJ/mol, ein Wert, der deutlich über demjenigen für die synperiplanaren Konformation mit den exakten Ladungen lag. Eine Kontrolle des Minimums mit einer ab initio Rechnung ergab nur einen Wert von  $98.0$  kJ/mol. Um der Ursache dieser Diskrepanz auf die Spur zu kommen, wurden neben den Konformationen 4a, 4s und  $60^\circ$  noch diejenigen mit einem Torsionswinkel O-C-C-O von  $90^\circ$  und  $120^\circ$  gewählt und Paarpotentialenergien mit verschiedenen Ladungen berechnet. Einmal wurde die unkorrigierte Klassenladung verwendet, was einen Ladungsüberschuss von  $-0.0286$  Elementarladungen verursachte, einmal wurden sämtliche Klassenladungen um den gleichen Betrag und einmal nur die Klassenladung der Wasserstoffatome verändert (geschiftet), um ein neutrales Molekül zu erhalten. Das Ammoniumion wurde ebenfalls in die Untersuchung einbezogen. Die gefundenen Minima wurden mit einer ab initio Berechnung kontrolliert. Die Ergebnisse sind in Tab.16 zusammengefasst.

Konf.	ab initio	exakte L.	Kl.l.	ASH	HSH
<b>Kalium</b>					
0°	-111.4	-113.6	-137.1	-128.1	-128.8
60°	-98.0	---	-121.8	-111.3	-112.1
90°	-80.2	---	-99.8	-90.1	-90.8
120°	-53.1	---	-68.3	-59.6	-60.0
180°	-52.0	-49.1	-55.3	-47.5	-47.8
<b>Ammonium</b>					
0°	-117.9	-117.5	-140.3	-131.5	-132.3
60°	-105.4	---	-130.6	-120.9	-121.6
90°	-97.9	---	-117.7	-108.2	-109.0
120°	-75.0	---	-86.6	-76.6	-77.3
180°	-70.8	-60.2	-65.7	-57.8	-58.2

**Tab.16** Wechselwirkungsenergien von Dimethoxyethan mit  $K^+$  und  $NH_4^+$  in kJ/mol. Ausser in der mit <ab initio> bezeichneten Spalte sind alles Paarpotentialmodellberechnungen. Kl.l = Klassenladung, ASH = alle Atomladungen geshiftet, HSH = nur H-Ladungen geshiftet, vgl. Text.

Es stellte sich heraus, dass die negative Gesamtladung des Dimethoxyethans nur zur Hälfte die zu tiefen Wechselwirkungsenergien verursacht. Bei der Betrachtung der Beiträge der einzelnen Atome beim Kaliumkomplex von 4s konnte gesehen werden, dass die beiden Methyl-Kohlenstoffatome mit der Klassenladung einen um -15 kJ/mol verschiedenen Beitrag zur Energie liefern als mit der exakten Ladung aus der ab initio Berechnung, obwohl der Ladungsunterschied bei diesem Atom nur -0.034 Einheiten beträgt. Aehnlich, nur nicht so ausgeprägt, verhält es sich bei allen Atomen, wobei sich die Unterschiede durch unterschiedliche Vorzeichen der Ladungsdifferenz teil-

weise kompensieren.

Da der Einfluss eines Atoms von der Entfernung zum betrachteten Punkt abhängt, führt die Verschiebung der Klassenladung i.a nicht zum gleichen Resultat wie die Verwendung der exakten Ladung.

Die Positionen der Minima veränderten sich jedoch bei allen versuchten Ladungen nicht. Die Position des Minimums scheint viel weniger empfindlich auf die Ladungen zu sein als die Energie. Ob das für grössere und vor allem mehrzählige Liganden auch zutrifft, versuchen die folgenden Abschnitte zu beantworten.

#### 5.4 Kronenether

Von den vielen schon synthetisierten und untersuchten Kronenethern wurde der bekannteste Vertreter ausgewählt, 1,4,7,10,13,16-Hexaoxa-cyclooctadekan, der kurz auch 18-Krone-6 genannt wird. Für die Anwendung des Paarpotentialmodells wurden die Kristallstrukturdaten des Kaliumthiocyanat (KSCN)- und des Ammoniumbromid ( $\text{NH}_4^+\text{Br}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )-Komplexes [108,109] von 18-Krone-6 verwendet. Diese Komplexe wurden in der Cambridge Crystallographic Database (CCD) gefunden. Dass die Komplexe in der Gasphase oder in Lösung möglicherweise anders aussehen als im Kristall, wird nicht berücksichtigt. Ebenfalls vernachlässigt wird der Einfluss des Gegenions und, falls vorhanden, des Kristallwassers.

Die Positionen der Wasserstoffe, die nicht aus der Röntgenstrukturanalyse ersichtlich sind, wurden unter Verwendung von Standardbindungsängen und -winkeln dazuberechnet. Diese so berechneten Positionen wurden mit dem Molecular Mechanics Programm MM2 relaxiert [110], um die energetisch günstigsten Positionen zu erhalten.

Die mit diesen Koordinaten vorgenommene ab initio Berechnung [27] für den Kaliumkomplex ermöglicht einen Vergleich mit den Ergebnissen des Paarpotentialmodells. Die ebenfalls erhaltenen Atomladungen erlauben auch den Vergleich der Resultate, die mit der exakten Ladung und der Klassenladung erhalten wurden. Die Koordinaten und Atomladungen sind in Anhang D zu finden.

Die Resultate sind zusammen mit den Ergebnissen mit den geschifteten Klassenladungen (vgl. vorheriger Abschnitt) und einer intuitiven Ladungsverteilung, die sich an Dimthoxyethan orientierte, in Tab.17 zusammengestellt. Bei Verwendung der Klassenladungen ergab sich ein Ladungsüberschuss von +0.21548 Elementarladungen.

Ion	ab initio	exakte L.	int. L.	Kl.1	ASH	HSH
$K^+$	-253.7	-286.9	-293.5	-239.0	-318.7	-310.5
$NH_4^+$	---	---	-365.6	-311.3	-390.6	-382.7

Tab.17 Wechselwirkungsenergien von 18-Krone-6 mit Kalium und Ammonium in kJ/mol (int. L. = intuitive Ladung). Vgl. auch Tab.16 und Text.

Als Beispiel für den Energieverlauf sind die Isoenergiediagramme des Kalium- und des Ammoniumkomplexes mit den geschifteten Klassenladungen (ASH) in den Abb. 16 und 17 wiedergegeben.

Beim Vergleich der Energien fällt auf, dass die Ergebnisse der Paarpotentialberechnungen zwar Abweichungen im Rahmen von 10 bis 50 kJ/mol zu den ab initio Werten zeigen, dass die be-

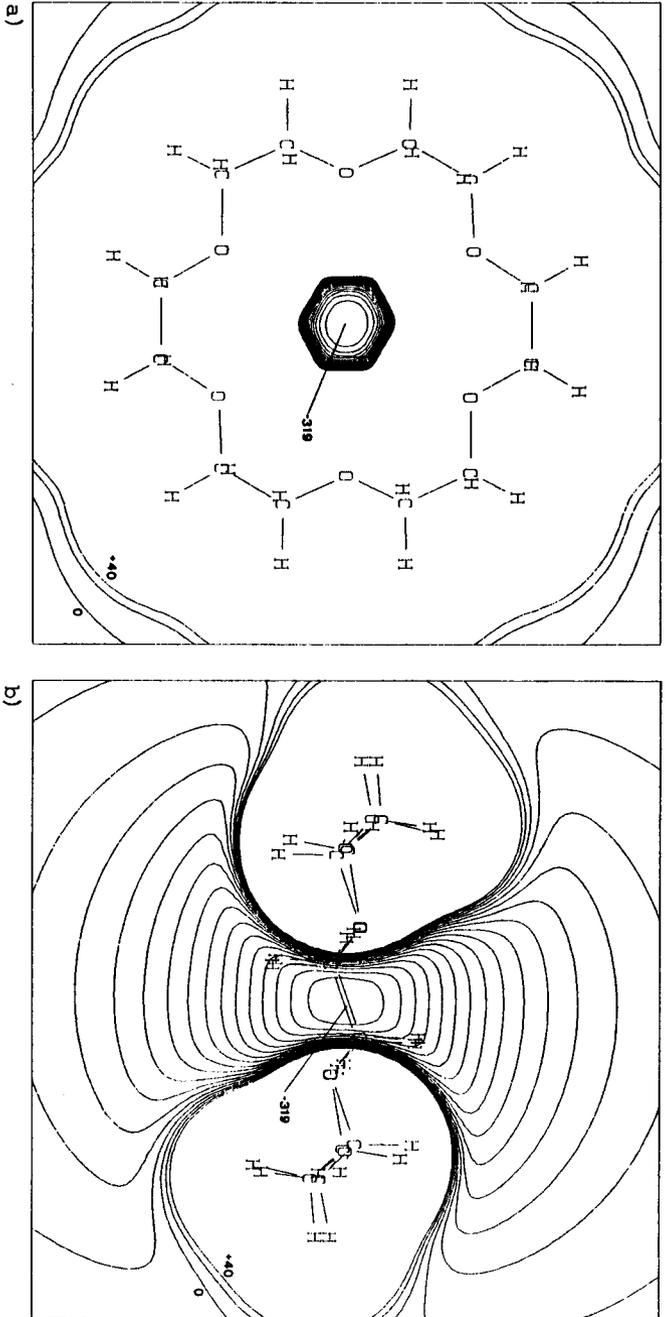
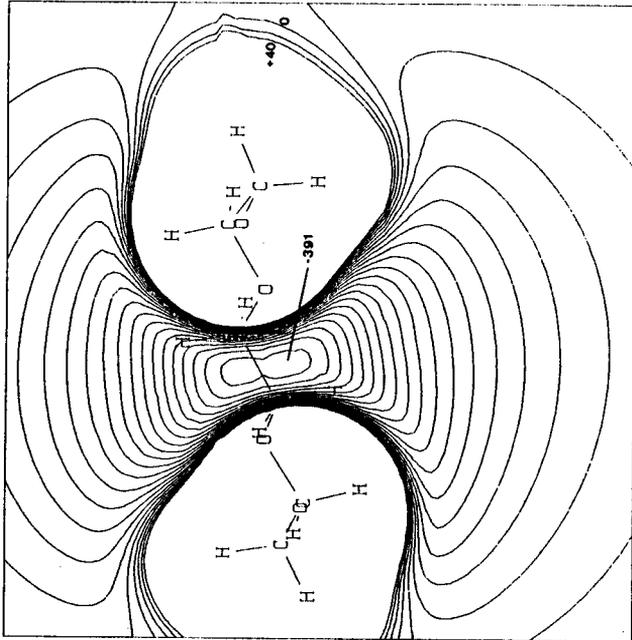
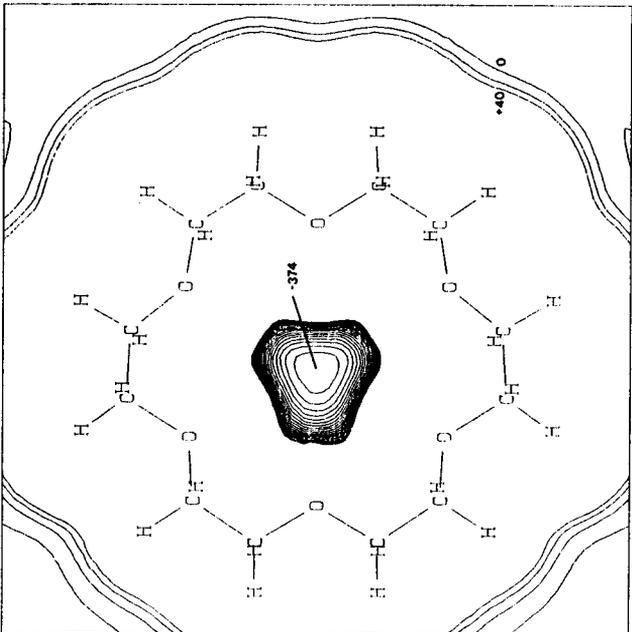


Abb.16 Isoenergiendiagramme des Kalium-Komplexes von 18-Krone-6 (werte in kJ/mol).

- a) xy-Ebene
- b) xz-Ebene



b)



a)

Abb.17 Isoenergiendiagramme des Ammonium-Komplexes von 18-Krone-6 (Werte in kJ/mol).

a) xy-Ebene

b) xz-Ebene

ste Uebereinstimmung jedoch nicht mit den exakten Atomladungen erhalten wurde. Das heisst nun nicht, dass die Klassenladungen besser sind als die exakten, es spricht aber dafür, dass es keinen allzu grossen Wert hat, mit viel Aufwand Ladungen zu berechnen. Die Fehler liegen auch in einem Rahmen, der es illusorisch macht, Unterschiede zwischen Ammonium- und Kaliumkomplexen mit Selektivitäten in Verbindung bringen zu wollen.

Interessanter ist der Vergleich der Positionen der gefundenen Minima mit den Positionen der Ionen aus den Röntgenstrukturdaten. Hier wurde für Kalium exakt derselbe Ort erhalten, während für Ammonium eine Abweichung von 50 pm zutage trat. Bei Betrachtung der Abb. 18 und 19, die den Ammoniumkomplex in Stereobildern darstellen, fällt auf, dass bei der Lage, die mit dem Paarpotentialmodell berechnet wurde, das Ion zu sehr in den Ring einsinkt. Während bei der Röntgenstrukturanalyse die Wasserstoffbrücken fast exakt in der Verlängerung der N-H-Bindungen liegen, scheint das Paarpotentialmodell der Orientierung der Wasserstoffbrücken keine so grosse Beachtung zu schenken. Spekulationen, welche Parameter dafür verantwortlich gemacht werden könnten, werden durch die Vieldimensionalität des Problems fast verunmöglicht.

Auf alle Fälle legen die Resultate mit 18-Krone-6 nahe, dass das Paarpotentialmodell für Positionsberechnungen nicht allzu schlecht ist. Es könnte daher ein gutes Hilfsmittel beim Molecular Modelling sein, um zusammen mit den vorhandenen Kraftfeldparametern für die Konformationsenergien eine Vorklassifizierung potentieller Ionencarrier zu ermöglichen.

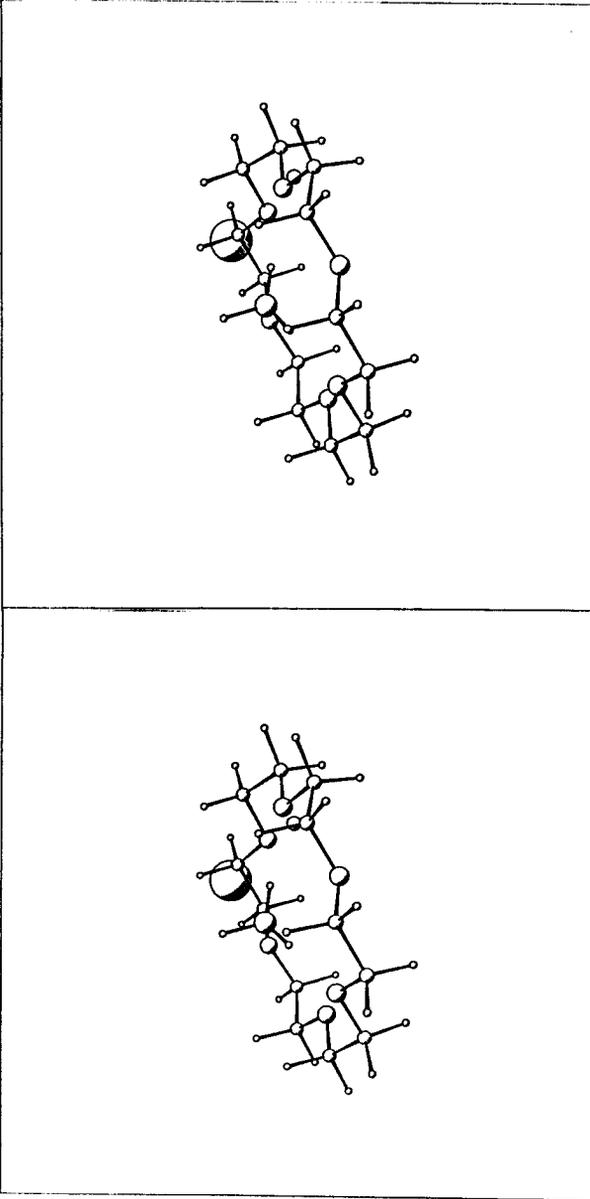


Abb. 18 Ammonium-Komplex von 18-Krone-6. Die Position des Ammoniumions entspricht der Röntgenstrukturanalyse. Im Hintergrund ist das Gegenion sichtbar. (Stereobild)

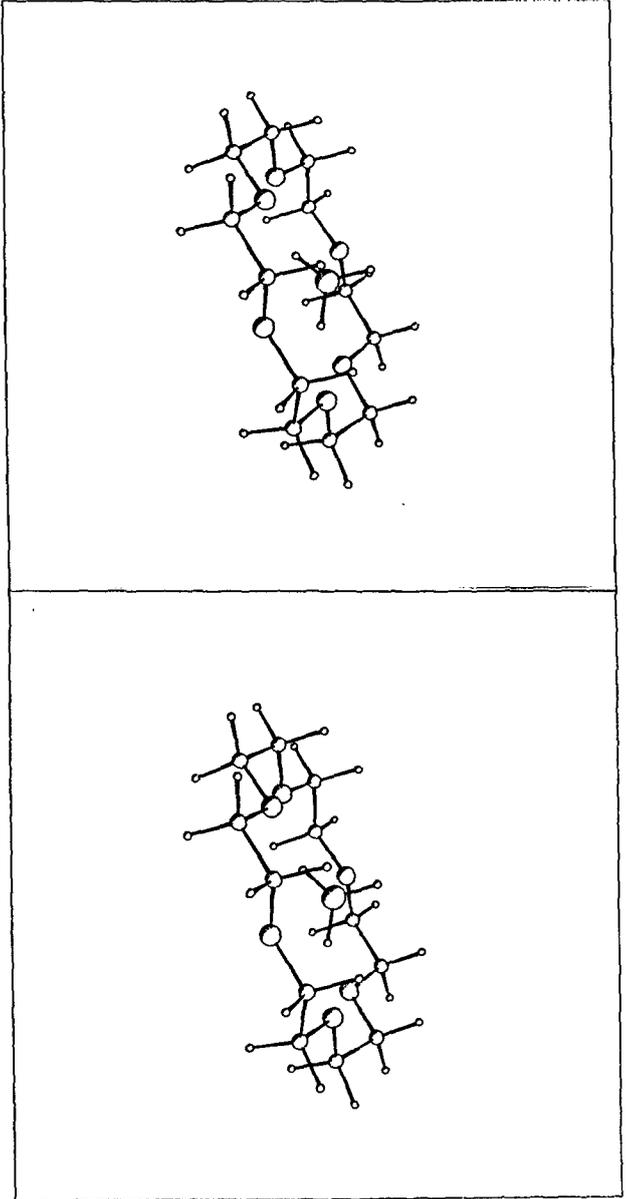


Abb. 19 Ammonium-Komplex von 18-Krone-6. Die Position des Ammoniumions wurde mit dem Paarpotentialmodell bestimmt.  
(Stereobild)

## 5.5 Nonactin

Für den realistischen Ionencarrier Nonactin wurden die Kristallstrukturdaten des Kaliumthiocyanat- und des Ammoniumthiocyanat-Komplexes [111,102] verwendet. Die Wasserstoffpositionen wurden wie beim Kronenether mit Standardbindungsängen und -winkeln dazuberechnet, es wurde aber darauf verzichtet, diese mit einem Molecular Mechanics Programm zu optimieren. Die Koordinaten sind in Anhang D zu finden.

Durch das Einsetzen der Klassenladung erhielt das Molekül einen negativen Ladungsüberschuss von  $-3.58264$  Elementarladungen. Diese Abweichung ist unverhältnismässig gross, auch wenn man berücksichtigt, dass Nonactin mit 116 Atomen fast dreimal so gross ist wie der untersuchte Kronenether mit 42 Atomen. Ein Grund kann darin liegen, dass für die tertiären Kohlenstoffatome Klassen verwendet werden mussten, die für sekundäre bestimmt sind. Trotzdem zeigt sich hier in aller Deutlichkeit die Fragwürdigkeit der Klassenladungen.

Zur Bestimmung der Wechselwirkungsenergien wurde das Verfahren der vorherigen Abschnitte übernommen, d.h. es wurden die unkorrigierten und die geshifteten Klassenladungen benutzt. Die Resultate sind in Tab.18 zusammengestellt.

Konf.	Kaliumkomplexe			Ammoniumkomplexe		
	Kl.1	HSH	ASH	Kl.1	HSH	ASH
KSCN	-956	n.v.	n.v.	-1400	-416	---
NH4SCN	-920	n.v.	n.v.	-1403	-412	-306

Tab.18 Paarpotentialenergien von Kalium- und Ammoniumkomplexen von Nonactin in 2 Konformationen (n.v.=Minimum existiert nicht). Vgl. auch Tab.16 und Text.

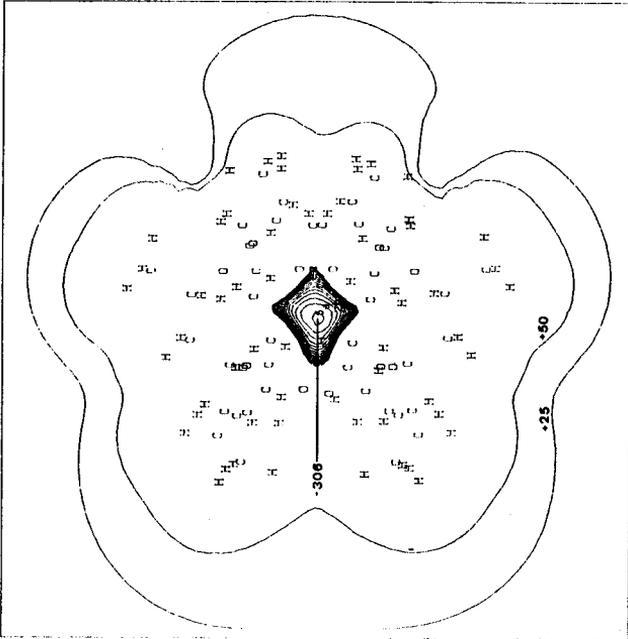
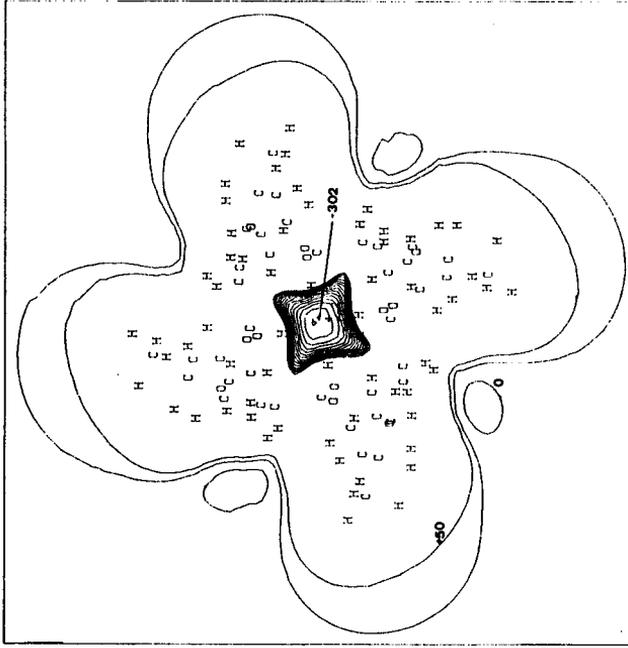
Beim Kaliumkomplex konnte beim ladungsneutralen Nonactin kein Minimum mehr gefunden werden. Eine schrittweise Reduktion des negativen Ladungsüberschusses ergab, dass pro Einheitsladung die Tiefe des Minimums um 277.3 kJ/mol abnimmt. Das führt am Ort, wo sich das Minimum befinden sollte, zu einer positiven Energie von 37.4 kJ/mol.

Beim Ammoniumkomplex führt die Reduktion der Ladung zu einem vernünftigen Wert von -412.2 kJ/mol. Dies scheint allerdings nach den Erfahrungen mit dem Kaliumkomplex eher Zufall zu sein.

Immerhin sind die Wechselwirkungsenergien für das Ammoniumion bei der Ammoniumkonformation des Liganden tiefer, während sie für das Kaliumion bei der Kaliumkonformation des Liganden tiefer liegen. Auch die Lage des Minimums stimmt in beiden Fällen mit der Position des Ions aus den Röntgenstrukturdaten überein. Es ist allerdings auch schwer vorstellbar, wo das Minimum sonst sein könnte, wenn man die Isoenergiediagramme des Ammoniumkomplexes ansieht (Abb.20). Zur Orientierung ist das Stereobild aus der Röntgenstrukturanalyse in Abb.21 beigefügt.

Als Kontrolle, ob vielleicht die Kavität des Kaliumkomplexes durch einen Uebertragungsfehler der Koordinaten zu klein sei, wurden Berechnungen mit vertauschten Konformationen durchgeführt. Das Ergebnis zeigte, dass es nicht an der Konformation liegt, sondern an den Parametern des Kaliumions.

Nachdem im Verlauf der Arbeit die Ansprüche an die Genauigkeit der Energieberechnungen bescheidener wurden, liessen die Ergebnisse mit 18-Krone-6 doch die Hoffnung bestehen, mindestens qualitativ brauchbare Aussagen zu machen (vgl. letzten Abschnitt). Auch diese Hoffnung ist jetzt zerronnen. Es ist nach den vorliegenden Resultaten zwar zu früh, endgültige Antworten zu geben, eine Portion Skepsis dem Modell gegenüber ist aber auf alle Fälle am Platz.



a)

b)

Abb.20 Isoenergiediagramme des Ammonium-Komplexes von Nonactin. Als Atomladungen wurden die korrigierten Klassenladungen (ASH) verwendet (vgl. Text).

a) xy-Ebene

b) yz-Ebene

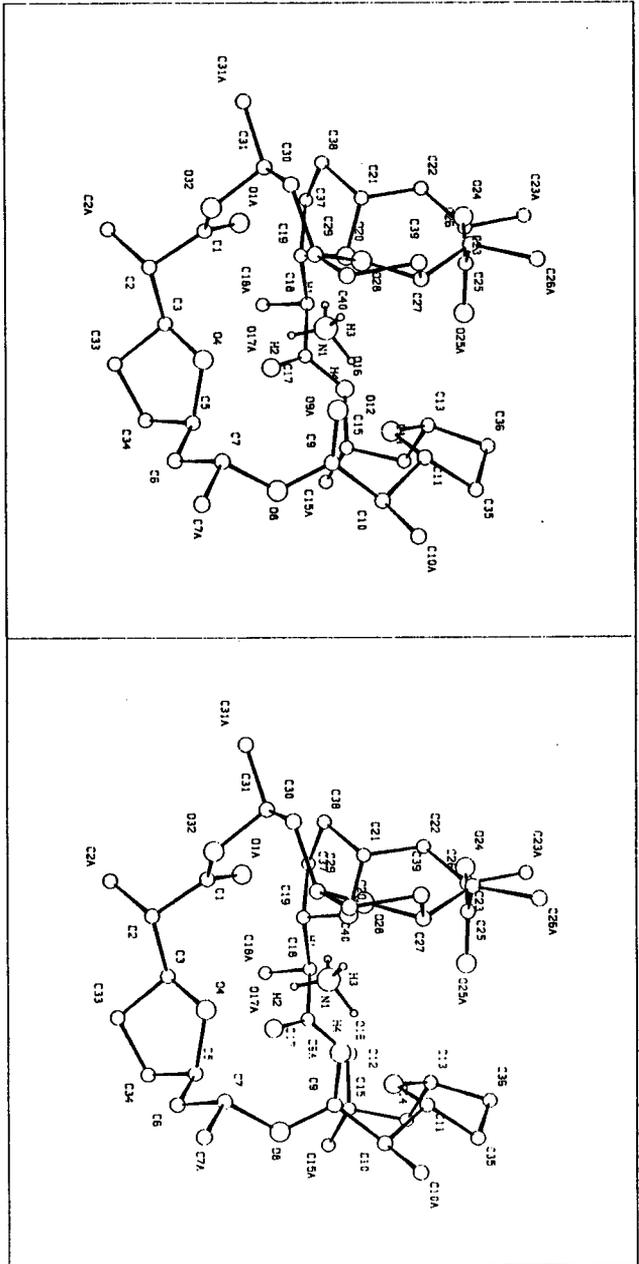


Abb. 21 Nonactin-Ammoniumion-Komplex (aus Röntgenstrukturanalysedaten).  
(Stereobild)

Um zu beurteilen, in wievielen und welchen Fällen das Modell versagt oder nicht, bräuchte es viel mehr Ergebnisse oder eine tiefere Einsicht. Beides fehlt im Moment fehlt. Die Hoffnung, dass zumindest diese Fragen in Zukunft beantwortet werden können, bleibt aber bestehen.



## Anhang A

Koordinaten der in Kap.3 verwendeten Moleküle, wie sie im Programm IBMOL verwendet wurden. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (1 au = 52.9177 pm)

### Wasser

H1O	-1.072900	1.439410	.000000
O	.000000	.000000	.000000
H2O	-1.072900	-1.439410	.000000

### Dimethylsulfid

H1C1	-4.319480	-1.095470	.000000
C1	-2.587470	-2.213820	.000000
S1	.000000	.000000	.000000
C2	2.587470	-2.213820	.000000
H1C2	4.319480	-1.095470	.000000
H2C2	2.531750	-3.402500	1.683600
H3C2	2.531750	-3.402500	-1.683600
H2C1	-2.531750	-3.402500	-1.683600
H3C1	-2.531750	-3.402500	1.683600

### Trimethylamin

N	.000000	.000000	.000000
C1	-2.607790	.000000	-.847400
H1C1	-2.742980	.000000	-2.938770
C2	1.303900	-2.258410	-.847400
C3	1.303900	2.258410	-.847400
H2C1	-3.576470	-1.675240	-.152750
H3C1	-3.576470	1.675240	-.152750
H1C2	1.371490	-2.375490	-2.938770
H2C2	.337430	-3.934930	-.152750
H3C2	3.239040	-2.259690	-.152750
H1C3	1.371490	2.375490	-2.938770
H2C3	.337430	3.934930	-.152750
H3C3	3.239040	2.259690	-.152750

### Methylether

H1C1	-3.815848	-.539831	.000000
C1	-2.205476	.748014	.000000
O	.000000	-.748014	.000000
C2	2.205476	.748014	.000000
H1C2	3.815848	-.539831	.000000
H2C2	2.270941	1.966642	-1.683123
H3C2	2.270941	1.966642	1.683123
H2C1	-2.270941	1.966642	1.683123
H3C1	-2.270941	1.966642	-1.683123

Methylacetat

H1C1	-.401050	4.067800	.000000
C1	-1.627250	2.412500	.000000
C2	.000000	.000000	.000000
O1	2.306000	.000000	.000000
O2	-1.479620	-2.193630	.000000
C3	-.070070	-4.521080	.000000
H2C1	-2.816290	2.438700	1.682000
H3C1	-2.816290	2.438700	-1.682000
H1C3	-1.375670	-6.114510	.000000
H2C3	1.116260	-4.605340	1.682000
H3C3	1.116260	-4.605340	-1.682000

Aceton

C1	.000000	.000000	.000000
C2	2.430991	-1.484031	.000000
C3	-2.430991	-1.484031	.000000
H1C2	4.005919	-.171024	.000000
H2C2	2.560817	-2.670801	1.666960
H3C2	2.560817	-2.670801	-1.666960
H1C3	-4.005919	-.171024	.000000
H2C3	-2.560817	-2.670801	1.666960
H3C3	-2.560817	-2.670801	-1.666960
O	.000000	2.309101	.000000

N,N-Dimethylacetamid

H1C1	4.046330	-.254840	.000000
C1	2.411390	-1.560000	.000000
C2	.000000	.000000	.000000
N	-2.196480	-1.426410	.000000
C4	-4.669910	-.166130	.000000
H1C4	-6.187400	-1.606170	.000000
H2C4	-4.844490	1.029440	1.707810
H3C4	-4.844490	1.029440	-1.707810
C3	-2.051190	-4.198610	.000000
H1C3	-.045340	-4.792770	.000000
H2C3	-2.999300	-4.947580	-1.707810
H3C3	-2.999300	-4.947580	1.707810
H2C1	2.462140	-2.767180	1.707810
H3C1	2.462140	-2.767180	-1.707810
O	.000000	2.315000	.000000

## Anhang B

Die verwendeten Basissätze (im Format des IBMOL-Programmes). Die beiden ersten Zahlen nach dem Wort GAUSSIAN kennzeichnen den Basissatz für das Programm, die dritte gibt die Anzahl der unkontrahierten Funktionen und die vierte die Anzahl der kontrahierten Funktionen an (p-Orbitale werden dreimal gezählt). Die nächste Zeile definiert die Kontraktion. Dann folgt für jede unkontrahierte Funktion der Typ, der Exponent und der Kontraktionskoeffizient.

Für die Atome der Moleküle

Wasserstoff

```
GAUSSIAN 1 1 3 1
3
S      4.501800      .070452
S      .681444      .407826
S      .151398      .647752
```

Kohlenstoff

```
GAUSSIAN 6 6 16 5
5 2 3 3 3
S    1267.180000      .005446
S    190.604000      .040526
S    43.247700      .179789
S    11.964900      .460002
S    3.663120      .444594
S    .539158      .504860
S    .167130      .613125
P    4.187350      .111922
P    .854053      .465078
P    .199770      .623756
```

Stickstoff

```
GAUSSIAN 7 7 16 5
5 2 3 3 3
S    1771.540000      .005309
S    266.305000      .039613
S    60.359900      .177266
S    16.718900      .458061
S    5.133080      .447533
S    .780879      .503491
S    .237369      .618002
P    6.127970      .115917
P    1.261310      .469999
P    .291589      .618555
```

Sauerstoff

```
GAUSSIAN 8 8 16 5
5 2 3 3 3
S    2331.570000      .005124
S    350.640000      .038215
S    79.596500      .171217
S    22.120000      .443249
S    6.820630      .482414
```

S	1.070570	.452249
S	.321511	.608125
P	.374851	.616014
P	1.684710	.475150
P	8.142200	.122280

Schwefel

GAUSSIAN 16 16 27 9

5	2	2	4	4	4	2	2	2
S	11159.926796	.004451						
S	1672.003323	.033691						
S	377.410231	.157215						
S	104.601627	.441264						
S	32.381390	.497270						
S	6.684781	.331804						
S	2.550545	.703619						
S	.476859	.426332						
S	.180155	.614012						
P	129.692039	.028807						
P	29.926189	.177109						
P	8.962648	.475463						
P	2.881303	.502070						
P	.633683	.435626						
P	.176487	.669920						

Ionen

Lithiumion

GAUSSIAN 3 3 5 1

5		
S	278.600000	.006136
S	40.934900	.045769
S	9.380730	.190474
S	2.544580	.473805
S	.724701	.439433

Natriumion

GAUSSIAN 11 11 19 5

5	2	4	4	4
S	3813.790000	.006410		
S	575.129000	.047660		
S	129.737000	.210050		
S	36.967000	.475590		
S	12.042300	.403510		
S	1.896300	40.557660		
S	.598600	760.499370		
P	29.729700	.063340		
P	6.562200	80.299390		
P	1.859100	30.521820		
P	.547800	110.353700		

Kaliumion

GAUSSIAN 19 19 27 9

5 2 2 4 4 4 2 2 2  
S 14070.300000 .005099  
S 2110.240000 .037231  
S 483.030000 .174409  
S 134.233000 .445378  
S 43.261900 .473602  
S 9.041680 .296662  
S 3.657960 .732920  
S .757863 .560684  
S .283118 .481754  
P 129.315000 .052779  
P 29.974600 .283326  
P 9.214090 .536338  
P 3.451590 .312686  
P 1.017950 .560928  
P .324746 .530482

Ammoniumion (1. Stickstoff, 2. Wasserstoff)

GAUSSIAN 7 7 16 5

5 2 3 3 3  
S 1750.281274 .005355  
S 263.109526 .039721  
S 59.635586 .179451  
S 16.518224 .456522  
S 5.071486 .461497  
S .835541 .411398  
S .253985 .646055  
P 6.127965 .115973  
P 1.261308 .472117  
P .291589 .616467

GAUSSIAN 1 1 4 1

4  
S 30.178231 .019678  
S 4.551062 .137952  
S 1.030963 .478313  
S .282811 .470000

**Anhang C**

Koordinaten der in Kap.4 verwendeten Moleküle. Die 2 letzten Kolonnen enthalten die Atomladungen und die Klasseneinteilung. Am Ende jedes Moleküls sind die Koordinaten der Ionen (Kalium und Ammonium) beim Energieminimum angegeben. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (1 au = 52.9177 pm)

**Ethylpropionat**

H1C1	-6.42408	-1.59538	.00000	.81375	1
C1	-4.80844	-.23825	-.00000	6.54432	2
C2	-2.30110	-1.71518	-.00000	6.40707	4
C3	.00000	.00000	0.00000	5.46835	7
O1	.00000	2.29000	-.00000	8.40171	11
O2	2.03320	-1.47179	-.00000	8.42550	10
C4	4.40523	-.14067	-.00000	6.17583	6
C5	6.67629	-1.96013	-.00000	6.59080	2
H1C5	8.42650	-.87368	-.00000	.79718	1
H2C5	6.60498	-3.14731	1.68200	.79369	1
H3C5	6.60498	-3.14731	-1.68200	.79369	1
H1C4	4.52878	1.04222	-1.68200	.79505	1
H2C4	4.52878	1.04222	1.68200	.79505	1
H1C2	-2.19995	-2.92917	1.72282	.79156	1
H2C2	-2.19995	-2.92917	-1.72282	.79156	1
H2C1	-4.90958	.97574	1.72282	.80744	1
H3C1	-4.90958	.97574	-1.72282	.80744	1
K	-.37795	6.99199	.00000		
NA	-.56692	7.18096	.18897		
H1N	.65921	8.03950	-1.06702		
H2N	-2.40859	7.61420	-.29948		
H3N	-.31445	5.24443	.12497		
H4N	-.20384	7.82572	1.99742		

N,N-Dimethylacetamid

H1C1	4.04633	-0.25484	.00000	.78133	1
C1	2.41139	-1.56000	0.00000	6.60509	2
C2	0.00000	0.00000	0.00000	5.57919	7
N	-2.19648	-1.42641	0.00000	7.32583	9
C4	-4.66991	-0.16613	0.00000	6.44140	3
H1C4	-6.18740	-1.60617	0.00000	.80462	1
H2C4	-4.84449	1.02944	1.70781	.79722	1
H3C4	-4.84449	1.02944	-1.70781	.79722	1
C3	-2.05119	-4.19861	0.00000	6.43102	3
H1C3	-0.04534	-4.79277	0.00000	.80250	1
H2C3	-2.99930	-4.94758	-1.70781	.81077	1
H3C3	-2.99930	-4.94758	1.70781	.81077	1
H2C1	2.46214	-2.76718	1.70781	.80384	1
H3C1	2.46214	-2.76718	-1.70781	.80384	1
O	0.00000	2.31500	0.00000	8.40536	11
K	.00000	6.99199	.00000		
NA	.37795	7.18096	.18897		
H1N	-1.33262	7.97862	-.31676		
H2N	.80835	7.67548	2.02968		
H3N	.25644	5.23583	.04855		
H4N	1.77961	7.83394	-1.00560		

Methylpropylether

H1C1	-3.81777	-.21986	-.00000	.79051	1
C1	-2.20403	-1.50349	.00000	6.36789	3
O	.00000	0.00000	.00000	8.41005	10
C2	2.20403	-1.50349	-.00000	6.15074	6
C3	4.50494	.27806	.00000	6.37599	4
C4	7.01870	-1.18792	.00000	6.58397	2
H1C4	8.58104	.13470	.00000	.80030	1
H2C4	7.12328	-2.36960	1.67679	.80903	1
H3C4	7.12328	-2.36960	-1.67679	.80903	1
H1C3	4.39939	1.47068	1.69230	.79992	1
H2C3	4.39939	1.47068	-1.69230	.79992	1
H1C2	2.21211	-2.72186	-1.67715	.83041	1
H2C2	2.21211	-2.72186	1.67715	.83041	1
H2C1	-2.24403	-2.70905	-1.68593	.82091	1
H3C1	-2.24403	-2.70905	1.68593	.82091	1
K	-.18897	4.72432	.00000		
NA	-.37795	4.91329	.00000		
H1N	.51017	5.80140	-1.49683		
H2N	-.04481	2.99017	-.09314		
H3N	.32390	5.61513	1.68310		
H4N	-2.30106	5.24643	-.09314		

1,2-Dimethoxyethan (synperiplanare Konformation)

H1C1	-5.50118	-3.43903	-.00000	.78995	1
C1	-4.93953	-1.44356	-.00000	6.36375	3
O1	-2.27724	-1.26907	-.00000	8.39297	10
C2	-1.45500	1.26907	.00000	6.16254	6
C3	1.45500	1.26907	.00000	6.16254	6
O2	2.27724	-1.26907	-.00000	8.39297	10
C4	4.93953	-1.44356	.00000	6.36375	3
H1C4	5.50118	-3.43903	.00000	.78995	1
H2C4	5.69292	-.51362	-1.69261	.82146	1
H3C4	5.69292	-.51362	1.69261	.82146	1
H1C3	2.14826	2.27101	1.67715	.82393	1
H2C3	2.14826	2.27101	-1.67715	.82393	1
H1C2	-2.14826	2.27101	-1.67715	.82393	1
H2C2	-2.14826	2.27101	1.67715	.82393	1
H2C1	-5.69292	-.51362	1.69261	.82146	1
H3C1	-5.69292	-.51362	-1.69261	.82146	1
K	.00000	-5.48021	.00000		
NA	.00000	-5.66918	.56692		
H1N	.00000	-3.74489	.22762		
H2N	-1.59542	-6.15066	1.58714		
H3N	.00000	-6.63050	-1.13421		
H4N	1.59542	-6.15066	1.58714		

1,2-Dimethoxyethan (antiperiplanare Konformation)

H1C1	-7.19651	-.79960	.00000	.79163	1
C1	-5.60995	.53462	-.00000	6.36499	3
O1	-3.31036	-.81821	-.00000	8.41370	10
C2	-1.20315	.81821	.00000	6.16491	6
C3	1.20315	-.81821	-.00000	6.16491	6
O2	3.31036	.81821	.00000	8.41370	10
C4	5.60995	-.53462	-.00000	6.36499	3
H1C4	7.19651	.79960	.00000	.79163	1
H2C4	5.70998	-1.72726	1.69261	.81823	1
H3C4	5.70998	-1.72726	-1.69261	.81823	1
H1C3	1.21297	-2.03657	-1.67715	.81415	1
H2C3	1.21297	-2.03657	1.67715	.81415	1
H1C2	-1.21297	2.03657	-1.67715	.81415	1
H2C2	-1.21297	2.03657	1.67715	.81415	1
H2C1	-5.70998	1.72726	1.69261	.81823	1
H3C1	-5.70998	1.72726	-1.69261	.81823	1
K	-3.77945	-5.66918	.00000		
NA	-3.59048	-5.85815	-.18897		
H1N	-3.97379	-6.40559	-2.02511		
H2N	-1.95364	-6.73234	.42307		
H3N	-3.35733	-3.91927	-.12259		
H4N	-5.07715	-6.37541	.96873		

2-Methoxy-N,N-Dimethylethylamin (synperiplanare Konf.)

H1C1	-5.89532	.69044	2.19326	.80824	1
C1	-3.93448	-.00000	2.21840	6.44140	3
N	-2.59265	.89261	0.00000	7.28740	8
C3	.00000	-.00000	0.00000	6.25743	5
C4	1.81143	2.27746	.00000	6.15444	6
O	.39751	4.54000	.00000	8.39495	10
C5	1.98816	6.68198	.00000	6.36389	3
H1C5	.83188	8.40255	.00000	.79336	1
H2C5	3.18513	6.65502	1.69230	.82376	1
H3C5	3.18513	6.65502	-1.69230	.82376	1
H1C4	3.00684	2.21083	-1.69230	.83164	1
H2C4	3.00684	2.21083	1.69230	.83164	1
H1C3	.33392	-1.14976	1.69230	.81718	1
H2C3	.33392	-1.14976	-1.69230	.81718	1
C2	-3.93448	.00000	-2.21840	6.44140	3
H1C2 1	-5.89532	.69044	-2.19326	.80824	1
H2C2 1	-3.00184	.69044	-3.94343	.80910	1
H3C2 1	-3.95518	-2.07862	-2.25262	.84294	1
H2C1	-3.95518	-2.07862	2.25262	.84294	1
H3C1	-3.00184	.69044	3.94343	.80910	1
K	-4.34637	5.66918	.00000		
NA	-4.34637	5.85815	-.18897		
H1N	-4.34637	6.68394	-1.95987		
H2N	-6.07749	5.01184	.13504		
H3N	-2.93514	4.50968	-.09912		
H4N	-4.02648	7.22715	1.16806		

2-Methoxy-N,N-Dimethylethylamin (antiperiplanare Konf.)

H1C1	-5.89532	.69044	2.19326	.80882	1
C1	-3.93448	-.00000	2.21840	6.44412	3
N	-2.59265	.89261	0.00000	7.30744	8
C3	.00000	-.00000	0.00000	6.25827	5
C4	1.81143	2.27746	.00000	6.15004	6
O	4.33411	1.40895	-.00000	8.41567	10
C5	6.06321	3.44080	.00000	6.36444	3
H1C5	7.99984	2.70136	.00000	.79417	1
H2C5	5.76759	4.60100	-1.69230	.82111	1
H3C5	5.76759	4.60100	1.69230	.82111	1
H1C4	1.47750	3.42723	-1.69230	.82459	1
H2C4	1.47750	3.42723	1.69230	.82459	1
H1C3	.33392	-1.14976	-1.69230	.80907	1
H2C3	.33392	-1.14976	1.69230	.80907	1
C2	-3.93448	.00000	-2.21840	6.44412	3
H1C2 1	-5.89532	.69044	-2.19326	.80882	1
H2C2 1	-3.00184	.69044	-3.94343	.81035	1
H3C2 1	-3.95518	-2.07862	-2.25262	.83693	1
H2C1	-3.95518	-2.07862	2.25262	.83693	1
H3C1	-3.00184	.69044	3.94343	.81035	1
K	6.42507	-3.02356	.00000		
NA	6.23610	-3.21254	.00000		
H1N	6.74804	-3.64211	1.83613		
H2N	5.36403	-1.46444	-.04101		
H3N	7.83095	-3.17141	-1.12819		
H4N	5.00137	-4.57217	-.66696		

Anhang D

Koordinaten der in Kap.5 verwendeten Moleküle. Beim 18-Krone-6 Kalium Komplex sind in der zweitletzten Kolonne die Atomladungen angegeben. In der letzten Kolonne ist die Klasseneinteilung angegeben. Alle Werte sind in atomaren Einheiten (1 au = 52.9177 pm)

18-Krone-6, Kalium-Komplex

O1	-2.61624	-4.50118	.53161	8.3964	10
O4	2.56385	-4.61912	-.53161	8.3979	10
O7	-5.35287	0.00000	.00000	8.3986	10
O1B	2.61624	4.50118	-.53161	8.3964	10
O4B	-2.56385	4.61912	.53161	8.3979	10
O7B	5.35287	0.00000	-.00000	8.3986	10
C2	-1.40227	-6.69441	-.41543	6.1527	6
C3	1.26434	-6.69835	.53150	6.1507	6
C5	5.09721	-4.49098	.33054	6.1514	6
C6	6.36572	-2.28885	-.95434	6.1498	6
C8	-6.33608	-2.14076	1.27416	6.1499	6
C9	-5.26863	-4.49385	.07966	6.1542	6
C2B	1.40227	6.69441	.41543	6.1527	6
C3B	-1.26434	6.69835	-.53150	6.1507	6
C5B	-5.09721	4.49098	-.33054	6.1514	6
C6B	-6.36572	2.28885	.95434	6.1498	6
C8B	6.33608	2.14076	-1.27416	6.1499	6
C9B	5.26863	4.49385	-.07966	6.1524	6
H2	-2.40546	-8.41257	.29438	0.8352	1
H2'	-1.48037	-6.68206	-2.52626	0.8141	1
H3	1.30612	-6.56514	2.63958	0.8160	1
H3'	2.22692	-8.48608	-.05353	0.8354	1
H5	5.13411	-4.25640	2.42931	0.8134	1
H5'	6.09260	-6.28323	-.18046	0.8350	1
H6	8.44077	-2.32686	-.55757	0.8356	1
H6'	6.07666	-2.39045	-3.04423	0.8153	1
H8	-8.44087	-2.14623	1.09218	0.8358	1
H8'	-5.82829	-2.04669	3.32255	0.8143	1
H9	-5.63092	-4.53762	-2.00062	0.8155	1
H9'	-6.13267	-6.20366	.96967	0.8347	1
H2B	2.40546	8.41257	-.29438	0.8352	1
H2'B	1.48037	6.68206	2.52626	0.8141	1
H3B	-1.30612	6.56514	-2.63958	0.8160	1
H3'B	-2.22692	8.48608	.05353	0.8354	1
H5B	-5.13411	4.25640	-2.42931	0.8134	1
H5'B	-6.09260	6.28323	.18046	0.8350	1
H6B	-8.44077	2.32686	.55757	0.8356	1
H6'B	-6.07666	2.39045	3.04423	0.8153	1
H8B	8.44087	2.14623	-1.09218	0.8358	1
H8'B	5.82829	2.04669	-3.32255	0.8143	1
H9B	5.63092	4.53762	2.00062	0.8155	1
H9'B	6.13267	6.20366	-.96967	0.8347	1

18-Krone-6, Ammonium-Komplex

O1	-4.76020	.00000	-3.08177	10
O2	-2.31244	4.61439	-1.74804	10
O3	3.00935	4.77674	-1.74804	10
O4	5.32871	.00000	-.86455	10
O3G	3.00935	-4.77674	-1.74804	10
O2G	-2.31244	-4.61439	-1.74804	10
C1	-6.07271	2.22173	-2.39496	6
C2	-4.57178	4.48050	-3.18852	6
C3	-.94144	6.86460	-2.23213	6
C4	1.46575	6.72788	-.83583	6
C5	5.30403	4.40645	-.39140	6
C6	6.69502	2.20180	-1.52779	6
C6G	6.69502	-2.20180	-1.52779	6
C5G	5.30403	-4.40645	-.39140	6
C4G	1.46575	-6.72788	-.83583	6
C3G	-.94144	-6.86460	-2.23213	6
C2G	-4.57178	-4.48050	-3.18852	6
C1G	-6.07271	-2.22173	-2.39496	6
H1	-6.38883	2.24057	-.30642	1
H11	-7.95108	2.23303	-3.36269	1
H2	-5.70524	6.23075	-2.84793	1
H21	-4.08907	4.37723	-5.24248	1
H3	-2.08717	8.52000	-1.58935	1
H31	-.58374	7.04490	-4.30614	1
H4	1.09661	6.41277	1.22035	1
H41	2.52056	8.54928	-1.02503	1
H5	4.88003	4.07533	1.65102	1
H51	6.46222	6.16486	-.56180	1
H6	8.63592	2.11905	-.69797	1
H61	6.83741	2.35639	-3.62954	1
H6G	8.63592	-2.11905	-.69797	1
H61G	6.83741	-2.35639	-3.62954	1
H5G	4.88003	-4.07533	1.65102	1
H51G	6.46222	-6.16486	-.56180	1
H4G	1.09661	-6.41277	1.22035	1
H41G	2.52056	-8.54928	-1.02503	1
H3G	-2.08717	-8.52000	-1.58935	1
H31G	-.58374	-7.04490	-4.30614	1
H2G	-5.70524	-6.23075	-2.84793	1
H21G	-4.08907	-4.37723	-5.24248	1
H1G	-6.38883	-2.24057	-.30642	1
H11G	-7.95108	-2.23303	-3.36269	1

Nonactin, Kalium-Thiocyanat-Komplex

C1	-3.85466	-2.98044	4.15577	7
C2	-5.56606	-4.68815	2.68460	4
C3	-5.26495	-4.06503	-.12453	6
O4	-2.68831	-4.60292	-.81377	10
C5	-2.58159	-5.27013	-3.44046	6
C6	-1.33521	-7.88022	-3.58527	4
C7	1.37865	-7.89785	-2.66143	6
O8	2.82323	-6.21070	-4.28609	10
C9	3.83711	-4.20317	-3.21167	7
C10	5.38842	-2.61597	-5.12883	4
C11	5.33124	.07937	-4.31215	6
O12	2.76225	.91999	-4.52357	10
C13	2.60215	3.62707	-5.38946	6
C14	1.18425	3.82401	-7.93217	4
C15	-1.24754	2.69532	-8.01036	6
O16	-2.92464	4.16203	-6.23510	10
C17	-3.85466	2.98044	-4.15577	7
C18	-5.56606	4.68815	-2.68460	4
C19	-5.26495	4.06503	.12453	6
O20	-2.68831	4.60292	.81377	10
C21	-2.58159	5.27013	3.44046	6
C22	-1.33521	7.88022	3.58527	4
C23	1.37865	7.89785	2.66143	6
O24	2.82323	6.21070	4.28609	10
C25	3.83711	4.20317	3.21167	7
C26	5.38842	2.61597	5.12883	4
C27	5.33124	-.07937	4.31215	6
O28	2.76225	-.91999	4.52357	10
C29	2.60215	-3.62707	5.38946	6
C30	1.18425	-3.82401	7.93217	4
C31	-1.24754	-2.69532	8.01036	6
O32	-2.92464	-4.16203	6.23510	10
C33	-6.80481	-5.64342	-1.87083	4
C34	-5.36786	-5.37300	-4.34690	4
C35	6.82157	1.86645	-5.97736	4
C36	5.31601	4.41775	-5.55455	4
C37	-6.80481	5.64342	1.87083	4
C38	-5.36786	5.37300	4.34690	4
C39	6.82157	-1.86645	5.97736	4
C40	5.31601	-4.41775	5.55455	4
O1A	-3.37821	-.77891	3.69530	11
C2A	-8.33708	-4.24138	3.53313	2
C7A	2.70507	-10.49911	-2.91339	2
O9A	3.79138	-3.72407	-1.00203	11
C10A	8.04891	-3.67705	-5.23020	2
C15A	-2.70356	3.00100	-10.56752	2
O17A	-3.37821	.77891	-3.69530	11
C18A	-8.33708	4.24138	-3.53313	2
C23A	2.70507	10.49911	2.91339	2
O25A	3.79138	3.72407	1.00203	11
C26A	8.04891	3.67705	5.23020	2
C31A	-2.70356	-3.00100	10.56752	2
H1A1	-8.83447	-2.26767	3.21820	1
H2A1	-9.58847	-5.44997	2.43019	1
H3A1	-8.55101	-4.68463	5.53312	1

H1A2	1.63839	-11.87882	-1.81792	1
H2A2	2.69286	-11.04356	-4.90006	1
H3A2	4.65440	-10.51255	-2.24877	1
H1A3	9.15573	-2.56058	-6.56113	1
H2A3	8.88739	-3.53757	-3.35427	1
H3A3	8.08992	-5.64839	-5.82792	1
H1A4	-2.92530	5.01534	-10.93585	1
H2A4	-1.56091	2.15240	-12.05646	1
H3A4	-4.57125	2.13350	-10.62782	1
H1A5	-8.83447	2.26767	-3.21820	1
H2A5	-9.58847	5.44997	-2.43019	1
H3A5	-8.55101	4.68463	-5.53312	1
H1A6	1.63839	11.87882	1.81792	1
H2A6	2.69286	11.04356	4.90006	1
H3A6	4.65440	10.51255	2.24877	1
H1A7	9.15573	2.56058	6.56113	1
H2A7	8.88739	3.53757	3.35427	1
H3A7	8.08992	5.64839	5.82792	1
H1A8	-2.92530	-5.01534	10.93585	1
H2A8	-1.56091	-2.15240	12.05646	1
H3A8	-4.57125	-2.13350	10.62782	1
H1D1	-2.42641	-9.18974	-2.43019	1
H2D1	-1.36060	-8.50944	-5.54635	1
H1D2	.96565	5.82225	-8.37905	1
H2D2	2.34515	2.91963	-9.37305	1
H1D3	-2.42641	9.18974	2.43019	1
H2D3	-1.36060	8.50944	5.54635	1
H1D4	.96565	-5.82225	8.37905	1
H2D4	2.34515	-2.91963	9.37305	1
H11	-5.04935	-6.65373	3.02167	1
H22	-5.67863	-2.07303	-.45164	1
H23	-1.46076	-3.88906	-4.47865	1
H14	1.46076	-7.23765	-.71243	1
H25	4.55991	-2.79113	-7.00711	1
H16	5.96965	.24000	-2.36027	1
H17	1.59871	4.73188	-3.97032	1
H28	-1.13195	.72943	-7.40584	1
H19	-5.04935	6.65373	-3.02167	1
H210	-5.67863	2.07303	.45164	1
H211	-1.46076	3.88906	4.47865	1
H112	1.46076	7.23765	.71243	1
H213	4.55991	2.79113	7.00711	1
H114	5.96965	-.24000	2.36027	1
H115	1.59871	-4.73188	3.97032	1
H216	-1.13195	-.72943	7.40584	1
H1R1	-6.86349	-7.60615	-1.25100	1
H2R1	-8.72487	-4.91896	-2.03713	1
H1R2	-5.69186	-6.99199	-5.57847	1
H2R2	-5.89595	-3.64339	-5.33281	1
H1R3	8.77778	2.02957	-5.35360	1
H2R3	6.77656	1.27746	-7.95008	1
H1R4	5.91296	5.33470	-3.80969	1
H2R4	5.60304	5.70320	-7.13750	1
H1R5	-6.86349	7.60615	1.25100	1
H2R5	-8.72487	4.91896	2.03713	1
H1R6	-5.69186	6.99199	5.57847	1
H2R6	-5.89595	3.64339	5.33281	1

H1R7	8.77778	-2.02957	5.35360	1
H2R7	6.77656	-1.27746	7.95008	1
H1R8	5.91296	-5.33470	3.80969	1
H2R8	5.60304	-5.70320	7.13750	1
K1	.12844	.00000	.00000	0

Nonactin, Ammonium-Thiocyanat-Komplex

C1	-4.28730	-2.98566	4.15203	7
C2	-5.67999	-4.95080	2.69035	4
C3	-5.45345	-4.39399	-.12780	6
O4	-2.84357	-4.61592	-.85187	10
C5	-2.66055	-5.49077	-3.47413	6
C6	-1.16273	-7.91726	-3.59258	4
C7	1.50205	-7.73556	-2.60899	6
O8	2.79776	-5.90319	-4.23664	10
C9	4.16184	-4.08767	-3.16941	7
C10	5.57384	-2.53010	-5.04595	4
C11	5.47597	.25485	-4.28870	6
O12	2.88049	1.05296	-4.43475	10
C13	2.78631	3.66598	-5.29063	6
C14	1.29514	3.81336	-7.75385	4
C15	-1.29529	2.75161	-7.66934	6
O16	-2.78094	4.23286	-5.81155	10
C17	-4.19765	3.03445	-4.12059	7
C18	-5.74042	4.79811	-2.58020	4
C19	-5.54792	4.17813	.18618	6
O20	-2.92061	4.42304	.91603	10
C21	-2.74664	5.23343	3.54671	6
C22	-1.26982	7.63724	3.69591	4
C23	1.40014	7.53793	2.63997	6
O24	2.79183	5.66132	4.17221	10
C25	4.30053	4.05050	3.00656	7
C26	5.78598	2.45468	4.88428	4
C27	5.51362	-.31717	4.20511	6
O28	2.89298	-.97051	4.38071	10
C29	2.64713	-3.48719	5.45551	6
C30	1.12356	-3.25188	7.91060	4
C31	-1.45486	-2.17054	7.60277	6
O32	-2.84508	-3.90079	5.93440	10
C33	-6.84527	-6.16401	-1.91994	4
C34	-5.41235	-5.78092	-4.31922	4
C35	6.87386	2.03280	-6.04934	4
C36	5.50098	4.51768	-5.58358	4
C37	-6.91177	5.96477	1.99105	4
C38	-5.49081	5.55200	4.40068	4
C39	6.90058	-2.11702	5.98314	4
C40	5.30405	-4.48056	5.73721	4
O1A	-4.44027	-.77452	3.76730	11
C2A	-8.46900	-4.82595	3.53179	2
C7A	2.91214	-10.20536	-2.82775	2
O9A	4.18816	-3.77813	-.91039	11

C10A	8.33902	-3.46423	-5.06146	2
C15A	-2.73995	2.89476	-10.13347	2
O17A	-4.18835	.78747	-3.84815	11
C18A	-8.46908	4.54279	-3.48209	2
C23A	2.80570	9.97617	2.84292	2
O25A	4.43192	3.88286	.77161	11
C26A	8.55893	3.28690	4.83171	2
C31A	-2.89030	-1.89776	10.00915	2
H1A1	-9.20864	-2.94230	3.15017	1
H2A1	-9.56013	-6.21720	2.47554	1
H3A1	-8.63038	-5.22321	5.54635	1
H1A2	1.90484	-11.64072	-1.74800	1
H2A2	2.97443	-10.75822	-4.81124	1
H3A2	4.84148	-10.07413	-2.11649	1
H1A3	9.42785	-2.35271	-6.41184	1
H2A3	9.14439	-3.24088	-3.17852	1
H3A3	8.40928	-5.44997	-5.60115	1
H1A4	-2.87805	4.87550	-10.67885	1
H2A4	-1.67241	1.86327	-11.56135	1
H3A4	-4.64495	2.11460	-10.07224	1
H1A5	-9.10659	2.60782	-3.17474	1
H2A5	-9.66217	5.83737	-2.41129	1
H3A5	-8.60771	4.99266	-5.48777	1
H1A6	1.75556	11.41773	1.81225	1
H2A6	2.91585	10.49743	4.83203	1
H3A6	4.72054	9.90406	2.08626	1
H1A7	9.62438	2.15807	6.18508	1
H2A7	9.31446	2.98388	2.94042	1
H3A7	8.75510	5.27801	5.31958	1
H1A8	-3.07081	-3.76056	10.86782	1
H2A8	-1.81792	-.66518	11.26277	1
H3A8	-4.77912	-1.10549	9.78312	1
H1D1	-2.15807	-9.33714	-2.48121	1
H2D1	-1.07714	-8.52078	-5.55958	1
H1D2	1.14895	5.79768	-8.28834	1
H2D2	2.35271	2.79113	-9.19541	1
H1D3	-2.30736	9.08014	2.65507	1
H2D3	-1.14517	8.17874	5.67863	1
H1D4	.93541	-5.13250	8.73054	1
H2D4	2.17508	-2.04091	9.20297	1
H11	-4.87361	-6.80302	3.09159	1
H22	-6.11894	-2.48310	-.51212	1
H23	-1.71965	-4.05157	-4.60904	1
H14	1.50044	-7.08081	-.65574	1
H25	4.72054	-2.76278	-6.90506	1
H16	6.17563	.48566	-2.36405	1
H17	1.86516	4.82447	-3.85882	1
H28	-1.22265	.77668	-7.09026	1
H19	-5.07014	6.72176	-2.88750	1
H210	-6.19075	2.25066	.51967	1
H211	-1.80091	3.77567	4.65251	1
H112	1.36249	6.95608	.66518	1
H213	5.05502	2.77223	6.78412	1
H114	6.18508	-.63495	2.28468	1
H115	1.66107	-4.72054	4.13283	1
H216	-1.34360	-.29858	6.75199	1
H1R1	-6.73499	-8.12016	-1.28123	1

H2R1	-8.82125	-5.62005	-2.12972	1
H1R2	-5.62572	-7.40773	-5.56336	1
H2R2	-6.05846	-4.08370	-5.29124	1
H1R3	8.86660	2.17130	-5.54824	1
H2R3	6.69908	1.43619	-8.01244	1
H1R4	6.18319	5.43863	-3.87205	1
H2R4	5.71264	5.79768	-7.18285	1
H1R5	-6.76711	7.91985	1.36060	1
H2R5	-8.89683	5.45375	2.19397	1
H1R6	-5.68430	7.17529	5.65217	1
H2R6	-6.15862	3.85882	5.36493	1
H1R7	8.83825	-2.44720	5.36493	1
H2R7	6.90884	-1.40974	7.91796	1
H1R8	5.85815	-5.57091	4.07992	1
H2R8	5.47265	-5.65595	7.41907	1
N1	-.00060	-.02122	-.05344	0
H1	-1.13573	1.13382	.24474	0
H2	-.97996	-1.14918	-.31143	0
H3	.98222	-.16548	.86410	0
H4	.99277	.52548	-1.48835	0



## Zusammenfassung

Anhand von ab initio Berechnungen an kleinen Molekülen (Wasser, Dimethylsulfid, Trimethylamin, Dimethylether, Methylacetat, Aceton, Dimethylacetamid) wurde der Einfluss von funktionellen Gruppen auf die Wechselwirkungsenergie mit Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumionen untersucht. Es stellte sich heraus, dass vor allem Ether- und Aminofunktionen zu einer stärkeren Wechselwirkung mit Ammonium- als mit Kaliumionen führen.

Mit verschiedenen Modellliganden mit Ether-, Amino-, Ester- und Amidfunktionen wurden Wechselwirkungen mit Kalium- und Ammoniumionen an mehreren hundert Positionen mit ab initio Methoden berechnet. Aus den erhaltenen Wechselwirkungsenergien wurden Parameter bestimmt, die im Paarpotentialmodell eingesetzt die ab initio Werte für die Kaliumkomplexe auf 5 kJ/mol und für die Ammoniumkomplexe auf 10 kJ/mol genau reproduzierten.

Die berechneten Parameter wurden anschliessend auf grössere Moleküle übertragen. Während das Paarpotentialmodell für 18-Krone-6 qualitativ brauchbare Ergebnisse lieferte, die im Einklang mit Röntgenstrukturdaten standen, konnte mit Nonactin nur noch für die Wechselwirkung mit dem Ammoniumion ein vernünftiger Energiewert erhalten werden. Als mögliche Hauptursache für das Versagen des Modells wird die Unkenntnis von genauen Atomladungen für Nonactin vermutet.



## Summary

With the aid of ab initio calculations on small molecules (water, dimethyl sulfide, trimethylamine, dimethyl ether, methyl acetate, acetone, dimethyl acetamide) the influence of functional groups on the interaction energy with lithium, sodium, potassium and ammonium ions was investigated. It was found that especially ether and amine functions lead to stronger interactions with ammonium than with potassium ions.

With different model ligands containing ether, amine, ester, and amide functions interaction energies for several hundred positions of ammonium and potassium ions were calculated with ab initio methods. The interaction energies thus obtained allowed to determine parameters which, implemented in the pair potential model, agreed fairly well with the ab initio values, namely within 5 kJ/mol for the potassium complexes and within 10 kJ/mol for the ammonium complexes.

The parameters found were also applied to larger molecules. For 18-crown-6 the results were in good agreement with data obtained by X-ray studies. On the contrary, for nonactin only the energies for the ammonium ion were reasonable. The reason for the failure of the model under investigation is supposed to lie in the uncertainty of the atomic charges of the nonactin molecule.



## Literaturverzeichnis

- [1] C.Moore and B.C.Pressman, Biochem. Biophys. Res. Comm. 15, 562 (1964).
- [2] Z.Stefanac und W.Simon, Chimia 20, 436 (1966).
- [3] Z.Stefanac and W.Simon, Microchem. J. 12, 125 (1967).
- [4] L.A.R.Pioda und W.Simon, Chimia 23, 72 (1969).
- [5] L.A.R.Pioda, V.Stankova, and W.Simon, Analyt. Letters 2, 665 (1969).
- [6] W.Morf, The principles of ion-selective electrodes and of membrane transport, in: Studies in Analytical Chemistry, Vol. 2, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1981.
- [7] Lit. [6], S. 269.
- [8] W.E.Morf und W.Simon, Helv. Chim. Acta 54, 794 (1971).
- [9] W.E.Morf und W.Simon, Helv. Chim. Acta 54, 2683 (1971).
- [10] D.Amman, E.Pretsch, and W.Simon, Analyt. Letters 5, 843 (1972).
- [11] D.Ammann, W.E.Morf, P.Anker, P.C.Meier, E.Pretsch, and W.Simon, Ion-Selective Electrode Rev. 5, 3 (1983).
- [12] Lit. [6], S. 330.
- [13] M.Badertscher, M.Welti, P.Portmann, and E.Pretsch, Topics in Current Chemistry, 1986, im Druck.
- [14] P.Schuster, W.Jakubetz, and W.Marius, Topics in Current Chemistry 60, 1 (1975).
- [15] H.Umeyama, S.Nakagawa, T.Nomoto, and I.Noriguchi, Chem. Pharm. Bull. 28, 745 (1980).
- [16] H. Umeyama and T.Nomoto, Chem. Pharm. Bull. 27, 2504 (1979).
- [17] R.A.Bartsch and P.Carsky, J. org. Chem. 45, 4782 (1980).
- [18] N.Gresh, P.Claverie, and A.Pullman, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp. 13, 243 (1979).

- [19] A.Pullman, K.Zakrcewska, and D.Perahia, Int. J. Quantum Chem. 16, 395 (1979).
- [20] E.Clementi, F.Cavallone, and R.Scordamaglia, J. Am. Chem. Soc. 99, 5531 (1977).
- [21] R.Scordamaglia, F.Cavallone, and E.Clementi, J. Am. Chem. Soc. 99, 5545 (1977).
- [22] G.Bolis and E.Clementi, J. Am. Chem. Soc. 99, 5550 (1977).
- [23] G.Corongiu, E.Clementi, E.Pretsch, and W.Simon, J. Chem. Phys. 70, 1266 (1979).
- [24] G.Corongiu, E.Clementi, E.Pretsch, and W.Simon, J. Chem. Phys. 72, 3096 (1980).
- [25] E.Pretsch, Habilitationsschrift, ETH Zürich, 1979.
- [26] U.Burkart and N.L.Allinger, ACS Monograph 177 (1982).
- [27] M.Welti, Diss. ETH Zürich, in Vorbereitung.
- [28] R.P.Scholer und W.Simon, Chimia 24, 372 (1970).
- [29] H.Primas und U.Müller-Herold, Elementare Quantenchemie, B.G.Teubner, Stuttgart, 1984.
- [30] P.Carsky and M.Urban, Lecture Notes in Chemistry 16, 1 (1980).
- [31] T.K.Ha, Vorlesung SS 1981, ETH Zürich.
- [32] L.Zülicke, Quantenchemie 1, VEB deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1973.
- [33] E.Clementi, Lecture Notes in Chemistry 2, 1 (1976).
- [34] D.R.Hartree, Proc. Cambr. Phil. Soc. 24, 89, 111, 246 (1928).
- [35] V.Fock, Z. Physik 61, 126 (1930).
- [36] J.C.Slater, Phys. Rev. 35, 210 (1930).
- [37] C.C.Roothaan, Rev. Mod. Phys. 23, 69 (1951).
- [38] J.C.Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930).
- [39] E.Clementi J. Chem. Phys. 38, 996, 1001 (1963).
- [40] E.Clementi J. Chem. Phys. 41, 295 (1964).

- [41] E.Clementi J. Chem. Phys. 41, 303 (1964).
- [42] E.Clementi and C.Roetti, Atomic Data und Nuclear Data Tables 14, 177 (1974).
- [43] R.S.Mulliken, J. Chem. Phys. 36, 3428 (1962).
- [44] P.G.Rezey, R.E.Kary, and I.G.Csizmadia, J. Chem. Phys. 66, 964 (1977).
- [45] S.F.Boys, Proc. Roy. Soc (London) A200, 542 (1950).
- [46] S.Huzinaga, J. Chem. Phys. 42, 1293 (1965).
- [47] E.Clementi, J. Chem. Phys. 46, 4737 (1967).
- [48] W.J.Hehre, R.F.Stewart, and J.A.Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).
- [49] W.J.Hehre, R.Ditchfield, R.F.Stewart, and J.A.Pople, J. Chem. Phys. 52, 2769 (1970).
- [50] T.H.Dunning, J. Chem. Phys. 53, 2823 (1970).
- [51] L.Gianolio, R.Pavani, and E.Clementi, Gazz. Chim. Ital. 108, 181 (1978).
- [52] L.Gianolio and E.Clementi, Gazz. Chim. Ital. 110, 179 (1980).
- [53] S.Huzinaga (ed.), Phys. Sci. Data 16, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1984.
- [54] Y.Sakay, H.Tatewaki, and S.Huzinaga, J. Comput. Chem. 3, 6 (1982).
- [55] T.K.Ha, E.Pretsch, and M.Welti, J. Chem. Phys., im Druck.
- [56] G.H.F.Diercksen, W.P.Kraemer, and B.O.Roos, Theor. Chim. Acta (Berlin) 36, 249 (1975).
- [57] W.Kolos, Theor. Chim. Acta 51, 219 (1979).
- [58] S.F.Boys and F.Bernardi, Mol. Phys. 19, 553 (1970).
- [59] V.Carravetta and E.Clementi, J. Chem. Phys. 81, 2646 (1984).
- [60] A.Pullman, H.Berthod, and N.Gresh, Int. J. Quantum Chem., Quantum Chem. Symp. 10, 59 (1976).
- [61] P.Schuster, W.Jakubetz, and W.Marius, Topics in Current Chemistry 60, 1 (1975).

- [62] J.Bendl and E.Pretsch, *J. Comput. Chem.* 3, 580, (1982).
- [63] N.Gresh, P.Claverie, and A.Pullman, *Theor. Chim. Acta* 66, 1 (1984).
- [64] J.M.Lehn, *Struct. Bonding* 16, 1 (1973).
- [65] J.E.Del Bene and H.D.Mettee, *J. Phys. Chem.* 87, 3279 (1983).
- [66] R.M.Izatt, D.J.Eatough, and J.J.Christensen, *Struct. Bonding* 16, 161 (1973).
- [67] E.Clementi and H.Popkie, *J. Chem. Phys.* 57, 1077 (1972).
- [68] L.Pierce and M.Hagashi, *J. Chem. Phys.* 35, 479 (1961).
- [69] J.E.Wollrab and V.Laurie, *J. Chem. Phys.* 51, 1580 (1969).
- [70] U.Blukis, P.H.Kasai, and R.J.Myers, *J. Chem. Phys.* 38, 2753 (1963).
- [71] P.W.Allen and L.E.Sutton, *Acta Cryst.* 3, 46 (1950).
- [72] R.Nelson and L.Pierce, *J. Mol. Spect.* 18, 344 (1965).
- [73] M.Kitano, T.Fukuyama, and K.Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Japan* 46, 384 (1973).
- [74] M.J.S.Dewar and N.C.Baird, *Quantum Chemical Program Exchange*, Pgm Nr 136, 1974.
- [75] W.S.Benedict, N.Gailor, and E.K.Plyler, *J. Chem. Phys.* 24, 1139 (1956).
- [76] K.Kuchitsu and Y.Morino, *Bull. Chem. Soc. Japan* 38, 814 (1965).
- [77] J.W.C.Johns, *Can. J. Phys.* 49, 944 (1971).
- [78] K.Rasmussen, *Lecture Notes in Chemistry* 37, 8 (1985).
- [79] D.R.Davies and E.Clementi, *J. Chem. Phys.* 45, 2593 (1966).
- [80] E.Clementi, *Privatmitteilung*.
- [81] R.L.Woodin, F.A.Houle, and W.A.Goddard III, *Chem. Phys.* 14, 461 (1976).

- [82] I.Dzidić and P.Kebarle, J. Phys. Chem. 74, 1466 (1970).
- [83] M.Perricaudet and A.Pullman, FEBS Letters 34, 222 (1973).
- [84] H.Kistenmacher, H.Popkie, and E.Clementi, J. Chem. Phys. 59, 5842 (1973).
- [85] W.R.Davidson and P.Kebarle, J. Am. Chem. Soc. 98, 6125 (1976).
- [86] A.Pullman and A.M.Armbruster, Chem. Phys. Lett. 36, 558 (1975).
- [87] J.D.Payzant, A.J.Cunningham, and P.Kebarle, Can. J. Chem. 51, 3242 (1973).
- [88] S.F.Smith, J.Chandrasekhar, and W.L.Jorgensen, J. Phys. Chem. 86, 3308 (1982).
- [89] R.H. Staley and J.L.Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 97, 5920 (1975).
- [90] A.Pullman and P.Brochen, Chem. Phys. Lett. 34, 7 (1975).
- [91] R.L.Woodin and J.L.Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 100, 501 (1978).
- [92] A.Pullman, C.Giessner-Prettre, and Yu.V.Kruglyak, Chem. Phys. Lett. 35, 156 (1975).
- [93] W.R.Davidson and P.Kebarle, J. Am. Chem. Soc. 98, 6133 (1976).
- [94] W.R.Davidson and P.Kebarle, Can. J. Chem. 54, 2594 (1976).
- [95] J.M.Timko, S.S.Moore, D.M.Walba, P.C.Hiberty, and D.J.Cram, J. Am. Chem. Soc. 99, 4207 (1977).
- [96] J.F.Hinton, A.Beeler, D.Harpool, R.W.Briggs, and A.Pullman, Chem. Phys. Lett. 47, 411 (1977).
- [97] P.Kallmann, Chem. Phys. Lett. 55, 555 (1978).
- [98] J.E.Del Bene, Chem. Phys. 40, 329 (1979).
- [99] M.A.Peterson and R.A.Poirier, Monstergauss, University of Toronto, Canada, 1981.
- [100] L.E.Sutton (ed), Chem. Soc. Spec. Publ. 11 und 18, 1958 und 1965.

- [101] E.Pretsch, M.Vasák und W.Simon, *Helv. Chim. Acta* 55, 1098 (1972).
- [102] K.Neupert-Laves und M.Dobler, *Helv. Chim. Acta* 59, 614 (1976).
- [103] M.Hayashi, H.Imaishi, K.Ohno, and H.Murata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 44, 299 (1971).
- [104] R.S.Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, 1833 (1955).
- [105] G.Corongiu and E.Clementi, *Gazz. Chim. Ital.* 108, 273 (1978).
- [106] J.A.Nelder and R.Mead, *Comput. J.* 7, 308 (1964).
- [107] E. Pretsch, unveröffentlichte Arbeit.
- [108] P.Seiler, M.Dobler, and J.D.Dunitz, *Acta Cryst.* B30, 2744 (1974).
- [109] O.Nagano, A.Kobayashi, and Y.Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* 51, 790 (1978).
- [110] M.Welti, unveröffentlichte Resultate.
- [111] M.Dobler, J.D.Dunitz und B.T.Kilburn, *Helv. Chim. Acta* 52, 2573 (1969).

## Lebenslauf

- 1955 Geboren am 13. April in Basel
- 1962-1963 Primarschule in Basel
- 1963-1967 Primarschule in Wohlen (AG)
- 1967-1971 Bezirksschule in Wohlen
- 1971-1974 Kantonsschule Aarau, abgeschlossen mit Maturität Typ C
- 1975-1977 Studium der Biochemie an der ETH Zürich
- 1977-1980 Studium der Chemie an der Abt. X der ETH mit Diplomabschluss
- 1981-1986 Promotionsarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. W. Simon am Laboratorium für organische Chemie, ETH Zürich
- 1982-1985 Praktikumsassistent für Analytische Chemie

Zürich, im Februar 1986

Pius Portmann