

**Computersimulationen zum Löseverhalten von Cellulose in
aliphatischen Amin-N-oxiden**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Richard J. Marhöfer
aus Worms

Berichterstatter:	Prof. Dr. J. Brickmann
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. H. J. Lindner
Tag der Einreichung:	06. April 2004
Tag der mündlichen Prüfung:	24. Mai 2004

Darmstadt 2004

D17

Meinen Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie, Fachgebiet Physikalische Chemie I, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. Brickmann in der Zeit von September 1994 bis März 2004, mit Unterbrechungen, durchgeführt.

Mein Dank an dieser Stelle gilt:

- Herrn Prof. Dr. J. Brickmann für die interessante Themenstellung, die stetige Unterstützung und Förderung sowie die mir gewährte Entfaltungsfreiheit,
- Herrn Priv.-Doz. Dr. S. M. Kast, Frau Dr. K. M. Kast und Herrn Dr. S. Reiling für fruchtbare wissenschaftliche Diskussionen,
- Herrn Dr. H.-J. Bär für seine unermüdliche Unterstützung sowohl wissenschaftlicher als auch organisatorischer Art,
- Herrn Dipl.-Ing. Bernd Schilling für die Unterstützung und regen Austausch bei der Benutzung des Programms SIMPSON,
- Herrn Dr. H. Vollhardt für die wertvolle Unterstützung beim Einstieg in Unix und die Unix-Administration sowie viele wertvolle Diskussionen,
- den Herren Dr. M. Keil und Dr. T. Exner sowie Herrn Dipl.-Ing. T. Borosch für die Unterstützung in der Administration der SGI-Unix-Umgebung, viele interessante und wertvolle Diskussionen und viel Spaß in den Pausen,
- Frau Dipl.-Ing. J. Saroukh, Herrn Dr. D. Zahn und allen Mitarbeitern des Arbeitskreises für die schöne Zeit,
- der Akzo Nobel AG für die Gelegenheit zur Teilnahme am Kooperationsprojekt „Simulation von Cellulose und Cellulose-Derivaten“ sowie
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die Förderung im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Cellulose und Cellulosederivate – molekulares und supramolekulares Strukturdesign“.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	6
2	MOLEKULARDYNAMISCHE SIMULATIONEN	11
2.1	Die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichung	11
2.2	Kraftfelder	12
2.2.1	Potentialtypen zur Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen	12
2.2.2	Potentialtypen zur Beschreibung intramolekularer Wechselwirkungen	13
2.2.3	Baukastenprinzip des CHARMM-Kraftfeldes	14
2.2.4	Periodische Randbedingungen	14
2.3	Simulationen bei konstanter Temperatur	15
2.4	Simulationen bei konstantem Druck	15
2.5	High Temperature Annealing (HTA)	16
2.6	Analyse der Simulationsergebnisse	17
2.6.1	Radiale Paarverteilungsfunktionen	17
2.6.2	Wasserstoffbrückenbindungen	17
2.6.3	Selbstdiffusionskoeffizienten	18
3	KRISTALLINE CELLULOSE	19
3.1	Modell	20
3.2	Modellaufbau	21
3.3	High Temperature Annealing	21
3.4	Optimierung der Zellparameter	22
3.5	Bestimmung des Elastizitätsmodul in Faserrichtung (Young-Modul)	23
3.6	Ergebnisdiskussion	24
4	CELLULOSE IN LÖSUNG	30
4.1	Modell	30
4.1.1	Modellaufbau	30
4.1.2	Systeme	31
4.2	Radiale Paarverteilungsfunktionen	32
4.2.1	Cellohexaose – TMAO – Wasser rigid und flexibel (System Nr. 1 und System Nr. 2)	33
4.2.2	Cellohexaose – NMMO – Wasser rigid und flexibel (System Nr. 3 und System Nr. 4)	41
4.2.3	N-Oxid – N-Oxid- und N-Oxid – Wasser-Verteilungsfunktionen (Systeme 1 – 4)	49
4.3	Selbstdiffusionskoeffizienten	54
4.4	Wasserstoffbrückenbindungen	55
4.4.1	Austauschzeiten	56
4.4.2	Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen	58
4.5	Sauerstoffpopulation an der Cellohexaose	63

5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	67
6	LITERATURVERZEICHNIS	71
7	ANHANG	76
7.1	Hilfsmittel	76
7.2	Lebenslauf	77

1 Einleitung

Cellulose, der Hauptbestandteil der pflanzlichen Zellwand, spielt eine bedeutende Rolle als industriell genutzter Rohstoff, vor allem in der Papier- und Faserindustrie. Das isotaktische Polyacetal der Cellobiose gehört wie sein Monomer zur Substanzklasse der Kohlenhydrate. Der monomere Grundbaustein Cellobiose besteht wiederum aus zwei Glucoseeinheiten, die über eine β -1,4-glykosidische Bindung verknüpft sind. Dementsprechend kann Cellulose auch als das syndiotaktische Polyacetal der Glucose bezeichnet und die allgemeine Summenformel entsprechend als $C_{6P}H_{10P+2}O_{5P+1} \approx (C_6H_{10}O_5)_P$ angegeben werden. P steht hierbei für den Polymerisationsgrad, der abhängig von der Herkunft und Bearbeitung der Cellulose stark schwankt.

Die Nachhaltigkeit des Rohstoffes ist in der industriellen Nutzung der Cellulose zweifelsohne von sehr großer Bedeutung. Mit einer Biosyntheserate von ca. $180 \cdot 10^9$ t/a [1] gehört Cellulose zu den nachwachsenden Rohstoffen, die bei besonnener Nutzung nicht verbraucht werden können. Hauptquellen zur Gewinnung von Cellulose sind Holz und Baumwolle. Der größte Teil der industriell genutzten Cellulose, sowohl aus Holz als auch aus Baumwolle, wird zur Produktion von Papier, Pappe oder Textilien eingesetzt. Ein deutlich geringerer Teil findet Verwendung zur Produktion von Cellulose-Chemiefasern [2]. Die jährliche Produktion von Cellulose-Chemiefasern oder Regeneratcellulose liegt bei ca. $3.25 \cdot 10^6$ t [1].

Ein wesentlicher Prozessschritt in der Produktion von Cellulose-Chemiefasern ist das Auflösen der Roh-Cellulose zur Herstellung der Spinnlösung. Die konventionellen Verfahren – Viskose-Verfahren und Cuoxam-Verfahren – setzen zu diesem Zweck die stark umweltgefährdenden Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff (CS_2) bzw. Cuoxam ($[Cu(NH_3)_4](OH)_2$) ein. Seit der Entdeckung der aliphatischen Amin-N-oxide als Cellulose-Lösungsmittel Anfang der achtziger Jahre des letzten Jahrhunderts und der Entwicklung des Lyocell-Prozesses steht ein umweltfreundliches Verfahren zur industriellen Verarbeitung von Cellulose zur Verfügung. Dabei wird die Roh-Cellulose in einer Schmelze des Monohydrats des N-Methylmorpholin-N-oxids (NMMO) gelöst. Die dabei entstandene hochviskose Lösung wird durch Düsen gepresst, in einem Luftspalt verzogen und in Wasser

bzw. einer verdünnten wäßrigen Lösung von NMMO ausgefällt. Durch Abdestillieren des Exzess-Wassers aus der Fällbad-Lösung kann das Lösemittel zu einem Anteil von 99.7% zurückgewonnen werden [3]. Der nicht zurückgewinnbare Anteil kann in entsprechend ausgerüsteten Kläranlagen biologisch abgebaut werden.

Die Eigenschaften der mit diesem Prozeß produzierten Fasern unterscheiden sich erheblich von denen herkömmlicher Regeneratfasern. Verglichen mit Viskose besitzen sie eine höhere Kristallinität, größere Kristallitgrößen sowie eine höhere Ordnung in den amorphen Bereichen. Allerdings tendieren die Fasern stärker zur Fibrillierung, was jedoch durch eine geeignete Nachbearbeitung verhindert werden kann [1].

Es können jedoch nicht alle aliphatischen Amin-N-oxide im Lyocell-Prozeß eingesetzt werden. Das Lösevermögen für Cellulose innerhalb der homologen Reihe der aliphatischen Amin-N-oxide schwankt sehr stark. Strukturell und chemisch sehr ähnliche Amin-N-oxide und selbst direkte Nachbarn innerhalb der homologen Reihe können Löse- bzw. Nichtlösemittel für Cellulose sein (siehe Abbildung 1.1). Bislang konnte keine Erklärung für das sehr unterschiedliche Lösevermögen für Cellulose in verschiedenen aliphatischen Amin-N-oxiden gefunden werden, obwohl in der Literatur eine Reihe von experimentellen und quantenchemischen Untersuchungen bekannt sind, die darauf abzielen, geeignete molekulare Parameter zur Erklärung des Lösevermögens zu ermitteln [4-40]. Das grundlegende Konzept einer auf molekularen Parametern basierten Klassifizierung ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt. In beiden Teilen der Abbildung sind jeweils zwei willkürlich gewählte molekulare Parameter der untersuchten Moleküle gegeneinander aufgetragen. Die zu untersuchende Moleküleigenschaft wie zum Beispiel das Lösevermögen bzw. Nichtlösevermögen für Cellulose ist durch ausgefüllte bzw. nicht ausgefüllte Kreise symbolisiert. Während in Abbildung 1.2 A keine Korrelation der zu untersuchenden Moleküleigenschaft mit den beiden gewählten molekularen Parametern zu erkennen ist, finden sich die Lösungsmittel in Abbildung 1.2 B innerhalb eines Clusters.

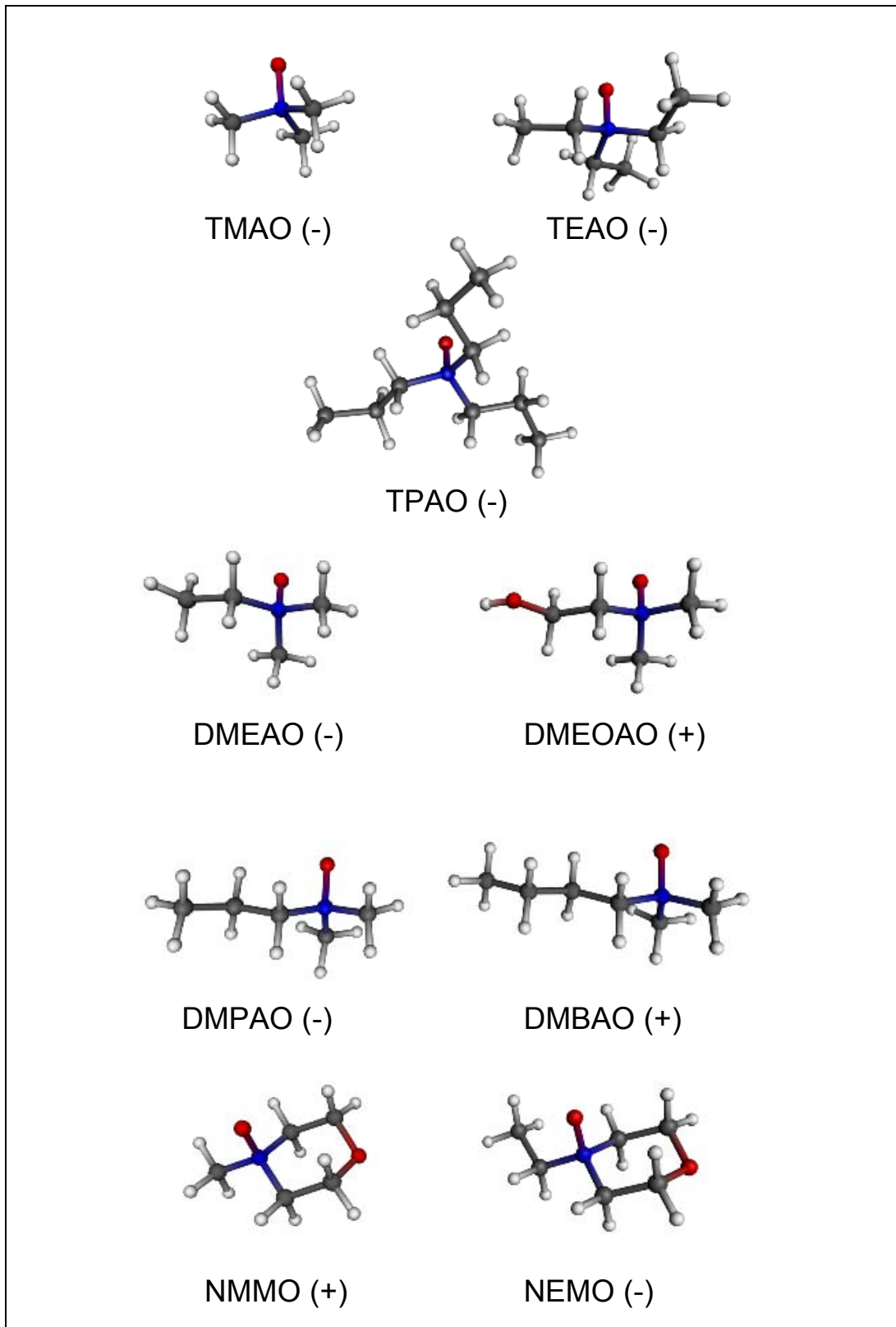


Abbildung 1.1: Vertreter aliphatischer Amin-N-oxide und ihr Lösevermögen gegenüber Cellulose: (+) löst Cellulose, (-) löst Cellulose nicht. TMAO: N,N,N-Trimethylamin-N-oxid (-), TEAO: N,N,N-Triethylaminoxid (-), TPAO: N,N,N-Tripropylaminoxid (-), DMEAO: N,N-Dimethylethylamin-N-oxid (-), DMEOAO: N,N-Dimethylethanolamin-N-oxid (+), DMPAO: N,N-Dimethylpropylamin-N-oxid (-), DMBAO: N,N-Dimethylbutylamin-N-oxid (+), NMMO: N-Methylmorpholin-N-oxid (+), NEMO: N-Ethylmorpholin-N-oxid (-)

Die molekulare Eigenschaft, z.B. das Lösevermögen für Cellulose, steht demnach in einer Beziehung zu den ausgewählten molekularen Parametern. Im Fall der aliphatischen Amin-N-oxide konnte keine Beziehung des in Abbildung 1.2 B wiedergegebenen Typs gefunden werden.

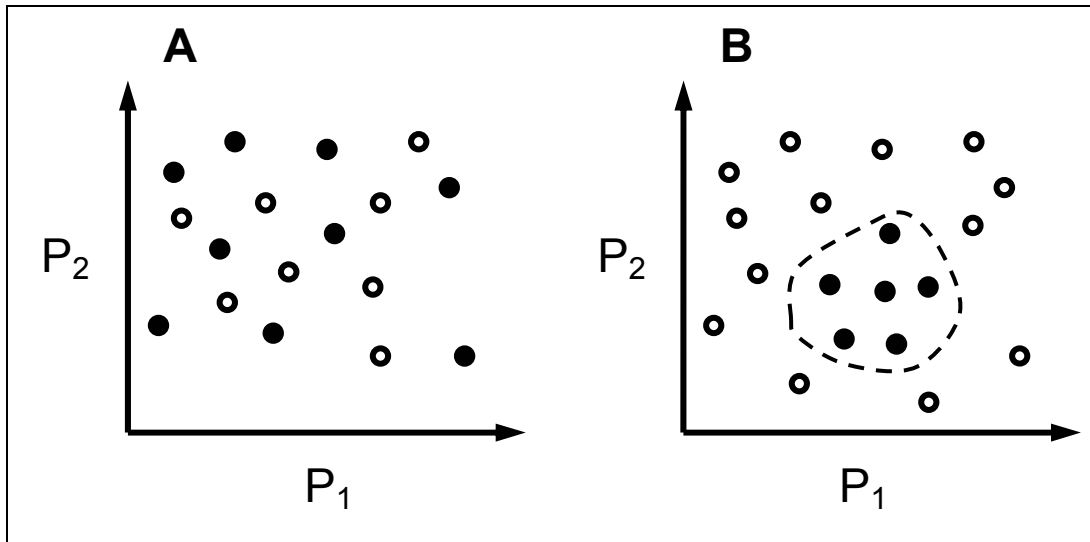


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung der Klassifizierung einer Moleküleigenschaft auf Basis molekularer Parameter. Aufgetragen sind zwei willkürlich gewählte molekulare Parameter P_1 und P_2 sowie eine binäre Eigenschaft der jeweiligen Moleküle (ausgefüllte und nicht ausgefüllte Kreise). **A** Eine Beziehung zwischen der untersuchten Moleküleigenschaft und den aufgetragenen molekularen Parametern ist nicht zu erkennen. **B** Zwischen den aufgetragenen molekularen Parametern und der untersuchten Moleküleigenschaft besteht eine Beziehung. Die Moleküle einer Eigenschaft sind innerhalb eines Clusters zu finden.

Als eine mögliche Ursache für das abweichende Löseverhalten der aliphatischen Amin-N-oxide wird die unterschiedliche Ausbildung von Solvens-Solvens- bzw. Solvens-Solvat-Aggregaten diskutiert [4]. Hierbei handelt es sich jedoch nicht um eine individuelle Moleküleigenschaften, sondern um einen kooperativen Effekt innerhalb des Molekülverbandes.

Ziel dieser Arbeit war es mittels der Methode der molekulardynamischen Simulation das Löseverhalten von Cellulose in aliphatischen Amin-N-oxiden zu untersuchen. Um Unterschiede in der Ausbildung verschiedener Solvens-Solvens- bzw. Solvens-Solvat-Aggregate zu erkennen, wurde ein System mit dem Cellulose-Lösemittel NMMO und ein System mit dem Cellulose nicht lösenden N,N,N-Trimethylamin-N-oxid (TMAO) vergleichend ausgewertet.

Die Auswahl des geeigneten Kraftfeldes sowie des geeigneten Modellsystems ist von grundlegender Bedeutung für die molekulardynamische Simulation. Für die Simulation der aliphatischen Amin-N-oxide wurde ein von Kast *et al.* eigens für aliphatische Amin-N-oxide entwickeltes Kraftfeld eingesetzt. Für die Simulation der Cellulose wurde ein von Reiling *et al.* entwickeltes Kohlenhydrat-Kraftfeld verwendet. Die Eignung des Kohlenhydrat-Kraftfeldes sowie des Cellulose-Modellsystems wurde durch die Simulation kristalliner Cellulose überprüft. Die vorliegende Arbeit gliedert sich daher wie folgt: In Kapitel 2 folgt eine kurze Beschreibung der eingesetzten Simulations- und Analyseverfahren. Kapitel 3 gibt eine Übersicht über die durchgeführten Simulationen kristalliner Cellulose zur Überprüfung des eingesetzten Kraftfeldes und des Cellulose-Modells. Die Simulationen zur Untersuchung des Löseverhaltens von Cellulose in aliphatischen Amin-N-oxiden sind in Kapitel 4 wiedergegeben. Kapitel 5 umfaßt die abschließende Diskussion der Simulationsergebnisse.

2 Molekulardynamische Simulationen

2.1 Die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichung

In der Molekulardynamik-Simulation [41] wird das Verhalten eines Systems auf der Basis der klassischen Mechanik beschrieben, indem die gekoppelten Newtonschen Bewegungsgleichungen für jedes Kraftzentrum numerisch integriert werden.

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (2.1)$$

\mathbf{F}_i = Kraft auf Teilchen i , m_i = Masse des Teilchens i , $\ddot{\mathbf{r}}_i$ = Beschleunigung des Teilchens i , t = Zeitpunkt t

Die Bewegung der Teilchen wird zu diesem Zweck zeitlich diskretisiert, wobei die Berechnung der Ortskoordinaten \mathbf{r}_i zu einem bestimmten Zeitpunkt aus der Kenntnis der Orte, Geschwindigkeiten und Kräfte zu vorgegebenen Zeitpunkten in der Vergangenheit erfolgt.

Ein sehr häufig eingesetztes Verfahren zur Integration ist der Verlet-Algorithmus [42], der auf einer Taylorreihenentwicklung an der Stelle $\mathbf{r}(t)$ basiert. Dabei werden nur Terme maximal kubischer Ordnung berücksichtigt, Terme höherer Ordnung werden vernachlässigt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich bezüglich der Zeitschrittlänge Δt für $\mathbf{r}(t + \Delta t)$:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \ddot{\mathbf{r}}(t)\Delta t^2 \quad (2.2)$$

Aus mehreren Gründen hat der Verlet-Algorithmus weite Verbreitung gefunden; es ist nicht notwendig, Geschwindigkeiten zur Ermittlung der neuen Ortspositionen zu berechnen, das Verfahren ist zeitreversibel und die Energiestabilität ist auch bei der Wahl relativ großer Zeitschrittlängen gegeben. Nicht zuletzt handelt es sich beim Verlet-Algorithmus um einen sogenannten symplektischen Integrator [41].

Die Ermittlung der Geschwindigkeit $\mathbf{v}(t)$ der Teilchen zum Zeitpunkt t erfolgt nachträglich mit:

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.3)$$

2.2 Kraftfelder

Die Kräfte $\mathbf{F}_i(t)$ für die Integration der Bewegungsgleichung sind aus der Ableitung der Potentialfunktion V des Systems nach den Koordinaten der Teilchen zu erhalten:

$$\mathbf{F}_i(t) = -\frac{\partial V(\mathbf{r}_i(t), \dots, \mathbf{r}_n(t))}{\partial \mathbf{r}_i(t)} \quad (2.4)$$

Das benötigte Vielteilchenpotential V wird für die Computersimulation durch eine Summe von Wechselwirkungsenergien, die jeweils nur von wenigen Kraftzentren abhängen, angenähert:

$$V = \sum_{i,j} V_{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i,j,k} V_{ijk}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \sum_{i,j,k,l} V_{ijkl}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k, \mathbf{r}_l) \quad (2.5)$$

Die Gesamtheit der Potentialterme wird als *Kraftfeld* bezeichnet.

Die Kennzeichnung der verschiedenen Potentialterme nach *intramolekular* und *intermolekular*, wie sie oft vorgenommen wird, entspricht dabei nicht einer strikten Unterscheidung von Wechselwirkungen zwischen Atomen innerhalb eines Moleküls bzw. Atomen zweier verschiedener Moleküle: Wechselwirkungen zwischen Atomen innerhalb eines Moleküls, die durch mehr als drei Bindungen getrennt sind, werden durch die gleichen Potentialtypen beschrieben, die auch für *intermolekulare* Wechselwirkungen verwendet werden.

2.2.1 Potentialtypen zur Beschreibung intermolekularer Wechselwirkungen

Intermolekulare Wechselwirkungen werden zumeist durch Zwei-Körper-Terme beschrieben, die nur vom Abstand \mathbf{r}_{ij} zwischen zwei Kraftzentren abhängen. Diese können in zwei Kategorien aufgeteilt werden: Kurz- und langreichweitige Kräfte.

Zu den kurzreichweitigen Wechselwirkungen gehören die Van-der-Waalsschen Dispersionswechselwirkungen und die repulsiven Wechselwirkungen zwischen

den Teilchen. Zur Beschreibung dieser Terme wird häufig das sogenannte Lennard-Jones Potential eingesetzt:

$$V_{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.6)$$

σ_{ij} entspricht hierbei dem Nulldurchgang und $-\varepsilon_{ij}$ der Minimumsenergie des Potentials.

Langreichweitige Wechselwirkungen werden üblicherweise durch Coulomb-Wechselwirkungspotentiale zwischen Punktladungen beschrieben:

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

wobei q_i und q_j die Ladungen der Teilchen i und j beschreiben und ε_0 für die Dielektrizitätskonstante steht.

Zur exakten Berechnung der Beiträge dieser Wechselwirkungen muß eine Ewald-Summation [43] durchgeführt werden. Da dieses Verfahren aber sehr rechenzeitintensiv ist, greift man statt dessen häufig darauf zurück, nur diejenigen Wechselwirkungen zu berücksichtigen, bei denen der Abstand der Kraftzentren unter einem Schwellenwert, den Abschneideradius (*cutoff*) r_{cut} liegt. Zur Vermeidung einer Diskontinuität des Potentials und der Kräfte wird der Verlauf des Potentials so modifiziert, daß bei r_{cut} nicht nur das Potential Null wird, sondern auch die Ableitung des Potentials eine Nullstelle aufweist (*shifted-force potential*) [41]. Dieses Verfahren kann sowohl auf Coulomb- als auch auf Lennard-Jones-Wechselwirkungen angewendet werden.

2.2.2 Potentialtypen zur Beschreibung intramolekularer Wechselwirkungen

Intramolekulare Potentialtypen finden Verwendung für Atome innerhalb eines Moleküls, die nicht weiter als drei Bindungen voneinander getrennt sind. Bindungen (1,2-WW) und Valenzwinkel (1,3-WW) werden dabei durch harmonische Potentiale beschrieben. Zur Beschreibung von Diederwinkeln (1,4-WW) muß auf eine Fourierreihenentwicklung zurückgegriffen werden. Die in dieser Arbeit verwendeten intra- und intermolekularen Potentiale des CHARMM-Kraftfeldes sind in Abbildung 2.1 wiedergegeben.

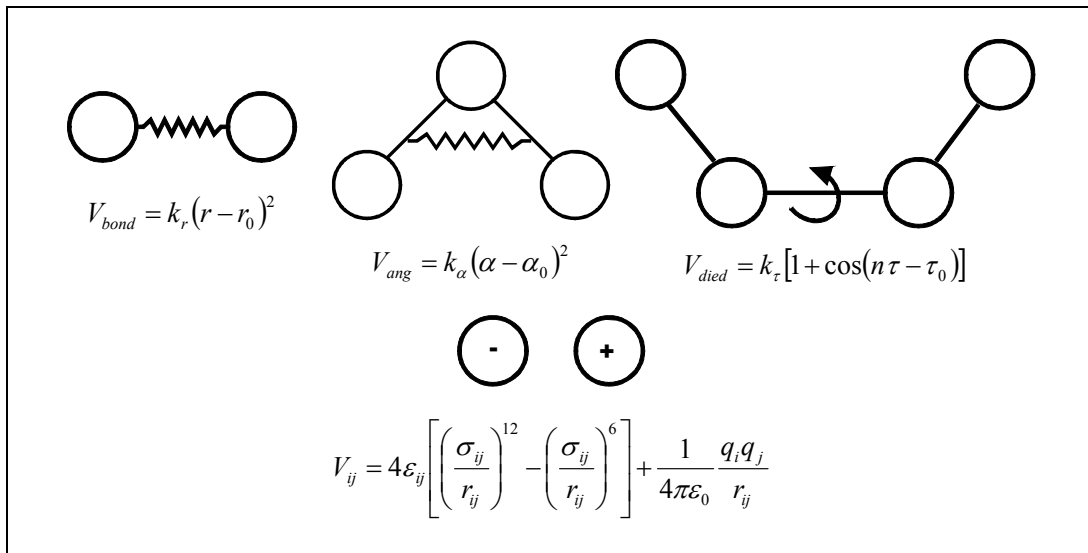


Abbildung 2.1: CHARMM-Kraftfeld

2.2.3 Baukastenprinzip des CHARMM-Kraftfeldes

Die in dieser Arbeit verwendeten Kraftfelder für Kohlenhydrate von Reiling *et al.* [44-46] und für aliphatische Amin-N-oxide von Kast *et al.* [4, 47, 48] sind in einem Baukastenprinzip basierend auf dem CHARMM-Kraftfeld aufgebaut. Somit können die Potentialparameter für einzelne Verbindungsklassen miteinander kombiniert werden, wodurch die Simulation komplexer Systeme ermöglicht wird.

2.2.4 Periodische Randbedingungen

In MD-Simulationen mit atomarer Auflösung kann nur eine sehr begrenzte Anzahl von Kraftzentren (10^3 - 10^5) und damit ein sehr kleiner Ausschnitt des untersuchten Systems simuliert werden. Am Rand der Simulationsbox kommt es dabei zu Oberflächeneffekten (*finite-size effects*). Zur Vermeidung dieser Randeffekte werden periodische Randbedingungen eingeführt. Dazu wird die Simulationszelle durch Translation in alle drei Raumrichtungen vervielfacht. Verläßt nun ein Teilchen die Simulationszelle, so tritt es an der gegenüberliegenden Seite der Zelle als Bildteilchen wieder ein [41]. Um eine Wechselwirkung eines Teilchens, mit dem eigenen Bildteilchen zu vermeiden, darf der *cutoff*-Radius nicht größer sein als die halbe Kantenlänge der Simulationsbox.

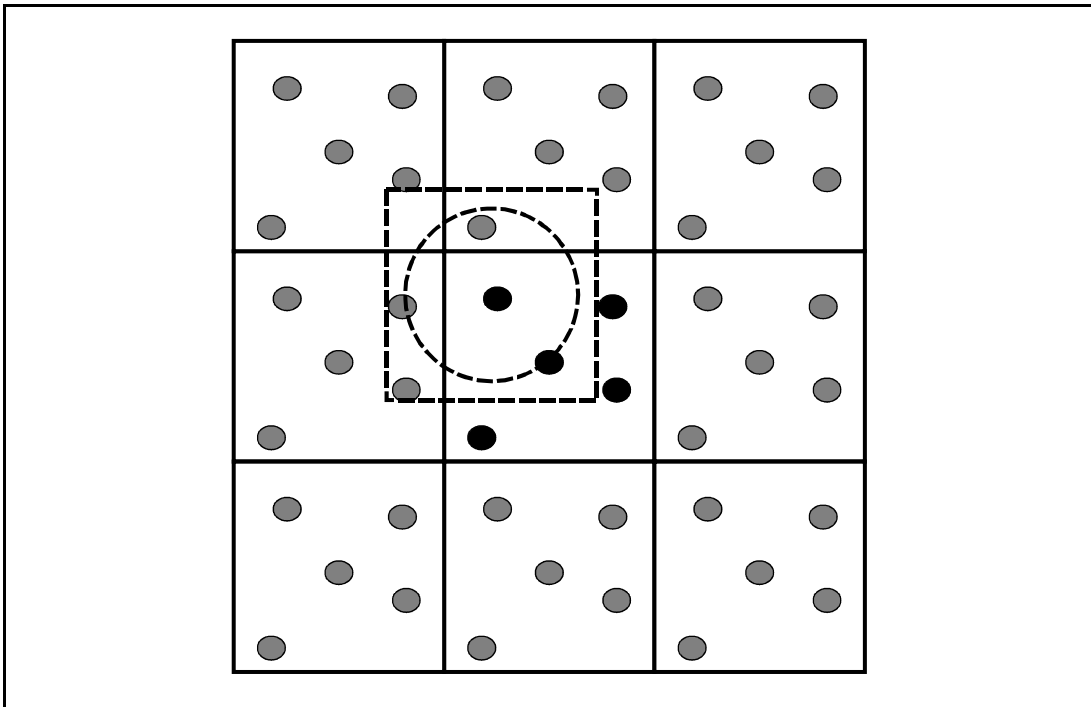


Abbildung 2.2: Schematische 2D-Darstellung periodischer Randbedingungen. Die Original-Simulationszelle ist umgeben von virtuellen Bildzellen. Es gilt die *minimum-image-convention*, d.h. es werden die nächsten Real- bzw. Bildteilchen betrachtet (gestrichelt gezeichnete Zelle). Der gestrichelt gezeichnete Kreis repräsentiert den *cutoff*-Radius.

2.3 Simulationen bei konstanter Temperatur

Der Verlet-Algorithmus in der unter Abschnitt 2.1 beschriebenen Form führt zu Simulationen im mikrokanonischen (NVE) Ensemble, d. h. bei konstanter Teilchenzahl N , konstantem Volumen V und konstanter Gesamtenergie E .

Es existieren verschiedene Verfahren, um die Temperatur während der Simulation konstant zu halten [41], die sich in deterministische und stochastische Verfahren unterteilen lassen. Bei dem in der vorliegenden Arbeit benutzen, von Kast *et al.* [49] vorgeschlagenen stochastischen Algorithmus, führen die Teilchen Stöße mit virtuellen Wärmebadpartikeln durch. Kast *et al.* konnten zeigen, daß mit dieser Methode eine kanonische Verteilung im Orts- und Impulsraum erzeugt wird.

2.4 Simulationen bei konstantem Druck

Zur Durchführung von Simulationen unter konstantem Druck existieren ebenfalls verschiedene Algorithmen. Standardmäßig eingesetzt werden beispielsweise die Algorithmen von Berendsen [50] oder Andersen [51].

Im Falle der durchgeführten Kristallsimulationen war es für die Berechnung der Young-Moduln notwendig, die Zellparameter bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck zu relaxieren. Durch die Definition von Bindungen zwischen Real- und Bildteilchen können jedoch die standardmäßig eingesetzten *constant-pressure*-Algorithmen nach Berendsen [50] oder Andersen [51] nicht eingesetzt werden, weshalb ein modifizierter Berendsen-*constant-pressure*-Algorithmus nach Reiling *et al.* [46] zum Einsatz kam. Die Funktionsweise des Algorithmus ist wie folgt:

- 1) Die Polymerkette wird entlang einer Zellenachse (z.B. der b-Achse) orientiert. Diese Zellenachse wiederum wird entlang einer kartesischen Achse (z.B. der y-Achse) orientiert.
- 2) Die Druckberechnung erfolgt nur für die x- und z-Achsen und es werden nur die a- und c-Achsen entsprechend des berechneten Drucks skaliert. Die Zellwinkel werden dabei konstant gehalten.

Dieser Algorithmus trägt nur Änderungen des Volumens der Einheitszelle, jedoch nicht Änderungen in der Form der Einheitszelle Rechnung. Die Längenänderungen der b-Achse (Faserachse) sollten gegenüber den Änderungen der a- und c-Achse sehr klein sein, so daß es gerechtfertigt erscheint, die Skalierung der b-Achse zu vernachlässigen. Dieser modifizierte *constant-pressure* Algorithmus wurde nur zur Äquilibration der Simulationszelle während der Berechnung der Young-Moduln (siehe Abschnitt 3.5) eingesetzt. Für Simulationen unter NpT-Bedingungen in flüssiger Phase (siehe Abschnitt 4.1) kam der unmodifizierte Berendsen-Algorithmus [50] zum Einsatz.

2.5 High Temperature Annealing (HTA)

In einer HTA [52] wird eine Trajektorie des Simulationssystems bei einer, gegenüber der Zimmertemperatur, stark erhöhten Temperatur simuliert. Dadurch wird es möglich, Barrieren auf der Energiehyperfläche zu überschreiten. In regelmäßigen Zeitabständen wird die gerade vorliegende Konfiguration auf Zimmertemperatur abgekühlt und zur Relaxation einige Zeit bei Zimmertemperatur simuliert. Im Anschluß daran erfolgt eine Energieminimierung durch schnelles Abkühlen auf $T = 0$ K (*rapid quenching*). Bei unendlicher Wiederholung dieser Prozedur wäre es somit möglich, das globale Minimum auf der Energiehyperfläche aufzu-

finden und die energetisch günstigste Konfiguration des Simulationssystems zu bestimmen.

2.6 Analyse der Simulationsergebnisse

2.6.1 Radiale Paarverteilungsfunktionen

Radiale Paarverteilungsfunktionen (g-Funktionen) beschreiben die relative Abweichung der lokalen Dichte bezogen auf die *bulk*-Dichte des Mediums. Die g-Funktion wird wie folgt berechnet:

$$g_{i,j}(r) = \left\langle \frac{n_{i,j}(r)}{\rho_{i,j}V(r)} \right\rangle_{NpT} \quad (2.8)$$

mit

$$V(r) = \frac{4}{3}\pi((r + \Delta r)^3 - r^3) \quad (2.9)$$

$n_{ij}(r)$: Anzahl der Teilchen des Kraftzentrumstyps j , in der Kugelschale $r+\Delta r$ des Volumens $V(r)$ um Teilchen des Kraftzentrumstyps i , ρ_{ij} : Teilchendichte in der Bulk-Phase

Die beiden betrachteten Teilchen können, müssen jedoch nicht von verschiedenen Typen sein. Die radiale Paarverteilungsfunktion liefert Informationen zum strukturellen Aufbau der fluiden Phase. Sind mehrere Moleküle eines Typs vorhanden, wird die g-Funktion für jedes Molekül berechnet und anschließend für alle Moleküle gemittelt.

2.6.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Zur Detektion einer Wasserstoffbrückenbindung (WBB) wurde ein geometrisches Maß nach Heinzinger und Pálinkás [53] benutzt. Danach liegt eine Wasserstoffbrückenbindung vor, wenn der intermolekulare Heteroatom-Heteroatomabstand kleiner oder gleich 3.35 \AA ist und der Winkel zwischen dem Heteroatom-Heteroatom-Vektor und dem intermolekularen Heteroatom-Wasserstoffatom-Vektor weniger als 20° beträgt.

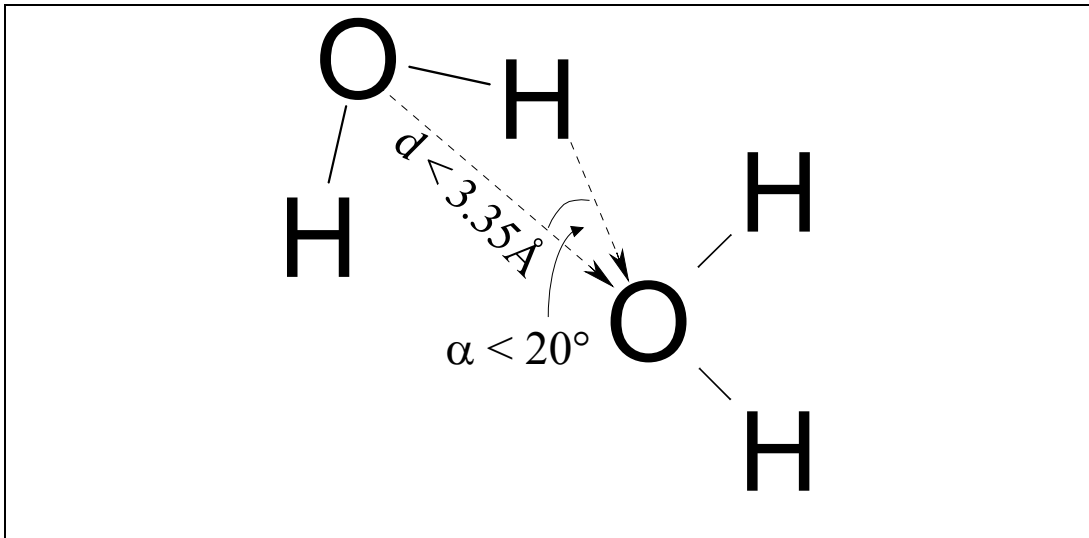


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Geometrie einer Wasserstoffbrückenbindung nach Heinzinger und Pálinkás [53].

2.6.3 Selbstdiffusionskoeffizienten

Selbstdiffusionskoeffizienten können aus Simulationsdaten über die mittleren Verschiebungsquadrate mittels der Einstein-Relation

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (2.10)$$

berechnet werden.

3 Kristalline Cellulose

Die Kristallstruktur von Cellulose ist bis heute nicht vollständig aufgeklärt. Als sicher geklärt gilt die Struktur von Cellulose I. Sie liegt in zwei Modifikationen, Cellulose I α und Cellulose I β , vor. Die beiden Modifikationen unterscheiden sich in ihren Kristallparametern. Während Cellulose I α eine trikline Einheitszelle mit einer Cellulosekette aufweist, liegt für Cellulose I β eine monokline Einheitszelle mit zwei Celluloseketten, die parallel zueinander angeordnet sind, vor. Die Struktur von Cellulose II (mercerisierte bzw. regenerierte Cellulose) konnte jedoch nicht endgültig aufgeklärt werden. Bekannt sind die Kristallparameter, es handelt sich, wie im Falle von Cellulose I β , um eine monokline Einheitszelle mit zwei Celluloseketten. Die Orientierung der Ketten ist jedoch strittig. Entsprechend der Anisotropie der Celluloseprimärstruktur ist sowohl eine parallele als auch eine antiparallele Orientierung der beiden Celluloseketten in der Einheitszelle zueinander denkbar. Während der überwiegende Anteil der Autoren eine antiparallele Kettenorientierung präferiert, favorisieren einige Autoren die parallele Kettenorientierung. Es ist aufgrund des untrennbaren Nebeneinanders kristalliner und amorpher Bereiche nicht möglich die Struktur von Cellulose II eindeutig aufzuklären. Weder die Röntgenstrukturanalyse [54-57], noch alternative Verfahren wie beispielsweise Packungsanalysen [58, 59] konnten eindeutig zugunsten eines der beiden Modelle entscheiden. Obwohl die antiparallele Stranganordnung energetisch etwas günstiger sein sollte, ist es schwer vorstellbar, daß während der Mercerisierung, einem Quellprozess, jede zweite Cellulosekette im Kristall ihre Orientierung ändert.

Mit der MD-Simulation bietet sich die Möglichkeit der Simulation eines unendlich ausgedehnten, idealen Kristalls und damit eine geeignete Methode zur Untersuchung dieser Fragestellung. Von Reiling *et al.* [44-46] wurde ein Kraftfeld zur Simulation von Kohlenhydraten auf der Basis eines bereits bestehenden Kraftfeldes (CHARMM) entwickelt. Simulationen der Kristallmodifikationen Cellulose I α und I β haben die experimentellen Kristallparameter hervorragend wiedergegeben.

Reiling *et al.* [46] ist es gelungen, ein Modell für Cellulose II mit paralleler Kettenorientierung abzuleiten. Die Berechnung des Elastizitätsmoduls in Faserrich-

tung (Young-Modul) ergab für dieses Modell einen Wert von 83 GPa und repräsentiert somit den Bereich der experimentellen Werte von 70-90 GPa in sehr guter Weise. Reiling *et al.* schließen daraus, daß Cellulose II, wie sie aus der Mercerisierung hervorgeht, in paralleler Kettenorientierung vorliegt. Der Übergang von Cellulose I nach Cellulose II wird mit einer leichten Änderung der Kristallparameter und einer Änderung der sogenannten exozyklischen Torsionen der Cellulose erklärt.

Ziel der Untersuchungen an kristalliner Cellulose war es, die Eignung des Kohlenhydrat-Kraftfeldes zur Simulation von Cellulose abschließend zu überprüfen. Zu diesem Zweck wurde ein Modell von Cellulose II mit antiparalleler Kettenorientierung aufgebaut und simuliert. Um den Vergleich mit den Ergebnissen von Reiling *et al.* [46] für Cellulose II mit paralleler Kettenorientierung zu ermöglichen, wurden die Simulationen und Ergebnisauswertungen analog zur Arbeit von Reiling *et al.* [46] durchgeführt.

3.1 Modell

Für die Kristallsimulation wurde die Einheitszelle, entsprechend der Translationsvektoren der Einheitszelle, von Bildteilchen umgeben. Als Einheitszelle wurde die asymmetrische Einheit des Cellulose-Kristalls, bestehend aus zwei Cellobiose-Einheiten, gewählt (siehe Abbildung 3.1). Um eine unendlich ausgedehnte Polymerkette zu simulieren wurden Bindungen zwischen Realteilchen und Bildteilchen über die Begrenzungen der Simulationsbox hinweg definiert. Als Abschneide-*(cutoff)*-Radius wurde ein Radius von 13 Å gewählt.

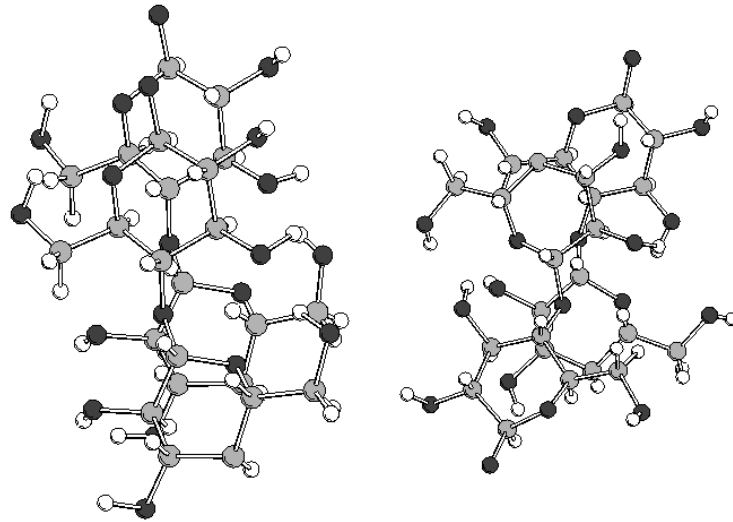


Abbildung 3.1: Asymmetrische Einheiten von Cellulose II parallel [46] (links) und Cellulose II antiparallel (rechts)

3.2 Modellaufbau

Der Modellaufbau für das antiparallele Cellulose-II-Modell erfolgte in der von Reiling *et al.* [46] beschriebenen Art und Weise. Als Ausgangsstruktur diente die von Kolpack *et al.* [54] veröffentlichte, experimentell ermittelte Kristallstruktur. Die fehlenden Wasserstoffatome wurden gemäß der Standardwerte für interne Koordinaten des CHARMM-Kraftfeldes an die freien Valenzen der Cellulose-Moleküle addiert.

3.3 High Temperature Annealing

Im Anschluß an den Modellaufbau sowie die Addition der Wasserstoffpositionen wurde mit unveränderten Kristallparametern ein sogenanntes *High Temperature Annealing* (HTA) [52] durchgeführt.

Für das antiparallele Cellulose-II-Modell wurde gemäß dem Vorgehen von Reiling *et al.* [46] ebenfalls eine Trajektorie bei $T = 800$ K berechnet. Die Abkühlung der gerade vorliegenden Konformation erfolgte alle 1500 fs. Die Simulationszeit bei Zimmertemperatur betrug 4500 fs, mit anschließender Energieminimierung im CHARMM-Programm.

Nach 1000 HTA-Zyklen ergaben sich ca. 700 verschiedene Konformationen. Das globale Minimum der durchgeführten HTA repräsentiert eine Konformation in der beide Stränge eine *gt*-Konformation an den exocyclischen Torsionen besitzen.

3.4 Optimierung der Zellparameter

Neben der Optimierung der Atompositionen sollte auch eine Optimierung der Kristallparameter durchgeführt werden. Im Programmpaket CHARMM ist eine solche Geometrieoptimierung in Kristallen, bei der sowohl die Parameter der Kristallzelle als auch die Atompositionen optimiert werden, möglich. Der in CHARMM implementierte Algorithmus konnte jedoch nicht genutzt werden, da Bindungen zwischen Real- und Bildteilchen mit diesem Algorithmus nicht handhabbar sind. Aus diesem Grund musste auf eine alternative Methode zurückgegriffen werden.

- 1) Die *a*-, *b*- und *c*-Achse der Einheitszelle wurden in Schritten von 0.03 Å bei konstanten Zellwinkeln variiert. Nach jeder Längenänderung wurde eine Optimierung der Atompositionen in der Einheitszelle vorgenommen und für die resultierende Anordnung die Energie berechnet. Die Änderung der Achsenlängen wurde so lange durchgeführt, bis bezüglich der Achsenlängen ein Energieminimum gefunden wurde.
- 2) Im Anschluß an Schritt 1 wurden die nicht-rechtwinkligen Winkel in Schritten von 0.5° variiert, wobei die Achsenlängen konstant gehalten wurden. Nach jeder Winkeländerung wurde wiederum eine Optimierung der Atompositionen und eine Energieberechnung der resultierenden Anordnung durchgeführt. Mit der Variation der Winkel wurde so lange fortgefahren bis ein Energieminimum bezüglich der Kristallzellenwinkel gefunden war. Anschließend wurde wieder mit Schritt 1 begonnen.

Die beschriebene Prozedur wurde solange wiederholt bis keine Änderungen der Energie innerhalb der gegebenen Schrittweiten mehr auftraten, d.h. die Ergebnisse der Prozedur innerhalb einer Toleranz von 0.03 Å für die Achsenlängen und 0.5° für die Zellenwinkel konsistent waren.

Die Zellparameter, wie sie die Optimierung der Kristallzelle ergeben, liegen sehr nahe an den experimentellen Werten für Cellulose II (Tabelle 3.2). Die mittlere potentielle Energie dieses antiparallelen Konformeres beträgt 94.98 kJ/mol pro Monomer und ist damit um 15.9 kJ/mol pro Monomer günstiger als das parallele Konformer (110.88 kJ/mol pro Monomer [46]).

3.5 Bestimmung des Elastizitätsmodul in Faserrichtung (Young-Modul)

Der Young-Modul ist definiert als die Proportionalitätskonstante zwischen der Auslenkung und der angelegten Kraft:

$$\frac{F}{A} = E_Y \frac{\Delta l}{l} \quad (3.1)$$

F : angelegte Kraft, A : Querschnittsfläche, Δl : Elongation, l : Länge, E_Y : Young-Modul

Der Young-Modul wurde nach Kroon-Batenburg [60] in der folgenden Weise bestimmt: Die mit der Richtung der Faserachse zusammenfallende Achse der Einheitszelle wurde in Schritten zu jeweils 0.3 Å elongiert. Nach jedem Elongationsschritt schloß sich eine Geometrieoptimierung zur Bestimmung des Young-Moduls bei $T = 0$ K bzw. eine MD-Simulation ($t_{\text{Äquibrierung}} = 10$ ps, $t_{\text{Simulation}} = 30$ ps, $T = 300$ K) zur Bestimmung des Young-Moduls bei $T = 300$ K an.

Die sich aus der Geometrieoptimierung bzw. der MD-Simulation ergebende mittlere potentielle Energie wurde gegen die Länge der Zellachse aufgetragen. Nimmt man an, daß sich das System wie ein harmonisches Pendel verhält kann ein harmonisches Potential an die Meßwerte angepasst werden. Aus diesem kann dann mit den Gleichungen des harmonischen Pendels die Kraftkonstante, bzw. die Kraft bestimmt werden, die für die Auslenkung notwendig war. Durch Einsetzen der Kraft in Gleichung $\frac{F}{A} = E_Y \frac{\Delta l}{l}$ (3.1) kann dann der Elastizitätsmodul (Tabelle 3.1) berechnet werden.

Tabelle 3.1: Berechnete Zellparameter und Young-Moduln für Cellulose II antiparallel.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [Grad]	E_Y [GPa]	Temp. [K]	$E_{pot}/Monomer$ [kJ/mol]
9.03	10.34	8.02	115.3	71	0	94.98
9.01	10.34	7.92	115.3	59	300	-

3.6 Ergebnisdiskussion

Im antiparallelen Startkonformer zeigen die sogenannten exocyclischen Torsionen (O5-C5-C6-O6) alternierend *trans*- und *gauche*-Konformation. Das energetisch günstigste Konformer aus dem *High Temperature Annealing* weist jedoch an allen exocyclischen Torsionen *gauche*-Konformationen auf, was in Einklang mit den Ergebnissen von Reiling *et al.* [46] für das parallele Modell steht.

Tabelle 3.2: Übersicht über veröffentlichte Kristallparameter für Cellulose II.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [Grad]	Autor	Methode	Temp. [K]	Orientierung
9.09	10.31	7.96	117.3	Stipanovic <i>et al.</i> [56]	X-Ray	-	-
8.99	10.36	8.02	116.6	Kolpack <i>et al.</i> [54]	X-Ray	-	-
9.04	10.36	8.01	117.1	Kolpack <i>et al.</i> [55]	X-Ray	-	-
9.08	10.34	7.92	117.3	Marchessault <i>et al.</i> [58]	Packing	-	-
18.43	10.23	16.29	121.6	Simon <i>et al.</i> [59]	Packing	-	-
9.08	10.34	7.92	117.3	Wellard [57]	X-Ray	-	-
9.06	10.34	8.14	114.0	Reiling <i>et al.</i> [46]	MD	0	parallel
8.92	10.34	8.25	114.0	Reiling <i>et al.</i> [46]	MD	300	parallel

Tabelle 3.3: Übersicht über die berechnete Kristallparameter für Cellulose II.

a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [Grad]	Methode	Temp. [K]	Orientierung
9.03	10.34	8.02	115.3	MD	0	antiparallel
9.01	10.34	7.92	115.3	MD	300	antiparallel

Die optimierten Kristallparameter für das antiparallele Cellulose II Modell liegen sehr nahe an den veröffentlichten experimentell und theoretisch bestimmten Werten (Tabelle 3.2 und Tabelle 3.3). Wie erwartet besitzt das antiparallele Cellulose II Modell mit 94.48 kJ/mol eine geringfügig günstigere potentielle Energie als das parallele Cellulose II Modell mit 110.88 kJ/mol [46]. Die Energiewerte beziehen sich jeweils auf das Monomer.

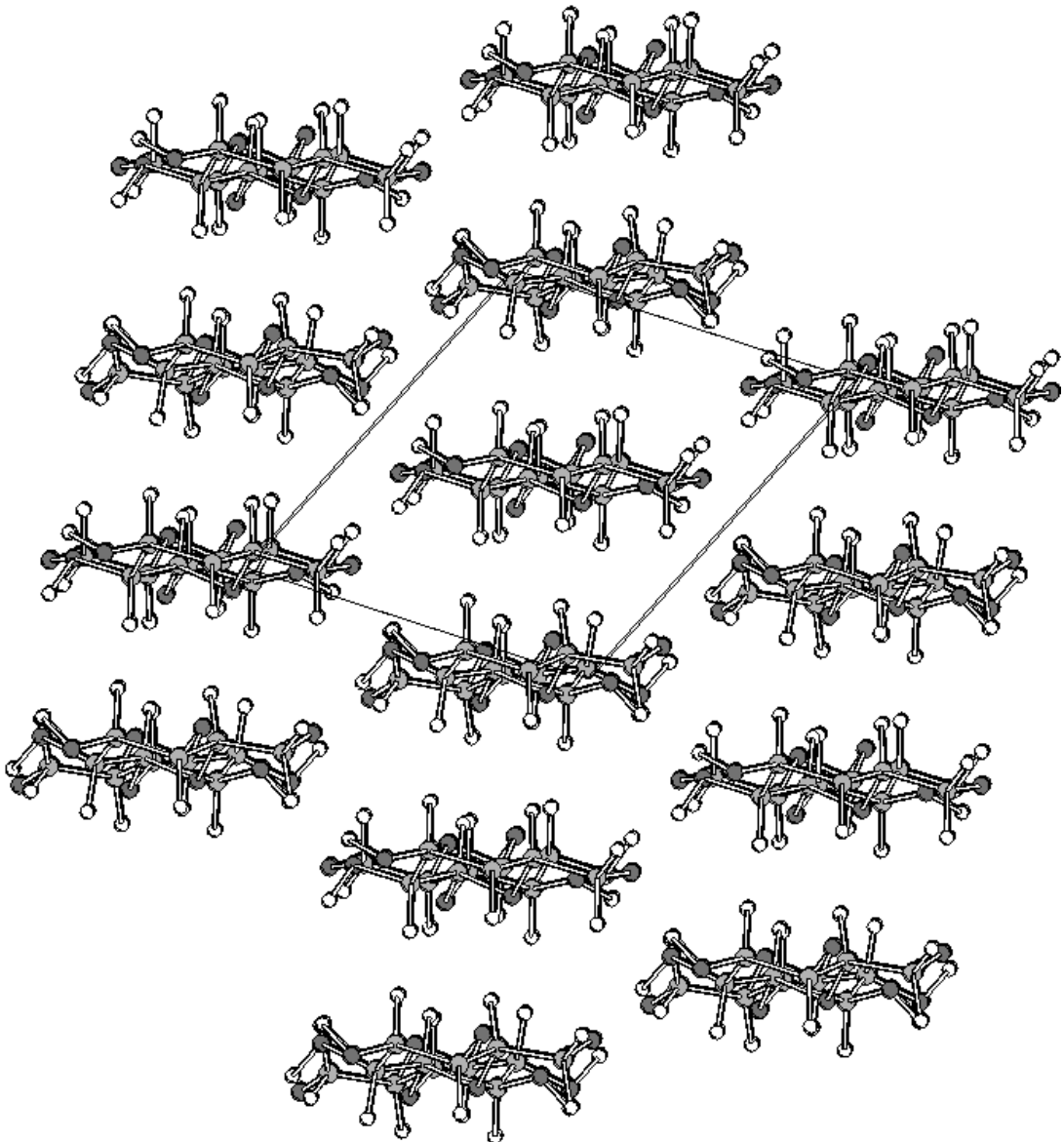


Abbildung 3.2: Kristallpackung von Cellulose II parallel [46]. Die Einheitszelle ist eingezeichnet.

Für den Young-Modul des antiparallelen Konformers ergibt sich ein Wert von 71 GPa ($T = 0$ K) bzw. 59 GPa ($T = 300$ K). Der theoretische Young-Modul für antiparallele Cellulose II liegt damit weit außerhalb des experimentellen Wertebereichs von 70 – 90 GPa [61]. Der theoretische Young-Modul für das parallele Modell trifft mit 83 GPa [46] hingegen genau den experimentellen Wertebereich. Ein analoges Bild ergibt sich auch beim Vergleich der theoretischen Nullpunkts-Young-Moduln (Young-Modul bei $T = 0$ K) der beiden Modelle (Tabelle 3.5). Es ist zu erwarten, daß der Nullpunkts-Young-Modul drastisch oberhalb des Young-Moduls bei $T = 300$ K angesiedelt ist. Für das parallele Modell ist dies mit 168 GPa [46] auch der Fall, während sich für das antiparallele Modell dieser Wert

nur zu 71 GPa ergibt, was gerade die unterste Grenze des experimentellen Wertebereichs repräsentiert. Auch die relative Erhöhung des Moduls um nur ca. 20 % fällt deutlich niedriger aus als für das parallele Modell, bei dem die Erhöhung ca. 96% beträgt.

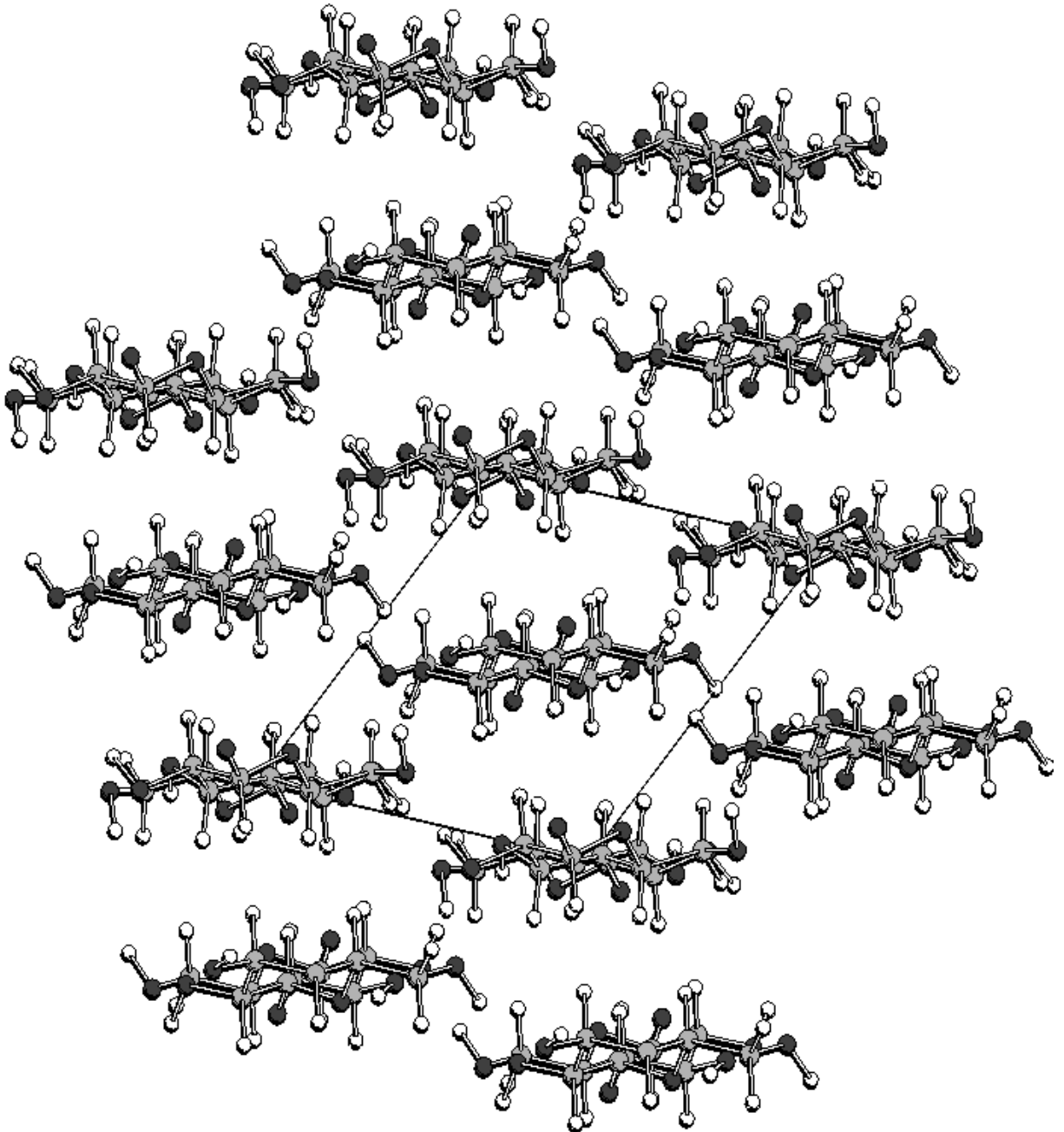


Abbildung 3.3: Kristallpackung von Cellulose II antiparallel. Die Einheitszelle ist eingezeichnet.

Tabelle 3.4: Übersicht über experimentell ermittelte und berechnete Young-Moduln von Cellulose II.

Orientierung	Temp. [K]	E_Y [GPa]	rel. E_{pot}	Methode
	300	70-90		experimentell
Parallel [46]	0	168	15.9	MD
Parallel [46]	300	83		MD
Antiparallel	0	71	0.0	MD
Antiparallel	300	59		MD

Entsprechend der Bestimmung des Young-Moduls, dem Elastizitätsmodul in Faserichtung, wurden auch die Elastizitätsmoduln entlang der beiden verbleibenden Kristallachsen berechnet. Die Ergebnisse zeigen hier jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen der parallelen und der antiparallelen Strangorientierung der Cellulose II (Tabelle 3.5).

Tabelle 3.5: Übersicht über die berechneten Elastizitätsmoduln für Cellulose II entlang der Kristallachsen a und c .

Orientierung	Achse	E_Y [GPa]
Parallel	a	9
	c	26
Antiparallel	a	13
	c	19
Literaturwert [62]	a	18
	c	18

Aus diesen Ergebnissen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- 1) Die Cellulosestränge sind in der energetisch günstigsten Form von Cellulose II antiparallel orientiert.
- 2) Die parallele Strangorientierung [46] ist in einem lokalen Minimum ($\Delta E_{\text{rel}} = 15.9 \text{ kJ/mol}$) der Energiehyperfläche gefangen.
- 3) Der berechnete Young-Modul, entlang der Faserachse, für die parallele Strangorientierung repräsentiert in hervorragender Weise die experimentellen Ergebnisse, während der berechnete Young-Modul für die antiparallele Strangorientierung weit außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen liegt.

Die vorliegenden Untersuchungen legen den Schluß nahe, daß Cellulose II, wie sie aus dem Mercerisierungsprozeß hervorgeht in paralleler Strangorientierung vorliegt. Das Postulat paralleler Cellulose II von Reiling *et al.* [46] konnte somit verifiziert werden. Der Übergang von Cellulose I \rightarrow Cellulose II im Mercerisierungsprozeß kann gemäß Reiling *et al.* mit einer Umlagerung der exocyclischen Torsionen von *trans* nach *gauche* und der damit verbundenen Änderung in der Kristallpackung erklärt werden. Mit diesem Modell ist es möglich auch den Übergang von Cellulose I \rightarrow Cellulose II im Mercerisierungsprozeß, bei dem Cellulose nicht gelöst, sondern nur gequollen wird, zu erklären.

4 Cellulose in Lösung

4.1 Modell

4.1.1 Modellaufbau

Alle Simulationen wurden mit dem in der Arbeitsgruppe Brickmann entwickelten MD-Programm durchgeführt. Als Kraftfelder wurden das von Reiling *et al.* [44-46] entwickelte, auf CHARMM basierende Kohlenhydratkraftfeld sowie das von Kast *et al.* [47] entwickelte, ebenfalls CHARMM-basierte Kraftfeld für aliphatische Amin-N-oxide verwendet.

Für alle Simulationssysteme wurde eine Simulationsbox, bestehend aus einem Molekül Cellohexaose umgeben von einer äquimolaren Mischung aus aliphatischem Amin-N-oxid und Wasser, gewählt [63]. Zur Vermeidung von Randeffekten wurde die Simulationen wurden unter periodischen Randbedingungen durchgeführt. Der Abschneide-Radius (*cutoff*) betrug 13 \AA bei Verwendung des CHARMM-*shifted-force* Potentials.

Zum Modellaufbau wurde in einer bereits äquilibrierten Simulationsbox einer äquimolaren Mischung aus N-Oxid und Wasser[48], eine Kavität erzeugt, indem die gleiche Anzahl Wasser- und N-Oxidmoleküle entfernt wurden. In diese Box wurde dann ein Cellohexaosemolekül, das ebenfalls bereits in einer Cellohexaose/Wasserbox äquilibriert wurde eingefügt. Im Anschluß daran wurde die so erzeugte Simulationsbox unter NpT-Bedingungen, d.h. bei konstanter Teilchenzahl, konstantem Druck sowie konstanter Temperatur äquilibriert. Die Äquilibrierung wurde solange durchgeführt, bis die gemittelte Dichte sowie die mittlere Gesamtenergie des Systems konstant waren. Der Simulationszeitschritt wurde für alle Simulationen zu $\Delta t = 1 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ (1 fs) gewählt, Der Druck wurde konstant auf $p = 1 \text{ bar}$ gehalten.

Der technische Lyocell-Prozeß wird bei einer Prozeßtemperatur von ca. 100° C durchgeführt. Um mit der Simulation möglichst nahe am Prozeß zu bleiben, wurde die Simulationstemperatur der NMMO-Systeme auf eine Temperatur von $T \approx 370 \text{ K}$ eingestellt und konstant gehalten. Der Schmelzpunkt von NMMO·H₂O ist von Chanzy *et al.* [64] mit 72° C (345.15 K) angegeben. Der Schmelzpunkt

von TMAO-Monohydrat ist bei Hattori [65] zu 201° C (474.15 K) angegeben. Da TMAO-Monohydrat extrem hygroskopisch ist, ist nicht anzunehmen, daß der gemessene Schmelzpunkt dem tatsächlichen Schmelzpunkt des Monohydrats entspricht. Der Schmelzpunkt des Monohydrats kann etwas höher angenommen werden. Kast [47] schätzt aus MD-Simulationen zur Schmelzpunktbestimmung, den Schmelzpunkt von TMAO·H₂O zu 505 K ab. Um die Ergebnisse der TMAO- und NMMO-Simulationen vergleichen zu können, wurde die Simulationstemperatur der TMAO-Systeme auf $T \approx 530$ K eingestellt. Dies entspricht etwa gleicher Differenz (20 – 30 K) zwischen Simulations- und Schmelztemperatur in beiden Systemen. Im Falle des TMAO-Systems darf die Simulationstemperatur nicht wesentlich höher gewählt werden, da sonst eine Verdampfung des Wassers, in der Ausbildung von Hohlräumen und Phasentrennung, selbst im geschlossenen System zu beobachten ist.

4.1.2 Systeme

Die genauen Systemtemperaturen sowie weitere Simulationsdetails sind in Tabelle 4.1 wiedergegeben.

Tabelle 4.1: Übersicht über die Simulationssysteme

Systemnummer	1	2	3	4
Name	CTW	CTW	CNW	CNW
Modell	RIGID	FLEXIBEL	RIGID	FLEXIBEL
Cellohexaose-Moleküle	1	1	1	1
N-Oxid-Moleküle	581 (TMAO)	581 (TMAO)	514 (NMMO)	514 (NMMO)
H ₂ O-moleküle	581	581	514	514
Temp. [K]	530	530	365	365
Äquilibration [ps]	42	51	74	74
<i>Sampling</i> [ps]	95	717	270	310

Die Bezeichnung „rigid“ in den Systemen 1 und 3 bedeutet, daß alle intramolekularen Freiheitsgrade des N-Oxids, mit Ausnahme der Torsionen der Methylgruppen, eingefroren wurden, während die Bezeichnung „flexibel“ (Systeme 2 und 4) bedeutet, daß keine *constraints* auf die Freiheitsgrade angewendet wurden.

Für die Modellierung der Wassermoleküle wurde das rigide TIP3P-Modell [66, 67] benutzt. Cellohexaose wurde in allen Systemen vollflexibel behandelt.

4.2 Radiale Paarverteilungsfunktionen

Im Falle der Cellohexaose, in der in einem Molekül mehrere gleichartige Atome vorliegen, wurden die radialen Paarverteilungsfunktionen wie unter Abschnitt 2.6.1 beschrieben für jedes Atom berechnet und anschließend gemittelt. Um artifizielle Effekte, die durch das Kettenende herrühren zu vermeiden, wurden für die Berechnung jedoch nur der 2., 3., 4. und 5. Ring der Cellohexaose berücksichtigt. Die Normierung der g-Funktionen erfolgt entsprechend in jedem evaluierten Zeitschritt, entsprechend der korrekten Asymptote 1 für $r \rightarrow \infty$.

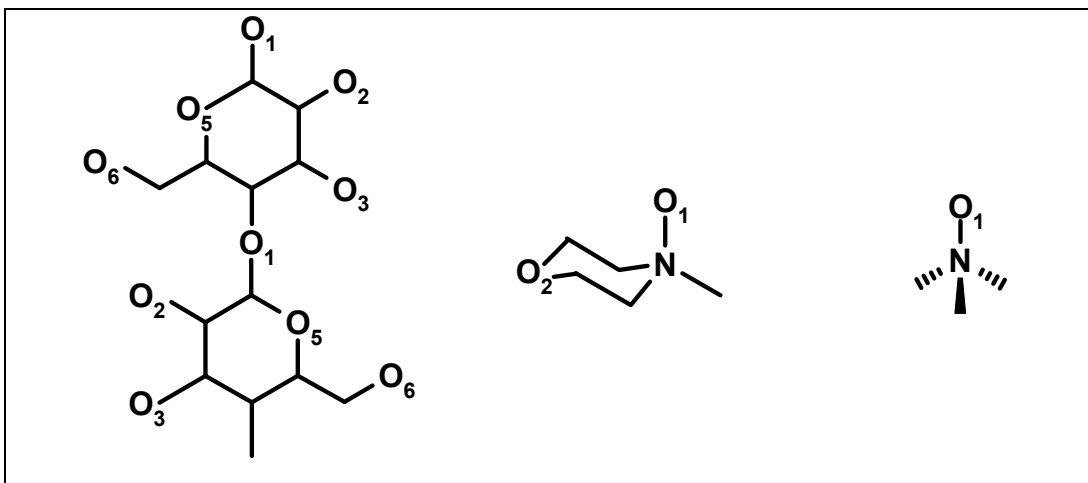


Abbildung 4.1: Bezeichnung der Atome in den einzelnen Molekülen

Interessant sind die g-Funktionen zwischen den verschiedenen Sauerstoffatomen der Cellohexaose (O1, O2/O3, O5 und O6) und den umgebenden Lösungsmittelmolekülen. Es wurden die Verteilungsfunktionen der Atome in den funktionellen N-Oxidgruppen (O1 und N, sowie bei NMMO zusätzlich O2) und des Wassers (O) um die genannten Sauerstoffatome berechnet. Aufgrund der ähnlichen chemischen Umgebung der Sauerstoffatome O2 und O3 der Cellohexaose wurden diese

als identischer Typ behandelt und die Verteilungsfunktionen dieser Zentren entsprechend gemittelt.

4.2.1 Cellohexaose – TMAO – Wasser rigid und flexibel (System Nr. 1 und System Nr. 2)

Auf den ersten Blick sind keine großen Unterschiede in den korrespondierenden g-Funktionen des teilstarren und des vollflexiblen TMAO-Modells zu erkennen.

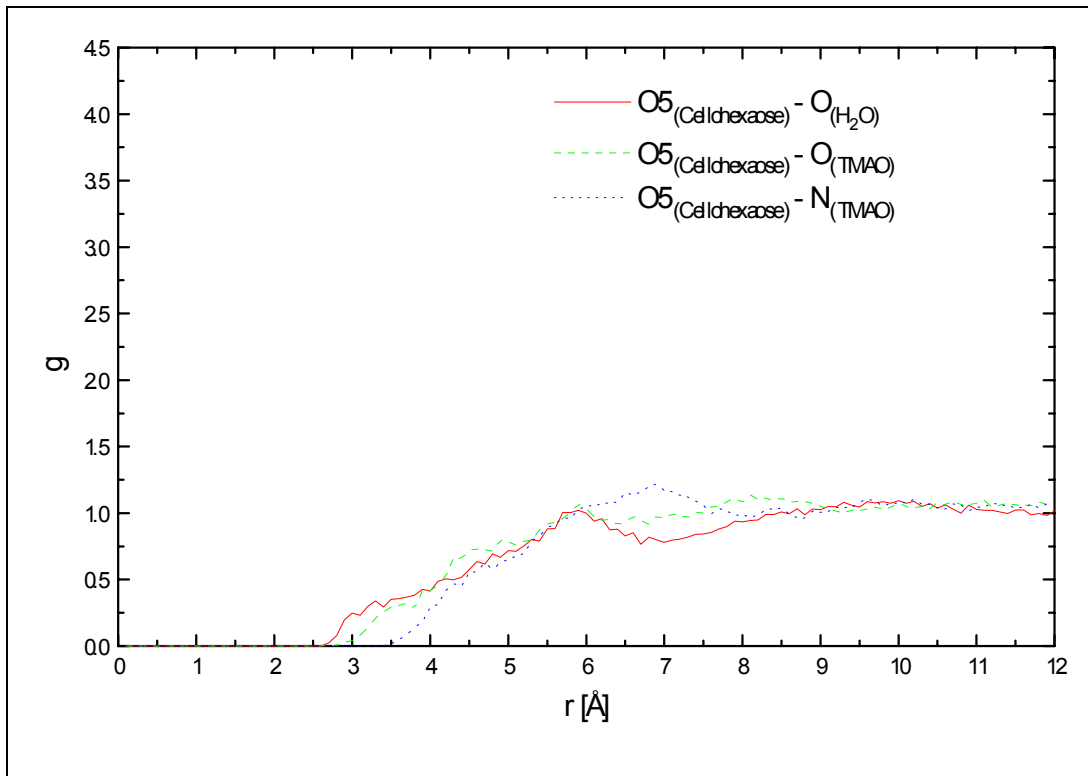


Abbildung 4.2: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der TMAO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O5 (teilstarrs Modell)

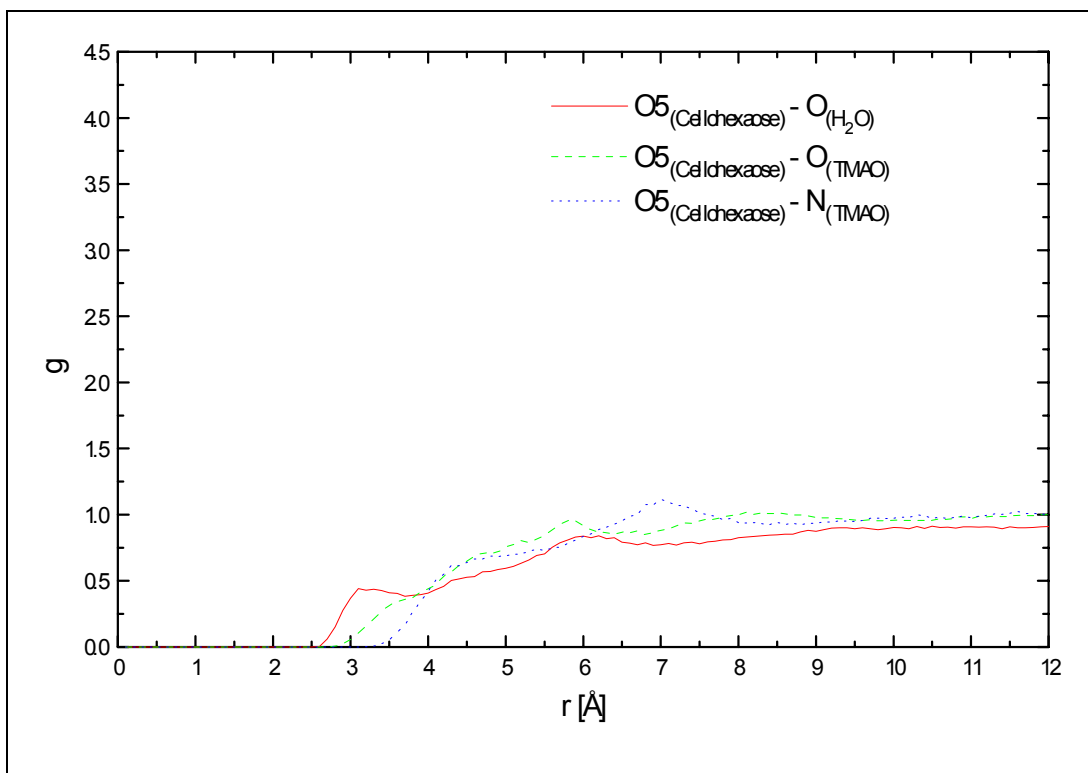


Abbildung 4.3: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der TMAO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O5 (vollflexibles Modell)

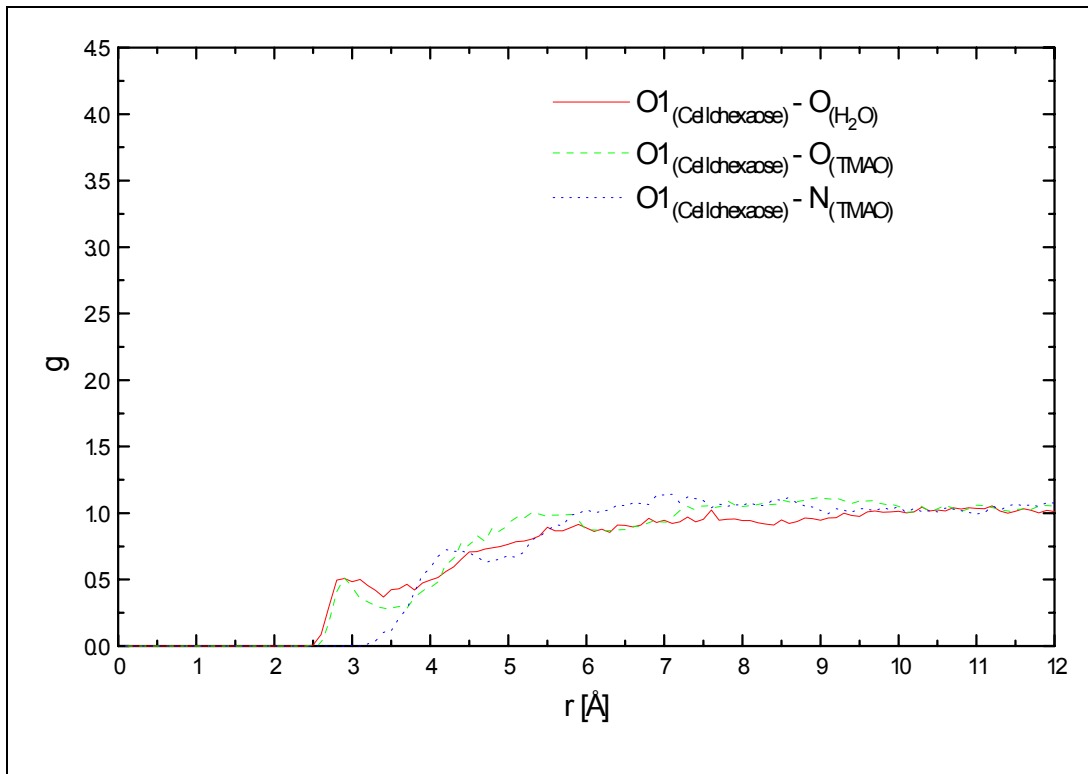


Abbildung 4.4: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der TMAO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O1 (teilstarrs Modell)

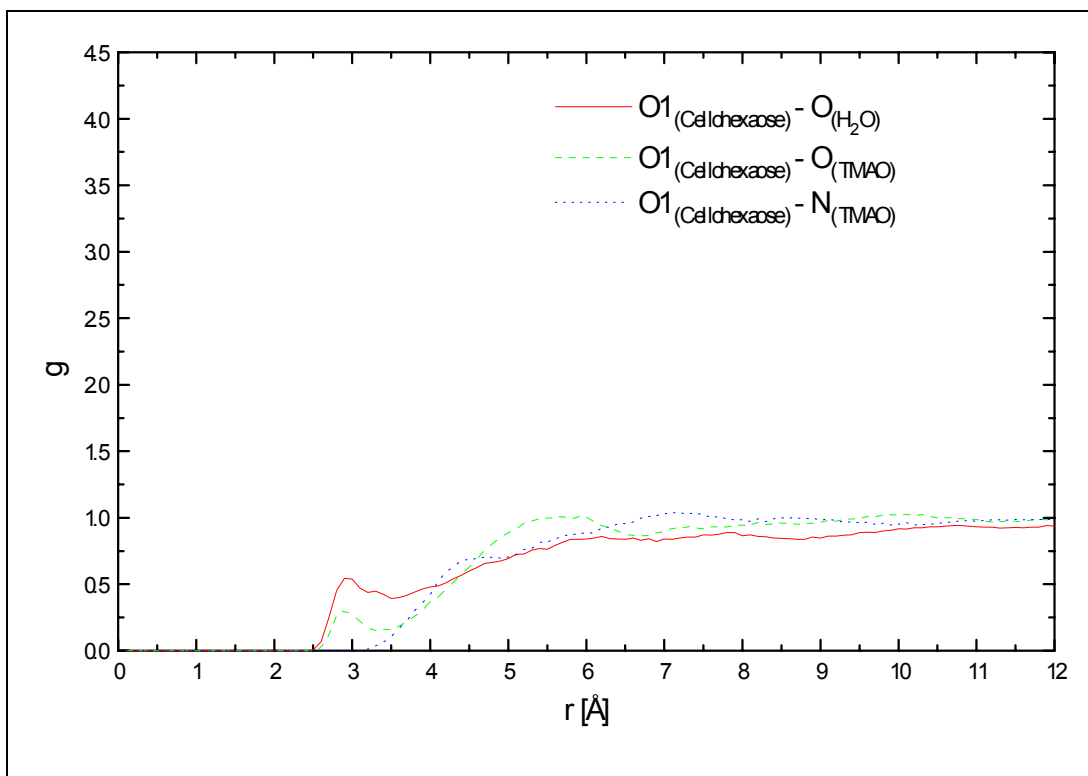


Abbildung 4.5: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der TMAO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O1 (vollflexibles Modell)

Die Verteilungen der Wasser- und TMAO-Sauerstoffatome sowie der TMAO-Stickstoffatome um das Ringsauerstoffatom (O5) sowie das glykosidische Sauer-

stoffatom (O1) der Cellohexaose (Abbildung 4.2 bis Abbildung 4.5) zeigen deutlich, daß beide Sauerstoffatome keine ausgeprägte Solvatschale besitzen. Offenbar sind diese Sauerstoffatome durch die sekundären und primären Hydroxylgruppen der Cellohexaose abgeschirmt und somit dem umgebenden Lösungsmittel nicht zugänglich.

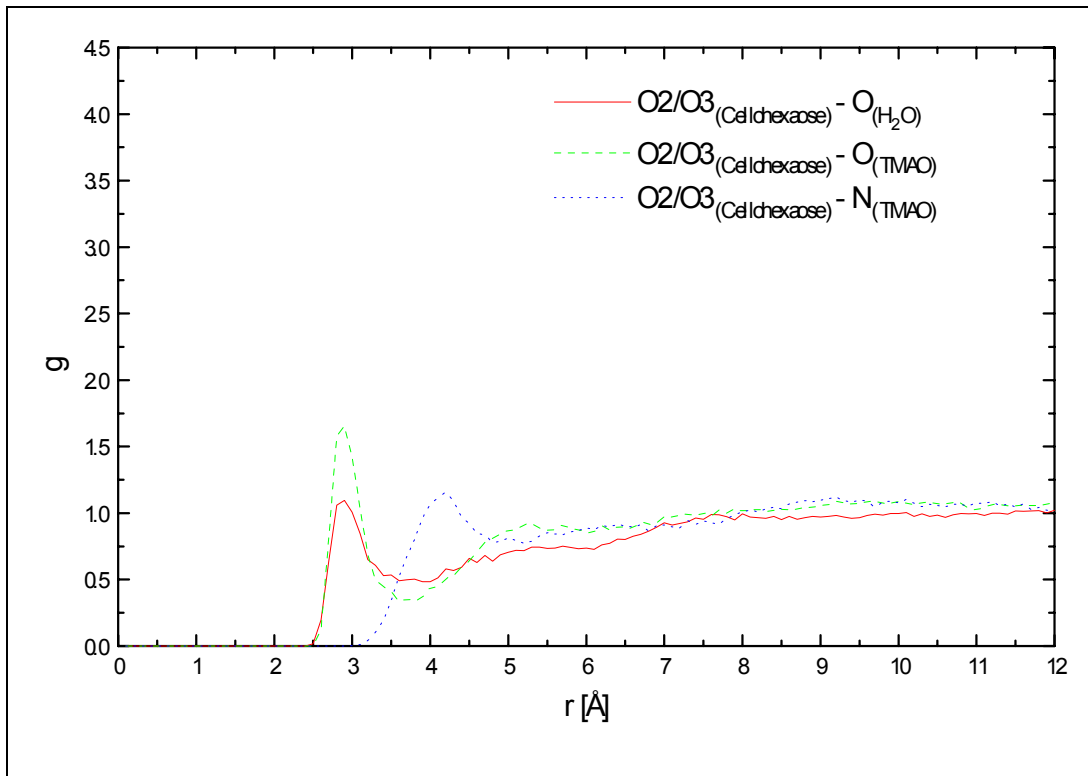


Abbildung 4.6: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der TMAO-Atome O1 und N um die Cellohexaose-Sauerstoffe O2/O3 (teilstarrs Modell)

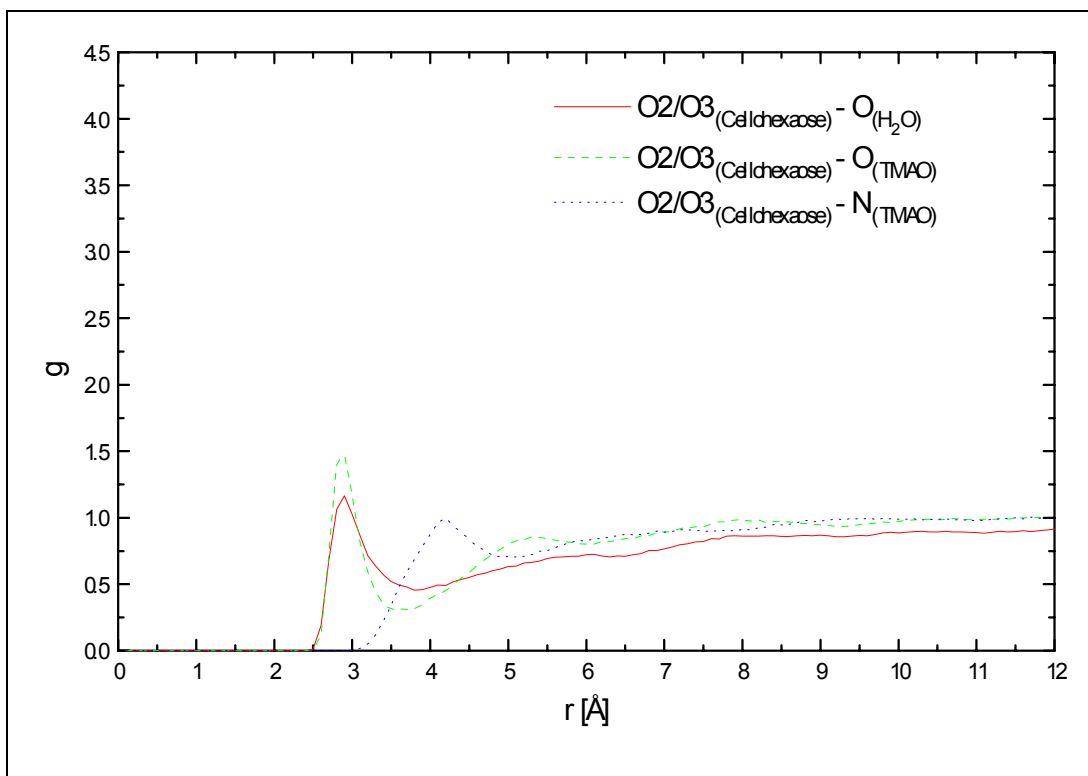


Abbildung 4.7: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der TMAO-Atome O1 und N um die Cellohexaose-Sauerstoffe O2/O3 (vollflexibles Modell)

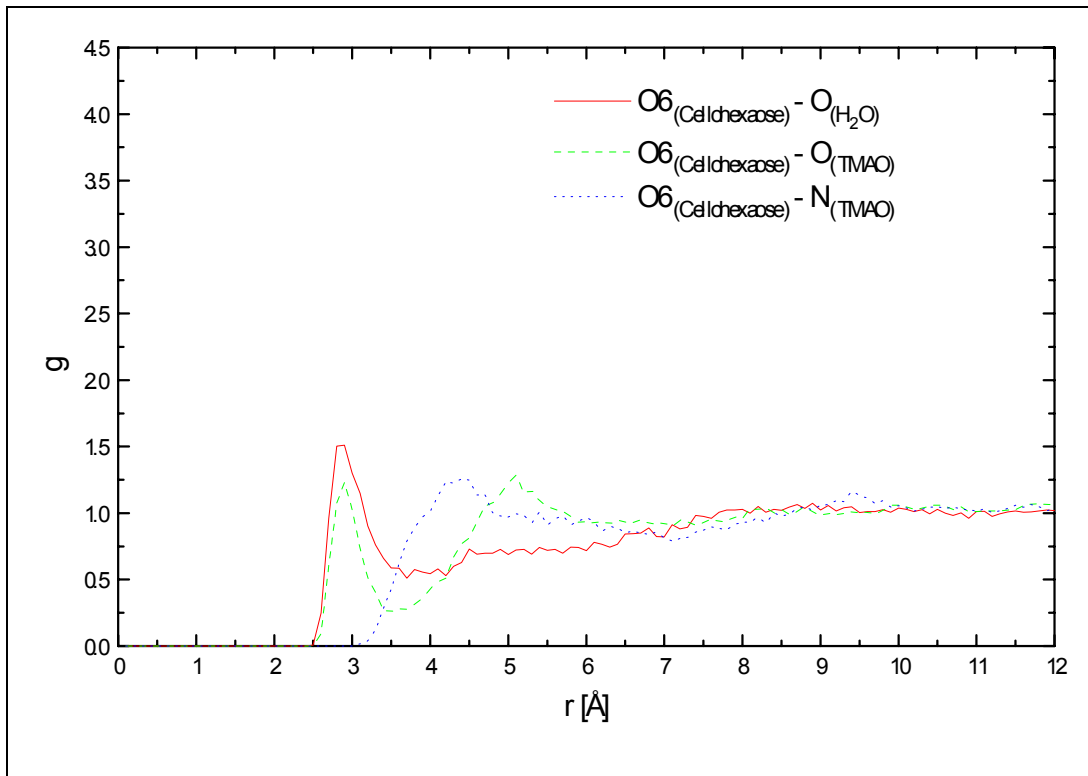


Abbildung 4.8: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der TMAO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O6 (teilstarrs Modell)

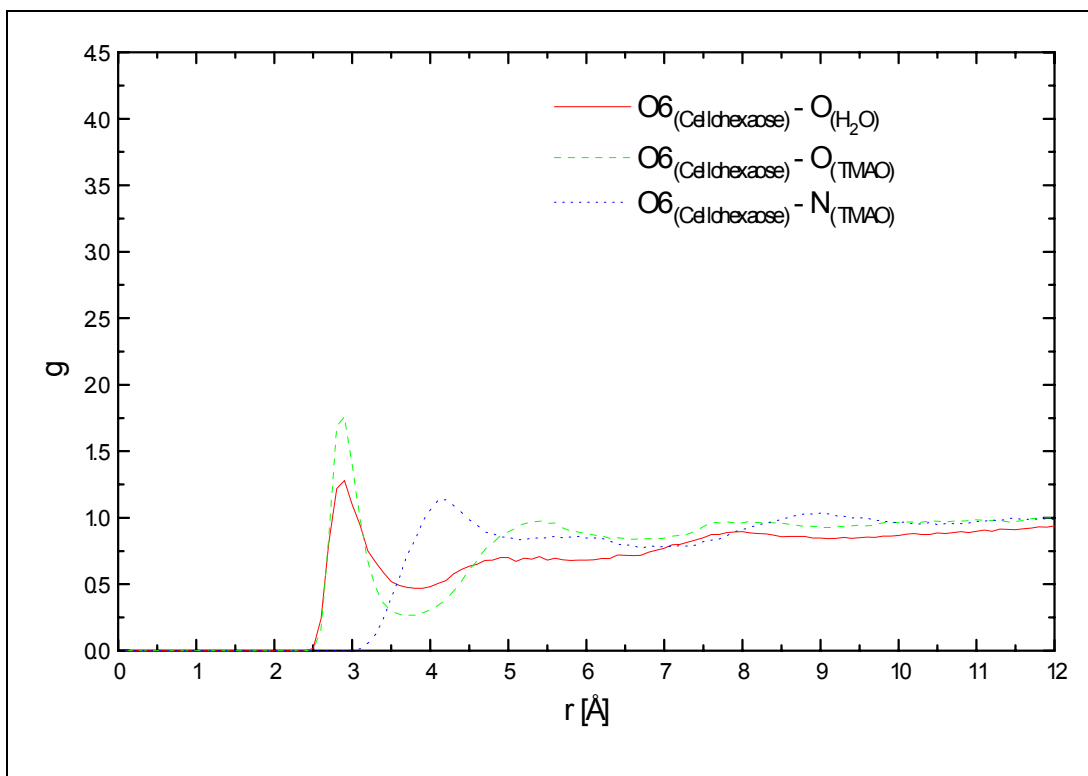


Abbildung 4.9: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der TMAO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O6 (vollflexibles Modell)

Eine ganz anderes Bild ergeben die Verteilungsfunktionen der genannten Lösungsmittelatome um die sekundären Hydroxylgruppen (O2/O3) (Abbildung 4.6

und Abbildung 4.7) und die primären Hydroxylgruppen (O6) (Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9) der Cellohexaose. Für die Sauerstoffatome des TMAO und des Wassers ist das erste Maximum in allen Verteilungen bei ca. 2.8 Å zu finden. Dies bedeutet, daß sowohl TMAO-Sauerstoff als auch Wasser-Sauerstoff in der Lage sind, Cellohexaose in gleicher Art und Weise zu solvatisieren. Unterstützt wird diese Aussage durch das erste Maximum der Stickstoffverteilung bei ca. 4.2 Å. Der Abstand zwischen dem ersten O(NMMO)- und dem ersten N(NMMO)-Maximum beträgt somit ca. 1.4 Å und entspricht damit in etwa dem N-O-Bindungsabstand im TMAO. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß die TMAO-Moleküle sich im wesentlichen senkrecht zur Molekülachse der Cellohexaose anordnen.

In Abbildung 4.7, Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9 ist jeweils um ca. 5 Å eine zweite Solvatschale für das Sauerstoffatom des TMAO zu erkennen. Die TMAO-Stickstoff- sowie die Wasser-Sauerstoffverteilung zeigen keine weiteren Solvatschalen. In Abbildung 4.6 sind überhaupt keine weiteren Solvatschalen erkennbar. Betrachtet man die Verteilungsfunktionen um O6 der Cellohexaose (Abbildung 4.8 und Abbildung 4.9) so fällt auf, daß beim Übergang vom teilstarren zum vollflexiblen Modell die Solvation des Wassers zugunsten des TMAO zurückgedrängt wird.

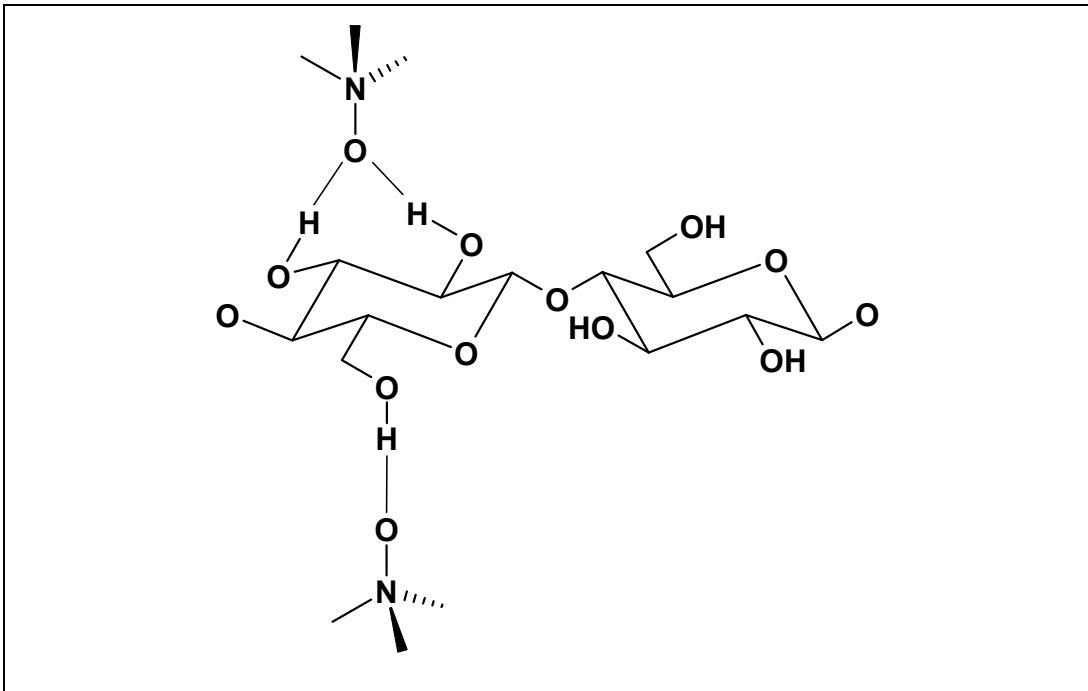


Abbildung 4.10: Schematische Anlagerungsstruktur von TMAO an Cellohexaose. Die N-Oxidmoleküle sind um die N-O-Bindungsachse frei drehbar.

Aus den gezeigten radialen Paarverteilungsfunktionen läßt sich das in Abbildung 4.10 gezeigte schematische Modell zur Anlagerung von TMAO ableiten. TMAO lagert sich unter Ausbildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen an OH₂ und OH₃ sowie über eine einfache Wasserstoffbrückenbindung an OH₆ an. Dieses Anlagerungsmodell bestätigt eine ähnliche, von Novosyolov et al. [38] aufgrund quantenmechanischer Untersuchungen postulierte, Anlagerungsgeometrie.

4.2.2 Cellohexaose – NMMO – Wasser rigid und flexibel (System Nr. 3 und System Nr. 4)

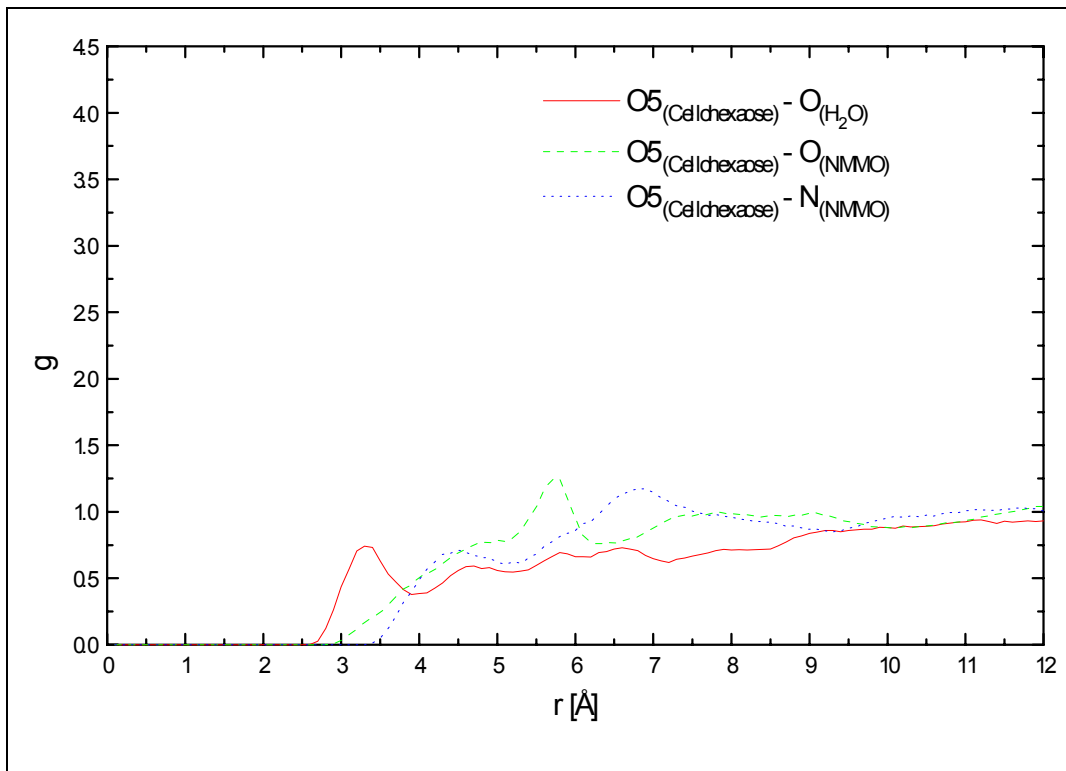


Abbildung 4.11: g-Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der NMMO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O5 (teilstarrtes Modell)

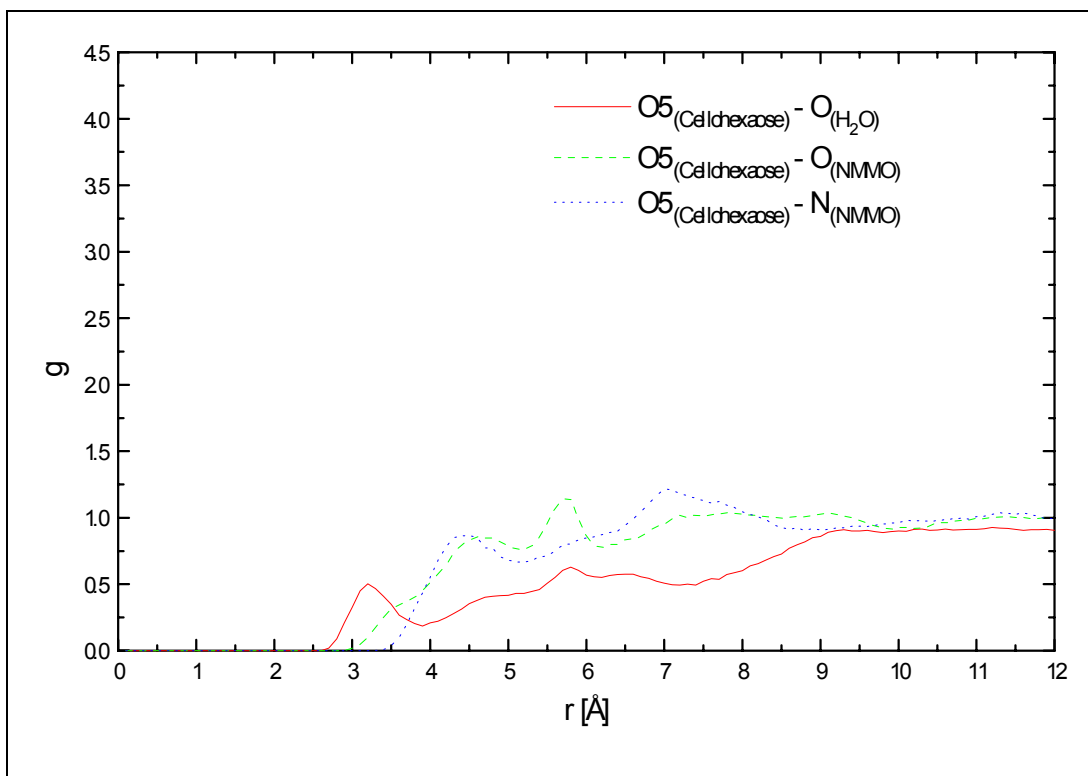


Abbildung 4.12: g-Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der NMMO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O5 (vollflexibles Modell)

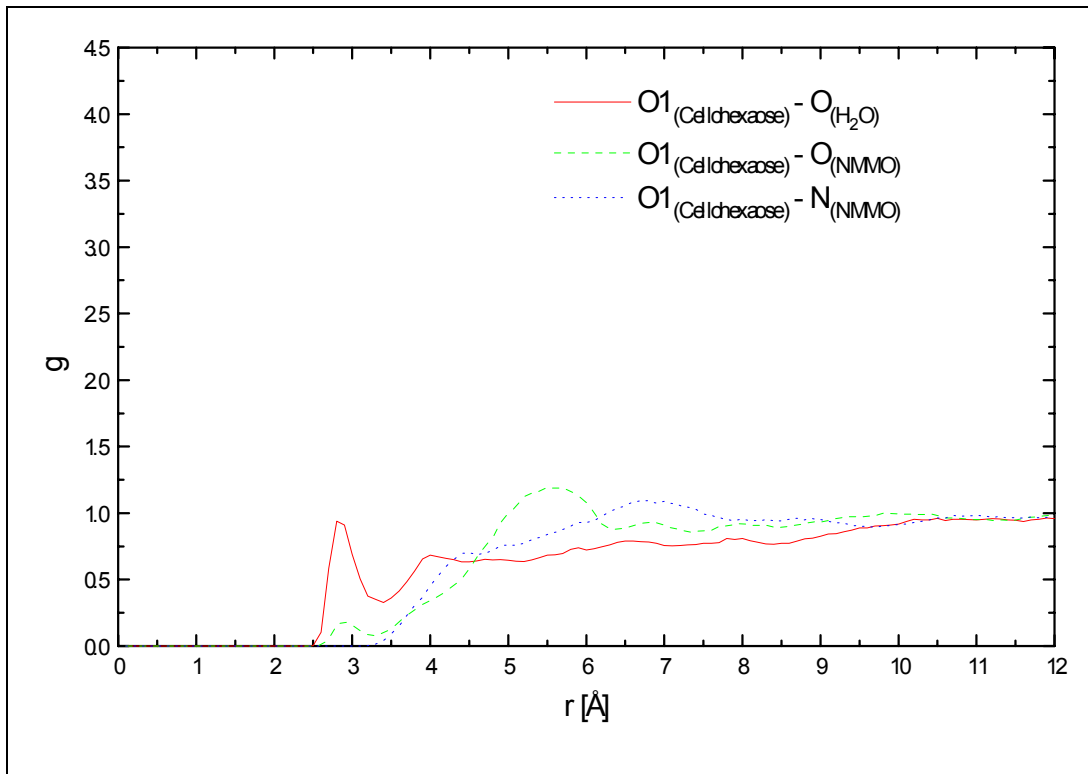


Abbildung 4.13: g-Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der NMMO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O1 (teilstarrs Modell)

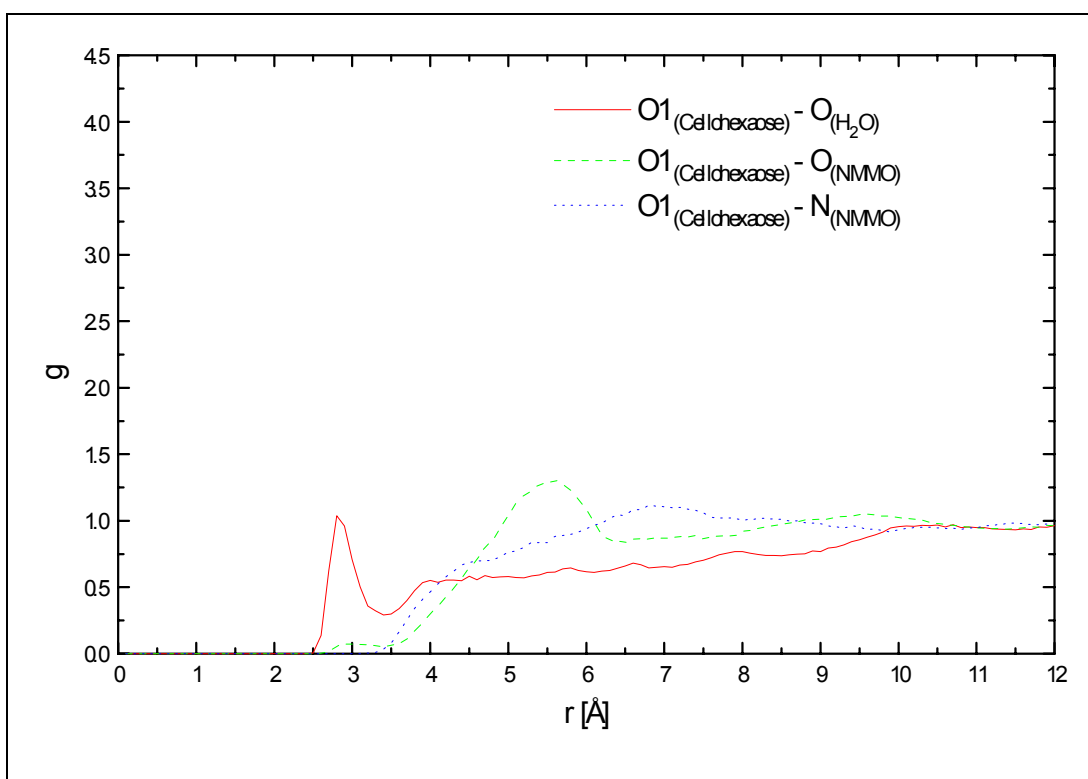


Abbildung 4.14: g-Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der NMMO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O1 (vollflexibles Modell)

Die in Abbildung 4.11 bis Abbildung 4.14 gezeigten Verteilungsfunktionen um die Sauerstoffatome O1 und O5 der Cellohexaose zeigen sich im Vergleich zu den

entsprechenden TMAO-g-Funktionen stärker strukturiert. In allen vier Abbildungen ist ein kleines Maximum der Wasser-Sauerstoffverteilungsfunktion bei ca. 2.9 Å zu erkennen. Aufgrund der Größe der NMMO-Moleküle ergeben sich offensichtlich Freiräume, die von Wassermolekülen besetzt werden, wodurch es zur Solvatisierung der Sauerstoffatome O1 und O5 durch Wassermoleküle kommt. Im Falle von TMAO als Lösemittel ist dies nicht der Fall, da die Größenverhältnisse von TMAO zu Wasser ähnlicher sind als die von NMMO zu Wasser.

Die Verteilungen des N-Oxid-Sauerstoffs um die Cellohexaoseatome O1 und O5 zeigen relativ breite und flache Maxima um 5.5 Å. Entsprechend sind auch Maxima der N-Oxid-Stickstoffverteilung um 6.5-7 Å zu finden. Die deutlichere Ausprägung dieser Maxima deutet darauf hin, daß es im Falle des NMMO zur Ausbildung stabilerer Lösungsstrukturen kommt als im TMAO. Teilweise ist dieser Effekt aber sicherlich der Differenz in den Simulationstemperaturen zuzurechnen.

Deutliche Unterschiede zwischen dem teilstarren und dem flexiblen NMMO-Modell sind nicht zu erkennen. Lediglich in der Verteilung der N-Oxid-Sauerstoffatomverteilung um O5 des flexiblen Modells (Abbildung 4.12) kommt es zur Ausbildung eines kleinen Maximums bei ca. 4.4 Å, das in den entsprechenden Verteilungen des teilstarren Modells (Abbildung 4.11) nicht erkennbar ist.

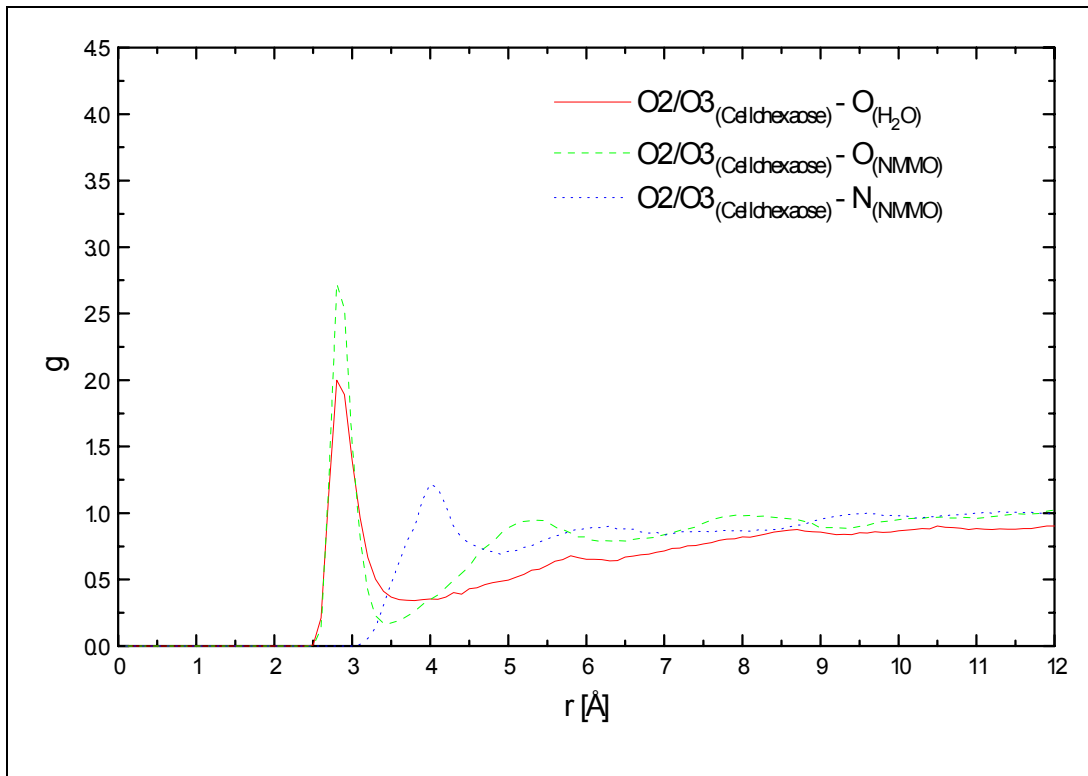


Abbildung 4.15: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der NMMO-Atome O1 und N um die Cellohexaose-Sauerstoffe O2/O3 (teilstarrs Modell)

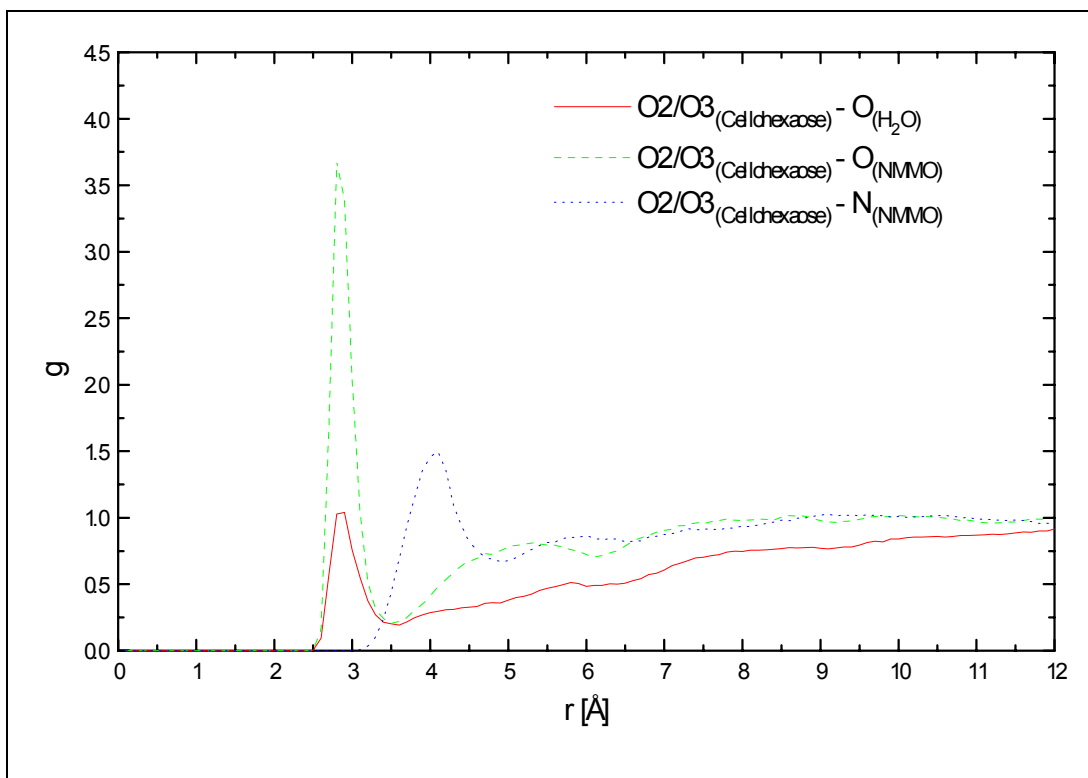


Abbildung 4.16: g -Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der NMMO-Atome O1 und N um die Cellohexaose-Sauerstoffe O2/O3 (vollflexibles Modell)

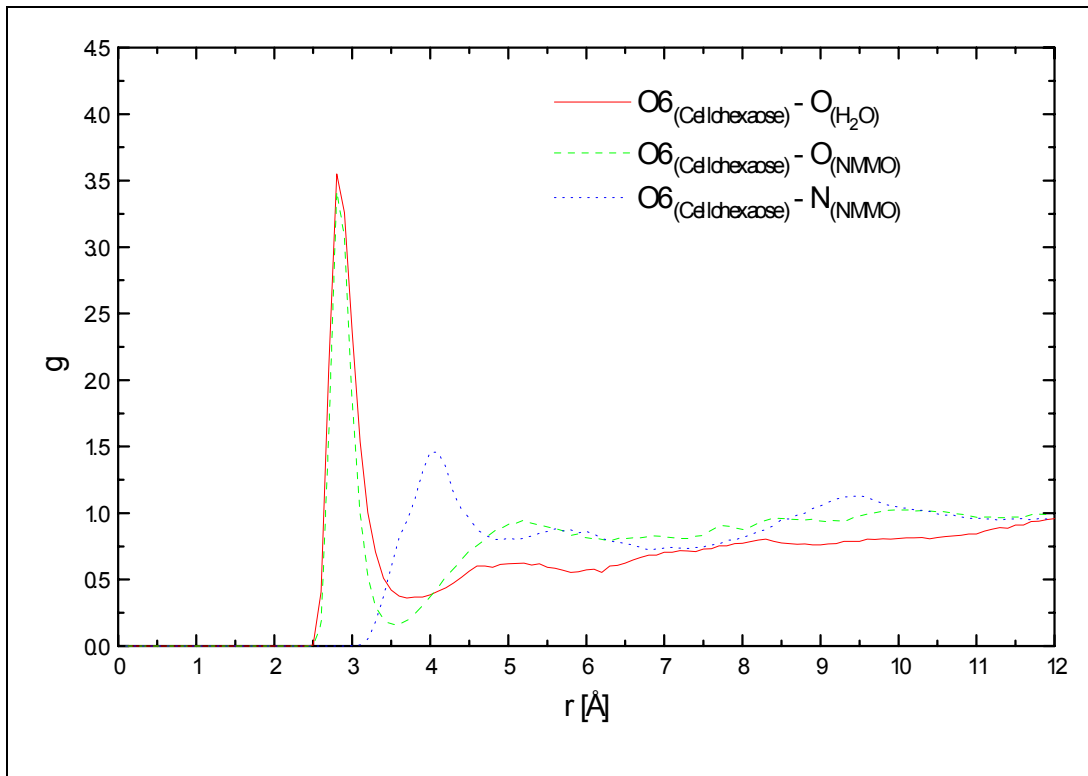


Abbildung 4.17: g-Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der NMMO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O6 (teilstarrs Modell)

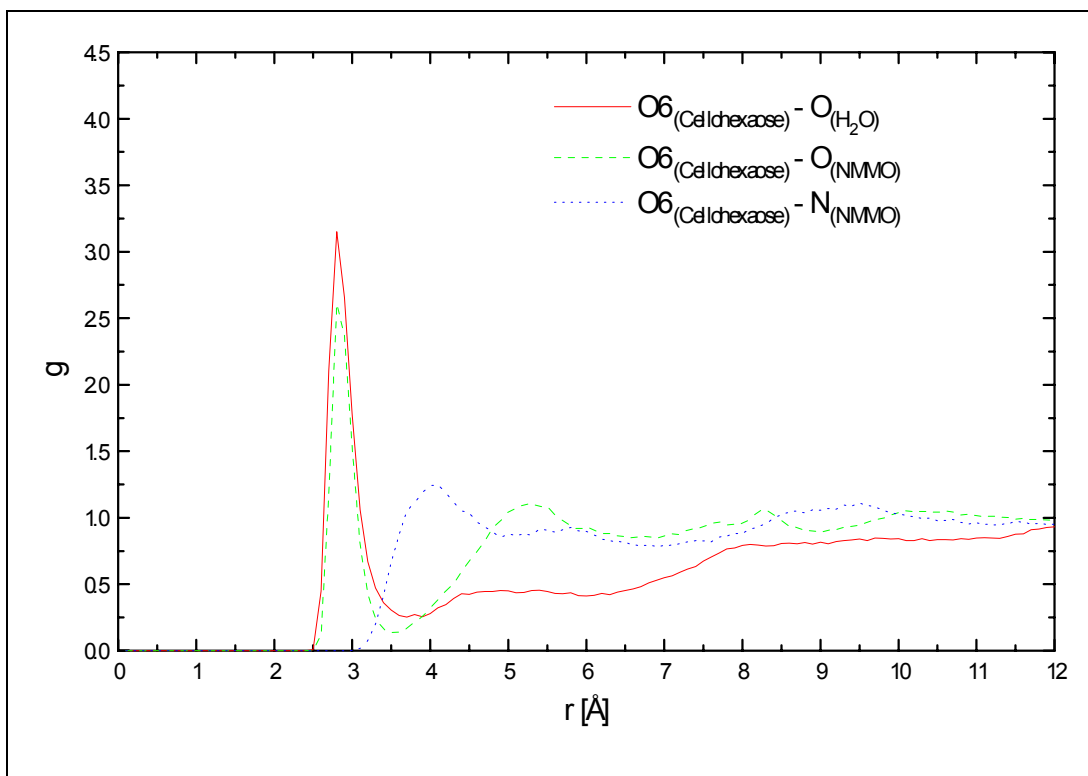


Abbildung 4.18: g-Funktion der Wasser-Sauerstoffs OW und der NMMO-Atome O1 und N um den Cellohexaose-Sauerstoff O6 (vollflexibles Modell)

Der Hauptunterschied in den g-Funktionen für O2/O3 bzw. O6 zwischen dem teilstarren System (Abbildung 4.15 und Abbildung 4.17) und dem vollflexiblen

System (Abbildung 4.16 und Abbildung 4.18) ist im ersten Maximum der Wasser-Sauerstoff- und N-Oxid-Sauerstoff-Verteilungen zu erkennen: Die absoluten Höhen der Wasserverteilungen sind für das flexible Modell deutlich reduziert, während, zumindest für O2/O3, die O1(NMMO)- und die N(NMMO)-Maxima zunehmen. Das teilstarre System zeigt für größere Entfernungen eine etwas schwächer ausgeprägte Lösungsstruktur. Aufgrund der Molekülflexibilität kommt es scheinbar zu einer stärkeren Bindung zwischen den Solvatschalen. Im teilstarren Modell, scheint der damit verbundene Energietransfer verhindert zu sein.

Allgemein liefern die primären (O6) und sekundären (O2/O3) Hydroxylfunktionen im Falle des teilstarren Modells mehr oder weniger äquivalente Assoziationspositionen für Wasser und NMMO (Abbildung 4.15, Abbildung 4.17). Die erste Solvatschale repräsentiert hier grob die äquimolare Lösungsmittelmischung. Betrachtet man jedoch das vollflexible Modell ändert sich dieses Verhältnis zugunsten des NMMO. Speziell im Fall der sekundären Hydroxylgruppen (O2/O3, Abbildung 4.16) ist ein dramatischer Rückgang des Wassermaximums zu verzeichnen. Lediglich durch die Freigabe aller eingefrorenen internen Freiheitsgrade, wird das Wasser fast vollständig aus der ersten Solvatschale verdrängt.

Der Abstand zwischen dem ersten O1(NMMO)- und dem ersten N(NMMO)-Maximum beträgt ca. 1.4 Å und entspricht damit wiederum in etwa dem N-O-Bindungsabstand, was zur Hypothese führt, daß die N-O-Bindung der N-Oxidmoleküle im Mittel "senkrecht" zur Cellohexaose-Achse angeordnet sind (siehe Abbildung 4.21). Diese Annahme wird gestützt durch die O2(NMMO)-Verteilungen, die in Abbildung 4.19 und Abbildung 4.20 gezeigt sind. Wären die N-Oxidmoleküle parallel zur Cellohexaose-Achse angeordnet wäre ein relativ scharfes Maximum innerhalb kurzer Entfernung zu erwarten. Statt dieses Maximums, tritt ein recht breites und flaches Maximum um 5 Å in Erscheinung, was die Hypothese der Anlagerung, wie in sie in Abbildung 4.21 gezeigt ist, untermauert.

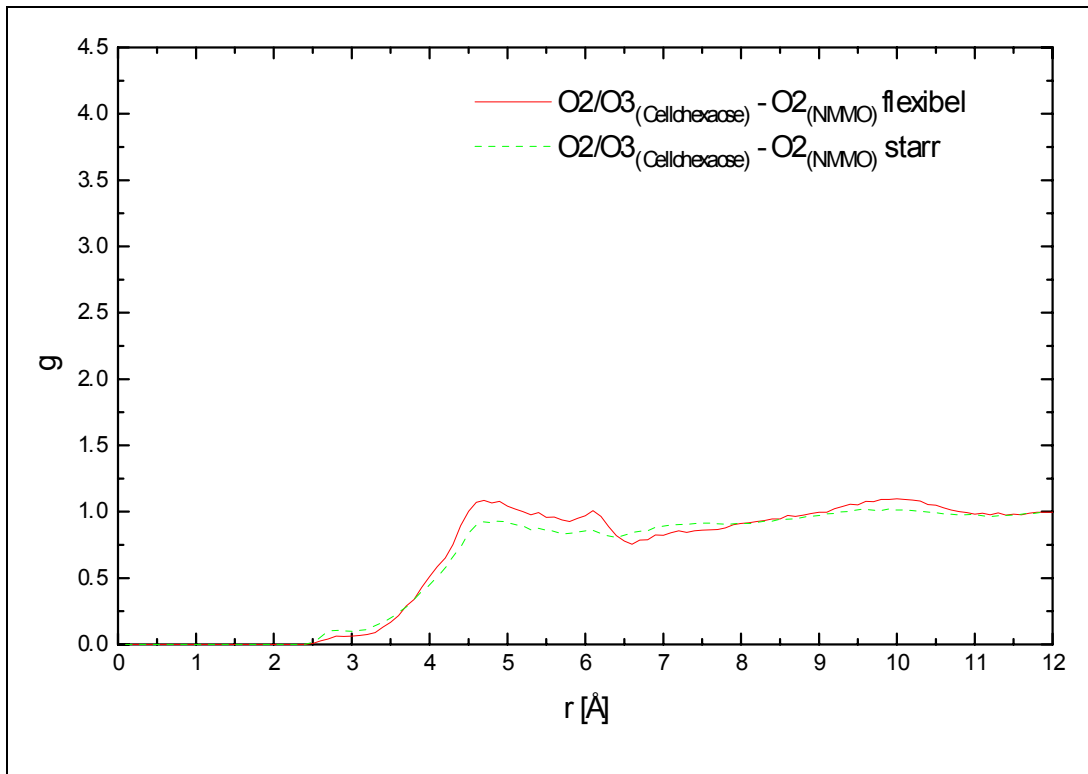


Abbildung 4.19: g-Funktion des NMMO-Sauerstoffs O2 (Morpholin-Sauerstoff) um die Cellohexaose-Sauerstoffe O2/O3

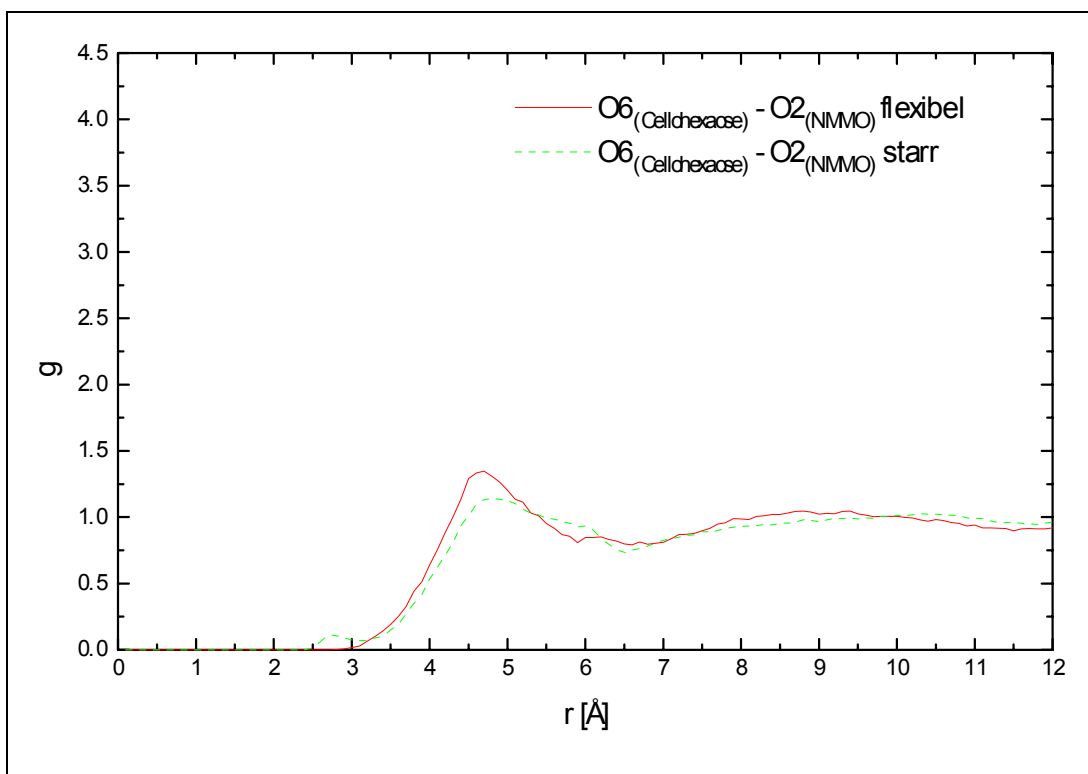


Abbildung 4.20: g-Funktion des NMMO-Sauerstoffs O2 (Morpholin-Sauerstoff) um den Cellohexaose-Sauerstoff O6

Die O2(NMMO)-Verteilung (Abbildung 4.19) zeigt für das vollflexible Modell ein sehr flaches Maximum um 10 Å. Für das teilstarre Modell ist an dieser Stelle

kein Maximum zu erkennen. Die Ausbildung einer zweiten Solvatschale scheint im teilstarren Modell nicht möglich zu sein. Offensichtlich ist die Ausbildung einer Kopplung zwischen intramolekularen Moden und der Molekülbewegung zur Ausbildung einer zweiten Solvatschale notwendig.

Die NMMO-Verteilungsfunktionen zeigen insgesamt eine deutlichere Strukturierung als die TMAO-Verteilungsfunktionen. Während für TMAO nur eine Solvatschale erkennbar ist, zeigen die Verteilungsfunktionen des NMMO-Systems bis zu drei Solvatschalen. Speziell für die Wasser-Verteilungsfunktionen (Abbildung 4.15 bis Abbildung 4.18) sind im Bereich der zweiten NMMO-Solvatschale deutliche Reduzierungen der Dichte erkennbar, die im Falle des TMAO (Abbildung 4.6 bis Abbildung 4.9) sehr viel schwächer ausgeprägt sind. Die Lösungsstruktur des NMMO-Systems wird durch die Anwesenheit eines Cellohexaose-Moleküls offensichtlich deutlich stärker beeinflusst als die Struktur des TMAO-Systems.

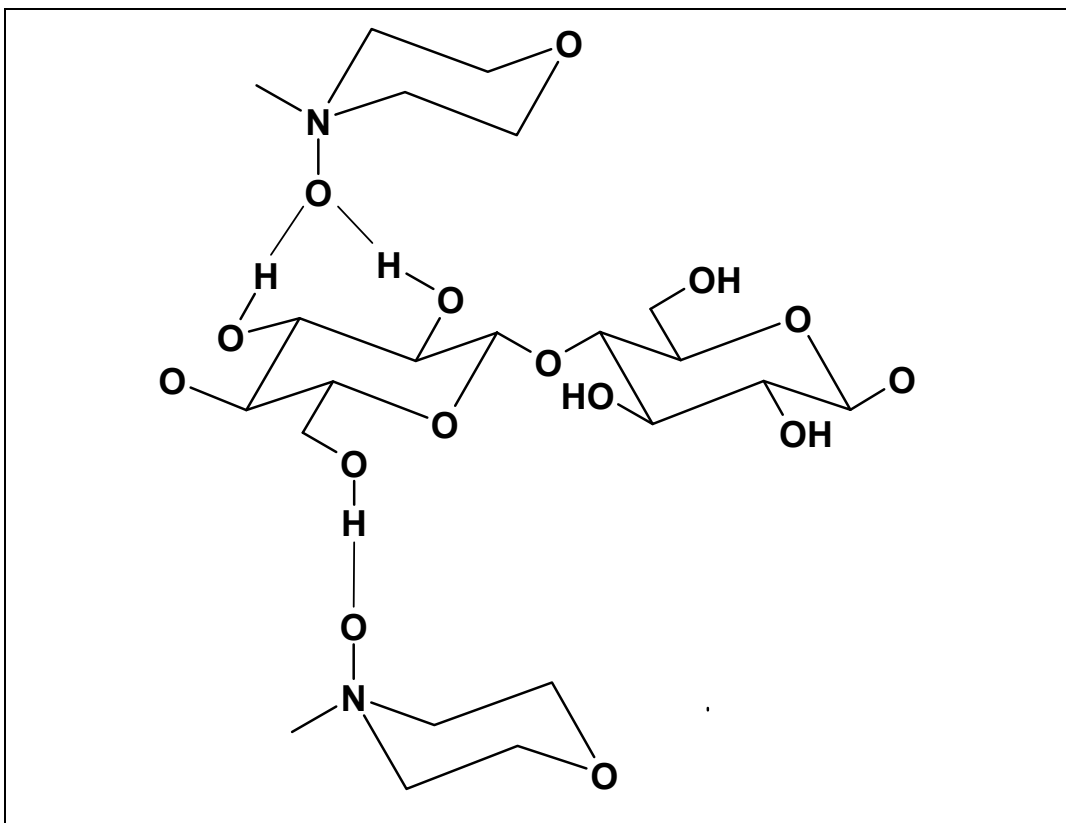


Abbildung 4.21: Schematische Anlagerungsstruktur von NMMO an Cellohexaose

Aus den gezeigten radialen Paarverteilungsfunktionen lässt sich die in Abbildung 4.21 schematisch dargestellte Anlagerungsgeometrie für NMMO an Cellulose

ableiten. Der NMMO-Sauerstoff bildet analog zum Anlagerungsmodell für TMAO (Abbildung 4.10) zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den beiden sekundären Hydroxylgruppen (OH2 und OH3) der Cellohexaose sowie eine einfache Wasserstoffbrückenbindung zur primären Hydroxylgruppe (OH6) aus. Auch dieses Anlagerungsmodell bestätigt die von Novosyolov *et al.* [38] aufgrund quantenmechanischer Untersuchungen postulierte Anlagerungsgeometrie. TMAO und NMMO lagern sich dementsprechend in ähnlicher Weise an Cellulose an.

4.2.3 *N-Oxid – N-Oxid- und N-Oxid – Wasser-Verteilungsfunktionen (Systeme 1 – 4)*

Durch das Einbringen der Cellohexaose in das binäre Lösungsmittelgemisch ist eine Störung des strukturellen Aufbaus der fluiden Phase zu erwarten. Zur Untersuchung dieser Störung wurden radiale Paarverteilungsfunktionen zwischen den Lösungsmittelmolekülen berechnet und mit den entsprechenden radialen Paarverteilungsfunktionen der entsprechenden binären Gemische [47] verglichen. Um den Einfluß der *bulk*-Phase, d.h. der ungestörten Lösungsmittelphase zu eliminieren, wurden nur Lösungsmittelmoleküle mit einem maximalen Abstand von 8 Å zur Cellohexaose bei der Berechnung der Paarverteilungsfunktionen berücksichtigt (Abbildung 4.22).

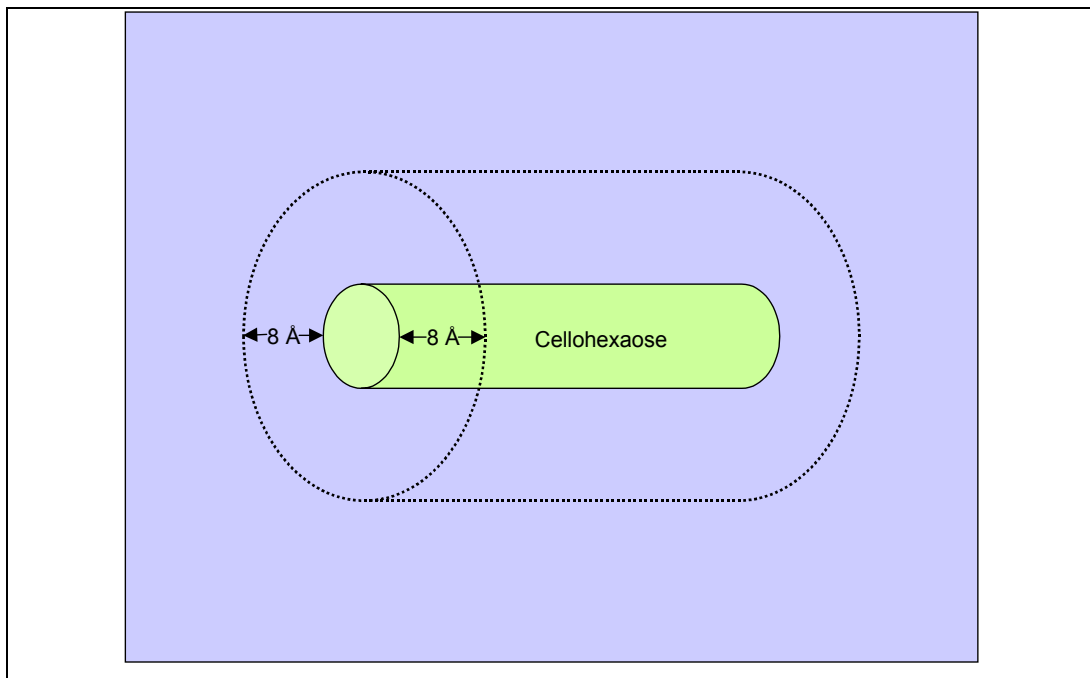


Abbildung 4.22: Schematische Darstellung der Berechnung radialer Paarverteilungsfunktionen von Lösungsmittelmolekülen innerhalb einer Zylinderschale der Dicke 8 Å um die Cellohexaose.

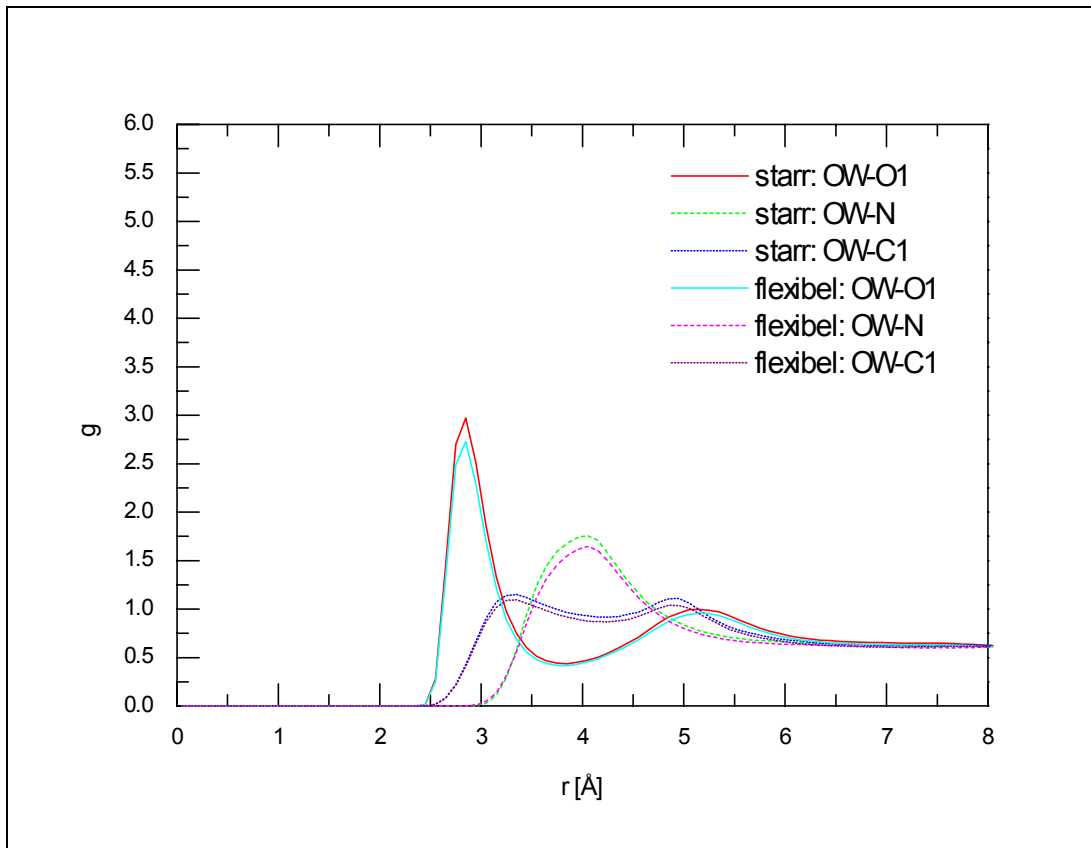


Abbildung 4.23: g-Funktion der TMAO-Atome O1, N und C1 um den Wasser-Sauerstoff OW

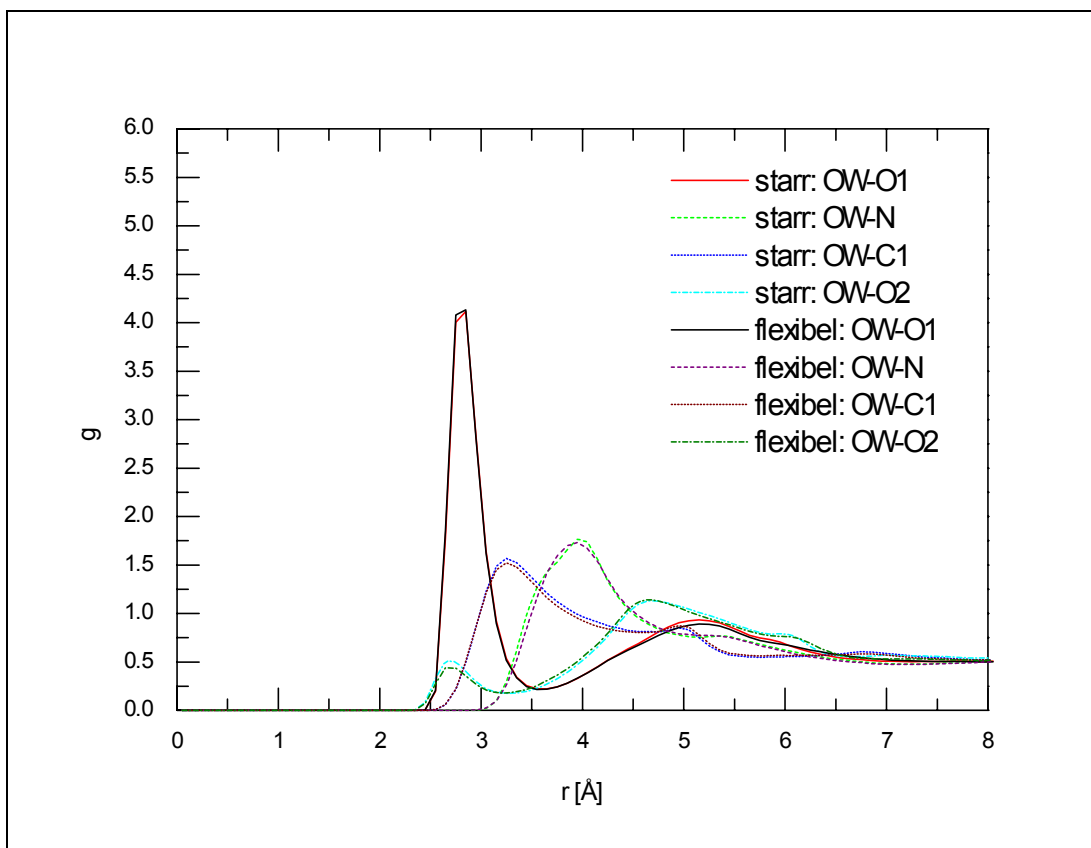


Abbildung 4.24: g-Funktion der NMMO-Atome O1, N und C1 um den Wasser-Sauerstoff OW

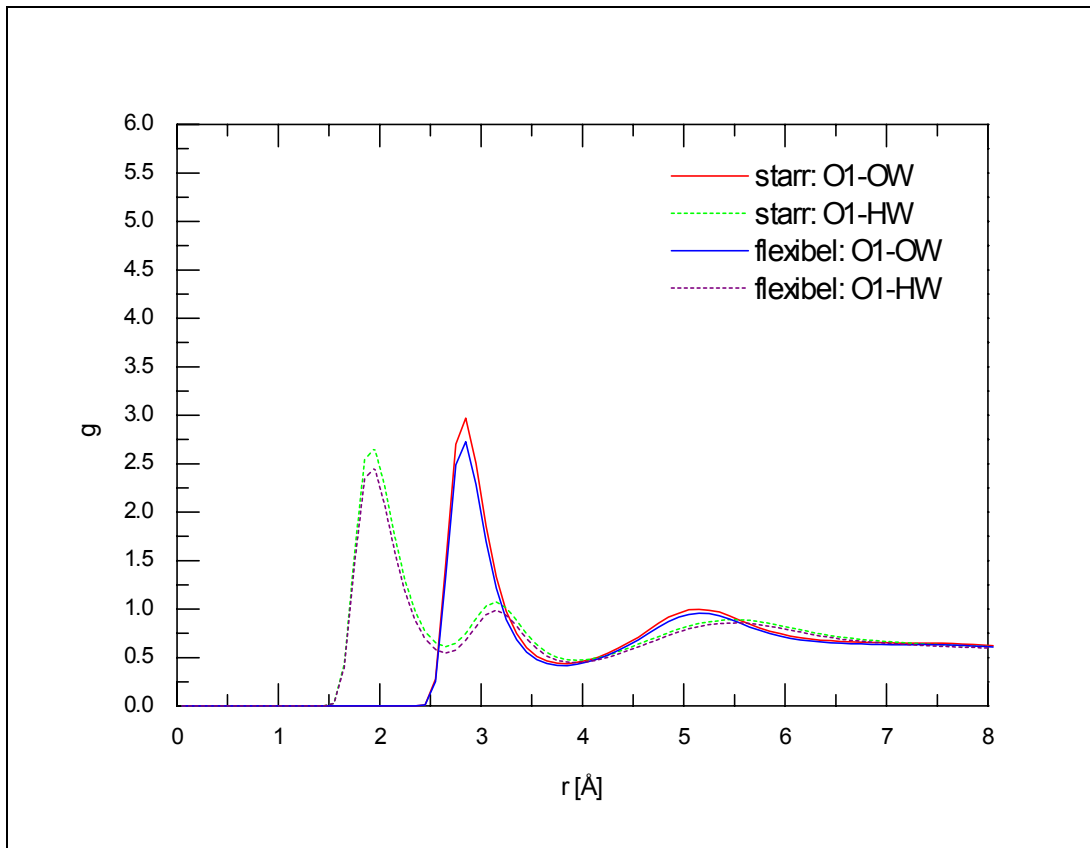


Abbildung 4.25: g-Funktion der Wasseratome OW und HW um den TMAO-Sauerstoff O1

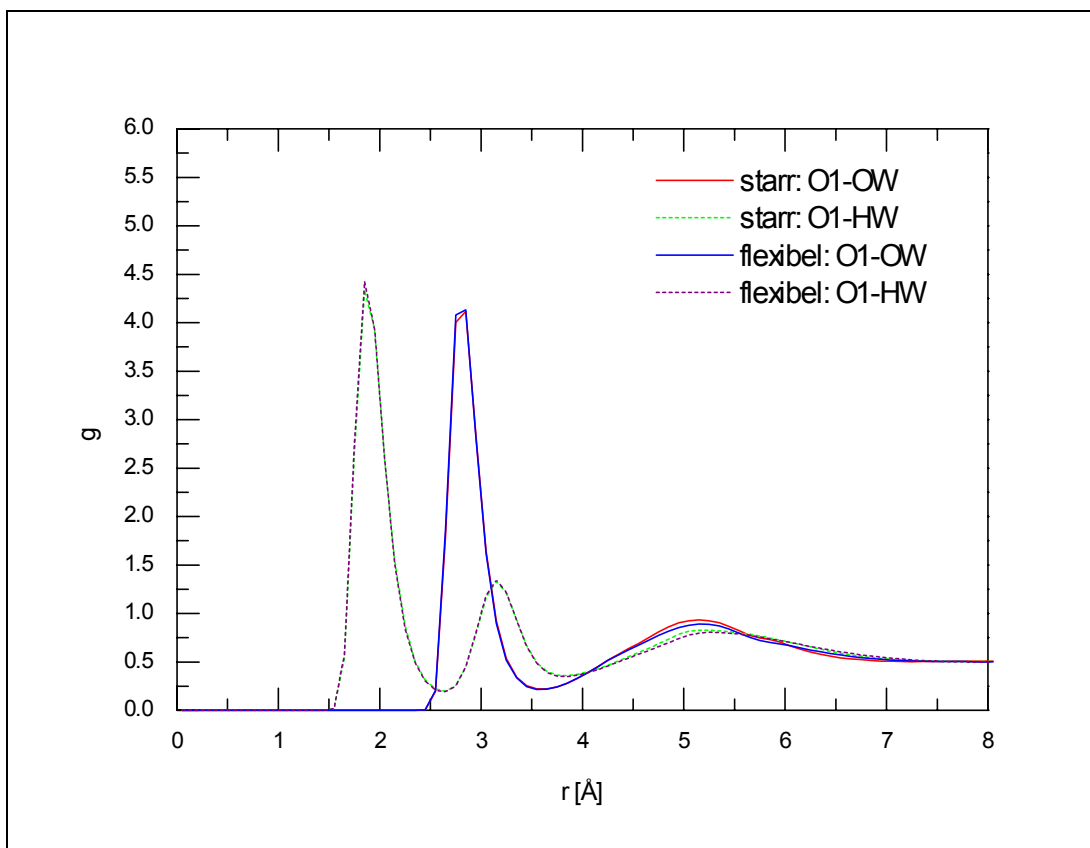


Abbildung 4.26: g-Funktion der Wasseratome OW und HW um den NMMO-Sauerstoff O1

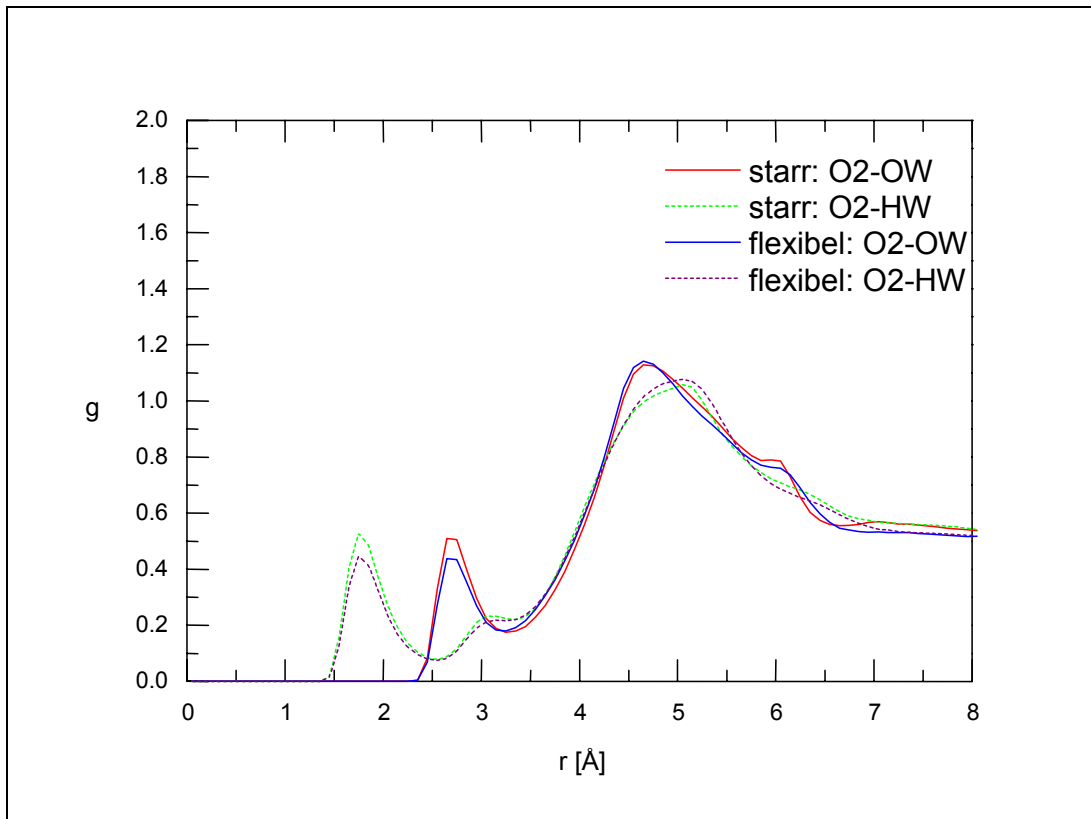


Abbildung 4.27: g-Funktion der Wasseratome OW und HW um den NMMO-Sauerstoff O2 (Morpholin-Sauerstoff)

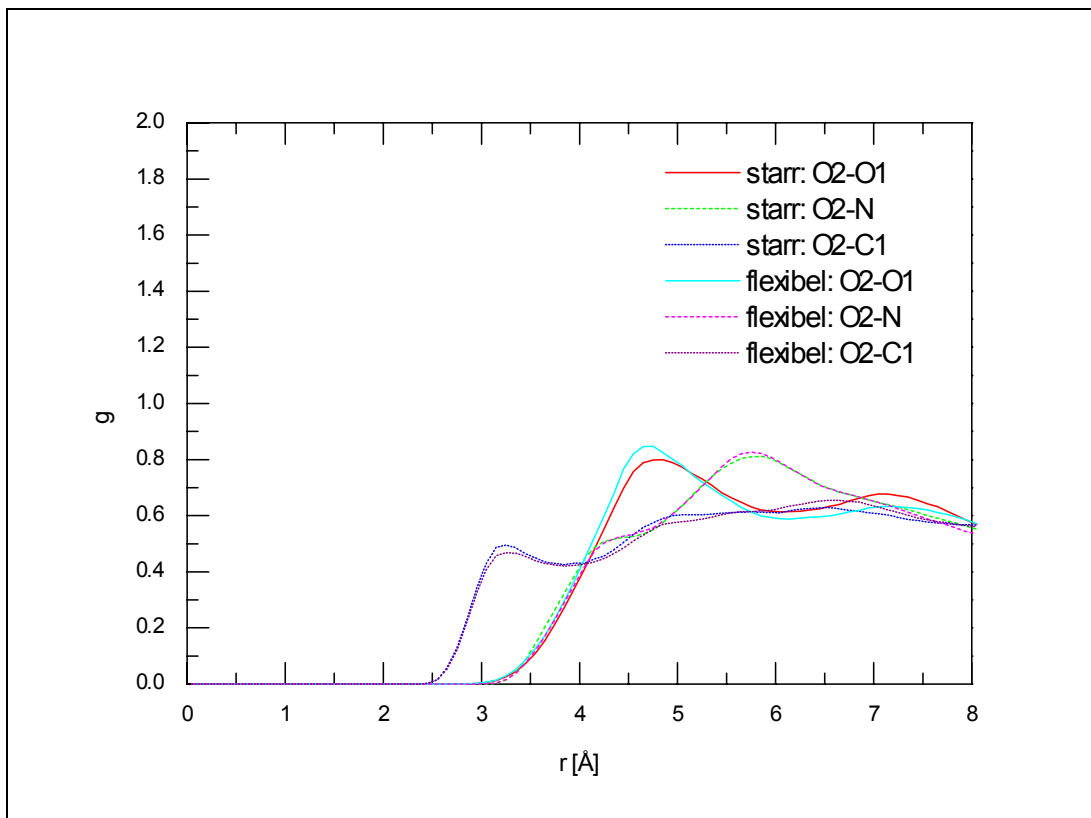


Abbildung 4.28: g-Funktion der NMMO-Atome O1, N und C1 um den NMMO-Sauerstoff O2 (Morpholin-Sauerstoff)

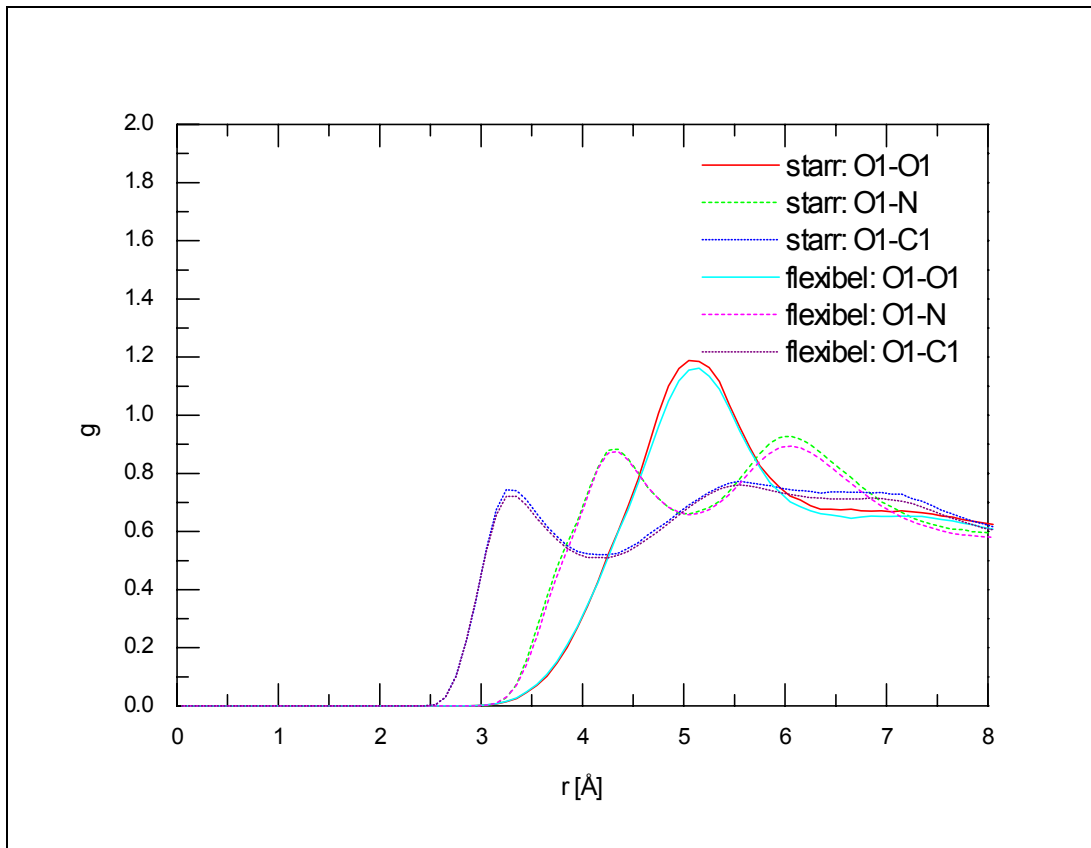


Abbildung 4.29: g-Funktion der TMAO-Atome O1, N und C1 um den TMAO-Sauerstoff O1

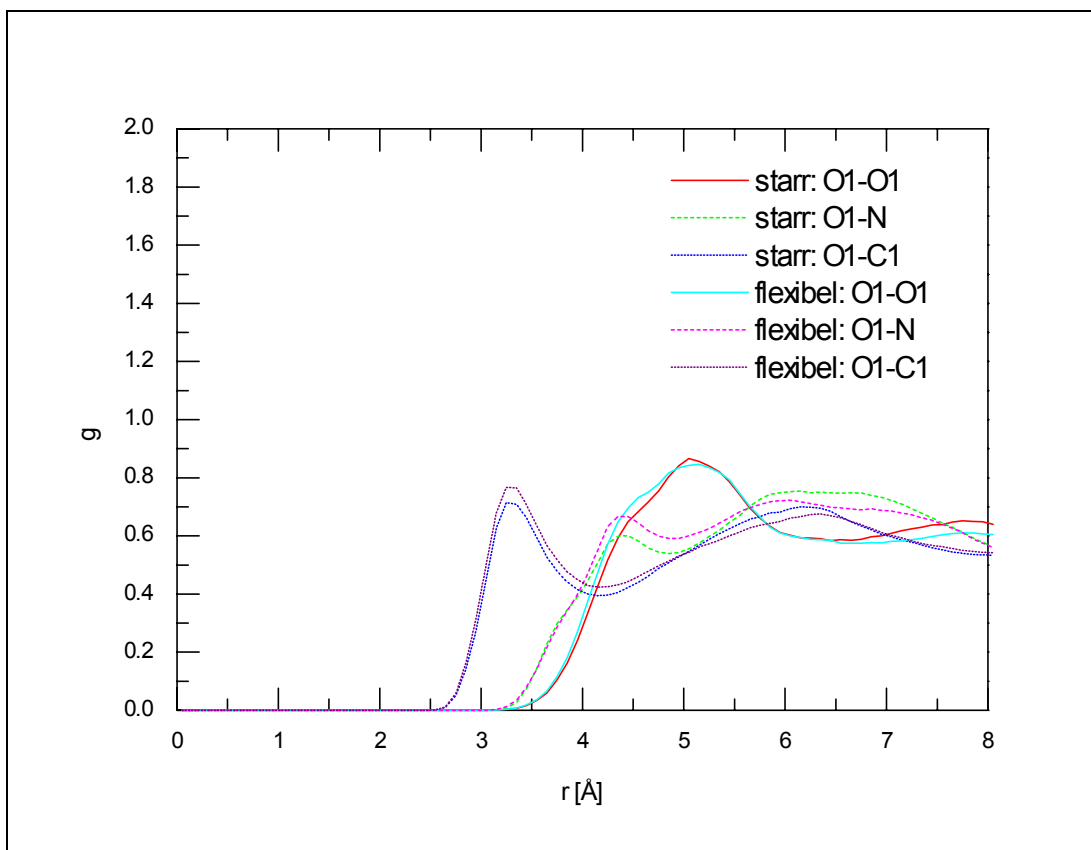


Abbildung 4.30: g-Funktion der NMMO-Atome O1, N und C1 um den NMMO-Sauerstoff O1

Eine Beeinflussung der Lösemittelstruktur ist in den radialen Lösemittel-Verteilungsfunktionen (Abbildung 4.23 - Abbildung 4.30) nicht zu erkennen. Der Verlauf der Verteilungsfunktionen ist nahezu identisch mit den entsprechenden Verteilungsfunktionen der von Kast [47] untersuchten binären Mischungen. Um sicherzustellen, daß die berechneten Verteilungsfunktionen nicht das Verhalten der *bulk*-Phase widerspiegeln, wurde die Berechnung der Verteilungsfunktionen exemplarisch für die Systeme 2 und 4 mit einer Zylinderschale der Dicke 6 Å wiederholt (nicht gezeigt). Auch hier zeigte sich kein verändertes Bild im Vergleich zu den in Abbildung 4.23 - Abbildung 4.30 gezeigten Verteilungsfunktionen bzw. den korrespondierenden Verteilungsfunktionen der ungestörten binären Systeme. Wie die vorliegenden Paarverteilungsfunktionen zeigen, liegt bereits in den ersten Solvatschalen um die Cellohexaose die Lösemittelstruktur der *bulk*-Phase vor. Eine Störung dieser Struktur durch das Einbringen der Cellohexaose ist nicht erkennbar.

Insgesamt zeigen die berechneten radialen Paarverteilungsfunktionen (Abbildung 4.2 - Abbildung 4.30) einen geringen Einfluß der Cellohexaose auf die Lösungsmittelstruktur. Insbesondere die Verteilungsfunktionen des vollflexiblen NMMO-Systems (System 3 und 4) zeigen jedoch, daß ein teilstarrtes N-Oxid-Modell zur Beschreibung der Verhältnisse im Lösungsmittelgemisch nicht ausreichend ist. In jedem Fall sollte ein vollflexibles N-Oxid-Modell eingesetzt werden.

4.3 Selbstdiffusionskoeffizienten

Bei der Berechnung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser, TMAO und NMMO wurden die Gesamttrajektorien gemäß Haberlandt *et al.* [68] zur Verbesserung der Statistik in kleinere Trajektorien von jeweils 10 ps unterteilt und diese dann aufsummiert und gemittelt.

Die Berechnung der Selbstdiffusionskoeffizienten der binären Systeme (Systeme Nr. 5 – 8) erfolgte auf der Basis von Simulationstrajektorien von K. Kast [47].

Tabelle 4.2: Übersicht über die berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten

System Nr.	Name	Modell	D (N-Oxid) [10 ⁻⁵ cm ² /s]	D (H ₂ O) [10 ⁻⁵ cm ² /s]
1	CTW	rigid	6.50	15.30
2	CTW	flexibel	6.32	12.95
3	CNW	rigid	0.50	1.18
4	CNW	flexibel	0.42	1.00
5	TW	rigid	6.83	15.00
6	TW	flexibel	5.83	13.30
7	NW	rigid	0.63	1.32
8	NW	flexibel	0.57	1.25

Vergleicht man die Selbstdiffusionskoeffizienten der Cellohexaose-Systeme (Systeme Nr. 1-4) mit den entsprechenden binären Lösemittelphasen (Systeme Nr. 5-8) so fällt zunächst auf, daß der Selbstdiffusionskoeffizient durch die Einführung eines Cellohexaosemoleküls beeinflusst wird. In den NMMO-Systemen bewirkt die Cellohexaose eine Herabsetzung des Diffusionskoeffizienten, während in den TMAO-Systemen teilweise ein größerer Diffusionskoeffizient zu beobachten ist. In den absoluten Beträgen ist die Beeinflussung im NMMO-System ausgeprägter als im Falle des TMAO. Bei vergleichender Betrachtung des teilstarren NMMO-Systems mit dem Vollflexiblen, stellt man eine stärkere Beeinflussung des flexiblen Modells (26 %) gegenüber dem teilstarren Modell (21 %) fest. Bei der vergleichenden Betrachtung der beiden Simulationssysteme zeigt sich, daß TMAO durch die umgebenden Lösungsmittelmoleküle indifferenter gesehen wird als NMMO.

4.4 Wasserstoffbrückenbindungen

Der Vergleich der radialen Paarverteilungsfunktionen und der Selbstdiffusionskoeffizienten zeigt, daß die Betrachtung der teilstarren Systeme zur Erklärung der Prozesse bei der Solvatisierung nicht ausreicht. Aus diesem Grund wurden in den

Untersuchungen zur Wasserstoffbrückenbindungsstruktur nur noch die vollflexiblen Modelle (Systeme Nr. 2 und 4) berücksichtigt.

4.4.1 Austauschzeiten

Ein Maß für die Stabilität der Wasserstoffbrückenbindung ist die Zeit, über die die Wasserstoffbrückenbindung erhalten bleibt. Dabei wird die Zeit gezählt, von der ein Lösungsmittelmolekül eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Hydroxylgruppe der Cellohexaose eingeht, bis zu der Zeit, zu der die Wasserstoffbrückenbindung zusammenbricht oder das Lösungsmittelmolekül durch ein anderes Lösungsmittelmolekül ausgetauscht wird. Da die Positionen in den Trajektorien nur alle 50 fs registriert wurden, bleibt ein Zusammenbruch mit sofortiger Wiederausbildung der Wasserstoffbrückenbindung mit demselben Lösungsmittelmolekül unberücksichtigt.

Tabelle 4.3: Mittlere Austauschzeiten für wasserstoffbrückengebundene Solvensmoleküle an Cellohexaose

System Nr.	Name	Modell	mittlere. Austauschzeit H ₂ O $\langle t_A \rangle$ [fs]	Mittlere Austauschzeit N-Oxid $\langle t_A \rangle$ [fs]
2	CTW	flexibel	214	289
4	CNW	flexibel	531	805

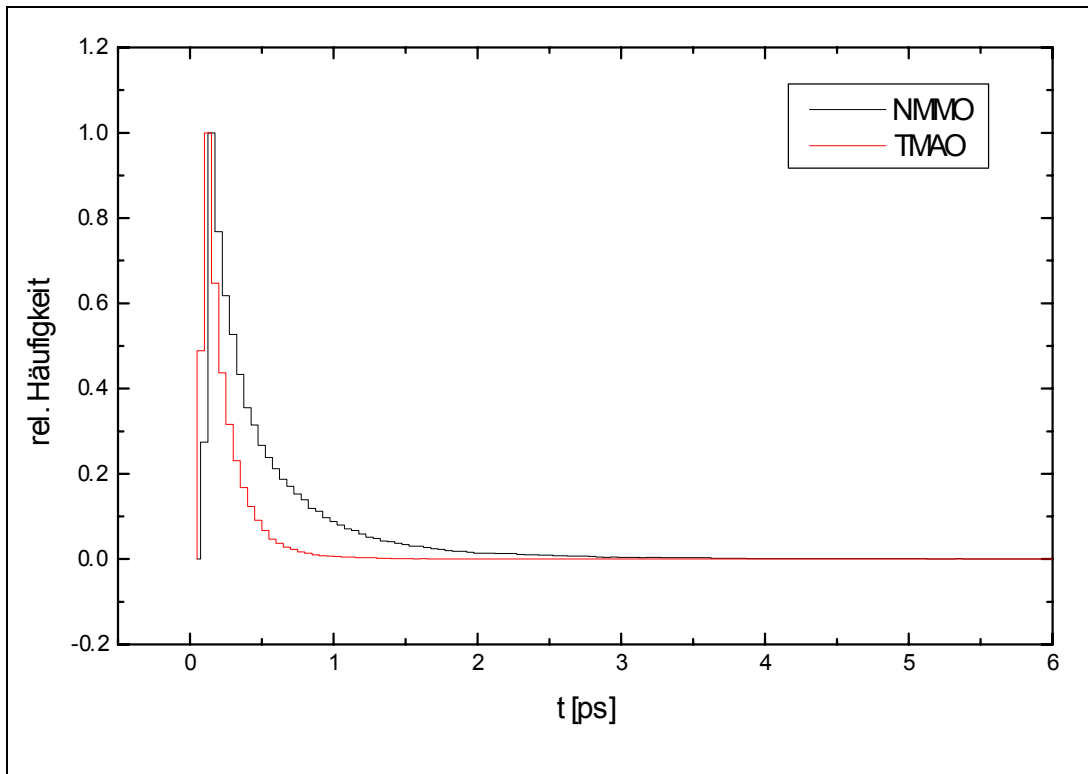


Abbildung 4.31: Austauschzeiten für an Cellohexaose wasserstoffbrückengebundene Wassermoleküle

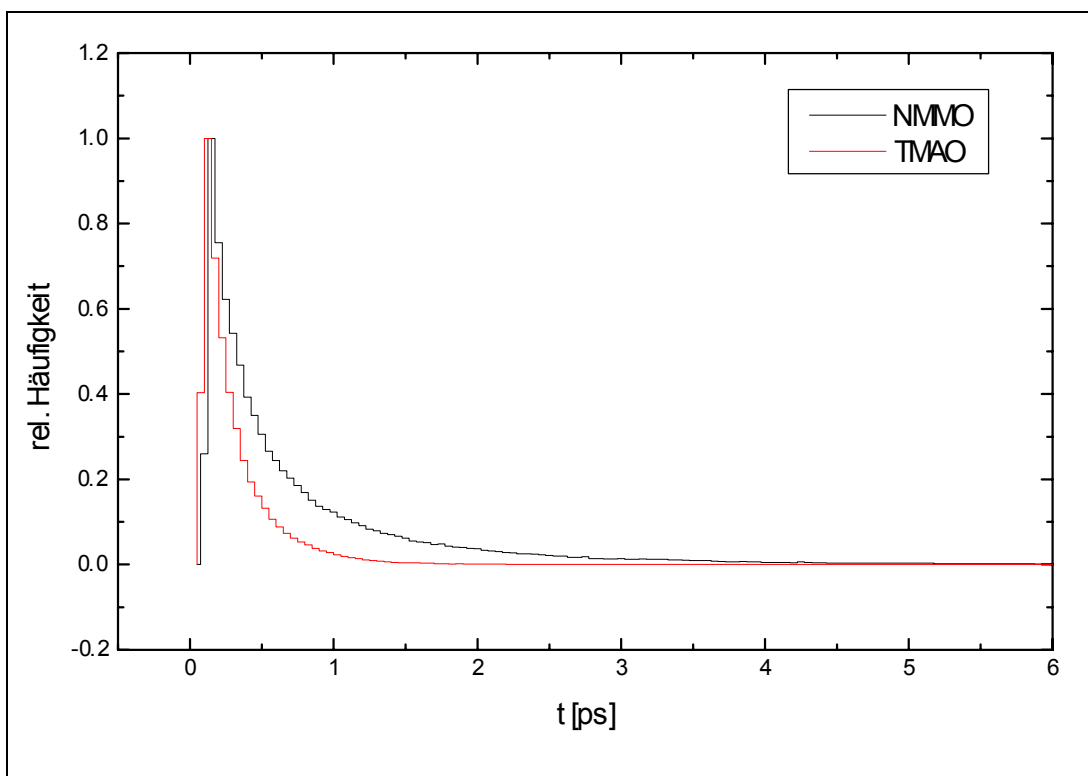


Abbildung 4.32: Austauschzeiten für an Cellohexaose wasserstoffbrückengebundene N-Oxid-Moleküle

Abbildung 4.31 und Abbildung 4.32 zeigen Ausschnitte (bis 6 ps) der Austauschzeitenhistogramme für Wasser und N-Oxide. Längere Zeiten sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht aufgeführt.

Für beide Systeme, wie auch für Wasser und N-Oxid gleichermaßen tritt ein Austauschereignis am häufigsten um 100 fs auf. Die relative Häufigkeit längerer Austauschzeiten ist im NMMO-System jedoch deutlich größer. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Cellulose und Lösungsmittelmolekülen bestehen dementsprechend im NMMO-System länger als im TMAO-System.

4.4.2 Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen

In Abbildung 4.33 bis Abbildung 4.38 ist jeweils die Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül in Abhängigkeit vom Abstand zur Cellohexaose aufgetragen. Eine Unterscheidung zwischen WBB-Donor und -Akzeptor wurde dabei nicht getroffen.

Zur Berechnung der Wasserstoffbrückenanzahl wurde die Simulationsbox in Zylinderschalen des Radius 2 \AA aufgeteilt. Die Box wurde dazu so orientiert, daß die Achse des Cellohexaosemoleküls auf der Zylinderachse liegt. Die Wasserstoffbrückenanzahl pro Molekül in einer Zylinderschale wurde aufsummiert und die Summe anschließend durch die Anzahl der Moleküle in der Zylinderschale dividiert. Es ergibt sich damit die mittlere Zahl an Wasserstoffbrückenbindungen pro Molekül in einer Zylinderschale. Ein Molekül gilt zu einer Zylinderschale zugehörig, wenn sich der Massenschwerpunkt des Moleküls innerhalb der Zylinderschale befindet. Wasserstoffbrückenbindungen werden auch zwischen zwei Molekülen gezählt, die verschiedenen Zylinderschalen angehören.

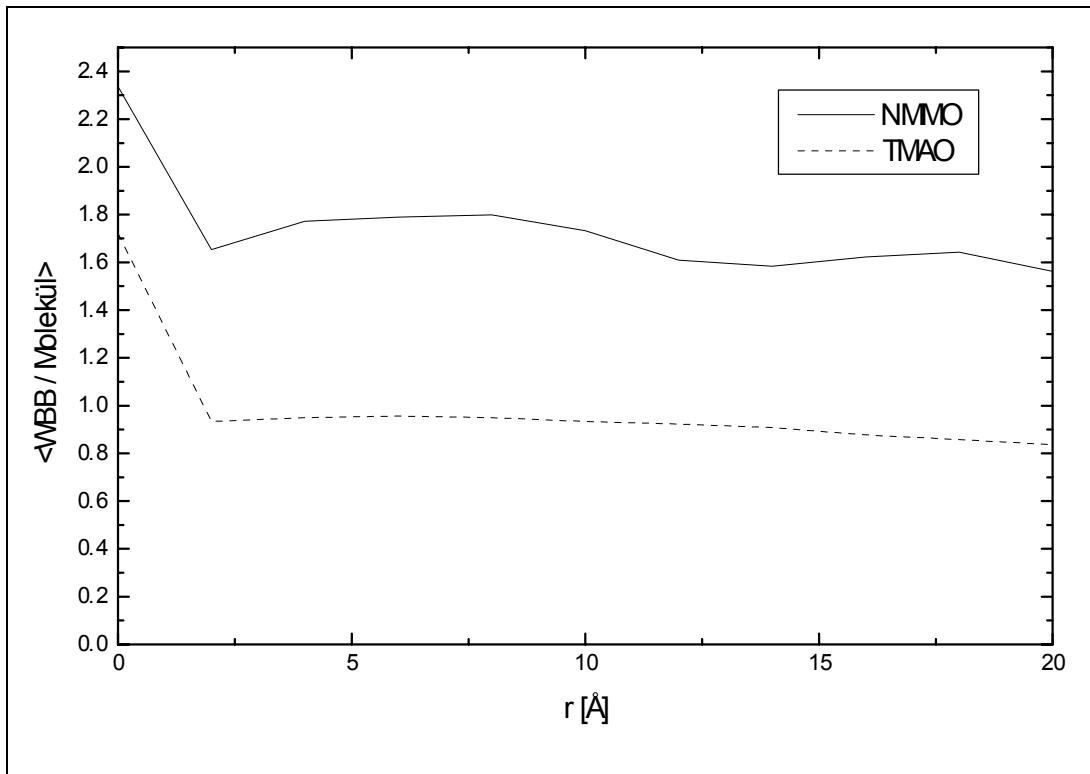


Abbildung 4.33: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen eines Wassermoleküls in Abhängigkeit der Entfernung zur Cellohexaose.

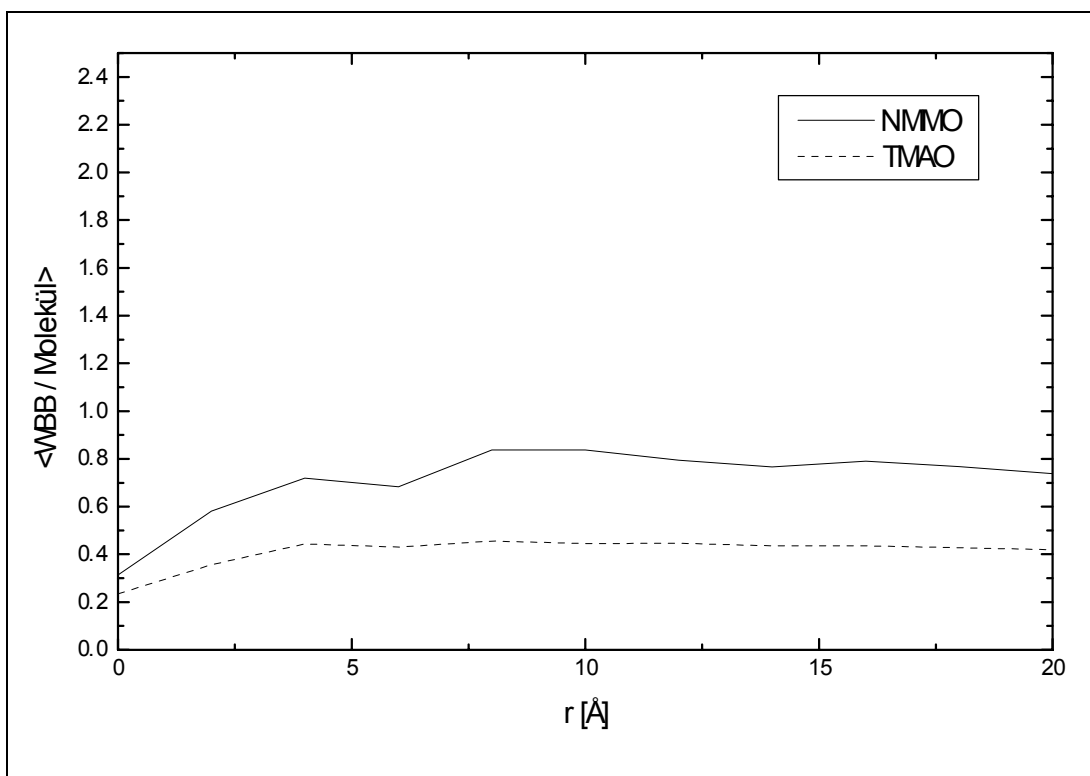


Abbildung 4.34: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen eines Wassermoleküls mit umgebenden Wassermolekülen in Abhängigkeit der Entfernung zur Cellohexaose.

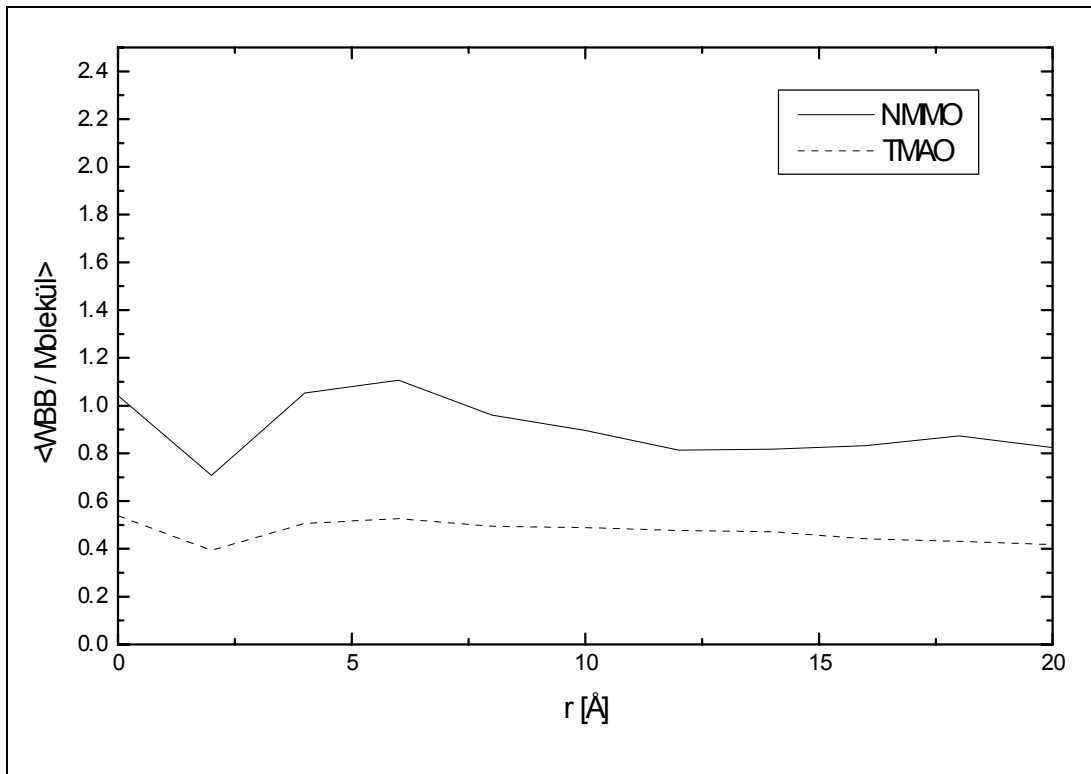


Abbildung 4.35: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen eines Wassermoleküls mit umgebenden N-Oxiden in Abhängigkeit der Entfernung zur Cellohexaose.

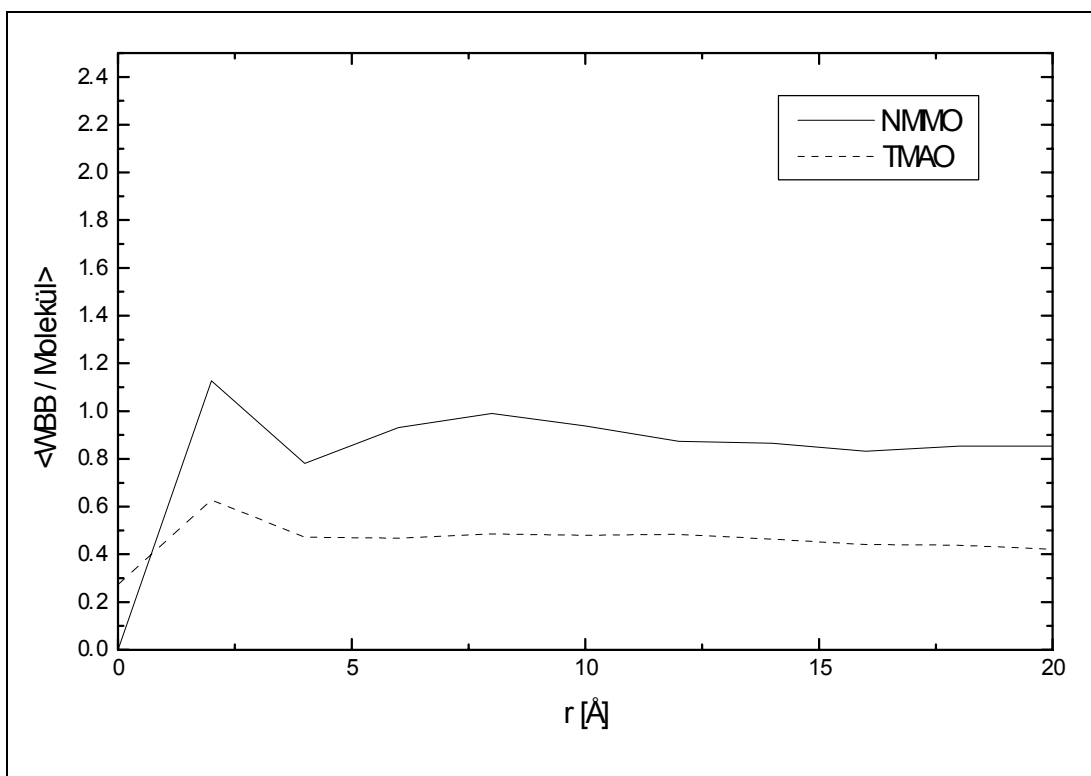


Abbildung 4.36: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen eines N-Oxidmoleküls in Abhängigkeit der Entfernung zur Cellohexaose.

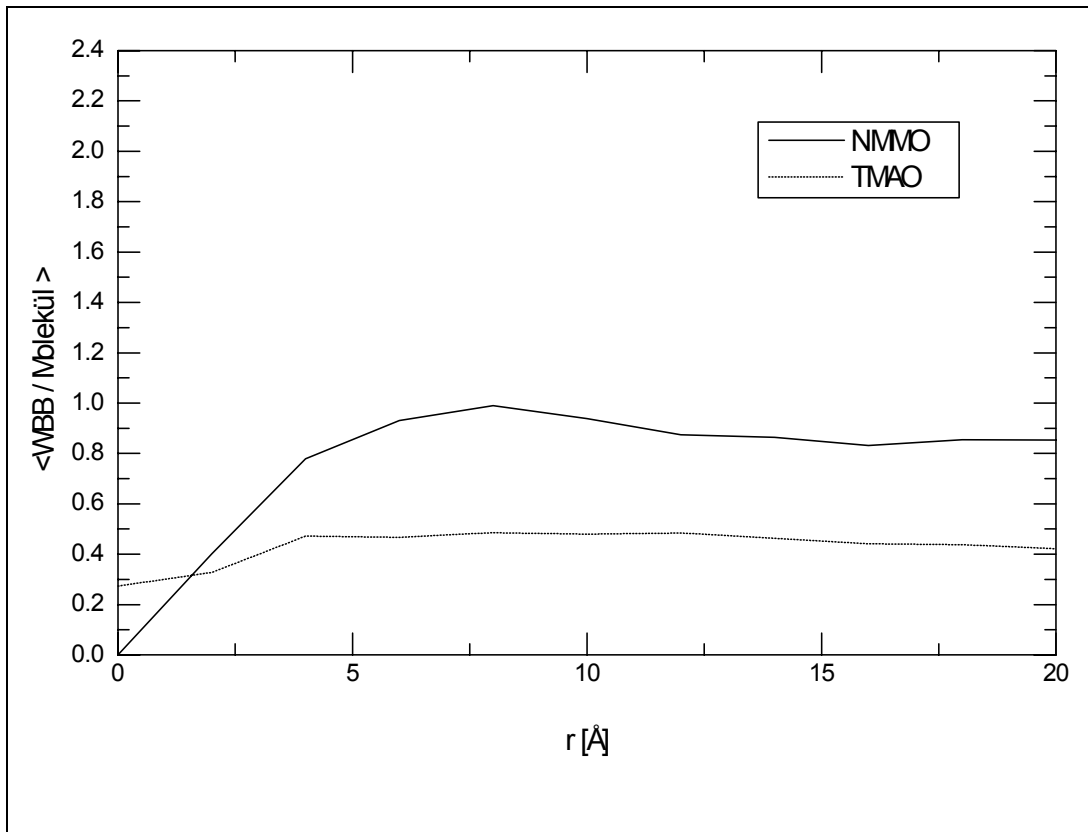


Abbildung 4.37: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen eines N-Oxidmoleküls mit umgebenden Wassermolekülen in Abhängigkeit der Entfernung zur Cellohexaose.

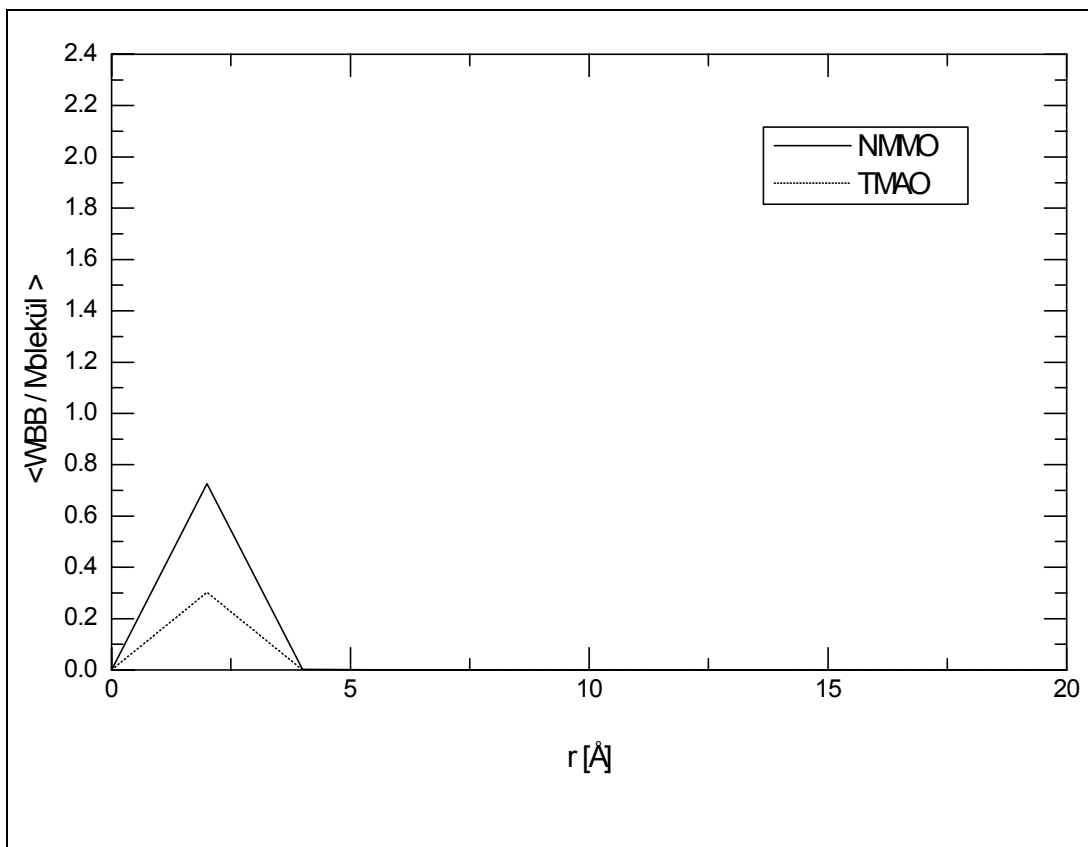


Abbildung 4.38: Mittlere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen eines N-Oxidmoleküls mit dem Cellohexaosemolekül in Abhängigkeit der Entfernung zur Cellohexaose.

Zunächst fällt bei der vergleichenden Betrachtung auf, daß im TMAO-System die Solvensmoleküle in etwa nur die Hälfte der Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, wie sie das im NMMO-Systemen tun. Eine deutlichere Strukturierung ist in allen Abbildungen nur in einem Bereich kleiner 8 Å zu erkennen. Ab 8 Å liegen offenbar *Bulk*-Verhältnisse vor und es kommt nur noch zu kleinen, statistisch bedingten Schwankungen, was sich bereits in den radialen Paarverteilungsfunktionen gezeigt hat (siehe Abschnitt 4.2).

Die Analyse der Wasser-Wasser-WBB (Abbildung 4.34) zeigt, daß im Bereich bis 4 Å die Wasser-Wasser-WBB deutlich zugunsten der Wasser-N-Oxid (Abbildung 4.35) bzw. Wasser-Cellohexaose-WBB zurückgedrängt ist (Abbildung 4.36). Für die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H₂O und NMMO (Abbildung 4.35), ist zwischen 6 Å und 8 Å ein leichter Anstieg auf 1.2 - 1.3 WBB/H₂O-Molekül zu beobachten, bevor sich ab ca. 10 Å ein Wert von ca. 0.9 WBB/H₂O-Molekül einstellt.

Ähnliche Verhältnisse sind auch in Abbildung 4.36 bis Abbildung 4.38 für die Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen die von N-Oxiden eingegangen werden zu erkennen. Im Bereich größer 8 Å liegen *Bulk*-Verhältnisse vor. Darunter ist eine ausgeprägtere Strukturierung zu erkennen. Bis 4 Å liegen hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen zur Cellohexaose vor. Für die NMMO-Verteilung (Abbildung 4.37), ist wiederum ein leichtes Maximum bei 6-8 Å zu erkennen, jedoch nicht ganz so stark ausgeprägt wie in der entsprechenden Wasser-Verteilung (Abbildung 4.35).

Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen über den Wasserstoffbrückenbindungs-Akzeptor O2 des NMMO konnte nicht beobachtet werden. Alle Wasserstoffbrückenbindungen, an denen NMMO beteiligt ist, müssen demnach an O1 lokalisiert sein. Damit liegen bezüglich der Ausbildung von WBB prinzipiell die gleichen Verhältnisse vor wie im TMAO. Offensichtlich kommt es aber im Falle von NMMO zur Ausbildung eines anderen WBB-Netzwerkes als im Falle des TMAO. Tatsächlich stellt man bei der Betrachtung der an die Cellohexaose gebundenen N-Oxidmoleküle fest, daß NMMO tatsächlich zum größten Teil zwei Wasserstoffbrückenbindungen (55 %) eingeht, wie sie in Abbildung 4.21 gezeigt sind und auch von Novosyolov vorausgesagt wurden, während solche verbrückenden Wasserstoffbrückenbindungen für TMAO (Abbildung 4.10) nur zu ei-

nem geringeren Anteil (29 %) vorliegen. Für NMMO können sogar Überstrukturen beobachtet werden, in denen es zu einer Anordnung von Molekülen kommt, die sich schematisch über "drei" Wasserstoffbrückenbindungen beschreiben lassen. Dabei sind drei Wassermoleküle so um das Sauerstoffatom O1 des N-Oxids orientiert, daß alle drei prinzipiell in der Lage sind eine Wasserstoffbrückenbindung mit dem Sauerstoffatom O1 des N-Oxids einzugehen. Zu jedem Zeitpunkt sind jedoch maximal zwei der drei Wassermoleküle tatsächlich über eine Wasserstoffbrückenbindung an das N-Oxidmolekül gebunden. Bricht eine Wasserstoffbrückenbindung auf kann nahezu gleichzeitig eine neue Wasserstoffbrückenbindung zum bislang freien Wassermolekül aufgebaut werden. Solche dreifach-WBB-Anordnungen liegen für NMMO zu 6 % vor, während sie im TMAO nur zu einem Prozent auftreten.

Tabelle 4.4: Prozentuale Verteilung von einfachen, doppelten und dreifachen Wasserstoffbrückenbindungen

System Nr.	Name	Modell	Wasserstoffbrückenbindungen [%]		
			einfach	doppelt	dreifach
2	CTW	flexibel	70	29	1
4	CNW	flexibel	55	39	6

4.5 Sauerstoffpopulation an der Cellohexaose

Zur visuellen Inspektion der Wasserstoffbrückenbindungsverhältnisse an der Cellulose wurden sogenannte Sauerstoffpopulationen berechnet. Dazu wurde die Cellohexaose in einem Gitter positioniert und anschließend die Position der WBB gebundenen Sauerstoffatome auf dem Gitter markiert, wobei die Zugehörigkeit zu einem Gitterpunkt entsprechend dem Van-der-Waals-Radius gewichtet wurde [69]. Zur statistischen Absicherung wurden Trajektorien von 32.4 ps (NMMO) bzw. 45 ps (TMAO) Länge aufsummiert und gemittelt.

Die in Abbildung 4.39 und Abbildung 4.40 gezeigten Darstellungen wurden anschließend aus den 3D-contour-Daten mittels MOLCAD [70] erzeugt. Die Isocon-

tourflächen [71, 72], die in Abbildung 4.39 dargestellt sind, entsprechen Höhenlinien einer 2D-Darstellung, umschließen also Gitterpunkte gleichen Wertes.

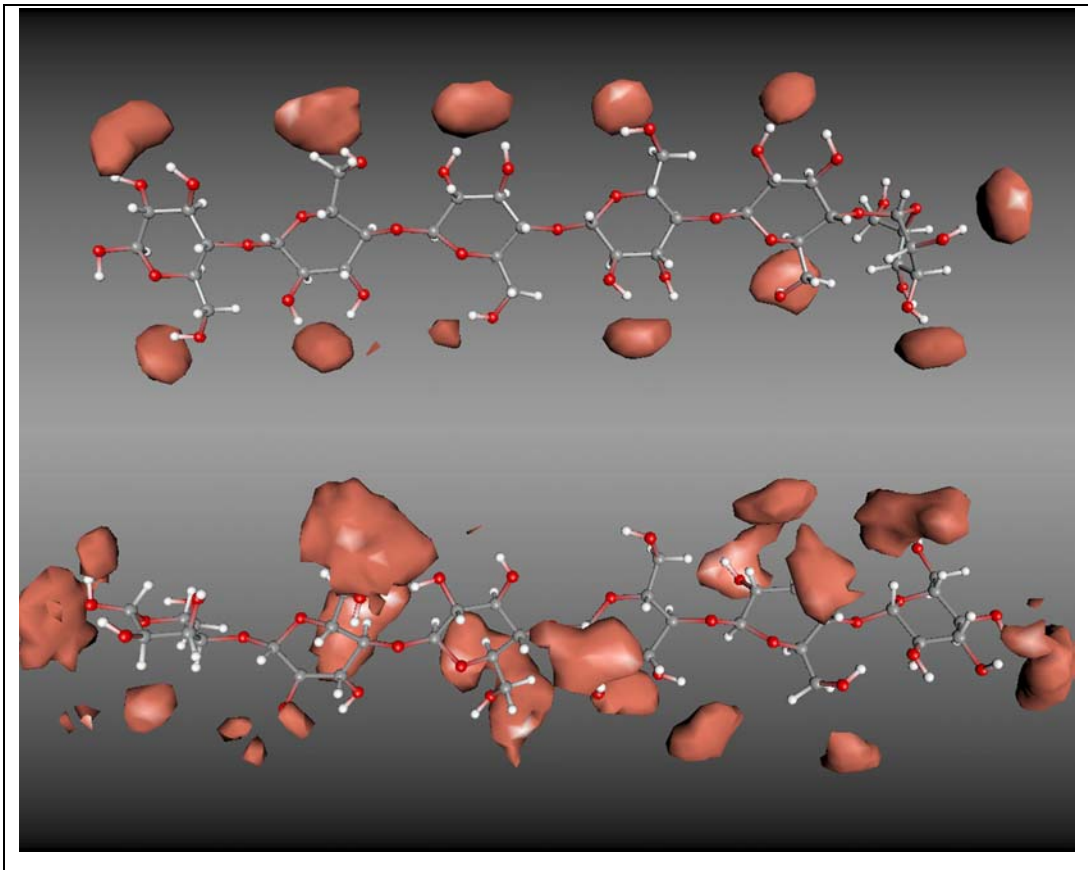


Abbildung 4.39: Isocontourdarstellung (Isocontourwert = 0.5) der Sauerstoffpopulation um Cellobiose (oben: NMMO, unten: TMAO).

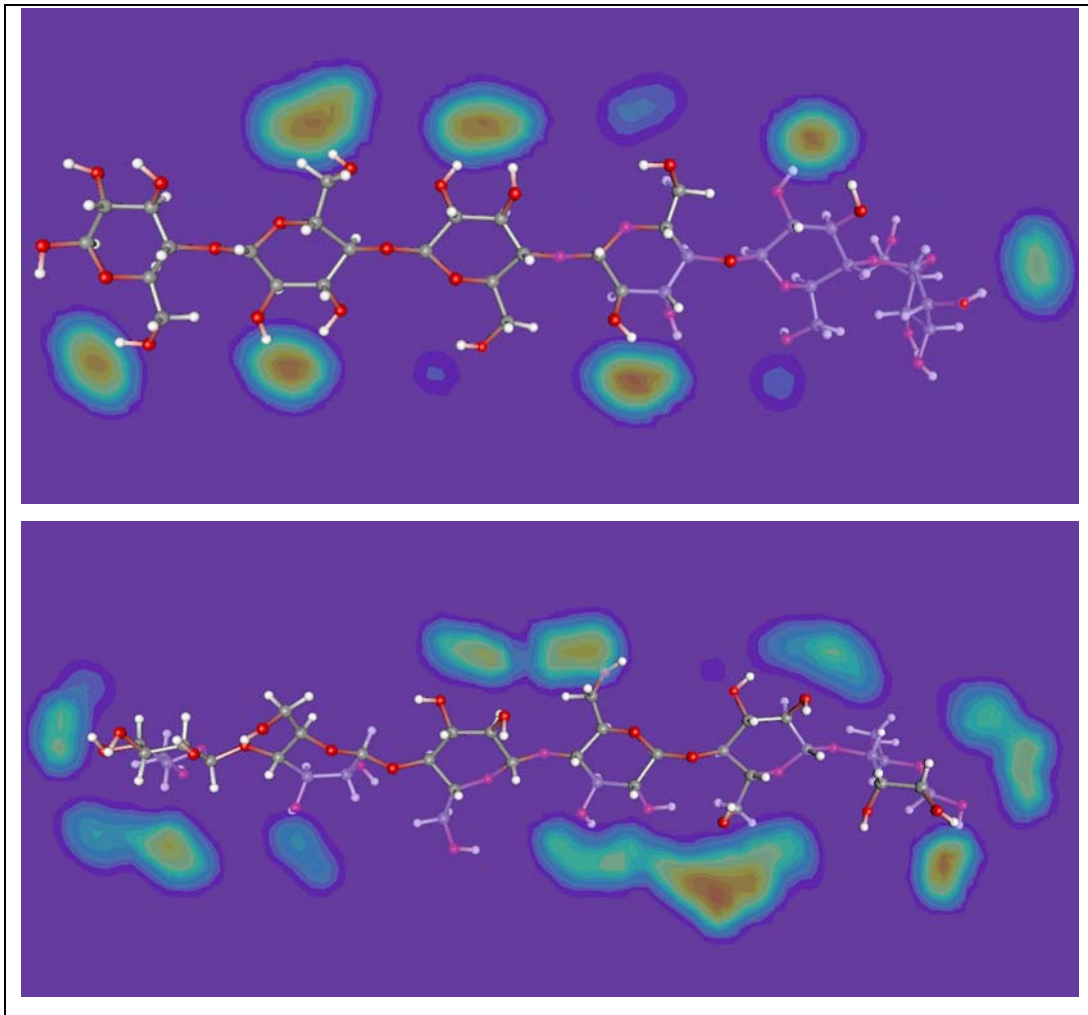


Abbildung 4.40: Sauerstoffpopulation um Cellohexaose (Slicing-Plane). Oben: NMMO, unten: TMAO

Abbildung 4.40 zeigt einen Schnitt (Slicing-Plane) durch die 3D-Contourdaten, auf dem Schnitt sind die Gitterwerte farbcodiert durch Höhenlinien dargestellt. Abbildung 4.39 zeigt einen *Isocontour*-Wert von 0.5, d.h. zu 50 Prozent der Simulationszeit befand sich ein Sauerstoffatom des Lösemittels innerhalb des von der *Isocontour* umschlossenen Raumes. Dieser Sachverhalt deutet darauf hin, daß die über Wasserstoffbrücken gebundenen Sauerstoffatome im NMMO-System tatsächlich zwischen OH2 und OH3 lokalisiert sind und diese verbrücken wie es in Abbildung 4.21 schematisch dargestellt ist, während sie im TMAO-System eher entweder an O2 oder an O3 lokalisiert sind. Das Anlagerungsmodell, wie es in Abschnitt 4.2.1 (Abbildung 4.10) postuliert wurde, muß demnach verworfen werden und durch das in Abbildung 4.41 gezeigte Anlagerungsmodell ersetzt werden.

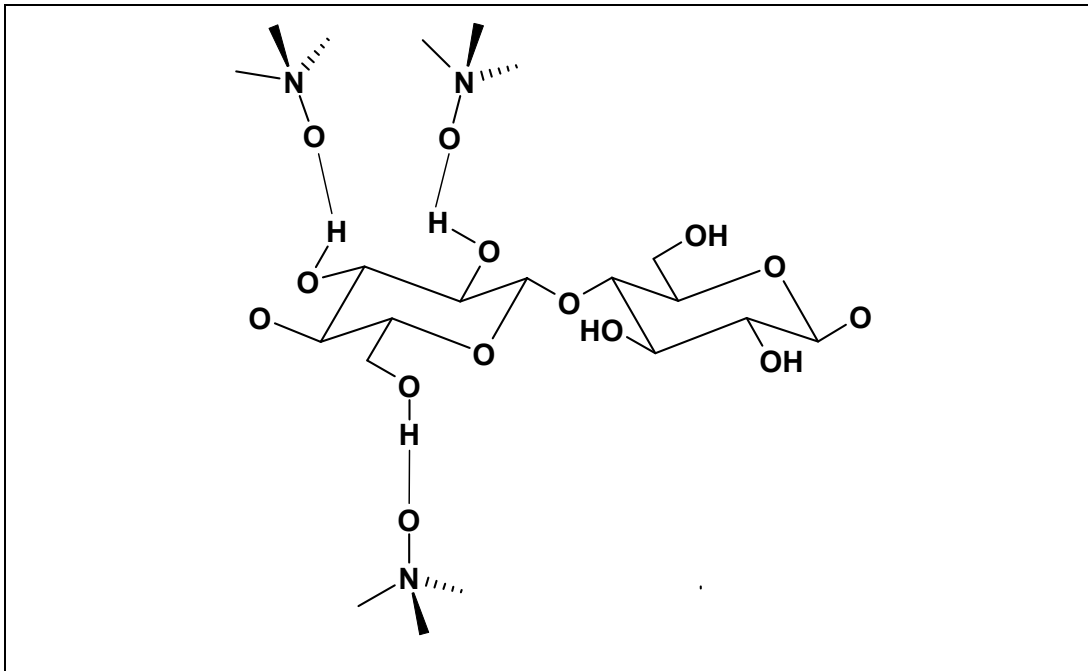


Abbildung 4.41: Schematische Anlagerung von TMAO an Cellohexaose.

Bei der weiteren Analyse der Abbildung 4.39 fällt auf, daß die Orientierung der sekundären Hydroxylgruppen an O2 und O3 im NMMO-System sich von der im TMAO-System unterscheidet. Während im TMAO-System die OH-Bindungsvektoren an O2 und O3 voneinander weg zeigen und damit eher einer Struktur entsprechen, wie sie in der Kristallstruktur vorliegt (Abbildung 3.1), liegt im NMMO-System eine Anordnung vor, bei der die OH-Bindungsvektoren an O2 und O3 aufeinander zeigen.

Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß NMMO in der Lage ist, während des Lösungsvorganges initial gebrochene Wasserstoffbrückenbindungen an O2 und O3 sofort abzusättigen und sozusagen als „Schutzgruppe“ dauerhaft zu besetzen. Eine Wiederausbildung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall wird dadurch wirksam verhindert. TMAO besitzt diese Fähigkeit scheinbar nicht bzw. in zu schwachem Maß, als daß es zu einer wirksamen Verhinderung der Reorganisation der kristallinen, intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen käme.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es mittels der Methode der Molekulardynamik-Simulation das Löseverhalten von Cellulose in aliphatischen Amin-N-oxiden zu untersuchen. Als Kraftfelder wurden für die Simulation der aliphatischen Amin-N-oxide ein von Kast *et al.* [47] eigens für aliphatische Amin-N-oxide entwickeltes Kraftfeld sowie für Cellulose ein von Reiling *et al.* [46] entwickeltes Kohlenhydrat-Kraftfeld eingesetzt. Beide Kraftfelder wurden im Baukastenprinzip auf Basis des CHARMM-Kraftfeldes [73] entwickelt, wodurch eine einfache Integration der beiden Kraftfelder möglich war.

Die Eignung des Kohlenhydrat-Kraftfeldes für die Simulation von Cellulose wurde anhand einer molekulardynamischen Untersuchung zur Kristallstruktur von Cellulose abschließend überprüft. Die Struktur der nativen Cellulose, Cellulose I, gilt als gesichert. Für die Struktur von Cellulose II, die erhalten wird wenn native Cellulose in Alkali gequollen oder in derivatisierenden Lösungsmitteln gelöst und anschließend wieder gefällt wird (regenerierte Cellulose), sind jedoch nur die Kristallparameter bekannt. Die Orientierung der beiden in der Einheitszelle enthaltenen Celluloseketten ist unbekannt. Während der Großteil der Autoren von einer antiparallelen Kettenorientierung ausgeht, favorisieren einige Autoren eine parallele Kettenanordnung. Komplizierte Mechanismen zur Kettenumkehr jeder zweiten Kette während des Quellungsprozesses sind in letzterem Fall nicht notwendig. Reiling *et al.* [44-46] postulieren aus Molekulardynamik-Simulationen ein paralleles Cellulose II Modell. Entsprechend des Vorgehens von Reiling *et al.* wurde ein Modell antiparalleler Cellulose II aufgebaut. Das Modell wurde anschließend mittels eines *High-Temperature-Annealings* sowie eines speziellen Verfahrens zur Optimierung der Kristallgeometrie optimiert. Die aus der Simulation ermittelte potentielle Energie des antiparallelen Cellulose II Modells lag um ca. 16 kJ/mol niedriger als die des parallelen Modells.

Zur Bestimmung des Young-Moduls wurde gemäß der von Kroon *et al.* vorgeschlagenen und auch von Reiling *et al.* benutzten Methode, die Simulationsbox elongiert und eine Energieminimierung bzw. eine Simulation angeschlossen. Aus der Auftragung der potentiellen Energie gegen die Elongation konnte dann der Young-Modul bestimmt werden. Für das antiparallele Modell der Cellulose II

wurde ein Young-Modul von $E_Y = 59$ GPa gefunden. Dieser Wert liegt weit unterhalb der experimentellen Werte von 70-90 GPa. Das von Reiling *et al.* untersuchte parallele Cellulose II Modell ergibt einen Young-Modul von $E_Y = 83$ GPa und repräsentiert damit die experimentellen Werte hervorragend. Dieses Ergebnis bestätigt das Postulat einer parallelen Kettenorientierung für Cellulose II, wie sie aus der Mercerisierung hervorgeht, von Reiling *et al.* Aufgrund der Ergebnisse aus der Simulation kristalliner Cellulose, die in guter Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Ergebnissen stehen, kann davon ausgegangen werden, daß das von Reiling *et al.* entwickelte Kohlenhydrat-Kraftfeld zur Simulation von Cellulose geeignet ist.

Zur Klärung des Löseverhaltens von Cellulose in aliphatischen Amin-N-oxiden wurden zwei Modell-Systeme aufgebaut. Für das Modell eines Lösemittelsystems wurde das Monohydrat von N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) eingesetzt. Für ein System mit einem Cellulose nicht lösenden aliphatischen Amin-N-oxid wurde das Monohydrat von N,N,N-Trimethylamin-N-oxid (TMAO) verwendet. Beide Systeme wurden sowohl in einem vollflexiblen Modell simuliert, als auch in einem sogenannten teilstarren Modell. Dabei wurden sämtliche intramolekularen Freiheitsgrade mit Ausnahme der Methylgruppentorsionen eingefroren. Es ergaben sich somit vier Simulationssysteme. Als Modellsubstanz für Cellulose wurde in allen Systemen Cellohexaose, das Hexasaccharid der Glucose eingesetzt. Die Cellohexaose wurde in allen Simulationen vollflexibel betrachtet. Als Wassermolekül fand in allen Simulationen das starre TIP3P-Modell Verwendung.

Aus den Simulationsdaten wurden radiale Paarverteilungsfunktionen für Cellohexaose in äquimolaren Mischungen von TMAO bzw. NMMO und Wasser bestimmt. Diese Verteilungsfunktionen geben Aufschluß über die vorliegenden Strukturen in flüssiger Phase. Aus den Lösungsmittelfunktionen um die Cellohexaose konnten sowohl für TMAO als auch NMMO Anlagerungsstrukturen abgeleitet werden, die den von Novosyolov *et al.* [38] aus quantenmechanischen Rechnungen postulierten Strukturen für NMMO an Cellobiose gleichen. Dabei verbrückt ein N-Oxid-Molekül die sekundären Hydroxylfunktionen an C2 und C3 der Anhydroglucoseeinheit (AGU). Eine weitere Anlagerungsposition ist die primäre Hydroxylfunktion an C6 der AGU.

Die radialen Paarverteilungsfunktionen der ternären Systeme für die N-Oxide untereinander bzw. für N-Oxiden und Wasser unterscheiden sich nur sehr unwesentlich von den entsprechenden Verteilungsfunktionen der binären N-Oxid-Wasser-Systemen [47]. Offensichtlich wird die Lösungsmittelstruktur durch das Einbringen der Cellohexaose nur sehr schwach gestört. Bereits in einer sehr geringen Entfernung zur Cellohexaose liegen *Bulk*-Verhältnisse vor. Die Verteilungsfunktionen der teilstarren Modelle unterscheiden sich deutlich von denen der vollflexiblen Modelle. Teilstarre Modelle sind daher zur Untersuchung des Löseverhaltens nicht geeignet. In den weiteren Untersuchungen wurden die teilstarren Modelle daher nicht weiter berücksichtigt

Die Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers und der entsprechenden N-Oxide in den binären und ternären Systemen zeigt, daß die NMMO-Systeme stärker durch die Cellohexaose beeinflusst werden als die TMAO-Systeme. Für die NMMO-Systeme kommt es entsprechend zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen Solvens und Solvat als für die TMAO-Systeme.

Zur Untersuchung der Stabilität von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen N-Oxiden und Cellohexaose wurden sogenannte Austauschzeiten berechnet. Gezählt wird dabei die Zeit, die ein N-Oxidmolekül an einer speziellen Bindungsstelle der Cellohexaose lokalisiert und gebunden ist. Eine größere Austauschzeit bedeutet somit eine stabilere Wasserstoffbrückenbindung. Es zeigt sich, daß die Wasserstoffbrückenbindungen im NMMO-System etwas stabiler sind als im TMAO-System.

Bei der Betrachtung der Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen, die ein Molekül eingeht, so fällt auf, daß TMAO verglichen mit NMMO immer nur etwa die Hälfte an Wasserstoffbrückenbindungen eingeht. Im Laufe der weiteren Untersuchung stellte sich heraus, daß eine erste offensichtlich erscheinende Erklärung für diesen Befund, die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen über den Morpholin-Sauerstoff O2(NMMO) nicht gegeben ist, es konnten keine Wasserstoffbrückenbindungen über O2(NMMO) detektiert werden. Die Existenz eines zweiten Sauerstoffatoms im Lösemittelmolekül, scheint daher für das Lösevermögen gegenüber Cellulose unerheblich zu sein. Dieser Sachverhalt drückt sich auch im guten Lösevermögen von N,N-Dimethylbutylamin-N-oxid für Cellulose aus (Abbildung 1.1). Die genauere Untersuchung der Bindungsverhältnisse an

O1(NMMO) und O(TMAO) lieferte Hinweise darauf, daß NMMO tatsächlich in überwiegendem Maß zwei Wasserstoffbrückenbindungen eingeht, während dies bei TMAO in deutlich geringerem Maß der Fall ist. Im Falle von NMMO können sogar Überstrukturen beobachtet werden, bei denen die Moleküle (Cellohexaose, Wasser, NMMO) so orientiert sind, daß es schematisch gesehen zur Ausbildung von drei Wasserstoffbrücken kommen kann, wobei selbstverständlich immer nur zwei Wasserstoffbrückenbindungen gleichzeitig existent sind.

Zur visuellen Inspektion der Wasserstoffbrückenbindungsverhältnisse wurde die Sauerstoffpopulation um die Cellohexaose berechnet. Dabei wurde die Cellohexaose in einem Gitter orientiert und die Positionen der über Wasserstoffbrücken gebundenen Sauerstoffatome um die Cellohexaose auf den Gitterpunkten markiert. Im NMMO-System werden zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, d.h. die durch Wasserstoffbrücken gebundenen Solvensmoleküle sind zwischen zwei Hydroxylgruppen des Cellohexaosemoleküls lokalisiert und verbrücken diese. Im Gegensatz dazu sind im TMAO-System die durch Wasserstoffbrücken gebundenen Solvensmoleküle hauptsächlich an einer Hydroxylgruppe der Cellohexaose lokalisiert. Durch die Fähigkeit des NMMO verbrückende Wasserstoffbrückenbindungen aufzubauen können scheinbar initial gebrochene Wasserstoffbrücken im Kristall abgesättigt werden und der Löseprozeß kann so voranschreiten. Im Falle des TMAO, das diese Zweifachbrücken in zu geringem Maß ausbildet, liegen die Hydroxylgruppen weiter in ihren ursprünglichen Orientierungen vor und können so initial gebrochene intermolekulare Wasserstoffbrücken des Kristalls schnell neu ausbilden, so daß es nicht zur Lösung kommt.

Die vorliegenden Simulationen und deren Ergebnisse können als Ausgangspunkt zur weiteren Untersuchung des größerer Cellulose-Modellmoleküle bzw. kleiner Cellulose-Aggregate als Modell einer Fransenzelle dienen. Aus Freie-Energiesimulationen kleiner Kohlenhydrate oder Glykole in verschiedenen Mischungen von aliphatischen Amin-N-oxiden und Wasser können darüber hinaus Erkenntnisse zu entropischen Beiträgen im Löseprozeß gewonnen werden.

6 Literaturverzeichnis

1. J. Engelhardt, *Carbohydrates in Europe* **12**, 5 (1995).
2. E. Gruber, T. Krause und J. Schurz, *Ullmann Enzyklopädie der Technischen Chemie* **9**, 184 (1990).
3. Lexikon der textilen Raumausrüstung, <http://www.texguide.com/news-group/lyocell.htm> (1999).
4. K. M. Kast, S. Reiling, J. Brickmann, *J. Molec. Struct.: THEOCHEM* **453** 169 (1998).
5. M. W. Lister und L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc. A* **35**, 495 (1939).
6. R. E. Rundle, zitiert als "private communication" von P. W. Allen und L. E. Sutton, *Acta Cryst.* **3**, 46 (1950).
7. L. E. Sutton, *Tables of Interatomic Distances*, The Chemical Society London (1958).
8. J. Goubeau und I. Fromme, *Z. Anorg. u. Allgem. Chem.* **258**, 18 (1949).
9. J. T. Edsall, *J. Chem. Phys.* **5**, 225 (1937).
10. J. Wagner, *Z. Phys. Chem.* **40B**, 36 (1938).
11. R. Mattis-Noel, R. Wolf und F. Gallais, *Compt. rend.* **242**, 1873 (1956).
12. P. A. Giguère und D. Chin, *Can. J. Chem.* **39**, 1214 (1961).
13. S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **36**, 712 (1963).
14. Y. Kurodo und M. Kimura, *Spectrochimica Acta* **22**, 47 (1966).
15. F. Choplin und G. Kaufmann, *Spectrochim. Acta* **26A**, 2113 (1970).
16. A. Caron, G. J. Palenik, E. Goldish und J. Donohue, *Acta Cryst.* **17**, 102 (1964).
17. F. Choplin und G. Kaufmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **2**, 387 (1971).

18. F. Choplin und G. Kaufmann, *J. Mol. Struct.* **11**, 381 (1972).
19. A. V. Yakimanskii, A. M. Bochek, V. A. Zubkov und G. A. Petropavlovskii, *Zh. Prikl. Khim. (Leiningrad)* **64**, 622 (1991).
20. A. Haaland, H. Tomassen und Y. Stengstroem, *J. Mol. Struct.* **263**, 299 (1991).
21. R. Noto, V. Martorana, A. Emanuele und S. L. Fornili, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **91**, 3803 (1995).
22. J. Meisenheimer, *Liebigs Ann. Chem.* **397**, 273 (1913).
23. E. P. Linton, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 1945 (1940).
24. J. Elzinga und H. Hogeveen, *J. Org. Chem.* **45**, 3957 (1980).
25. J. J. Monagle, *J. Org. Chem.* **27**, 3851 (1962).
26. T. C. W. Mak, *J. Mol. Struct.* **178**, 169 (1988).
27. P. L. Toccalino, K. M. Harmon und J. Harmon, *J. Mol. Struct.* **189**, 373 (1988).
28. Y. Hattori, *J. Pharm. Soc. Japan* **60**, 24 (1940).
29. J. P. Ferris, R. D. Gerwe und G. R. Gapskin, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 5270 (1967).
30. E. Maia, A. Peguy und S. Pérez, *Acta Cryst. B* **37**, 1858 (1981).
31. E. Maia und S. Pérez, *Acta Cryst B* **38**, 848 (1982).
32. K. M. Harmon, A. C. Akin, P. K. Keefer und B. L. Snider, *J. Mol. Struct.* **269**, 109 (1992).
33. P. T. Maï, M.-H. Herzog-Cance, A. Poitier und J. Poitier, *Can. J. Chem.* **60**, 2777 (1982).
34. C. Rerat, *Acta Cryst.* **13**, 63 (1960).

-
35. A. Caron und J. Donohue, *Acta Cryst.* **15**, 1052 (1962).
 36. H. Chanzy, E. Maia und S. Pérez, *Acta Cryst. B* **38**, 852 (1982).
 37. K. M. Harmon und J. Harmon, *J. Mol. Struct.* **78**, 43 (1982).
 38. N. P. Novosyolov, E. Taeger, V. M. Tretyak, A. V. Bandura, E. S. Sashina, E. V. Sinelnikov und V. A. Khanin, *Lenzinger Ber.* **76**, 84 (1997).
 41. M. P. Allen und D. J. Tildesly, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1994).
 42. L. Verlet, *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
 43. P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
 44. S. Reiling, M. Schlenkrich und J. Brickmann, *J. Comp. Chem.* **17**, 133 (1996).
 45. S. Reiling und J. Brickmann, *Macromol. Theory Simul.* **4**, 725 (1995).
 46. S. Reiling, M. Schlenkrich und J. Brickmann, *J. Comp. Chem.* **4**, 450 (1996).
 47. K.M. Kast, Dissertation, Technische Universität Darmstadt (1999).
 48. K. M. Kast, J. Brickmann, S. M. Kast und R. S. Berry, *J. Phys. Chem. A* **107**, 5342 (2003).
 49. S.M. Kast, K.M. Nicklas, H.-J. Bär und J. Brickmann, *J. Chem. Phys.* **100**, 566 (1994).
 50. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola und J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**, 684 (1984).
 51. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
 52. A. T. Brünger, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **42**, 197 (1991).
 53. K. Heinzinger und G. Pálinkás, Interactions of water in Ionic and Nonionic Hydrates, (Ed.: H. Kleeberg) Springer, Heidelberg (1987).

-
54. F. J. Kolpack und J. Blackwell, *Macromolecules* **9**, 273 (1976).
55. F. J. Kolpack, M. Weih und J. Blackwell, *Polymer* **19**, 123 (1979).
56. A. J. Stipanovic und A. Sarko, *Macromolecules* **9**, 851 (1976).
57. H. J. Wellard, *J. Polym. Sci.* **13**, 471 (1954).
58. R. H. Marchessault und A. Sarko, *Adv. Carbohydr. Chem.* **1966**, **22** 421 (1966).
59. I. Simon, L. Glaser, H. A. Scheraga und R. St. J. Manley, *Macromolecules* **21**, 3196 (1988).
60. L. M. K. Kroon-Batenburg, J. Kroon und M. G. Northolt, *Polym. Comm.* **27**, 290 (1986); L. M. K. Kroon-Batenburg und J. Kroon, *Carbohydr. Eur.* **12**, 15 (1995).
61. R. J. Marhöfer, S. Reiling und J. Brickmann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100**, 1350-1354 (1996).
62. J. Ganster und J. Blackwell, *J. Mol. Model.[Electronic Publication]* **2**, 278-285 (1996).
63. R. J. Marhöfer, K. M. Kast, B. Schilling, H.-J. Bär, S. M. Kast und J. Brickmann, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 2003-2007 (2000).
64. H. Chanzy, S. Nawrot, A. Péguay und P. Smith, *J. Polym. Science: Polym. Physics Ed.* **20**, 1909 (1982).
65. Y. Hattori, *J. Pharm. Soc. Japan* **60**, 24 (1940).
66. W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 335 (1981).
67. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey und M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
68. R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel, K. Heinzinger, *Molekulardynamik*, 1. ed. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden (1995).

-
69. M. Keil, persönliche Mitteilung (2000).
70. J. Brickmann, MOLCAD II, Physikalische Chemie I, TU Darmstadt, <http://www.pc.chemie.tu-darmstadt.de>.
71. J. Brickmann, T. Exner, M. Keil, R. J. Marhöfer und G. Moeckel, in Encyclopedia of Computational Chemistry, Eds.: P. v. R. Schleyer, N. L. Alinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollmann, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Jon Wiley & Sons, Chicester, 1679-1693 (1998).
72. J. Brickmann, T. Exner, M. Keil und R. J. Marhöfer, *J. Mol. Model.* [Electronic Publication] **6**, 328 (2000).
73. B.R. Brooks, R.E. Bruccoleri, B.D. Olafson, D.J. States, S. Swaminathan und M. Karplus, *J. Comp. Chem.* **4**, 187 (1983); L. Nilson und M. Karplus, *J. Comp. Chem.* **7**, 591 (1986).

7 Anhang

7.1 Hilfsmittel

Die folgenden Hilfsmittel wurden für die Erstellung dieser Arbeit benutzt:

- Die molekulardynamischen Simulationen wurden mit einem im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. Brickmann durch M. Schlenkrich, K. Nicklas und G. Schrimpf entwickelten und von S.M. Kast, S. Reiling und dem Autor erweiterten FORTRAN77-Programm sowie dem Programm CHARMM von Karplus *et al.* [73] durchgeführt. Die Auswertungen der Simulationsdaten erfolgte mit dem Programm *SIMPSON* (Bernd Schilling) sowie eigenen C-Programmen. Zur Programmentwicklung verschiedener Auswerteroutinen wurde der *MOLCAD-Toolkit* (Matthias Keil) eingesetzt.
- Die Simulationen wurden sowohl auf den verschiedenen Hessischen Höchstleistungsrechnern *S400/40*, *VPP500/4* und *VPP300/6* der Firma Siemens Nixdorf, verschiedenen *RS6000-Workstations* der Firma IBM als auch verschiedenen Workstations des Typs *SGI Indigo/Indy/Octane/Onyx/Challenge* durchgeführt. Die Auswertungen wurden auf *SGI-Workstations* der vorgenannten Typen sowie verschiedenen *Linux-Computeservern* des Arbeitskreises durchgeführt.
- Als Textverarbeitung zur Erstellung dieser Arbeit wurde *MS-Word* (Microsoft Corporation) verwendet.
- Molekülgraphiken wurden mit *MOLCAD* (AK Prof. Dr. J. Brickmann) erzeugt. Weitere Graphiken wurden mit *Isis Draw* (MDL), *Origin* (Microcal Corporation) und *Gnuplot* (Free Software Foundation) erstellt und teilweise mit *Iris Showcase* (SGI) nachbearbeitet.

7.2 Lebenslauf

Name:	Richard Josef Marhöfer
Geburtsdatum:	22. November 1967
Geburtsort:	Worms
Staatsangehörigkeit:	Deutsch
Schulbildung:	1974 – 1978 Klausenberg-Schule Worms-Abenheim
	1978 – 1987 Gauß-Gymnasium Worms Abschluß: Abitur
Wehrdienst:	1987 – 1988 Grundwehrdienst
Studium:	1988 – 1994 Chemiestudium an der Technischen Hochschule Darmstadt Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Brickmann Thema: „Molekulardynamische Simulation von Wasser zwischen zwei hydrophoben Wänden“ Abschluß: Diplom-Ingenieur
	seit 1994 Promotionsstudium an der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Prof. Dr. J. Brickmann Thema: „Computersimulationen zum Löseverhalten von Cellulose in aliphatischen Amin-N-oxiden“
Berufserfahrung:	1994 – 1995 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jürgen Brickmann, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt

1995 – 2000

Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt, Darmstadt

2000-2001

Wissenschaftlicher Mitarbeiter (Scientist) bei der Firma Intervet International GmbH, Wiesbaden

seit 2001

Wissenschaftlicher Mitarbeiter (BioChemInformatics Scientist) bei der Firma Intervet Innovation GmbH, Schwabenheim

Dipl.-Ing. Richard J. Marhöfer
Zum Berg 6
67550 Worms

04.03.2004

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe sowie noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.