

INAUGURAL–DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich–Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht–Karls–Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom–Chemiker Johan Friedrich
aus Lappeenranta
– 2003 –

Tag der mündlichen Prüfung: 21. März 2003

Kraftfeldrechnungen an fünffach koordinierten Kobaltkomplexen mit tripodalen Phosphanliganden

Gutachter: Prof. Dr. Gottfried Huttner
Prof. Dr. Peter Comba

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Weiter erkläre ich, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1999 bis Dezember 2002 unter Anleitung von Prof. Dr. G. Huttner am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

HERRN PROF. DR. GOTTFRIED HUTTNER

danke ich für die großzügige Unterstützung und für seine stete Diskussionsbereitschaft sowie für die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. Einführung | 1 |
| 2. Das Kraftfeldmodell | 4 |
| 2.1. Einleitung | 4 |
| 2.2. Kraftfeldmodelle für Übergangsmetallverbindungen | 6 |
| 2.2.1. Universal Force Field | 8 |
| 2.2.2. Das <i>VALBOND</i> -Konzept | 9 |
| 2.2.3. Ligandenabstoßungsmodelle | 9 |
| 2.2.4. Valenzwinkelpotenzialmodelle | 10 |
| 2.3. Fünffach koordinierte Verbindungen | 12 |
| 2.3.1. Die Struktur und Dynamik fünffach koordinierter Verbindungen | 12 |
| 2.3.2. Methoden zur Klassifizierung | 12 |
| 2.3.3. Die elektronischen Verhältnisse | 15 |
| 2.4. Kraftfeldmodell für fünffach koordinierte <i>tripod</i> -Metall-Komplexe . . . | 17 |
| 2.4.1. Koordinatensystem für die Potenzialfunktionen | 19 |
| 2.4.2. Potenzialfunktionen | 20 |
| 2.4.3. Side-on-koordinierte Liganden | 22 |
| 2.5. Parameterentwicklung | 24 |
| 2.5.1. Voraussetzungen | 24 |
| 2.5.2. Methoden der Parameteroptimierung | 26 |
| 2.5.3. Prinzip Genetischer Algorithmen | 29 |
| 2.5.4. Kraftfeldparameteroptimierung mit Genetischen Algorithmen . . | 31 |
| 3. Die Kraftfelder | 33 |
| 3.1. Einleitung | 33 |
| 3.2. <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylate | 34 |
| 3.2.1. Der Basisdatensatz | 34 |
| 3.2.2. Definition der α - und χ -Potenziale | 36 |
| 3.2.3. Die optimierten Parametersätze <i>TpCoAC_1</i> und <i>TpCoAC_2</i> . . | 38 |
| 3.3. <i>tripod</i> -Kobalt-Katecholate | 53 |
| 3.3.1. Der Basisdatensatz | 53 |
| 3.3.2. Parametersatz und Bewertungskriterien | 54 |
| 3.3.3. Der optimierte Parametersatz <i>TpCoCat</i> | 55 |
| 3.4. <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexe | 63 |
| 3.4.1. η^4 -koordinierte Liganden | 63 |

| | |
|---|------------|
| 3.4.2. Der Basisdatensatz | 65 |
| 3.4.3. Der Parametersatz für die Dien–Liganden | 67 |
| 3.4.4. Das optimierte Kraftfeld TpCoDien für das Gesamtmolekül | 68 |
| 4. Der Konformationsraum | 79 |
| 4.1. Einleitung | 79 |
| 4.2. Methoden für Konformationssuchen | 80 |
| 4.3. Definition des Konformationsraumes | 82 |
| 4.3.1. Zu berücksichtigende Freiheitsgrade | 82 |
| 4.3.2. Anzahl der erstellten Startgeometrien | 83 |
| 4.4. Globale Konformationsanalyse von Verbindung 2 | 84 |
| 4.5. Globale Konformationsanalyse von Verbindung 4 | 87 |
| 4.6. Energetische Barrieren | 87 |
| 4.6.1. Konformationsssuche mit Constraints | 89 |
| 4.6.2. Konformationsssuche über Mischgeometrien der lokalen Minima | 90 |
| 4.6.3. Berechnung des Übergangszustands mit <i>DFT</i> -Rechnungen | 91 |
| 5. Zusammenfassung | 95 |
| 6. Methoden | 103 |
| 6.1. Allgemeine Angaben | 103 |
| 6.2. Das MM2*-Kraftfeld | 103 |
| 6.2.1. Bindungslängendeformation | 104 |
| 6.2.2. Bindungswinkeldeformation | 105 |
| 6.2.3. Torsionspotenziale | 105 |
| 6.2.4. Out-of-Plane Deformationen | 105 |
| 6.2.5. Kreuzterm-Potenzial | 106 |
| 6.2.6. Elektrostatische Wechselwirkungen | 106 |
| 6.2.7. Van-der-Waals-Wechselwirkungen | 107 |
| 6.2.8. Ungesättigte konjugierte Systeme | 107 |
| 6.2.9. Wasserstoffbrückenbindungen | 107 |
| 6.2.10. Speziell in <i>YAMMP</i> eingefügte Potenzialfunktionen für metallin- volvierende Potenziale | 107 |
| 6.3. Die modifizierte Version des <i>YAMMP</i> -Kraftfeldprogramms | 108 |
| 6.3.1. Programmdateien | 109 |
| 6.3.2. Beispiel einer Prozedur im <i>YAMMP</i> -Programmpaket | 111 |
| 6.3.3. Einbindung benutzerdefinierter Potenziale | 113 |
| 6.3.4. Modifikationen für Konformationsanalysen | 113 |
| 6.4. Vorbereitung des Kraftfeldes | 114 |
| 6.5. Parameteroptimierung mit <i>GAPAO</i> | 116 |
| 6.5.1. Die Ausführung der Parameteroptimierung | 117 |
| 6.6. Konformationssuchen mit <i>GRID_SEARCH</i> | 122 |

| | |
|---|------------|
| 6.6.1. Berechnung der Strukturen für lineare Übergänge lokaler Minima | 123 |
| 6.7. Auswertung globaler Konformationsanalysen | 124 |
| 6.8. Auswertung der Suche nach Übergangsenergien | 125 |
| Anhang | 127 |
| A. Abkürzungen | 127 |
| B. Genetische Algorithmen | 129 |
| B.1. Erläuterung der einzelnen Elemente Genetischer Algorithmen | 129 |
| B.2. Schemata Theorem | 131 |
| C. Ableitungen der eingefügten Potentialterme | 134 |
| C.1. Ableitung der Energiefunktion der Bindungslänge | 134 |
| C.2. Ableitung der Energiefunktion des Bindungswinkels | 135 |
| D. Konfigurationsdateien | 139 |
| D.1. MacroModel Substrukturen | 139 |
| D.1.1. <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe | 139 |
| D.1.2. <i>tripod</i> -Kobalt-Katecholat-Komplexe | 141 |
| D.1.3. <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexe | 142 |
| D.2. Batchdatei für den <i>CRAY T3E</i> -Komplex | 146 |
| D.3. user-Daten | 147 |
| D.3.1. <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe | 147 |
| D.3.2. <i>tripod</i> -Kobalt-Katecholat-Komplexe | 149 |
| D.3.3. <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexe | 152 |
| D.4. Konfigurationsdateien <code><Jobname>.create</code> | 156 |
| D.4.1. <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe | 156 |
| D.4.2. <i>tripod</i> -Kobalt-Katecholat-Komplexe | 156 |
| D.4.3. <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexe | 157 |
| D.5. Konfigurationsdateien <code><Jobname>.creval</code> | 159 |
| D.5.1. <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe | 159 |
| D.5.2. <i>tripod</i> -Kobalt-Katecholat-Komplexe | 159 |
| D.5.3. <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexe | 160 |
| D.6. Konfigurationsdateien <code><Jobname>.crerms</code> | 161 |
| D.6.1. <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe | 161 |
| D.6.2. <i>tripod</i> -Kobalt-Katecholat-Komplexe | 161 |
| D.6.3. <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexe | 161 |
| D.7. Konfigurationsdateien <code><Jobname>.config</code> | 163 |
| D.7.1. <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe | 163 |
| D.7.2. <i>tripod</i> -Kobalt-Katecholat-Komplexe | 164 |
| D.7.3. <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexe | 165 |

| | |
|--|-----|
| D.8. Konfigurationsdatei für <i>YAMMP</i> -Shell (<i>davidon.ysh</i>) | 168 |
| D.9. Parameteroptimierung für den COT-Koliganden | 169 |
| D.10. Konfigurationsdateien zur Definition von Constraints (<i>usrmtd.db</i> und Einträge in die <i>stud</i> -Sektion der <i><Konformationsname>.DES</i> -Dateien) | 170 |
| D.10.1. <i>usrmtd.db</i> für Verbindung 2 der Dien-Komplexe | 170 |
| D.10.2. <i>stud</i> -Sektion für Verbindung 2 der Dien-Komplexe | 171 |
| D.10.3. <i>usrmtd.db</i> für Verbindung 4 der Dien-Komplexe | 171 |
| D.10.4. <i>stud</i> -Sektion für Verbindung 4 der Dien-Komplexe | 171 |
| D.11. Konfigurationsdateien für deterministische Suchen im Konformations- raum mit <i>Grid_Search</i> | 172 |
| D.11.1. <i><name>.config</i> für Verbindung 2 der Dien-Komplexe | 172 |
| D.11.2. <i><name>.db</i> für Verbindung 2 der Dien-Komplexe | 172 |
| D.11.3. <i><name>.config</i> für Verbindung 4 der Dien-Komplexe | 173 |
| D.11.4. <i><name>.db</i> für Verbindung 4 der Dien-Komplexe | 173 |
| D.12. Konfigurationsdateien für das Analyseskript <i>global_analyse.sh</i> | 174 |
| D.12.1. <i><name>.com</i> für Verbindung 2 der Dien-Komplexe | 174 |
| D.12.2. <i><name>.com</i> für Verbindung 4 der Dien-Komplexe | 175 |

Literaturverzeichnis

176

1. Einführung

„...give us insight, not numbers.“ Diese Forderung C. A. Coulsons im Tagungsbericht der Robert-A.-Welch-Konferenz 1973 hat sich in Kreisen theoretisch orientierter Chemiker beinahe zu einem geflügelten Ausdruck verselbstständigt.¹ Damit ist sicher nicht gemeint, dass es jemals das Ziel naturwissenschaftlicher Forschung sein könnte, nackte, bezugslose Zahlen zu produzieren. Aber der tatsächlich geleistete Beitrag zur Verständniserweiterung sollte bei in mühsamer Kleinarbeit erzielten Forschungsergebnissen immer im Vordergrund stehen. Gleichzeitig rückt der stets nach Anschaulichkeit bemühte Coulson vielleicht unfreiwillig den Kern seiner Forderung an eine Grenze der Leistungsfähigkeit naturwissenschaftlicher Disziplinen.

Ohne zu sehr in die Details gehen zu wollen, sei erwähnt, dass Antworten auf Fragen des Verstehens und Erklärens von geisteswissenschaftlicher Seite aus erfolgen. Ein ganzer Zweig der Philosophie, namentlich die Wissenschaftsphilosophie, beschäftigt sich mit Fragestellungen was eine wissenschaftliche Erklärung sei, welche Form sie haben müsse und wann sie einen Beitrag zum Verstehen liefere. Dabei sind im Laufe der Zeit wie in jeder Wissenschaft unterschiedliche Strömungen gewachsen. Das Ziel aller Bemühungen um eine wissenschaftliche Erklärung ist der Zuwachs an wissenschaftlichem Verständnis. Ein Gewinn an wissenschaftlichem Verständnis durch eine wissenschaftliche Erklärung ist im Allgemeinen dann erreicht, wenn diese *neue* Informationen aufzeigen kann. Hingegen ist die Beurteilung dessen, was als eine *neue* Information anzusehen ist, wiederum abhängig von der wissenschaftsphilosophischen Sichtweise.²

Ein Beispiel für ein Forschungsgebiet, auf dem bislang ein wirklich grundlegendes Verständnis noch nicht erreicht wurde, stellt trotz des enormen Zuwachses an Erkenntnissen die Erforschung katalytisch wirksamer Substanzen dar. Ungeachtet aller noch offener Fragen ist erwiesen, dass die Konformationen eines Metall-Ligand-Templats eine wichtige Rolle für dessen Aktivität spielt.³ Aus diesem Grund ist die Erforschung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen ein vielversprechender Weg, neue Informationen über Katalysatoren zu erlangen, um deren Wirkungsweise besser verstehen zu können. Der erste Schritt auf diesem Weg ist es jedoch, ein umfassendes Verständnis der Konformationen und der konformativen Umwandlungen selbst zu gewinnen.

Eine Klasse chemischer Verbindungen, deren Erforschung für die Katalysatorentwicklung in der homogenen Katalyse von grossem Interesse ist, sind Übergangsmetallverbindungen mit *tripodalen*, auf ein Neopentangrundgerüst aufbauenden Phos-

phanliganden des Typs $\text{RC}(\text{CH}_2\text{X})(\text{CH}_2\text{Y})(\text{CH}_2\text{Z})$ mit den Donorgruppen X, Y und Z (*tripod*-Metall-Template). Durch die Koordination des *tripodalen* Liganden an das Metallzentrum verbleibt nur eine eingeschränkte Anzahl an Freiheitsgraden für konformative Umwandlungen, womit die Entwicklung theoretischer Modelle erleichtert wird. Zudem ist die Synthesechemie für diese Substanzklasse so weit entwickelt, dass gemäß eines Baukastenprinzips über unterschiedliche Donorfunktionen eine weitreichende Variation der sterischen und elektronischen Verhältnisse im Komplex möglich ist.⁴⁻¹⁴ Schließlich ist auch die katalytische Aktivität nachgewiesen worden, und es eröffnet sich somit die Möglichkeit einer experimentellen Untersuchung anhand von geeigneten Modellreaktionen.¹⁵⁻¹⁹

Innerhalb eines Katalysezyklus werden meist mehrere unterschiedliche koordinative und konformative Intermediate der an der Katalyse beteiligten Verbindungen durchlaufen. Bei der entscheidenden, katalytisch aktiven Spezies ist in den meisten Fällen der Koordinationsraum des gebildeten Komplexes zumindest vorübergehend koordinativ *nicht* vollständig abgesättigt. Für ein umfassendes Verständnis einer katalytischen Reaktion ist es also von Bedeutung, die Konformationen *aller* während der Katalyse durchlaufenen Zwischenzustände beschreiben zu können. Es werden dabei häufig fünffach koordinierte Spezies beobachtet. Zwar mag die Entwicklung eines theoretischen Modells für fünffach koordinierte Komplexe auf den ersten Blick als eine triviale Aufgabe erscheinen, aber in der Praxis erweist sich die theoretische Behandlung der Konformation und konformativer Umwandlungen dieser Verbindungen als ein in seiner Umsetzung sehr tückisches Unterfangen. Ein solches Modell erfordert die gleichzeitige Berücksichtigung mehrerer unterschiedlicher Idealgeometrien, deren Umwandlungen ineinander beachtet werden müssen.

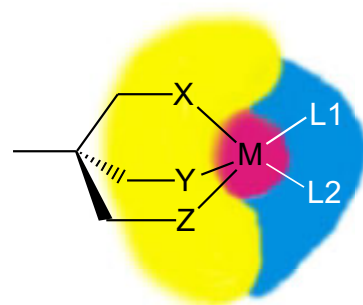


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung eines fünffach koordinierten *tripod*-Metall-Komplexes.

Im Hinblick auf das Fernziel einer Erklärung katalytischer Aktivität über eine umfassende Struktur-Aktivitäts-Beziehung wird in der vorliegenden Arbeit als erster Schritt die Konformation von Vertretern fünffach koordinierter *tripod*-Kobalt-Template durch ein Modell untersucht. Dazu wird im ersten Teil das Modell zur Beschreibung der Fünffach-Koordination unter Beteiligung eines *tripod*-Liganden entworfen. Dieses entworfene Modell, das möglichst einfach und in sich konsistent sein soll, wird im zweiten Teil der Arbeit zur Anwendung gebracht, indem es an drei unterschiedliche Arten von Vertretern dieser Substanzklasse angepasst und optimiert wird. Der Unterschied zwischen den untersuchten Verbindungen liegt in den ebenfalls am Kobalt-Zentralatom koordinierten Typen von Koliganden. Der dritte Teil befasst sich schließlich mit der Untersuchung von konformativen Umwandlungen einer der drei Ty-

pen von *tripod*-Kobalt-Verbindungen, an die das Modell angepasst wurde. Gleichzeitig stellt diese Untersuchung eine Überprüfung der Plausibilität des entwickelten Modells dar, da sie im Einklang mit experimentell bestimmten Daten stehen sollte.

Trotz aller in den folgenden Kapiteln eingeführten und berechneten Zahlen steht in dieser Arbeit der Versuch im Vordergrund, wenigstens ein Stück weit ein tieferes Verständnis in die molekulare Welt fünffach koordinierter *tripod*-Kobalt-Komplexe zu gewinnen, um auf diese Weise der Forderung Coulsons gerecht zu bleiben.

2. Das Kraftfeldmodell

2.1. Einleitung

Der stetig steigende Anspruch, immer kompliziertere molekulare Systeme theoretisch beschreiben, deren unterschiedliche energetischen Zustände finden und letztendlich den dynamischen Ablauf von Zustandsänderungen simulieren zu können, geht parallel einher mit der enormen Weiterentwicklung an Rechnerleistung in den vergangenen Jahrzehnten. Das gesteckte Ziel, chemische Fragestellungen mit rechnerischen Methoden zu bearbeiten, um damit experimentelle Arbeiten zu unterstützen und im Idealfall auch zu ersetzen, blieb jedoch unverändert. Die Wahl des in der verwendeten Methode implementierten Modells orientiert sich direkt an der chemischen Fragestellung, aber auch am vertretbaren Umfang von zur Verfügung stehenden Mitteln an Hard- und Software. Sowohl die Vorzüge als auch die Nachteile der gängigsten Methoden sind über den Zeitraum ihrer Anwendung in vielen Büchern und Übersichtsartikeln erörtert worden.^{20–26}

Die Lösung der *Schrödingergleichung* ist dabei unbestritten der physikalisch exakteste Ansatz ein molekulares System zu berechnen (in [Gl. (2.1)] in ihrer zeitunabhängigen Form dargestellt²⁷). Ihre Lösung erlaubt einen Einblick in sämtliche molekulare Eigenschaften.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Für Vielteilchensysteme, die mehr als ein Elektron enthalten, ist aber eine exakte Lösung ohne Näherungen unmöglich. Als Näherungsverfahren für eine quantenmechanische Beschreibung solcher Vielteilchen-Systeme haben sich zwei von der Art her gegensätzliche Ansatzweisen etabliert. Bei *Hartree-Fock-(HF)-* oder *ab-initio-*Verfahren,²⁸ als der numerisch anspruchsvolleren aber zugleich als der exakteren von beiden akzeptierten Methode, wird für einen exakten Hamiltonoperator mit Hilfe der *Hartree-Fock-Gleichungen* eine genäherte Wellenfunktion gefunden. Hingegen wird bei den *Dichtefunktional-(DFT-)*Methoden gewissermaßen umgekehrt für eine exakte Wellenfunktion ein genäherter Vielteilchen-Hamiltonoperator gelöst.²⁹ Im Gegensatz zu den *HF-Methoden*, bei denen die Energie des Systems durch die approximierete Gesamtwellenfunktion repräsentiert wird, stellt in *DFT-Methoden* die Elektronendichte, eine *Observable*, die fundamentale Größe der Berechnungen dar. Der empirische Charakter dieser ansonsten exakten Methode entsteht dadurch, dass bei der Konstruktion der Elektronendichte nicht vorhergesagt werden kann, welches Funktional für welche Problemstellung die besten Ergebnisse liefert. Der Vorteil von *DFT-Methoden* gegenüber

klassischen *ab-initio*-Verfahren ist jedoch die Tatsache, dass bei modernen Verfahren der Rechenaufwand lediglich mit N^2 steigt, wobei N die Zahl der zu Grunde gelegten Basisfunktionen ist, während für HF-Methoden dieser Aufwand mit N^4 in die Höhe schießt. Dieses ermöglicht auch die Behandlung größerer Systeme bis hin zur Berechnung von Verbindungen mit Übergangsmetallen.³⁰

Für die Behandlung größerer molekularer Systeme, bestehend aus mehreren tausend Atomen, wie beispielsweise vieler Biomoleküle ist jeder quantenmechanische Ansatz auch heutzutage zu rechenaufwendig und unpraktikabel. In solchen Fällen bedient man sich eines aus Gleichungen der klassischen Physik abgeleiteten Modells, der *Molekülmechanik*. Ihre theoretische Rechtfertigung bezieht sie aus der *Born-Oppenheimer-Näherung*,³¹ in der die Separierbarkeit von *Kern-* und *Elektronenbewegung* postuliert wird, sowie aus der Tatsache, dass sie in der Praxis für viele Fälle zu sehr nützlichen Ergebnissen geführt hat, die anders nicht zu erzielen waren.

Verglichen mit quantenmechanischen Ansätzen, bei denen die *Born-Oppenheimer-Näherung* ebenfalls eine wichtige Rolle spielt, ist das *molekülmechanische Modell* auf die relative Betrachtung der *Atomkerne* in Relation zueinander bezogen, während sowohl HF- als auch DFT-Rechnungen auf eine Betrachtung der Elektronen im System zugeschnitten sind. Ein weiterer Vorteil der Molekülmechanik ist ihre verglichen mit den weiter oben angeführten Methoden hohe Anschaulichkeit. Dieses erkaufte man sich mit der zunächst fragwürdig erscheinenden Annahme, den Geltungsbereich der klassischen Physik aus dem *makroskopischen* in den *mikroskopischen* Raum übertragen zu können. Sämtliche molekulare Eigenschaften im Modell werden direkt oder indirekt aus der molekularen Struktur abgeleitet.

Die schon aus der ersten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts stammende Grundidee basiert auf Wechselwirkungen über Bindungen zwischen einzelnen Atomen im Molekül und Wechselwirkungen zwischen chemisch nicht miteinander gebundenen Atomen durch den Raum, den van-der-Waals-Wechselwirkungen.^{32,33} Somit entsteht vereinfacht das Bild eines *Kugel-Feder-Modells* (Abb. 2.1). Dieses Modell impliziert die Existenz einer natürlichen Länge von Bindungen und einer natürlichen Größe von Winkeln, wobei ihre Verzerrung unter Berücksichtigung von van-der-Waals-Wechselwirkungen die sterische Energie eines Moleküls determiniert. Diese Vorstellung wurde 1946 erstmalig von T. L. Hill veröffentlicht und von F. H. Westheimer und J. E. Mayer erfolgreich an substituierten Biphenylen angewandt. Diese Untersuchungen brachten empirischen Kraftfeldberechnungen auch den Beinamen „Westheimer Methode“ ein.^{34,35} Jedoch erst die Weiterentwick-

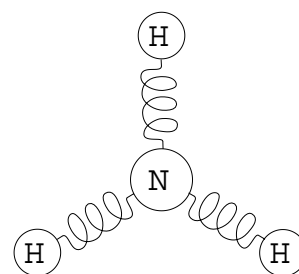


Abbildung 2.1.: Vereinfacht betrachtet ist das Prinzip eines molekülmechanischen Modells eine Anordnung von Kugeln, die mit Federn miteinander verbundenen wurden.

lung von Computern sowie die grundlegenden Arbeiten von N. L. Allinger machten die Molekülmechanik zu einer Standardmethode in der organischen Chemie.^{24,36–41}

Ein einfaches molekülmechanisches Kraftfeld besteht aus der Summe einzelner, separierbarer Wechselwirkungen. Beiträge zur Gesamtenergie liefern hierbei Bindungsdeformations-, Winkelverzerrungs-, Torsionswinkelverzerrungs- und van-der-Waals-Wechselwirkungen [Gl. (2.2)].

$$E_{Gesamt} = \sum E_{Bindung} + \sum E_{Winkel} + \sum E_{Torsion} + \sum E_{vdW} \quad (2.2)$$

Der Absolutwert der Gesamtenergie besitzt allerdings keinerlei physikalische Relevanz. Von Bedeutung sind lediglich die relativen Energien verschiedener Konformationen zueinander. Relative Energieunterschiede unterschiedlicher Konformationen bislang unschlagbar zeiteffizient berechnen zu können, ist sicher der Hauptgrund für die große praktische Bedeutung dieser Methode. Die Zeiteffizienz ist darauf zurückzuführen, dass der Rechenaufwand für ein System lediglich mit etwa N^2 ansteigt, wobei hier N die Anzahl der berücksichtigten Wechselwirkungen ist.

Für die Berechnung organischer Moleküle sind mittlerweile viele Kraftfelder und Programmpakete entwickelt und in verschiedensten Einsatzgebieten angewendet worden.^{36,42–44} Da jedes Atom typischer organischer Verbindungen in vergleichsweise wenigen unterschiedlichen Geometrien Bindungen mit seinen Nachbaratomen eingehen kann, müssen nur wenige unterschiedliche Atomtypen für eine adäquate Beschreibung definiert werden. Demgegenüber steht eine wesentlich größere Vielfalt an unterschiedlichen Geometrien und Bindungsarten in Übergangsmetallkomplexen, bei denen zudem unterschiedliche elektronische Effekte einen zusätzlichen Einfluss besitzen. Dennoch gibt es durchaus erfolgreiche Ansätze, die ursprünglich für organische Verbindungen entwickelten Kraftfeldmethoden auf das gesamte Periodensystem zu erweitern.^{45–52} Ein Überblick über die unterschiedlichen in der Praxis verwendeten Modelle soll im Kapitel 2.2 gegeben werden. Einzelne Grundprinzipien aus mehreren der beschriebenen molekülmechanischen Ansätze werden in dem anschließend in Kapitel 2.3 vorgestellten, speziell für diese Arbeit neu entwickelten Kraftfeldmodell für fünffach koordinierte Systeme verwendet.

2.2. Kraftfeldmodelle für Übergangsmetallverbindungen

Wegen der vergleichsweise weichen Bindungen und Bindungswinkeln ist es von großer Bedeutung für ein akkurates Kraftfeld für Übergangsmetallverbindungen, dass die Potenzialhyperfläche auch außerhalb der Minima realistisch modelliert werden kann. Die hohe Symmetrie der Atomtypen, die für organische Verbindungen mit Erfolg verwendet werden (z.B. besitzt ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom fast grundsätzlich

eine annähernd tetraedrische Anordnung der Substituenten), kann nur noch eingeschränkt gelten. Während sich die Beschreibung eines oktaedrischen Komplexes noch mit zwei Idealwinkeln (einem nahe 90° und einem zweiten bei etwa 180°) bewerkstelligen lässt (Abb. 2.2), wird das Problem der nicht eindeutigen Idealgeometrien endgültig deutlich, wenn die Geometrie eines pentakoordinierten Komplexes beschrieben werden soll. Ein solcher Koordinationspolyeder ist beliebig zwischen einer *trigonalen Bipyramide (TBP)* und einer *quadratischen Pyramide (QP)* einzuordnen. Durch die mögliche Koordination von Liganden mit π -Bindungen entsteht ein noch komplizierteres System, das zusätzlich im Modell berücksichtigt werden muss.^{53,54}

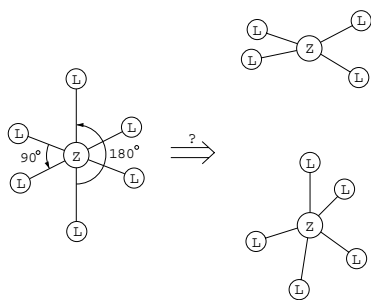


Abbildung 2.2.: Während sechsfach koordinierte Komplexe meist in einer annähernd idealen oktaedrischen Geometrie koordiniert sind, koordinieren vier- und fünffach koordinierte Übergangsmetallkomplexe häufig in weniger eindeutig definierbaren Polyedern.

Das Dilemma jedes molekülmechanischen Modells von Übergangsmetallverbindungen wird außerdem schnell bei der Suche nach den benötigten experimentellen Referenzdaten klar, an die das Kraftfeld angepasst werden muss. Denn im gleichen Maß wie die Bindungsverhältnisse der Systeme komplizierter werden, wird die Menge an spektroskopischem Datenmaterial spärlicher. Außerdem birgt die Vielfalt an Besonderheiten, die bei jeder einzelnen Verbindung berücksichtigt werden müssen, die Gefahr einer ganzen Flut von zusätzlichen Parametern für neu zu definierende Atomtypen, wodurch die Vorbedingung einer möglichst großen Allgemeingültigkeit der Parametrisierung empirischer Kraftfelder immer weniger gelten kann.

Angesichts dieser Problematik lassen sich die Lösungsansätze in den bislang entwickelten Kraftfeldern grob in zwei Richtungen unterteilen.^{45–49,55} In der ersten Gruppe wird klassisch versucht, über die Definition von neuen Potenzialen und der Anpassung der neu benötigten Parametrisierung, die durch die erhöhte Komplexität der Bindungsverhältnisse bei Übergangsmetallverbindungen gestellten Probleme, vielleicht um den Preis der Allgemeingültigkeit des Modells, zu bewältigen. Um dem Mangel an experimentellen Daten für jede einzelne Verbindung zu entgehen, wird in der zweiten Gruppe von Kraftfeldern versucht, Atomtypen zu definieren, die einen Satz von Parametern über Regeln (z.B. von atomaren Eigenschaften abgeleitet) enthalten. Diese *regelbasierenden* oder *generischen* Kraftfelder besitzen den Vorteil, dass sie sich mit relativ wenigen Atomtypen auf das gesamte Periodensystem erweitern lassen und eine Anpassung des Kraftfelds an ein spezielles Problem nicht nötig ist. Jedoch scheint die Güte der mit *generischen* Kraftfeldern durchgeführten Berechnungen, entsprechenden mit herkömmlichen speziellen Kraftfeldern erzielten Ergebnissen unterlegen zu sein.^{56–59}

Der Vergleich der Art der verwendeten Potenzialfunktionen zur Beschreibung eines Metallzentrums in den einzelnen Kraftfeldern miteinander ermöglicht eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit für Kraftfeldansätze. Sie orientiert sich daran, ob entweder durch die Einbeziehung von Valenzwinkelpotenzialtermen die Bevorzugung bestimmter Koordinationsgeometrien am Zentralatom berücksichtigt ist, oder ob ein Modell zu Grunde gelegt wurde, in dem die Geometrie nur aufgrund von Ligand–Ligand–Abstoßung bestimmt wird.^{46,48}

2.2.1. Universal Force Field

Das **Universal Force Field** (*UFF*) von Rappé et al.⁵⁷ ist ein Beispiel für ein *generisches* Kraftfeld, bei dem die Grundidee verwendet wird, atomare Eigenschaften wie Atomradius, Elektronegativität, Ionisierungspotenzial und Polarisierbarkeit dafür zu nutzen, di-, tri- und tetra-atomare Parameter abzuleiten. Im Energieausdruck werden aber keine Kreuzterme berücksichtigt.

$$E_{Gesamt} = \sum^N E_B + \sum^N E_W + \sum^N E_T + \sum^N E_{UD} + \sum^N E_{vdW} + \sum^N E_{El} \quad (2.3)$$

Als Gesamtenergie des Systems wird die Summe von Wechselwirkungen über die Bindungen berechnet, die aus Anteilen von Bindungslängen– E_B , Bindungswinkel– E_W und Torsionswinkeldeformationen E_T , sowie von uneigentlichen Diederwinkeln E_{UD} besteht. Außerdem werden van–der–Waals–Wechselwirkungen E_{vdW} und elektrostatische Kräfte E_{El} als sekundäre, durch den Raum wirkende Wechselwirkungen mit einbezogen.

Die Berechnung der Kraftkonstanten der Bindungs– und Winkelterme erfolgt aus der von Halgren erweiterten Regel von Badger[†] ([Gl. (2.4)] und [Gl. (2.6)]), wobei die für die Winkelterme zu Grunde gelegten Geometrien denen des Kraftfeldprogramms *SHAPES* entsprechen, auf das in Abschnitt 2.2.4 näher eingegangen wird.^{60,61}

$$K_{AB} = \frac{Z_A \cdot Z_B}{r^3} \quad (2.4)$$

In [Gl. (2.4)] ist der Term zur Berechnung der Bindungslängendeformationskraftkonstante K_{AB} definiert, wobei r der Abstand zwischen beiden Atomen und Z_A und Z_B die effektiven Atomladungen sind, die über Anpassungen aus zweiatomigen Molekülen berechnet werden. Der entsprechende Term für die Bindungswinkelkraftkonstante ist in [Gl. (2.6)] aufgeführt.

Die Beschreibung der Torsionswechselwirkungen E_T erfolgt über Potentiale mit Kreisfunktionen [Gl. (2.5)], wobei Periodizitäten n und die Minima ϕ_0 identisch mit

[†]Die Regel von Badger beschreibt empirisch die Korrelation von Kraftkonstante und Bindungslänge bei ähnlichen Bindungen. Sie konstatiert, dass die Bindungslänge sich in der dritten Potenz umgekehrt proportional zu Kraftkonstante verhält. Damit kann in der Schwingungsspektroskopie die Bindungslänge in Abhängigkeit von der Schwingungsfrequenz innerhalb einer Substanzklasse vorhergesagt werden.

denen des *DREIDING* Kraftfeldes sind, einem generischen Kraftfeld zur Beschreibung kleiner organischer Moleküle.⁵⁶ Mit V_ϕ werden die energetischen Barrieren bezeichnet.

$$E_T = \frac{1}{2} \cdot V_\phi \cdot (1 - \cos(n\phi_0)\cos(n\phi)) \quad (2.5)$$

Ein Kernstück des Kraftfeldmodells von Rappé ist die Behandlung der elektrostatischen Wechselwirkungen, wobei die Bestimmung von Partialladungen nach dem Prinzip der sich im Molekülverband ausgleichenden Elektronegativitäten (*Charge Equilibration Model*) erfolgt.⁶²

2.2.2. Das VALBOND-Konzept

Ein weiteres Beispiel eines *generischen* Kraftfeldmodells ist im *VALBOND*-Programm von Landis et al. umgesetzt.⁵⁹ Abgeleitet von L. Paulings Theorie für kovalente Bindungen aus dem Jahr 1931,⁶³ werden die angularen Terme eines Kraftfeldes durch eine Funktion ersetzt, die geometrieabhängig die Stärke der Bindung durch Hybridorbitale beschreibt.^{46,59,64} Dieses Konzept setzt aber die Kenntnis der Hybridisierung jeder einzelnen Bindung voraus. Bei Elementen des p-Blocks geschieht die Abschätzung der Hybridisierung über einen quantitativen Ausdruck für die Bent'sche Regel[†].⁶⁵ Mit einer weiter verfeinerten Version dieses von der Valenzbindungstheorie beeinflussten Modells konnten bislang neben Molekülen der Hauptgruppenelemente die Geometrien einer Reihe von Übergangsmetallhydriden, -alkylen und Übergangsmetallkomplexen mit π -Rückbindungen erfolgreich beschrieben werden.^{59,64,66-68}

2.2.3. Ligandenabstoßungsmodelle

Der einfachste Weg, die Koordination am Metallatom zu behandeln, ist die ausschließliche Berücksichtigung nichtbindender Wechselwirkungen, womit direkt die vereinfachte Vorstellung einer Metall-Ligand-Bindung als eine Kombination von elektrostatischer und van-der-Waals-Wechselwirkungen in ein Modell umgesetzt ist. Einflüsse des Metallzentralatoms auf die Koordinationsgeometrie bleiben unberücksichtigt. Somit wird eine große Dynamik der Liganden erlaubt. Jedoch bleibt dieses ionische Modell auf Komplexe beschränkt, bei denen die Geometrie ausschließlich durch Ligand-Ligand-Wechselwirkungen ohne bevorzugte Richtung, wie bei Alkalikationen, determiniert wird.⁴⁶ Vendanis *YETI*-Programm besitzt eine Implementierung eines solchen ionischen Modells zur Beschreibung von Metallzentren, wenngleich die eingebrachten Verfeinerungen es außerordentlich kompliziert, vielleicht sogar schon undurchsichtig machen.^{69,70}

[†]Nach der Regel von Bent verkleinert sich der Bindungswinkel, je elektronegativer die Substituenten an einem Atom sind, weil Elektronendichte vom Atom zum Substituenten übertragen wird. Dieses lässt auf einen erhöhten *p*-Charakter der Hybridorbitale schließen. Deshalb benötigen auch bindende Elektronenpaare weniger Platz als ein nichtbindendes Elektronenpaar.

Einen Schritt weg von einer rein auf nichtbindende Wechselwirkungen basierenden Betrachtungsweise stellt die Einführung von Metall–Ligand–Bindungen dar, wobei aber auch in einem solchen Modell Winkelterme weiterhin außer Acht gelassen werden. Die Liganden bewegen sich abgeleitet vom Konzept der *VSEPR*–Theorie (Valence–Shell–Electron–Pair–Repulsion) gleich freien Punkten auf einer Kugeloberfläche (Points–on–a–Sphere–, POS–Modell).^{48, 71–74} Diese Ansätze besitzen zweifellos den Vorteil, dass die Verbindungen mit relativ wenigen Parametern beschrieben werden können und eine hohe Flexibilität der Liganden gewährleistet ist. Aber in Fällen, bei denen Einflüsse des Zentralatoms nicht vernachlässigt werden können, wie beispielsweise bei T–förmigen oder quadratisch planaren Geometrien, versagt ein solches Modell ohne zusätzliche Hilfskonstruktionen.

2.2.4. Valenzwinkelpotenzialmodelle

Die Behandlung der Koordinationssphäre eines Zentralatoms mit Valenzwinkelpotenzialen ist der häufigste und als direkte Erweiterung von bewährten Kraftfeldmodellen für organische Moleküle der naheliegendste Ansatz für eine molekülmechanische Modellierung von Übergangsmetallverbindungen. Die bereits erwähnten Modelle von *generischen* Kraftfeldern (*UFF* und *VALBOND*) legen ebenfalls eine auf Valenzwinkelpotenziale basierende Bestimmung der Koordinationsgeometrie zu Grunde. Auch aus der Gruppe von Landis stammt das schon vor dem *VALBOND*–Konzept entwickelte *SHAPES*–Kraftfeld.⁷⁵ Grundlage bei der Entwicklung der Potenzialfunktionen sind hier die Überlegungen von Heath und Linnett zur Überlappung bindungsbildender Orbitale.⁷⁶ Demnach stehen die bindungsbildenden Orbitale eines Atoms in definierten Winkeln zueinander und ergeben die stabilste Bindung mit einem anderen Atom bei maximaler Überlappung mit den bindungsbildenden Orbitalen des Bindungspartners. Abgeleitet von dieser Vorstellung wird im *SHAPES*–Kraftfeld eine abgebrochene Fourierreihe verwendet, um die Potenzialenergie der Winkeldeformation wiedergeben zu können [Gl. (2.6)].

$$E_{Winkel} = k_{\theta}^{Fourier} [1 + \cos(n\theta + \psi)] \quad (2.6)$$

$$k_{\theta}^{Fourier} = \frac{2k_{\theta}^{harmonisch}}{n^2} \quad (2.7)$$

Die theoretische Grundlage für dieses Modell stammt aus dem Angular–Overlap–Modell (AOM). In [Gl. (2.6)] und [Gl. (2.7)] stehen $k^{Fourier}$ und $k^{harmonisch}$ für die jeweiligen Kraftkonstanten, θ für den Bindungswinkel, n für die Periodizität und ψ für die Phasenverschiebung.

Als eine weitere Besonderheit führt das *SHAPES*–Kraftfeld sphärische interne Koordinaten zur Beschreibung der Molekülgeometrien ein (Abb. 2.4). Der Ursprung des Koordinatensystems ist das zentrale Atom der Verbindung. Meist ist es ein anorgani-

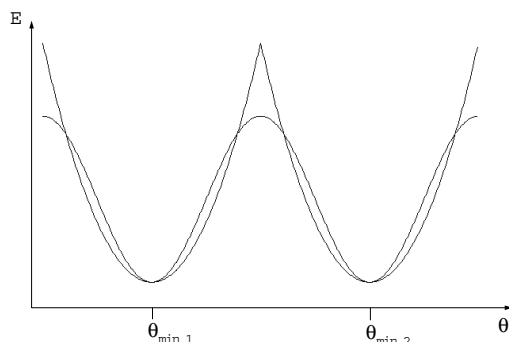


Abbildung 2.3.: Die Überlagerung der abgebildeten Funktionen von harmonischen Potenzialen mit Kreisfunktionen zeigt deutlich, dass eine Modellierung mit harmonischen Potenzialfunktionen (dargestellt durch beide Normalparabeln) keine Übergänge zwischen Minimumkonformationen ohne Unstetigkeitsstellen an den Schnittpunkten der Potenzialkurven erlaubt, wie es bei einer Darstellung mit Kreisfunktionen möglich ist. Im *SHAPES*-Kraftfeld ersetzen solche Kreisfunktionen die harmonischen Valenzwinkelpotenziale des Zentralatoms.

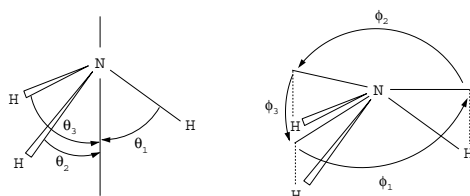


Abbildung 2.4.: Die Anwendung sphärischer Koordinaten am Beispiel des Ammoniakmoleküls. Die beiden Winkel θ und ϕ werden mit dem Potenzialterm von [Gl. (2.6)] belegt.

ches Element. Das Koordinatensystem ist an der Hauptachse der idealisierten Geometrie orientiert. Mit diesen beiden Neuerungen wird die Beschreibung der bei Koordinationsverbindungen beobachteten multiplen Minima ohne Unstetigkeitsstellen möglich (Abb. 2.3), wie sie zwangsläufig in einem Kraftfeld entstehen würden, in dem rein harmonische Potenziale bei Winkeldeformationen verwendet werden.

Die am einfachsten umzusetzende Möglichkeit der molekülmechanischen Beschreibung von Übergangsmetallverbindungen besteht darin, das Kraftfeld eines bewährten Molekülmechanikprogramms für die Beschreibung von Verbindungen mit Elementen noch nicht implementierter Koordinationsformen zu erweitern. Das geschieht durch die Erhöhung der maximal möglichen Anzahl von Bindungen an ein Atom, sowie der Implementierung zusätzlicher Valenzwinkelpotenziale für das Metallatom. Die Potentiale müssen aber mit mehreren, von Bedingungen abhängigen Idealwinkeln versehen sein. Als letzter Schritt muss die neu benötigte Parametrisierung dem ursprünglich zu Grunde gelegten Kraftfeld angepasst werden. Ein solches Konzept wurde bereits bei unterschiedlichen, für organische Moleküle konzipierten Kraftfeldprogrammen umgesetzt.⁴⁸

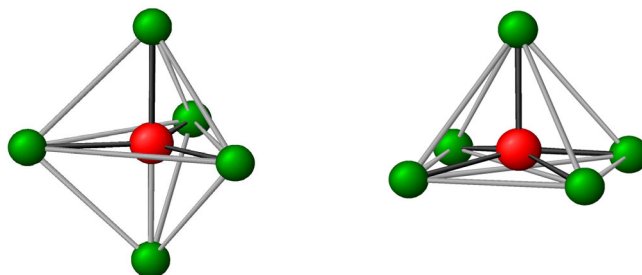


Abbildung 2.5.: Beide Idealgeometrien der Fünffachkoordination, eine *trigonale Bipyramide (TBP)* und eine *quadratische Pyramide (QP)*.

2.3. Fünffach koordinierte Verbindungen

2.3.1. Die Struktur und Dynamik fünffach koordinierter Verbindungen

Wie bereits erwähnt, existieren grundsätzlich zwei ideale geometrische Anordnungen für fünffach koordinierte Verbindungen. Einmal ist es die Form einer *trigonale Bipyramide (TBP)* und zum anderen die einer *quadratischen Pyramide (QP)* (Abb. 2.5). Während in Verbindungen von Hauptgruppenelementen eine starke Bevorzugung der *trigonal bipyramidalen* Anordnung zu existieren scheint und es einer Regel gleicht, dass eine *quadratisch pyramidale* Geometrie nur über zwei ungesättigte Fünfringe oder gespannte Vierringe erreicht werden kann, werden diese in Übergangsmetallkomplexen häufig beobachtet.⁷⁷ Die Gründe dafür liegen in unterschiedlichen *d*-Elektronenkonfigurationen, sowie in unterschiedlichen Wechselwirkungen der Liganden mit dem Zentralatom, die das energetische Gleichgewicht bei Übergangsmetallverbindungen steuern. Da die energetischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Konformationen häufig gering sind, können auch Packungseffekte einen entscheidenden Einfluss besitzen.^{77,78}

2.3.2. Methoden zur Klassifizierung

Im Hinblick darauf, ein geeignetes Koordinatensystem zu finden, an dem neu zu schaffende Potenzialfunktionen definiert werden, ist es von Bedeutung, quantitative Aussagen über die Gestalt der modellierten Geometrie machen zu können. Eine einfache Möglichkeit, den „Grad“ einer *trigonal bipyramidalen* bzw. einer *quadratisch pyramidalen* Koordinations-Geometrie zu „messen“, ist die so genannte τ -Methode. Sie wurde von E. L. Muetterties und L. J. Guggenberger eingeführt.⁷⁹ Dafür werden die beiden am untersuchten Polyeder jeweils größten *trans-basalen* Winkel (1—Z—2 [θ_1] und 3—Z—4 [θ_2] in Abb. 2.6) voneinander abgezogen und durch 60 geteilt [Gl. (2.8)]. Im Fall einer idealen *TBP* würde $\tau = 1$ betragen und im Fall von *QP* wäre $\tau = 0$. Jedoch wird mit diesem Verfahren eine quadratische Grundfläche mit einem L—M—L-Winkel von 180° suggeriert und es werden eventuelle Änderungen der Bindungslängen nicht

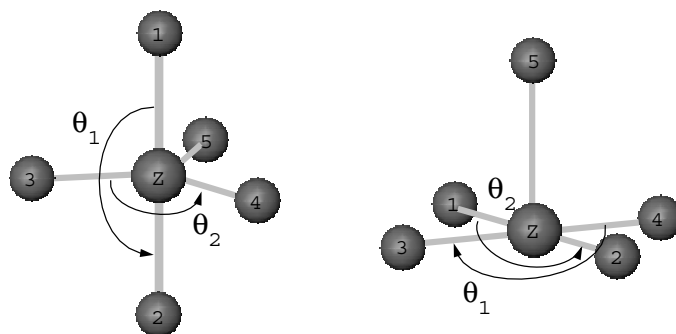


Abbildung 2.6.: Die Bestimmung der beiden größten L—M—L-Winkel zur Berechnung von τ .

berücksichtigt.

$$\tau = \frac{(\theta_1 - \theta_2)}{60} \quad (2.8)$$

Eine weitere Methode, die Abweichung von einer der beiden Idealgeometrien zu bestimmen, wurde von R. Holmes für die Untersuchung der strukturellen Umwandlungen zyklischer Phosphorane eingeführt.⁸⁰ In einer *trigonalen Bipyramide* definieren die sechs Außenflächen des gebildeten Polyeders jeweils zwischen zwei benachbarten Flächen insgesamt neun Diederwinkel. Die Summen der Abweichungen dieser Diederwinkel von den korrespondierenden Diederwinkeln beider Idealgeometrien (*TBP* und *QP*) ergeben eine für die Verbindung charakteristische Größe. Für jedes Polyeder erhält man so zwei Werte: eine Summe der Abweichungen der Diederwinkel für den Fall *TBP* und eine für *QP*. Diese zunächst etwas umständlich erscheinende Art der Klassifizierung besitzt einen Vorteil. Es lassen sich aus Strukturdaten direkt Aussagen darüber gewinnen, ob konformative Umwandlungen über den Mechanismus der Berry–Pseudorotation (siehe Abb. 2.7) verlaufen. Wenn eine konformative Umwandlung über die Berry–Koordinate unter Ausbildung eines Zwischenzustands mit C_{4v} -Symmetrie verläuft, dann ist die jeweilige Summe der Diederwinkelabweichungen aller Zwischenzustände von einer *TBP* gleich der Summe der gesamten Änderungen der Diederwinkel beim Übergang von einer *TBP* zu einer *QP* abgezogen von der Summe der Abweichungen von einer *QP* [Gl. (2.9)].⁸⁰

$$\sum_i |\delta_i(C) - \delta_i(TBP)| = S - \sum_i |\delta_i(C) - \delta_i(QP)| \quad (2.9)$$

Der Vorteil, dass Änderungen von Bindungslängen bei der Quantifizierung der Verzerrung indirekt mit einbezogen werden, ergibt sich ebenfalls bei der Verwendung der Diederwinkelmethode nach E. L. Muetterties und L. J. Guggenberger.⁷⁹ Wenn unter Annahme einer *quadratisch pyramidalen* Grundgeometrie bei einem Datensatz von

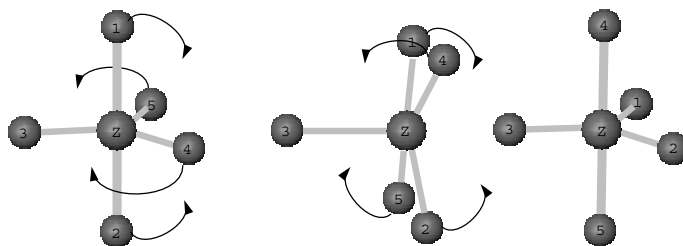


Abbildung 2.7.: Die Berry–Pseudorotation erklärt den Positionstausch der Liganden bei fünffach koordinierten Komplexen ohne einen Bindungsbruch. Die *trigonal bipyramidale* Geometrie geht durch Verkleinerung des 1–Z–2–Winkels und Vergrößerung des 5–Z–4–Winkels in eine *QP* über. Die Fortsetzung dieser Bewegung mündet wieder in einer *TBP*, bei der im Vergleich zur ursprünglichen Anordnung die Liganden 1 und 2 mit 4 und 5 die Positionen getauscht haben.

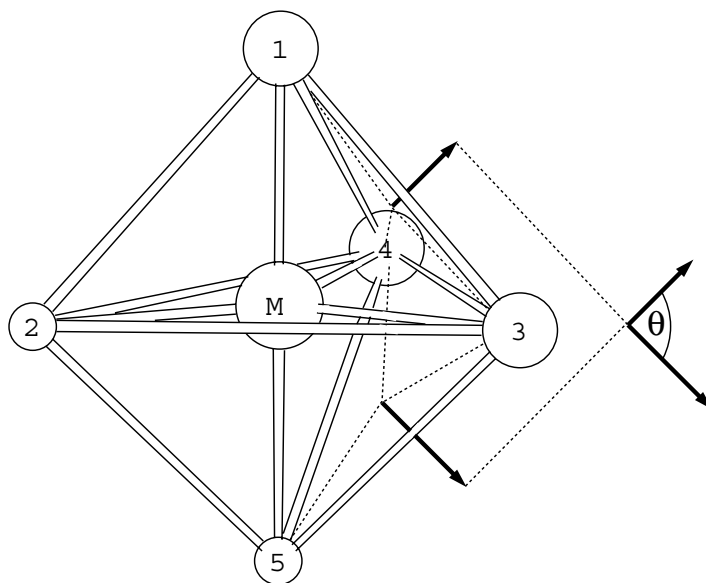


Abbildung 2.8.: Zur Berechnung des *trans-angularen* Winkels θ wird die abgebildete *TBP* als *QP* betrachtet. Die beiden Dreiecke 1–3–4 und 3–4–5 definieren die idealisierte Grundfläche der *QP*. Je weiter der Diederwinkel θ dem Wert 0 nähert, um so mehr ähnelt das Polyeder tatsächlich einer *QP*. Nach der Methode von Muetterties und Guggenberger werden die Winkel 1–M–5 und 3–M–4 gegen θ aufgetragen. Im Fall der *QP* wären sie beide gleich groß.

Strukturen der jeweils größte und der zweitgrößte der L–M–L–Winkel gegen den Diederwinkel zwischen beiden dreieckigen Flächen, die eine quadratische Grundfläche der idealisiert angenommenen *QP* entstehen lassen, aufgetragen wird (siehe Abb. 2.8), kann der spezifische *trans-basale* Winkel für die ideale *QP* der betrachteten Substanzklasse über Extrapolation der Abszisse θ auf 0° ermittelt werden. Im Idealfall einer *QP*, wenn der Diederwinkel zwischen beiden dreieckigen Flächen 0° beträgt, existieren zwei gleichgroße L–M–L–Winkel an der quadratischen Grundfläche. Während bei einer Verzerrung der Geometrie in Richtung einer *TBP* entlang der Berry–Koordinate der

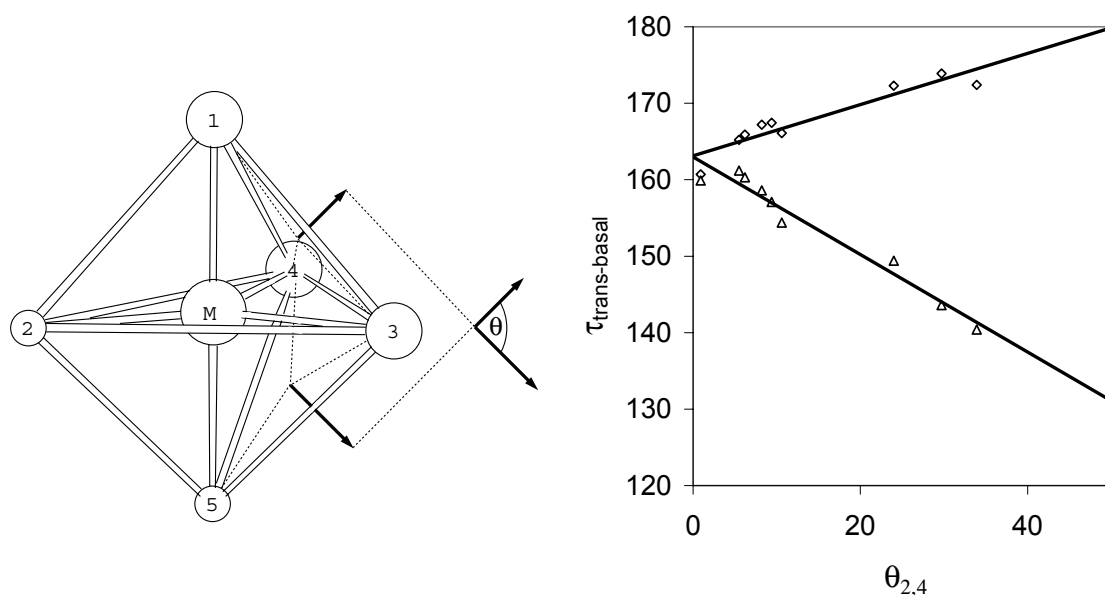


Abbildung 2.9.: Bestimmung des *trans-basalen* Winkels τ für den Datensatz von *tripod*-Kobalt-Amincarboxylat-Verbindungen (für die genaue Beschreibung dieser Verbindungsklasse siehe Abschnitt 3.2). Der Schnittpunkt der Geraden des größten mit dem zweitgrößten L—M—L-Winkels beim Diederwinkel $\theta_{2,4} = 0^\circ$ (siehe linke Abbildung) ergibt den *trans-basalen* Winkel der idealen *QP* für diese Substanzklasse. Für die Winkel 1—M—5 und 3—M—4 stehen \diamond bzw. \triangle .

eine Winkel sich in Richtung eines 180° -Winkels vergrößert, verkleinert sich der andere Winkel in Richtung eines 120° -Winkels.

Alle drei vorgestellten Methoden zur Quantifizierung der Koordinationsgeometrie sind am besten für Liganden geeignet, die tatsächlich beide Idealgeometrien zulassen. In solchen Fällen können auch über derartige Analysen Aussagen über den Umwandlungsmechanismus von einer Konformation in eine andere gewonnen werden. Bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungstypen, die alle einen *tripodalen* Liganden enthalten, der sehr rigide die Geometrie bestimmt, kann das aber nur mit Einschränkungen gelten, da lediglich der Sonderfall einer echten *QP* mit *trans-basalem* Winkel von 180° möglich ist. Außerdem kann die konformative Umwandlung fünffach koordinierter Komplexe mit *tripodalen*-Liganden nicht nach einem Berry-Mechanismus erfolgen (siehe Abschnitt 2.4). Dennoch ist es möglich, nach der Methode von Muetterties und Guggenberger den *trans-basalen* Winkel einer idealisierten *QP* auch hier zu ermitteln (Abb. 2.9).

2.3.3. Die elektronischen Verhältnisse

Bei der Untersuchung der Faktoren, die ausschlaggebend für die Geometrie von fünffach koordinierten Übergangsmetallkomplexen sind, muss die *d*-Elektronenkonfiguration des betreffenden Metalls beachtet werden. Wenn reine Ligandenabstoßung die Konfigura-

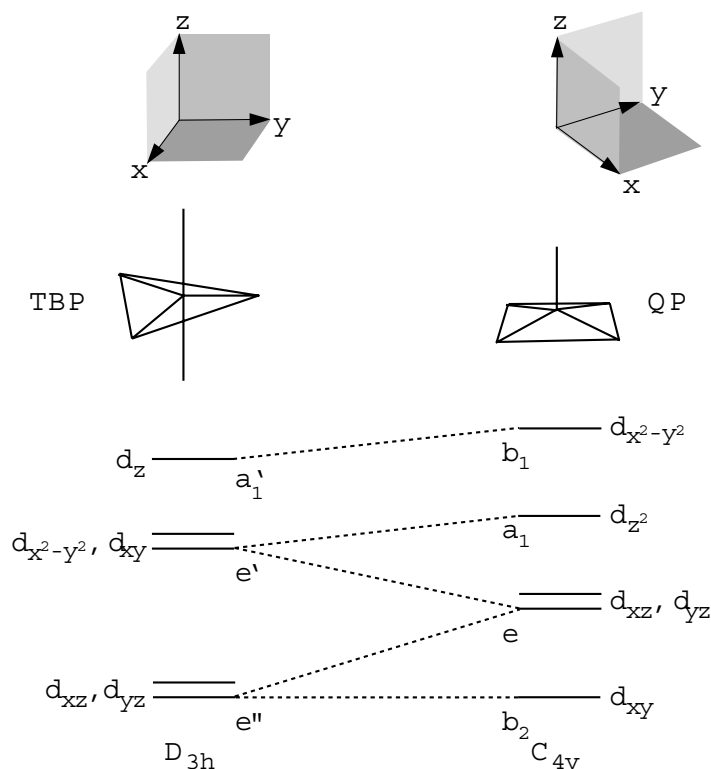


Abbildung 2.10.: Die Elektronenkonfiguration der *TBP* im Vergleich zu einer *QP*. Abhängig von der Zahl an *d*-Elektronen kann sowohl auf die bevorzugte Geometrie als auch auf die relative Stärke der *M–L*-Bindungen geschlossen werden. Im *ls–d³*- und *d⁴*-Fall ist die *TBP* bevorzugt, *d⁵* bzw. *d⁶* ergibt bevorzugt eine *QP* und *d⁷* erlaubt keine eindeutigen Aussagen. Je größer die Überlappung der *d*-Orbitale des Zentralatoms mit den Ligandorbitalen ist, umso besser kann ein Austausch an Elektronendichte erfolgen, was die Bindung zusätzlich stabilisieren kann.

tion bestimmen würde (nach dem *VSEPR*-Modell), wäre eine trigonal bipyramidale Geometrie grundsätzlich bevorzugt.

Die Bevorzugung bestimmter Koordinationsgeometrien lässt sich abhängig von der Elektronenkonfiguration erklären (siehe Abb. 2.10).^{81–83} Durch Einordnen der Energieniveaus beider existierender Idealstrukturen unter der vereinfachenden Annahme eines *trans-basalen* Winkels von 180° im Fall einer idealisierten *QP* haben A. R. Rossi und R. Hoffmann eine Bevorzugung der *TBP* bei einer *d*-Elektronenkonfiguration von *ls* (*low spin*)–*d³* und –*d⁴* berechnet. Bei *ls–d⁵* und –*d⁶* erfolgt die Ausbildung einer *QP* (siehe Abb. 2.10). Dagegen wird bei einer *d⁷*-Konfiguration (z.B. *Co(II)*) die Existenz beider Geometrien postuliert.⁸⁴

In den oben genannten Arbeiten von Rossi und Hoffmann werden darüberhinaus der Einfluss von Elektronegativität und Elektronenkonfiguration auf die erwarteten Bin-

dungsstärken in beiden Geometrien, sowie die Selektivitäten von σ - und π -Liganden bezüglich der Position im Polyeder untersucht. Elektronegative σ -Donoren bevorzugen eine äquatoriale Position bei einer *TBP* mit d^6 - und d^8 -Elektronenkonfiguration, weil Elektronendichte von e' -Orbitalen auf den Liganden übertragen werden kann. Wenn Elektronen im d_z^2 -Orbital enthalten ist, bevorzugen elektronegative Liganden die axiale Position (d^{10} bei *QP* und d^8 bei *TBP*).

Im Fall von π -Donorliganden wird bei einer *TBP* die größte Wechselwirkung postuliert, wenn der π -Donor äquatorial angeordnet ist. Der Grund dafür liegt an der Orientierung der e' -Orbitale in D_{3h} . Hierbei wird die größte $3d_{\pi}-p_{\pi}$ -Überlappung erlaubt. Bei d^8 - und d^{10} -Konfigurationen wird von π -Akzeptorliganden eine äquatoriale und von π -Donorliganden eine axiale Position bevorzugt. Damit verstärken sich im *ls-d⁸*-Fall σ - und π -Effekte bei π -Donorliganden und schwächen sich gegenseitig bei π -Akzeptorliganden. In einer *QP* wird die π -Wechselwirkung mit äquatorial angeordneten Liganden im Vergleich zu einer *TBP* verstärkt, bei *trans-basalen* Winkeln kleiner als 175° dominiert aber die Wechselwirkung in axialer Position.⁷⁷

Die Abhängigkeit der unterschiedlichen *trans-basalen* Winkel von der d -Elektronenkonfiguration der idealen quadratischen Pyramide lässt sich anschaulich mit einem Abstoßungsmodell erklären. Demnach sind die Unterschiede im *trans-basalen* Winkel auf die Abstoßung der Liganden und nichtbindenden Elektronenpaaren der besetzten d -Orbitale am Metallzentrum zurückzuführen.⁷⁷

2.4. Kraftfeldmodell für fünffach koordinierte tripod-Metall-Komplexe

Für die Modellierung der fünffach koordinierten Übergangsmetallverbindungen in dieser Arbeit wurde ein eigenes Kraftfeldmodell entwickelt. Neben der Fünffachkoordination besitzen die Verbindungen, für die das entwickelte Kraftfeldmodell geeignet ist, als weitere Gemeinsamkeit einen *tripodalen* Phosphanliganden mit Neopentan-Grundgerüst (Abb. 2.11). Er wird fortan zusammenfassend als *tripod*-Ligand bezeichnet. Das Kraftfeldmodell basiert bei der Modellierung des Koordinationszentrums auf Potenzialfunktionen für Valenzwinkel. Die Parametrisierung wurde mit Hilfe von Basisdatensätzen vollzogen, die aus röntgenographisch ermittelten Kristallstrukturen zusammengestellt wurden. Anhand dieser erfolgte die Optimierung der Kraftfelder. Es wurde damit die höhere Genauigkeit, die spezielle Kraftfelder für einzelne Substanzklassen im Vergleich zu allgemeinen *generischen* Kraftfeldern besitzen, ausgenutzt. Mit Hilfe von Valenzwinkelpotenzialen können wiederum, verglichen mit einem Ansatz, der über reine Ligand-Ligand-Abstoßung die Gestalt des Koordinationspolyeders bestimmt, zusätzliche Einflüsse des Metallzentrums auf die Koordinationsgeometrie wesentlich leichter modelliert werden. Die resultierende Geometrie eines Übergangsmetallkomplexes ist als

das Produkt einer Mischung von sterischen Ansprüchen der Liganden und der bevorzugten Koordinationsgeometrie des Metallatoms zu verstehen.

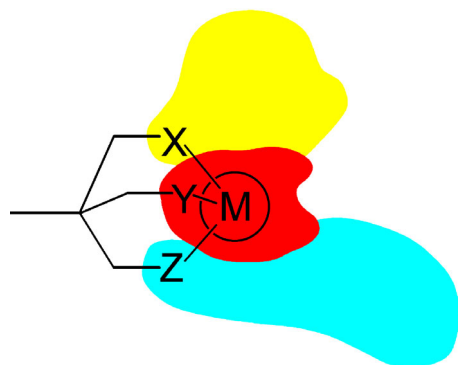


Abbildung 2.11.: Schematische Darstellung eines *tripod*-Übergangsmetalltemplats mit M = Übergangsmetall und X, Y, Z = Donorgruppen. Diese können zum Beispiel PR_2, NR_2, OR, SR, Cp sein. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch ausschließlich Liganden mit Phosphandonoren verwendet.

Die verglichen mit sechsfach koordinierten Komplexen hohe Flexibilität erfordert bei der Fünffachkoordination eine besondere Behandlung der Valenzwinkelpotenziale. Eine Beschreibung, die auf einfachen harmonischen Potenzialen basiert, wäre zum einen wegen einer hohen Zahl an unterschiedlichen und, je nach Position der Atome zueinander, an Bedingungen geknüpften Idealwerte der Winkel sehr komplex. Außerdem besitzen rein harmonische Potenziale den Nachteil, dass die Energie bei größeren Auslenkungen aus der Ruhelage zu steil ansteigt und sich daher das Modell restriktiv um eine einzige Idealgeometrie verhalten würde (siehe Abb. 2.3). Gerade Kraftfelder für Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen erfordern aber, dass die Poten-

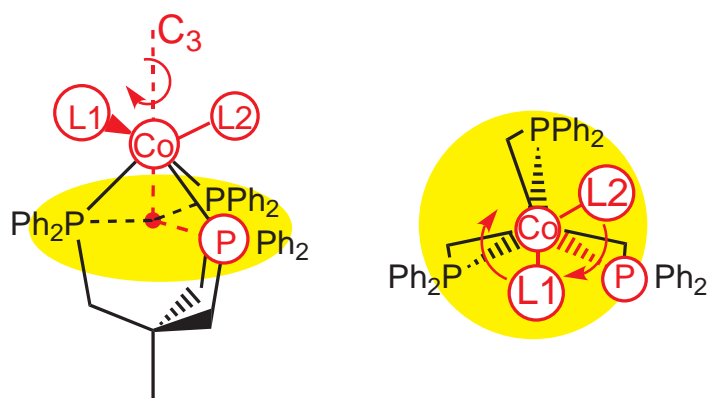


Abbildung 2.12.: Die Rotationsbewegung der Liganden $L1$ und $L2$ um die dreizählige, vom *tripod*-Liganden gebildete Achse in zwei Ansichten dargestellt. Diese Achse bildet die Grundlage für die molekülmechanische Beschreibung dieses Typs von Übergangsmetallkomplexen

ziale auch außerhalb der Minimumpositionen noch in der Lage sind, die energetischen Verhältnisse wiedergeben zu können.

Wegen der kurzen Methylenbrücken im bicyclooctanartigen Chelatkäfig weisen Komplexe mit *tripod*-Liganden eine stark eingeschränkte Bewegungsfreiheit der Liganden auf. Alle Phosphandonoren bilden mit dem Zentralmetall einen einschließenden Winkel von etwa 90° . Somit ist es nicht möglich, eine echte *TBP* entstehen zu lassen. Ebenso wenig ist es möglich, eine echte *QP* zu erhalten, außer mit einem *trans-basalen* Winkel von 180° . Die Rigidität der *tripod*-Liganden hat auch zur Folge, dass die Dynamik der Strukturen nicht nach dem Mechanismus einer typischen Berryrotation erfolgen kann. Auf Strukturdaten aus der *Cambridge Structure Database (CSD)* basierende statistische Untersuchungen sowie NMR-Daten legen eine andere Dynamik nahe. Sie lässt sich am besten durch eine Rotation zweier Liganden um die C_3 -Achse beschreiben. Diese entspricht der durch das Metallatom durchgehenden Normalen zu der Ebene, die durch die drei Phosphoratome des *tripod*-Liganden aufgespannt wird (Abb. 2.12).^{85–87}

2.4.1. Koordinatensystem für die Potenzialfunktionen

Diese einfache Beschreibung der Flexibilität bietet sich als Koordinatensystem für ein molekülmechanisches Modell an. Ähnlich der Umsetzung im *SHAPES*-Kraftfeld (siehe Abschnitt 2.2.4), bei der die Hauptsymmetrieachse als Ursprung eines internen Koordinatensystems gewählt wurde, kann analog bei Übergangsmetallkomplexen mit *tripod*-Liganden die beschriebene C_3 -Achse zur Festlegung der Koligandpositionen verwendet werden. Dafür wird es nötig, ein Dummyatom einzuführen, das die Projektion des Metallatoms in die durch die drei Phosphoratome aufgespannte Ebene repräsentiert (roter Punkt in Abb. 2.13). Somit entspricht die Verbindungslinie Dummy—Co der gesuchten C_3 -Achse. Die Koliganddonoren „rotieren“ von oben auf die Ebene betrachtet um diese Achse (Winkel χ_1 und χ_2 in Abb. 2.13).

Die Lagebeschreibung der Koliganddonoren über ein System von Polarkoordinaten, das für die Definition der Potentiale genutzt wird, erfordert neben der Winkel χ_1 und χ_2 die Festlegung jeweils eines weiteren Winkels sowie jeweils der Länge einer Strecke. Als Strecke wurden die Bindungslängen Co—L1 bzw. Co—L2 in Abb. 2.13 gewählt. Der für die Definition der Koligandpositionen benötigte zweite Winkel ergibt sich jeweils aus den einschließenden Winkeln Dummy—Co—L1 bzw. Dummy—Co—L2 (α_1 bzw. α_2 in Abb. 2.13).

Der Winkel α und der Torsionswinkel χ sind voneinander abhängig. Diese Abhängigkeit wird am Beispiel der beiden Idealgeometrien *TBP* und *QP* besonders deutlich. In Abb. 2.14 ist oben eine *QP* in drei unterschiedlichen Ansichten abgebildet. Die Beispiel-*QP* besteht aus einem Kobalt-Zentralatom, an das drei Phosphordonoren (grün) sowie

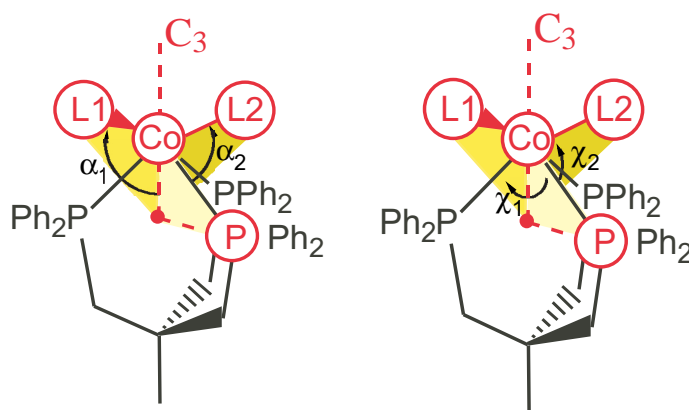


Abbildung 2.13.: Die Grundlage der molekülmechanischen Beschreibung ist die beobachtete Rotationsbewegung der Kolidanddonoren. Sie kann durch die beiden Parameter α und χ unter Zuhilfenahme eines Dummyatoms beschrieben werden, das als Projektion des Kobaltatoms auf der durch die drei Phosphoratome definierten Ebene verstanden werden kann (roter Punkt). Die Torsionswinkel χ_1 und χ_2 werden immer auf das apikale Phosphoratom einer idealisierten QP bezogen berechnet.

zwei weitere Kolidanden (gelb und blau) koordiniert sind. Die linke Darstellung zeigt das Polyeder von der Seite. Die mittlere Darstellung zeigt die QP in einer Ansicht von oben auf die dreieckige Fläche, die von den drei Phosphoratomen definiert wird (gestrichelte Linie). Wiederum in der rechten Darstellung wird das Polyeder senkrecht zur Ebene der drei Phosphoratome betrachtet. Während die mittlere Ansicht die Torsionswinkel χ_1 und χ_2 verdeutlicht, veranschaulicht die rechte Darstellung die Winkel α_1 und α_2 . In der idealen QP sind die Beträge sowohl der Torsionswinkel χ als auch der Winkel α für beide Kolidanden gleich groß. Dagegen zeigen die entsprechenden Darstellungen einer idealen TBP (unten) beim Kolidanden mit einem Torsionswinkel $\chi_2 = 120^\circ$ (gelb) einen offeneren Winkel α als für denjenigen mit $\chi_1 = 60^\circ$ (blau). Abhängig von der rotatorischen Stellung der Kolidanden (Torsionswinkel χ) weitet sich der Winkel α je weiter eine ekliptische Stellung des Kolidand- zu den Phosphandonoren eingenommen wird. Umgekehrt verkleinert er sich je näher eine gestaffelte Konformation vorliegt. Im Fall einer idealen TBP liegt ein Kolidand in einer gestaffelten Konformation vor (blau), während der andere eine ekliptische Stellung einnimmt (gelb). Hingegen sind in einer idealen QP beide Kolidanden zwischen einer gestaffelten und ekliptischen Konformation einzuordnen.

2.4.2. Potenzialfunktionen

Die Funktion $\alpha(\chi)$ wurde über eine Analyse des zur Verfügung stehenden experimentellen Materials extrapoliert (siehe Abb. 2.15). Von den zu Grunde gelegten Kristallstrukturen wurden die Winkel α gegen die Torsionswinkel χ aufgetragen und linear extrapoliert (Abb. 2.15). Dabei wurde χ ausgehend vom apikalen Phosphoratom ei-

2. Das Kraftfeldmodell

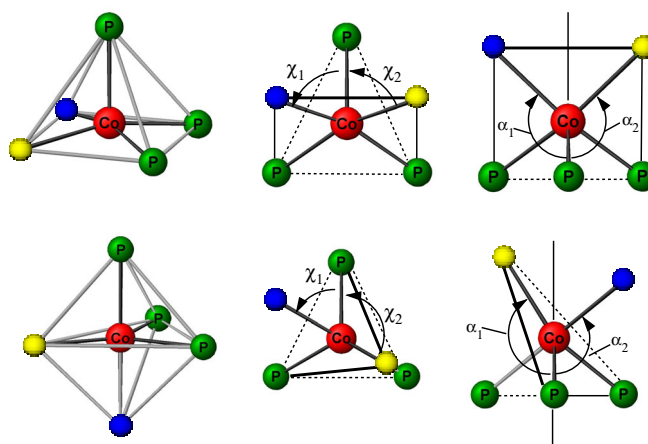


Abbildung 2.14.: Abgebildet ist jeweils eine ideale QP und eine ideale TBP in drei unterschiedlichen Ansichten, wobei die Winkel $\alpha_{1,2}$ und $\chi_{1,2}$ der Definition in Abb. 2.13 entsprechen. Die Torsionswinkel χ_1 und χ_2 wurden immer auf das apikale Phosphoratom einer idealisiert angenommenen QP bezogen. Im Fall einer idealen QP sind jeweils die Beträge der Beträge für χ_1 und χ_2 bzw. α_1 und α_2 beider Koligandendonoren (gelbe und blaue Kugeln) identisch. Dagegen befindet sich in einer idealen TBP ein Koligand in einer ekliptischen Stellung mit einem der Phandonoren (gelbe Kugel) und einer in einer gestaffelten Konformation. Für den Winkel α hat dieses zwei unterschiedlich große Winkel zur Folge. Diese Beobachtung zeigt die Abhängigkeit zwischen α und χ .

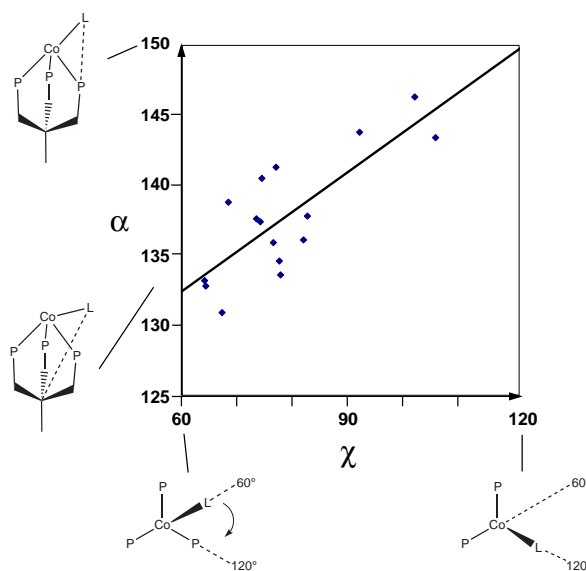


Abbildung 2.15.: Der Zusammenhang zwischen dem Torsionswinkel χ und dem Winkel α wurde durch eine Auftragung der aus den Festkörperstrukturen erhaltenen Beträge extrapoliert. Dabei sind immer die Beträge der Winkel verwendet und die Winkel χ auf das apikale Phosphoratom einer idealen QP bezogen worden.

ner idealisiert angenommenen QP ermittelt. Es wurde in der Auftragung immer der Betrag der Torsionswinkel χ verwendet. Außerdem wurde χ über Phasenverschiebung bzw. –umkehr zwischen 60° und 120° umgerechnet. Die lineare Extrapolation der Idealwinkel $\alpha_0(\chi)$ ergibt eine Geradengleichung mit einer Steigung m und einem Achsenabschnitt $\alpha_0(60^\circ)$ ([Gl. (2.11)]). Dieses Vorgehen kann als ein Element eines *generischen* Kraftfeldes verstanden werden. Damit kann der Winkel α durch eine harmonische Potenzialfunktion mit variablem Idealwinkel, der aber fest in einer einfachen linearen Abhängigkeit von χ definiert ist, im Kraftfeld berücksichtigt werden ([Gl. (2.10)] und [Gl. (2.11)]). Die Steigung wurde in den entwickelten Kraftfeldern direkt aus der Extrapolation übernommen, während der Achsenabschnitt später noch verfeinert wurde. Die Anpassung der Potenzialfunktion E_α erfordert außerdem noch eine Anpassung der Kraftkonstanten k_α .

$$E_\alpha = k_\alpha \cdot [\alpha - \alpha_0(\chi)]^2 \quad (2.10)$$

$$\alpha_0(\chi) = \alpha_0(60^\circ) + m \cdot (\chi - 60^\circ) \quad (2.11)$$

Durch den variablen Idealwinkel $\alpha_0(\chi)$ wird eine zu hohe Rigidität bezogen auf eine einzige Idealgeometrie vermieden und die molekülmechanische Beschreibung von Zwischenkonformationen wird ermöglicht.

Für die Potentiale E_χ der Torsionswinkel χ_1 und χ_2 wurden Kreisfunktionen verwendet [Gl. (2.12)]. Nach dem Prinzip der „*dummy atom topology*“ wird im Kraftfeld das Dummyatom, das für die Definition von χ benötigt wird, als masseloser Punkt behandelt (siehe auch Abschnitt 2.4.3). Die wirkenden Kräfte werden auf die Atome weiterleitet, über die es definiert wurde.^{54,88} Die Potenzialfunktion besitzt in einer ekliptischen Position zu einem Phosphoratom ein Maximum in einer gestaffelten Anordnung und ein Minimum. Die zugehörige Kraftkonstanten erfordern ebenfalls ebenfalls eine Anpassung.

$$E(\chi) = k_\chi \cdot \cos(3\chi) \quad (2.12)$$

Mit Hilfe dieser beiden Potentiale ist es möglich, einerseits die Flexibilität von fünf-fach koordinierten Verbindungen ohne die unvermeidbaren Unstetigkeitsstellen klassischer harmonischer Valenzwinkelfunktionen zu erfassen und ohne andererseits die Einschränkungen eines rein auf Ligandenabstoßung basierenden Modells in das Kraftfeld einzuführen.

2.4.3. Side-on-koordinierte Liganden

Die Erweiterung des Modells von *end-on*-koordinierten Liganden auf *side-on*-koordinierten Liganden, erfordert zusätzliche Korrekturen. Das am einfachsten zu realisierende Modell über Atom-Atom-Bindungen zu jedem an der Bindung beteiligten Atom

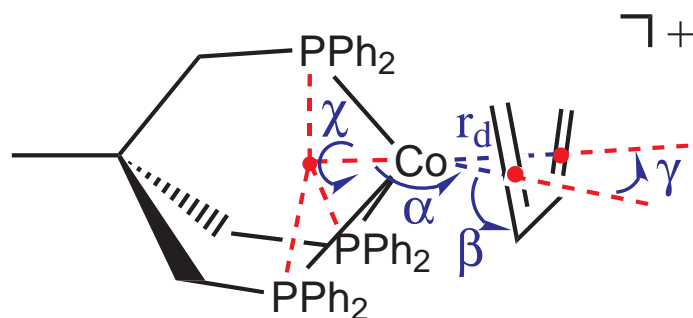


Abbildung 2.16.: Potentiale zwischen Kobaltatom und dem Dien-Koliganden, wobei r_d der Abstand zwischen Metall und Dummyatom des Diens ist. Mit Hilfe der drei Dummyatome werden die Potentiale für den Torsionswinkel χ und die Winkel α , β und γ definiert.

besitzt den Nachteil, dass ein starrer Dreiring entstünde, der die Bewegung des *side-on*-koordinierten Liganden relativ zum Metall unmöglich machen würde.⁸⁹ Eine Alternative wäre die Einführung eines gebundenen Dummy-Atoms, das im geometrischen Schwerpunkt der Doppelbindung läge.⁹⁰ Jedoch sind hierzu starke künstliche Bindungen notwendig, um das Dummy-Atom im geometrischen Zentrum festzuhalten. Dieser Nachteil kann vermieden werden, indem man ein Modell nach Landis und Bosnich mit „*dummy atom topology*“ verwendet (Abb. 2.16).^{54,88} Das Dummyatom ist in dieser topologischen Definition ein masseloser Punkt im geometrischen Schwerpunkt der Doppelbindungen des Liganden. Aber im Unterschied zum vorhergehenden Ansatz werden die auf das Dummyatom wirkenden Kräfte anteilig auf die beteiligten Ligandatome verteilt. Deshalb ist auch eine kontinuierliche Neuberechnung der Position des Dummyatoms erforderlich. Es lassen sich so aber Ligand-Metall-Wechselwirkungen realistischer wiedergeben.

Die übrigen metallinvolvierenden Potenzialfunktionen

Zusätzlich zu den Potenzialen zur Beschreibung der Fünffachkoordination benötigt die Modellierung des gesamten Moleküls mit einem Kraftfeld noch weitere Energiebeiträge. In dieser Arbeit wurde eine modifizierte Version des als sehr gut parametrisiert geltenden MM2-Kraftfelds zur Berechnung kleiner organischer Moleküle zu diesem Zweck verwendet. Auf die einzelnen Potenzialfunktionen dieses Kraftfelds wird in Abschnitt 6.2 näher eingegangen. Die übrigen, bislang nicht näher betrachteten metallinvolvierenden Potentiale wurden durch die Potenzialfunktionen des Rahmenkraftfeldes in das Kraftfeld implementiert. Ihre Parametrisierung musste aber erst neu entwickelt werden.

Die Stärke der Wechselwirkungen im organischen Teil der Verbindungen ist im Vergleich zu denen im koordinativen Zentrum, am Übergangsmetall, in der Regel größer. Darum kann abgesehen von direkt koordinierten Atomen davon ausgegangen werden, dass sich die Parametrisierung der Potentiale für den organischen Teil eines Komplexes nicht ändert. Aus diesem Grund wurde abgesehen von den später erläuterten Aus-

nahmen die ursprünglich erhaltene Parametrisierung der Liganden unverändert in das Kraftfeld übernommen.

2.5. Parameterentwicklung

2.5.1. Voraussetzungen

Nachdem die Potenzialfunktionen eines Kraftfeldes definiert wurden, müssen solche Parameterwerte für diese Potentiale gefunden werden, mit denen sich das zu modellierende System zufriedenstellend beschreiben lässt. Die Auswahl der Potentiale orientiert sich an Problemstellung, das mit dem Kraftfeld untersucht werden soll. Entscheidend für die Güte des Kraftfeldes ist eine gelungene Parametrisierung und dafür wiederum die Art und die Güte der für die Parametrisierung verwendeten Referenzdaten. Während einer Parameterverfeinerung ist es das Ziel, das modellierte System gut wie möglich an die Referenzdaten anzupassen.^{58,91}

Referenzdaten

Um den Einfluss nichtsystematischer Fehler zu minimieren, sollte der Referenzdatensatz so breit wie möglich gewählt werden. Wenn mit dem Kraftfeld sowohl die Energien einzelner Punkte von lokalen Minima als auch die Energien von weiteren Punkten auf einer Potenzialhyperfläche untersucht werden sollen, müssen im Referenzdatensatz möglichst Strukturen aller extremen Konformationen enthalten sein (siehe auch Abschnitt 3.2.2). Als Referenzdaten für eine Parametrisierung von Übergangsmetallkomplexverbindungen sind Strukturdaten aus Röntgenstrukturanalysen (*RSA*) geeignet. Diese bieten eine breite Datenbasis von Strukturen in Festkörpern und sind über Datenbanken wie die *CSD* leicht zugänglich. Zwar käme den Verhältnissen in einer Modellierung ein Satz von Gasphasenstrukturen näher. Sie sind aber meist nicht bekannt. Im Kristall können Moleküle von Packungseffekten beeinflusst sein, was sich z.B. in Torsionswinkeln bemerkbar machen würde. Dennoch bilden im Festkörper bestimmte Strukturen eine geeignete Datenbasis, wenn für die Parametrisierung Substanzklassen ausgewählt werden, deren Konformation von *inneren* Kräften dominiert wird. Bei der technischen Durchführung der Parameteroptimierung können Winkel und Torsionswinkel in Strukturen, die möglicherweise von Gitterkräften stärker beeinflusst sind, mit geringerem Gewicht berücksichtigt werden.⁹² In dieser Arbeit standen für die Parameteranpassung ausschließlich Strukturen zur Verfügung, die über *RSA* ermittelt worden sind. Die erhaltenen Kraftfelder eignen sich deshalb auch vornehmlich zur Vorhersage von Strukturen.

Interne Koordinaten

Die Form der Bewertung, wie gut die Anpassung der modellierten Daten an die Referenzdaten gelungen ist, besitzt einen großen Einfluss auf das Ergebnis der Parameteroptimierung. Die einfachste Bewertung ist eine Überlagerung aller n Atome des Systems in kartesischen Koordinaten (x, y, z) . Die root-mean-square (*rms*)-Abweichung ergibt direkt eine Größe für die Bewertung, die es während der Parameteroptimierung zu minimieren gilt [Gl. (2.13)].

$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n ((x_{i1} - x_{i2})^2 + (y_{i1} - y_{i2})^2 + (z_{i1} - z_{i2})^2)}{n}} \quad (2.13)$$

Allerdings besitzt dieses Bewertungskriterium den Nachteil, dass eventuell vorhandene Packungseffekte in die Parametrisierung einfließen könnten. Die Parametrisierung kann nicht auf das Kernproblem der Modellierung fokussiert werden. Ein Bewertungskriterium, das auf ausgesuchte *interne* Koordinaten aufbaut (d.h. es werden ausgesuchte Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel gewichtet miteinander verglichen), besitzt diese Nachteile nicht und ist deshalb vorzuziehen [Gl. (2.14)].⁵⁵ Analog zur Berechnung des *rms*-Wertes mit kartesischen Koordinaten wird für eine *rms*-Berechnung mit *internen* Koordinaten (rms_{int}) die Wurzel der Summe der quadratischen Abweichungen ausgesuchter innerer Koordinaten x_i gebildet.

$$rms_{int} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{i1} - x_{i2})^2}{n}} \quad (2.14)$$

Parameterabschätzung

Für die meisten Verfahren zur Parameteroptimierung ist es wichtig, zu Beginn eine möglichst gute Abschätzung der Parameterwerte zu besitzen.⁹³ Denn eine schlechte Parameterabschätzung birgt die Gefahr, physikalisch wenig sinnvolle Werte zu optimieren. Einen ersten Hinweis zur Abschätzung von Parametern bieten, falls vorhanden, bereits bekannte Parameter für Atomtypen mit ähnlicher Hybridisierung in ähnlicher chemischer Umgebung. Abschätzungen der Idealwerte für Bindungslängen und Bindungswinkel lassen sich bereits aus den Referenzdaten gewinnen. Am wahrscheinlichsten sind Idealwerte in der Nähe der gemessenen Werte für Bindungslängen und -winkel. Auch für Torsionsparameter bieten die beobachteten Minima nützliche Hinweise für die Parametrisierung. Neben Informationen aus Strukturdaten können auch van-der-Waals-Parameter aus der Literatur erhalten werden.^{41,94} Eine weitere Datenquelle erschließt sich aus quantenmechanischen Berechnungen. Neben Idealwerten lassen sich aus solchen Rechnungen mit Hilfe von Normalkoordinatenanalysen auch Werte für Kraftkonstanten und aus Elektronendichteverteilungen Ladungswerte einzelner Atome gewinnen.⁹⁵ Zwar können Parameterwerte zwischen unterschiedlichen

Kraftfeldern nicht ohne weiteres übertragen werden, aber in manchen Fällen ist eine Abschätzung von Parameterwerten über Regeln wie in den *generischen* Kraftfeldern möglich.⁴¹ Während Strukturdaten ungefähre Idealwerte liefern können, ist es möglich, aus schwingungsspektroskopischen Messungen neben Idealwerten auch Werte für Kraftkonstanten abzuleiten.⁹⁶ Hierbei sind Kraftkonstanten für Bindungslängendeformationen häufig brauchbar, Kraftkonstanten für Winkeldeformationsschwingungen besitzen jedoch in molekülmechanischen Modellen oft kleinere Werte (etwa um den Faktor 0,6 reduziert).⁹⁷ In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich Abschätzungen von Idealwerten auf der Basis von Kristallstrukturen vorgenommen. Dazu wurde der Mittelwert der jeweiligen Bindungslängen oder Bindungswinkel im Referenzdatensatz gebildet und als erste Näherung für Gleichgewichtsabstände und Gleichgewichtswinkel verwendet.

2.5.2. Methoden der Parameteroptimierung

Es gibt sehr viele verschiedene Möglichkeiten, eine Anpassung der Parameterwerte durchzuführen. Im Prinzip ist jede Art von Optimierungs- bzw. Suchalgorithmus dafür geeignet und es werden in der Tat die gleichen Verfahren wie z.B. beim Absuchen von Potenzialhyperflächen oder bei einer Geometrieoptimierung verwendet. Manche dieser Techniken funktionieren mit Gradientenabstiegsverfahren, andere sind auf dem Zufallsprinzip aufgebaut. Der zeitaufwändigste Weg ist die Anpassung der Parameterwerte per Hand einzeln für jede Observable.⁹⁷ Allerdings vermittelt er zugleich das größte Gefühl für das Kraftfeld. Wesentlich bequemer dagegen sind Techniken, die automatisch einen Parametersatz optimieren. Zudem führen solche Verfahren mit größerer Sicherheit zum optimalen Ergebnis.

Deterministische Methoden

Unter einer *deterministischen Methode* wird die systematische Abarbeitung einer Aufgabenstellung verstanden. Dabei werden nach einem Raster systematisch alle Möglichkeiten ausprobiert und so innerhalb der Genauigkeit des angelegten Rasters die beste Lösung für das gewählte Bewertungskriterium gefunden (*Grid Search*). Die Gesamtzahl der Lösungen berechnet sich aus dem Produkt der Zahl an Lösungen für jede einzelne Variable des Rasters. Dieses macht die Anwendung einer systematischen Suche bei einer Parametrisierung von Kraftfeldern sehr ineffektiv, außer bei einer sehr geringen Anzahl an Variablen. Dagegen werden solche Verfahren, wie auch in dieser Arbeit, häufiger für Suchen im Konformationsraum, insbesondere bei Konformationen mit einer begrenzten Anzahl an Freiheitsgraden, wie z.B. bei vielen Übergangsmetallkomplexen, verwendet (siehe Kapitel 4).^{85,98–102}

Gradientenverfahren

Verfahren, die mit Hilfe von Gradienten einer bestimmten Größe eine Lösung suchen, sind gebräuchliche Lösungsverfahren für viele Arten von Optimierungsproblemen. Mit Hilfe des Gradienten lässt sich nach jedem Schritt die optimale Suchrichtung ermitteln, was die Effizienz im Vergleich zu deterministischen Methoden erhöht. Bei einer Anwendung in der Parameteroptimierung wird zugleich die Auswirkung jeder Änderung von Parameterwerten auf das Kraftfeld durch den Gradienten direkt wiedergegeben. Trotzdem sind Gradientenabstiegsverfahren in der Kraftfeldparameterentwicklung sehr zeitaufwändig, weil bei der numerischen Ableitung für jede kleine Änderung eines Parameters eine Neuberechnung des gesamten Datensatzes erforderlich ist.⁵⁵ Es wird hierbei der Gradient des Bewertungskriteriums gebildet. Zu beachten ist außerdem, dass diese Verfahren keine Strategie zur Lösung von globalen Optimierungsproblemen darstellen. Der Gradient wird immer beim nächstgelegenen lokalen Minimum bzw. Maximum von den Startwerten aus konvergieren, unabhängig davon, ob es das globale ist oder nicht. Diese Tatsache erhöht die Bedeutung einer guten Startabschätzung der Parametrisierung. In Kraftfeldprogrammen werden Gradientenabstiegsverfahren aber fast immer zur energetischen Minimierung von Strukturen mit bereits parametrisiertem Kraftfeld verwendet. Die benötigten Ableitungen der Energiebeiträge nach den einzelnen Koordinaten können hier sowohl numerisch als auch analytisch gebildet werden. Wegen des geringeren Rechenaufwands geschieht dieses meist auf analytischem Wege.

Stochastische Verfahren

Stochastische Verfahren besitzen gegenüber auf Gradienten basierenden Methoden den Vorteil, dass sich auf diese Art sehr wohl globale Lösungen für das jeweilige Problem finden lassen. Das ist selbst dann möglich, wenn das Optimum auf der durchsuchten Hyperfläche weit entfernt von den Startwerten zu finden ist. Mit Hilfe einer zufälligen Variation von Parameterwerten können große Bereiche eines Parameterraumes abgesehen werden. Diese Technik konnte erfolgreich bei der Parametrisierung von Kraftfeldern für Metalle angewendet werden.⁵³

Ein üblicher Algorithmus für ein stochastisches Optimierungsverfahren ist der *Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus*.¹⁰³ Er ist eine modifizierte Version einer einfachen *Monte-Carlo-Simulation*.¹⁰⁴ Damit wird die Temperatur T in das System eingeführt. Ausgehend von einem Ausgangszustand werden jeder der Variablen im System Zufallswerte zugeordnet. Dem mit zufälligen Werten parametrisierten System entspricht eine Energie E_n . Sie stellt lediglich abhängig von der Art des Optimierungsproblem von der Dimension her eine Energie dar. Bei Suchen im Konformationsraum von chemischen Verbindungen ist das tatsächlich der Fall. Indes trifft es nicht bei Suchen im Parameterraum zu. Anschließend werden für jede Variable des Systems erneut durch Zufall Werte generiert. Ist die Energie des neu generierten Systems E_{n+1} geringer als die Energie im

Ausgangszustand, so wird es als neuer Ausgangszustand E_0 definiert und die Energie E_{n+1} zur Gesamtenergie E_{Ges} addiert. Wenn das nicht der Fall ist, so wird aus der Energiedifferenz zum Ausgangszustand δE der Boltzmannfaktor [Gl. (2.15)] gebildet und mit einer Zufallszahl zwischen 0 und 1 verglichen.

$$e^{\frac{\delta - E}{kT}} \quad (2.15)$$

Falls der gebildete Boltzmannfaktor größer als die Zufallszahl ist, wird die Energie zur Gesamtenergie E_{Ges} addiert. Andernfalls wird ein weiteres Mal die Grundzustandsenergie E_0 zur Summe der Energien addiert. Die aktuelle Zahl der Simulationsschritte wird bei jeder der drei Möglichkeiten um eins erhöht [Gl. (2.16)].

$$d_x = \frac{\sum_{i=1}^2 C_{i,x}}{2} \quad (2.16)$$

Wenn die Zahl der Simulationsschritte gegen unendlich strebt, wird eine Boltzmannverteilung der möglichen Zustände erhalten. Für physikalische Größen, die von einer Boltzmann-Statistik abhängen, wie beispielsweise die Energie, kann daraus der Durchschnittswert \bar{A} berechnet werden [Gl. (2.17)]. Im Fall einer Kraftfeld-Parameteroptimierung wird allerdings lediglich der Grundzustand gesucht.

$$\bar{A} = \frac{\sum_i A_i N_i}{N} = \frac{\sum_i A_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \quad (2.17)$$

Die maximale Schrittweite und die zugeordnete Temperatur des Systems bestimmen wie schnell das System konvergiert. Sind diese Parameter schlecht angepasst, so konvergiert das System extrem langsam. Im anderen Extremfall bleibt es in einem lokalen Minimum gefangen. Dies ist auch der größte Nachteil des Verfahrens. Was das Konvergenzverhalten des Verfahrens anbetrifft, so lässt es sich effizienter gestalten, wenn eine anfänglich höhere Starttemperatur schrittweise verringert wird. Damit sinkt im Laufe der Optimierung die Wahrscheinlichkeit, dass eine ungünstigere Bewertung den Startwert ablöst. Die Verringerung der Temperatur erinnert an das Bild der Abkühlung einer kristallinen Schmelze, bei der die Moleküle mit zunehmender Wahrscheinlichkeit die energetisch günstigsten Plätze einnehmen. Deshalb wird diese Variante von *Monte-Carlo-Methoden* auch als *Simulated Annealing* bezeichnet.¹⁰⁴

Verwendetes Verfahren — Genetische Algorithmen

Sowohl die Vor- als auch die Nachteile der einzelnen Verfahren liegen auf der Hand. *Deterministische Verfahren* liefern mit größter Sicherheit die global beste Lösung der gesuchten Größe, sind aber wegen der fehlenden Suchrichtung sehr ineffizient und bei

einer Parameteroptimierung ab einer bestimmten Parameterzahl wegen der zwangsweise entstehenden kombinatorischen Explosion nicht mehr durchführbar. *Gradientenabstiegsverfahren* besitzen eine eindeutige Suchrichtung, führen aber nicht notwendigerweise zur global besten Lösung. Die Möglichkeit für globale Optimierungen wird durch die Verwendung stochastischer Verfahren, wie des *Monte-Carlo-Algorithmus* oder des verwandten *Simulated Annealing* gegeben. Jedoch bergen diese Methoden die Gefahr entweder nicht zu konvergieren oder umgekehrt dieses lediglich in einem lokalen Minimum zu tun. Es ist wünschenswert, bei der Parameterentwicklung ein Verfahren zu verwenden, welches möglichst viele der angeführten Vorteile in sich vereinigt.

Das aus der *Bionik*, der Lehre von Problemlösungsansätzen nach dem Vorbild der Natur, stammende alternative Suchverfahren der *Genetischen Algorithmen (GA)* erfüllt in vielen Punkten diese Voraussetzungen.^{105–108} Im Algorithmus enthaltene Zufallselemente führen mit großer Sicherheit zu einer globalen Lösung des Problems. Gleichzeitig ist aber auch eine eindeutige Suchrichtung nach besseren Lösungen vorhanden und die Methode konvergiert, wenn im Verlauf der Suche die Nähe der global besten Lösung erreicht wird. *Genetische Algorithmen* folgen somit einem gerichteten Zufallsprinzip.⁹⁶ Es ist ein sehr robustes Verfahren, das zudem als Optimierungsverfahren von Kraftfeldparametern einen weiteren Vorteil besitzt: Über funktionale Zusammenhänge der zu optimierenden Hyperfläche sind keine Kenntnisse nötig, um einen effizienten Einsatz zu ermöglichen. Die intrinsische Parallelität des Verfahrens selbst vereinfacht die programmiertechnische Umsetzung für den Einsatz mit leistungsfähigen massiv parallel arbeitenden Rechnerarchitekturen. Während *Genetische Algorithmen* schon seit längerem beim *Molecular Modelling*, meist für die Suche nach Minimum-Konformationen mit einem feststehenden Kraftfeld, eingesetzt werden,^{109,110} gibt es in den letzten Jahren auch Beispiele für eine umgekehrte Anwendung, bei der es nun die Aufgabe ist, anhand eines Satzes von feststehenden Referenzkonformationen das Kraftfeld zu optimieren.^{87,96,100–102,111–116} Die Zuverlässigkeit beim Auffinden global optimaler Lösungen auch bei hochdimensionalen Problemstellungen machen *Genetische Algorithmen* zu einem außerordentlich gut geeigneten Mittel für die in dieser Arbeit gestellten Optimierungsprobleme in der Kraftfeldparameterentwicklung.

2.5.3. Prinzip Genetischer Algorithmen

Die Evolution ermöglicht es, jede Form von Leben auf der Erde, auf der die Umweltbedingungen einem permanenten dynamischen Wandlungsprozess unterliegen, ständig neu anzupassen. Während der gesamten Menschheitsgeschichte sind immer wieder die Ergebnisse dieses Optimierungsprozesses genutzt worden, indem unterschiedlichste Gegenstände ihren natürlichen Vorbildern nachempfunden wurden. Dieses Bestreben zeigt sich in der vogelflügelartigen Gestalt der ersten Flugmaschinen, wie auch beim Bienenwaben-Muster moderner, hoch beanspruchbarer Baumaterialien. In den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde von John Holland und seiner Gruppe ei-

ne Idee umgesetzt, dieses besonders effiziente Optimierungsverfahren selbst nutzbar zu machen.^{105,106} Das Ziel dieser Arbeiten war es einerseits, den adaptiven Prozess natürlicher Systeme zu abstrahieren und zu erklären. Andererseits sollte auch eine Software entwickelt werden, die eine Ausnutzung der Mechanismen nach dem Vorbild der Evolution ermöglicht.

In Charles Darwins berühmten Werk „*The Origin of Species*“¹¹⁷ wird 1859 eine Theorie beschrieben, mit der die Entwicklung von hochangepassten, komplexen Organismen in einer Evolution ohne jede göttliche Mitwirkung erklärt werden kann. In diesem Werk ist mit dem Selektionsprinzip (*survival of the fittest*) auch bereits das wesentliche Grundprinzip der hundert Jahre später entwickelten *Genetischen Algorithmen* beschrieben worden. Bei der Reproduktion von Organismen werden neue Varianten über zufällige Veränderungen von einzelnen Genen in der Vererbungsmasse durch so genannte *Mutationen* erzeugt, die anschließend einer *Selektion* über die Bewährungsprobe in den jeweiligen Umweltbedingungen unterworfen werden. Die Wahrscheinlichkeit des Überlebens und der Reproduktion des veränderten bzw. fortentwickelten Phänotyps ist umso höher, je besser die Bewährungsprobe mit der Umwelt ausfällt (mit steigendem Adaptionsgrad). Zusätzlich zur *Mutation* und *Selektion* als *genetische Operatoren* wirkt, wie später herausgefunden wurde, als dritter Faktor das so genannte *Cross-Over* bei der Generierung neuartiger Spezies mit. Hierbei werden zufällig ausgewählte Genabschnitte zwischen einzelnen Varianten ausgetauscht, was eine Anhäufung günstiger Eigenschaften in einem einzigen Individuum ermöglicht. Es wird deutlich, dass die Grundlage der Evolution auf Vererbung und Veränderung nach dem Zufallsprinzip beruht. Sie bekommt aber durch Wirkung des Selektionsdrucks eine eindeutige, auf immer bessere Anpassung zeigende Richtung. Die Abstraktion und Reduktion der komplizierten Gegebenheiten in der Natur auf einen zyklischen Mechanismus stellt das Grundgerüst eines *Genetischen Algorithmus* dar und ist schematisch als Flussdiagramm in Abb. 2.17 abgebildet. Er verläuft über die Generierung einer Population, ihrer Bewertung und der daran anschließenden *Selektion*. Anschließend wirken noch weitere Operatoren wie *Mutation* und *Cross-Over* bevor erneut einer Nachfahrenpopulation generiert wird. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Teile im Flussdiagramm ist in den Anhängen B.1 und B.2 zu finden.

Mit einem solchen Algorithmus lässt sich sicher nicht die gesamte Evolution mit all ihren sich verändernden Randbedingungen simulieren. Aber er ist sehr gut geeignet, spezielle Optimierungsprobleme, wie die Bestimmung von Kraftfeldparametern anhand einer festen Datenbasis, zu lösen.

2.5.4. Kraftfeldparameteroptimierung mit Genetischen Algorithmen

Als erste Anwendung dieser Art wurden in den Arbeiten von J. Hunger *Genetische Algorithmen* erfolgreich am Beispiel der Optimierung von Kraftfeldparametern für *tripod-*

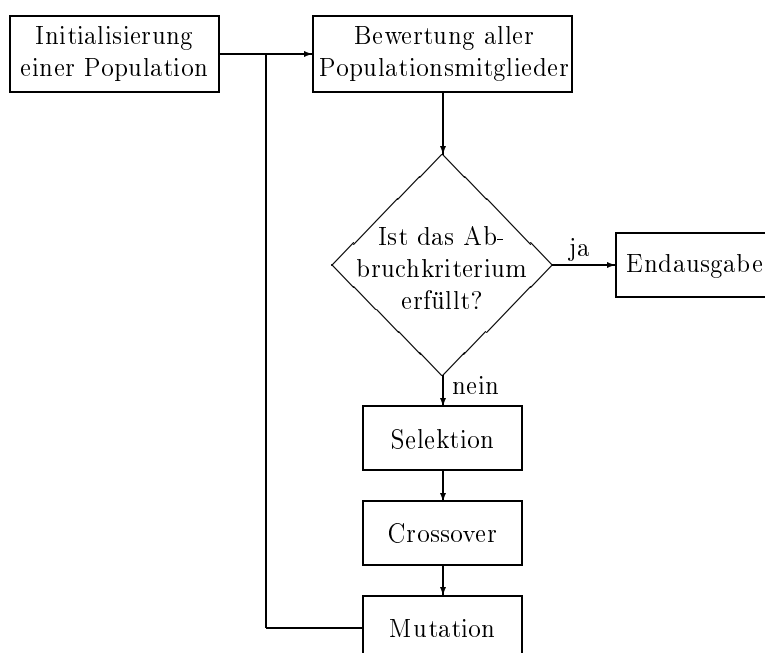


Abbildung 2.17.: Allgemeines Flussdiagramm für einen *Genetischen Algorithmus*.

Molybdän–Tricarbonyl–Komplexe eingesetzt.^{96,111,118}

Der Ablauf der Anwendung am speziellen Problem der Kraftfeldparameterentwicklung ist in Abb. 2.14 dargestellt. Es wird eine Population von möglichen Zufallslösungen für Parameterwerte kreiert, die in binär kodierter Form gespeichert wird. Jeder einzelne Bitstrang dieser Population repräsentiert den gesamten Satz an zu optimierenden Parametern und wird fortan als Individuum bezeichnet. Jedes Individuum der Population wird einzeln bewertet und erhält einen zugeordneten Fitnesswert. Für die Bewertung werden die Bitstränge dekodiert und die Parameterwerte an die entsprechende Stelle in den Kraftfeldern der Referenzstrukturen, die den Basisdatensatz darstellen, eingesetzt. Nach einer energetischen Minimierung jeder Referenzstruktur mit dem zugehörigen Kraftfeld unter Verwendung eines Gradientenabstiegsverfahrens erfolgt der anschließende Vergleich mit der Ausgangsstruktur. Die minimierte Struktur stellt das nächstgelegene lokale Minimum auf der untersuchten Energiehyperfläche dar, die sich aus den Potenzialfunktionen des verwendeten Kraftfeldes ergibt. Als Gütekriterium für das Kraftfeld wird in den Arbeiten von J. Hunger die *rms*-Abweichung aller Atome der Ausgangsstrukturen in kartesischen Koordinaten verwendet. Es empfiehlt sich aber wegen der in Abschnitt 2.5.1 angeführten Gründe, wie in dieser Arbeit eine Bewertung, die gewichtet auf internen Koordinaten basiert. Die Summe der Abweichungen vom Basisdatensatz ergibt den Fitnesswert jedes Individuums. Mit einer Wahrscheinlichkeit, die sich proportional zu diesem Wert verhält, werden die Individuen in die Tochtergeneration vererbt. Ohne weitere genetische Operatoren würde die Optimierung sehr

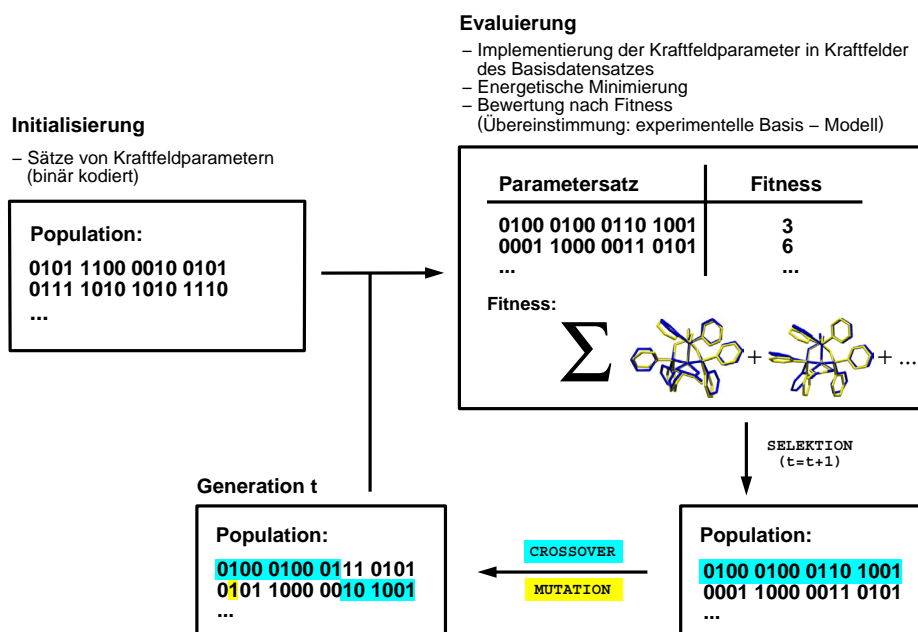


Abbildung 2.18.: Flussdiagramm für *GA* bei Optimierung von Kraftfeldparametern.

schnell konvergieren und die beste Lösung der Anfangspopulation würde sich durchsetzen. Durch die Wirkung von *Mutation* und *Cross-Over* wird die Population jedoch in jedem Zyklus variiert. Es werden neue Lösungsräume erschlossen und die bereits in der Population enthaltenen günstigen Eigenschaften in einzelnen Individuen werden kumuliert. Dieser Zyklus wird bis zum Erreichen einer vorher festgelegten Anzahl an Generationen fortgeführt. Ein anderes denkbare Abbruchkriterium wäre erfüllt, wenn die gesamte Population lediglich aus einem einzigen Phänotyp bestehen würde.

3. Die Kraftfelder

3.1. Einleitung

Inhalt dieses Kapitels ist die Beschreibung der Anwendung und die Analyse der Ergebnisse, die mit Hilfe des vorgestellten molekülmechanischen Modells für fünffach koordinierte *tripod*-Kobalt-Komplexe erzielt wurden. Für jede der betrachteten drei Substanzklassen ist ein eigenes Kraftfeld parametrisiert worden. Ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl der Substanzklassen für eine molekülmechanische Beschreibung durch ein spezielles Kraftfeld war die Existenz von ausreichend umfangreichen Referenzdatensätzen. Der Mangel an experimentellen Referenzdaten offenbarte sich als eines der zentralen Probleme in der Kraftfeldentwicklung für anorganische Verbindungen (siehe auch Abschnitt 2.5.1).

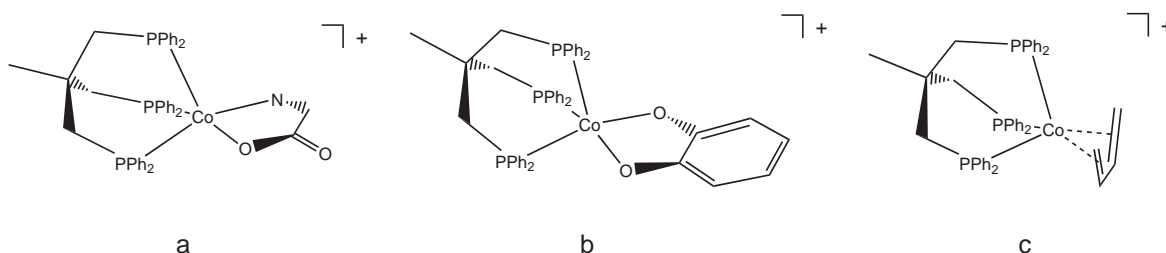


Abbildung 3.1.: Beispielkomplexe der drei modellierten Substanzklassen — *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat (a), *tripod*-Kobalt-Katecholat (b), *tripod*-Kobalt-Dien (c).

Zunächst wird die Entwicklung eines Kraftfelds für *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe erläutert. Aminosäuren stellen als chirale Koliganden günstige Auxiliare für enantioselektive Synthesen dar. Ein molekülmechanisches Kraftfeld sollte sich dafür eignen, relative Energieunterschiede von Diastereomeren zu vorherzusagen.

Bei der zweiten parametrisierten Substanzklasse handelt es sich um *tripod*-Kobalt-Komplexe von oxo- und amidato-substituierten Aromaten. Zur Vereinfachung werden sie in den folgenden Kapiteln mit dem Begriff *tripod*-Kobalt-Katecholate bezeichnet. Auffällig ist, dass zunächst vergleichsweise viele potenzielle Strukturen als Basis für die Parametrisierung gefunden werden konnten. Darunter waren Vertreter sowohl von ein-kernigen als auch von zwei-kernigen Komplexen sowie eine Röntgenstrukturanalyse mit vier Strukturen eines Moleküls in der gleichen Elementarzelle. Allerdings wurden alle Strukturen deren Bestimmungsgenauigkeit einen *R*-Wert 10% überschreitet, nicht als

Datenbasis für die Parametrisierung berücksichtigt. Von ursprünglich 12 Verbindungen wurden 10 verwendet, um letztlich 14 Strukturen für den Basisdatensatz zu erhalten. Während bei den *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexen das Kobaltatom in der Oxidationsstufe +II vorliegt, ist bei den koordinierten Katecholaterivaten eine Oxidationszahl von +III zuzuordnen.

Als dritte Substanzklasse wurden *tripod*-Kobalt-Dien-Komplexe behandelt. Mit der Oxidationszahl +I handelt es sich bei diesen Vertretern um die elektronenreichste der drei für die Modellierung ausgewählten Substanzklassen. Die Entwicklung eines Kraftfeldes erforderte zusätzlich die Berücksichtigung der η^4 -Koordination der π -koordinierten Butadienderivate. Da für einige Vertreter die konformativen Umwandlungen der Dien-Liganden kernresonanzspektroskopisch untersucht sind und durch eine Linienformanalyse die entsprechenden Energiebarrieren bestimmt wurden,¹¹⁹ stellt die Verifizierung der experimentellen Daten, eine weitere Herausforderung für die Entwicklung eines geeigneten Kraftfeldes dar. In Kapitel 4 wird versucht, über globale Konformationsanalysen mit und ohne Constraints auf diese Frage einzugehen.

3.2. tripod-Kobalt-Aminocarboxylate

3.2.1. Der Basisdatensatz

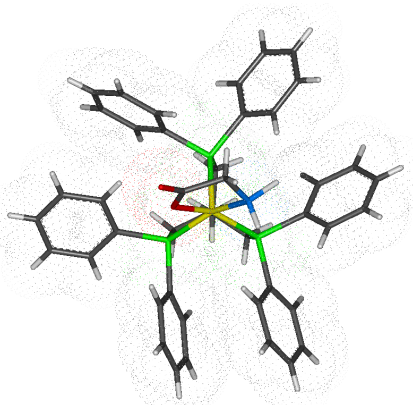


Abbildung 3.2.: Kristallstruktur eines *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexes.

Die wichtigste Datenquelle für die Parametrisierung metallorganischer Verbindungen sind röntgenographisch gewonnene Strukturdaten (siehe auch Abschnitt 2.5.1). Da ein molekülmechanisches Kraftfeld zunächst nur ein Modell für Konformationsgeometrien in der Gasphase beschreibt, sind Festkörperstrukturen als Referenzdatensatz für eine Parametrisierung nur mit der Einschränkung geeignet, dass die Konformationen der Referenzstrukturen überwiegend durch *intramolekulare* Kräfte bestimmt werden. Die geforderte Dominanz *intramolekularer* Kräfte konnte im Fall von *tripod*-Metall-Komplexen des Typs *tripod*ML_n anhand von statistischen Analysen von 82 Kristallstrukturen gezeigt werden.^{86,87}

Was in der Statistik eindeutig ist, gilt aber nicht zwangsläufig für jede einzelne Struktur und muss gesondert untersucht werden. Der Einfluss von Packungseffekten auf die Konformation der Liganden bei *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexen wird in Abschnitt 3.2.3 diskutiert. Aber selbst wenn die äußeren Atome der Konforma-

3. Die Kraftfelder

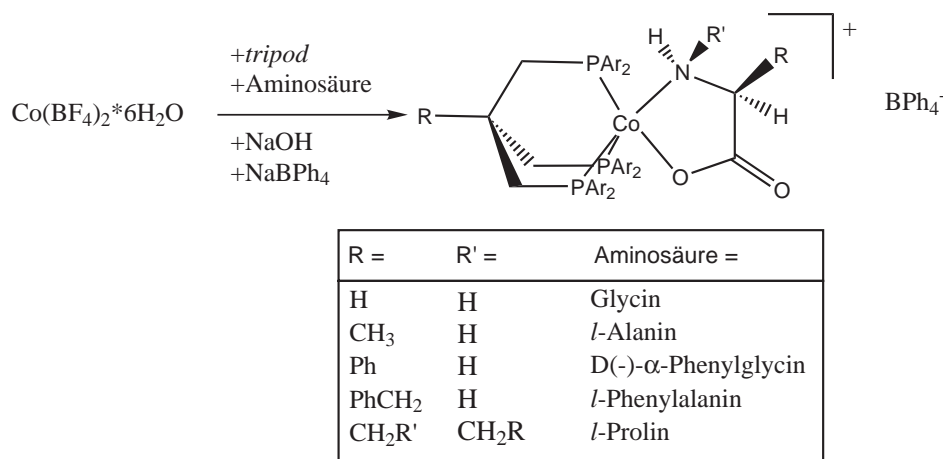
| Datenbasis der Parameteroptimierung für <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe | | |
|--|-----------|----------|
| Komplex | Nummer | CSD-Name |
| $[(l\text{-Prolinato})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ | 1a | ZOBQEM |
| $[(l\text{-Prolinato})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ | 1b | ZOBQEM |
| $[(D(-)\text{-}\alpha\text{-Phenylglycinato})(\textit{mono-DBP-tripod})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ | 2 | — |
| $[(l\text{-Glycinato})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ | 3 | ZOBPUB |
| $[(D(-)\text{-}\alpha\text{-Phenylglycinato})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ | 4 | ZOBQIQ |
| $[(l\text{-Alaninato})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ | 5 | ZOBQAI |
| $((l\text{-Alaninato})(\textit{Ph-triphos})\text{Co}^{\text{II}})^+$ | 6 | ZOBQUC |
| $[(l\text{-Phenylalaninato})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ | 7a | ZOBQOW |
| $[(l\text{-Phenylalaninato})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{II}}]^+$ | 7b | ZOBQOW |

Tabelle 3.1.: Namen der Komplexe **1–7b**. Bei den Komplexen mit jeweils zwei Strukturen handelt es sich um kristallographisch unabhängige Konformationen, die derselben Elementarzelle angehören. Der CSD-Name gibt in einem sechsstelligen Zeichencode den Namen der Verbindung an, unter dem die Struktur des entsprechenden Komplexes abgespeichert ist (*triphos*= CH₃C(CH₂PPh₂)₃).

tionen durch Gitterkräfte beeinflusst sein sollten, bleibt zu untersuchen, ob die Teile der Moleküle, für die Parameter angepasst werden, davon unbeeinflusst bleiben. Folglich wären die betreffenden Kristallstrukturen unter Umständen dennoch eine brauchbare Datenbasis. Allerdings muss in einem solchen Fall die Bewertung der Güte der Parametrisierung auch schwerpunktmäßig auf jene Molekülfragmente zugeschnitten sein, für die Parameter optimiert werden.

Den mittlerweile mit über 250.000 Einträgen größten und zudem auch am leichtesten zugänglichen Pool an Strukturdaten stellt die *Cambridge Structural Database (CSD)* dar. Mit einem aus der CSD gewonnenen Satz an Strukturdaten, die mit Daten aus der arbeitskreisinternen Datenbank erweitert wurden, konnte ein Referenz- oder Basisdatensatz bestehend aus neun Festkörperkonformationen erstellt werden (Tab. 3.1). Dabei sind in zwei Fällen zwei Konformationen in ein und derselben Elementarzelle enthalten. Ein Syntheseweg für Vertreter dieser Substanzklasse ist in Abb. 3.3 dargestellt.^{17,18}

Die Koordination des tripodalen Liganden mit Neopentangrundgerüst lässt einen bicyclooctanartigen Käfig entstehen, bei dem die Verdrillung des Käfigs und die Rotationsstellung der Phenylsubstituenten in einer engen Abhängigkeit zueinander stehen.^{85,86} Ein fünffach koordinierter Komplex besitzt aber nicht einen im gleichen Ausmaß ausgefüllten Koordinationsraum wie ein sechsfach koordinierter Komplex. Deshalb

Abbildung 3.3.: Ein Syntheseweg für *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe^{17, 18}

sind die Abhängigkeiten hier weitaus weniger streng.

Ziel der Kraftfeldoptimierung ist es, die Geometrie des Koordinationszentrums bestehend aus dem Kobaltatom und den Phosphandonoren des *tripod*-Liganden sowie den Stickstoff- und Sauerstoffdonoren der Aminocarboxylatliganden modellieren zu können. Sofern die unmittelbare Umgebung des Metallatoms unbeeinflusst von sekundären Wechselwirkungen bleibt, kann mit dem in Kapitel 2.4 vorgestellten molekülmechanischen Modell ein adäquates Kraftfeld zur Beschreibung der direkten Umgebung des Metallatoms auf Basis der Kristallstrukturen entwickelt werden.

3.2.2. Definition der α - und χ -Potenziale

Die Erfassung der Konformationsvielfalt bei fünffach koordinierten Komplexen wurde durch die in Abschnitt 2.4 vorgestellten Potenziale berücksichtigt. In diesen Potenzialen (Abb. 3.4 sowie [Gl. (2.10)] und [Gl. (2.12)]) muss die Abhängigkeit des Idealwinkels für α von der Größe der Torsion χ aus den Strukturen des Basisdatensatzes extrapoliert werden.

Hierfür wurde der Torsionswinkel χ gegen den Winkel α aufgetragen (siehe Abb. 3.5). Die substanzklassenspezifische, extrapolierte Gerade ordnet bei einer Stellung der Donoratome zwischen zwei Phosphandonoren (entsprechend einem χ -Torsionswinkel von 60°) einen Idealwert für α_0 von 133° zu, sowie einer Stellung eines Donors bei einem χ -Winkel von 120° (entsprechend einer ekliptischen Position), einen α -Idealwert von 150° . Aus der so erhaltenen Geradensteigung kann für jede Stellung von χ der entsprechende Idealwert α_0 bestimmt werden. Dieser extrapolierte Wert wurde als erste Abschätzung mit dem *GA* weiter verfeinert. Zusätzlich zu diesen sehr speziellen Potenzialen mussten alle Parameter für metallinvolvierende Bindungslängen und Valenzwinkelpotenziale op-

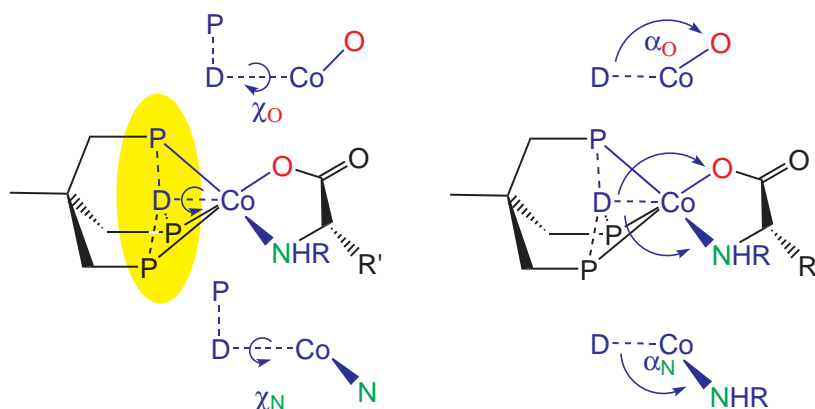


Abbildung 3.4.: Das Potenzial E_α wird über den Winkel D—Co—N bzw. D—Co—O definiert. Die zugehörige Potenzialfunktion ist in [Gl. (2.10)] beschrieben. Gleichfalls ist die Potenzialfunktion von E_χ in [Gl. (2.12)] beschrieben, wobei die Torsionswinkel $\chi_{N,O}$ durch die Atomfolgen P—D—Co—N und P—D—Co—O festgelegt werden.

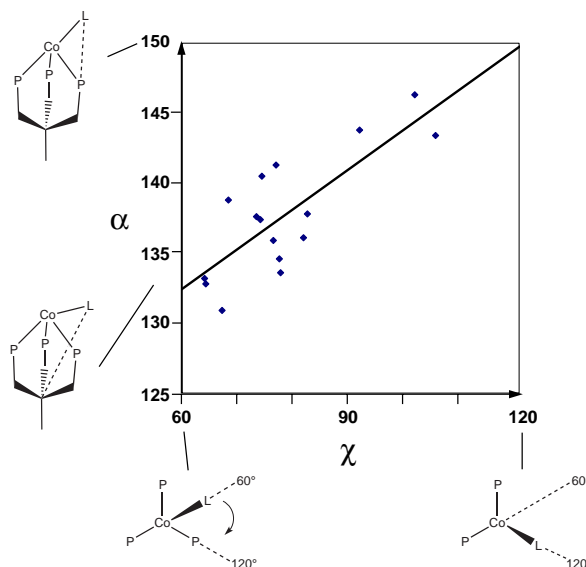


Abbildung 3.5.: Auftragung von α gegen χ für den Basisdatensatz der Aminocarboxylat-Komplexe in einer linearen Extrapolation — Es ergibt sich ein angenäherter Wert für α_0 bei $\chi = 60^\circ$ von 133° . Dieser wurde mit dem *GA* noch weiter verfeinert.

timiert werden. Zunächst wurden keine Valenzwinkelpotenziale des Typs L—M—P im Kraftfeld berücksichtigt, weil die wirkenden Kräfte schon mit den neu definierten Potenzialen für die Fünffachkoordination in das Kraftfeld aufgenommen sind. Allerdings erfordert eine Analyse der erhaltenen Ergebnisse später eine Aufnahme dieser Potenzialen in das Kraftfeld.

Neben der mit Hilfe des *Genetischen Algorithmus* optimierten Potenzialen besteht

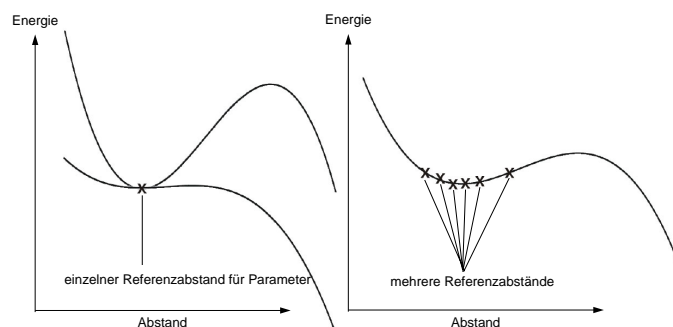


Abbildung 3.6.: Nur unter Verwendung einer ausreichenden Anzahl an unterschiedlichen Referenzpunkten können Potenzialkurven sinnvoll angepasst werden. Im Extremfall (linkes Diagramm) mit nur einem Referenzpunkt ist die Extrapolation beliebig vieler Potentiale für diesen Punkt möglich.

das Kraftfeld auch aus Potenzialtermen zur Beschreibung der organischen Liganden. Diese Potenzialfunktionen und ihre Parametrisierung entsprechen denen des MM2*-Kraftfeldes, bei dem es sich um eine modifizierte Version des MM2 Kraftfeldes von N. L. Allinger handelt.³⁶ Es kann als das Rahmenkraftfeld betrachtet werden, für das anschließend eine Erweiterung mit Potenzialen der metallinvolvierenden Wechselwirkungen der Moleküle erfolgte.

Eine solche Ansatzweise besitzt einen wichtigen Vorteil. Die Geometrie jeder über einen molekülmechanischen Ansatz energetisch minimierten Struktur wird durch das Gleichgewicht aller angreifenden Kräfte determiniert. Dabei ist die Größe der einzelnen Kräfte irrelevant, so lange nur das Kräftegleichgewicht hergestellt werden kann. Das MM2*-Kraftfeldes ist außer an Strukturdaten auch an spektroskopischen Daten optimiert worden. Die Einbettung der metallinvolvierenden Potentiale in diesen Satz von bereits energetisch kalibrierten Potenzialen ermöglicht auch eine grobe automatische Kalibrierung der neuen Parameter zu physikalisch sinnvollen Werten. Das geschieht obwohl die Parameter zunächst nur auf eine Basis von reinen Strukturdaten bezogen sind. Jedoch gilt dies nur mit Einschränkungen. Der Satz an Strukturdaten sollte ausreichend umfangreich gewählt sein, d.h. es sollten möglichst Vertreter aller extremen Konformationen der betrachteten Substanzklasse vorhanden sein. Ansonsten ist eine genaue Einstellung der Parameter auf physikalisch sinnvolle Werte nicht zu erwarten. Die Situation wäre vergleichbar mit dem Versuch der Extrapolation einer Funktion mit wenigen oder mit zu nah beieinander liegenden Datenpunkten (siehe Abb. 3.6).

3.2.3. Die optimierten Parametersätze TpCoAC_1 und TpCoAC_2

Es wurde ein Parametersatz bestehend aus insgesamt 30 Parametern entwickelt, die mit dem ursprünglichen MM2*-Rahmenkraftfeld nur unzureichend oder gar nicht parametrisiert sind. Solche fehlenden Parameter sind die Bindungslängen- und Bindungs-

winkeldeformationen metallinvolvierender Bindungen und Winkel, sowie die Parameter für die eingeführte Darstellung der Koliganddonorpositionen in Polarkoordinaten (siehe Abschnitt 2.4) und schließlich eine neue Parametrisierung der N–C– und der C–O–Bindung der Donoratome der Aminocarboxylat-Liganden. Die N–C–Bindung besitzt eine durchschnittlich um etwa 6 pm größere Bindungslänge und die C–O–Bindung eine um etwa 5,5 pm kleinere Bindungslänge als die angegebene Idealbindungslänge im ursprünglichen MM2*-Kraftfeld der unkoordinierten Verbindung. Das machte eine Anpassung der entsprechenden Parameter im Übergangsmetallkomplex erforderlich. Hingegen wurden alle Torsionswinkel, die das Metallatom einbeziehen, zunächst nicht mit Potenzialen belegt. Eine sinnvolle Parametrisierung ist hierbei nur sehr schwer zu erreichen, weil die aus den Kristallstrukturen gewonnenen Werte als Referenzdatenbasis nur einen sehr eingeschränkten Bereich abdecken.^{49,97} Außerdem erfordert die zyklische Funktionalität weitere „Stützpunkte“, um die im Gegensatz zu Bindungslängen- und Bindungswinkelpotenzialen kleineren Energiebarrieren adäquat beschreiben zu können. Alle weiteren neben den Kraftkonstanten für α und χ optimierten Parameter und die zugehörigen Potenziale sind in Abb. 3.7 mit Hilfe einer Farbkodierung erläutert.

Die Bewertungskriterien

Die Bewertung der Güte der Parametrisierung mit internen Koordinaten zielte schwerpunktmäßig auf eine gute Wiedergabe der Position des Kobaltzentralatoms zusammen mit den unmittelbar am Zentralatom koordinierten Donoratomen ab (siehe Abschnitt 2.5.1). Allerdings wurde bei der Gewichtung der Koordinaten die Güte der Wiedergabe der restlichen Atome[†] nicht völlig außer acht gelassen. Sie sind mit einer geringeren Gewichtung ebenfalls in die Bewertung eingegangen (Tab. 3.2).

Der optimierte Parametersatz TpCoAC_1

Mit einem *rms*-Wert, der für diesen Zweck wiederum mit kartesischen Koordinaten berechnet wurde, ist es am ehesten möglich, den optischen Gesamteindruck einer modellierten Struktur zu quantifizieren. Aus diesem Grund sind in Tab. 3.3 für alle Nicht-Wasserstoffatome die *rms*-Werte aufgeführt (dieser wird fortan als *rms_{Gesamt}*-Wert bezeichnet). Entsprechend wurden die *rms*-Werte aller koordinierenden Atome inklusive Koordinationszentrum, der Atome des Metallheterocyclopentan-Fragments sowie der Atome des bicyclooctanartigen Käfigs der *tripod*-Liganden berechnet. Dabei fällt sofort der relativ hohe durchschnittliche *rms_{Gesamt}*-Wert mit 0,592 Å auf, was hauptsächlich auf die schlechte Reproduktion der Phenylringtorsionen zurückzuführen ist (siehe Abb. 3.8). Dagegen sind die unmittelbar koordinierten Atome und das Zentralatom bei einem durchschnittlichen *rms*-Wert von 0,152 Å deutlich besser beschrieben.

[†]Sämtliche Wasserstoffatome wurden aus der Bewertung herausgenommen.

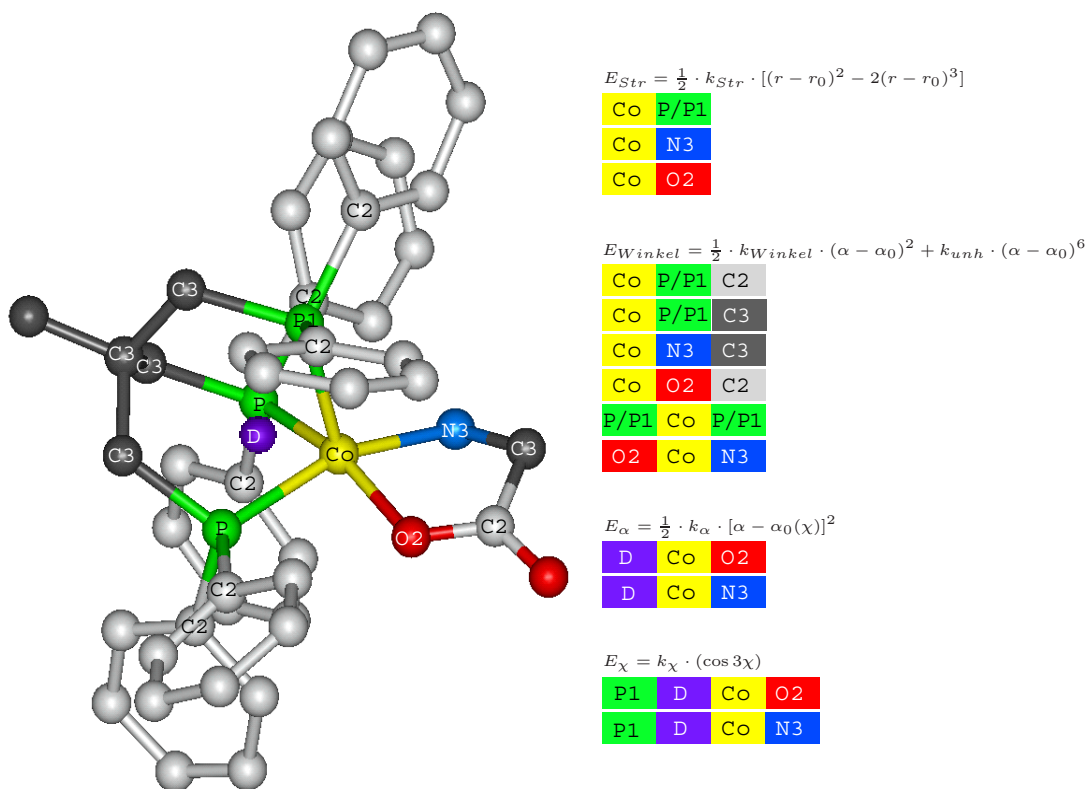


Abbildung 3.7.: Die Definition der optimierten, metallinvolvierenden Parameter kann über die Farbkodierung abgelesen werden. Jeweils über den Blöcken stehen die verwendeten Potenzialterme, wobei k_{str} die Kraftkonstanten der Bindungslängendeformation, r_0 die idealen Bindungslängen, k_{Winkel} die Kraftkonstanten der Bindungswinkeldeformationen, k_{unh} die Anharmonizitätskraftkonstanten, θ_0 und α_0 die idealen Bindungswinkel, sowie k_χ die Kraftkonstante des zugehörigen Torsionswinkels sind.

Ein wichtiges Problem der Modellierung wird deutlich, wenn die grundgerüstbildenden Atome von *tripod*-Ligand und Aminocarboxylat-Koligand getrennt voneinander verglichen werden. Während der bicyclooctanartige Käfig am *tripod*-Liganden bei einem *rms*-Wert von 0.074 Å recht gut beschrieben ist, einschließlich der Verdrillung der Torsionswinkel des Typs Co-P-C(*sp*³)-C(*sp*³), wird der durch die Koordination des Koliganden gebildete Fünfring mit 0,108 Å deutlich schlechter reproduziert. Außerdem ist besonders in Abb. 3.8 in der Überlagerung der experimentell bestimmten mit den berechneten Strukturen von **2** und **4** erkennbar, dass der Torsionswinkel der χ -Koordinate nicht richtig wiedergegeben ist.

Offensichtlich reicht die Parametrisierung nicht aus, um den Metallzyklus adäquat wiedergeben zu können. Es sei bemerkt, dass sämtliche Torsionspotenziale, die das Metall enthalten, aus dem Kraftfeld entfernt worden sind. Zusätzlich ist bereits die Kraftkonstante der N-C(*sp*³)-C(*sp*²)-O-Torsion im ursprünglichen MM2*-Kraftfeld mit 0 kcal/Å parametrisiert und als ungenügend parametrisiertes Potenzial klassifiziert.

3. Die Kraftfelder

| Gewichtung der Bewertung | |
|---|---------------------|
| Koordinate | relative Gewichtung |
| Co–O–Bindung | 1,00 |
| Co–N–Bindung | 1,00 |
| Co–P–Bindung | 0,33 |
| N–C(<i>sp</i> ³)–Bindung | 1,00 |
| O–C(<i>sp</i> ²)–Bindung | 1,00 |
| P–Co–P–Winkel | 0,33 |
| N–Co–O–Winkel | 1,00 |
| Co–P–C(<i>sp</i> ²)–Winkel | 0,17 |
| Co–P–C(<i>sp</i> ³)–Winkel | 0,33 |
| Co–N–C(<i>sp</i> ³)–Winkel | 1,00 |
| Co–O–C(<i>sp</i> ²)–Winkel | 1,00 |
| N–C(<i>sp</i> ³)–C(<i>sp</i> ²)–O–Torsionswinkel | 1,00 |
| Co–C(<i>sp</i> ³)–C(<i>sp</i> ²)–O–Torsionswinkel | 1,00 |
| α –(N)–Winkel | 1,00 |
| α –(O)–Winkel | 1,00 |
| χ –(N)–Torsionswinkel | 1,00 |
| χ –(N)–Torsionswinkel | 1,00 |

Tabelle 3.2.: Aufgeführt ist die Gewichtung der einzelnen Koordinaten im Bewertungsschritt des *GA*. Jede Koordinate des *tripod*-Liganden wurde so skaliert, dass insgesamt alle Koordinaten mit ungefähr gleichem Einfluß in die Bewertung einfließen. Dagegen fließen die Koordinaten des Koliganden im Verhältnis stärker ein.

Mit einer solchen Parametrisierung kann der Metallazyklus bereits durch sehr geringe Einflüsse im Modell eine andere Verdrillung erhalten als in der Kristallstruktur. In beiden Fällen handelt es sich beim Koliganden um Phenylglycin. Die beiden modellierten Strukturen unterscheiden sich insbesondere in der Stellung des Phenylrings am Koliganden von der jeweiligen Kristallstruktur. Die Modellierung von **2** zeigt eine annähernd faciale Stellung des Phenylrings vom Phenylglycin zum Dibenzophosphol-Donor bei einem Abstand von 3,24 Å zwischen beiden π -Systemen, was wesentlich stärkere nichtbindende, attraktive Wechselwirkungen beider Systeme in der modellierten Struktur als in der Kristallstruktur zulässt. Die starke Wechselwirkung zwischen den π -Systemen wirkt sich aber auch auf den Metallazyklus aus. Der barrierefreie N–C(*sp*³)–C(*sp*²)–O–Torsionswinkel ist um 10° stärker verdrillt (–9° in der Kristallstruktur gegenüber –19° in der Modellierung). Der gleiche Torsionswinkel verändert sich um 11,5° (von –28,5° zu –17°) in der Modellierung von **4** gegenüber der Kristallstruktur. Die Folge dieser Änderung ist wegen der größeren Nähe zu den Phenylringen der Phosphandonoren ebenfalls eine stärkere nichtbindende Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen dieser Gruppen.

3. Die Kraftfelder

| <i>rms</i> -Werte für <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylate mit dem Parametersatz TpCoAC_1 | | | | |
|---|------------|--------------------|-------------------|--------------|
| Verbindung | Gesamt [Å] | Koord.-Zentrum [Å] | <i>tripod</i> [Å] | Koligand [Å] |
| 1a | 0,578 | 0,174 | 0,065 | 0,082 |
| 1b | 0,473 | 0,125 | 0,069 | 0,124 |
| 2 | 0,721 | 0,195 | 0,065 | 0,114 |
| 3 | 0,451 | 0,175 | 0,047 | 0,055 |
| 4 | 0,771 | 0,245 | 0,087 | 0,147 |
| 5 | 0,612 | 0,136 | 0,079 | 0,206 |
| 6 | 0,590 | 0,101 | 0,062 | 0,065 |
| 7a | 0,551 | 0,111 | 0,059 | 0,040 |
| 7b | 0,578 | 0,107 | 0,060 | 0,070 |
| Durchschnitt | 0,592 | 0,152 | 0,066 | 0,108 |

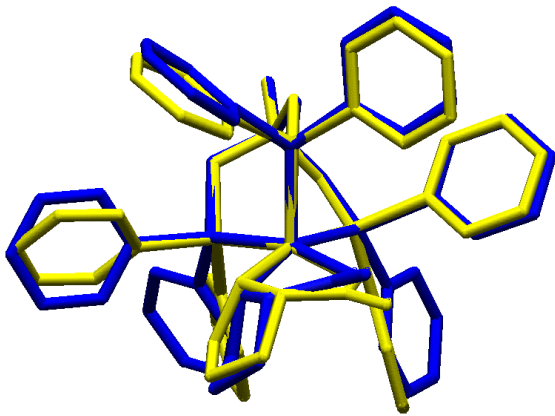
Tabelle 3.3.: *rms*-Werte mit dem Parametermetersatz *TpCoAC_1* für *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe. Beim Gesamt-*rms*-Wert werden die Wasserstoffatome nicht berücksichtigt. In der dritten Spalte sind alle koordinierenden Atome einschließlich Metallatom einbezogen. Die vierte Spalte bezieht sich auf das bicyclooctanartige Grundgerüst, dass durch den *tripod*-Liganden mit Metallatom gebildet wird. In der letzten Spalte sind die *rms*-Werte des Metalla-Fünfrings mit dem Koliganden aufgeführt.

Packungseffekte

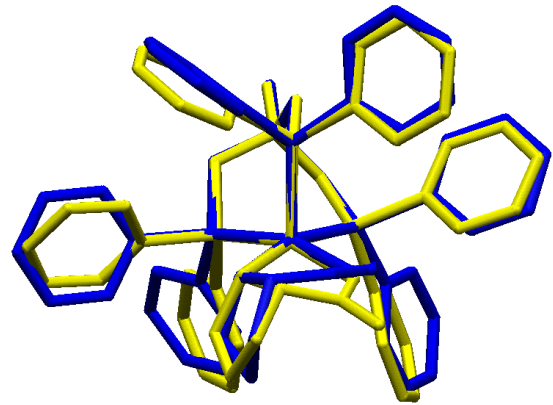
Die scheinbar zunächst energetisch ungünstigere Konformation in der Kristallstruktur deutet darauf hin, dass auch *intermolekulare* Kräfte gerade bei dieser Substanzklasse einen Einfluss auf die Konformation besitzen.

Das nichtkoordinierende Sauerstoffatom der Aminosäuren ist in sämtlichen Strukturen teilweise in Abständen deutlich unter 3 Å umgeben von Wasserstoffatomen benachbarter Komplexe entfernt (Abb. 3.9). Am Beispiel der Struktur **4** kann von diesem Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrücke zum endständigen Kohlenstoffatom des *tripod*-Liganden über eine Entfernung von 2,62 Å und eine zu einer der Phenylgruppen über eine Entfernung von 2,64 Å ausgebildet werden. Da C—H···O-Wechselwirkungen eigentlich keine van-der-Waals-Wechselwirkungen sind, sondern hauptsächlich als elektrostatische Wechselwirkungen anzusehen sind, wirken sie auch noch in größeren Entfernungen (bis ca. 4 Å).¹²⁰ Diese Wechselwirkung mit den Phenylgruppen der benachbarten *tripod*-Liganden könnte auch erklären, warum die Übereinstimmung der rotatorischen Stellung der Phenylgruppen zwischen Festkörper- und modellierter Struktur teilweise so gering ist.

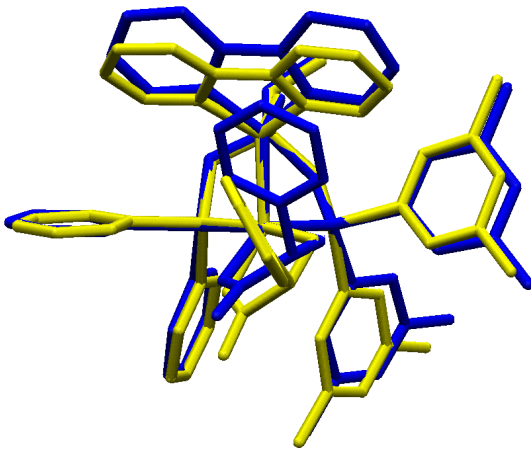
Neben den stärkeren C—H···O-Wechselwirkungen können in der Kristallstruk-



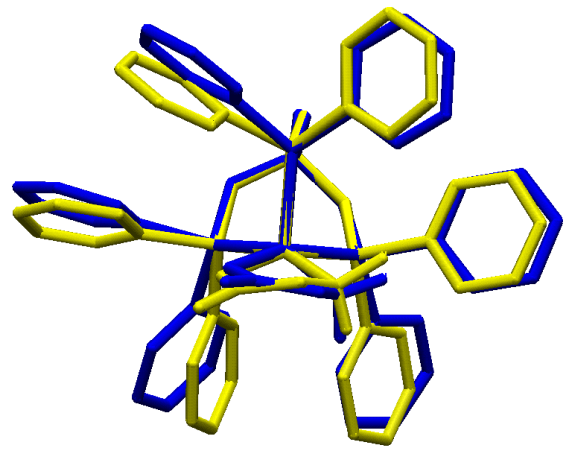
1a



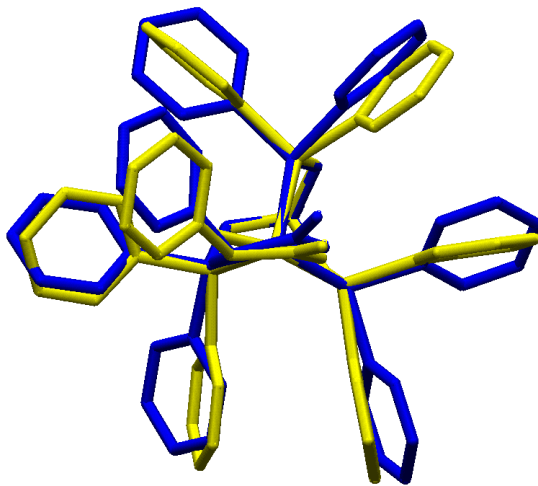
1b



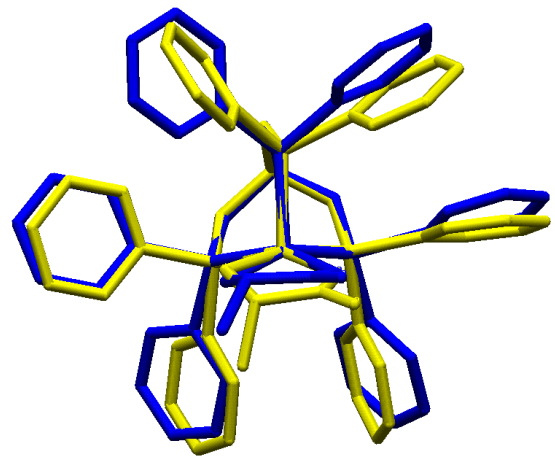
2



3



4



5

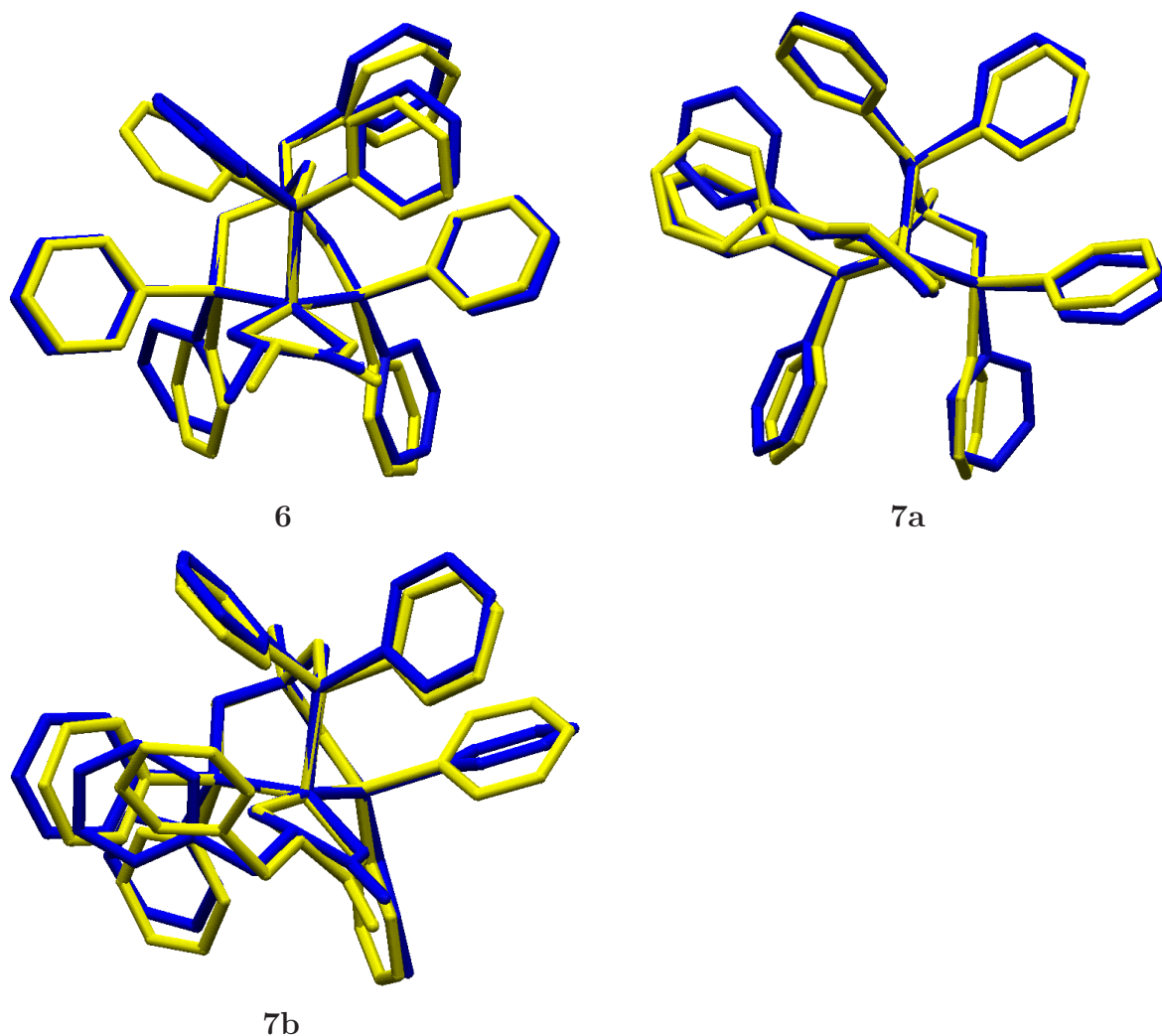


Abbildung 3.8.: Überlagerung der beobachteten (gelb) und der mit dem Parametersatz *TpCoAC_1* berechneten Konformationen (blau) der Verbindungen **1a–7b** .

tur der Verbindungen **2** und **4** auch die Summe von weitaus schwächeren C—H···H-Wechselwirkungen einen Einfluß auf die Konformation besitzen. Empirische Berechnungen an aromatischen Kohlenwasserstoffen ordnen einem H···H-Abstand von 3,36 Å ein energetisches Minimum zu, das ab einer Entfernung kleiner 2,98 Å in einen repulsiven Beitrag übergeht.^{121,122} Die Phenylgruppe des Phenylglycin-Liganden kann in einer exponierten Stellung wie in der Kristallstruktur in der Summe weitaus mehr solcher Wechselwirkungen ausbilden als in der kompakteren, zum *tripod*-Liganden zeigenden der modellierten Struktur, bei dessen Berechnung solche *intermolekularen* Wechselwirkungen auch nicht berücksichtigt wurden.

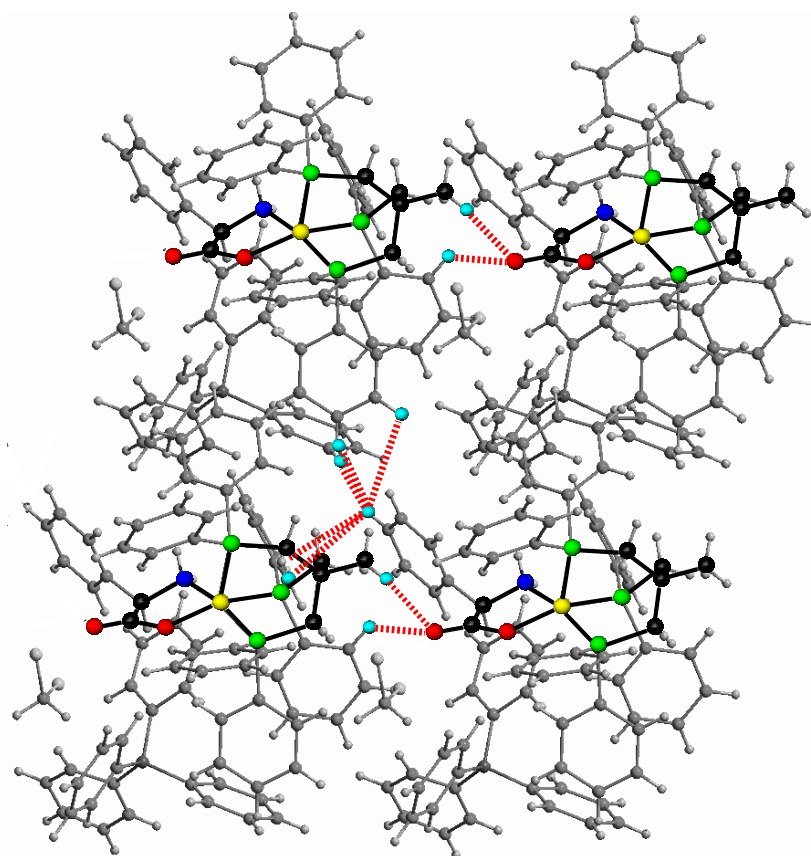


Abbildung 3.9.: Ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von 4 zeigt deutlich die O ··· H-Kontakte von 2,62 Å bzw. 2,64 Å und exemplarisch jeweils fünf H ··· H-Kontakte zwischen 2,32 Å und 3,40 Å.

Der optimierte Parametersatz TpCoAC_2

Es stellt sich die Frage, ob nicht durch die Einführung zusätzlicher, „stabilisierender“ Potentiale mögliche Gittereffekte aufgefangen werden können und eine Verbesserung des Modells erzielt werden kann. Dieses würde aber nur funktionieren, wenn alle Einflüsse, die in den unterschiedlichen Strukturen vorherrschen, sehr ähnlicher Natur wären und sie *ad hoc* mit wenigen zusätzlichen Potentiale überschlagen werden könnten. Sie sollten im Idealfall aber einen so geringen Anteil der Beschreibung der inneren Kräfte in den Strukturen wie möglich übernehmen.

Es wurden zu den bereits eingeführten, metallinvolvierenden Potentialen zwei Torsionspotentiale des Typs Co—L—C—C eingeführt, um den Metallazyklus besser wiedergeben zu können. Um eine zusätzliche Verbesserung der Wiedergabe der Koordinationsgeometrie zu erreichen, wurden außerdem noch harmonische Potentiale des Typs P—Co—L in das Kraftfeld aufgenommen (Abb. 3.10). Alle bereits optimierten Parameter wurden nicht weiter verändert. Lediglich diejenigen für die neu eingeführten

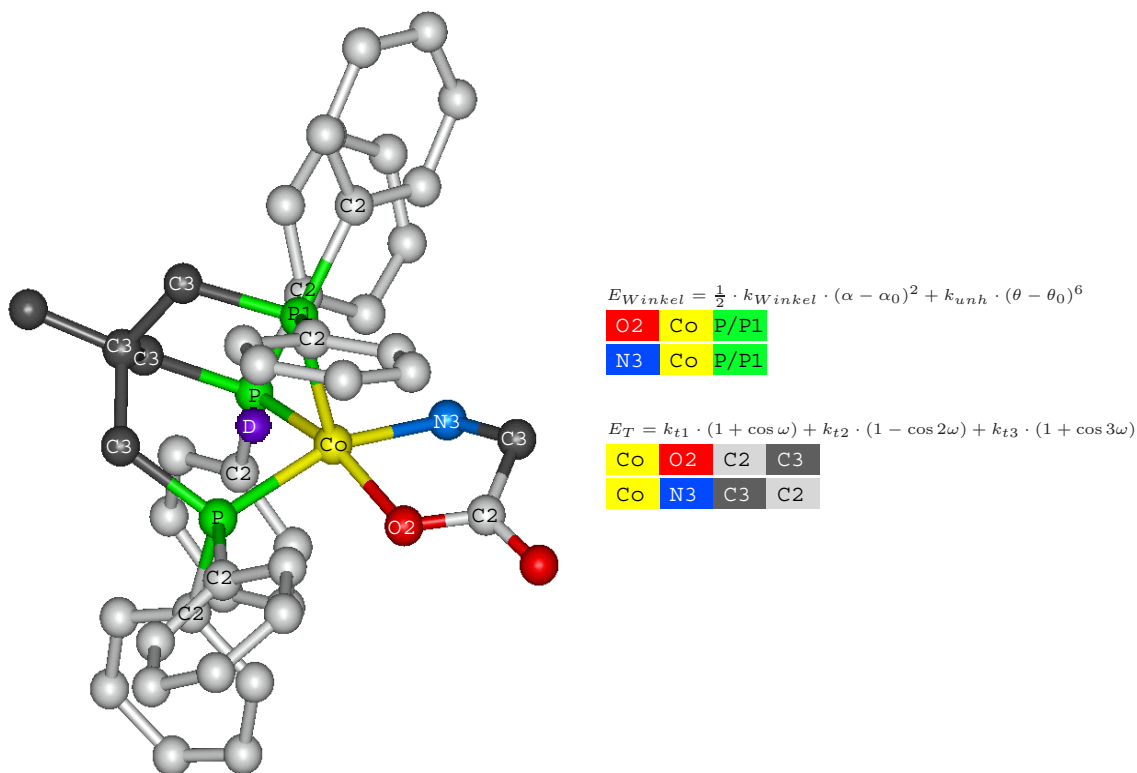
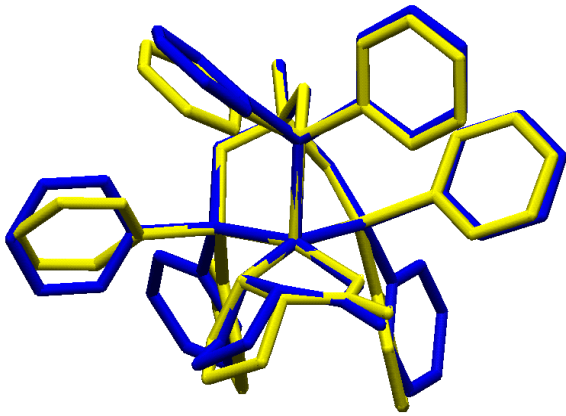


Abbildung 3.10.: Die Farbkodierungen symbolisieren die Definition der zusätzlich eingeführten Parameter. Jeweils über den Blöcken stehen die verwendeten Potenzialterme, wobei k_{Winkel} die Kraftkonstanten für Bindungswinkeldeformationen, k_{unh} die Anharmonizitätskraftkonstanten, θ_0 die idealen Bindungswinkel, sowie k_{t1-3} die Kraftkonstante des zugehörigen Torsionswinkels ist.

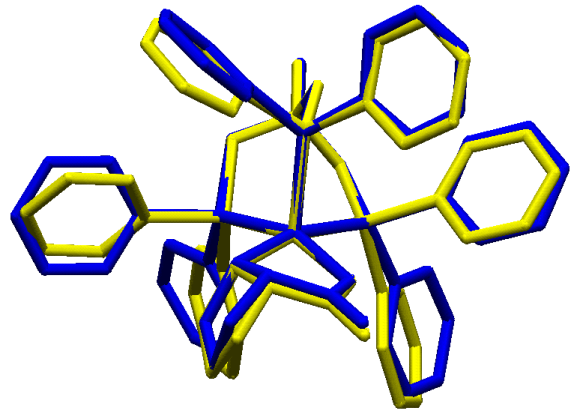
Potenziale wurden für eine Optimierung durch den *Genetischen Algorithmus* freigegeben.

Nach der Optimierung der zusätzlichen Parameter ist tatsächlich eine Verbesserung der Wiedergabe zu verzeichnen (Tab. 3.4). Der *rms*-Wert ohne Wasserstoffatome sinkt von 0,592 Å auf 0,511 Å, der entsprechende Wert der koordinierenden Atome deutlich von 0,154 Å auf 0,084 Å und der des Metallafünfrings von 0,108 Å auf 0,067 Å. Weniger signifikant ist die Verbesserung für den *tripod*-Liganden von 0,074 Å auf 0,059 Å.

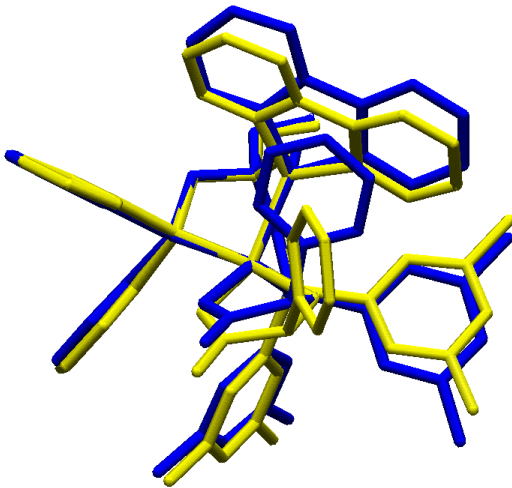
Somit ist zwar die Modellierung der Stellung der Phenylringe immer noch nicht befriedigend gelungen, was der hohe rms_{Gesamt} -Wert zeigt und auch an den in Abb. 3.11 abgebildeten Strukturen sofort auffällt. Aber die Modellierung von Teilen der Strukturen ist bei einem *rms*-Wert, der immer deutlich unterhalb von 0,1 Å liegt, dennoch recht gut gelungen. Jedoch ist dieses Modell lediglich dafür geeignet, die Festkörperstrukturen zu reproduzieren. Denn wegen der Verwendung von harmonischen Potenzialen sind Unstetigkeitsstellen in der Berechnung von Übergangsenergien zu erwarten und damit



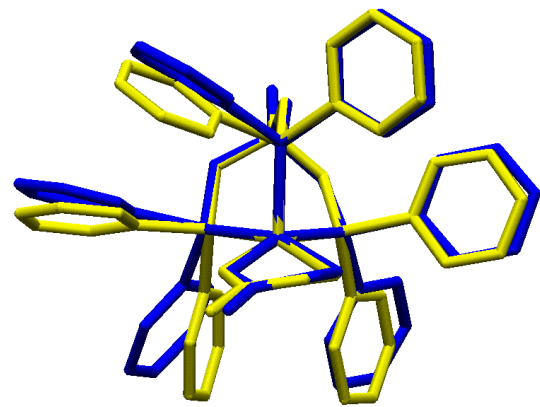
1a



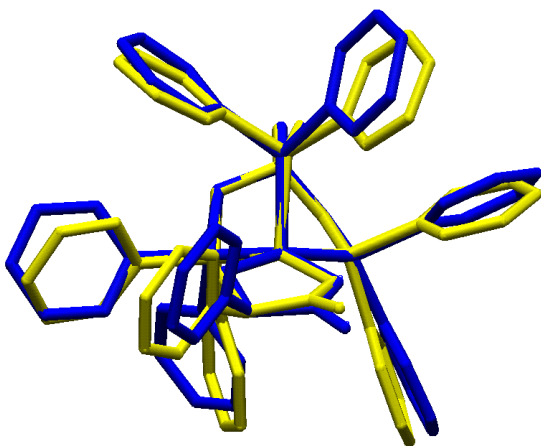
1b



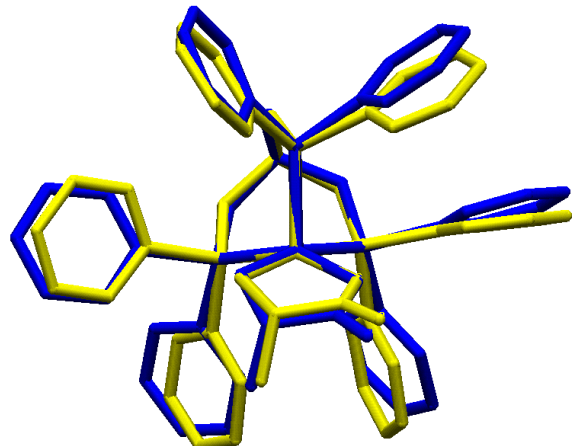
2



3



4



5

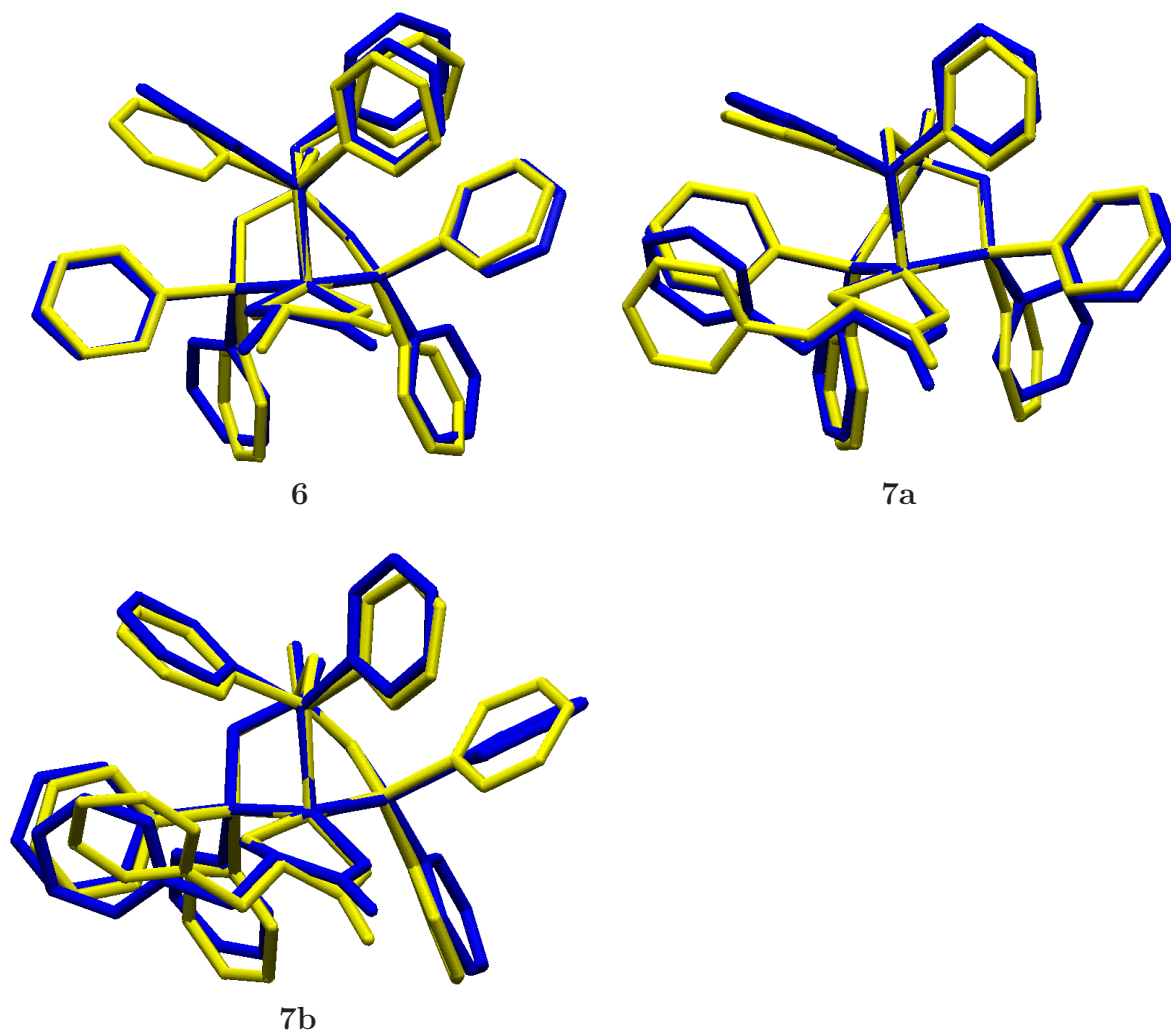


Abbildung 3.11.: Überlagerung der beobachteten (gelb) und der mit zusätzlichen Potenzialen berechneten (blau) Konformationen der Verbindungen **1a–7b** .

ist der Vorteil der Verwendung von Potenzialen entlang der α - und χ -Koordinaten verloren gegangen.

Einen genaueren Aufschluss über die Güte der Modellierung gibt die gesonderte Betrachtung einzelner Koordinaten (Tab. 3.5). Die Bindungslängen des Typs Co—L sind im Fall der Co—N bzw. Co—O-Bindungen mit einer *rms*-Abweichung[†] 0,027 Å bzw. 0,026 Å etwas besser als die Co—P-Bindungslängen mit 0,064 Å reproduziert. Neben der ungenügenden Reproduktion der Verdrillung der Phenylringe an den *tripod*-Liganden, die eine *rms*-Abweichung von ca. 18° aufweisen, fällt vor allem die Aufwei-

[†]Als *rms*-Abweichung wird jeweils der berechnete *rms*-Wert für eine einzige interne Koordinate bezeichnet (siehe Abschnitt 2.5.1).

3. Die Kraftfelder

| <i>rms</i> -Werte für <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylate mit dem Parametersatz TpCoAC_2 | | | | |
|---|------------|--------------------|-------------------|--------------|
| Verbindung | Gesamt [Å] | Koord.-Zentrum [Å] | <i>tripod</i> [Å] | Koligand [Å] |
| 1a | 0,544 | 0,072 | 0,061 | 0,072 |
| 1b | 0,419 | 0,075 | 0,051 | 0,066 |
| 2 | 0,760 | 0,112 | 0,059 | 0,059 |
| 3 | 0,432 | 0,084 | 0,035 | 0,054 |
| 4 | 0,566 | 0,067 | 0,083 | 0,062 |
| 5 | 0,433 | 0,054 | 0,067 | 0,096 |
| 6 | 0,465 | 0,082 | 0,055 | 0,021 |
| 7a | 0,551 | 0,136 | 0,054 | 0,039 |
| 7b | 0,429 | 0,077 | 0,069 | 0,063 |
| Durchschnitt | 0,511 | 0,085 | 0,059 | 0,059 |

Tabelle 3.4.: *rms*-Werte mit dem Parametersatz *TpCoAC_2* für *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe. Beim *rms_{Gesamt}*-Wert werden die Wasserstoffatome nicht berücksichtigt. In der dritten Spalte sind alle koordinierenden Atome einschließlich Metallatom einbezogen. Die vierte Spalte bezieht sich auf das bicyclooctanartige Grundgerüst, dass durch den *tripod*-Liganden mit Metallatom gebildet wird. In der letzten Spalte sind die *rms*-Werte des Metallazyklus mit dem Koliganden aufgeführt.

tung der Co—P—C(*sp*²)-Winkel in der Modellierung auf. Die *rms*-Abweichung beträgt hierbei 9,2°. Durchschnittlich sind diese Winkel um 8,8° zu groß berechnet worden. Anschaulich gesehen erscheint es, als ob die Phenylringe durch den Einfluss des Metalls bzw. der Koliganden nach hinten zum Neopentangrundgerüst gedrängt werden. Das drückt sich auch in der Parametrisierung der entsprechenden Potentiale aus (siehe Tab. 3.6). Der bei der Optimierung gefundene Idealwert liegt mit 127,5° weit über dem Durchschnittswert von 116,4° und die zugehörige Kraftkonstante ist ebenfalls mit einem Wert von 2,01 *mdyn*·Å·*rad*⁻² für eine Winkelkraftkonstante ungewöhnlich hoch. Jedoch ist nur mit diesem aufgeweiteten Winkel eine ausreichend gute Wiedergabe des bicyclooctanartigen Käfigs am *tripod*-Liganden möglich. Mit einem kleineren Idealwinkel verschlechtert sich zusätzlich die Güte der Wiedergabe der Fünffachkoordination. Die übrigen in Tab. 3.5 untersuchten Winkel sind alle mit einer *rms*-Abweichung von weniger als 4° mit geringerer Abweichung reproduziert. Hinsichtlich der Parametrisierung (Tab. 3.6) sind die teilweise hohen Winkelkraftkonstanten auffällig. Diese hohen Kraftkonstanten bewirken, dass das Modell bezüglich dieser Koordinaten sehr rigide wirkt und keine große Abweichung vom gefundenen Idealwert möglich ist.

Einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der „Härte“ einer Parametrisierung bietet der Vergleich der Standardabweichungen einzelner Koordinaten im Datensatz der experimentell bestimmten Strukturen mit denen der modellierten Strukturen. In der Berechnung der Standardabweichung fallen die extremen Werte des Datensatzes besonders stark ins Gewicht. Einzelne Koordinaten mit stark unterschiedlichen Werten im Datensatz besitzen eine große Standardabweichung, die auch zu einer großen Standard-

3. Die Kraftfelder

| Vergleich ausgewählter Koordinaten bei den <i>tripod</i> -Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexen | | | | | | |
|--|--------|----------|--------|----------|-----------------|--------------------------------------|
| Koordinate | RSA | σ | Modell | σ | $\Delta\bar{x}$ | $\sqrt{\frac{\sum \Delta x_n^2}{n}}$ |
| Co-P-Bindungslänge | 2,245 | 0,046 | 2,259 | 0,020 | -0,014 | 0,064 |
| Co-N-Bindungslänge | 2,003 | 0,011 | 1,977 | 0,006 | 0,026 | 0,027 |
| Co-O-Bindungslänge | 1,924 | 0,014 | 1,944 | 0,008 | -0,020 | 0,026 |
| N-C(<i>sp</i> ³)-Bindungslänge | 1,500 | 0,017 | 1,458 | 0,018 | 0,043 | 0,047 |
| O-C(<i>sp</i> ²)-Bindungslänge | 1,286 | 0,014 | 1,306 | 0,003 | -0,021 | 0,025 |
| C(<i>sp</i> ³)-C(<i>sp</i> ²)-Bindungslänge | 1,514 | 0,014 | 1,515 | 0,010 | -0,001 | 0,015 |
| P-C(<i>sp</i> ³)-Bindungslänge | 1,839 | 0,019 | 1,872 | 0,003 | -0,033 | 0,038 |
| P-C(<i>sp</i> ²)-Bindungslänge | 1,831 | 0,010 | 1,837 | 0,003 | -0,005 | 0,010 |
| P-Co-P-Bindungswinkel | 90,25 | 2,40 | 92,24 | 1,50 | -2,00 | 3,04 |
| N-Co-O-Bindungswinkel | 82,30 | 0,55 | 81,24 | 0,57 | 1,07 | 1,38 |
| N-Co-P-Bindungswinkel | 121,53 | 32,96 | 119,65 | 32,42 | 1,88 | 3,67 |
| O-Co-P-Bindungswinkel | 119,07 | 27,35 | 118,77 | 26,73 | 0,30 | 4,79 |
| Co-P-C(<i>sp</i> ³)-Bindungswinkel | 111,74 | 1,61 | 109,12 | 0,71 | 2,62 | 3,13 |
| Co-P-C(<i>sp</i> ²)-Bindungswinkel | 116,39 | 3,07 | 125,21 | 0,57 | -8,81 | 9,25 |
| Co-N-C(<i>sp</i> ³)-Bindungswinkel | 110,58 | 2,80 | 112,30 | 3,40 | -1,72 | 2,20 |
| Co-O-C(<i>sp</i> ²)-Bindungswinkel | 118,04 | 1,33 | 116,06 | 0,47 | 1,98 | 2,29 |
| N-C(<i>sp</i> ³)-C(<i>sp</i> ²)-Bindungswinkel | 108,39 | 1,55 | 107,70 | 1,51 | 0,69 | 1,37 |
| N-C(<i>sp</i> ³)-C(<i>sp</i> ³)-Bindungswinkel | 109,99 | 2,31 | 108,19 | 2,41 | 1,80 | 2,59 |
| O-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ³)-Bindungswinkel | 115,34 | 1,37 | 115,10 | 0,65 | 0,24 | 1,34 |
| Co-N-C(<i>sp</i> ³)-C(<i>sp</i> ²)-Torsion | -43,45 | 42,02 | -47,19 | 36,03 | 3,74 | 9,54 |
| Co-O-C(<i>sp</i> ³)-C(<i>sp</i> ²)-Torsion | -7,80 | 5,60 | -2,60 | 2,66 | -5,20 | 7,50 |
| C(<i>sp</i> ³)-N-Co-O-Torsion | -37,89 | 32,64 | -41,38 | 26,25 | 3,49 | 8,79 |
| C(<i>sp</i> ²)-O-Co-N-Torsion | -10,85 | 6,68 | -16,56 | 4,17 | 5,71 | 7,98 |
| Co-P-C(<i>sp</i> ³)-C(<i>sp</i> ³)-Torsion | -23,37 | 8,28 | -24,96 | 6,10 | 1,59 | 5,27 |
| Co-P-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)-Torsion | -90,40 | 51,63 | -89,58 | 57,42 | -0,83 | 18,08 |
| α_N -Winkel | 135,72 | 2,94 | 135,88 | 3,51 | -0,17 | 3,96 |
| α_O -Winkel | 139,61 | 3,75 | 140,85 | 4,15 | -1,24 | 3,85 |
| χ_N -Torsion | -80,69 | 29,35 | -79,35 | 27,43 | -1,34 | 4,29 |
| χ_O -Torsion | -80,89 | 17,45 | -86,00 | 20,69 | 5,12 | 2,88 |

Tabelle 3.5.: Die tabellierten Werte sind die Durchschnittswerte der Röntgenstrukturanalyse (RSA) und diejenigen der berechneten Strukturen (Modell), wobei die Bindungslängen in [Å] und die Winkel bzw. Torsionswinkel in [°] angegeben sind. Zusätzlich sind die Standardabweichungen [σ] der Datensätze, die mittlere Abweichung $\Delta\bar{x}$ und die *rms*-Abweichung der Koordinaten aufgeführt.

3. Die Kraftfelder

| Idealwerte und Kraftkonstanten des Parametersatzes <i>TpCoAC_2</i> | | | | |
|--|-----------------|----------|-----------|------|
| Parameter | $\Delta\bar{x}$ | σ | Idealwert | k |
| Co–O–Bindung | 1,93 | 0,01 | 1,88 | 1,86 |
| Co–N–Bindung | 2,00 | 0,01 | 1,98 | 1,47 |
| Co–P–Bindung(basal) | 2,24 | 0,05 | 2,27 | 2,40 |
| Co–P–Bindung(apical) | 2,24 | 0,05 | 2,27 | 2,23 |
| O–C(sp^2)–Bindung | 1,29 | 0,02 | 1,29 | 3,14 |
| N–C(sp^3)–Bindung | 1,50 | 0,02 | 1,43 | 1,13 |
| P–Co–P–Winkel | 90,24 | 2,38 | 91,43 | 1,06 |
| Co–P–C(sp^2)–Winkel | 116,40 | 3,04 | 127,54 | 2,07 |
| Co–P–C(sp^3)–Winkel | 111,77 | 1,16 | 109,82 | 1,36 |
| N–Co–O–Winkel | 82,28 | 0,55 | 82,14 | 0,97 |
| Co–O–C(sp^2)–Winkel | 118,04 | 1,37 | 115,97 | 1,30 |
| Co–N–C(sp^3)–Winkel | 110,41 | 2,72 | 114,65 | 0,44 |
| α_O –Winkel | 135,90 | 2,94 | 136,00 | 0,28 |
| α_N –Winkel | 139,60 | 3,75 | 151,80 | 0,17 |
| χ_O –Torsion | -80,68 | 29,35 | | 0,47 |
| χ_N –Torsion | -80,89 | 17,45 | | 2,43 |

Tabelle 3.6.: Optimierte Idealwerte für Bindungslängendeformationspotenziale in [\AA] und für Bindungswinkeldeformationspotenziale in [$^\circ$]. Die Kraftkonstanten k sind für Bindungslängendeformationen in [$\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$], für Bindungswinkeldeformationen in [$\text{mdyn} \cdot \text{\AA} \cdot \text{rad}^{-2}$] und für Torsionspotenziale in [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] angegeben. Zusätzlich sind zum Vergleich die Durchschnittswerte $\Delta\bar{x}$ und die im Referenzdatensatz enthaltene Standardabweichung σ aufgeführt.

abweichung der gleichen Koordinate in realistisch modellierten Strukturen führen sollte. In Abb. 3.13 sind die Standardabweichungen ausgesuchter Winkel aufgeführt. Bei den Winkeln des Typs L–Co–L bewegen sie sich ungefähr in der gleichen Größenordnung, während die Winkel des Typs Co–L–C(sp^x) mit Ausnahme des Co–N–C(sp^3)–Winkels im Modell eine eher zu niedrige Standardabweichung besitzen. Dagegen sind die Winkel α und χ im Modell auch im Vergleich der Standardabweichungen recht gut wiedergegeben (Abb. 3.15).

Es zeigt sich zwar im Modell, dass mit dem Kraftfeld durchaus die gebildeten Polyeder der Fünffachkoordination beschrieben werden können. Dennoch sind gerade bezüglich der Wiedergabe der nicht direkt koordinierten Atome der Liganden noch auffällige Schwächen im Kraftfeld zu verzeichnen. Die Konformation in der Modellierung wird teilweise durch die sehr rigide Parametrisierung einzelner Bindungswinkeldeformationspotenziale bestimmt. Der Versuch, durch zusätzliche Potenziale die Kristallstrukturen besser wiedergeben zu können, bringt zwar teilweise eine Verbesserung des Kraftfeldes, versetzt das Modell aber nicht in die Lage, eine in allen Punkten befriedi-

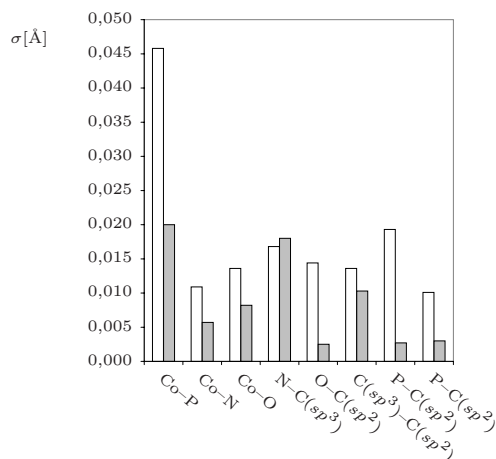


Abbildung 3.12.: Vergleich der Standardabweichungen σ ausgesuchter Bindungslängen als Histogramm zwischen Kristallstrukturen (weiß) und modellierten Strukturen (grau).

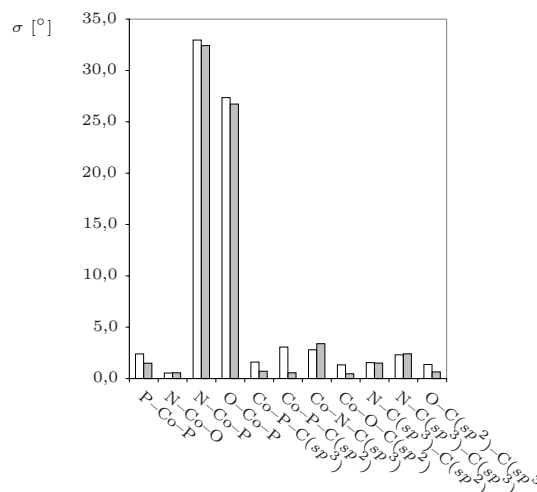


Abbildung 3.13.: Vergleich der Standardabweichungen σ ausgesuchter Bindungswinkel — Kristallstrukturen (weiß) und modellierten Strukturen (grau). Die Zahlenwerte für σ sind in Tab. 3.5 aufgeführt.

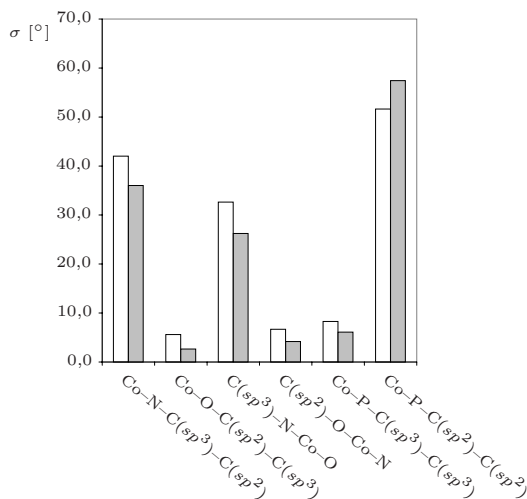


Abbildung 3.14.: Vergleich der Standardabweichungen σ ausgesuchter Torsionswinkel — Kristallstrukturen (weiß) und modellierten Strukturen (grau).

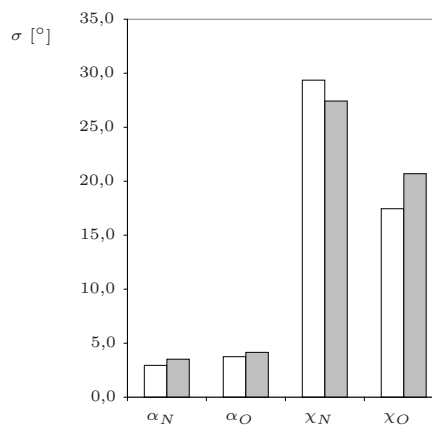


Abbildung 3.15.: Die Standardabweichung σ der Winkel α und der Torsionswinkel χ im Referenzdatensatz gegen die der berechneten Strukturen als Histogramm aufgetragen — Kristallstrukturen (weiß) und modellierten Strukturen (grau).

gende Reproduktion der Kristallstrukturen zu liefern. Die in der Analyse aufgezeigten Beispiele von möglichen sekundären Wechselwirkungen stellen zwar kein umfassendes Bild dar, verdeutlichen aber, dass es gerade bei den hier betrachteten Strukturen nötig ist, die nähere Umgebung der Kristallstruktur mit in die Modellierung einzubeziehen. Diese Erkenntnis steht nicht zwangsläufig im Widerspruch zu vorangegangenen statistischen Analysen, bei denen die inneren Kräfte des Moleküls für die Konformation dominierend sind. Denn es kann auch hier von einer starken Kopplung der Phenylringverdrillungen mit dem Rückgrat des *tripod*-Liganden ausgegangen werden.^{85–87}

3.3. tripod–Kobalt–Katecholate

3.3.1. Der Basisdatensatz

Als Basisdatensatz für die Kraftfeldoptimierung dienten bei dieser Substanzklasse insgesamt 14 Konformationen synthetisierter Verbindungen, deren Festkörperstrukturen ebenfalls vorlagen.¹²³ Die benötigten Daten wurden aus der *CSD* entnommen (Abb. 3.17). In zwei Fällen sind zwei und in einem vier kristallografisch unabhängige Moleküle in einer Elementarzelle enthalten. Im Gegensatz zu den Aminocarboxylat-Komplexen besitzen diese Verbindungen mit einer Ausnahme keine unkoordinierten Sauerstoffatome (Verbindung **8** in Tab. 3.7), die über Wasserstoffbrückenbindungen starke intermolekulare Wechselwirkungen eingehen können. Eine Übersicht über die Verbindungen des Basisdatensatzes ist in Tab. 3.7 gegeben und eine Struktur eines exemplarischen Vertreters in Abb. 3.16 gezeigt.

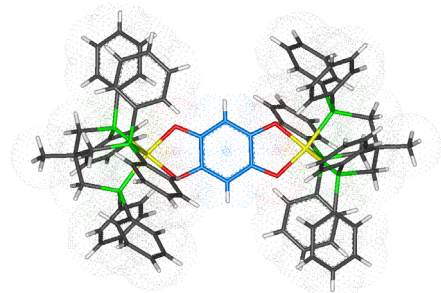


Abbildung 3.16.: Kristallstruktur eines zweikernigen *tripod*-Kobalt-Katecholat-Komplexes.

3.3.2. Parametersatz und Bewertungskriterien

Ebenfalls Hilfe eines *Genetischen Algorithmus* wurden insgesamt 38 Parameter für Potentiale optimiert (Abb. 3.18). Daraus ergibt sich das Optimierungsproblem mit dem von drei behandelten Verbindungsklassen größten Lösungsraum für die Parameterberechnung der drei untersuchten Klassen von *tripod*-Kobalt- L_n -Komplexen. Allerdings ist der Umfang der Datenbasis für die einzelnen Parameter nicht ganz so groß. Einige Parameter erhalten nicht aus jeder Struktur einen Beitrag für den Basisdatensatz, weil sowohl N- als auch O-Donoratome parametrisiert werden. Ein Teil der Katecholatderivate enthält beide Donoratome als Substituenten und andere wiederum sind mit reinen N- oder O-Donorsätzen ausgestattet. Diese Tatsache verursacht auch die verhältnismäßig hohe Parameterzahl des Optimierungsproblems. Im Unterschied zu

3. Die Kraftfelder

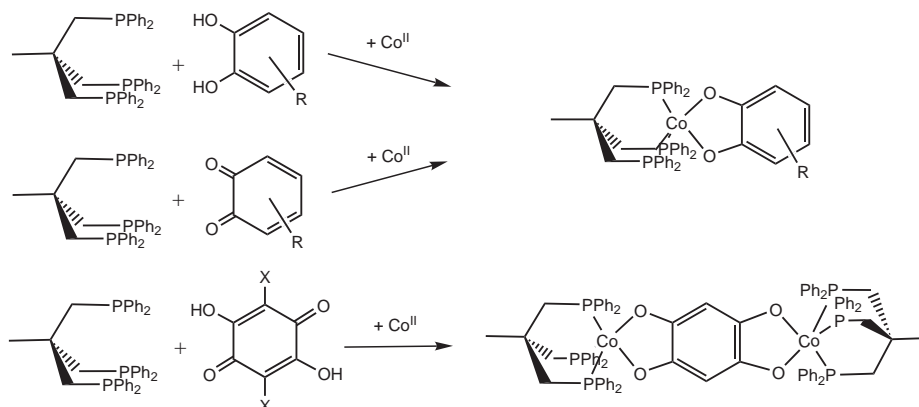


Abbildung 3.17.: Beispiele von Synthesewegen für ein- und zweikernige *tripod*-Kobalt-Katechol-Komplexe.¹²³

Datenbasis an *tripod*-Kobalt-Katechol-Komplexen

| Komplex | Nummer | CSD-Name |
|---|-----------|----------|
| $[\mu\text{-(1,4-Dioxo-2,5-diamidatobenzol)bis}(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^{2+}$ | 1 | CAQWEW |
| $[\mu\text{-(1,4-Dioxo-2,5-di}(N\text{-methyl)amidatobenzol)bis}(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^{2+}$ | 2 | CAQWIA |
| $[\mu\text{-(1,2,4,5-Tetraamidatobenzol)bis}(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^{2+}$ | 3 | CAQWOG |
| $[(3,5\text{-di-}t\text{-Butylkatecholato-O,O}')(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^+$ | 4a | FUJZEP |
| $[(3,5\text{-Di-}t\text{-Butylkatecholato-O,O}')(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^+$ | 4b | FUJZEP |
| $[(1,2\text{-Diamidatobenzol-N,N}')(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^+$ | 5 | LAKZAY |
| $[(1\text{-Oxo-2-amidatobenzol-N,O})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^+$ | 6 | LAKZEC |
| $[(1,2\text{-Dioxobenzol-N,N}')(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^+$ | 7a | LALBAB |
| $[(1,2\text{-Dioxobenzol-N,N}')(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^+$ | 7b | LALBAB |
| $[(1,2\text{-Dioxobenzol-N,N}')(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^+$ | 7c | LALBAB |
| $[(1,2\text{-Dioxobenzol-N,N}')(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^+$ | 7d | LALBAB |
| $[\mu\text{-(1,2,4,5-Tetraoxo-3,6-dichlorobenzol)bis}(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^{2+}$ | 8 | RAFKOY |
| $[(4,5\text{-Methylenedioxykatecholato})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^+$ | 9 | RAFKUE |
| $[\mu\text{-(1,2,4,5-Tetraoxobenzol)bis}(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{III}}]^{2+}$ | 10 | RAFLEP |

Tabelle 3.7.: Namen der kationischen *tripod*-Kobalt-Katechol-Komplexe **1–10**, die aus Strukturen der CSD entnommen wurden und als Datenbasis für die Parametrisierung dienten. Bei den Verbindungen mit jeweils zwei oder mehr Strukturen handelt es sich um kristallographisch unabhängige Konformationen, die derselben Elementarzelle angehören (*triphos* = $\{[\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3]$).

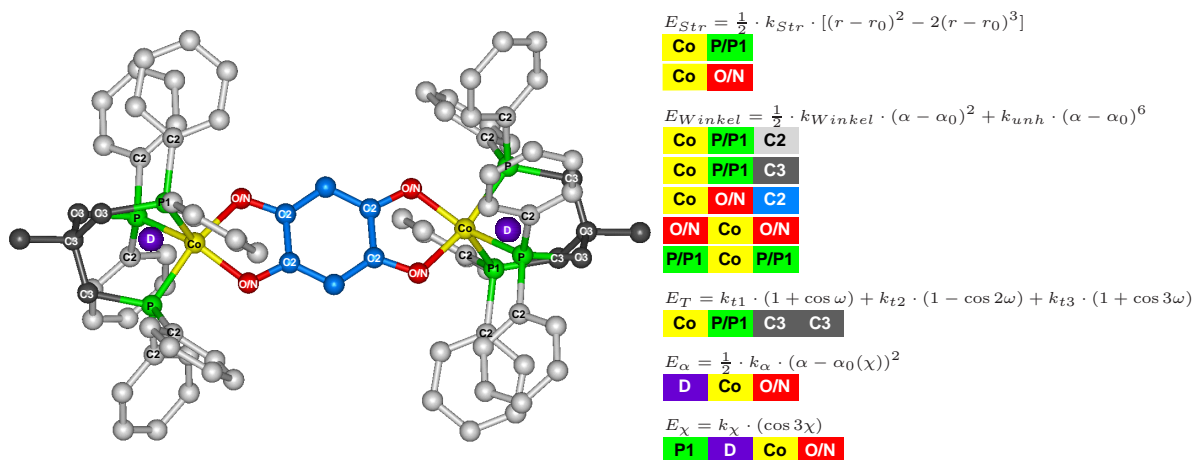


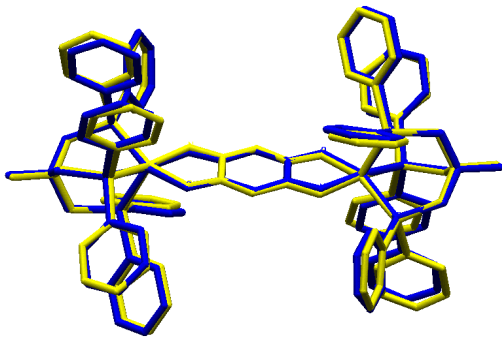
Abbildung 3.18.: Definition der optimierten metallinvolvierenden Parameter über Farbkodierung — Jeweils über den Blöcken stehen die verwendeten Potenzialterme, wobei k_{str} die Kraftkonstanten der Bindungslängendeformation, r_0 die idealen Bindungslängen, k_{Winkel} die Kraftkonstanten für Bindungswinkeldeformationen, k_{unh} die Anharmonizitätskraftkonstanten, θ_0 und α_0 die idealen Bindungswinkel, sowie k_χ die Kraftkonstante des zugehörigen Torsionswinkels sind.

den *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat-Verbindungen hat es sich als nützlich erwiesen, ein Torsionswinkelpotenzial für die Rückgratverdrillung Co—P—C(*sp*³)—C(*sp*³) des *tripod*-Liganden mit Metallbeteiligung zu optimieren. Alle weiteren Torsionspotenziale, die Kobaltatome einbeziehen, wurden aus dem Kraftfeld entfernt. Als Bewertungskriterium wurden auch hier interne Koordinaten verwendet, die in Tab. 3.8 aufgeführt sind.

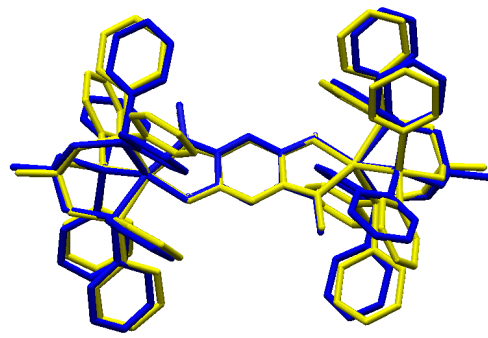
3.3.3. Der optimierte Parametersatz TpCoCat

Die mit dem Parametersatz *TpCoCat* energetisch minimierten Strukturen sind in Abb. 3.19 mit den Kristallstrukturen überlagert dargestellt. Im Vergleich zu den modellierten Strukturen der Aminocarboxylatkomplexe fällt die bessere Übereinstimmung der Phenytringtorsionen auf. Erwartungsgemäß sind die Kolliganden — die Betrachtung der Koordination zum Metall außer Acht gelassen — durch den unflexiblen aromatischen Ring wesentlich besser im Modell wiedergegeben.

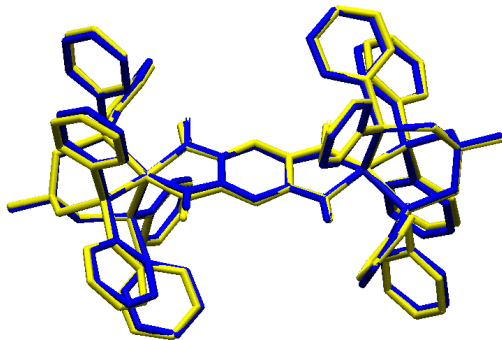
Es ist ebenfalls auffällig, dass eine hohe Divergenz bei der Reproduktion der Basisstrukturen durch das Kraftfeld besteht. Von den vier Strukturen der Verbindung **7a–d** sind zwei der berechneten Strukturen nahezu identisch (**7a** und **7c**) mit den Festkörperstrukturen, während die beiden anderen in der Modellierung (**7b** und **7d**) eine völlig andere Koordinationsgeometrie aufweisen. Die beiden mit geringer Güte reproduzier-



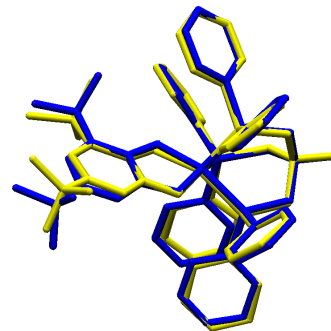
1



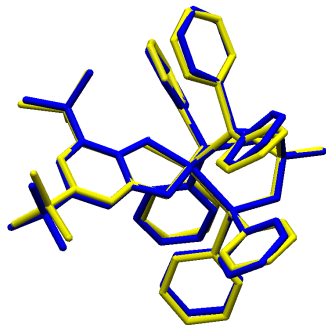
2



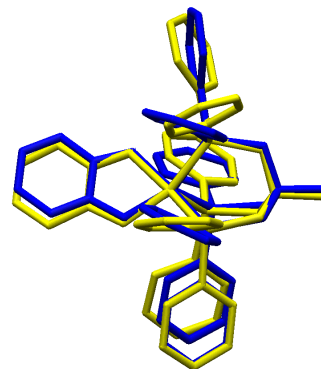
3



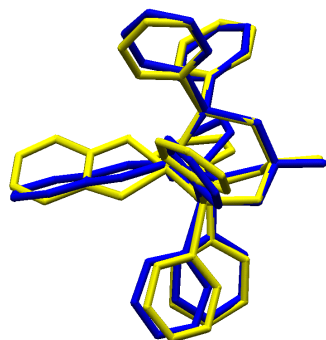
4a



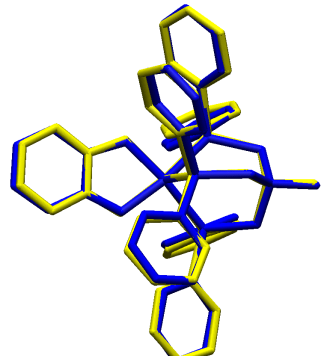
4b



5



6



7a

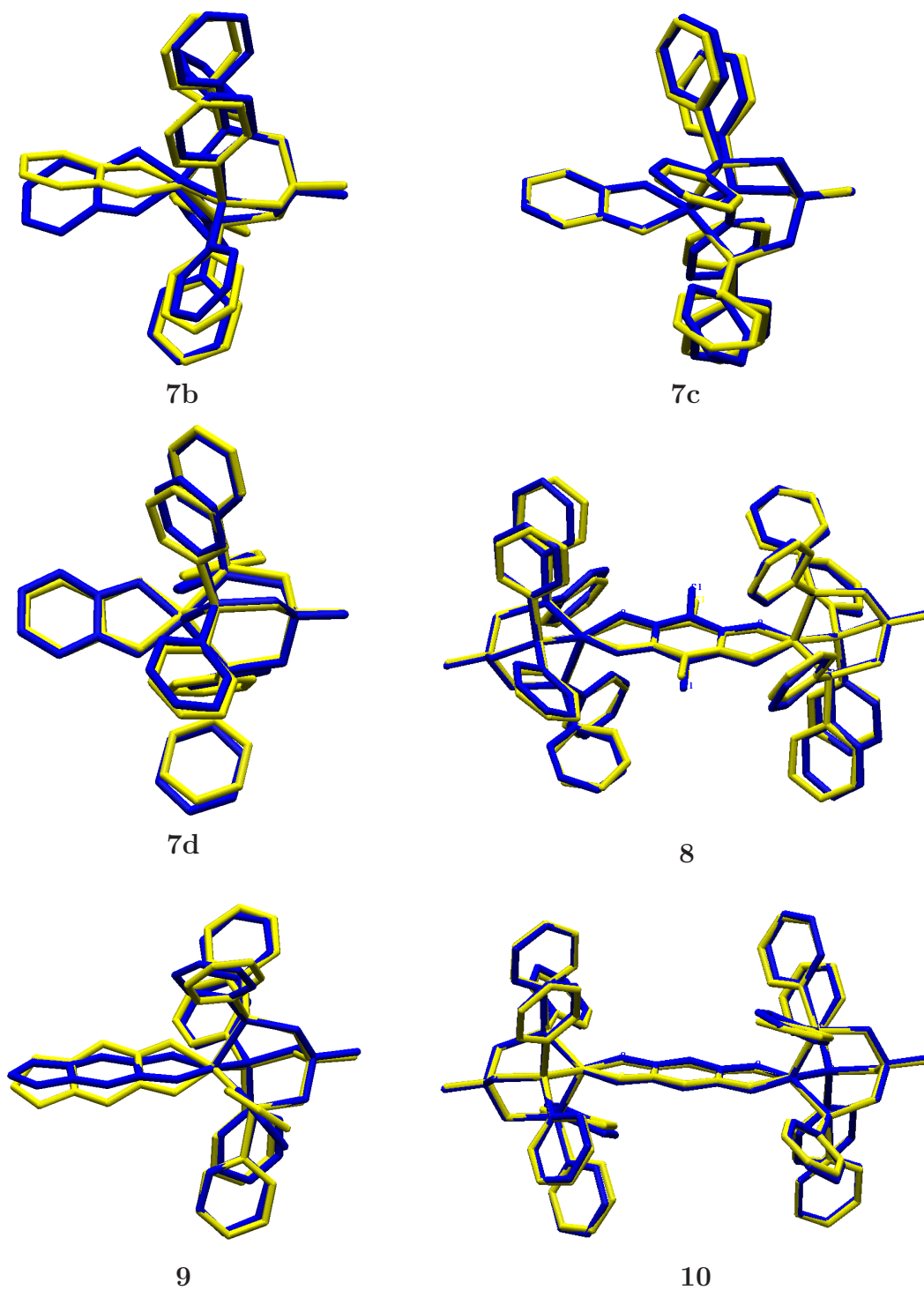


Abbildung 3.19.: Überlagerung der beobachteten (gelb) und für den zunächst entwickelten Parametersatz berechneten (blau) Konformationen der Verbindungen 1–10 .

3. Die Kraftfelder

| Gewichtung der Bewertung | |
|---|---------------------|
| Koordinate | relative Gewichtung |
| Co–O–Bindung | 1,00 |
| Co–N–Bindung | 1,00 |
| Co–P–Bindung | 0,33 |
| N–C(<i>sp</i> ³)–Bindung | 1,00 |
| O–C(<i>sp</i> ²)–Bindung | 1,00 |
| P–Co–P–Winkel | 0,33 |
| N–Co–O–Winkel | 1,00 |
| Co–P–C(<i>sp</i> ²)–Winkel | 0,17 |
| Co–P–C(<i>sp</i> ³)–Winkel | 0,33 |
| Co–N–C(<i>sp</i> ³)–Winkel | 1,00 |
| Co–O–C(<i>sp</i> ²)–Winkel | 1,00 |
| α –(N)–Winkel | 3,00 |
| α (O)–Winkel | 3,00 |
| χ –(N)–Torsionswinkel | 5,00 |
| χ –(N)–Torsionswinkel | 5,00 |

Tabelle 3.8.: Gewichtung der einzelnen Koordinaten im Bewertungsschritt des *GA* für die Optimierung der Parameter der *tripod*–Kobalt–Katecholol–Komplexe.

ten Strukturen (**7b** und **7d**) besitzen eher eine trigonal bipyramidale Geometrie und werden durch das Kraftfeld in eine nahezu quadratisch pyramidale Konformation gezwungen.

In Tab. 3.9 sind die *rms*–Werte ohne Wasserstoffatome, sowie der zugehörige τ –Wert als einfachste Möglichkeit zur Quantisierung des *trigonal bipyramidalen* bzw. *quadratisch pyramidalen* Charakters der Struktur (siehe auch Abschnitt 2.3.2) aufgeführt. Hieraus ist die Tendenz zu erkennen, dass sich *trigonal bipyramidale* Strukturen mit dem Kraftfeld schlechter modellieren lassen. Allerdings gilt dieses nicht generell, denn die Struktur von **9** ist bei einem *rms*–Wert von 0,179 Å die insgesamt am besten reproduzierte Struktur im Datensatz, besitzt jedoch einen τ –Wert von 0,32 und kann damit nicht als eine reine *QP* klassifiziert werden.

Insgesamt ergibt sich ein durchschnittlicher *rms_{gesamt}*–Wert ohne Berücksichtigung der Wasserstoffatome von 0,403 Å. Dieser Wert liegt weit unter dem entsprechenden bei der Modellierung der Aminocarboxylat–Komplexe. Hingegen zeigt sich bei der Betrachtung der koordinierenden Atome ein gegenteiliger Trend. Hier liegt der durchschnittliche *rms*–Wert bei 0,141 Å und ist wesentlich höher als der entsprechende Wert bei den Aminocarboxylat–Komplexen (0,085 Å). Dieses ist auf die ungenaue Wiedergabe der Koordinationsgeometrien einiger Strukturen zurückzuführen. Das führt analog

3. Die Kraftfelder

| <i>rms</i> -Werte mit dem Parametersatz <i>TpCoCat</i> | | | | | |
|--|--------|------------|------------|-------------------|--------------|
| Verbindung | τ | Gesamt [Å] | Koord. [Å] | <i>tripod</i> [Å] | Koligand [Å] |
| 1 | 0,14 | 0,268 | 0,066 | 0,056 | 0,054 |
| 1 | 0,14 | — | 0,064 | 0,057 | 0,050 |
| 2 | 0,23 | 0,645 | 0,138 | 0,088 | 0,066 |
| 2 | 0,23 | — | 0,132 | 0,089 | 0,063 |
| 3 | 0,04 | 0,760 | 0,067 | 0,040 | 0,049 |
| 3 | 0,04 | — | 0,073 | 0,041 | 0,056 |
| 4a | 0,05 | 0,222 | 0,098 | 0,056 | 0,075 |
| 4b | 0,04 | 0,348 | 0,078 | 0,043 | 0,067 |
| 5 | 0,04 | 0,288 | 0,150 | 0,070 | 0,050 |
| 6 | 0,26 | 0,568 | 0,486 | 0,054 | 0,056 |
| 7a | 0,14 | 0,262 | 0,063 | 0,056 | 0,052 |
| 7b | 0,39 | 0,632 | 0,356 | 0,051 | 0,107 |
| 7c | 0,19 | 0,290 | 0,066 | 0,061 | 0,047 |
| 7d | 0,51 | 0,444 | 0,173 | 0,106 | 0,058 |
| 8 | 0,05 | 0,311 | 0,100 | 0,037 | 0,058 |
| 8 | 0,05 | — | 0,103 | 0,038 | 0,061 |
| 9 | 0,35 | 0,428 | 0,297 | 0,051 | 0,053 |
| 10 | 0,32 | 0,179 | 0,075 | 0,038 | 0,049 |
| 10 | 0,32 | — | 0,086 | 0,038 | 0,043 |
| Durchschnitt | | 0,403 | 0,141 | 0,058 | 0,056 |

Tabelle 3.9.: Die zweite Spalte gibt den τ -Wert der Kristallstrukturen nach [Gl. (2.8)] berechnet an.⁷⁹ Für den Gesamt-*rms* in der dritten Spalte werden die Wasserstoffatome nicht berücksichtigt. Alle koordinierenden Atome einschließlich Metallatom sind in den *rms*-Werten der vierten Spalte einbezogen. Die fünfte Spalte bezieht sich auf das bicyclooctanartige Grundgerüst, dass durch den *tripod*-Liganden mit Metallatom gebildet wird und in der letzten Spalte sind die *rms*-Werte des Metalla-Fünfrings mit dem Koliganden aufgeführt.

im Fall von **6** zu einer Abweichung von 0,486 Å, wenn lediglich das Metallzentrum mit den Donoratomen betrachtet wird. Die Reproduktion des *tripod*-Liganden bzw. der Koliganden, wenn nur jeweils die Grundgerüste eines der beiden Chelatbildner zusammen mit dem Kobalt-Zentralatom berücksichtigt ist, gelingt außerordentlich gut. Der bicyclooctanartige Käfig des Neopentylrückgrats des *tripod*-Liganden zusammen mit dem Metallatom wird mit einem durchschnittlichem *rms*-Wert von 0,056 Å wiedergegeben. Der Metallazyklus mit dem Koliganden besitzt einen durchschnittlichen *rms*-Wert von 0,058 Å. Die Schwäche des entwickelten Kraftfeldes liegt ganz eindeutig in der Beschreibung einiger im Datensatz enthaltener Koordinationsgeometrien. Das gleiche Bild über die Modellierung der Liganden entsteht auch bei der Analyse ausgewählter interner Koordinaten (Tab. 3.10).

Die bei der Modellierung der Aminocarboxylat-Komplexe beobachtete Aufweitung des $\text{Co-P-C}(sp^2)$ -Winkels am *tripod*-Liganden ist hier nicht zu verzeichnen, was sich in einer *rms*-Abweichung für diesen Winkel von lediglich $0,06^\circ$ niederschlägt. Selbst die $\text{Co-P-C}(sp^2)\text{-C}(sp^2)$ -Torsionswinkel der Phenylringe sind mit einer *rms*-Abweichung von $12,0^\circ$ gegenüber $18,1^\circ$ bei den Aminocarboxylat-Komplexen relativ gut wiedergegeben. Ein umgekehrtes Bild ergibt der Vergleich der χ -Koordinaten. Während beim N-Donor der Aminocarboxylat-Komplexe die *rms*-Abweichung lediglich $4,3^\circ$ beträgt, steigt sie bei den Katecholaterivaten auf $12,9^\circ$ an. Weiteren Aufschluss über diese Beobachtung geben die Werte der optimierten Parametrisierung (Tab. 3.11).

Es geht daraus hervor, dass auch die Optimierung der Parametrisierung des Potentials für die χ -Torsion mit Sauerstoffdonoratom mit $4,04 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ einen fast zehn mal höheren Wert ergab als der entsprechende Wert für die Aminocarboxylat-Komplexe ($0,47 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Hingegen ist die Kraftkonstante für χ von Stickstoffdonoren mit $1,88 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ sogar kleiner als der entsprechende Wert von $2,43 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylaten. Der hohe Wert für die Kraftkonstante scheint sich bei manchen Konformationen zu rigide auszuwirken, was sich jeweils in einer nur sehr geringen Abweichung der Koordinate vom Idealwert ausdrückt.

Ebenfalls auffällig hoch sind die Winkelkraftkonstanten des Typs L-Co-L für die Kolliganden sowie die Kraftkonstante für den Winkel $\text{Co-P-C}(sp^3)$. Dieses wird allerdings plausibel, wenn die Standardabweichung dieser Koordinaten im Basisdatensatz als ein Maß für die Breite des Datensatzes betrachtet wird (Tab. 3.10). Wegen der durch das aromatische System verursachten geringen inneren Flexibilität der Kolliganden beträgt die Standardabweichung im Datensatz weniger als 1° . Der *Genetische Algorithmus* neigt in Fällen geringer Varianz des Basisdatensatzes so hohe Kraftkonstanten wie möglich zu optimieren. Der Effekt macht sich bemerkbar, wenn auch nur die geringste Verbesserung des Modells so zu erreichen ist.

Während die Modellierung der Aminocarboxylatkomplexe die Koordinationspolyeder der Kristallstrukturen zufriedenstellend wiederzugeben vermag und Modellierung der *tripod*-Liganden nicht immer gelingt, wird in allen Fällen bei den *tripod*-Kobalt-Katecholaterivaten eine recht gute Reproduktion der *tripod*-Liganden und der Kolligandgeometrien erreicht. Andererseits ist die Qualität der Wiedergabe bezüglich der Koordinationsgeometrie weitaus größeren Schwankungen ausgesetzt. Sie reicht von einer annähernd exakten Nachbildung der Festkörperstruktur hin zu auffällig starken Abweichungen der Position der Kolligandendonoren von den Kristallstrukturen. Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass das optimierte Modell zu rigide ist, um den gesamten zu Grunde gelegten Datensatz reproduzieren zu können. Dennoch ist ein Teil der Basisstrukturen sehr gut wiedergegeben. Im Unterschied zu den Aminocarboxylat-

3. Die Kraftfelder

Vergleich ausgewählter Koordinaten bei den *tripod*-Kobalt-Katecholat-Komplexen

| Koordinate | RSA | σ | Modell | σ | $\Delta\bar{x}$ | $\sqrt{\frac{\sum \Delta x_n^2}{n}}$ |
|--|--------|----------|--------|----------|-----------------|--------------------------------------|
| Co-P-Bindung | 2,206 | 0,017 | 2,176 | 0,015 | 0,0297 | 0,0353 |
| Co-N-Bindung | 1,891 | 0,028 | 1,932 | 0,054 | -0,041 | 0,0595 |
| Co-O-Bindung | 1,880 | 0,019 | 1,847 | 0,037 | 0,0333 | 0,0456 |
| N-C(<i>sp</i> ²)-Bindung | 1,344 | 0,011 | 1,333 | 0,006 | 0,011 | 0,0167 |
| O-C(<i>sp</i> ²)-Bindung | 1,328 | 0,021 | 1,384 | 0,007 | -0,0556 | 0,0601 |
| P-C(<i>sp</i> ³)-Bindung | 1,844 | 0,016 | 1,868 | 0,003 | -0,0236 | 0,0286 |
| P-C(<i>sp</i> ²)-Bindung | 1,829 | 0,013 | 1,834 | 0,002 | -0,0052 | 0,013 |
| P-Co-P-Winkel | 91,01 | 1,78 | 89,70 | 3,00 | 1,3075 | 2,602 |
| N-Co-O-Winkel | 82,54 | 0,15 | 79,86 | 1,08 | 2,682 | 2,8684 |
| O-Co-O-Winkel | 84,15 | 0,81 | 82,78 | 0,80 | 1,3727 | 1,9666 |
| N-Co-N-Winkel | 81,19 | 0,52 | 79,61 | 0,36 | 1,58 | 1,6769 |
| N-Co-P-Winkel | 120,42 | 29,25 | 121,12 | 29,06 | -0,7077 | 4,7149 |
| O-Co-P-Winkel | 118,99 | 29,63 | 119,88 | 28,54 | -0,8869 | 7,7522 |
| Co-P-C(<i>sp</i> ³)-Winkel | 113,07 | 1,26 | 115,31 | 0,52 | -2,2433 | 2,4449 |
| Co-P-C(<i>sp</i> ²)-Winkel | 115,05 | 3,94 | 114,48 | 4,77 | 0,5696 | 2,9338 |
| Co-N-C(<i>sp</i> ²)-Winkel | 115,94 | 0,87 | 116,13 | 1,85 | -0,1936 | 1,9405 |
| Co-O-C(<i>sp</i> ²)-Winkel | 113,45 | 1,25 | 116,04 | 1,07 | -2,5926 | 3,1815 |
| N-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)-Winkel | 120,01 | 7,57 | 119,19 | 6,77 | 0,8273 | 1,6546 |
| O-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)-Winkel | 119,23 | 5,40 | 119,62 | 7,25 | -0,3869 | 2,8569 |
| N-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)-O-Torsion | -1,01 | 0,80 | -0,12 | 0,11 | -0,896 | 1,1526 |
| O-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)-O-Torsion | -1,21 | 1,40 | -0,21 | 0,13 | -1,005 | 1,722 |
| N-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)-N-Torsion | -1,20 | 0,19 | -0,14 | 0,08 | -1,0667 | 1,0881 |
| Co-N-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)-Torsion | -90,02 | 84,97 | -90,13 | 82,66 | 0,1065 | 4,3993 |
| Co-O-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)-Torsion | -89,65 | 85,63 | -89,95 | 85,15 | 0,2958 | 4,0456 |
| Co-P-C(<i>sp</i> ³)-C(<i>sp</i> ³)-Torsion | -16,09 | 7,29 | -14,76 | 7,64 | -1,3286 | 5,4864 |
| Co-P-C(<i>sp</i> ²)-C(<i>sp</i> ²)-Torsion | -89,85 | 53,74 | -89,78 | 55,26 | -0,0744 | 12,0402 |
| α_N -Winkel | 139,17 | 2,50 | 137,84 | 3,16 | 1,3327 | 3,694 |
| α_O -Winkel | 136,99 | 2,66 | 138,54 | 1,85 | -1,5574 | 3,6894 |
| χ_N -Torsion | -78,86 | 11,52 | -86,07 | 20,54 | 7,2091 | 12,8605 |
| χ_O -Torsion | -81,73 | 16,01 | -79,49 | 23,04 | -2,2374 | 3,2771 |

Tabelle 3.10.: Die tabellierten Werte sind die Durchschnittswerte der Röntgenstrukturanalyse (RSA) und diejenigen der berechneten Strukturen (Modell), wobei die Bindungslängen in [Å] und die Winkel bzw. Torsionswinkel in [°] angegeben sind. Zusätzlich sind die Standardabweichungen [σ] der Datensätze, die mittlere Abweichung $\Delta\bar{x}$ und die *rms*-Abweichung der Koordinaten aufgeführt.

3. Die Kraftfelder

| Idealwerte und Kraftkonstanten der <i>tripod</i> -Kobalt-Katecholat-Komplexe | | | | |
|--|-----------------|----------|-----------|------|
| Parameter | $\Delta\bar{x}$ | σ | Idealwert | k |
| Co–O–Bindung | 1,88 | 0,019 | 1,84 | 0,40 |
| Co–N–Bindung | 1,89 | 0,028 | 1,93 | 0,65 |
| Co–P–Bindung | 2,20 | 0,017 | 2,20 | 0,59 |
| O–C(<i>sp</i> ²)–Bindung | 1,33 | 0,021 | 1,39 | 2,20 |
| N–C(<i>sp</i> ²)–Bindung | 1,34 | 0,011 | | 2,70 |
| P–Co–P–Winkel | 91,00 | 1,78 | 92,00 | 0,21 |
| Co–P–C(<i>sp</i> ²)–Winkel | 115,00 | 3,94 | 109,60 | 0,23 |
| Co–P–C(<i>sp</i> ³)–Winkel | 113,10 | 1,26 | 114,00 | 1,28 |
| O–Co–O–Winkel | 84,20 | 0,81 | 89,00 | 1,23 |
| N–Co–N–Winkel | 81,20 | 0,52 | 80,90 | 1,90 |
| N–Co–O–Winkel | 82,50 | 0,15 | 82,14 | 1,14 |
| Co–O–C(<i>sp</i> ²)–Winkel | 113,40 | 1,25 | 117,50 | 1,19 |
| Co–N–C(<i>sp</i> ²)–Winkel | 115,90 | 0,87 | 118,87 | 2,30 |
| C(<i>sp</i> ²)–N–H–Winkel | — | 115,00 | 0,17 | — |
| Co–N–H–Winkel | — | 129,33 | 0,30 | — |
| Co–N–C(<i>sp</i> ³)–Winkel | 113,10 | 1,26 | — | 0,04 |
| Co–P–C(<i>sp</i> ³)–C(<i>sp</i> ³)–Torsion | -6,09 | 7,29 | — | 0,47 |
| α_O –Winkel | 137,00 | 2,66 | 141,13 | 0,62 |
| α_N –Winkel | 139,10 | 2,50 | 135,32 | 0,77 |
| χ_O –Torsion | -86,10 | 11,52 | — | 4,04 |
| χ_N –Torsion | -79,50 | 16,01 | — | 1,88 |

Tabelle 3.11.: Optimierte Idealwerte für Bindungslängendeformationspotenziale in [Å] und für Bindungswinkeldeformationspotenziale in [°]. Die Kraftkonstanten k sind für Bindungslängendeformationen in [$mdyn \cdot \text{Å}^{-1}$], für Bindungswinkeldeformationen in [$mdyn \cdot \text{Å} \cdot rad^{-2}$] und für Torsionspotenziale in [$kcal \cdot mol^{-1}$] angegeben. Zusätzlich sind zum Vergleich die Durchschnittswerte $\Delta\bar{x}$ und die im Referenzdatensatz enthaltene Standardabweichung σ aufgeführt.

Komplexen fehlen hier zusätzliche Potenziale des Typs L—Co—P, die eine energetische Minimumkonformation auf diejenige der Kristallstruktur beschränken würden. Wenn die unzureichend reproduzierten Strukturen aus dem Referenzdatensatz entfernt werden würden, wäre zwar mit Sicherheit eine Verbesserung der Modellierung zu erwarten. Dieses Vorgehen würde aber gleichzeitig eine künstliche Reduktion der natürlichen Vielfalt der Strukturen dieser Substanzklasse bedeuten und wäre somit ohne andere Gründe wie z.B. dem Nachweis einer Änderung bei der Elektronenkonfiguration des Zentralatoms nicht zu rechtfertigen.

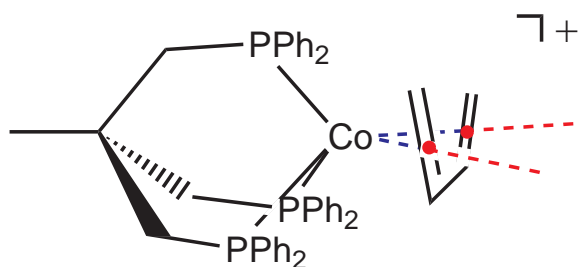


Abbildung 3.21.: Darstellung eines η^4 -koordinierten *tripod*-Kobalt-Dien-Komplexes als fünffach koordinierte Komplex mit Hilfe zweier Dummyatome in den geometrischen Mittelpunkten der eingezeichneten Doppelbindungen.

3.4. tripod-Kobalt-Dien-Komplexe

3.4.1. η^4 -koordinierte Liganden

Trotz aller Probleme hat sich grundsätzlich gezeigt, dass die Fünffachkoordination mit Hilfe des entwickelten Ansatzes durchaus modelliert werden kann. Die beiden bisher behandelten Substanzklassen waren *end-on*-koordinierte Komplexverbindungen. Dagegen wird im folgenden Teil auf die Frage eingegangen, inwiefern der gewählte molekulmechanische Ansatz, bei dem die Bindung der Donoratome an das Metall im Modell direkt von Atomkern zu Atomkern beider Bindungspartner beschrieben wird, sich zur Beschreibung von *side-on*-koordinierten Komplexen eignet. Im Fall von Dien-Liganden sind alle vier Donoratome gleichzeitig koordiniert und sind alle ungefähr in der gleichen Ebene. Eine molekulmechanische Behandlung mit einzelnen Bindungen zu jedem der vier Kohlenstoffatome würde ein kompliziertes System von untereinander linear abhängigen Dreiringen schaffen. Um dieses zu umgehen, wurden anstelle von Potentialen zu jedem der vier Kohlenstoffatome jeweils ein Potential zu einem Dummyatom eingeführt, das in den geometrischen Mittelpunkt jeder Doppelbindung des Dien-Liganden berechnet wurde. Obwohl eine η^4 -Koordination vorliegt, entsteht auf diese Weise das Bild eines fünffach koordinierten Komplexes (siehe Abb. 3.21). Im Kraftfeldprogramm werden die Dummyatome wie masselose Punkte nach dem von Bosnich eingeführten Prinzip der „dummy atom topology“ behandelt.^{54,88} Dabei werden alle auf sie wirkenden Kräfte paritätisch auf beide Kohlenstoffatome der Doppelbindung übertragen (siehe Kapitel 2.4).

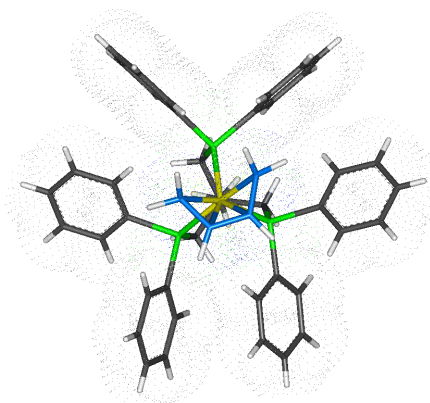


Abbildung 3.20.: Beispiel eines *tripod*-Kobalt-Dien-Komplexes mit Butadien als Koliganden

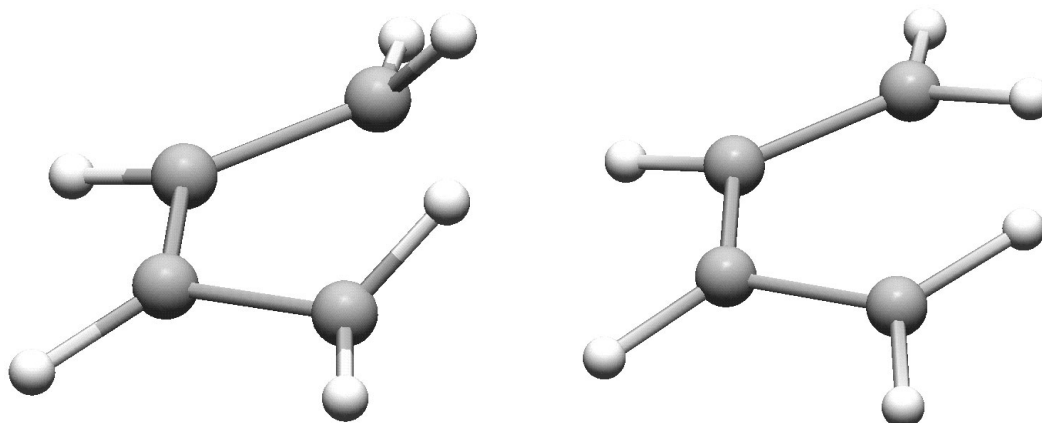


Abbildung 3.22.: Beim Vergleich eines koordinierten Butadienliganden mit einer mit dem unveränderten $MM2^*$ -Kraftfeld minimierten Struktur fällt der Unterschied bei den terminalen Kohlenstoffatomen auf. Aus diesem Grund muss das Kraftfeld angepasst werden, damit sämtliche Dienderivate korrekt wiedergegeben werden können.

In den Kristallstrukturen zeigen die koordinierten Dien-Liganden selbst eine etwas veränderte Geometrie im Vergleich zu ungebundenen Dienen (Abb. 3.22). Am deutlichsten ist das an den terminalen Kohlenstoffatomen zu erkennen, deren Substituenten nicht mehr in planarer Geometrie gebunden sind. Diese Veränderungen in können mit der Parametrisierung im ursprünglichen Kraftfeld nicht modelliert werden. Deshalb wurden eigene Parameter für koordinierte Diene entwickelt. Die Entwicklung dieser Parametrisierung wurde vom übrigen Molekül losgelöst behandelt. Es wurde eine vom *tripod*-Kobalt-Templat getrennte Parameteroptimierung für die Dien-Liganden durchgeführt. Dabei wurden diejenigen Parameter für konjugierte Doppelbindungssysteme optimiert, die bei den koordinierten Dien-Liganden nur eine unzureichende Wiedergabe der Geometrie bewirken, aber bereits im ursprünglichen $MM2^*$ -Kraftfeld enthalten sind.

Die neu optimierten Parameter zur Beschreibung des Koliganden wurden in das Rahmenkraftfeld implementiert. In einem zweiten Schritt erfolgte die Behandlung der metallinvolvierenden Parameter im *Genetischen Algorithmus*. Zwar ist mit dieser Verfahrensweise streng genommen der Anspruch der Globalität der Optimierung nicht mehr gewährleistet, aber durch die Beschränkung der Optimierung auf den Liganden wird die Behandlung des Problems wesentlich übersichtlicher gestaltet. Die benötigte Rechenzeit wird wegen der verkleinerten Anzahl an zu berechnenden Wechselwirkungen um ein Vielfaches verringert. In Abb. 3.23 ist in der Überlagerung ohne *tripod*-Kobalt-Templat des minimierten Diens (gelb) mit der minimierten Struktur, bei der das *tripod*-Kobalt-Templat während der Minimierung nicht entfernt wurde (blau), zu erkennen, dass keine signifikante Änderung der Konformation des Diens durch das Feh-

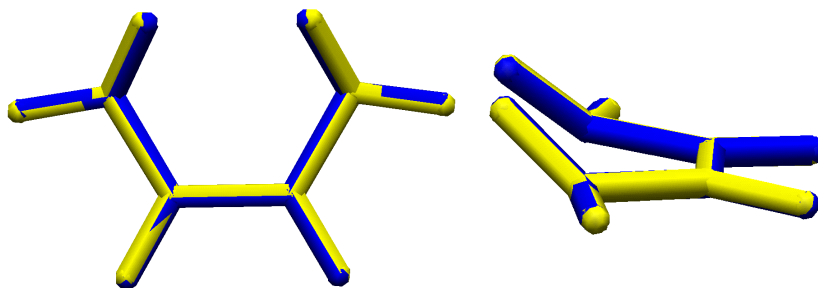


Abbildung 3.23.: Die Überlagerung der Struktur des Butadienliganden, die mit dem entwickelten Kraftfeld minimiert wurde, mit der Struktur des Liganden das mit der gleichen Parametrisierung aber zusammen mit den übrigen Atomen des Komplexes minimiert wurde (aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur der Kolligand selbst abgebildet) zeigt keinen signifikanten Unterschied. Der *rms*-Wert beträgt lediglich 0,034 Å.

len des restlichen Metalltemplats verursacht wurde.

Aus dieser Tatsache kann auch geschlossen werden, dass die Konformation des Kolliganden nicht durch die sterischen Ansprüche des restlichen Molekülfragments beeinflusst wird, sondern vielmehr die durch die Koordination entstandenen elektronischen Gegebenheiten ausschlaggebend sind. Als weitere Besonderheit der Modellierung dieser Substanzklasse wurde noch ein spezielles Kraftfeld für den Cyclooctatetraen-(COT)-Liganden entworfen. Die Verwendung des Parametersatzes für den unkoordinierten Liganden ergibt einen Achtring in Twistform. Da nur eine einzige Struktur des Basisdatensatzes an *tripod*-Kobalt-Dien-Komplexen diesen Liganden enthält, wäre eine Optimierung der benötigten Parameter des Typs $C(sp^2)-C(sp^2)-C(sp^2)-C(sp^2)$ und $C(sp^2)-C(sp^2)-C(sp^2)$ auf jeden Fall unterbestimmt. Allerdings wären die Folgen für den späteren Anwendungszweck des Kraftfeldes, der Modellierung der Rotation des Dien-Liganden um das *tripod*-Kobalt-Templat, nicht gravierend, weil hierbei eine Änderung der Konformation des Diens selbst außer Acht gelassen werden sollte. Dennoch wurde versucht, eine größere Datenbasis zu verwenden, um die unbekanntenen Winkel- und Torsionsparameter des COT-Liganden zu optimieren. Dafür wurden ein eigener Basisdatensatz aus drei Festkörperstrukturen mit COT-Liganden hinzugefügt und daran die fehlenden Parameter optimiert. Dieses ist wieder separat von den übrigen Butadienderivaten vollzogen worden (siehe Anhang D.9).

3.4.2. Der Basisdatensatz

Als Basisdatensatz für die Optimierung dieser Substanzklasse dienten insgesamt 10 Festkörperstrukturen von 8 unterschiedlichen Molekülen. In einer Röntgenstrukturanalyse waren zwei Strukturen in derselben Elementarzelle enthalten. Eine weitere Struktur war fehlgeordnet. Die Kristallstruktur mit 1,3-Pentadien als Kolliganden suggeriert die Koordination von 2,4-Hexadien. Deshalb wurde abwechselnd eine Methylgruppe ent-

3. Die Kraftfelder

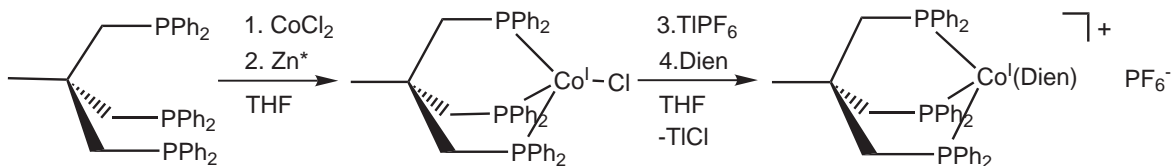


Abbildung 3.24.: Allgemeine Syntheseroute zur Darstellung von *tripod*-Kobalt-Dien-Komplexen.¹¹⁹

| Datenbasis an <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexen | | |
|---|-----------|---------------|
| Name | Nummer | CSD-Name |
| $[(\eta^4-1,3\text{-Pentadien})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{I}}]^+$ | 1a | <i>JSAK</i> |
| $[(\eta^4-1,3\text{-Pentadien})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{I}}]^+$ | 1b | <i>JSAK</i> |
| $[(\eta^4-1,3\text{-Butadien})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{I}}]^+$ | 2 | <i>JSBU</i> |
| $[(\eta^4-2,4\text{-Dimethyl-1,3-butadien})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{I}}]^+$ | 3 | <i>JSDO</i> |
| $[(\eta^4-2\text{-Methyl-1,3-butadien})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{I}}]^+$ | 4 | <i>JSIL</i> |
| $[(\eta^4-1,3\text{-Cyclohexadien})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{I}}]^+$ | 5 | <i>JSIP</i> |
| $[(\eta^4-2\text{-Propenal})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{I}}]^+$ | 6a | <i>JSLI</i> |
| $[(\eta^4-2\text{-Propenal})(\textit{triphos})\text{Co}^{\text{I}}]^+$ | 6b | <i>JSLI</i> |
| $[(\eta^4-1,3,5,7\text{-Cyclooctatetraen})(\textit{triphos})\text{Co}]^+$ | 7 | <i>JSUR</i> |
| $[(\eta^4-2\text{-Propenthial})(\textit{triphos})\text{Co}]^+$ | 8 | <i>NABCIC</i> |

Tabelle 3.12.: Formeln der Komplexe **1–8**. Bei den Verbindungen mit jeweils zwei Strukturen handelt es sich um kristallographisch unabhängige Konformationen, die derselben Elementarzelle angehören.

fernt und diese Struktur zweimal als unterschiedlich koordinierte 1,3-Pentadiene in den Datensatz aufgenommen. In Abb. 3.24 ist ein allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung von Dien-koordinierten *tripod*-Kobalt-Komplexen aufgezeigt.¹¹⁹

Die verwendete Datenbasis besteht aus unterschiedlichen Butadienderivaten als η^4 -koordinierte Koliganden sowie aus zwei analogen Vertretern von Heterodien-Komplexen mit Acrolein und Thioacrolein als Koliganden. Für die koordinativen Bindungen der Heterodoppelbindungen wurden zwar im Kraftfeld eigene Parameter optimiert, jedoch ist zu erwarten, dass diese im Datensatz unterbestimmt sind und die Parameter deshalb keine hohe Güte besitzen. Alle verwendeten Strukturen wurden im Arbeitskreis synthetisiert und entstammen der arbeitskreisinternen Strukturdatenbank (Tab. 3.12).

Die bei Komplexierung der Dien-Liganden entstandenen Koordinationspolyeder unterscheiden sich stark in ihrer Geometrie von den bisher behandelten Substanzklassen. Wegen der Rigidität der *tripod*-Liganden, die wegen der kurzen Methylen-

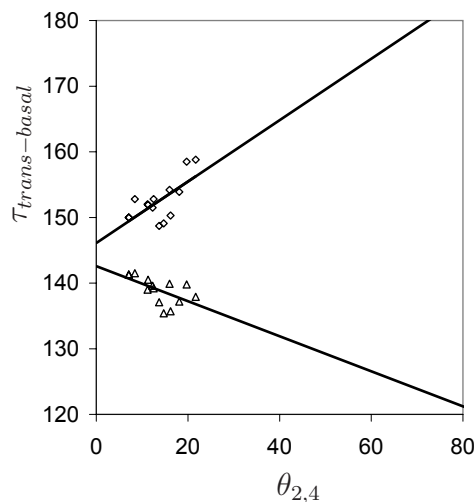


Abbildung 3.25.: Die Bestimmung des *trans-basalen* Winkels τ für den Datensatz *tripod*-Kobalt-Dien-Verbindungen ergibt keinen eindeutigen Wert. Der Schnittpunkt des größten mit dem zweitgrößten L—M—L-Winkels beim Diederwinkel $\theta_{2,4} = 0^\circ$ (siehe Abb. 2.8) ergäbe den *trans-basalen* der idealen *QP* für diese Substanzklasse. Für die Winkel 1—M—5 in Abb. 2.8 stehen \diamond und für den Winkel 3—M—4 \triangle .

brücken einen P—M—P-Winkel von 90° erzwingt, kann keine der behandelten Substanzklassen eine echte trigonale Bipyramide mit einem P—M—P-Winkel von 120° ausbilden. Hinzu kommt wegen der η^4 -Koordination des Diens, dass mit einem kleineren durchschnittlichen „Bisswinkel“ der beiden geometrischen Mittelpunkte der Doppelbindung am Metallatom von lediglich etwa 63° der entstehende Polyeder noch stärker von einer idealen *TBP* abweicht. Diese Abweichung macht sich in der extrapolierten Gerade in der Auftragung des *dihedralen* gegen den größten *trans-basalen* Winkel von Abb. 3.25 bemerkbar. Im Gegensatz zu der Auftragung der entsprechenden Winkel für die Aminocarboxylat-Komplexe in Abb. 2.9 ergibt die Extrapolation für die Dien-Komplexe keinen Schnittpunkt der Geraden bei einem *dihedralen* Winkel von 0° . Die Tatsache, dass alle Referenzpunkte im Diagramm sehr nah beieinander liegen, zeigt die Ähnlichkeit der Koordinationspolyeder untereinander. Im Datensatz der Aminocarboxylat-Komplexen ist dieses offensichtlich nicht der Fall.

3.4.3. Der Parametersatz für die Dien-Liganden

Insgesamt wurden für das organische Kraftfeld zur alleinigen Beschreibung der Dien-Liganden 41 Parameter optimiert. Es handelt sich dabei um die Parameter für die Potenziale zur Beschreibung der koordinierenden Kohlenstoffatome und ihrer Substituenten. Dies sind die Parametrisierung der Bindungen des konjugierten Systems, ihrer Bindungswinkel und auch der Torsionswinkel mit Beteiligung der Kohlenstoffatome der konjugierten Doppelbindungen. In Tab. 3.13 sind die optimierten Liganden und der zu-

| <i>rms</i> -Werte für Dien-Liganden ohne <i>tripod</i> -Kobalt-Templat | | |
|--|---------------------------|----------------|
| Verbindung | Ligand | <i>rms</i> [Å] |
| 1a | 1,3-Pentadien | 0,276 |
| 1b | 1,3-Pentadien | 0,23 |
| 2 | 1,3-Butadien | 0,161 |
| 3 | 2,3-Dimethyl-1,3-butadien | 0,237 |
| 4 | 2-Methyl-1,3-butadien | 0,290 |
| 5 | 1,3-Cyclohexadien | 0,159 |
| 6a | 2-Propenal | 0,208 |
| 6b | 2-Propenal | 0,237 |
| 7 | 1,3,5,7-Cyclooctatetraen | 0,188 |
| 8 | 2-Propenthial | 0,204 |
| Durchschnitt | | 0,220 |

Tabelle 3.13.: *rms*-Werte in Å der Parameteroptimierung für koordinierte Dien-Liganden. Es werden im *rms*-Wert sämtliche Atome berücksichtigt. Die erste Spalte entspricht der Zuordnung zu den Kristallstrukturen.

gehörige *rms*-Wert für sämtliche Atome aufgeführt. Da im Vergleich zu einer Parameteroptimierung für das Gesamtsystem die Optimierung wesentlich weniger rechenaufwendig ist, konnte der *Genetische Algorithmus* mit einer vergrößerten Population von 384 Parametersätzen verwendet werden. Das erweist sich in Anbetracht der großen Anzahl zu optimierender Parametern als sinnvoll. Bei den optimierten Parametern (Tab. 3.14) fallen die hohen Kraftkonstanten der Torsionspotenziale auf. Dies hängt damit zusammen, dass wegen der sehr ähnlichen Torsionswinkel im Datensatz eine automatische Kalibrierung auf physikalisch sinnvolle Werte offensichtlich nicht möglich war. Die entwickelten Parameter erfüllen aber den Zweck, den Dien-Koliganden als eine Art starres Gerüst an das *tripod*-Kobalt-Templat koordinieren zu lassen. Die zusätzlichen Parameter für das optimierte Kraftfeld des COT-Liganden sind in (Anhang D.9) aufgeführt.

3.4.4. Das optimierte Kraftfeld TpCoDien für das Gesamtmolekül

Bewertungskriterien

Nach der Erstellung eines geeigneten Kraftfeldes für die Dien-Koliganden wurde ein Kraftfeld für das jeweilige Gesamtmolekül entwickelt, in das die neu optimierten Potenziale für die Dien-Koliganden vorher eingefügt wurden. Wieder wurde die Bewertung der Parametrisierung mit gewichteten internen Koordinaten der Strukturen vorgenommen (Anhang). Die Skalierung der Gewichtungsfaktoren erfolgte empirisch, wobei die Abweichung der Phenyrlingtorsionen Co—P—C(*sp*²)—C(*sp*²) bewusst herunterskaliert wurde. Umgekehrt wurden wiederum die für die Fünffachkoordination maßgeblichen

3. Die Kraftfelder

| Parametrisierung der Dien-Liganden | | | |
|--|-----------|----------------|--|
| Koordinate | Idealwert | Kraftkonstante | |
| C(sp ²)-C(sp ²)-Bindung | 1,40 | 5,00 | |
| C(sp ²)-C(sp ²)-Bindung | 1,42 | 2,50 | |
| C(sp ²)-O-Bindung | 1,74* | 9,00 | |
| C(sp ²)-S-Bindung | 1,31* | 3,80 | |
| C(sp ²)-C(sp ²)-C(sp ³)-Winkel | 123,8 | 0,37 | |
| C(sp ²)-C(sp ²)-C(sp ²)-Winkel | 116,4 | 0,77 | |
| H-C(sp ²)-H-Winkel | 126,9 | 0,80 | |
| H-C(sp ²)-C(sp ³)-Winkel | 110,5 | 0,30 | |

| Torsionswinkel | Kraftkonstante | | |
|---|----------------|------------|------------|
| | 1. Periode | 2. Periode | 3. Periode |
| C(sp ³)-C(sp ²)-C(sp ²)-C(sp ²) | 2,62 | 14,20 | 13,01 |
| C(sp ³)-C(sp ²)-C(sp ²)-H | 8,10 | 0,71 | -12,53 |
| H-C(sp ²)-C(sp ²)-C(sp ²) | -10,24 | 5,16 | 7,54 |
| O-C(sp ²)-C(sp ²)-C(sp ²) | 2,61 | 14,52 | -8,81 |
| O-C(sp ²)-C(sp ²)-H | -7,38 | 7,22 | 8,81 |
| S-C(sp ²)-C(sp ²)-C(sp ²) | 1,19 | -7,61 | |
| S-C(sp ²)-C(sp ²)-H | | -2,62 | |
| H-C(sp ²)-C(sp ²)-H | 5,48 | 13,10 | -11,19 |
| C(sp ²)-C(sp ²)-C(sp ³)-C(sp ³) | 6,43 | 10,40 | 7,38 |
| C(sp ³)-C(sp ²)-C(sp ²)-C(sp ²) | 6,90 | -7,38 | 2,14 |

Tabelle 3.14.: Optimierte Idealwerte für Bindungslängendeformationspotenziale in [Å] und für Bindungswinkeldeformationspotenziale in [°]. Mit einem * gekennzeichnete Werte wurden nicht optimiert, sondern der Durchschnittswert im Datensatz verwendet. Die Kraftkonstanten k sind für Bindungslängendeformationen in [$mdyn \cdot \text{Å}^{-1}$], für Bindungswinkeldeformationen in [$mdyn \cdot \text{Å} \cdot rad^{-2}$] und für Torsionspotenziale in [$kcal \cdot mol^{-1}$] angegeben.

Koordinaten α und χ im Verhältnis sehr stark gewichtet in der Bewertung berücksichtigt (Tab. 3.15).

Der Parametersatz TpCoDien

Im zweiten Schritt, der Parameteroptimierung für das Gesamtmolekül, wurden lediglich metallinvolvierende Parameter optimiert (Abb. 3.26). Alle Torsionswinkelpotenziale, die das Kobaltatom einbeziehen, wurden aus dem Kraftfeld entfernt. Es verblieb ein Satz von insgesamt 26 Parametern (Tab. 3.16), wobei für die 10 spezifischen Parameter der O- und S-Heterodiene lediglich zwei bzw. eine Festkörperstruktur als Referenz

| Gewichtung der Bewertung | |
|---|---------------------|
| Koordinate | relative Gewichtung |
| Co–O–Bindung | 1,00 |
| Co–N–Bindung | 1,00 |
| Co–P–Bindung | 0,33 |
| N–C(sp^3)–Bindung | 1,00 |
| O–C(sp^2)–Bindung | 1,00 |
| P–Co–P–Winkel | 0,33 |
| N–Co–O–Winkel | 1,00 |
| Co–P–C(sp^2)–Winkel | 0,17 |
| Co–P–C(sp^3)–Winkel | 0,33 |
| Co–N–C(sp^3)–Winkel | 1,00 |
| Co–O–C(sp^2)–Winkel | 1,00 |
| Co–P–C(sp^3)–C(sp^3)–Torsionswinkel | 0,33 |
| P–Co–P–C(sp^3)–Torsionswinkel | 0,17 |
| P–Co–P–C(sp^2)–Torsionswinkel | 0,08 |
| Co–P–C(sp^2)–C(sp^2)–Torsionswinkel | 0,08 |
| α –Winkel | 0,50 |
| χ –Torsionswinkel | 0,50 |

Tabelle 3.15.: Gewichtung der einzelnen Koordinaten im Bewertungsschritt des *GA* für die Optimierung der Parameter der *tripod*–Kobalt–Dien–Komplexe.

vorlagen und diese somit unterbestimmt waren.

Die ermittelten Idealwerte aller optimierten Bindungslängen und Bindungswinkel berühren nicht die Optimierungsgrenzen (Anhang D.7). Dies ist insofern befriedigend, als eine freie Einstellung der Kräfte innerhalb der gesetzten Grenzen bei den Idealwerten möglich war. Als untere bzw. obere Optimierungsgrenze wurde jeweils die Standardabweichung der einzelnen Koordinaten innerhalb des Referenzdatensatzes subtrahiert bzw. addiert vom Mittelwert gewählt. Die freie Einstellung bedeutet auch, dass im Wesentlichen alle wirkenden Kräfte durch Potenziale erfasst sind und diese zu einem Kräftegleichgewicht eingestellt werden konnten. Allerdings kann dieses auch als eine Folge der teilweise geringen Varianz im Datensatz gedeutet werden, wie es beispielsweise beim Winkel Co–P–C(sp^3) mit einer Standardabweichung von $\sigma = 1^\circ$, oder beim einschließenden Winkel von Kobaltatom mit den geometrischen Mittelpunkten der Dien-Doppelbindungen (D2–Co–D3) mit einer Standardabweichung von $\sigma = 1,3^\circ$ der Fall ist.

Eine geringe Varianz im Basisdatensatz hat möglicherweise eine andere Wirkung auf die Einstellung der Kraftkonstanten in der Optimierung. Während die Kraftkonstante

3. Die Kraftfelder

| Vergleich ausgesuchter Koordinaten für <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexe | | | | |
|--|-----------------|----------|-----------|------|
| Parameter | $\Delta\bar{x}$ | σ | Idealwert | k |
| Co-P-Bindung | 2,23 | 0,230 | 2,23 | 1,42 |
| Co-Du-Bindung | 1,96 | 0,028 | 1,95 | 3,39 |
| Co-Du-Bindung (O) | 1,92 | 0,028 | 1,92* | 3,89 |
| Co-Du-Bindung (S) | 2,01 | | 2,01* | 3,74 |
| Co-P-C(sp^2)-Winkel | 119,20 | 2,170 | 120,70 | 1,02 |
| Co-P-C(sp^3)-Winkel | 109,75 | 1,010 | 108,96 | 1,12 |
| Co-Du-C(sp^2)-Winkel | 87,49 | 3,070 | 87,54 | 0,35 |
| Co-Du-C(sp^2)-Winkel (O) | 90,00 | 0,040 | 90,00* | 0,73 |
| Co-Du-C(sp^2)-Winkel (S) | 80,70 | | 80,70* | 1,02 |
| P-Co-P-Winkel | 91,15 | 2,470 | 90,10 | 0,58 |
| Du-Co-Du-Winkel | 63,56 | 1,290 | 63,01 | 1,23 |
| Du-Co-Du-Winkel (O) | 63,05 | 0,250 | 63,05* | 1,07 |
| Du-Co-Du-Winkel (S) | 65,50 | | 65,50* | 1,36 |
| α -Winkel | 148,12 | 4,840 | | 0,39 |
| α -Winkel (S) | 151,90 | | | 0,25 |
| α -Winkel (O) | 154,45 | 2,760 | | 2,42 |
| χ -Torsion | 99,92 | 10,730 | | 0,11 |
| χ -Torsion (O) | 104,20 | 2,330 | | 2,50 |
| χ -Torsion (S) | 109,30 | | | 0,25 |

Tabelle 3.16.: Optimierte Idealwerte für Bindungslängendeformationspotenziale in [\AA] und für Bindungswinkeldeformationspotenziale in [$^\circ$]. Bei mit einem Stern gekennzeichnete Werte wurde der Durchschnittswert im Datensatz verwendet. Die Kraftkonstanten k sind für Bindungslängendeformationen in [$\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$], für Bindungswinkeldeformationen in [$\text{mdyn} \cdot \text{\AA} \cdot \text{rad}^{-2}$] und für Torsionspotenziale in [$\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$] angegeben.

für die Co—P—Bindung mit $1,42 \text{ mdyn} \cdot \text{\AA} \cdot \text{rad}^{-2}$ durchaus einen plausiblen Wert einnimmt, fällt die der Co—D2/D3—Bindung mit $3,39 \text{ mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$ von der Größenordnung eher in den Bereich einer starken organischen Bindung als in den einer koordinativen Bindung mit einem Übergangsmetall. Dennoch erscheint diese Kraftkonstante als zu hoch und wurde deshalb auf $1,5 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ herunterskaliert, was keinen wesentlichen Unterschied in der Geometrie zur Folge hatte.

Auffällig bei den Kraftkonstanten für Bindungswinkelterme sind die hohen Werte für die D2—Co—D3—Winkel und für Co—P—C(sp^2)-Winkel. Vergleichbare Werte für Kraftkonstanten des Typs P—M—P wurden mit *Genetischen Algorithmen* in den Arbeiten von J. Hunger^{96,111,118} optimiert, wobei Molybdän in diesen Arbeiten das Zentralatom für die *tripod*-Liganden darstellte. Der hohe Wert kann ebenfalls als Folge der durch die Rigidität der Liganden verursachten geringen Streuung der Werte im Referenz-

3. Die Kraftfelder

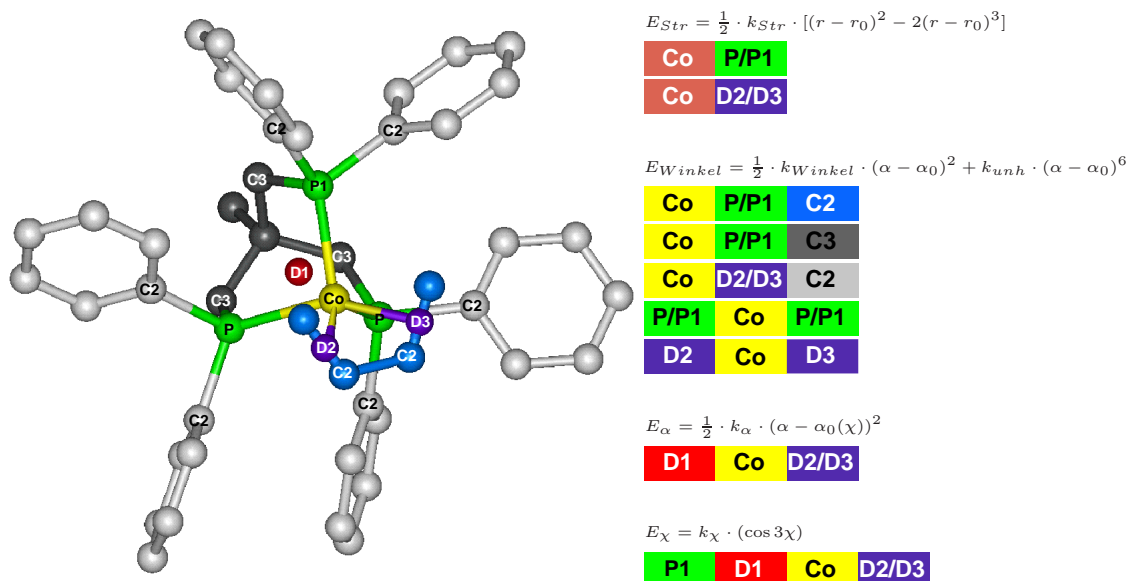
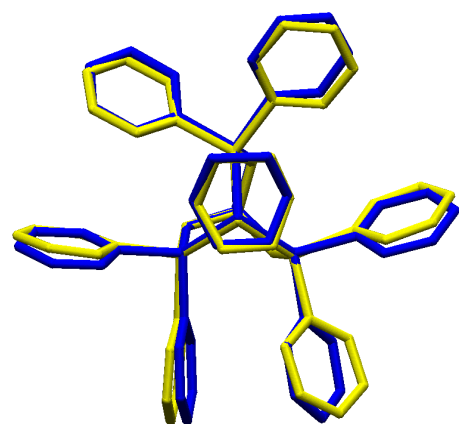
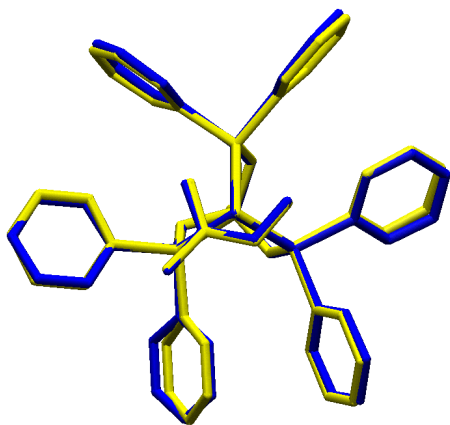
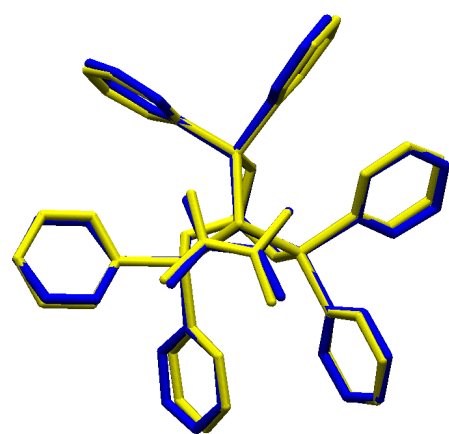
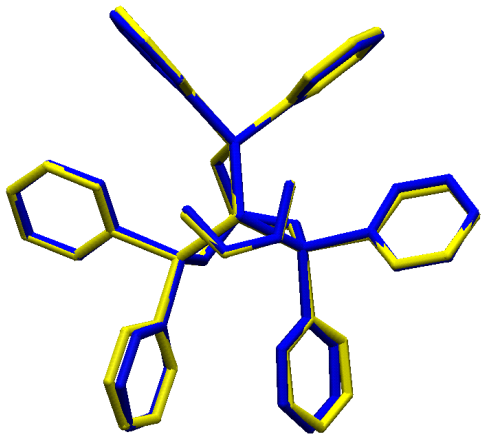
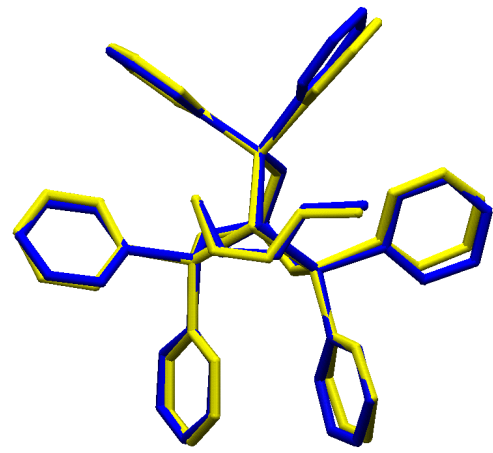
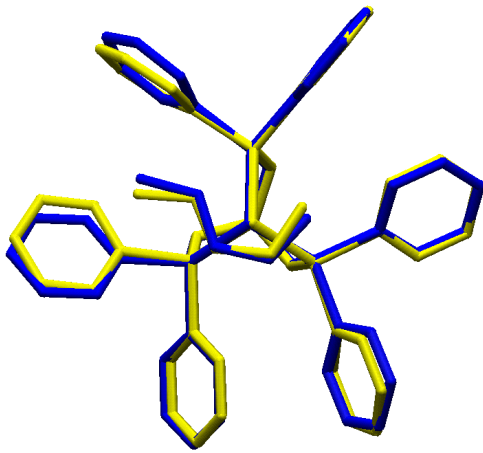


Abbildung 3.26.: Die Abbildung zeigt die Definition der optimierten Parameter über Farbkodierungen. Jeweils über den Blöcken stehen die verwendeten Potenzialterme, wobei k_{Str} die Kraftkonstanten der Bindungslängendeformation, r_0 die idealen Bindungslängen, k_{Winkel} die Kraftkonstanten für Bindungswinkeldeformationen, k_{unh} die Anharmonizitätskraftkonstanten, θ_0 und α_0 die idealen Bindungswinkel, sowie k_{χ} die Kraftkonstante des zugehörigen Torsionswinkels ist.

datensates verstanden werden. Das dokumentiert gleichzeitig auch die Spezifität des Kraftfeldes für *tripodale* Phosphanliganden. Dieser „Bisswinkel“ des *tripod*-Liganden dürfte sich aber kaum bei konformativen Umwandlungen verändern. So lange mit dem Kraftfeld Untersuchungen vorgenommen werden, bei denen eine Änderung genau dieser Koordinaten unwahrscheinlich ist, kann die unnatürliche Härte der Kraftkonstanten vernachlässigt werden.

In Abb. 3.27 sind die Festkörperstrukturen (gelb) mit den modellierten Strukturen (blau) überlagert dargestellt. Im Durchschnitt beträgt der rms-Wert über alle Atome 0,333 Å und für die koordinierenden Atome mit Metallatom 0,072 Å. Im Vergleich zu den bisher behandelten Substanzklassen ist das ein beachtenswertes Ergebnis. Sowohl Koordinationszentrum als auch die nicht koordinierenden Atome der Liganden sind durch das Modell gut wiedergegeben. Offensichtlich spielen hier störende Effekte, wie z. B. Gitterkräfte eine untergeordnete Rolle, so dass die konformationsbestimmenden Kräfte dieser Substanzklasse in stärkeren Maße innermolekularer Natur sind als bei den anderen beiden untersuchten Verbindungsklassen.

Die Güte der Modellierung der einzelnen Moleküle ist bei weitem nicht so unterschiedlich wie die der Komplexe von Katecholaterivaten. Die beste Wiedergabe der



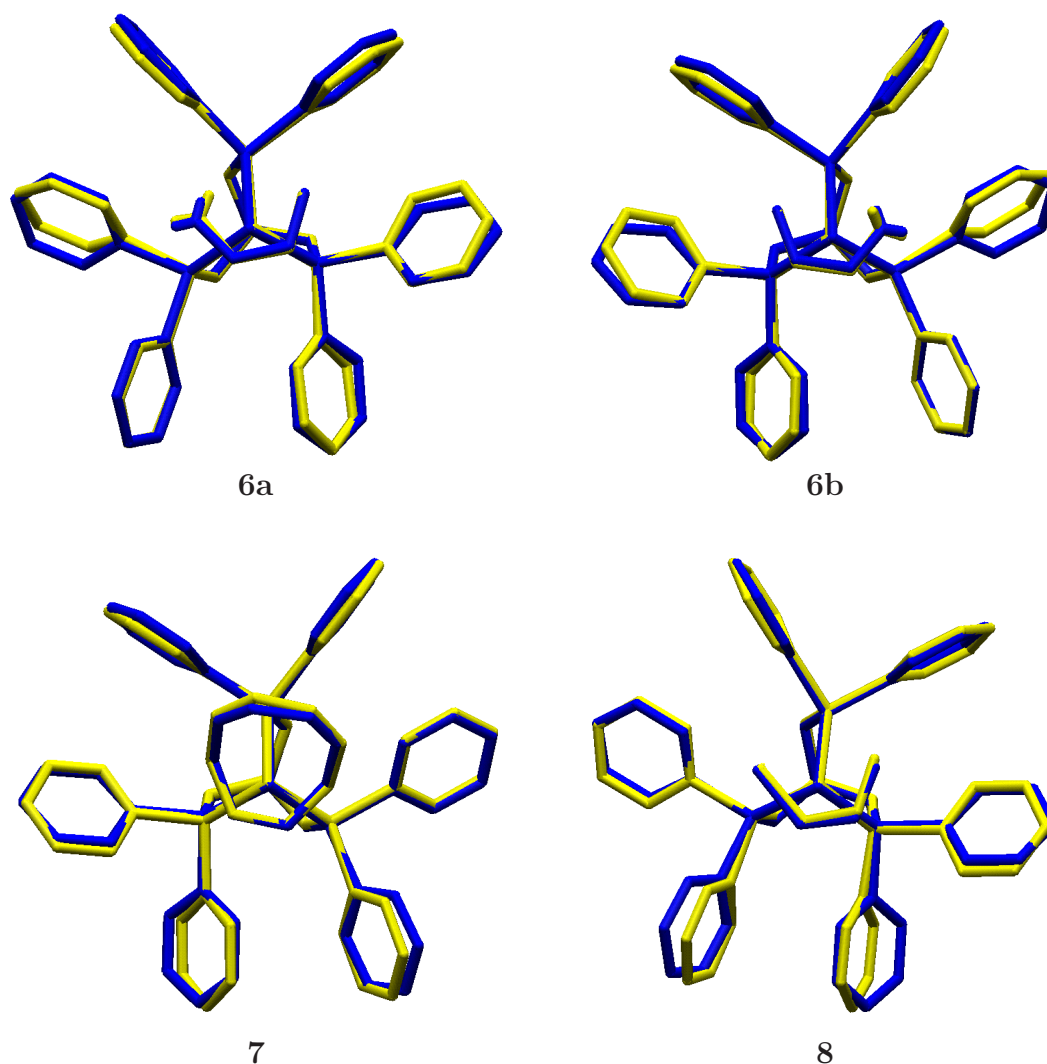


Abbildung 3.27.: Überlagerung der beobachteten (gelb) mit den berechneten Konformationen (blau) der Verbindungen **1a–8** .

Kristallstruktur wird beim Komplex mit dem Butadien-Liganden **2** erhalten. Das gilt sowohl für den rms_{Gesamt} -Wert mit 0,229 Å wie auch für die Abweichung am Koordinationszentrum mit einem rms -Wert von 0,049 Å (siehe Tab. 3.17). Lediglich in der rotatorischen Stellung der Phenylringe ist ein Unterschied zwischen modellierter und experimentell bestimmter Struktur feststellbar. Bestätigt wird dies durch die rms -Abweichung von 6,7° beim Torsionswinkel $\text{Co}-\text{P}-\text{C}(sp^2)-\text{C}(sp^2)$. Eine größere Differenz zur Kristallstruktur für diese Torsionswinkel wird in der Überlagerung der modellierten mit der Kristallstruktur des 1,3-Cyclohexadien-Komplexes **5** deutlich. Hier beträgt die rms -Abweichung 13,4°. Das hat auch zur Folge, dass beim rms_{Gesamt} -Wert der höchste Wert im Basisdatensatz mit 0,430 Å beobachtet wird. Eine Betrachtung

3. Die Kraftfelder

| <i>rms</i> -Werte für <i>tripod</i> -Kobalt-Dien-Komplexe | | | | |
|---|------------|--------------------|-------------------|--------------|
| Verbindung | Gesamt [Å] | Koord.-Zentrum [Å] | <i>tripod</i> [Å] | Koligand [Å] |
| 1a | 0,328 | 0,131 | 0,025 | 0,053 |
| 1b | 0,328 | 0,071 | 0,040 | 0,022 |
| 2 | 0,229 | 0,049 | 0,026 | 0,041 |
| 3 | 0,314 | 0,066 | 0,033 | 0,053 |
| 4 | 0,285 | 0,084 | 0,033 | 0,036 |
| 5 | 0,431 | 0,062 | 0,047 | 0,031 |
| 6a | 0,341 | 0,058 | 0,039 | 0,055 |
| 6b | 0,360 | 0,049 | 0,037 | 0,045 |
| 7 | 0,310 | 0,059 | 0,072 | 0,043 |
| 8 | 0,399 | 0,091 | 0,054 | 0,036 |
| Durchschnitt | 0,333 | 0,072 | 0,040 | 0,042 |

Tabelle 3.17.: *rms*-Werte der Parameteroptimierung für *tripod*-Kobalt-Dien-Komplexe. Beim *rms_{Gesamt}* werden die Wasserstoffatome nicht berücksichtigt. In der dritten Spalte sind alle koordinierenden Atome einschließlich Metallatom einbezogen. Die vierte Spalte bezieht sich auf das bicyclooctanartige Grundgerüst, dass durch den *tripod*-Liganden mit Metallatom gebildet wird und in der letzten Spalte sind die *rms*-Werte des Metallazyklus mit dem Koliganden aufgeführt.

des *rms*-Werts bezogen auf die Fünffachkoordination wiederum zeigt für diese Struktur mit 0,062 Å eine überdurchschnittlich gute Wiedergabe. Die am wenigsten gelungene Reproduktion der Fünffachkoordination beim zu Grunde gelegten Datensatz zeigt die fehlgeordnete Struktur des 1,3-Pentadien-Komplexes. Die Methylgruppe in **1a** bewirkt bei der Modellierung eine Verdrillung des Diens um die Achse Co—C_{Brückenkopf} (Kohlenstoffatom des *tripod*-Liganden) um ca. 9°. Die Folge ist eine Abweichung um 0,131 Å, während bei der Struktur mit Methylsubstituenten auf der anderen Seite (**1b**) diese Verdrillung lediglich 3,7° beträgt und die Abweichung von der Kristallstruktur nur noch 0,071 Å (Abb. 3.28) aufweist. Dennoch zeigen beide Strukturen den gleichen *rms_{Gesamt}*-Wert von 0,328 Å. Abgesehen von der Struktur **1a** beträgt in allen anderen Dien- und Heterodien-Komplexen der *rms*-Wert bezüglich der koordinierenden Atome zum Teil deutlich weniger als 0,1 Å und wie in den Konformationen **2** und **6b** sogar nur 0,049 Å. Daraus kann geschlossen werden, dass durch das Kraftfeld die koordinativen Verhältnisse der Referenzstrukturen in ausreichendem Maße wiedergegeben werden.

Für eine erfolgreiche Anwendung des Kraftfeldes in Konformationssuchen (Kapitel 4) ist es aber auch von Bedeutung, dass durch das Kraftfeld der Charakter der einzelnen internen Koordinaten adäquat modelliert werden kann. Weiche Bindungen und schwache, wenig rigide Valenzwinkel müssen entsprechend durch weiche Potenziale repräsentiert werden und umgekehrt starre Bindungen und Valenzwinkel mit steilen Potenzialwänden belegt sein. Eine erste Kontrolle ist wieder durch Vergleich der im Referenzdatensatz enthaltenen Standardabweichung mit der Modellierung bezüglich

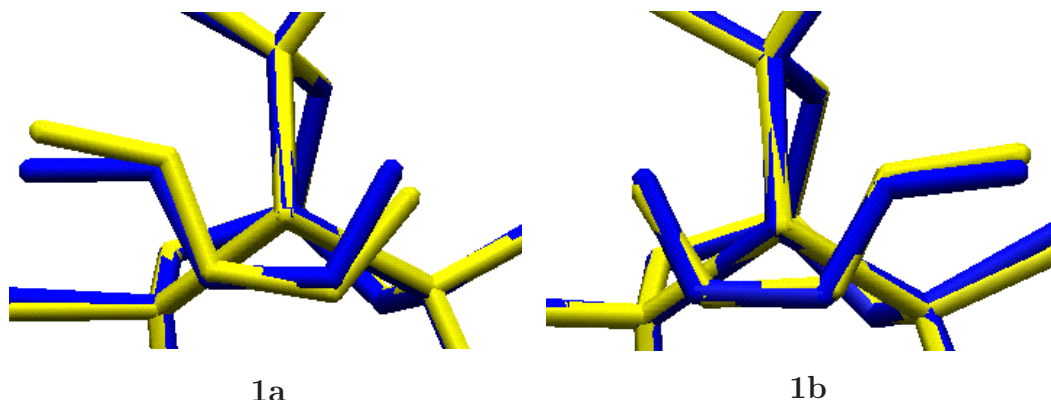


Abbildung 3.28.: Die Überlagerung der beobachteten (blau) und berechneten (gelb) der Strukturen von **1a** und **1b** veranschaulicht, dass bei einer Koordination des Pentadienliganden mit Methylgruppe auf der linken Seite der Abbildung die Abweichung bezüglich der $\text{Co}-C_{\text{Brückenkopf}}$ -Achse von 9° deutlich größer ist als bei einer Koordination des Diens mit Methylgruppe auf der rechten Seite ($3,7^\circ$).

Vergleich ausgewählter Koordinaten der *tripod*-Kobalt-Katecholat-Komplexe

| Koordinate | RSA | σ | Modell | σ | $\Delta\bar{x}$ | $\sqrt{\frac{\sum_n \Delta x_n^2}{n}}$ |
|-----------------------------------|-------|----------|--------|----------|-----------------|--|
| Co-P-Bindung | 2,23 | 0,023 | 2,24 | 0,013 | -0,008 | 0,022 |
| Co-Du2-Bindung | 1,96 | 0,028 | 1,96 | 0,008 | 0,000 | 0,027 |
| Co-P-C(sp^3)-Winkel | 109,8 | 1,1 | 110,2 | 1,4 | -0,5 | 1,5 |
| Co-P-C(sp^2)-Winkel | 119,2 | 2,2 | 120,4 | 1,5 | -1,2 | 2,3 |
| Co-Du2-C(sp^2)-Winkel (C) | 87,4 | 3,0 | 86,8 | 2,7 | 0,5 | 1,8 |
| P-Co-P-Winkel | 91,2 | 2,4 | 90,9 | 2,2 | 0,2 | 1,8 |
| Du2-Co-Du3-Winkel | 63,6 | 1,3 | 64,8 | 1,2 | -1,2 | 1,5 |
| Co-P-C(sp^3)-C(sp^3)-tors | 12,6 | 28,8 | 11,7 | 27,4 | 0,9 | 3,6 |
| Co-P-C(sp^2)-C(sp^2)-tors | -6,0 | 103,1 | -3,6 | 104,4 | -2,4 | 5,1 |
| α -Winkel | 147,3 | 4,8 | 146,5 | 3,6 | 0,7 | 2,5 |
| χ -Torsion | 99,9 | 10,7 | 93,7 | 11,1 | -0,5 | 4,1 |

Tabelle 3.18.: Die tabellierten Werte sind die Durchschnittswerte der Röntgenstrukturanalyse (RSA) und diejenigen der berechneten Strukturen (Modell), wobei die Bindungslängen in [\AA] und die Winkel bzw. Torsionswinkel in [$^\circ$] angegeben sind.

einzelner interner Koordinaten möglich. Dafür sind in Abb. 3.29–3.31 die Standardabweichung einzelner Koordinaten des Referenzdatensatzes gegen die entsprechenden der modellierten Strukturen aufgetragen.

Auffällig ist auch hierbei, dass die Standardabweichung der Koordinaten der modellierten Strukturen generell etwas geringer zu sein scheint. Aber bis auf die Co–

3. Die Kraftfelder

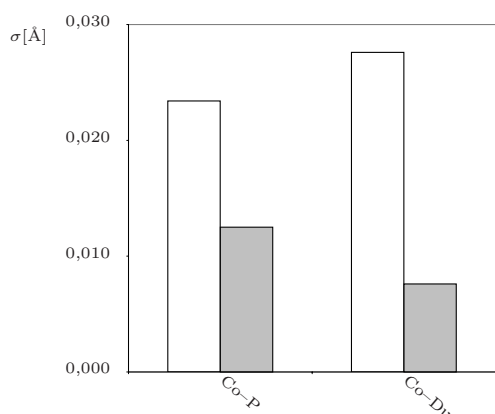


Abbildung 3.29.: Vergleich der Standardabweichungen σ ausgesuchter Bindungslängen als Histogramm zwischen Kristallstrukturen (weiß) und modellierten Strukturen (grau).

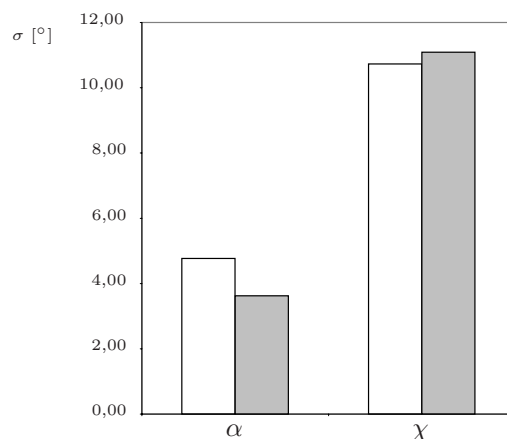


Abbildung 3.30.: Vergleich der Standardabweichungen σ der α - und χ -Koordinaten — Kristallstrukturen (weiß) und modellierten Strukturen (grau).

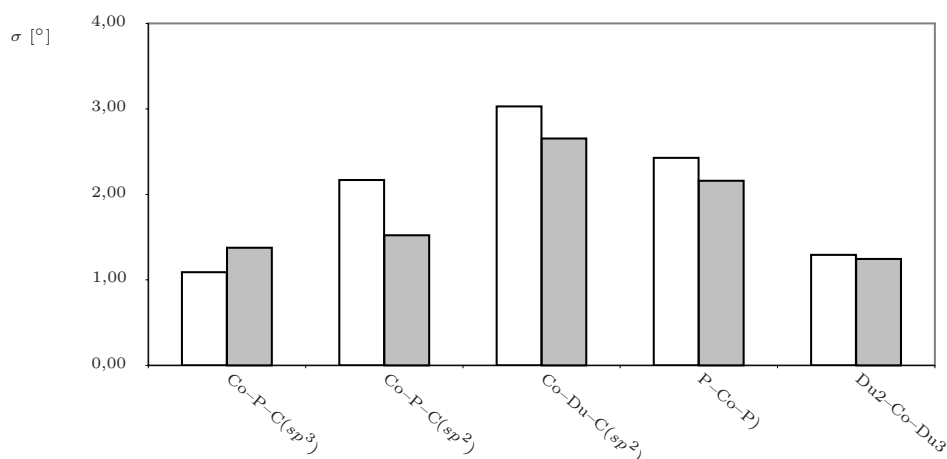


Abbildung 3.31.: Vergleich der Standardabweichungen σ ausgesuchter Bindungswinkel — Kristallstrukturen (weiß) und modellierten Strukturen (grau).

D-Bindungslänge für die in der Modellierung aufgrund der hohen Kraftkonstante so gut wie keine Deformation zugelassen wird, entsprechen sich von der Größenordnung Modell und Festkörperstruktur. Jedoch ist die Modellierung mit der gewählten Parametrisierung tendenziell etwas zu starr. Der viel zu rigide Charakter der berechneten Co-D-Abstände rechtfertigt zusätzlich die Herunterskalierung der zugehörigen Kraftkonstanten.

Die Analyse ausgesuchter interner Koordinaten zeigt bei den Bindungen zum Kobaltatom im Durchschnitt eine mittlere quadratische Abweichung von 0,0052 Å. Bei

den betrachteten Abweichungen von Valenzwinkeln und Torsionswinkeln fällt lediglich eine größere Abweichung der Verdrillung der Phenylringtorsionen um durchschnittlich $5,1^\circ$ auf, was auch den ersten visuellen Eindruck von Abb. 3.27 bestätigt. Zusammenfassend gesehen ist das entwickelte Kraftfeld in der Lage, die zu Grunde gelegten Referenzstrukturen dieser dritten behandelten Substanzklasse mit einer hohen Genauigkeit zu reproduzieren, zumal dabei berücksichtigt werden muss, dass gerade dieser Substanzklasse im größten Maße für das Modell notwendige Vereinfachungen vorgenommen wurden.

4. Der Konformationsraum

4.1. Einleitung

Im vorangegangenen Kapitel ist die Entwicklung von Kraftfeldmodellen für die anspruchsvolle Modellierung der Fünffachkoordination unter Beteiligung eines an Kobalt koordinierten *tripodalen* Liganden mit Neopentangrundgerüst beschrieben worden. Zwar liefern die drei vorgestellten Kraftfelder keine Parametrisierung, die in ihrer Güte den Kraftfeldern für kleine, rein organische Moleküle gleicht. Dennoch es ist gelungen, mit dem vorgestellten Ansatz sowohl ein- als auch mehrkernige Komplexe mit chelatisierenden Koliganden auf eine einfache und konsistente Weise molekülmechanisch zu beschreiben. Dies konnte für Beispiele von *end*- und *side-on*-koordinierten Liganden gezeigt werden. Bislang hat sich die Modellierung allerdings auf die Reproduktion bereits bekannter Konformationen beschränkt und zwar der als Basis zu Grunde gelegten Festkörperstrukturen. Von diesen Konformationen ist anzunehmen, dass sie in der Nähe des globalen energetischen Minimums der Potenzialhyperfläche zu finden sind. Im Gegensatz zu einer statischen Struktur einer Röntgenstrukturanalyse erlaubt die mit Hilfe eines Kraftfeldes modellierte Struktur zusätzliche Eingriffe. Sowohl das verwendete Kraftfeld als auch die zu Grunde gelegte Ausgangsstruktur können abgeändert werden, um weitergehende Untersuchungen der relativen energetischen Verhältnisse in Abhängigkeit von der Molekülgeometrie durchzuführen.

Von einer beliebig gewählten Ausgangsstruktur aus können ausgesuchte Koordinaten, wie z.B. einzelne Torsionswinkel, bewusst verändert werden. Die auf diese Weise neu erhaltenen Konformationen können ebenfalls einer energetischen Minimierung unterzogen werden, um neue Konformationsunterräume zu erschließen und neben der bereits bekannten Konformation im Festkörper weitere lokale energetische Minima zu finden. Desweiteren ist es auch möglich ausgesuchte Koordinaten bei einer Konformation während des Verlaufs einer energetischen Minimierung bewusst festzuhalten und die Auswirkung dieses Festhaltens auf die Struktur zu untersuchen. So können die Übergangsenergien und die günstigsten Pfade konformativer Umwandlungen zwischen lokalen Minima gefunden werden.

Für den Betrachter erweitert sich somit das Bild von einer einzelnen Momentaufnahme einer Struktur im Festkörper zu einer umfassenden „Karte“ mit Aufzeichnungen von Potenzialbergen und -tälern. Zusätzlich können die Trajektorien möglicher konformativer Umwandlungen bestimmt werden. Allerdings hängt der Bezug des Modells zu

den realen Verhältnissen direkt von der Güte des verwendeten Kraftfeldes ab. Ein ungeeignetes Kraftfeld ergibt unrealistische lokale Minima und falsche Übergangsenergien zwischen den gefundenen Minimumkonformationen. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen sind in der Lage, die Übergangsenergien bei konformativen Umwandlungen zu messen und eignen sich so als Kontrolle für die mit dem Kraftfeld berechneten Vorhersagen. Wenn sowohl das Experiment als auch die mit dem Modell gefundenen Trajektorien ähnliche Ergebnisse liefern, verlässt die Modellierung endgültig das Stadium eines bloßen Abbildes bekannter Tatsachen und wandelt sich zu einem wirkungsvollen Instrument mit hoher Vorhersagekraft für das betrachtete System.

Inhalt dieses Kapitels ist die Anwendung eines der entwickelten Kraftfelder in einer solchen Konformationsanalyse. Von den drei Kraftfeldern zeigt das der *tripod*-Kobalt-Dien-Komplexe insgesamt die beste Wiedergabe des zu Grunde gelegten Basisdatensatzes. Zudem sind bei dieser Substanzklasse über Linienformanalysen von kernresonanzspektroskopischen ^{31}P -Messungen experimentell ermittelte Werte von Übergangsenergien konformativer Umwandlungen bestimmt worden.¹¹⁹ Aus diesen Gründen wurde das entsprechende Kraftfeld für nähere Untersuchungen ausgewählt. Um alle lokalen Minimumkonformationen und ihre relativen Energien zu finden, wurden zunächst für zwei Vertreter dieser Substanzklasse globale Konformationsanalysen durchgeführt. Als Zweites wurde versucht, die Übergangsenergien zwischen den Minimumkonformationen zu bestimmen. Diese wurden anschließend mit den entsprechenden experimentellen Werten verglichen, um eine Abschätzung über die Aussagekraft der Modellierung zu erhalten.

4.2. Methoden für Konformationssuchen

Die Grundprinzipien der Methoden, mit denen Suchen im Konformationsraum von Verbindungen gemacht werden können, sind zum Teil identisch mit den schon für die Parameteroptimierung vorgestellten Verfahren (siehe Abschnitt 2.5.2). Sie lassen sich grob in stochastische Methoden (z.B. Monte-Carlo-(MC)-Verfahren^{24,103,124,125} oder das verwandte Simulated Annealing¹²⁶), deterministische Methoden (wie ein Grid-Search-Algorithmus)^{98,127} und schließlich moleküldynamische Methoden^{21,22} unterteilen.

Monte-Carlo-Methoden

In der in Abschnitt 2.5.2 vorgestellten Metropolis-Variante des Monte-Carlo-Verfahrens werden in der Konformationssuche Koordinaten wie z.B. Torsionswinkel um zufällige Beträge verändert. Wenn die minimierte Energie ausgehend von der neu erzeugten Startkonformation geringer ist als die der ursprünglichen Ausgangskonformation, wird die neue Geometrie als Startkonformation in der darauf folgenden Iteration gewählt.

Wenn dies nicht der Fall ist, wird anhand des Vergleichs mit einer Zufallszahl entschieden, welche der beiden Energiewerte in die Berechnung der Gesamtenergie aufgenommen wird. Auf diese Art erhält man eine boltzmanngewichtete Verteilung der lokalen Minima, woraus auch die Berechnung der Durchschnittsenergie des Systems möglich wird. Mit Hilfe des ähnlichen Simulated–Annealing–Verfahrens kann die Ermittlung des globalen Minimums des modellierten Systems beschleunigt werden.

Moleküldynamische Methoden

In Abschnitt 2.5.2 nicht beschrieben sind moleküldynamische (MD)–Methoden.^{22, 128} Bei MD–Verfahren wird die Bewegung der Atome des Systems zeitaufgelöst simuliert. Die Grundlage dafür ist durch die Newton’sche Bewegungsgleichung, in der die Abhängigkeit einer Kraft F von der Masse m und der Beschleunigung a definiert wird [Gl. (4.1)].

$$F = m \cdot a \quad (4.1)$$

Da durch Ableiten eines Energiepotenzials die zugehörige Kraft erhalten wird, stellt die Gleichung die Verknüpfung zwischen der Energie des Systems mit seiner Bewegung in Abhängigkeit von der Zeit dar. Über MD–Methoden kann eine dynamische Analyse des Systems vollzogen werden. Zudem kann auch in vielen Fällen eine Aussage über statistische Größen des Systems, wie die potenziellen Energie, die kinetischen Energie, die Temperatur oder dem Druck gewonnen werden.

Deterministische Methoden

Alle Konformationssuchen in dieser Arbeit werden mit deterministischen Methoden vorgenommen (siehe ebenfalls 2.5). Der Konformationsraum wird systematisch abgesehen, indem eine ausreichende Zahl an Startgeometrien erzeugt wird, die jeweils einer energetischen Minimierung unterzogen werden. So wird während jeder Iteration die Startgeometrie in das jeweils am nächsten gelegene energetische Minimum überführt. Die Änderung der Startgeometrien erfolgt systematisch durch die Veränderung bestimmter Torsionswinkel um ein definiertes Inkrement (*Grid Search*). Ausreichend ist die Zahl der Startgeometrien, wenn alle existierenden energetischen Minimumkonformationen gefunden werden können. Da in einer systematischen Analyse jede Koordinate, die variiert wird, bei jeder der variierten Stellungen der übrigen Koordinaten untersucht werden muß, steigt die Zahl der möglichen Kombinationen exponentiell mit der Anzahl an zur Veränderung freigegebenen Freiheitsgraden. Dadurch wird zwar mit dieser Methode mit großer Sicherheit der gesamte Konformationsraum untersucht, aber sie eignet sich nur für relativ starre Systeme mit einer beschränkten Anzahl an Freiheitsgraden. Das ist jedoch bei vielen metallorganischen Komplexverbindungen im Gegensatz zu organischen oder Biomolekülen genau der Fall und macht das Verfahren zum Mittel der Wahl bei der Untersuchung solcher Verbindungsklassen.

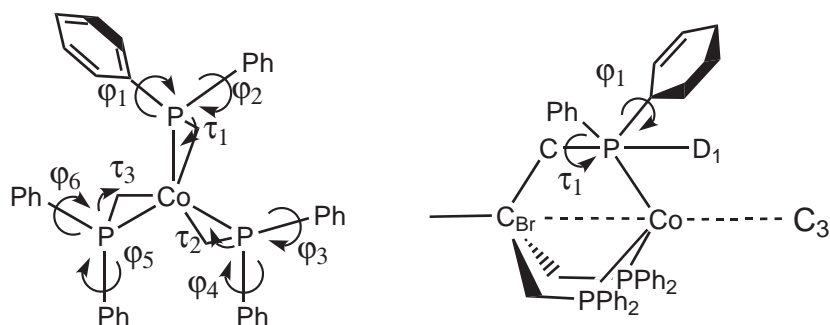


Abbildung 4.1.: Die variierten Freiheitsgrade (φ und τ) des *tripodCo*-Templats in zwei Ansichten. Entsprechende Torsionswinkel zu φ_1 existieren an jeder der 6 Phenylgruppen ($\varphi_1 - \varphi_6$) der Phosphandonoren und entsprechende Winkel zu τ_1 an jedem der drei Beine des Neopentyl-Rückgrats des *tripod*-Liganden ($\tau_1 - \tau_3$). Somit ergeben sich ohne Berücksichtigung des einheitlichen Verhaltens der Torsionswinkel $\tau_1 - \tau_3$ insgesamt 9 Freiheitsgrade für den *tripod*-Liganden.

4.3. Definition des Konformationsraumes

4.3.1. Zu berücksichtigende Freiheitsgrade

Im Wesentlichen sind konformative Änderungen von *tripod*-Kobalt-Dien-Komplexen an zwei Stellen möglich. Zum einen ist dies die nach der Koordination an das Kobaltatom verbliebene Flexibilität des *tripod*-Liganden. Zum anderen ist es die Position des auf der Gegenseite koordinierten Diens. Diese Änderungen bewirken gleichzeitig eine Änderung der Koordinationsgeometrie. Zusätzlich wäre noch eine Flexibilität des Diens zwischen einer *cis* und *trans*-Konfiguration denkbar. Bei den vorgenommenen Suchen im Konformationsraum wurde dieses jedoch vernachlässigt. Für die Parametrisierung wurde von einer *cis*-Konfiguration der Dien-Liganden ausgegangen. Diese Konfiguration lag auch in allen Kristallstrukturen der Datenbasis vor. Aufbauend darauf wurde systematisch die Konformation des *tripod*-Liganden verändert.

Freiheitsgrade des *tripod*-Liganden

Diese zu berücksichtigenden Freiheitsgrade sind die rotatorischen Stellungen der Phenylringe sowie die Gerüsttorsionen des bicyclooktanartigen Chelatkäfigs. Die Beschreibung der rotatorischen Stellungen der Phenylgruppen gelingt am anschaulichsten mit Hilfe einer idealisierten C_3 -Achse des entstandenen Chelatkäfigs (Abb. 4.1, linke Seite). Auf einer dazu kollinearen Achse durch jedes der drei Phosphor-Atome wird jeweils der vierte Bezugspunkt für die Definition der Torsionswinkel angesetzt (D_1 in Abb. 4.1, rechte Seite). So kann die rotatorische Stellung der Phenylringe durch die Torsionswinkel φ der Folge $C(sp^2)-C(sp^2)-P-D_1$ bestimmt werden. Die Verdrillung des Chelatkäfigs wird durch die Torsionswinkel τ_{1-3} erfaßt ($C_{Br}(sp^3)-C(sp^3)-P-Co$). Eine umfassende Beschreibung aller möglichen Rotamere des koordinierten *tripod*-Liganden ist über die Variation von 9 Koordinaten möglich.

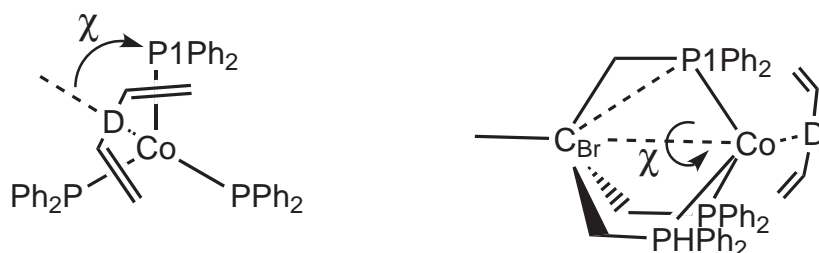


Abbildung 4.2.: Die Bewegung des Diens wird entlang der χ -Koordinate variiert.

Freiheitsgrade des Dien-Liganden

Wenn wie erwähnt grundsätzlich von einer *cis*-Konfiguration ausgegangen wird, reicht beim Dien-Koliganden die Variation des eingeführten Torsionswinkel χ , um den Konformationsraum abzudecken. In den Konformationsuchen wird er durch den Torsionswinkel $\text{P1}-\text{C}_{\text{Br}}-\text{Co}-\text{D}^\dagger$ definiert (Abb. 4.2). Dieser Torsionswinkel ist nahezu identisch mit der χ -Torsionsachse des gleichnamigen Potentials im Kraftfeld.

Dimensionsreduktion und Definition der Startgeometrie

Der 10-dimensionale Raum lässt sich auf 8 Dimensionen reduzieren, wenn das einheitliche Verhalten der drei Gerüsttorsionswinkel τ_{1-3} berücksichtigt wird. Als Ausgangspunkt für die globale Konformationsuche wurde eine künstlich erzeugte Geometrie mit vordefinierten Winkeln an den zu variierenden Koordinaten verwendet. Alle φ -Torsionswinkel wurden auf einen Wert von 45° eingestellt. Die τ -Torsionswinkel wurden auf ihrem ursprünglichen Wert der Kristallstrukturen belassen und die Einstellung des Torsionswinkels $\text{P}-\text{C}_{\text{Br}}-\text{Co}-\text{D}$ wurde mit einem Winkel von 0° vorgenommen (Abb. 4.3), wobei D der geometrische Mittelpunkt der Dien-Einfachbindung ist.

4.3.2. Anzahl der erstellten Startgeometrien

Ausgehend von den so erstellten Startgeometrien wurde durch inkrementelle Variation der 8 Koordinaten systematisch der gesamte Konformationsraum durchsucht. Beim *tripod*-Liganden reicht ein einziges Inkrement von 90° bei jedem der 6 Torsionswinkel φ , um zum Erreichen aller rotatorischen Einstellungen der lokalen Minima eine geeignete Startgeometrie erzeugen zu können. Bei der Rückgratverdrillung, ausgedrückt

[†] $\text{C}_{\text{Br}} = \text{C}_{\text{Brückenkopf}}$

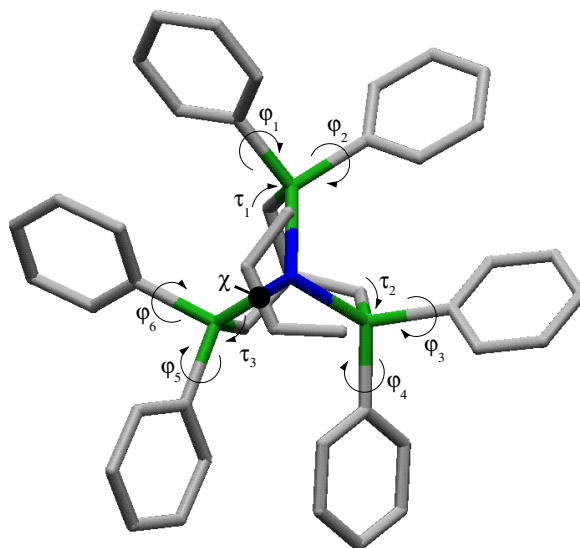


Abbildung 4.3.: Ausgehend von der eingestellten Startgeometrie (Butadien-Komplex) wurden die ausgesuchten Koordinaten verändert, so dass jedes lokale Minimum erreicht werden konnte. Die Einstellung der Startgeometrie erfolgte auf Werte von $\varphi_{1-6} = 45^\circ$ und $\chi = 0^\circ$. Die Werte von τ_{1-3} wurden wie in den Kristallstrukturen belassen.

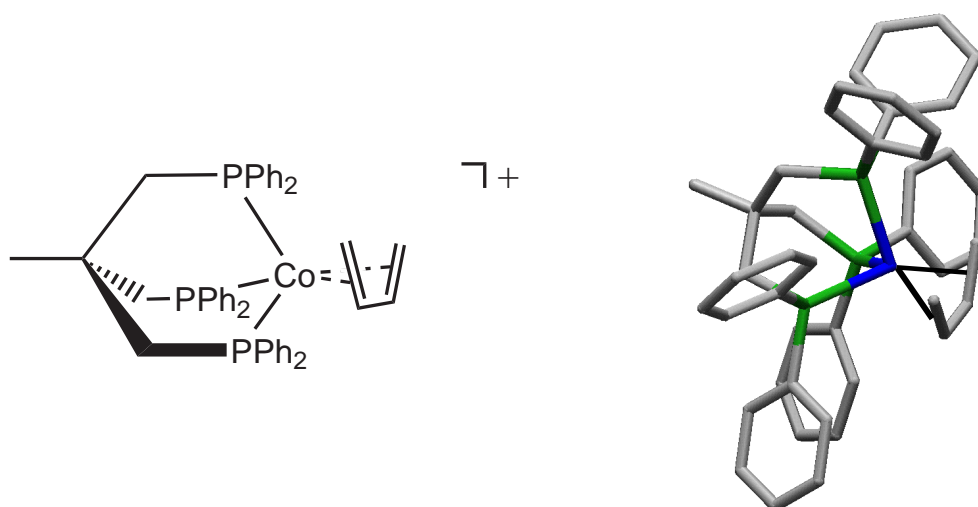
| Anzahl an Startgeometrien | | | |
|---------------------------|------------|------------|-------------------------------|
| Freiheitsgrad | Inkrement | Startwert | Anzahl an Inkrementen |
| χ | 10° | 0° | 12 |
| φ_{1-6} | 90° | 45° | 2^6 |
| τ_{1-3} | 20° | <i>RSA</i> | 2 |
| Gesamtzahl | | | $12 \cdot 2^6 \cdot 2 = 1536$ |

Tabelle 4.1.: Die Variation der 8 Freiheitsgrade mit den angegebenen Inkrementen ergibt für jeden *tripod*-Kobalt-Dien-Komplex 1536 Startgeometrien.

durch die 3 Torsionswinkel τ , genügt ebenfalls jeweils ein Inkrement von einem 20° -Schritt, das einen Startpunkt der Minimierung bei kleineren Verdrillungen des Rückgrates ermöglicht. Die Stellung der Dien-Koliganden wurde am Torsionswinkel χ in 11 Schritten von je 10° systematisch variiert. Insgesamt ergeben sich 1536 zu untersuchende Konformere, die jeweils energetisch minimiert werden müssen (Tab. 4.1).

4.4. Globale Konformationsanalyse von Verbindung 2

Die systematische Suche nach Minimumkonformationen im Konformationsraum ergab bei Verbindung **2** unter Verwendung des vorgestellten Kraftfeldes 60 lokale Minima. Unter Berücksichtigung der C_3 -Symmetrie lassen sich diese auf eine Anzahl von 20 unabhängigen lokalen Minima reduzieren. Sie unterscheiden sich energetisch voneinander

Abbildung 4.4.: *tripod*-Kobalt-Dien-Komplex mit Butadien als Koliganden.

um maximal 28,4 kJ/mol. In ihrer Geometrie unterscheiden sich die lokalen Minima durch unterschiedliche φ -Winkel, der Verdrillung des Chelatkäfigs (τ_{1-3}) sowie der Position des koordinierten Diens im Komplex (in Abb. 4.6). Es fällt auf, dass die zentrale C—C-Einfachbindung des Diens in lokalen Minima sowohl in ekliptischer als auch in einer gestaffelten Konformation zum jeweils nächstgelegenen Phosphoratom vorliegen kann (Abb. 4.5). Zu jeder Stellung des Dien-Liganden existieren mehrere konformative Stellungen des *tripod*-Liganden. Die Strukturen in Abb. 4.6 sind nicht der Energie nach geordnet, sondern die Ordnung erfolgt nach der Stellung des Butadien-Liganden (nach steigendem χ) geordnet. Angefangen von einer nahezu gestaffelten Konformation der zentralen C—C-Bindung zum nächstgelegenen Phosphoratom verläuft die Darstellung über Konformationen mit nahezu ekliptischer Stellung bis hin zu eher gestaffelter Konformationen auf der anderen Seite des Phosphoratomens.

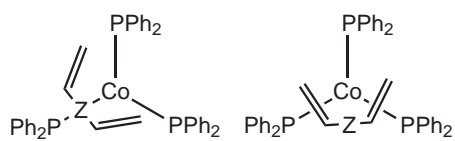


Abbildung 4.5.: In der linken Abbildung ist das Zentrum Z der C—C-Einfachbindung in ekliptischer Position zum nächstgelegenen Phosphoratom und in der rechten Abbildung in gestaffelter Stellung.

Ausgehend von den Startstrukturen, die in keinem Fall identisch sind mit der Kristallstruktur, wird diese in der Konformationsuche als ein lokale Minimumkonformation gefunden (erste Struktur Abb. 4.6). Als globales Minimum im verwendeten Kraftfeld wird eine Konformation gefunden, bei der das Butadien etwas mehr in Richtung einer ekliptischen Stellung verdreht ist und die Verdrillung des *tripod*-Rückgratgerüsts schwächer ausgeprägt ist (fünfte Struktur Abb. 4.6). Im Gegensatz zur Kristallstruktur sind die Phenylgruppen der Konformation am gefundenen globalen Minimum mit einer wesentlich regelmäßigeren Verdrillung, ähnlich den Flügeln einer Turbine, verzahnt. Diese Konformation besitzt erstaunlicherweise eine um 11,2 kJ/mol

4. Der Konformationsraum

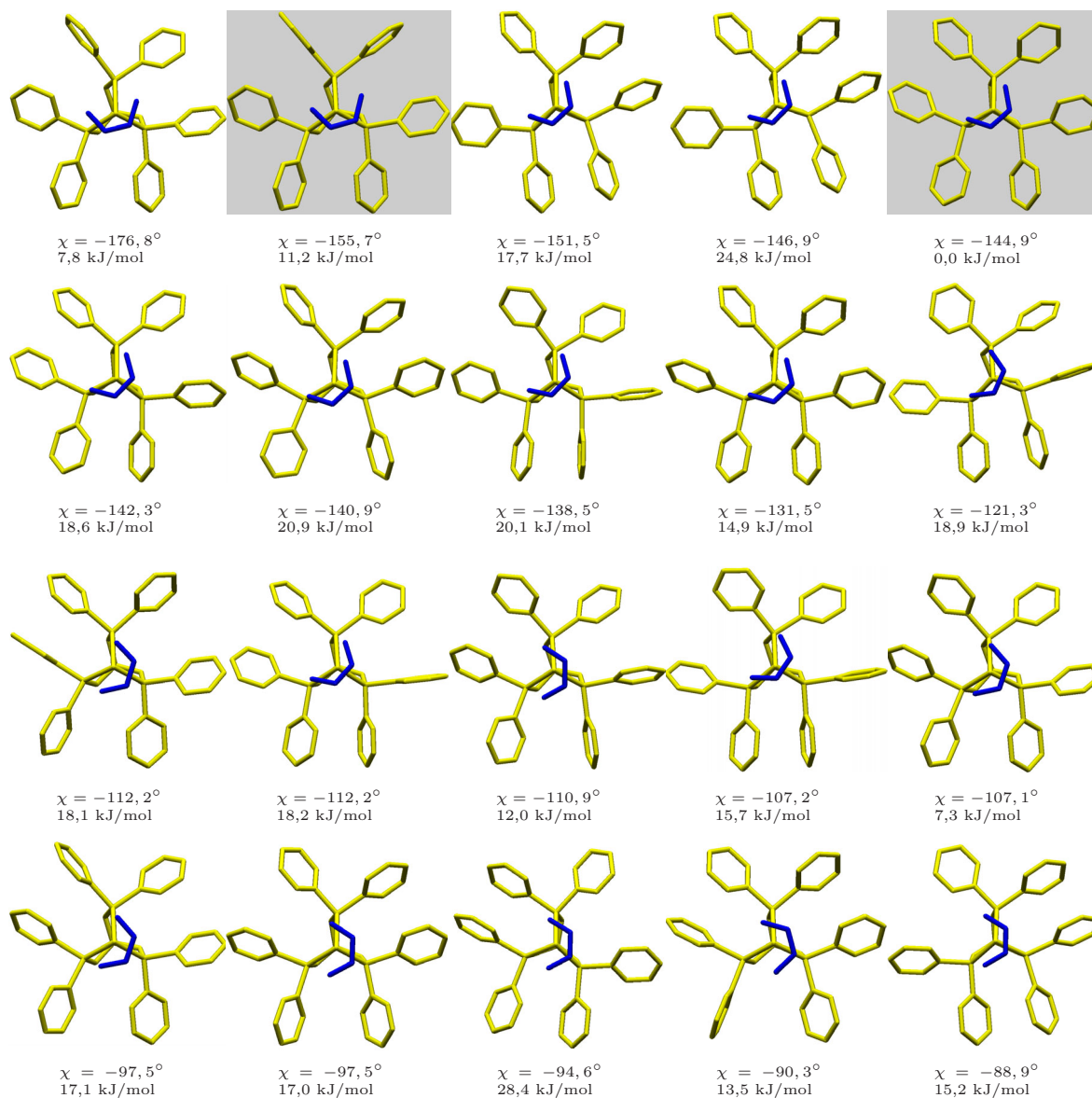
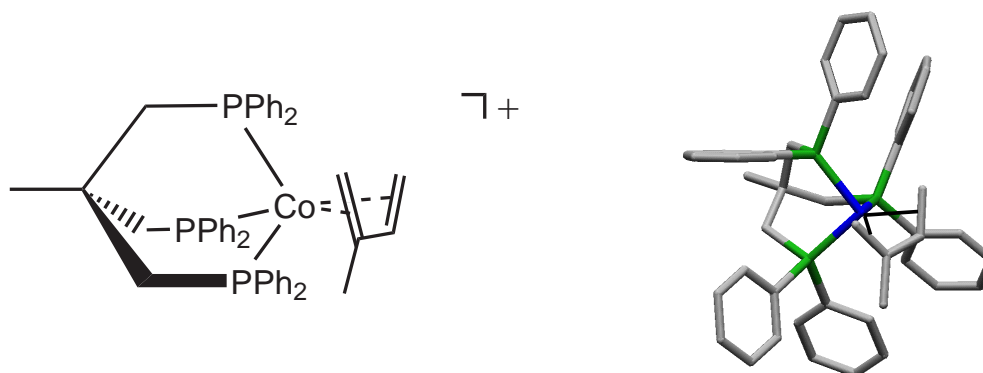


Abbildung 4.6.: Alle 20 gefundenen unabhängigen lokalen Minimumkonformationen des Butadien-Komplexes. Die Konformation in der Kristallstruktur wird als lokales Minimum gefunden, jedoch energetisch um 11,2 *kJ/mol* oberhalb der globalen Minimumkonformation (jeweils grau unterlegt). Die Strukturen sind nach steigendem χ geordnet, wobei sie durch Drehung so orientiert sind, dass χ bezogen auf das obere drei Phosphoratome einen Wert zwischen $-180^\circ \leq \chi \leq -60^\circ$ einnimmt.

Abbildung 4.7.: *tripod*-Kobalt-Dien-Komplex mit Isopren als Koliganden.

geringere Energie als die in der Kristallstruktur gefundene.

4.5. Globale Konformationsanalyse von Verbindung 4

Wegen des höheren sterischen Anspruchs des Isopren-Liganden wurden bei der globalen Konformationsanalyse nur 31 lokale Minima gefunden, die unter Berücksichtigung der C_3 -Symmetrie auf 10 unabhängige lokale Minima eingeschränkt werden konnten. In ihrer Geometrie unterscheiden sie sich durch die gleichen Kriterien wie bereits in der Analyse des Butadien-Komplexes (Abb. 4.8).

Im Unterschied dazu werden hier aber nur zwei Minimumkonformationen bestimmt, in denen das Dien eine nahezu ekliptische Stellung zum Phosphoratom einnimmt. Offensichtlich erlaubt die zusätzliche Methylgruppe des Isopren-Liganden wegen nicht-bindender Wechselwirkungen mit einem der drei *tripod*-Beine weitaus weniger Konformationen in dieser Stellung des Dien-Liganden. Außerdem sind die weitaus geringeren Energieunterschiede zwischen den Minimumkonformationen augenfällig. Die maximale Energiedifferenz beträgt bei dieser Verbindung lediglich 8,6 kJ/mol. Die drei energieärmsten Strukturen unterscheiden sich um nur 1,7 kJ/mol. Diesmal stellt auch die Kristallstruktur das globale energetische Minimum dar. Insgesamt erscheint die Potenzialhyperfläche mit der weitaus geringeren Zahl an lokalen energetischen Minima und den kleineren Energiedifferenzen zwischen diesen Minumkonformationen weitaus weniger zerklüftet zu sein als im Komplex mit dem Butadien-Liganden.

4.6. Energetische Barrieren

In den vorangegangenen Abschnitten wurde über die Ermittlung aller lokalen energetischen Minimumkonformationen berichtet, die neben der Festkörperstruktur existieren. Auf diese Weise wurde ein Bild über die Lage aller „Täler“ auf der Potenzialhyperfläche erhalten. Im Folgenden geht es um die Ermittlung der günstigsten „Pässe“ zwischen den einzelnen „Tälern“ im Gebirge der Potenzialhyperfläche. Dabei handelt es sich,

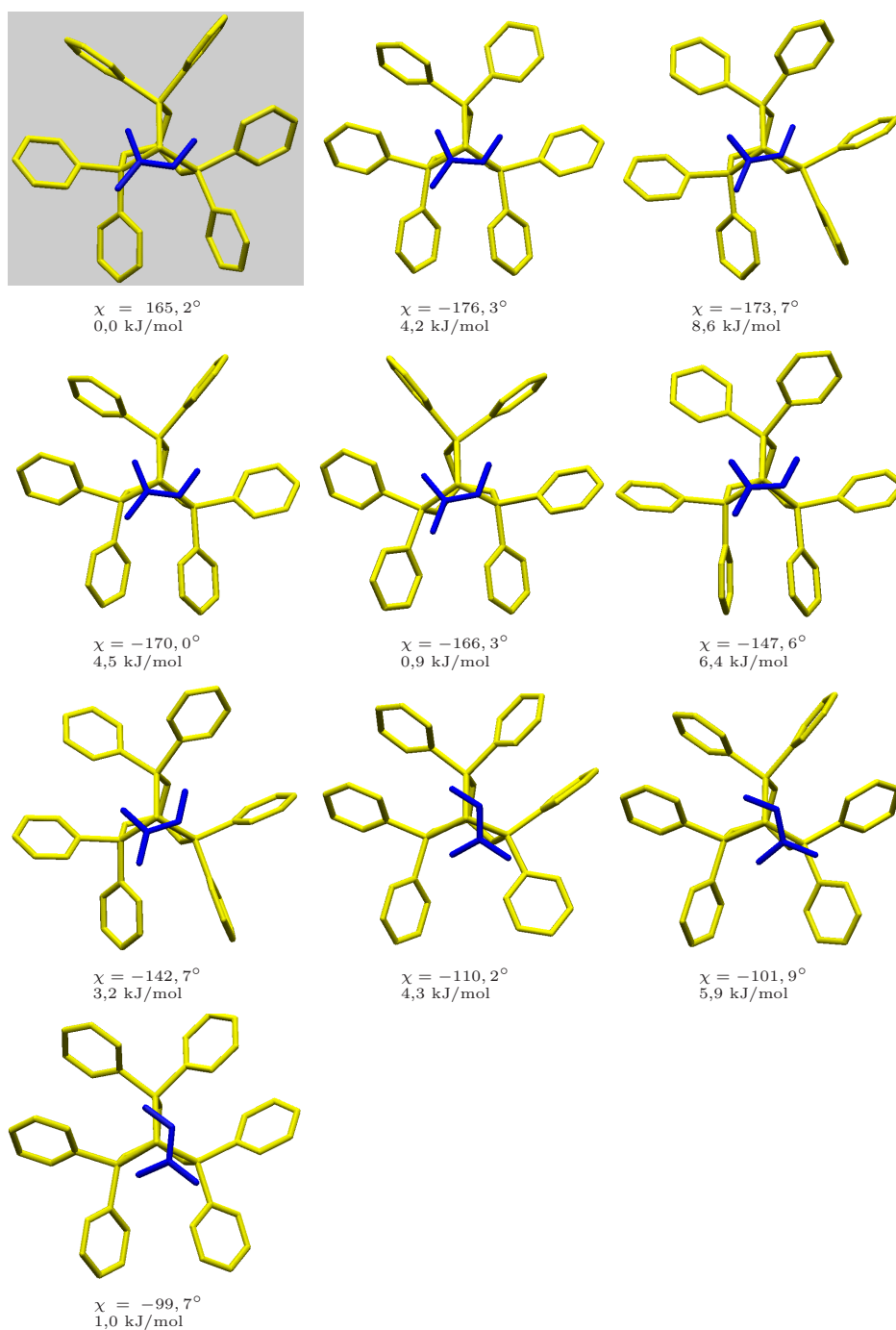


Abbildung 4.8.: Alle 10 gefundenen unabhängigen lokalen Minimumkonformationen des Isopren-Komplexes. Hier stellt die Konformation in der Kristallstruktur auch die globale Minimumkonformation (erste abgebildete Struktur).

wie bereits deutlich wurde, um ein hochdimensionales Problem, das natürlich nicht mit dem einfachen Bild einer Landkarte bewältigt werden kann.

4.6.1. Konformationsuche mit Constraints

Sogenannte *Constraints* erlauben die Ermittlung der Übergangszustände und ihrer Trajektorien.^{129–131} Ausgesuchte interne Koordinaten wie z.B. Torsionswinkel werden mit Potenzialen belegt, die durch extrem hohe Kraftkonstanten parametrisiert sind. Diese Koordinaten können im Verlauf einer energetischen Minimierung bezüglich der Ausgangsposition nicht verändert werden. Dieses Vorgehen hat auf die Gesamtenergie des Systems trotz der zusätzlichen Potenziale keinen Einfluß. Da die Geometrie wegen der steilen Potenzialwände immer in der Ausgangslage bezüglich der *Constraints* bleibt, können diese auch keinen oder nur einen vernachlässigbaren Energiebeitrag zur Gesamtenergie liefern. Die übrigen, nicht mit *Constraints* belegten Koordinaten können sich während der Minimierung frei verändern und ermöglichen so die Berechnung der Geometrie und der relativen Energie von Strukturen außerhalb ihrer lokalen energetischen Minimumkonformationen. Entscheidend ist bei einer solchen Vorgehensweise, dass auf der einen Seite so wenig *Constraints* wie möglich gesetzt werden, damit die Zahl der zu untersuchenden Kombinationen rechnerisch zu bewältigen bleibt. Andererseits müssen alle für den Übergangszustand relevanten Koordinaten wiederum mit solchen *Constraints* belegt sein. Ansonsten ließe sich der Übergangszustand nicht modellieren, weil die energetische Minimierung gegen eine energetisch günstigere Konformation konvergieren würde, die außerhalb der gesuchten Trajektorie liegt.

Der Bezugspunkt am Dien-Liganden, der am ehesten geeignet ist, als Fixpunkt nicht gleichzeitig eine freie Ausrichtung des Diens zum *tripod*-Kobalt-Templat zu behindern, ist der geometrische Mittelpunkt M der vier am konjugierten π -System beteiligten Kohlenstoffatome. Somit würde sich als *Constraint* ein Potenzial für den Torsionswinkel P—C_{Br}—Co—M eignen (Abb. 4.9). Die Fixierung dieser Koordinate kann die Bewegung des Diens während der Rotation um die C₃-Achse simulieren. Sie würde dem Dien mit einem einzigen fest eingestellten Torsionswinkel erlauben, die energetisch günstigste Position finden. Anschaulich gesehen kann der geometrische Mittelpunkt M des Diens jede Position auf der durch die Koordinaten von C, Co und M beschriebenen Fläche einnehmen, darf aber diese Ebene nicht verlassen. Der gesamte Ligand bewegt sich frei einer flachen Scheibe gleichend um diesen Fixpunkt als Zentrum. Die Konformationsuche selbst wurde mit der identischen Variation der Koordinaten φ , τ und χ wie in der deterministischen Suche ohne *Constraints* durchgeführt.

Dennoch konnte mit diesem Ansatz kein Ergebnis erzielt werden. Das Problem für die Berechnung bestand darin, dass der Winkel C_{Br}—Co—M immer einen Wert nahe 180° besitzt und damit eine sinnvolle Berechnung des Torsionswinkels P—C_{Br}—Co—M

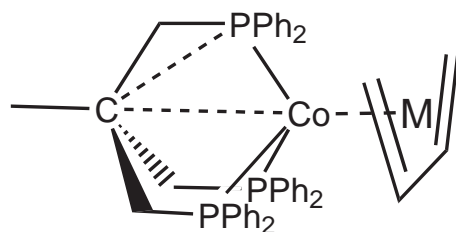


Abbildung 4.9.: Das Festhalten des Torsionswinkels P—C—Co—M über ein Constraint wäre eine Möglichkeit, die Rotation des Diens zu steuern und gleichzeitig eine freie Einstellung der übrigen Freiheitsgrade zu erlauben. Da aber der Winkel C—Co—M nahezu 180° beträgt und deshalb die energetische Minimierung gestört ist, konnte dieses nicht umgesetzt werden.

erschwert ist. Mit einem konjugierten Gradientenverfahren als Minimierungsalgorithmus konnte nicht gearbeitet werden, weil die Minimierung nicht konvergierte.

4.6.2. Konformationsuche über Mischgeometrien der lokalen Minima

Da der bewährte Ansatz mit Hilfe von *Constraints* nicht erfolgreich angewandt werden konnte, wurde über einen alternativen Ansatz versucht, die Übergangsenergien zu berechnen. Die Grundannahme war dabei, dass die tatsächlich vorliegenden Konformationen mit der größten Wahrscheinlichkeit den gefundenen lokalen energetischen Minima ähneln. In erster Näherung kann eine abgestufte, gewichtete lineare Überlagerung zweier Minimumkonformationen den Übergang zwischen beiden Geometrien simulieren. Das Modell kann natürlich nur soweit adäquate Energien und Konformationen liefern, wie der Übergang auch tatsächlich auf direktem Wege zwischen zwei Konformationen verläuft. Da bei der Dynamik des Diens prinzipiell jedes lokale Minimum in jedes andere übergehen kann, mussten für sämtliche Kombinationen von direkten Übergängen zwischen lokalen Minima die energetische Barrieren ermittelt werden. Aus NMR-spektroskopischen Analysen ist bekannt, dass eine Rotation des Dien-Liganden um die C_s -Achse des *tripod*-Kobalt-Templats stattfindet. Die Übergangsenergie dieser Rotationsbewegung ist zudem durch diese Experimente für einige Vertreter ermittelt worden.¹¹⁹

Das Modell setzt voraus, dass die maximale Übergangsenergie auf dem Weg von einem der durch die Phosphoratome definierten Raumdrittel in ein benachbartes aufgebracht wird. Dies ergibt sich direkt aus der zu Grunde gelegten, idealisierten C_3 -Symmetrie des Körper. Ansonsten müsste eine Rotation um 360° untersucht werden. *DFT*-Rechnungen an einem vereinfachten System ergeben aber einen C_3 -symmetrischen Übergangszustand, bei dem das Zentrum der C—C-Einfachbindung in ekliptischer Position zu einem Phosphoratom steht (siehe Abschnitt 4.6.3) und einen Grundzustand in gestaffelter Konformation. Diese Ergebnisse untermauern, dass für die Rotati-

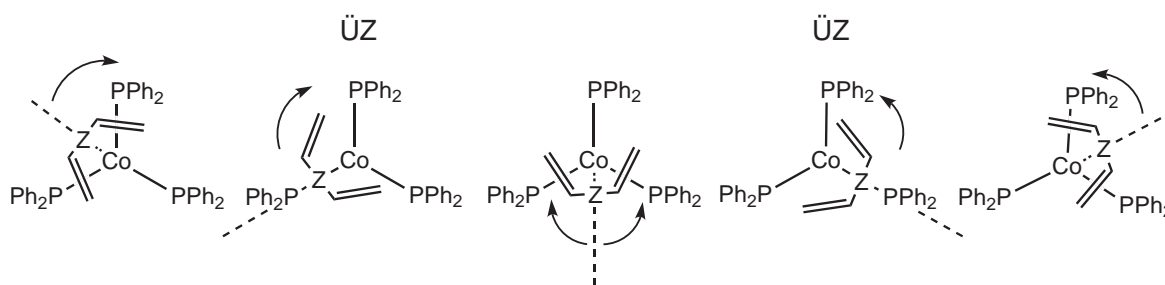


Abbildung 4.10.: Gesucht wird nach einem Weg, der ausgehend von einem Grundzustand (mittleres Bild), einen der Übergangszustände (ÜZ) passierend wieder einen Grundzustand erreicht. Entlang dieses Weges können beliebig viele lokale Minima passiert werden. Das Zentrum der C—C-Einfachbindung des Diens ist mit Z gekennzeichnet.

on des Diens ein Weg gefunden werden muss, der die ekliptische Position des Zentrums der C—C-Einfachbindung zu einem Phosphandonor durchschreitet. Die Drehrichtung dieser Rotation sollte aber unerheblich sein. Auf einem solchen Weg können beliebig viele lokale Minima durchschritten werden. Nach dem Durchschreiten dieser elektronischen Barriere wird davon ausgegangen, dass über konformative Umwandlungen am gesamten *tripod*-Kobalt-Dien-Komplex wieder der Ausgangszustand um 120° gedreht erreicht und ein erneuter Übergang eingeleitet wird (Abb. 4.10). Allerdings ergab die bislang die Umsetzung dieses Konzeptes ebenfalls keine eindeutigen Ergebnisse. Nachdem sämtliche Übergangsenergien zwischen lokalen Minimumkonformationen bestimmt waren, wurde durch die Suche einer Kombination möglichst geringer Übergangsenergien ein geeigneter Pfad gesucht. Es ist möglich, dass die grobe Näherung einer schrittweisen, linearen Überlagerung lokaler Minimumkonformationen das exakte Auffinden des Sattelpunkts auf der Reaktionskoordinate verhindert.

4.6.3. Berechnung des Übergangszustands mit DFT-Rechnungen

Mit Hilfe von *DFT*-Rechnungen wurde unter Anleitung von T. Wistuba ein Modell für den Übergangszustand der Dien-Bewegung berechnet. Dafür wurde das *B3LYP*-Funktional^{132–134} mit dem Basissatz *LANL2DZ*^{135–138} gewählt. Diese Methode zeichnet sich dadurch aus, dass sie in vielen Fällen sehr gut geeignet ist, um Strukturen von Übergangsmetallkomplexen vorherzusagen. Zur Überprüfung der Eignung dieser Kombination für das vorliegende Problem wurde ausgehend von der Kristallstruktur des Butadien-Komplexes **2** eine Strukturoptimierung durchgeführt. Die optimierte Struktur reproduziert die Kristallstruktur mit einer *rms*-Abweichung von $0,206 \text{ \AA}$ und damit ähnlich gut wie das molekülmechanische Kraftfeld.

Die Berechnung des Übergangszustands erfolgte nicht ausgehend von der Kristallstruktur, sondern es wurde ein vereinfachtes System konstruiert, für das die Phenyl-

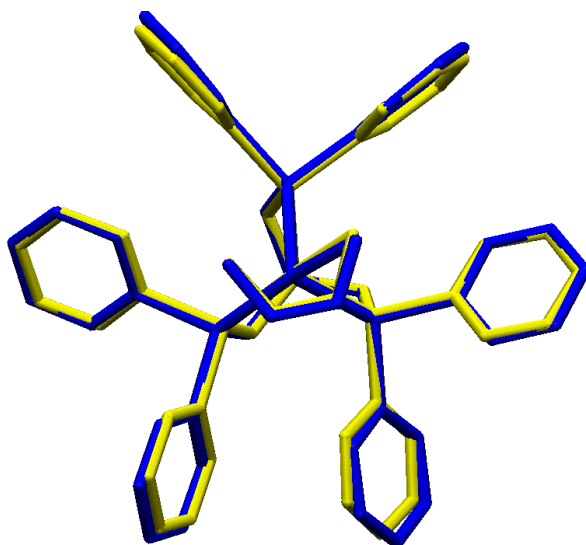


Abbildung 4.11.: Die Überlagerung der mit DFT-Methoden strukturoptimierten Konformation (blau) mit der Kristallstruktur (gelb) ergibt eine *rms*-Abweichung von 0,206 Å.

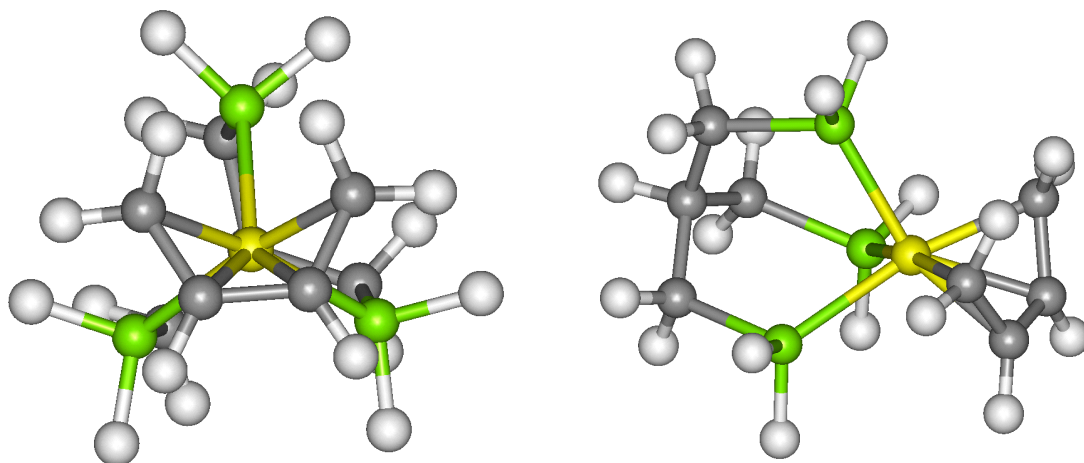


Abbildung 4.12.: Optimierte Struktur des vereinfachten Systems von vorne und von der Seite betrachtet.

gruppen des *tripod*-Liganden durch Wasserstoffatome ersetzt waren. Die Struktur dieses vereinfachten Systems wurde zunächst ebenfalls optimiert. Der Vergleich mit dem strukturoptimierten Gesamtsystem zeigt durchschnittlich um 15 pm kürzere P—Co—Abstände und um 10 pm kürzere C_{Butadien}—Co—Abstände. Es fällt auf, dass die berechneten Abstände der vereinfachten Struktur der Kristallstruktur des Gesamtsystems wesentlich näher kommen (vgl. 3.16) als jene im berechneten Gesamtsystem. Anschließend wurde der Übergangszustand für die Rotation des Butadien-Liganden bestimmt und durch eine Frequenzrechnung als solcher bestätigt. Der berechnete Übergangszustand geht mit einer ekliptischen Stellung der zentralen C—C-Einfachbindung des Butadien-

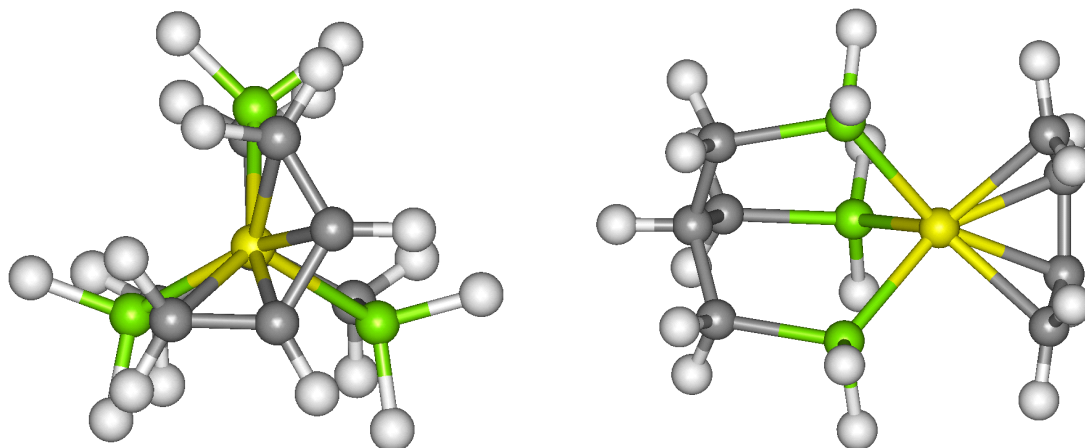


Abbildung 4.13.: Optimierte Struktur des Übergangszustands am vereinfachten System von vorne und von der Seite betrachtet.

Ligand mit einem Phosphoratom bei gleichzeitiger Verringerung der Rückgrattorsionswinkel τ des *tripod*-Liganden einher. Als elektronische Rotationsbarriere wurden 55,8 kJ/mol berechnet. Sie liegt somit um 11,6 kJ/mol über der experimentell mit kernresonanzspektroskopischen Methoden ermittelten Barriere des nicht vereinfachten Systems. Die analoge Berechnung für ein vereinfachtes System mit Isopren-Liganden ergibt eine geringfügig höhere Barriere von 57,6 kJ/mol.

Die Ergebnisse der DFT-Rechnungen am vereinfachten System legen zusammen mit den Ergebnissen der molekülmechanischen Berechnungen den Schluss nahe, dass der überwiegende Teil der energetischen Barriere aus den elektronischen Gegebenheiten des Metalls entspringt. Den DFT-Berechnungen zufolge ist gerade in einer ekliptischen Stellung des Dien-Liganden der Übergangszustand bei der Rotationsbewegung zu finden. Die molekülmechanischen Berechnungen hingegen deuten auf eine energetische Bevorzugung einer nahezu ekliptischen Position hin. Diese gegensätzliche Beobachtung wird plausibel, wenn das molekülmechanische Modell als ein Modell der sterischen Verhältnisse des Komplexes verstanden wird. Die molekülmechanische Berechnung der statischen Energie einer Konformation, die abgesehen von der Position des Butadien-Liganden identisch mit dem gefundenen globalen Minimum ist, verhält sich im Sinne dieser Interpretation. Eine Drehung des Butadien-Liganden in der Konformation des globalen Minimums in die gleiche Position wie am gefundenen Übergangszustand der DFT-Rechnung ergibt lediglich eine um 9,4 kJ/mol höhere Energie im Vergleich zur globalen Minimumkonformation. Eine steile energetische Barriere zwischen diesen beiden sehr ähnlichen Geometrien ist unwahrscheinlich. Somit zeichnet ein Bild einer zerklüfteten Energiehyperfläche mit einer leichten sterischen Bevorzugung einer ekliptischen Stellung des Butadienliganden ab, die aber durch die dominierenden elektronischen Einflüsse nicht die Minimumkonformation im Festkörper bestimmt.

5. Zusammenfassung

Fünffach koordinierte Übergangsmetallkomplexe zählen zu den am häufigsten synthetisierten Koordinationsverbindungen. Zudem tauchen sie regelmäßig während vieler Katalysezyklen als Intermediate auf. Allerdings ist bislang eine einheitliche und in allen Belangen zufriedenstellende molekülmechanische Beschreibung einer Fünffachkoordination nicht gelungen. Das Hauptproblem stellt die gleichzeitige Erfassung zweier Idealgeometrien dar — der *trigonalen Bipyramide (TBP)* und der *quadratischen Pyramide (QP)*. Mit dem Fehlen eines adäquaten molekülmechanischen Modells für sämtliche beobachteten Konformationen geht ebenfalls ein Mangel an Untersuchungen der konformativen Umwandlungen komplizierterer Übergangsmetallverbindungen einher.

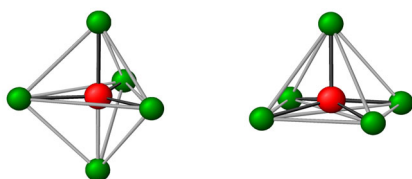


Abbildung 5.1.: Idealgeometrien der Fünffachkoordination — eine *trigonale Bipyramide (TBP)* und eine *quadratische Pyramide (QP)*.

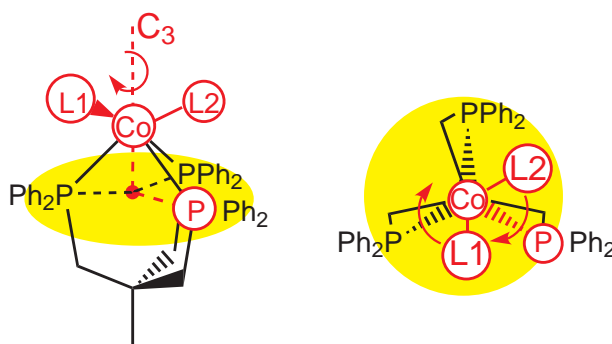


Abbildung 5.2.: Die Rotationsbewegung der Liganden *L1* und *L2* um die dreizählige Achse der *tripod*-Liganden dargestellt in zwei Ansichten. Diese Achse bildet den Ursprung für die molekülmechanische Beschreibung dieses Typs von Übergangsmetallkomplexen.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurde ein molekülmechanisches Modell für fünffach koordinierte *tripod*-Metall-Templates des Typs $\text{RCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{X})_3\text{M}$ mit der Donorgruppe $\text{X} = \text{PAr}_2$ entworfen. Dabei wurde die annähernde C_3 -Symmetrie des *tripod*-Metall-Templats ausgenutzt, um die gebildeten Koordinationspolyeder mit Hilfe eines Systems von Polarkoordinaten ohne Unstetigkeitsstellen der entsprechenden Potenzialfunktionen beschreiben zu können. Die konformative Umwandlung der Fünffachkoordination unter Beteiligung eines *tripod*-Liganden konnte durch eine Rotation der beiden Koligandendonoren (*L1* und *L2* in Abb. 5.2) um die dreizählige Achse, die vom *tripod*-Metall-Templat vorgegeben wird, beschrieben werden. Im Kraftfeld wurde diese Rotationsbewegung durch die Torsionswinkel $\chi_{1,2}$ ausgedrückt (Abb. 5.3). Abhängig

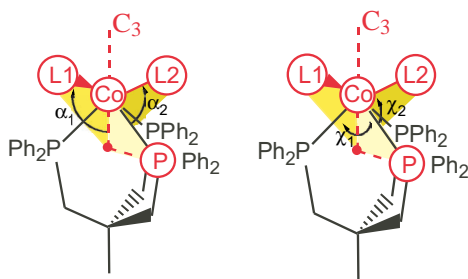


Abbildung 5.3.: Die Potentiale für die Koordinaten $\alpha_{1,2}$ und $\chi_{1,2}$ wurden unter Zuhilfenahme eines Dummyatoms beschrieben, das als Projektion des Kobaltatoms auf der durch die drei Phosphoratome definierten Ebene verstanden werden kann (roter Punkt). Die Winkel $\alpha_{1,2}$ wurden aus dem einschließenden Winkel Dummy—Co—L1/L2 berechnet. Der Torsionswinkel χ wurde immer auf das apikale Phosphoratom einer idealisierten QP bezogen (P—Dummy—Co—L1/L2).

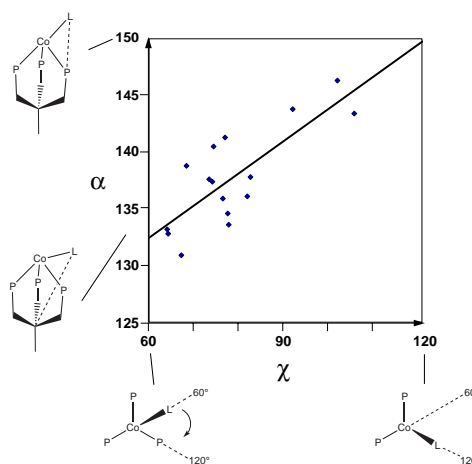


Abbildung 5.4.: Lineare Extrapolation von α gegen χ ergibt einen angenäherten Wert für $\alpha_0(60^\circ)$, der noch weiter verfeinert wurde.

von der rotatorischen Position der Koligandendonoren ändert sich zusätzlich auch ihre Stellung bezüglich des einschließenden Winkels der Koligand–Kobalt–Bindung und C_3 -Achse (Winkel $\alpha_{1,2}$ in Abb. 5.3). Die Definition der beiden benötigten winkelabhängigen Potentiale erfolgte mit Hilfe eines Dummyatoms, welches durch die Projektion des Metallatoms auf die durch die drei Phosphandonoren definierte Ebene erhalten wurde (roter Punkt in Abb. 5.3). Das periodische Potenzial $E(\chi)$ entlang des Torsionswinkels χ beschreibt den energetischen Verlauf bezüglich der Rotationsbewegung um die C_3 -Achse [Gl. (5.1)]. Die Höhe der Barriere wird durch die Kraftkonstante k_χ bestimmt.

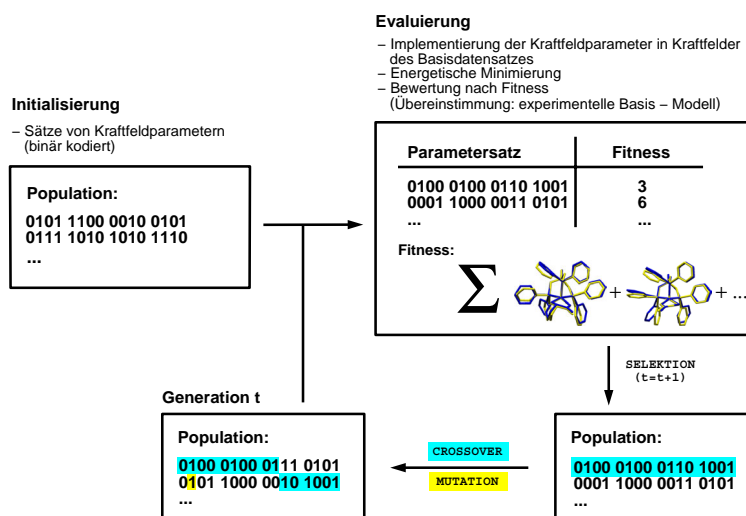
$$E(\chi) = k_\chi \cdot \cos(3\chi) \quad (5.1)$$

Wegen der Kopplung des Winkels α an den Torsionswinkel χ wurde auch das Potenzial für den Winkel α abhängig von χ berücksichtigt. Diese Abhängigkeit wurde mit aus Kristallstrukturen gemessenen Werten linear extrapoliert (Abb. 5.4). Mit Hilfe der extrapolierten Werte für $\alpha_0(60^\circ)$ und der Steigung m konnte für jeden Torsionswinkel χ_{RSA} der Röntgenstrukturanalyse ein spezifischer Idealwert α_0 berechnet werden [Gl. (5.3)]. Darauf aufbauend erfolgte die Berechnung des Potentials $E(\alpha)$ [Gl. (5.2)].

$$E(\alpha) = k_\alpha \cdot [\alpha - \alpha_0(\chi)]^2 \quad (5.2)$$

$$\alpha_0(\chi) = \alpha_0(60^\circ) + m \cdot (\chi_{RSA} - 60^\circ) \quad (5.3)$$

Das primär für die Beschreibung von *end-on*-koordinierten Liganden geeignete Modell konnte für *side-on*-koordinierte Liganden am Beispiel von an das *tripod*-Kobalt-

Abbildung 5.5.: Flussschema für *GA* bei Optimierung von Kraftfeldparametern.

Templat η^4 -koordinierten Butadienderivaten erweitert werden. Zu diesem Zweck rückte an die Stelle der Koordinaten der Koligandendonoren *L1* und *L2* in den Potenzialfunktionen ebenfalls Dummyatome. Sie repräsentierten die geometrischen Mittelpunkte der π -koordinierten Doppelbindungen. Alle drei in das Modell eingeführten Dummyatome wurden im Kraftfeld als masselose Punkte behandelt, die nach dem von Bosnich et al. eingeführten Prinzip der *dummy atom topology* alle wirkenden Kräfte auf die beschreibenden Atome direkt weiterleiteten.

Neben der neuen Einführung der Potenziale zur Beschreibung der Fünffachkoordination musste die Parametrisierung weiterer Potenziale mit Beteiligung des Metallatoms entwickelt werden. Dies sind im Wesentlichen weitere Valenzwinkeldeformationspotenziale zur Beschreibung der koordinativen Umgebung des Metallatoms sowie Bindungslängendeformationspotenziale mit Metallbeteiligung.

Als Optimierungsverfahren zum Auffinden einer geeigneten Parametrisierung dienten *Genetische Algorithmen (GA)*. Auf diese Weise konnten die gesuchten Parameter unter Ausnutzung der Rechenkapazität massiv parallel arbeitender Rechnerarchitekturen nicht nur für einzelne Konformationen, sondern gleich für einen ganzen Satz an Basisstrukturen angepasst werden. Die benötigten Basisstrukturen wurden Röntgenstrukturanalysen entnommen, deren kristallografische Daten entweder in der *Cambridge Structural Database (CSD)* oder in der arbeitskreisinternen Strukturdatenbank abgelegt sind. Um den Einfluss möglicher Gittereffekte in den zu Grunde gelegten Konformationen auf die Parameterentwicklung zu minimieren, wurden die Parametrisierungen nicht auf eine optimale Wiedergabe von kartesischen Koordinaten optimiert, sondern es wurde eine Bewertung über die Wiedergabe ausgesuchter interner Koordinaten, d.h.

über Bindungslängen, –winkel und Torsionswinkel vorgezogen.

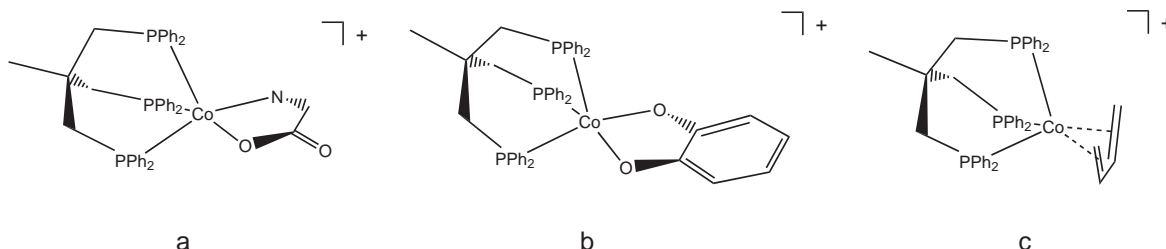


Abbildung 5.6.: Beispielkomplexe für die drei modellierten Substanzklassen — *tripod*-Kobalt-Aminocarboxylat (a), *tripod*-Kobalt-Katecholat (b), *tripod*-Kobalt-Dien (c).

Mit dem entwickelten Kraftfeldmodell unter Verwendung *Genetischer Algorithmen* wurden Kraftfelder für drei unterschiedliche Basisdatensätze optimiert. Sie unterschieden sich jeweils durch die koordinierten Koliganden voneinander. Der erste Basisdatensatz bestand aus 9 kristallografisch unabhängigen Konformationen von *tripod*-Kobalt-Templaten mit Aminocarboxylat-Koliganden (Verbindung (a) in Abb. 5.6), die aus 7 Röntgenstrukturanalysen entnommen wurden. Es konnte ein Kraftfeld optimiert werden, bei dem die Festkörperstrukturen mit einer durchschnittlichen *root-mean-square* (*rms*)-Abweichung von 0,511 Å wiedergegeben werden. Das Ziel der adäquaten Modellierung der Koordinationspolyeder konnte bei einem durchschnittlichem *rms*-Wert von 0,085 Å erreicht werden. Dieses Ergebnis verdeutlicht die Wirksamkeit der Bewertung mit gewichteten internen Koordinaten.

In der zweiten parametrisierten Substanzklasse nahmen Derivate von oxo- und amidato-substituierten Aromaten die Koligandfunktion an *tripod*-Kobalt-Templaten (b) ein. Darunter waren sowohl Vertreter von einkernigen als auch von zweikernigen Komplexen. Insgesamt lag für diese Substanzklasse ein Basisdatensatz aus 14 Konformationen vor, die 10 Röntgenstrukturanalysen entnommen waren. Hier betrug die mittlere Abweichung von den Festkörperstrukturen 0,403 Å. Hingegen zeigten die berechneten Koordinationspolyeder mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0,144 Å eine geringere Übereinstimmung mit den Kristallstrukturen als die Aminocarboxylat-Komplexe und dies obwohl die Gesamtstrukturen im Durchschnitt weitaus besser wiedergegeben werden konnten. Der Grund dafür ist auf die große Abweichung einzelner modellierter Koordinationspolyeder gegenüber dem Basisdatensatz zurückzuführen. Dagegen war der überwiegende Teil der Basiskonformationen sehr gut reproduziert.

Bei der dritten parametrisierten Substanzklasse handelte es sich um *tripod*-Kobalt-Template mit π -koordinierten Butadienderivate als Liganden (c). Die *rms*-Abweichung von 0,333 Å für diesen Basisdatensatz besaß insgesamt den niedrigsten Wert. Neben der durchgängig guten Wiedergabe der Gesamtmoleküle einschließlich der rotatori-

schen Stellung aller Phenylgruppen der *tripod*-Liganden wurden insbesondere auch die durch die Fünffachkoordination gebildeten Polyeder mit einer durchschnittlichen *rms*-Abweichung von 0,072 Å besonders gut modelliert.

Auf diese Weise konnte die Eignung des Modells zur Beschreibung von Kristallstrukturen von ein- und mehrkernigen fünffach σ -koordinierten *tripod*-Kobalt-Verbindungen in unterschiedlichen Oxidationsstufen wie auch für Verbindungen mit η^4 -koordinierten Butadienderivaten eindeutig belegt werden.

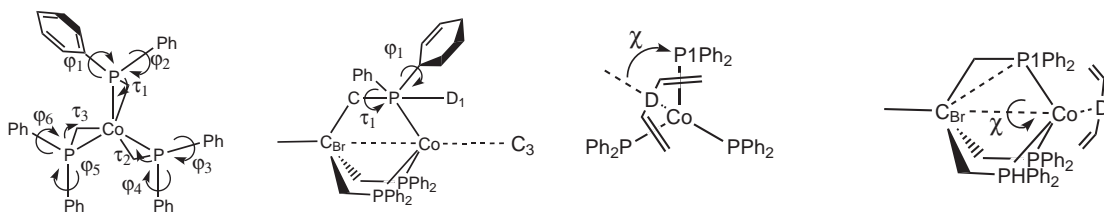


Abbildung 5.7.: Die varierten Freiheitsgrade (φ und τ) des *tripod*-Kobalt-Templats in zwei Ansichten (links). Die Torsionswinkel φ_{1-6} wurden analog zu φ_1 mit Hilfe von Dummyatomen wie D_1 ermittelt — $D_1-P-C_{\text{ipso}}-C_{\text{ortho}}$. Es ergeben sich ohne Berücksichtigung des einheitlichen Verhaltens der Torsionswinkel $\tau_1 - \tau_3$ ($\text{Co}-P-C-C_{\text{Br}}$) insgesamt 9 Freiheitsgrade für den *tripod*-Liganden. Unter Berücksichtigung eines einheitlichen Verhaltens reduziert sich ihre Anzahl auf 7 Freiheitsgrade. Die Bewegung des Diens wurde entlang χ -Koordinate variiert. Sie wurde mit dem Brückenkopf-Kohlenstoffatom C_{Br} und einem Dummyatom D als geometrischen Mittelpunkt der zentralen $C-C$ -Einfachbindung berechnet — $P1-C_{\text{Br}}-Co-D$. Insgesamt ergaben sich 8 zu variierende Freiheitsgrade.

Neben der Reproduktion statischer Strukturen aus Röntgenstrukturanalysen wurde am Beispiel zweier Dien-Komplexe auch nach weiteren energetischen, lokalen Minimumkonformationen gesucht. Hierfür wurde der Konformationsraum mit *deterministischen Methoden* systematisch durchsucht. Die nach der Koordination der Liganden verbliebenen inneren Freiheitsgrade der Komplexe konnten mit einer systematischen Variation von 8 Torsionswinkeln erfasst werden (Abb. 5.7). Am *tripod*-Liganden waren dies die rotatorische Stellung der Phenylgruppen (φ_{1-6}) sowie die Rückgratverdrillung (τ_{1-3}). Bei der Durchführung wurde ein einheitliches Verhalten aller drei Torsionswinkel vorausgesetzt. Die Dien-Koliganden wurden wie eine um die C_3 -Achse des *tripod*-Metall-Templats rotierende Scheibe behandelt. Zur Beschreibung dieser Bewegung wurde der Torsionswinkel $P1-C_{\text{Br}}-Co-D$ (Abb. 5.7, links) variiert. Bei zwei Einstellungen jeder der 6 Torsionswinkel φ sowie zwei Einstellungen für die Torsionswinkel τ und 12 Einstellungen für den Dien-Liganden ergaben sich ausgehend von einer künstlich erzeugten Ausgangsstruktur 1536 zu minimierende Startgeometrien.

Die Konformationssuche für den *tripod*-Kobalt-Butadien-Komplex ergab 60 lokale Minimumkonformationen, die unter Berücksichtigung der C_3 -Symmetrie auf 20 unabhängige lokale Minima eingeschränkt werden konnten. Energetisch unterscheiden sich

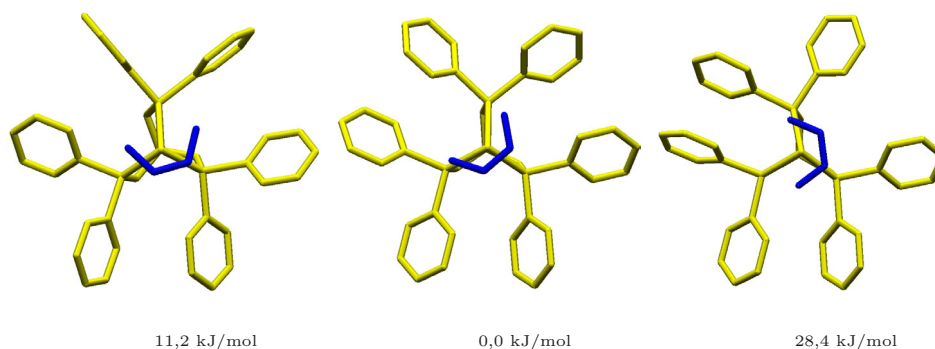


Abbildung 5.8.: Drei der 20 gefundenen unabhängigen Minimumkonformationen für den Butadien-Komplex: die Kristallstruktur (links), das gefundene globale energetische Minimum (mitte) und die energetisch höchste Minimumkonformation (rechts).

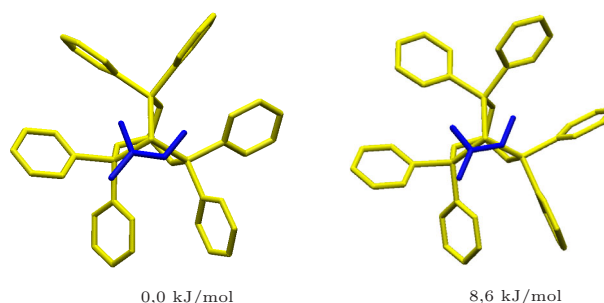


Abbildung 5.9.: Zwei der 10 gefundenen Minimumkonformationen für den Isopren-Komplex: die Kristallstruktur und globales energetisches Minimum (links) und die energetisch höchste Minimumkonformation (rechts).

die Minima um maximal 28,4 kJ/mol voneinander. Der Butadienligand kann sowohl in einer gestaffelten als auch in einer annähernd ekliptischen Anordnung bezüglich des geometrischen Mittelpunkts der zentralen C—C-Einfachbindung zu einem Phosphoratom des koordinierten *tripod*-Liganden vorliegen. Hinsichtlich des *tripod*-Liganden unterscheiden sich die lokalen Minima in den rotatorischen Stellungen der Phenylgruppen und auch im Ausmaß der Verdrillung des bicyclooctanartigen *tripod*-Metall-Grundgerüsts. Die Kristallstruktur konnte bei der Suche als unabhängiges lokales Minimum gefunden werden. Allerdings stellt sie nicht das globale Minimum dar, sondern wurde energetisch um 11,2 kJ/mol über der gefundenen globalen Minimumkonformation berechnet (Abb. 5.8).

Am Beispiel des *tripod*-Kobalt-Isopren-Komplexes wurden wegen des höheren sterischen Anspruchs lediglich 31 lokale Minimumkonformationen gefunden, deren Zahl unter Berücksichtigung der C_3 -Symmetrie auf 10 unabhängige lokale Minima reduziert werden konnte (Abb. 5.9). Auch für diesen Komplex konnte die Kristallstruktur als unabhängiges lokales Minimum verifiziert werden und stellt im Unterschied zum

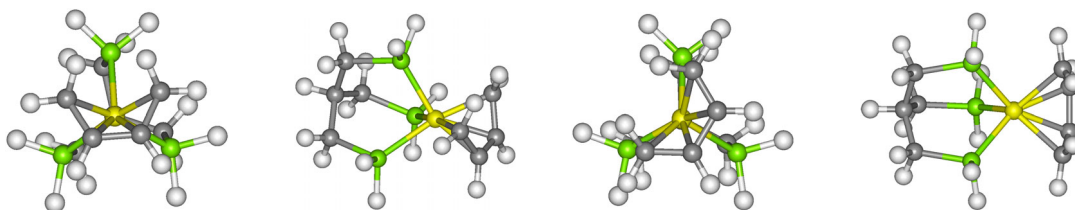


Abbildung 5.10.: Optimierte Struktur des Grund- und Übergangszustands der Dien-Rotation am vereinfachten System von vorne und von der Seite betrachtet.

Butadien-Komplex auch das globale Minimum dar. Der energetische Unterschied zwischen den einzelnen lokalen Minima ist mit maximal 8,6 kJ/mol geringer als beim Butadien-Komplex.

Außer der globalen Suche nach energetischen Minimumkonformationen wurde versucht, eine geeignete Methode zur Berechnung der energetischen Barrieren zwischen lokalen Minima zu finden. Die abgestufte Generierung von Mischgeometrien zweier lokaler Minimumkonformationen ist ein Weg, die energetische Barriere für einen linearen Übergang der beiden Minima ineinander zu simulieren. Dafür wurde jedes lokale Minimum entlang der χ -Achse um 120° gedreht ein zweites Mal erzeugt. Anschließend wurden die energetischen Barrieren für sämtliche Kombinationen der nun in doppelter Anzahl vorliegenden lokalen Minima berechnet. Als letzter Schritt wurde durch systematische Kombination der berechneten Barrieren der energetisch günstigste Weg gesucht, bei dem das Dien von einem durch den *tripod*-Liganden determinierten Raumdrittel in ein benachbartes entlang der χ -Achse rotiert. Allerdings konnten bislang mit dieser Methode keine mit experimentellen Werten im Einklang stehenden Übergangsenergien ermittelt werden, da das molekülmechanische Modell offensichtlich lediglich den kleineren, sterischen Anteil der energetischen Barriere zu erfassen vermag.

Ergänzend zu den entwickelten Kraftfeldmethoden wurde mit *Dichtefunktional (DFT)*-Methoden unter Verwendung des *B3LYP*-Funktional in Kombination mit dem Basissatz *LANL2DZ* ein Modell für den Übergangszustand der Dien-Rotation untersucht. In diese Methode fließt der elektronische Anteil der Rotationsbarriere mit ein. Zur Überprüfung der Eignung dieser Methode für das vorliegende Problem wurde ausgehend von der Kristallstruktur des Butadien-Komplexes eine Strukturoptimierung durchgeführt. Die optimierte Struktur reproduziert die Kristallstruktur mit einer *rms*-Abweichung von 0,206 Å und damit ähnlich gut wie das molekülmechanische Kraftfeld. Anschließend wurde die Struktur für ein vereinfachtes System, bei dem die Phenylgruppen des *tripod*-Liganden durch Wasserstoffatome ersetzt waren, ebenfalls optimiert. Desweiteren wurde der Übergangszustand für die Rotation des Butadien-Liganden bestimmt und durch eine Frequenzrechnung als solcher bestätigt. Die berechnete elektronische Rotationsbarriere beträgt 55,8 kJ/mol. Die analoge Berechnung für ein verein-

fachtes System mit Isopren–Liganden ergibt eine geringfügig höhere Barriere von 57,6 kJ/mol.

Die erzielten Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass es möglich ist, fünffach koordinierte *tripod*–Kobalt–Komplexe unterschiedlicher Oxidationsstufen mit verschiedenartigen Liganden mit einem auf Valenzwinkelpotenzialen basierendem molekülmechanischem Modell zu untersuchen. Dieses Konzept ist einheitlich und frei von an Bedingungen geknüpften Parametrisierungen. Die Vielzahl gefundener Minimumkonformationen in den globalen Konformationsanalysen und die adäquate Reproduktion ganzer Basisdatensätze belegen, dass die konformative Flexibilität der Fünffach–Koordination ausreichend wiedergegeben werden kann. Der entwickelte Ansatz zur Berechnung der Rotationsbarrieren eröffnet die Perspektive, ein umfassendes Bild der untersuchten Konformationsräume zu gewinnen und sind ein erster Schritt auf dem Weg zum grundlegenden Verständnis von Struktur–Aktivitäts–Beziehungen.

6. Methoden

6.1. Allgemeine Angaben

Alle rechenintensiven Aufgaben wie Kraftfeldparameter-Optimierungen und Konformationsanalysen wurden auf Supercomputern des Typs *CRAY T3E 600* bzw. *CRAY T3E 1200* am John-von-Neumann-Institut für Computing (NIC) in Jülich ausgeführt. Die Rechner sind mit je 512 Prozessoren und 128 MB RAM bzw. 512 MB RAM/Prozessor und einer *Overall Peak Performance* von 307 bzw. 614 GFLOPS ausgestattet. Das NIC ist eine Gemeinschaftsgründung des Forschungszentrums Jülich und des Deutschen Elektronen Synchrotrons (DESY). Als laufendes Betriebssystem der *CRAY*-Rechner ist *UNICOS/mk* installiert. Zusätzlich stand als lokale Arbeitsplattform eine *Silicon Graphics Octane*, mit *MIPS R10000* Prozessor, 250 MHz Taktfrequenz und 1 GB RAM unter dem Betriebssystem *IRIX64 Release 6.5* zur Verfügung sowie für die *DFT*-Rechnungen ein PC mit einem *AMD Athlon XP* Prozessor mit einer Taktfrequenz von 1,7 GHz und 512 MB RAM unter dem Betriebssystem *MS Windows 2000*.

Alle Parameteroptimierungen mit *Genetischen Algorithmen* wurden mit einer selbst ausgebauten und modifizierten Version des Programms *GAPAO*^{96,111} vorgenommen. Es ist unter Verwendung der *Message Passing Interface (mpi)*¹³⁹-Bibliotheksfunktionen vollständig parallelisiert auf dem *CRAY*-System installiert worden. Die Funktionen des *Genetischen Algorithmen* stammen aus der im *PGA*-Programmpaket¹⁴⁰ (*Parallel Genetic Algorithm Program Package*) bereitgestellten Bibliothek. Für Suchen im Konformationsraum wurde das von V. Schulz entwickelte Programm *Grid_Search* verwendet. Es ist ebenfalls parallelisiert in der Lage solche systematischen Suchen durchzuführen.

6.2. Das MM2*-Kraftfeld

Als Rahmenkraftfeld für den organischen Teil der Verbindungen diente das MM2*-Kraftfeld, bei dem es sich um eine modifizierte Version des bewährten MM2-Kraftfeldes für organische Moleküle von N. L. Allinger handelt.¹⁴¹ Es ist im kommerziellen Programmpaket *MacroModel*.²⁵ verfügbar, von dem die Version *MacroModel 5.4* benutzt wurde. In dieser Arbeit wurden damit die Moleküle visualisiert und vorläufige Kraftfelder aufgestellt. Jedoch wurden die vorläufigen Kraftfelder nicht energetisch minimiert, da sämtliche metallinvolvierenden Parameter für Potenzialfunktionen zunächst nicht verfügbar waren und über Parameteroptimierungen ermittelt werden mussten.

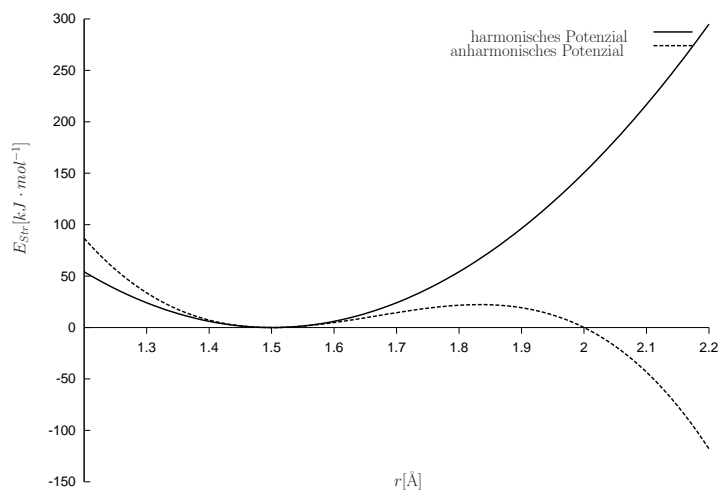


Abbildung 6.1.: Verlauf eines harmonischen und anharmonischen Potentials exemplarisch dargestellt ($r_0 = 1.5 \text{ \AA}$, $k_b = 2.0 \text{ mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$)

Das konnte aber nicht mit dem *MacroModel*-Programmpaket realisiert werden, weil hierfür der allgemein Quelltext des Programms benötigt wurde, der nicht frei zur Verfügung stand. Deshalb wurden alle Kraftfeldrechnungen mit einer Version des als Quelltext im Internet zugänglichen *YAMMP*-Kraftfeldprogramms von R. K. Z. Tan¹⁴² durchgeführt, dessen Potenzialterme an diejenigen des *MacroModel* angepasst wurden und identische Ergebnisse lieferten. Diese Anpassung wurde in Zusammenarbeit mit K. Allinger vorgenommen.¹⁴³ Die Unterschiede des MM2*-Kraftfeldes zum Original-MM2-Kraftfeld liegen in der Berücksichtigung der elektrostatischen Terme, der Out-of-Plane-Deformationen, der Behandlung konjugierter Systeme und von Wasserstoffbrückenbindungen. Im MM2*-Kraftfeld werden folgende Wechselwirkungen durch Potenzialterme berücksichtigt: Bindungslängen- und Bindungswinkeldeformationen, Torsionspotentiale, Out-of-Plane-Deformationen, Streck-Winkel-Kreuzterme, Van-der-Waals-Wechselwirkungen und elektrostatische Wechselwirkungen.

6.2.1. Bindungslängendeformation

Als Potenzialfunktion für Bindungslängendeformationen dient ein harmonisches Potenzial. Es ergibt sich durch Integration des Hook'schen Gesetzes. Als erste Näherung für die Anharmonizität wird das harmonische Potenzial um einen kubischen Korrekturterm erweitert.

$$E_{Str} = \frac{1}{2} \cdot k_{Str} \cdot \left[(r - r_0)^2 - 2(r - r_0)^3 \right] \quad (6.1)$$

Im Fall einer Stauchung der Bindung aus der Ruhelage steigt die potentielle Energie steiler und bei einer Streckung flacher an als das harmonische Potenzial an (Abb. 6.1). Jedoch besitzt die Funktion ein Maximum r_{max} und bei größeren Auslenkungen nimmt

die Energie ab, was für eine Minimierung fatale Folgen hätte. Aus diesem Grund wird im Bereich $r > r_{max}$ wieder mit dem harmonischen Potenzial gerechnet. Als Einheit in [Gl. (6.1)] für k_{Str} der Bindungslängenkraftkonstanten gilt $\text{mdyn} \cdot \text{Å}^{-1}$, wobei $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$ entsprechen und r_0 der Gleichgewichtsabstand in Å angegeben ist. Somit wird die Energie in $\text{mdyn} \cdot \text{Å}$ erhalten. Das entspricht 10^{-21} kJ und kann durch Multiplikation mit $601,99392$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ umgerechnet werden.¹⁴³ Für eine Umrechnung in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ beträgt der Umrechnungsfaktor $71,94$.

6.2.2. Bindungswinkeldeformation

Ähnlich wie bei der Bindungslängendeformation wird der energetische Verlauf einer Winkeldeformation durch ein korrigiertes harmonische Potenzial beschrieben. Allerdings ist die anharmonische Korrektur hier ein Term 6. Ordnung. Bei starken Verzerrungen sind Potenzialwände dadurch steiler und bei kleinen Abweichungen vom Idealwinkel α_0 steigt die Energie E_{Winkel} flacher an. Im MM2*-Kraftfeld werden die Winkel in rad ($1 \text{ rad} = 180^\circ \cdot \pi^{-1}$) gemessen. Die Konstante k_{Winkel} wird in $\text{mdyn} \cdot \text{Å} \cdot \text{rad}^{-2}$ und die Konstante $k_{unh} = 0.754 \text{ rad}^{-4}$ eingesetzt.

$$E_{Winkel} = \frac{1}{2} \cdot k_{Winkel} \cdot [(\alpha - \alpha_0)^2 + k_{unh} \cdot (\alpha - \alpha_0)^6] \quad (6.2)$$

Daraus ergibt sich für die Energie ebenfalls die Einheit $\text{mdyn} \cdot \text{Å}$ mit dem Umrechnungsfaktor $601,99392$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

6.2.3. Torsionspotenziale

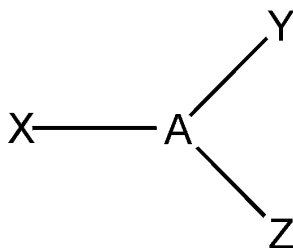
Die Potenzialprofile, die durch die Veränderung von Torsionswinkeln entstehen, sind periodischer Natur. Im MM2*-Kraftfeld werden solche Torsionspotenziale durch eine nach dem dritten Glied abgebrochene Fourier-Reihe berücksichtigt. So lassen sich periodisch alle 60° Minima beschreiben.

$$E_T = k_{t1} \cdot (1 + \cos \omega) + k_{t2} \cdot (1 - \cos 2\omega) + k_{t3} \cdot (1 + \cos 3\omega) \quad (6.3)$$

Torsionspotenziale von organischen Molekülen lassen sich mit Hilfe der Koeffizienten k_{t1}, k_{t2}, k_{t3} beschreiben. In [Gl 6.3] fehlt jedoch ein Faktor $0,5$, so dass bei der Umrechnung einer Konstante von $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sich ein Umrechnungsfaktor von $0.5 \cdot 4.184 = 2.092$ ergibt.

6.2.4. Out-of-Plane Deformationen

Uneigentliche Diederpotenziale für Diederwinkel der Form X–A–Y–Z (siehe Abb. 6.2) werden verwendet, um die Planarität von an sp^2 -hybridisierten Atomen gebundenen Atomen X, Y, und Z zu beschreiben. Das geschieht mit einer Potenzialfunktion, in der das zweite Glied aus [Gl 6.3] verwendet wird, so dass bei 180° ein energetisches Minium entsteht.

Abbildung 6.2.: sp^2 -hybridisiertes Zentralatom A mit drei Substituenten X, Y und Z.

6.2.5. Kreuzterm-Potenzial

Die Deformation von Bindungswinkeln zeigt eine Kopplung mit der Bindungslänge. Die Bindungslänge ist bei kleinen Winkeln größer als bei großen. Diese Kopplung wird im MM2*-Kraftfeld durch sogenannte Kreuzterm-Potenziale berücksichtigt.

$$E_{KT} = k_{kt} \cdot (\alpha - \alpha_0) \cdot [(r_A - r_{0A}) + (r_B - r_{0B})] \quad (6.4)$$

Allerdings werden diese Potenziale bei der Parametrisierung in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, da sie weniger als 1% zur Gesamtenergie beitragen. Außerdem besitzt die Funktion den Nachteil, dass bei einer konstanten Summe der Bindungslängenabweichungen sie sich linear verhält und somit eine maximale Abweichung des Winkels vom Idealwert begünstigt. Die Bindungslängen werden in Å, die Winkel in rad und die Kraftkonstante k_{kt} in $\text{mdyn} \cdot \text{rad}^{-1}$ eingesetzt. Man erhält E_{KT} in $\text{mdyn} \cdot \text{Å}$ mit einem Umrechnungsfaktor in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ von 601.99392.

6.2.6. Elektrostatische Wechselwirkungen

Die weitreichendsten Wechselwirkungen im Kraftfeld sind die elektrostatischen Wechselwirkungen. Deren Potenzial nimmt lediglich mit r^{-1} ab. Im MM2*-Kraftfeld erfolgt die Beschreibung mit dem Coulombschen Gesetz unter Verwendung von Partiaalladungen.

$$E_C = \frac{q_i \cdot q_j \cdot e^2}{4\pi \cdot \varepsilon_0 \cdot r_{ij}} \quad (6.5)$$

Die als Vielfaches der Elementarladung $e = 1.60219 \cdot 10^{-19} \text{C}$ angegebenen Partiaalladungen q_i und q_j werden von Bindungsdipolen entnommen, die im MM2-Kraftfeld verwendet werden und der Abstand der Ladungen r_{ij} wird in Å angegeben. Damit beträgt der Umrechnungsfaktor in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ hier $6.0199 \cdot 10^{20}$. Es hat sich gezeigt, dass es von Vorteil ist, wenn dieses Potenzial schneller konvergiert, indem es mit $1/r_{ij}$ multipliziert wird. Diese ist bei der Potenzialfunktion im YAMMP-Kraftfeldprogramm umgesetzt.

6.2.7. Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Als Van-der-Waals-Term versteht man die empirische Zusammenfassung von nicht-bindenden Wechselwirkungen permanenter, induzierter und kurzlebiger Multipole. Im MM2* Kraftfeld wird dafür das Hill-Potenzial verwendet, das ein Hybrid zwischen Morse¹⁴⁴ und Lennard-Jones-Potenzial¹⁴⁵ ist. Es ist dem Buckingham-Potenzial¹⁴⁶ verwandt. Diese Funktion steigt bei sehr kleinen Abständen mit $\sim r^{12}$ an, wirkt bei größeren Abständen leicht anziehend und nähert sich dann asymptotisch Null an.

$$E_H = \varepsilon \left[2.9 \cdot 10^5 \cdot e^{-12.5 \frac{r}{r_0}} - 2.25 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (6.6)$$

Die erhaltene Energie E_H ist in kcal/mol angegeben. Somit beträgt der Umrechnungsfaktor 4,184 (vgl. Abschnitt 6.2.1). Die benötigten Parameter $r_0 = \frac{r_{0A} + r_{0B}}{2}$ und $\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B}$ berechnen sich aus den zu jedem Atomtyp vorhandenen Werten r_{0X} für den van-der-Waals-Radius und ε_X als Maß für die Stärke der Wechselwirkung.

6.2.8. Ungesättigte konjugierte Systeme

Die Beschreibung von konjugierten Systemen wie Dienen, Enonen und Aromaten wird im MM2*-Kraftfeld wiederum über eine geeignete Parametrisierung des 2. Gliedes von Torsionspotenzialen erreicht (vgl. [Gl. (6.3)]). Die Parameter wurden an die im MM2 verwendeten Parameter aus Self-Consistent-Field-(SCF)-Rechnungen angepasst. Bei der Parametrisierung der Butadienderivate wurden diese Potenziale teilweise bewusst aus dem Kraftfeld entfernt, weil sie zu einer Beschreibung der Diene führte, die nicht den Festkörperstrukturen entsprach.

6.2.9. Wasserstoffbrückenbindungen

Wasserstoffbrückenbindungen werden im MM2*-Kraftfeld mit speziellen Parametern, die an das Kraftfeld AMBER angelehnt sind, über den Van-der-Waals Potenzialterm im Kraftfeld berücksichtigt.

6.2.10. Speziell in YAMMP eingefügte Potenzialfunktionen für metallinvolvierende Potenziale

Wie bereits erwähnt, wurde mit Hilfe des *MacroModel*-Programms, für das eine graphische Oberfläche zur Verfügung steht, ein parametrisiertes Rahmenkraftfeld mit den oben aufgeführten Potenzialfunktionen erstellt. Das Rahmenkraftfeld erstreckt sich auf den organischen Teil der Strukturen, deren Parametrisierung mit Ausnahmen unverändert blieb. Als „Platzhalter“ sind provisorisch Parameter für die meisten Potenziale mit Metallbeteiligung eingefügt. Diese vorläufig parametrisierten Potenziale sind Bindungslängen- und Winkeldeformationspotenziale, die direkt über Ligand- und

Metallatomen definiert werden können. Hierbei müssen lediglich die zugehörigen Parameter optimiert werden, während die Potenzialfunktion selbst unbeeinflusst bleibt. Während dieser Prozedur werden keine weiteren Potenziale hinzugefügt oder entfernt.

Neben diesen zum MM2*-Kraftfeld analogen Potenzialfunktionen erfordert die Beschreibung der besonderen Verhältnisse der Fünffachkoordination weitere benutzerdefinierte Potenzialfunktionen (siehe Abschnitt 2.4). Ihre Implementierung ist in den Quellcode des in dieser Arbeit verwendeten *YAMMP*-Programmpakets möglich (siehe folgenden Abschnitt). Es handelt sich dabei um das harmonische Potenzial für den Winkel α mit variablem Idealwinkel in Abhängigkeit des Torsionswinkel χ , für dessen Definition ebenfalls die Projektion des Metallatoms auf die Ebene der drei Phosphandoren benötigt wird. Bei den σ -koordinierten Donoren wurden die Potenziale direkt mit den Koordinaten der Donoratome selbst berechnet. Hingegen wurde zur Beschreibung der π -Bindungen der geometrische Mittelpunkt der Doppelbindung als Bezugspunkt für das Potenzial gewählt.

6.3. Die modifizierte Version des *YAMMP*-Kraftfeldprogramms

An zentraler Stelle, vor allem was den Verbrauch an Rechenzeit anbetrifft, stand in der vorliegenden Arbeit eine modifizierte Version des **Yet Another Molecular Modeling Package** *YAMMP*-Kraftfeldprogramms. Es ist als ein in prozeduralem C geschriebener Quellcode allgemein im Netz zugänglich und lässt wegen seines modularen Aufbaus weitreichende Modifikationen in der Programmstruktur zu. Von K. Allinger wurden die Potenzialterme an das MM2*-Kraftfeld angepasst. Anschließend hat J. Hunger eine von K. Allinger eigens zu diesem Zweck vorgesehene Optimierungsfunktion des *YAMMP*-Pakets, die veränderte Parameterwerte in das Kraftfeld implementiert und die Struktur anschließend energetisch minimiert, mit Funktionen des PGA-Programmpakets verknüpft. Auf diese Weise wurde erstmalig die Kraftfeldparameteroptimierung mit Genetischen Algorithmen ermöglicht. Es sind bereits im Quelltext Module vorgesehen, mit denen der Benutzer eigene Potenzialterme (Benutzerpotenziale) einfügen oder eigene Methoden (z.B. das Einfügen von Constraints) implementieren kann. V. Schulz hat zum ersten Mal das ebenfalls von K. Allinger entwickelte Modul zur systematischen Variation von Koordinaten genutzt, um in einem selbstentwickelten Programm parallelisiert globale Konformationsanalysen sowohl mit und als auch ohne Constraints durchzuführen. In der vorliegenden Arbeit wurden Funktionen für die Bewertung Güte der Modellierung in internen Koordinaten in das Programm integriert, sowie eine automatische Protokollierung und statistische Auswertung ausgesuchter Koordinaten ermöglicht. Außerdem mussten die speziellen Potenzialfunktionen für die Fünffachkoordination mit in das Kraftfeld aufgenommen werden und eine Anpassung des Quellcodes der neuen Potenzialterme für die Konformationsanalysen vorgenommen werden.

| | |
|------------------------------|--|
| <i>MM2toYAMMPconverter.x</i> | konvertiert die <i>.mmo</i> -Datei im <i>MacroModel</i> -Format in eine Koordinatendatei <i><Dateiname>.ARC</i> und eine Kraftfelddatei <i><Dateiname>.DES</i> im <i>YAMMP</i> -Format |
| <i>YAMMPtoMM2converter.x</i> | konvertiert die Koordinatendatei <i><Dateiname>.ARC</i> im <i>YAMMP</i> -Format in eine Datei <i><Dateiname>.dat</i> im <i>MacroModel</i> -Format |
| <i>arc.x</i> | konvertiert Koordinatendatei <i><Dateiname>.ARC</i> aus dem <i>ACSCII</i> ins Binärformat <i><Dateiname>.arc</i> |
| <i>des.x</i> | konvertiert Kraftfelddatei <i><Dateiname>.ARC</i> aus dem <i>ACSCII</i> ins Binärformat <i><Dateiname>.arc</i> |
| <i>mimesis.x</i> | minimiert Ausgangsstruktur in das nächstgelegene lokale energetische Minimum |

Tabelle 6.1.: Die wichtigsten ausführbaren Programmdateien des *YAMMP*-Programmpakets, die nach dem Kompilieren im Verzeichnis *YAMMP/Bin/* abgelegt sind.

Zwar wirkt das *YAMMP*-Kraftfeldprogramm wegen seines unübersichtlichen und komplizierten Aufbaus zunächst sehr unhandlich in der Anwendung, jedoch erlaubt es eine individuelle Gestaltung der Modellierung, wie es sonst bei Kraftfeldprogrammen in diesem Ausmaß nicht möglich ist. Da jede Art von graphischer Oberfläche fehlt, ist allerdings auch die Nutzung als „Black Box“ zusätzlich erschwert. Um einen groben Einblick in die Programmstruktur zu geben, wird im Folgenden auf ausgesuchte Elemente näher eingegangen.

6.3.1. Programmdateien

Nach dem Kompilieren liegen mehrere ausführbare Programmdateien vor, die im Verzeichnis *YAMMP/Bin/* abgelegt sind. Die Wichtigsten davon sind in Tab. 6.1 dargestellt. Wiederum in Tab. 6.2 ist eine Auswahl wichtiger Dateien des Quelltextes von Haupt- und Unterprogramme aufgeführt. Der Quelltext des Hauptprogramms für die energetische Minimierung *mimesis.x* befindet sich im Modul *mimesis.c*, das wie alle zu diesem Programm zugehörigen Unterprogramme im Verzeichnis *YAMMP/Source/Core/mimesis/* zu finden ist. Zu den meisten Dateien des Typs *<dateiname>.c* gehört auch eine „Header“-Datei mit der Extension *<dateiname>.h*. Weitere Hauptprogramme des Gesamtpakets sind in den Verzeichnissen *YAMMP/Source/Core/des/* und *YAMMP/Source/Core/arc/* als C-Quellcode erfasst. Es sind dort die entsprechenden Module *des.c* bzw. *arc.c*. Das Programm *des.x* konvertiert die Textdatei mit den Parameter-einträgen für die entsprechenden Atome in eine Binärdatei. Mit dem Programm *arc.x* werden die Koordinaten der Atome binär konvertiert.

Im Verzeichnis *YAMMP/Source/Core/mimesis/* sind neben der Datei *mimesis.c*, die das Hauptprogramm enthält, weitere wichtige Dateien mit dem Quelltext der benötig-

6. Methoden

| Modul | Aufgabe | wichtige Funktionen |
|------------|---|--|
| confor.c | Manipulation von Koordinaten für Konformationssuchen | KA_MMCFMfct() move_atom_group() set_MMCFMfctdb() |
| coords.c | Einlesen und Herausschreiben der Koordinaten- bzw. Kraftfelddateien | backup() evaluation_coords2file() get_atom() get_coords() read_evaluation_coordinatesdb() read_dymf() read_intcoorddb() set_atom() set_coords() |
| e_stud.c | Potenzialfunktionen der Constraints | get_stud() read_stud() set_stud() stud_e() |
| e_user.c | Potenzialfunktionen der χ - und α -Koordinaten | fktalpha() fkt_chi() get_trpd() read_user() set_trpd() |
| energy.c | Energieberechnung | init_energy() pot_Energy() write_pe() |
| forces.c | Zuordnung der benötigten Potenzialfunktionen im Kraftfeld | read_desf() |
| interp.c | Kontrolle und Initialisierung der gebrauchten Funktionen | init_interp() interp() get_ysh() minim() set_ysh() |
| mimesis.c | Hauptprogramm für energetische Minimierung | main() mimesis() usage() user_function_template() |
| minim1.c | Minimierungsalgorithmen | cgpr_minimize() davidon() |
| molecule.c | Initialisierung und Kontrolle aller Einlese und Schreibprozeduren, sowie Implementierung von Parametern und während des <i>GA</i> | expand_bin_molecule() free_molecules() get_molecule() KA_MMOPTfct() read_bin_molecule() read_prescribed_bin_molecules() set_MMOPTfctdb() set_molecule() write_bin_molecule() |
| pef.h | Makros für Potenzialfunktionen | |
| usrmtd.c | Funktionen zur Kontrolle der Constraints | get_torsion() user_method() |

Tabelle 6.2.: Aufgabe wichtiger Module des *YAMMP*-Pakets mit ausgesuchten Funktionsnamen, die in diesen Modulen definiert sind. Es fehlen die aus Übersichtlichkeitsgründen übergebenen Argumente.

ten Unterprogramme gespeichert (siehe Tab. 6.2). Solche Dateien sind: `molecule.c`, `forces.c`, `coords.c`, `energy.c`, `interp.c`, `minim1.c`, `e_user.c`, `e_stud.c`, `confor.c`, `usrmtd.c` und `pef.h`.

Durch das Hauptprogramm `main()` in der Datei `mimesis.c` wird die Art des Programmaufrufs kontrolliert und die gewünschte Funktion aufgerufen. Diese kann eine, der im selben Modul enthaltenen Versionen der Funktion `mimesis()` sein oder auch z.B. ein Testaufruf der Kraftfeldparameteroptimierungsfunktion `KA_MMOPtfcT()`, die in der Datei `molecule.c` definiert wird.

6.3.2. Beispiel einer Prozedur im YAMMP-Programmpaket

Zur Erläuterung einer exemplarischen Prozedur soll eine einfache Minimierung mit dem Programm `mimesis.x` am Beispiel einer einzelnen, im Binärformat vorliegenden Konformation vereinfacht beschrieben werden (Abb. 6.3). Beim Aufruf einer der Versionen von `mimesis()` durch das `main()`-Programm werden zunächst nach einigen Kontrollroutinen die Koordinaten, das Kraftfeld, sowie die Einstellungen für die energetische Minimierung des Moleküls eingelesen und dafür vorgesehenen Datenstrukturen zugeordnet. Anschließend wird die eigentliche Minimierung durchgeführt und eine Binärdatei mit der minimierten Struktur geschrieben.

Die Einleseroutinen sind in der Funktion `read_dymf()` (Einlesen der Koordinatendatei `<dateiname>.ARC`) und in der Funktion `read_desf()` (für die Deskriptordatei mit den Kraftfeldparametern `<dateiname>.DES`) enthalten. Die Funktion `read_dymf()` ist in der Datei `coords.c` und `read_desf()` in der Datei `forces.c` definiert. Alle Definition von Funktionen, die eine Zuordnung von Moleküldaten in Strukturen veranlassen — dem nächsten Programmschritt — befinden sich im Modul `molecule.c`. Im Beispielfall wird die Version `get_molecule()` verwendet. Mit Hilfe der hier enthaltenen Unterfunktionen, die in `coords.c`, `interp.c` und diversen, nach dem Schema `e_<Potenzialtyp>.c` benannten Dateien definiert sind, werden alle Daten in der Struktur `MMmolecule` (`molecule.h`) abgespeichert. Für die anschließende Minimierung ist es wichtig zu erwähnen, dass bereits beim Einlesen mit `read_desf()` eine Übergabe an `init_energy()` in `energy.c` geschieht und die Parameter den Potenzialfunktionen über eine spezifische Nummer zugeordnet werden. Die für die Potenzialfunktionen spezifischen Nummern sind in `pef.h` verzeichnet. Sie werden in einem Vektor `pef[]` abgelegt. Die Minimierung wird mit `interp()` aus `interp.c` eingeleitet. In dieser Funktion gibt es mehrere Optionen, die wieder mit spezifischen Nummern versehen sind und in `instr.h` deklariert werden. Wenn als Option die Minimierung mit einer konjugierten Gradientenmethode nach Pollack und Ribière vorgesehen ist, wird `cgpr_minimize()` aufgerufen. Beim Gradientenabstieg wird immer wieder eine Neuberechnung der Energie benötigt. Dieses geschieht mit `potEnergy()` aus dem Modul

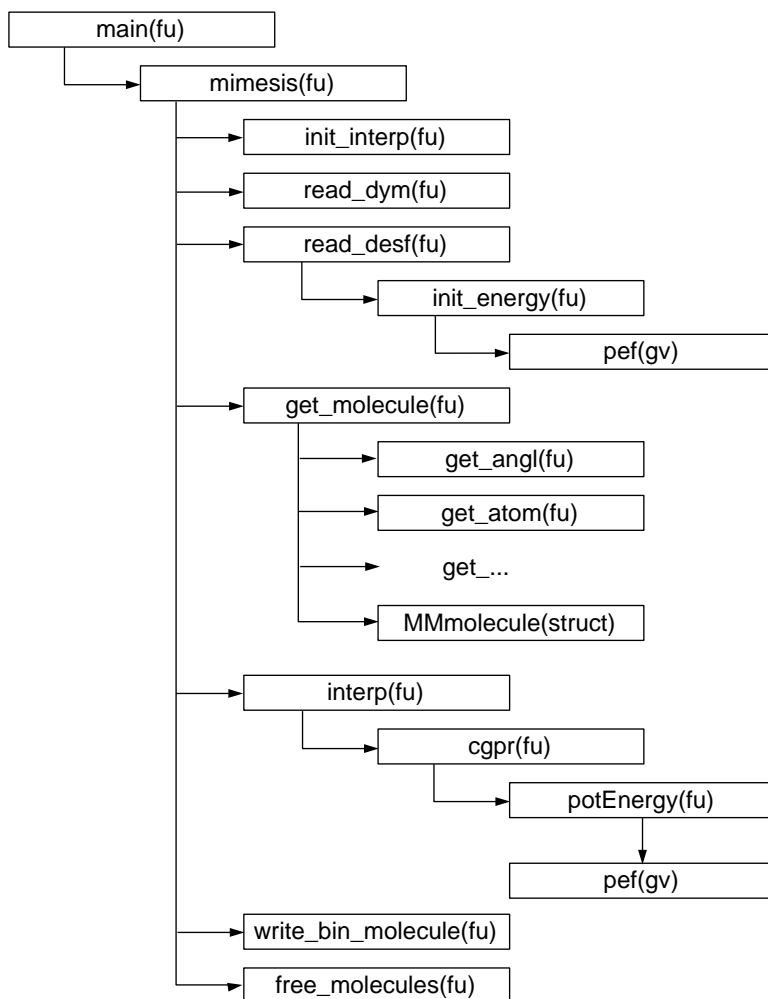


Abbildung 6.3.: Übersicht der wichtigsten Funktionen einer exemplarischen Prozedur im *YAMMP*-Programmpaket. Mit *fu* werden Funktionsaufrufe abgekürzt, mit *struct* Strukturen und mit *gv* Vektoren von Funktionszeigern. Es sei aber betont, dass nur eine grobe Übersicht gegeben ist.

energy.c. Die einzelnen Potenzialfunktionen zur Energieberechnung sind wieder in den Dateien *e_<Potenzialtyp>.c* definiert. Sie werden aber nicht einzeln aufgerufen, sondern sukzessiv mit Hilfe von Funktionszeigern abgearbeitet. Diese Vorgehensweise zusammen mit der Tatsache, dass alle für die Minimierung des Moleküls benötigten Angaben während der gesamten Prozedur in Strukturen gespeichert sind und auf sie ebenfalls nur über Zeiger zugegriffen wird, erlaubt eine enorme Erhöhung der Rechengeschwindigkeit. Nach erfolgter Minimierung schreibt das Programm über die Funktion *write_bin_molecule()* aus *molecule.c* die Binärdatei mit der minimierten Struktur und gibt den Arbeitsspeicher wieder frei.

6.3.3. Einbindung benutzerdefinierter Potenziale

Dieses Beispiel zeigte nur einen kleinen Teil der in *YAMMP* vorgesehenen Möglichkeiten. Bei Kraftfeldparameteroptimierungen ist die Funktion `KA_MMOPTfct()` für die Kontrolle der Minimierungen und dem Einfügen der veränderten Parameterwerte vorgesehen. Im Modul `e_user.c` und `e_user.h` ist der Einbau von zusätzlichen Potenzialen in das Kraftfeld möglich. Sie werden ebenfalls in den Vektor `pef[]` aufgenommen. Jedoch mussten dabei auch Modifikationen in `molecule.c` und `molecule.h`, `force.c` und `pef.h` vorgenommen werden. Außerdem musste die in der Routine zur Konvertierung in Binärdateien `user.c` und `user.h` entsprechend angepasst werden.

Für die speziellen Potenziale, mit denen die Fünffach-Koordination behandelt wird, sind die notwendigen Veränderungen mit dem Prekompilerbefehl `#ifdef WITH_SPECIAL_TRIPOD_POTENTIAL` eingefügt worden. In der Datei `Makefile` werden diese Veränderungen mit der Option `-D WITH_SPECIAL_TRIPOD_POTENTIAL` aktiviert. Bis auf die Ableitungen der Bindungslängen- und Bindungswinkelpotenziale des Typs D-M-D, wobei mit D die Dummy-Atome in der Mitte der Dien-Doppelbindung symbolisiert sind, werden die partiellen Ableitungen für die Berechnung der Gradienten numerisch gebildet. Die Terme der verwendeten analytischen Ableitungen sind im Anhang C aufgeführt.

Die Modifikationen für die Bewertung mit internen Koordinaten sind in den Modulen `mimesis.c`, `molecule.c` und `coords.c` vorgenommen worden und werden mit der Option `-D INTERNAL_COORDS_RMS` bei der Kompilierung wirksam gemacht. Als Drittes sind Funktionen eingefügt worden, die eine automatische Protokollierung und statistische Auswertung ausgesuchter Koordinaten ermöglicht. Diese Veränderungen erstrecken sich ebenfalls auf die Dateien `mimesis.c`, `molecule.c` und `coords.c` und werden mit der Option `-D EVALUATION_COORDS` bei der Kompilierung berücksichtigt.

6.3.4. Modifikationen für Konformationsanalysen

In den Modulen `confor.c`, `confor.h` sind von K. Allinger bereits Vorbereitungen getroffen worden, das *YAMMP*-Programmpaket für systematische Konformationsanalysen zu verwenden. Um dieses auch mit Constraints an den bearbeiteten Systemen zu ermöglichen, sind in dieser Arbeit die nötigen Funktionen in die Module, die für den Einbau eigener Methoden vorgesehen sind, `ursmtd.c`, `molecule.c`, sowie `stud.c` und `e_stud.c` programmiert worden.

An zentraler Stelle steht für Konformationsanalysen die Option, das Molekül um definierte Achsen drehen zu können. Dafür ist in `confor.h` die Funktion `KA_MMCFMfct()`

geschaffen worden. Die Einführung von Constraints wird bereits in der Deskriptordatei des Kraftfeldes festgelegt und muss dementsprechend im Quellcode für `des.x` im Modul `stud.c` berücksichtigt sein. Der Einbau in die vorgesehenen Strukturen geschieht wiederum in `molecule.c`. Die jeweilige Änderung der Constraints nach jeder Iteration bei den Startgeometrien wird durch die Funktion `user_method()` in `usrmtd.c` gesteuert. Diese Modifikationen werden durch die Kompileroption `-D WITH_STUD` aktiviert.

6.4. Vorbereitung des Kraftfeldes

Aus der *Cambridge Structural Database (CSD)* wurden mit Hilfe des Programms *ConQuest 1.4* die Strukturdaten im ShelX-Format mit der Extension `<struc>.res` erhalten. Um sie im Kraftfeldprogramm verwenden zu können, mussten diese in das in das von *MacroModel* lesbare `<struc>.dat`-Format konvertiert werden. Das geschah mit dem Konvertierungsprogramm *babel 1.6*.¹⁴⁷ Der Befehlsaufruf lautet:

```
babel -ishelx <struc>.res -omacmod <struc>.dat
```

Mit dem *MacroModel*-Programm wurde anschließend ein Rahmenkraftfeld erstellt. Dafür wurde im Menü **ENERGY** das Kraftfeld **MM2*** aktiviert. Es ist in der Datei `mm2.fld` archiviert, die sich wie auch die Datei `atom.typ` im aktuellen Arbeitsverzeichnis befinden muss. In `atom.typ` werden die Atomtypen definiert, die vom Programm erkannt werden können. Befinden sich diese beiden Dateien nicht im aktuellen Arbeitsverzeichnis, so werden die Originalversionen im als `MMOD_ROOT` eingestellten Verzeichnis verwendet, wo auch die Binärdatei des Programms selbst gespeichert ist.

Da in der `mm2.fld`-Originaldatei die metallinvolvierenden Parameter fehlen, mussten sie über Substrukturen eingefügt werden (siehe Anhang D.1). Das Format ist im Handbuch *BatchMin Reference Manual (MacroModel V5.0)* erläutert. Neben der Substruktur wurde auch der Van-der-Waals-Radius des Kobaltatoms aus der Datei `atom.typ` an die entsprechende Stelle in `mm2.fld` eingefügt. Die Erstellung des Rahmenkraftfeldes für die jeweilige Struktur wird mit der **ECALC**-Funktion zusammen mit der Option **complete** ebenfalls im **ENERGY**-Menü initialisiert. Damit wurde das Kraftfeld aufgestellt und darauf basierend eine statische Energie der Struktur berechnet. Unter den Ausgabedateien befindet sich eine des Typs `<struc>.mmo`, in der die Parameterisierung des Moleküls zusammen mit den Atomkoordinaten und den statischen Energien aufgeführt sind. Das in der eigentlichen Optimierung verwendete *YAMMP*-Kraftfeldprogramm benötigt wiederum ein eigenes Dateiformat. Hier sind die Parameterisierung und die Atomkoordinaten auf zwei Dateien aufgeteilt, einer Deskriptordatei `<struc>.DES` mit der Parameterisierung und einer Archivierungsdatei `<struc>.ARC` mit den Atomkoordinaten. Die notwendige Konvertierung wurde mit dem von U. Radeflof und K. Allinger geschriebenen Programms *MM2toYAMMPconverter.x* bewerkstelligt.

```
MM2toYAMMPconverter.x -<struc>.mmo -atom.typ -<struc>.DES
```

```
-<struc>.ARC [<D--Typ>]
```

Als Option [<D--Typ>] werde die Option 2 gewählt, damit die distanzabhängige Berechnung des elektrostatischen Potentials in zweiter Potenz aktiviert wird. Sowohl die Deskriptordatei <struc>.DES als auch die Koordinatendatei <struc>.ARC für *YAMMP* liegen aber zunächst als Textdatei vor und müssen zusammen mit den Einstellungen für die Minimierung über das Gradientenabstiegsverfahren und einer Laufnummer für die Struktur noch ins Binärformat konvertiert werden. Jedoch vor der Konvertierung mussten die Einträge der speziellen Potentiale, die eine Definition von „Dummy“-Atome erfordern, in die Deskriptordatei hinzugefügt und so das Kraftfeld vervollständigt werden. Dieser Abschnitt wird mit dem Eintrag `user` eingeleitet. Im Folgenden muß, zwischen σ - und π -koordinierten Liganden unterschieden werden.

User-Eintrag für σ -koordinierte Liganden

```
user 4 2 0.00001
4 3 2 1 5 0.1 132.
...
4 3 2 1 5 3 0.5 1.0
```

Im Fall der σ -Koordination folgt dem Eintrag `user` auf derselben Zeile eine Zahl für Gesamtzahl an `user`-Potentialen, anschließend eine Zahl für die Anzahl der Potentiale für den Winkel α und schließlich eine Gleitkommazahl für die Schrittweite bei der numerischen Ableitung des Gradienten. Bei den Einträgen der Atomnummern in den folgenden Zeilen ist die Reihenfolge zu beachten. Zuerst wird immer die Nummerierung der drei Phosphoratome vorgenommen. Dabei wird als erstes die Nummer des apikalen Phosphoratoms bei einer idealisiert angenommenen quadratisch pyramidalen Geometrie benannt und von dort im Uhrzeigersinn fortgefahren. Es folgen darauf das Metallatom, ein Koligand-Donor, ein Eintrag für den Idealwinkel und für die Kraftkonstante. Nach den zwei Zeilen mit den Parametrisierungen der α -Potentiale folgen die beiden für die beiden χ -Potentiale. Die Reihenfolge der Phosphoratome ist wieder die gleiche, gefolgt vom Metallatom und dem Donoratom. Der sechste Eintrag steht für die Periodizität des Potentials und wird in diesem Fall auf drei gesetzt. Die letzten beiden Einträge sind für die Kraftkonstante und die Phase, die wiederum positiv gewählt wird.

User-Eintrag für π -koordinierte Liganden

```
user 9 2 3 2 0.00001
1 2 21 1.0 2.0
...
4 3 5 1 2 21 0.5 1.0
...
22 20 1 999 2 21 0.5 65.
```

```

1      999      2      21      21      999 0.5 87.
...
4      3       5      1      2      21      3 0.5 1.0
...

```

Bei den π -koordinierten Liganden unterscheiden sich die Einträge für α und χ dadurch von denen bei σ -koordinierten Liganden, dass zusätzlich für den Eintrag an fünfter Stelle, der Atomnummer des Koligandendonors, eine weitere Atomnummer zugefügt wird. Die beiden Nummern stehen nun jeweils für zwei mit einer Doppelbindung gebundenen Kohlenstoffatome des Diens und definieren durch ihren geometrischen Mittelpunkt das Dummyatom, auf den die Bindungs- bzw. Torsionswinkel bezogen sind.

Mit Hilfe dieser Dummyatome mussten noch die Parameter für die Potenziale der Bindungswinkel des Typs D—M—D und M—D—C(sp^2) determiniert werden. Diese Parameter werden über die drei Zeilen in der Mitte, die eine 999 enthalten, definiert. Es sind jeweils sechs Felder vorgesehen, für jede Atomposition zwei. Jeweils ein Nummernpaar für ein Dummyatom. Wenn die Definition der jeweiligen Position kein Dummyatom sondern ein echtes Atom benötigt, wird die entsprechende Atomnummer an die erste Stelle des Nummernpaares gesetzt, gefolgt von einer 999, was eine Leerstelle symbolisiert.

Neben Torsions- und Bindungswinkelparametern mussten ebenfalls noch die Bindungslängenpotenziale des Typs M—D definiert werden. Diese stehen in den beiden ersten Zeilen. Zuerst wird die Nummer des Metallatoms aufgeführt, gefolgt von denen der Kohlenstoffatome der Doppelbindung und schließlich die Kraftkonstante und Idealbindungslänge.

Da jetzt vier unterschiedliche Typen von `user`-Potenzialen benannt werden, änderte sich auch die Kopfzeile der `user`-Sektion. Hier folgt der Gesamtzahl an `user`-Potenzialen, die Anzahl der Bindungslängenpotenziale, danach die der Winkelpotenziale des ersten Typs und schließlich die der Winkelpotenziale des zweiten Typs. Die Subtraktion der aufgezählten Potenziale von der Gesamtzahl ergibt intern im Programm die Zahl der χ -Torsionspotenziale.

6.5. Parameteroptimierung mit GAPAO

Die Parameteroptimierungen wurden mit dem zunächst von J. Hunger entwickelten und anschließend von V. Schulz verbesserten Programm *GAPAO*⁹⁶ vorgenommen, das für diese Arbeit weiter modifiziert wurde. Die vollständig dateigesteuerte Initialisierung des *Genetischen Algorithmus* wurde auf die Kontrolle der automatischen Auswertung der Optimierung erweitert.

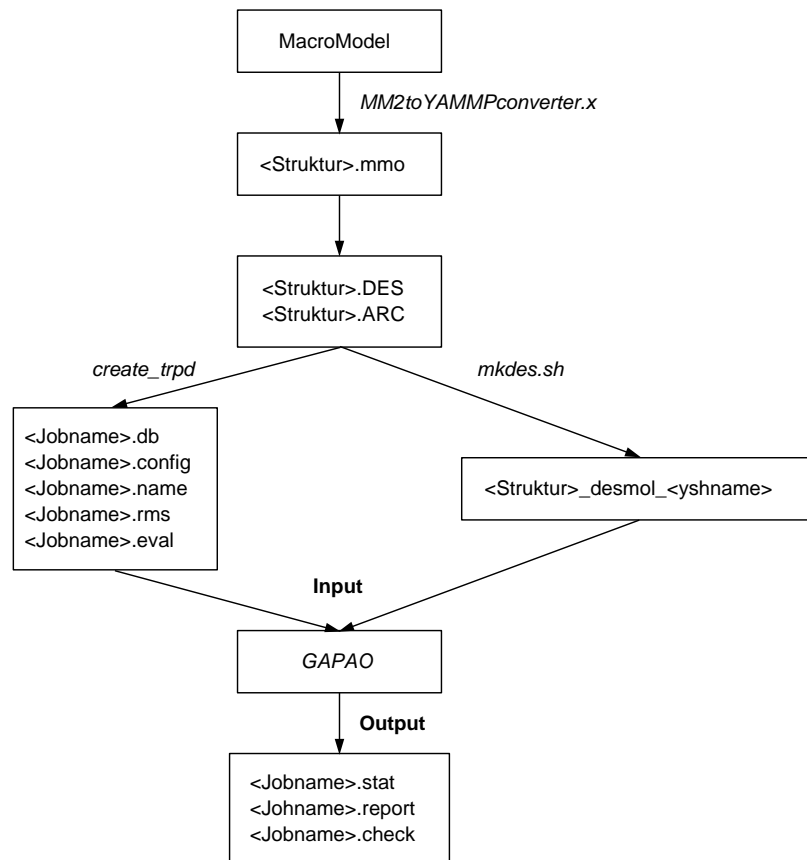


Abbildung 6.4.: Schematischer Ablauf aller wichtigen Schritte von den *MacroModel*-Dateien bis hin zu den optimierten Parametersätzen.

Das Programm *GAPAO* ist gewissermaßen die Schnittstelle, an der die energetische Minimierung mit dem *Genetischen Algorithmus* vereinigt werden. Die parallele Ausführung von *GAPAO* wird über Funktionen des für diesen Zweck gängigen *Message Passing Interface (mpi)*¹³⁹ gesteuert. Die Funktion *KA_MMOPTfct* aus dem *YAMMP*-Paket übernimmt den Schritt der Bewertung durch das MM2*-Kraftfeld im *Genetischen Algorithmus*.

6.5.1. Die Ausführung der Parameteroptimierung

Ein schematischer Ablauf der Parameteroptimierung ist in Abb. 6.4 als Flussdiagramm dargestellt. Die ersten Schritte, wie die Erstellung des Rahmenkraftfeldes und die Konvertierung in das von *YAMMP* lesbare Format mit der vorausgegangenen Anfügung der *user*-Potenziale sind in Abschnitt 6.4 bereits erläutert worden.

Es folgt der letzte Konvertierungsschritt. Dies ist die Umwandlung und Vereinigung der

Textdateien des Typs `<struc>.DES` und `<struc>.ARC` sowie `<yshname>.ysh` zusammen mit einer Laufnummer für das Molekül in eine Binärdatei. In der Datei `<yshname>.ysh` sind Angaben über Einstellungen bei der energetischen Minimierung enthalten (Anhang D.8). Der Aufbau dieser Datei ist im *YAMMP*-Handbuch der Originalversion beschrieben²⁴ (*YAMMP*-Webseite).

Die Vereinigung der Dateien wird mit dem Shell-Skript `mkdes_trpd.sh` ausgeführt. Mit diesem Shell-Skript werden nacheinander die Programme `arc.x`, `des.x` und `mimesis.x` ausgeführt. Der Aufruf erfolgt mit:

```
mkdes_trpd.sh <listfile> <yshname>.ysh
```

Neben der Binärdateien mit den Kraftfeldern der einzelnen Strukturen werden für die Optimierung mit *GAPAO* noch weitere Konfigurationsdateien benötigt, die auf der linken Seite des Flusschemas abgebildet sind. Die Datei `<jobname>.config` enthält die Angaben mit den Atomtypen der zu optimierenden Parameter, die Auflösung in Bit und die Optimierungsgrenzen. Desweiteren sind hier die Einstellungen für den *Genetischen Algorithmus* enthalten. Außerdem muss noch eine Datei namens `<jobname>.db` vorhanden sein, in der molekülweise die Atomnummern der zu optimierenden Parameter aufgeführt. Als dritte Konfiguration wird eine Datei `<jobname>.name` benötigt, die in der Reihenfolge der Laufnummern die Namen der binär kodierten Strukturdateien aufgelistet gespeichert hat. Für die Bewertung über interne Koordinaten wird zusätzlich noch eine Datei `<jobname>.rms` mit einer molekülweisen Liste der Atomnummern zur Definition der Koordinate, verbunden mit ihren Gewichtungsfaktoren benötigt. Schließlich wird noch eine Datei `<jobname>.eval` mit den Atomnummern der Koordinaten für die automatische Auwertung der minimierten Strukturen gebraucht.

Die Erstellung der Datenbankdateien mit den zugehörigen Atomnummern — `<jobname>.db`, `<jobname>.rms` und `<jobname>.eval` — erfolgt mit Hilfe des Programms *create_trpd*. Es ist ein Suchprogramm, mit dem zu den Abfolgen vorgegebener Atomtypen die zugehörigen Parameter in den Kraftfeldern einer Liste von Molekülen gesucht werden. Vorhanden sein müssen die `<struc>.DES`-Textdatei und die im *MacroModel*-Format geschriebene `<struct>.dat`-Datei. Außerdem werden hier ebenfalls drei Konfigurationsdateien benötigt, in der die zu suchenden Atomnummernfolgen anhand von *MacroModel*-Atomtypen definiert werden. Die Konfigurationsdatei `<jobname>.create` ist für die Erzeugung von `<jobname>.db` verantwortlich.

```
\#number_of_parameters
27
1      Co_P_length      0      2      207      53
...
```

Die Beispielzeile aus einer `<jobname>.create`-Datei beginnt in der ersten Zeile mit dem Eintrag `#number_of_parameters` gefolgt mit der Anzahl der zu suchenden Parame-

ter in der zweiten Zeile. Die erste Spalte der folgenden Zeile ordnet dem Parameter eine Laufnummer und in der nächsten Spalte eine Bezeichnung zu. Die dritte Spalte definiert die Art des Parametertyps. Eine 0 steht für einen Bindungslängendeformationsparameter, eine 1 für Bindungswinkeldeformationsparameter, eine 8 für Torsionsparameter. Für die Definition der `user`-Parameter steht eine 90 als Eintrag für Bindungslängendeformationsparameter mit Dummy-Atom-Beteiligung, eine 91 für den Bindungswinkel α , eine 92 für die Bindungswinkel, die nicht zum Typ α gehören und schließlich eine 98 für die `user`-Torsionswinkel χ . Alle Kodierungen dieser Spalte sind der Datei `pef.h` zu entnehmen. Die darauf folgende Spalte spezifiziert den Parametertyp weiter. Eine 1 steht für Bindungslängenkraftkonstanten, eine 2 für die Idealbindungslänge. Bei einer 3 handelt es sich um Bindungswinkelkraftkonstanten und mit einer 4 wird der Idealwinkel bezeichnet. Für Torsionswinkelkraftkonstanten steht eine 8. Im Fall der Winkelparameter des Typs 92 steht eine 23 in dieser Spalte für die Kraftkonstante und eine 24 für den Idealwinkel.

In den übrigen Spalten sind die gesuchten Atomtypen festgelegt. Ihre Definition ist der Datei `atom.typ` zu entnehmen. Das Programm ordnet die Atomnummern der `<struct>.dat`-Dateien, die jeweils um eins abgezogenen Zeilennummer in der `<struct>.dat`-Datei entsprechend dem Atomtyp zu, der in der ersten Spalte dieser Datei angegeben wird. Anschließend wird die `<struct>.DES`-Datei, die nur die Atomnummern enthält durchsucht, ob die gesuchten Atomnummernkombinationen zu den jeweils vorgegebenen Atomtypen passen. Wenn das der Fall ist, wird die gefundene Zeile in die `<jobname>.db`-Datei geschrieben. Auf diese Weise kann nur nach Atomnummernkombinationen gesucht werden, die tatsächlich einen Eintrag im Kraftfeld besitzen. Die Einträge der `<jobname>.db`-Datei beginnen in der ersten Spalte mit der Laufnummer des Moleküls. Die drei folgenden Spalten entsprechen denen der ersten, dritten und vierten Spalte der `<jobname>.create`-Datei. Anstelle der Atomtypen stehen in den folgenden Spalten die gefundenen Atomnummern.

```
0      1      0      2      1      2
...
```

Die vollständigen `<jobname>.create`-Dateien befinden sich im Anhang D.4. Der Aufbau der `<jobname>.crerms`- und der `<jobname>.creval`-Dateien ist der beschriebenen `jobname.create`-Datei sehr ähnlich. Mit `<jobname>.crerms` wird `<jobname>.rms` konfiguriert. Hier entfällt die zweite Spezifikation des gesuchten Parameter. Statt dessen wird eine Gleitkommazahl als Gewichtungsfaktor jeder Zeile angehängt.

```
\#number\_of\_parameters
23
1      Co\_P\_length      0      207      53      0.67
...
```

In der `<jobname>.creval`-Datei, die `<jobname>.eval` produziert, wird auch auf den Gewichtungsfaktor verzichtet.

```
\#number\_of\_parameters
25
1      Co\_P      0      207      53
...
```

Zusammen mit den Binärdateien der Basisstrukturen und allen fünf erstellten *GAPAO*-Konfigurationsdateien kann das Programm *GAPAO_trpd* gestartet werden. Auf dem *CRAY*-System erfolgt dieses bei größeren Rechnungen mit mehreren Knoten im Batch-Betrieb. Ein Beispiel für eine solche Batchdatei ist in Anhang D.2 zu finden.¹⁴⁸ Der eigentliche Programmaufruf in der Batch-Datei ist identisch mit dem interaktiven Aufruf auf der Shell, der zu Testzwecken ebenfalls gestartet werden kann, aber nur eine streng limitierte Prozessorzeit zur Verfügung hat.

```
mpprun -n<Prozessoren> GAPAO\_trpd <jobname>
```

Während der Ausführung von *GAPAO_trpd* werden drei unterschiedliche Ausgabedateien geschrieben. In der `<jobname>.stat`-Datei wird nach jeder Generation der `rms`-Wert des zuletzt am besten bewerteten Individuums, der durchschnittliche `rms`-Wert der Population der letzten Generation an Lösungen sowie der durchschnittliche `rms`-Wert der gesamten Optimierung zum Zeitpunkt der zuletzt bewerteten Generation in je aufeinanderfolgende Spalten geschrieben. In der `<jobname>.report`-Datei wird zu jedem bewerteten Individuum der Optimierung der `rms`-Wert und die zugehörigen Parameterwerte in dezimaler Form nacheinander in Spalten aufgezeichnet. Schließlich wird noch eine Datei `<jobname>.check` ausgegeben, in der die zuletzt bewertete Population an Lösungen in Binärzahlen verzeichnet ist.

Da die Rechnerkonfiguration nur eine begrenzte Rechenzeit von vierstündigen Blöcken erlaubt, kann es bei ausgiebigen Optimierungen nötig sein, die Rechnung ein wiederholtes Mal zu starten. Zu diesem Zweck wird die zuletzt bewertete Generation über die `<jobname>.check`-Datei eingelesen und die Berechnung kann maximal mit dem Verlust einer bewerteten Generation fortgesetzt werden. Der Aufruf zur Fortsetzung einer begonnen Berechnung erfolgt mit der `-r`-Option.

```
mpprun -n<Prozessoren> GAPAO\_trpd -r <jobname>
```

Zu jedem Zeitpunkt der Optimierung können die minimierten Koordinaten und das Kraftfeld mit der Parametrisierung des augenblicklich besten Individuums für die Referenzstrukturen erstellt werden. Zu diesem Zweck ist die Option `-t` vorgesehen. Es ist dabei aber nur die Verwendung eines Knotens sinnvoll.


```
GAPAO\_trpd -t <jobname>
```

Als Ausgabe wird zu jeder Struktur eine Datei `<struct>.ARCOPT` mit den Atomkoordinaten, eine Datei `<struct>.DESOPT` mit dem zugehörigen Kraftfeld, sowie eine Datei `<struct>.EVAL` mit der Auswertung der ausgesuchten Koordinaten geschrieben. Um die minimierten Strukturen visualisierbar zu machen, müssen sie zurück in das von *MacroModel* lesbare Format konvertiert werden. Dafür ist das Programm *MM2toYAMMPconverter.x* vorgesehen. Voraussetzung ist bereits die Existenz einer `<struct_<name>.dat`-Datei im gleichen Verzeichnis, in welche die neuen Koordinaten geschrieben werden. Bei einer größeren Anzahl an Strukturen ist für die Konvertierung das Shell-Skript `dat2ARC.sh` vorgesehen. Auch hier müssen alle `<struct_<name>.dat`-Dateien vorher existieren.

```
dat2ARC.sh desmol\_davidon name
```

Die von dem Programm *GAPAO_trpd* mit Hilfe der Option `-t` generierte Auswertedatei `<struct>.EVAL` beinhaltet den Vergleich jeder ausgesuchten Bindung, jedes Winkels und Torsion in absoluter und relativer Ausgabe. Zudem werden die durchschnittlichen quadratischen Abweichungen jedes Koordinatentyps protokolliert. In Fällen, in denen eine einzelne Koordinate oder die durchschnittliche Abweichung einen bestimmten Schwellwert überschreitet, wird eine Warnung an diese Stelle geschrieben. Außerdem werden die durchschnittlichen Abweichungen der untersuchten Bindungslängen, -Winkel und Torsionswinkel aufgezeichnet. Neben der Visualisierung des gesamten Moleküls bietet diese Auswertung eine bequeme Möglichkeit Schwächen im Kraftfeld schnell zu erkennen.

Neben der Auswertung der einzelnen Moleküle ist auch eine Auswertung des gesamten Referenzdatensatzes möglich. Dafür dient das Programm *stat_eval.x*. Es benötigt als Eingabedatei eine Liste der auszuwertenden Molekülnamen `<liste>`. Zudem müssen die zugehörigen `<struct>.EVAL`-Dateien im gleichen Verzeichnis verfügbar sein.

```
stat_eval.x <liste>
```

Das Programm *Stat_eval.x* zeichnet die einzelnen Abweichungen jeder Koordinate noch einmal für den gesamten Datensatz im Überblick auf, berechnet die Durchschnittswerte, die durchschnittliche Abweichung, die *rms*-Abweichung, die Standardabweichungen, die zugehörigen Varianzen und es identifiziert Ausreißer im Datensatz. Auf diese Art ist es möglich, einen schnellen Überblick über die Güte der Parametrisierung zu erhalten.

6.6. Konformationssuchen mit GRID_SEARCH

Alle systematischen Suchen im Konformationsraum der *tripod*-Kobalt-Dien-Komplexe wurden mit dem von V. Schulz entwickelten Programm *GRID_SEARCH* durchgeführt. Mit *GRID_SEARCH* werden die im *YAMMP*-Programmpaket in den Modulen *confor.c* und *usrmtd.c* definierten Funktionen für Konformationssuchen mit und ohne Constraints parallelisiert kontrolliert. Der *GRID_SEARCH*-Quellcode wurde für Rechner des Typs *CRAY T3E* kompiliert und ist in der Lage, die Suchen ausgehend von einer Startgeometrie unter Verwendung von 2 bis 128 Knoten durchzuführen.

Ähnlich dem *GAPAO*-Programm müssen für *GRID_SEARCH* alle Eingabeinformation in Dateiform vorliegen. Das Kraftfeld und die Koordinaten der untersuchenden Konformation müssen ganz analog wie für *GAPAO* in eine binäre, mit einer Laufnummer versehenen von *YAMMP* lesbaren Dateiform konvertiert werden. Die einzelnen Schritte dafür sind in Abschnitt 6.3.4 beschrieben. Da in der globalen Konformationssuche keine Constraints benötigt werden, braucht die Kraftfelddatei `<struc>.DES` nicht weiter modifiziert werden.

Jedoch ist zusätzlich eine Datei `<jobname>.db` erforderlich, in der definiert wird, welche Koordinaten (z.B. welcher Torsionswinkel) variiert werden und wie groß der Schritt sein soll, um den die Koordinate bei jedem Inkrement verändert wird. Sie hat nichts mit der gleichnamigen Datei für *GAPAO_trpd* zu tun.

```
1 0 1 10.0 2 1 14 10 19 20 ... 28 .5 Dien
...
```

In der gekürzten Beispielzeile wird in der ersten Spalte die Laufnummer der Aktion festgelegt. Die darauf folgenden zwei Spalten definieren ihre Art. Da es sich überall um eine Rotation um eine Achse handelt, steht in allen Zeilen an dieser Stelle eine 0 und eine 1. Die vierte Spalte legt das Inkrement fest, um das gedreht wird. Im Beispiel sind es $10,0^\circ$. Darauf folgt die Anzahl der Atome, die eine Achse definieren und in der sechsten und siebten Spalte ihre Nummern. In der achten Spalte wird die Anzahl der Atome definiert, an denen die Aktion ausgeführt wird (10 im Beispiel), gefolgt von den Atomnummern. Die letzte Gleitkommazahl definiert den Minimalabstand für Atome in Å, ohne dass bei der Ausgabe eine Warnung ausgegeben wird. Die vollständigen `<jobname>.db`-Dateien sind im Anhang D.11 zu finden.

Ebenfalls benötigt wird eine Datei `<jobname>.config`, die in D.7 aufgeführt ist. Es werden hier weitere Einstellungen für den *Grid Search*-Algorithmus gemacht. Die Zahl in der zweiten Zeile entspricht der Gesamtzahl an Aktionen. Die Anzahl an Iterationen für jede Aktion wird in den darauf folgenden Zeilen beschrieben. Die Reihenfolge entspricht der Laufnummer für die in `<jobname>.db` definierten Aktionen. Anschließend folgen noch allgemeine Angaben, wie die maximale Zahl der Minimierungsschritte und der Name der Binärdatei. Sie wurde vorher mit dem Skript `mkdes_trpd.sh` erzeugt

und enthält die Koordinaten der Startstruktur sowie das Kraftfeld.

Der Befehlsaufruf sowohl in der Batch-Datei als auch auf der Shell, mit dem *Grid_Search* gestartet wird lautet:

```
mpprun -n<Prozessoren> Grid\_Search <jobname> <Prozessoren>
```

Das Programm liefert als Ausgabe Koordinatendateien der minimierten Strukturen. Jede Ausgabestruktur wird in einer eigenen Datei gespeichert, deren Namen nach dem Muster *<jobname>_X.Y.Z.CO0* mit *X.Y.Z* als Kombination der jeweils verwendeten Inkremente erzeugt wird.

6.6.1. Berechnung der Strukturen für lineare Übergänge lokaler Minima

Die minimierten Strukturen der Geometrien wurden ebenfalls mit *Grid_Search* berechnet, die durch gewichtetes paarweises Mischen von gefundenen lokalen Minimumkonformationen erzeugt wurden. Im Unterschied zur globalen Konformationsanalyse müssen hierbei noch weitere Modifikationen in der *<struct>.DES*-Datei vorgenommen werden. Da der Dien- und *tripod*-Ligand in einer vordefinierten Geometrie festgehalten werden sollen, müssen Constraints definiert werden. Dafür wurde in der *<struct>.DES*-Datei eine zusätzliche Sektion, die mit *stud* gefolgt von einer Zahl für die Anzahl der Constraints eingeleitet wird, eröffnet (Anhang D.10). Bei den Constraints handelt es sich um unveränderliche Torsionswinkel. Ihre Definition ist sehr ähnlich mit derjenigen für die χ -Torsionspotenziale. Nur es werden hier acht anstelle von sieben Atomnummern für die Definition gebraucht. Die vierte bis achte Spalte ermöglicht auch den geometrischen Mittelpunkt von bis zu vier realen Atomen als vierten Bezugspunkt der Torsion zu verwenden. Wenn dies nicht erforderlich ist, wird in jede dieser vier Spalten die gleiche Atomnummer eingetragen und man erhält die Definition eines gewöhnlichen Torsionswinkels bezogen auf ein echtes Atom.

Um die Wirkung der gesetzten Constraints zu aktivieren, muss noch eine weitere Datei mit der Bezeichnung *usrmtd.db* im gleichen Verzeichnis vorliegen (Anhang D.10). Sie ähnelt im Aufbau der ebenfalls bei der globalen Konformationsanalyse benötigten *<jobname>.db*-Datei. Begonnen wird in jeder Zeile mit der Laufnummer des Constraints, die mit der Reihenfolge der im *stud*-Teil in der *<struct>.DES*-Datei übereinstimmen muss. Die zweite Spalte beinhaltet die Kraftkonstante und die darauf folgenden zwei Spalten definieren die Art des Constraints. Im Fall eines festgehaltenen Torsionswinkels ist es eine 1 in der dritten und 999 in der vierten Spalte. Nun wird noch die Anzahl der für die Definition der Torsion benötigten Atome angegeben. Die anschließenden Atomnummern müssen wieder mit den im *stud*-Teil gemachten Angaben übereinstimmen.

Die Erstellung der Binärdateien mit dem Kraftfeld erfolgte wieder mit dem Skript `mkdes.sh`. In der Datei mit den Einstellungen für die Minimierung `<name>.ysh` wird noch der Eintrag `user 10` zugefügt, damit die gesetzten Constraints bei der energetischen Minimierung wirksam werden. Nachdem alle Binärdateien erzeugt sind, kann mit dem Shellskript `mix_energies.sh` die Minimierung mit Constraints gestartet werden.

6.7. Auswertung globaler Konformationsanalysen

Die vom Programm *Grid_Search* gelieferten Ausgabedateien des Typs `<jobname>_X.Y.Z.C00` mit den Koordinaten der minimierten Startgeometrien erlauben keine direkte Aussage über die existierenden lokalen Minimumkonformationen. Obwohl jede einzelne Struktur ein lokales Minimum repräsentiert, müssen sie ausgewertet und identische Konformationen aussortiert werden, bevor eine übersichtliche Aussage über die lokalen Minima gemacht werden kann.

Die Auswertung erfolgte mit dem Shellskript *global_analyse.sh*. Es sortiert die Ausgabedateien nach den Inkrementen, konvertiert sie in das *MacroModel*-Format, findet mit Hilfe des *bmin*-Programms des *MacroModel*-Pakets mehrfach auftretende Konformationen und schreibt mehrere Protokolldateien und Multikonformerdateien mit den gefundenen Minimumkonformationen. In Tab. 6.3 sind die Ausgabedateien des Shellskripts zusammengefasst. Das Skript benötigt aber auch einige Konfigurationsdateien. Diese sind Tab. 6.4 zusammengefasst. Zusammen mit den Konfigurationsdateien und den Strukturdateien im gleichen Verzeichnis wird das Skript mit folgenden Argumenten gestartet:

```
global_analyse.sh <dir> <output-file> <pattern1> \
                  <startfield> <orig.dat> <MMod_flag>
```

Mit `<dir>` wird das Arbeitsverzeichnis definiert und mit `<output-file>` der Strukturname ohne Extension. Der Eintrag in `<pattern1>` definiert, nach welchem Feld mit der inkrementellen Sortierung begonnen wird. Außerdem legt `<orig.dat>` den Namen der *MacroModel*-Konformationsdatei fest, nach der sämtliche Strukturen konvertiert werden. Schließlich wird mit `<MMod_flag>` abgefragt, ob die zeitaufwändige Suche nach gleichen Konformationen vorgenommen werden oder lediglich die Multikonformerdatei aller minimierten Strukturen generiert werden soll.

| Dateiname | Inhalt |
|--------------------|--|
| <Name>.out | Multikonformerdatei aller Strukturen |
| <Name>_energy.out | Multikonformerdatei aller mit <i>bmin</i> gefundenen unabhängigen Minimumkonformationen nach steigender Energie sortiert |
| <Name>_torsion.out | Multikonformerdatei aller mit <i>bmin</i> gefundenen unabhängigen Minimumkonformationen nach Stellung des Diens sortiert |
| <Name>.log | Log-Datei mit Strukturnummer, Inkrement und Energie |
| <Name>_energy.log | Log-Datei mit den gefundenen unabhängigen Minimumkonformationen mit Dien-Torsion nach Energie sortiert |
| <Name>_torsion.log | Log-Datei mit den gefundenen unabhängigen Minimumkonformationen mit Energie nach Dien-Torsion sortiert |

Tabelle 6.3.: Ausgabedateien des *global_analyse.sh*-Shellskripts.

| Dateiname | Inhalt |
|-------------|---|
| atom.typ | <i>MacroModel</i> -Datei aller bekannten Atomtypen |
| mm2.fld | <i>MacroModel</i> -Datei des MM2*-Kraftfeldes mit benötigter Substruktur |
| <Name>.dat | <i>MacroModel</i> -Datei der analysierten Konformation |
| <Name>.com | <i>MacroModel</i> -Datei in der Syntax des BatchMin Reference Manuals 5.0 ¹⁴⁹ geschrieben. In ihr sind die Kriterien definiert, nach denen unabhängige lokale Minimumkonformationen gesucht werden |
| tors.config | Atomnummernfolgen der Torsionen, die berücksichtigt werden |

Tabelle 6.4.: Konfigurationsdateien des *global_analyse.sh*-Shellskripts.

6.8. Auswertung der Suche nach Übergangsenergien

Die Auswertung der Koordinatendateien zur Berechnung der energetischen Barrieren zwischen den lokalen Minimumkonformationen und die Suche nach dem günstigsten Pfad der Rotation des Dien-Liganden um die C_3 -Achse erfolgte ebenfalls mit einem Shellskript. Das Shellskript *barrieren_analyse.sh* sortiert, konvertiert und vereinigt die Koordinatendateien aus dem *YAMMP*-Format ebenfalls zu eine Multikonformerdatei im *MacroModel*-Format. Es kontrolliert mehrere Unterskripte, die in der Shellsprache *awk* geschrieben sind. Mit diesen Unterskripten wurden die Barrieren zwischen den Minimumkonformationen berechnet und der günstigste Weg gesucht. Der Programmaufruf

für das Shellskript ist ähnlich dem Skript *global_analyse.sh*.

```
barrieren_analyse.sh <dir> <output-file> <pattern> \  
  <startfield1> <startfield2> <number> <orig.dat>'
```

Wieder ist `<dir>` das aktuelle Arbeitsverzeichnis, `<pattern>` ist die Extension der *YAMMP*-Koordinatendateien (`.COO`). Mit `<startfield 1>` und `<startfield 2>` sind die Felder mit der Nummerierung der beiden Minimumkonformationen gemeint. Außerdem wird mit `<number>` die Zahl der Mischgeometrien angegeben und `<orig.dat>` ist die zu Grunde gelegte *MacroModel*-Strukturdatei.

A. Abkürzungen

| | |
|-------------------------|--|
| AOM | Atomic Overlap Model |
| C3 | steht in <i>MarcoModel</i> für ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom |
| C2 | steht in <i>MacroModel</i> für ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom |
| $C(sp^x)$ | sp^x -hybridisiertes Kohlenstoffatom |
| CEU | YAMMP interne Energieeinheit: $1\text{CEU} = 1.0006 \cdot 10^{-2} \text{ kJ mol}^{-1}$ |
| COT | Cyclooctatetraen |
| CSD | Cambridge Structural Database |
| D | Dummyatom |
| DBP | Dibenzophospholyl |
| mono-DBP- <i>tripod</i> | $(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{DBP}))$ |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| GA | Genetischer Algorithmus |
| HF | Hartree-Fock |
| L | Ligand |
| M | Metallatom |
| MC | Monte-Carlo |
| MD | Molecular Dynamics |
| NMR | <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , Kernresonanz(-Spektroskopie) |
| POS | Points-on-sphere |
| Ph | Phenyl |
| Ph- <i>triphos</i> | $(\text{PhCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)$ |
| QP | <i>quadratische Pyramide</i> |
| rms | <i>root mean square</i> (Wurzel aus dem mittleren Abstand von Atompaaren eines Moleküls) |
| RSA | Röntgenstrukturanalyse |
| SCF | Self-consistent-field |
| TBP | <i>trigonale Bipyramide</i> |
| <i>triphos</i> | $\{\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)$ |

A. Abkürzungen

| | |
|---------------|--|
| <i>tripod</i> | {CH ₃ C(CH ₂ X)(CH ₂ Y)(CH ₂ Z)} |
| UFF | Universal Force Field |
| VSEPR | Valence Shell Electron Pair Repulsion |

B. Genetische Algorithmen

B.1. Erläuterung der einzelnen Elemente Genetischer Algorithmen

Das im Abschnitt 2.5.3 dargestellte Flußdiagramm enthält die wesentlichen Elemente eines Genetischen Algorithmus als zyklischer Algorithmus: die Initialisierung einer Population von n Lösungen in binär kodierter Form, ihre Bewertung, die Selektion, das Cross-Over und die Mutation. Im Folgenden soll auf die einzelnen Begriffe näher eingegangen werden.

Kodierung

Die Binärcodierung des Optimierungsproblems ist hinsichtlich einer anwendungsunabhängigen Darstellungsweise sinnvoll. Ein binärer Vektor \vec{a} , der ein Individuum der Population repräsentiert, bestehend aus L Bits [Gl. (B.1)] kann in n Segmente zerlegt werden, wobei L die Anzahl der zu optimierenden Größen darstellt.

$$\vec{a} = (a_1, a_2, \dots, a_{L-1}, a_L) \in \{0, 1\}^L \quad (\text{B.1})$$

Für jede zu optimierende Größe muß ein Wertebereich $[W_{max}, W_{min}]$, innerhalb dessen die Größe eingestellt werden kann. Außerdem wird die Länge m eines Segmentes j definiert. Zusammen ergibt sich die Auflösung, mit der die jeweilige Größe optimiert wird [Gl. (B.2)] und mit dieser Auflösung kann die dekodierte Größe x_j zusammen mit der dezimal ausgedrückten Binärzahl zurückgerechnet werden [Gl. (B.3)].

$$\Delta_{max} = \frac{W_{max} - W_{min}}{2^m - 1} \quad (\text{B.2})$$

$$x_j = W_{min} + b_{dez} \cdot \Delta_{max} \quad (\text{B.3})$$

Bewertung

Die Art Bewertung der einzelnen Individuen repräsentiert durch den Vektor \vec{x} ist von der jeweiligen Problemstellung abhängig. Die zugehörige Funktion $w(x)$ beschreibt den Adaptionsgrad des betrachteten Individuums an die gestellten Randbedingungen. Der

B. Genetische Algorithmen

| | | Two-point | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Individuum1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| Individuum2 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| Nachkomme1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| Nachkomme2 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 |

| | | Uniform | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|---|---------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Individuum1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| Individuum2 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| Maske | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 |
| Nachkomme1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 |

Abbildung B.1.: Darstellung verschiedener *Crossover*-Typen

Funktionswert w wird im einfachsten Fall linear skaliert dargestellt [Gl. (??)], damit die anschließende Selektion sich auf relative Qualitätsverhältnisse der Individuen beziehen kann. Der skalierte Wert $f(w)$ wird auch als Fitnesswert bezeichnet.

$$f(\vec{x}) = a \cdot w(\vec{x}) + b \tag{B.4}$$

Bei der Skalierung werden die Parameter a und b so gewählt, dass der durchschnittliche Fitnesswert f_{mittel} dem Originalwert w_{mittel} entspricht und der maximale Fitnesswert f_{max} einem Vielfachen von w_{mittel} .

Selektion

Die Vertreter der Population in der folgenden Generation des Algorithmus werden durch Selektion von Individuen aus aktueller Population ausgewählt. Diese vererben somit ihre Eigenschaften weiter. Die Auswahlwahrscheinlichkeit eines Individuums bei der häufig verwendeten Glücksradselektion ist dabei proportional zum Anteil seines Fitnesswertes an der Summe aller Fitnesswerte der Population [Gl. (B.5)].

$$P_{sel}(i) = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^n f_i} \tag{B.5}$$

Crossover

Der Austausch von Informationsblöcken zwischen den Individuen in einer Population wird durch den Crossover-Operator ermöglicht. Dass diese Neukombination von binären Einheiten tatsächlich zu einer Qualitätsverbesserung führt, wird durch das Schema-Theorem (siehe Anhang B.2) erklärt. Es existieren unterschiedliche Abwandlungen dieses wichtigen Operators beim Genetischen Algorithmus.

| Chromosom | 0 0 1 1 0 1 1 0 1 1 0 0 1 0 1 0 | $\delta(H)$ | $o(H)$ |
|-----------|---------------------------------|-------------|--------|
| Schema 1 | 1 * 0 1 | 5 | 3 |
| Schema 2 | 1 0 0 * | 3 | 3 |
| Schema 3 | 0 0 * * * * * * * * * * 1 0 | 16 | 4 |
| Schema 4 | 0 0 1 1 0 1 1 0 1 1 * * | 10 | 10 |

Abbildung B.2.: Schemata

n-Point-Crossover

In dieser Variante werden n Schnittstellen bzw. im einfachsten Fall eine einzige Schnittstelle zweier Bitstränge ausgewählt und die Abschnitte alternierend miteinander vertauscht (Abb. B.1).

Uniform-Crossover

Das Uniform-Crossover funktioniert über den Austausch von Bits mit einer zufällig erzeugte Vererbungsmaske, an der entschieden wird, von welchem der Vorfahren die Nachkommen die entsprechenden Bits erben. Diese Prozedur ermöglicht den größten Austausch zwischen Individuen einer Population. Im Bitstrang können benachbart vorliegende, stark korrelierende Parameter erfolgreicher vererbt werden.

Mutation

Während Crossover den Austausch von Informationen innerhalb einer Population ermöglicht, werden mit dem Mutationsoperator völlig neue Lösungsräume erschlossen. Es werden mit einer vorher festgelegten Wahrscheinlichkeit (meist $0 < P_{mut} < 0,1$) willkürlich einzelne Bits in den Datensträngen verändert. Wenn als Wahrscheinlichkeit für die Mutation $P_{mut} = 0,5$ gewählt wird, so liegt ein reiner Zufallsprozess vor.

B.2. Schemata Theorem

Das von Holland aufgestellte Schemata Theorem dient dem besseren Verständnis der Wirkung der genetischen Operatoren während einer Optimierung.¹⁰⁶ Es werden nicht die Bitstränge der einzelnen Individuen als solche betrachtet, sondern sogenannte Schemata. Als ein Schema wird hierbei ein Bitstrang einer bestimmten Länge bezeichnet, das neben 0 und 1 auch unbestimmte Stellen enthält. Diese sind mit * markiert (Abb. B.2). Die Eigenschaften eines Schemas werden durch den Abstand der ersten und der letzten definierten Stelle $\delta(H)$, sowie der Ordnung $o(H)$ bestimmt. Sie stellt die Anzahl der fixierten Stellen dar.

Die in der Optimierung wirksamen Operatoren sind Selektion, Mutation und Crossover. Bevor die Wirkung dieser Operatoren gemeinsam im eigentlichen Schemata Theorem erörtert wird, sollen sie zunächst einzeln betrachtet werden. Bei einer ausschließlichen Wirkung der Selektion als Operator, ist die wahrscheinlichste Anzahl $m(H, t)$ mit der ein Schema H in die nächste Generation zu überlebt, wobei mit t die Iterationen gezählt werden, durch [Gl. (B.6)] beschrieben.

$$m(H, t + 1) = m(H, t) \cdot n \cdot P_{sel}(H) \quad (\text{B.6})$$

Zusammen mit der Gleichung für die Selektionswahrscheinlichkeit $P(H)$ [Gl. (B.5)] aus Anhang B.1 wird aus [Gl. (B.6)] die [Gl. (B.7)].

$$m(H, t + 1) = m(H, t) \cdot n \cdot \frac{\bar{f}(H)}{\sum_{i=1}^n f_i} = m(H, t) \cdot \frac{\bar{f}(H)}{\bar{f}} \quad \text{mit} \quad \bar{f} = \frac{\sum f_i}{n} \quad (\text{B.7})$$

Mit Hilfe der mittleren Fitness kann die Fitness eines Schemas und damit auch $m(H, t + 1)$ über einen Faktor c ausgedrückt werden [Gl. (B.8)]. Unter der Voraussetzung, dass c während der Optimierung konstant bleibt, kann der Ausdruck $m(H, t + 1)$ unabhängig auf jede Iterationszahl $m(H, t)$ erweitert werden [Gl. (B.10)]. Die erhaltene Gleichung entspricht derjenigen zur Berechnung von Zinseszinsen.

$$\bar{f}(H) = \bar{f} + c \cdot \bar{f} \quad (\text{B.8})$$

$$m(H, t + 1) = m(H, t) \cdot (1 + c) \quad (\text{B.9})$$

$$m(H, t) = m(H, t_0) \cdot (1 + c)^t \quad (\text{B.10})$$

Falls keine weiteren genetischen Operatoren wirken würden, wäre die Folge eine exponentielle Anreicherung von Schemata mit überdurchschnittlicher Fitness bei gleichzeitiger exponentieller Eliminierung der Vertreter mit unterdurchschnittlicher Fitness. Als weiterer Operator wirkt der Crossover-Operator. Im einfachsten Fall sind dieses One-Point-Crossover. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Schema durch Crossover zerstört wird ist proportional zur definierenden Länge $\delta(H)$ sowie der Crossover-Wahrscheinlichkeit und antiproportional zur Zahl der möglichen Kreuzungsstellen $(l - 1)$. Somit ist die Überlebenswahrscheinlichkeit in [Gl. (B.11)] definiert.

$$P_s \geq 1 - P_{cross} \cdot \frac{\delta(H)}{l - 1} \quad (\text{B.11})$$

Der dritte wirkende Operator ist die Mutation. Die Überlebenswahrscheinlichkeit eines Schemas in [Gl. (B.12)] ausgedrückt. Wenn $P_{mut} \ll 1$ ist, kann dieser Ausdruck durch [Gl. (B.13)] angenähert werden.

$$P_s \geq (1 - P_{mut})^{o(H)} \quad (\text{B.12})$$

$$P_s = 1 - P_{mut} \cdot o(H) \quad (\text{B.13})$$

Die Berücksichtigung aller drei Operatoren durch [Gl. (B.9)], [Gl. (B.11)] und [Gl. (B.13)] ergibt das Schemata Theorem [Gl. (B.14)]:

$$m(H, t + 1) \geq m(H, t) \cdot \frac{\bar{f}(H)}{f} \left[1 - P_{cross} \cdot \frac{\delta(H)}{l - 1} - o(H) \cdot P_{mut} \right], \quad (\text{B.14})$$

Aus dem Schemata Theorem lässt sich ableiten, dass Schemata mit überdurchschnittlicher Fitness (zurückzuführen auf den Einfluss des Selektionsoperators) geringer Ordnung (zurückzuführen auf den Einfluss der Mutation) und kurzer definierender Länge (zurückzuführen auf die Wirkung des Crossover-Operators) mit hoher Wahrscheinlichkeit im Laufe der Optimierung angereichert werden. Genetische Algorithmen eignen für Probleme, bei denen die Lösungen inkrementell aus kleinen Schemata mit wenigen definierten Positionen aufbauen lassen.¹⁵⁰

C. Ableitungen der eingefügten Potentialterme

C.1. Ableitung der Energiefunktion der Bindungslänge

Bei der Berechnung des Potentialgradienten der Co–D–Bindungen während der Minimierung der *tripod*–Kobalt–Dien–Komplexe wurden analytische Ableitungen verwendet. Als erläuterndes Beispiel wird die Entwicklung einer der benötigten partiellen Ableitungen gezeigt. Das Dummy–Atom ist der geometrische Mittelpunkt einer Doppelbindung des Dien–Liganden und lässt sich aus den Ortsvektoren der beiden C–Atome entsprechend [Gl. (C.1)] nach allen drei Raumkoordinaten x, y und z berechnen.

$$d_x = \frac{C_{1,x} + C_{2,x}}{2} \quad (\text{C.1})$$

Der Ortsvektor des Co–Atoms ist mit $\vec{a} = (a_x, a_y, a_z)$ beschrieben und aus den Koordinaten des Dummy–Atoms kann ebenfalls der benötigte Ortsvektor $\vec{d} = (d_x, d_y, d_z)$ definiert werden. Als Energiefunktion bei einer idealen Bindungslänge \vec{r}_0 ergibt sich mit der vereinfachenden Annahme eines harmonischen Potentials:

$$E(\vec{r}) = \frac{1}{2} \cdot k_{Str} \cdot (|\vec{r}| - |\vec{r}_0|)^2 \quad (\text{C.2})$$

Die aktuelle Bindungslänge \vec{r} und ihr Betrag $|\vec{r}|$ wird aus den ermittelten Ortskoordinaten berechnet:

$$\vec{r} = (a_x - d_x, a_y - d_y, a_z - d_z) \quad (\text{C.3})$$

$$|\vec{r}| = \sqrt{(a_x - d_x)^2 + (a_y - d_y)^2 + (a_z - d_z)^2} \quad (\text{C.4})$$

Aus diesem Zusammenhang kann unter Verwendung der Kettenregel die Ableitung der Energiefunktion nach den einzelnen Ortskoordinaten der des Co– und des Dummy–Atoms vorgenommen werden:

$$-\frac{\delta E}{\delta d_x} = \frac{\delta E}{\delta a_x} = \frac{\delta E}{\delta |\vec{r}|} \cdot \frac{\delta |\vec{r}|}{\delta a_x} \quad (\text{C.5})$$

Die äußere Ableitung ist:

$$\frac{\delta E}{\delta |\vec{r}|} = \frac{1}{2} \cdot k_{Str} \cdot 2 \cdot (|\vec{r}| - |\vec{r}_0|) \quad (\text{C.6})$$

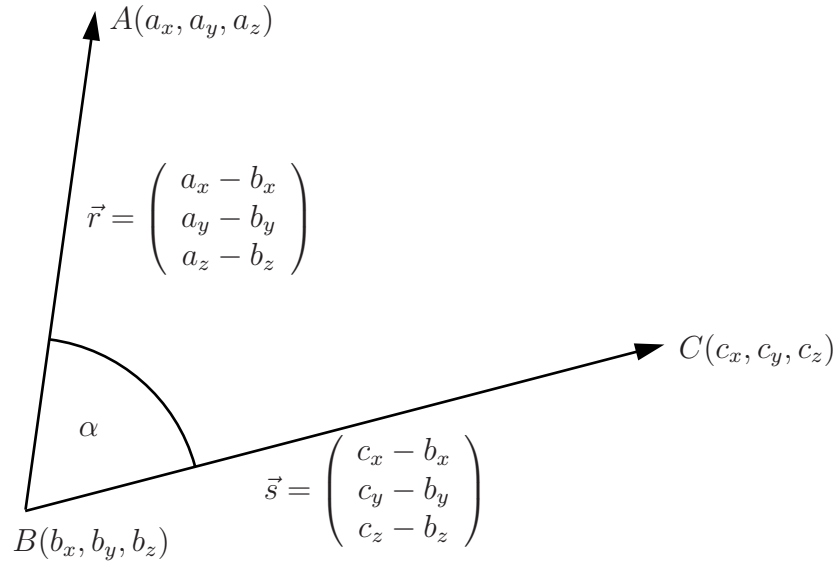


Abbildung C.1.: Drei Punkte A , B und C mit den zwei Vektoren \vec{r} zwischen B und A und \vec{s} zwischen B und C und dem eingeschlossenen Winkel α

Die innere Ableitung:

$$\frac{\delta|\vec{r}|}{\delta a_x} = \frac{1}{2} \cdot \frac{2 \cdot (a_x - d_x)}{\sqrt{(a_x - d_x)^2 + (a_y - d_y)^2 + (a_z - d_z)^2}} \quad (\text{C.7})$$

Damit ergibt sich zusammen:

$$-\frac{\delta E}{\delta d_x} = \frac{\delta E}{\delta a_x} = k_{Str} \cdot (|\vec{r}| - |\vec{r}_0|) \cdot \frac{a_x - d_x}{|\vec{r}|} \quad (\text{C.8})$$

C.2. Ableitung der Energiefunktion des Bindungswinkels

Die Energie der Winkel D—Co—D und Co—D—C2 wird nach der Gleichung

$$E(\alpha) = \frac{1}{2} \cdot k_{Winkel} \cdot (\alpha - \alpha_0)^2 \cdot (1 + k_{unh} \cdot (\alpha - \alpha_0)^4) \quad (\text{C.9})$$

berechnet. Die drei Atome werden im Folgenden durch die drei Punkte A , B und C symbolisiert (Abb. C.1). Dabei wird der eingeschlossene Winkel α zweier nicht kollinear Vektoren mit $\alpha = \arccos\left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|}\right)$ bestimmt. Der ideale Winkel α_0 ist eine konstante Größe, die beiden benötigten Vektoren \vec{r} und \vec{s} ergeben sich aus den Ortsvektoren der Punkte $A(a_x, a_y, a_z)$, $B(a_x, a_y, a_z)$ und $C(a_x, a_y, a_z)$, wobei B der Schnittpunkt beider Vektoren ist. Die Potentialfunktion C.9 wird nach jeder Koordinate K der drei,

den Winkel definierenden Punkte abgeleitet:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta E(\alpha)}{\delta K} &= \frac{\delta E(\alpha)}{\delta \Delta\alpha} \cdot \frac{\delta \Delta\alpha}{\delta K} \\
 &= \frac{\delta E(\alpha)}{\delta \Delta\alpha} \cdot \frac{\delta \alpha}{\delta K} \\
 &= \frac{\delta E(\alpha)}{\delta \Delta\alpha} \cdot \frac{\delta \arccos q}{\delta K} \\
 &= \frac{\delta E(\alpha)}{\delta \Delta\alpha} \cdot \frac{\delta \arccos q}{\delta q} \cdot \frac{\delta q}{\delta K}
 \end{aligned} \tag{C.10}$$

In der Gleichung ist mit $\Delta\alpha$ die Winkeldifferenz ($\alpha - \alpha_0$) und mit q das Skalarprodukt $q = \frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|} = \cos(\alpha)$ abgekürzt worden. Die gesamten partiellen Ableitungen der Energiefunktion nach den Koordinaten der einzelnen Punkte sind bei den Punkten A und C identisch und bei Punkt B muss die partielle Ableitung $\frac{\delta q}{\delta K}$ gesondert betrachtet werden. Hingegen berechnen sich die Ableitungen $\frac{\delta E(\alpha)}{\delta \Delta\alpha}$ und $\frac{\delta \arccos q}{\delta q}$ bei allen drei Punkten nach:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta E(\alpha)}{\delta \Delta\alpha} &= \frac{1}{2} \cdot k_{Winkel} \cdot 2 \cdot \Delta\alpha + \frac{1}{2} \cdot k_{Winkel} \cdot k_{unh} \cdot 6 \cdot (\Delta\alpha)^5 \\
 &= k_{Winkel} \cdot \Delta\alpha \left(1 + 3 \cdot k_{unh} \cdot (\Delta\alpha)^4 \right)
 \end{aligned} \tag{C.11}$$

$$\frac{\delta \arccos q}{\delta q} = -\frac{1}{\sqrt{1-q^2}} = -\frac{1}{\sin(\alpha)} \quad , \text{ da } q^2 = \cos^2(\alpha) = 1 - \sin^2(\alpha) \tag{C.12}$$

Die Ableitung des $\frac{\delta q}{\delta K}$ kann mit der Quotientenregel ermittelt werden. Zu diesem Zweck sind als vereinfachendes Beispiel die partiellen Ableitungen $\frac{\delta(\vec{r} \cdot \vec{s})}{\delta a_x}$ und $\frac{\delta(|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|)}{\delta a_x}$ für die Koordinate a_x gebildet:

$$\begin{aligned}
 \frac{\delta(\vec{r} \cdot \vec{s})}{\delta a_x} &= \frac{\delta((a_x - b_x)(c_x - b_x) + (a_y - b_y)(c_y - b_y) + (a_z - b_z)(c_z - b_z))}{\delta a_x} \\
 &= \frac{\delta(a_x(c_x - b_x) - b_x(c_x - b_x))}{\delta a_x} \\
 &= c_x - b_x
 \end{aligned} \tag{C.13}$$

$$\frac{\delta(|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|)}{\delta a_x} = |\vec{s}| \cdot \frac{\delta|\vec{r}|}{\delta a_x} = |\vec{s}| \cdot \frac{a_x - b_x}{|\vec{r}|} \tag{C.14}$$

Somit ergibt sich mit der Quotientenregel für die Koordinate a_x des Punkts A die Ableitung:

$$\begin{aligned} \frac{\delta q}{\delta a_x} &= \frac{\delta \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|} \right)}{\delta a_x} = \frac{|\vec{r}| \cdot |\vec{s}| \cdot (c_x - b_x) - \vec{r} \cdot \vec{s} \cdot |\vec{s}| \frac{a_x - b_x}{|\vec{r}|}}{|\vec{r}|^2 \cdot |\vec{s}|^2} \\ &= \frac{|\vec{r}|^2 \cdot (c_x - b_x) - \vec{r} \cdot \vec{s} \cdot (a_x - b_x)}{|\vec{r}|^3 \cdot |\vec{s}|} \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

Beim Punkt C muss in [Gl.(C.13)], [Gl. (C.14)] und [Gl. (C.15)] a_x mit c_x bzw. \vec{r} mit \vec{s} vertauscht werden.

Die partiellen Ableitungen $\frac{\delta q}{\delta K}$ nach den Koordinaten von Punkt B ergeben für das Skalarprodukt q über [Gl. (C.17)] und [Gl. (C.18)] schließlich mit der Quotientenregel [Gl. (C.19)].

$$\frac{\delta q}{\delta c_x} = \frac{\delta \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|} \right)}{\delta c_x} = \frac{|\vec{s}|^2 \cdot (a_x - b_x) - \vec{r} \cdot \vec{s} \cdot (c_x - b_x)}{|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|^3} \quad (\text{C.16})$$

Die Ableitung nach c_x erhält man durch Vertauschen von a_x durch c_x und \vec{r} durch \vec{s} bzw. umgekehrt: Für die Ableitung nach einer Koordinate des Atoms B stellt man wieder die beiden partiellen Ableitungen C.17 und C.18 auf.

$$\begin{aligned} \frac{\delta(\vec{r} \cdot \vec{s})}{\delta b_x} &= \frac{\delta((a_x - b_x)(c_x - b_x) + (a_y - b_y)(c_y - b_y) + (a_z - b_z)(c_z - b_z))}{\delta b_x} \\ &= \frac{\delta(a_x c_x - b_x c_x - a_x b_x + b_x^2)}{\delta b_x} \\ &= -(a_x - 2b_x + c_x) \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

$$\frac{\delta(|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|)}{\delta b_x} = -\frac{a_x - b_x}{|\vec{r}|} \cdot |\vec{s}| - |\vec{r}| \cdot \frac{c_x - b_x}{|\vec{s}|} \quad (\text{C.18})$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta q}{\delta b_x} &= \frac{\delta \left(\frac{\vec{r} \cdot \vec{s}}{|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|} \right)}{\delta b_x} \\ &= \frac{-(a_x - 2b_x + c_x) \cdot |\vec{r}| \cdot |\vec{s}| - \vec{r} \cdot \vec{s} \cdot \left[-\frac{a_x - b_x}{|\vec{r}|} \cdot |\vec{s}| - |\vec{r}| \cdot \frac{c_x - b_x}{|\vec{s}|} \right]}{|\vec{r}|^2 \cdot |\vec{s}|^2} \\ &= \frac{\vec{r} \cdot \vec{s} \cdot |\vec{s}|^2 \cdot (a_x - b_x) - (a_x - 2b_x + c_x) \cdot |\vec{r}|^2 \cdot |\vec{s}|^2 + \vec{r} \cdot \vec{s} \cdot |\vec{r}|^2 \cdot (c_x - b_x)}{|\vec{r}|^3 \cdot |\vec{s}|^3} \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

Am Beispiel der x -Koordinaten der Punkte A , B und C ergibt sich als Ableitung $\frac{\delta E(\alpha)}{\delta K_x}$:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E(\alpha)}{\delta a_x} &= k_{Winkel} \cdot \Delta\alpha \left(1 + 3 \cdot k_{unh} \cdot (\Delta\alpha)^4\right) \cdot \frac{-1}{\sin(\alpha)} \\ &\quad \cdot \frac{|\vec{r}|^2 \cdot (c_x - b_x) - \vec{r} \cdot \vec{s} \cdot (a_x - b_x)}{|\vec{r}|^3 \cdot |\vec{s}|} \end{aligned} \quad (C.20)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta E(\alpha)}{\delta b_x} &= k_{Winkel} \cdot \Delta\alpha \left(1 + 3 \cdot k_{unh} \cdot (\Delta\alpha)^4\right) \cdot \frac{-1}{\sin(\alpha)} \\ &\quad \cdot \frac{\vec{r} \cdot \vec{s} \cdot |\vec{s}|^2 \cdot (a_x - b_x) - (a_x - 2b_x + c_x) \cdot |\vec{r}|^2 \cdot |\vec{s}|^2 + \vec{r} \cdot \vec{s} \cdot |\vec{r}|^2 \cdot (c_x - b_x)}{|\vec{r}|^3 \cdot |\vec{s}|^3} \end{aligned} \quad (C.21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\delta E(\alpha)}{\delta c_x} &= k_{Winkel} \cdot \Delta\alpha \left(1 + 3 \cdot k_{unh} \cdot (\Delta\alpha)^4\right) \cdot \frac{-1}{\sin(\alpha)} \\ &\quad \cdot \frac{|\vec{s}|^2 \cdot (a_x - b_x) - \vec{r} \cdot \vec{s} \cdot (c_x - b_x)}{|\vec{r}| \cdot |\vec{s}|^3} \end{aligned} \quad (C.22)$$

Entsprechend müssen die partiellen Ableitungen der verbleibenden 6 Koordinaten des Winkels errechnet werden.

Alle erforderlichen Ableitungen der Potentiale von α und χ wurden numerisch unter Verwendung von [Gl. (C.23)] gelöst, wobei K die Koordinate symbolisiert, nach der abzuleiten ist und h ist die eingestellte Schrittweite der numerischen Ableitung.

$$\frac{\delta E(\alpha)}{\delta K} = \frac{E(K + h) - E(K)}{h} \quad (C.23)$$

D. Konfigurationsdateien

D.1. MacroModel Substrukturen

Das MacroModel-Programmpaket erlaubt über den Einbau von Substrukturen in die Kraftfelddatei `mm2.fld` die Verwendung einer eigenen Parametrisierung für Molekülfragmente. Die Syntax der Substrukturen ist im *BatchMin Reference Manual* beschrieben. Mit Hilfe der aufgeführten Beispiele wurden mit *MacroModel* die Rahmenkraftfelder erstellt.

D.1.1. tripod-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe

```
-3
C tripod-Co-Aminocarboxylate [J.Friedrich Feb. 00]
9 O3-C2(=O2)-C3-N3(-O0)-Co(-1)-P0(-C2*C2)-C3-C3-C3
-2
1 7 P0 2.2400 1.0010
1 7 1 1.9230 1.0010
1 7 5 2.0060 1.0010
2 P0 7 P0 85.8000 0.2010
2 5 7 1 82.3500 0.2010
2 7 1 2 118.6000 0.2010
2 7 5 4 121.1000 0.2010
2 7 5 C3 121.1000 0.2010
2 7 8 11 111.9000 0.2010
2 7 8 C2 116.3600 0.2010
4 00 7 00 00 0.0000 0.0000 0.0000
4 7 00 00 00 0.0000 0.0000 0.0000
4 1 2 4 5 1.0000 1.0000 1.0000
4 7 1 2 4 1.0000 1.0000 1.0000
4 7 5 4 2 1.0000 1.0000 1.0000
4 7 5 4 C3 1.0000 1.0000 1.0000
aT 8 11 7 1 180.0000 60.0000
bT 8 12 7 1 0.0000 60.0000
2 1 7 8 110.4000 0.0000
a2 1 7 8 156.3000 0.0000
b2 1 7 8 90.1000 0.0000
cT 8 11 7 5 180.0000 60.0000
```

D. Konfigurationsdateien

| | | | | | | |
|----|---|----|---|---|----------|---------|
| dT | 8 | 12 | 7 | 5 | 0.0000 | 60.0000 |
| 2 | 5 | 7 | 8 | | 103.8000 | 0.0000 |
| c2 | 5 | 7 | 8 | | 166.3000 | 0.0000 |
| d2 | 5 | 7 | 8 | | 94.3000 | 0.0000 |

D.1.2. tripod-Kobalt-Katecholat-Komplexe

```

-3
C tripod-Co-catechol
9 O3-C2*C2-N2[(-00)]-Co(-1)-P0(-C2*C2)-C3-C3-C3
-2
1 6 7 2.2078 1.0010
1 6 P0 2.2078 1.0010
1 6 1 1.8834 1.0010
1 6 4 1.8960 1.0010
2 3 4 5 114.0000 0.2000
2 3 4 6 115.2400 0.2010
2 2 1 6 115.0000 0.2010
2 4 6 7 0.0000 0.0000
2 4 6 P0 0.0000 0.0000
2 1 6 7 0.0000 0.0000
2 1 6 P0 0.0000 0.0000
2 6 7 8 115.0000 0.2010
2 6 7 C2 115.0000 0.2010
2 6 7 10 113.0203 0.2010
2 7 6 P0 90.9710 0.2010
2 P0 6 P0 90.9710 0.2010
2 4 6 1 82.5200 0.2010
4 6 00 00 00 0.0000 0.0000 0.0000
4 00 6 00 00 0.0000 0.0000 0.0000
bT 8 13 7 1 0.0000 60.0000
2 1 7 8 0.0000 0.0000
a2 1 7 8 0.0000 0.0000
b2 1 7 8 0.0000 0.0000
cT 8 12 7 5 180.0000 60.0000
dT 8 13 7 5 0.0000 60.0000
2 5 7 8 0.0000 0.0000
c2 5 7 8 0.0000 0.0000
d2 5 7 8 0.0000 0.0000
-3

```

D.1.3. tripod-Kobalt-Dien-Komplexe

```

-3
C Co-trpd [J.Friedrich Sept.01]
9 Co-P0(-C2*C2)-C3-C3-C3
-2
1 1 2 2.2356 0.6200
2 1 00 00 0.0000 0.0000
2 00 1 00 0.0000 0.0000
2 1 2 3 119.1555 0.2100
2 1 P0 C2 119.1555 0.2100
2 1 2 C2 119.1555 0.2100
2 1 2 5 109.8000 0.6000
2 1 P0 C3 109.8000 0.6000
2 2 1 P0 92.8200 0.9670
2 P0 1 P0 92.8200 0.9670
4 1 00 00 00 0.0000 0.0000 0.0000
4 00 1 00 00 0.0000 0.0000 0.0000
-3
C Butadien-Liganden1 [J. Friedrich 121201]
9 H1-C2(-H1)=C2(-H1)-C2(-H1)([=O2])([=S1])
-2
1 2 4 1.4006 5.0000
1 6 8 1.3140 9.0000
1 6 9 1.7380 3.8000
1 4 6 1.4180 2.5000
2 2 4 6 116.4000 0.7714
2 1 2 3 120.3000 0.3700
2 4 6 8 116.6000 0.4600
2 4 6 9 120.0000 0.4500
4 2 4 6 8 0.0000 15.0000 0.0000
4 2 4 6 9 0.0000 15.0000 0.0000
4 2 4 6 7 0.0000 15.0000 0.0000
4 8 6 4 5 0.0000 15.0000 0.0000
4 9 6 4 5 0.0000 15.0000 0.0000
4 1 2 4 5 5.4762 13.0952 -11.1905
4 3 2 4 5 5.4762 13.0952 -11.1905
4 1 2 4 6 -10.2380 5.1587 7.5400
4 3 2 4 9 -10.2380 5.1587 7.5400
5 00 00 00 00 0.0000 0.0000 0.0000
5 2 4 5 6 0.0000 0.0500 0.0000
5 4 6 7 8 0.0000 0.0500 0.0000
5 4 6 7 9 0.0000 0.0500 0.0000
-3

```

D. Konfigurationsdateien

```

C Butadien-Liganden2 [J. Friedrich 121201]
9 H1-C2(-H1)=C2([-H1])([-C3])-C2([-H1])([-C3])=C2(-H1)(-H1)
-2
1 2 4 1.4006 5.0000
1 7 10 1.4006 5.0000
1 4 7 1.4180 2.5000
2 1 2 3 126.9000 0.8000
2 11 10 14 126.9000 0.8000
2 2 4 7 116.4000 0.7714
2 4 7 10 116.4000 0.7714
2 2 4 6 121.4000 0.5500
2 10 7 9 121.4000 0.5500
2 4 7 9 121.4000 0.5500
2 7 4 6 121.4000 0.5500
4 2 4 7 10 0.0000 15.0000 0.0000
4 2 4 7 8 0.0000 15.0000 0.0000
4 10 9 4 5 0.0000 15.0000 0.0000
4 2 4 7 9 0.0000 15.0000 0.0000
4 10 7 4 6 0.0000 15.0000 0.0000
4 1 2 4 6 8.0920 0.7143 -12.5397
4 3 2 4 6 8.0920 0.7143 -12.5397
4 11 10 7 9 8.0520 0.7143 -12.5397
4 12 10 7 9 8.9520 0.7143 -12.5397
4 1 2 4 5 5.4762 13.0952 -11.1905
4 3 2 4 5 5.4762 13.0952 -11.1905
4 9 10 7 8 5.4762 13.0952 -11.1905
4 12 10 7 8 5.4762 13.0952 -11.1905
4 1 2 4 7 -10.2380 5.1587 7.5400
4 3 2 4 7 -10.2380 5.1587 7.5400
4 11 10 7 4 -10.2380 5.1587 7.5400
4 12 10 7 4 -10.2380 5.1587 7.5400
5 00 00 00 00 0.0000 0.0000 0.0000
5 2 4 5 7 0.0000 0.0500 0.0000
5 4 7 8 10 0.0000 0.0500 0.0000
-3
C Butadien-Liganden3 [J. Friedrich 121201]
9 H1-C2(-C3)=C2(-H1)-C2(-H1)=C2(-H1)(-H1)
-2
1 2 4 1.4006 5.0000
1 6 8 1.4006 5.0000
1 4 6 1.4180 2.5000
2 9 8 10 126.9000 0.8000
2 1 2 3 110.5000 0.3000
2 3 2 4 123.8000 0.3714

```

D. Konfigurationsdateien

| | | | | | | | |
|---|----|----|----|----|----------|---------|----------|
| 2 | 2 | 4 | 6 | | 116.4000 | 0.7714 | |
| 2 | 4 | 6 | 8 | | 116.4000 | 0.7714 | |
| 4 | 2 | 4 | 6 | 8 | 0.0000 | 15.0000 | 0.0000 |
| 4 | 2 | 4 | 6 | 7 | 0.0000 | 15.0000 | 0.0000 |
| 4 | 8 | 6 | 4 | 5 | 0.0000 | 15.0000 | 0.0000 |
| 4 | 1 | 2 | 4 | 5 | 5.4762 | 13.0952 | -11.1905 |
| 4 | 3 | 2 | 4 | 5 | 8.0952 | 0.7142 | -12.5396 |
| 4 | 6 | 4 | 2 | 3 | 2.6190 | 14.2064 | 13.0158 |
| 4 | 10 | 8 | 6 | 7 | 5.4762 | 13.0952 | -11.1905 |
| 4 | 9 | 8 | 6 | 7 | 5.4762 | 13.0952 | -11.1905 |
| 4 | 1 | 2 | 4 | 6 | -10.2380 | 5.1587 | 7.5400 |
| 4 | 10 | 8 | 6 | 4 | -10.2380 | 5.1587 | 7.5400 |
| 4 | 9 | 8 | 6 | 4 | -10.2380 | 5.1587 | 7.5400 |
| 5 | 00 | 00 | 00 | 00 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 5 | 2 | 4 | 5 | 6 | 0.0000 | 0.0500 | 0.0000 |
| 5 | 4 | 6 | 7 | 8 | 0.0000 | 0.0500 | 0.0000 |
| -3 | | | | | | | |
| C Butadien-Liganden4 [J. Friedrich 121201] | | | | | | | |
| 9 H1-C2(-C3)=C2(-H1)-C2(-H1)=C2(-H1)(-C3(-3)) | | | | | | | |
| -2 | | | | | | | |
| 1 | 2 | 4 | | | 1.4006 | 5.0000 | |
| 1 | 6 | 8 | | | 1.4006 | 5.0000 | |
| 1 | 4 | 6 | | | 1.4180 | 2.5000 | |
| 2 | 9 | 8 | 10 | | 110.5000 | 0.3000 | |
| 2 | 1 | 2 | 3 | | 110.5000 | 0.3000 | |
| 2 | 3 | 2 | 4 | | 123.8000 | 0.3714 | |
| 2 | 6 | 8 | 10 | | 123.8000 | 0.3714 | |
| 2 | 2 | 4 | 6 | | 116.4000 | 0.7714 | |
| 2 | 4 | 6 | 8 | | 116.4000 | 0.7714 | |
| 4 | 2 | 4 | 6 | 8 | 0.0000 | 15.0000 | 0.0000 |
| 4 | 2 | 4 | 6 | 7 | 0.0000 | 15.0000 | 0.0000 |
| 4 | 8 | 6 | 4 | 5 | 0.0000 | 15.0000 | 0.0000 |
| 4 | 4 | 2 | 3 | 10 | 6.4286 | 10.3968 | 7.3810 |
| 4 | 6 | 8 | 10 | 3 | 6.4286 | 10.3968 | 7.3810 |
| 4 | 1 | 2 | 4 | 5 | 5.4762 | 13.0952 | -11.1905 |
| 4 | 3 | 2 | 4 | 5 | 8.0952 | 0.7142 | -12.5396 |
| 4 | 10 | 8 | 6 | 7 | 8.0952 | 0.7142 | -12.5396 |
| 4 | 6 | 4 | 2 | 3 | 2.6190 | 14.2064 | 13.0158 |
| 4 | 10 | 8 | 6 | 4 | 2.6190 | 14.2064 | 13.0158 |
| 4 | 9 | 8 | 6 | 7 | 5.4762 | 13.0952 | -11.1905 |
| 4 | 1 | 2 | 4 | 6 | -10.2380 | 5.1587 | 7.5400 |
| 4 | 9 | 8 | 6 | 4 | -10.2380 | 5.1587 | 7.5400 |
| 5 | 00 | 00 | 00 | 00 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 5 | 2 | 4 | 5 | 6 | 0.0000 | 0.0500 | 0.0000 |

D. Konfigurationsdateien

```

5   4   6   7   8           0.0000   0.0500   0.0000
-3
C Butadien-Liganden5 [J. Friedrich 121201]
9 C2=C2-C2=C2(-Co)-C2(-5)=C2-C2=C2(-1)
-2
1   4   5           0.0000   0.0000
1   5   6           0.0000   0.0000
1   3   4           1.4180   2.5000
1   6   7           1.4180   2.5000
1   4   6           1.4006   5.0000
1   2   3           1.4600   5.0000
1   7   8           1.4600   5.0000
2   5  00  00           0.0000   0.0000
2  00  5  00           0.0000   0.0000
2   1   2   3          134.4000   0.4300
2   9   8   7          134.4000   0.4300
2   4   3   2          126.9009   0.8000
2   8   7   6          126.9009   0.8000
2   3   4   6          116.4000   0.4600
2   4   6   7          116.4000   0.4600
4   5  00  00  00           0.0000   0.0000   0.0000
4  00  5  00  00           0.0000   0.0000   0.0000
4   3   4   6   7           0.0000  15.0000   0.0000
4 H1  4   3   2           0.0000   0.0000   0.0000
4 H1  6   7   8           0.0000   0.0000   0.0000
4 H1  3   4 H1           5.4762  13.0952 -11.1905
4 H1  6   7 H1           5.4762  13.0952 -11.1905
4 H1  3   4   6          -10.2380   5.1587   7.5400
4 H1  3   4   6          -10.2380   5.1587   7.5400
4 H1  7   6   4          -10.2380   5.1587   7.5400
4   9   1   2   3           0.0000   8.0000   1.0000
4   1   9   8   7           0.0000   8.0000   3.3333
4   4   3   2   1          -9.6825  10.0000   3.3333
4   6   7   8   9          -9.6825  10.0000   3.3333
4   2   3   4   6           4.9206   1.1111   2.6984
4   4   6   7   8           4.9206   1.1111   2.6984
5  00  00  00  00           0.0000   0.0000   0.0000
5   2   1 H1  9           0.0000   0.0500   0.0000
5   1   2 H1  4           0.0000   0.0500   0.0000
5   3   4 H1  6           0.0000   0.0500   0.0000
5   7   6 H1  4           0.0000   0.0500   0.0000
5   7   8 H1  9           0.0000   0.0500   0.0000
5   7   8 H1  9           0.0000   0.0500   0.0000
5   8   9 H1  1           0.0000   0.0500   0.0000

```

D.2. Batchdatei für den CRAY T3E-Komplex

Umfangreichere Berechnungen auf dem *CRAY T3E*-System des *NIC* wurden im Batch-Betrieb durchgeführt. Die Syntax einer solchen Batchdatei ist im Manual des Forschungszentrums Jülich beschrieben.¹⁴⁸ Ein Beispiel für eine solche Datei ist im Folgenden aufgeführt.

```
#QSUB -la T3E600
#QSUB -l mpp_p=65
#QSUB -l mpp_t=4:0:0
#QSUB -o jsil.log
#QSUB -e jsil.errorlog
#QSUB -r jsil
#QSUB -mu johan@indi.aci.uni-heidelberg.de
#QSUB -mb
#QSUB -me
#QSUB -mr
#QSUB
cd /usr_HLRZ/hhd04/hhd041/Grid/Jsil/global
mpprun -n65 /usr_HLRZ/hhd04/hhd041/bin/GridSearch_ckeep_out jsil_global 65
```

D.3. user-Daten

Die molekularmechanische Beschreibung der Fünffachkoordination mit dem *YAMMP*-Kraftfeldprogramm erfordert eine eigene Sektion in der Kraftfelddatei der Konformation. Die *user*-Teile werden an die jeweiligen Deskriptor-Dateien *<struc>.DES* angehängt.

D.3.1. tripod-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe

Konformation 1a

| | | | | | | | |
|------|---|---|----------|----|------|-------|----------|
| user | 4 | 2 | 0.000010 | | | | |
| 4 | 3 | 2 | 1 | 85 | 0.17 | 151.8 | |
| 4 | 3 | 2 | 1 | 86 | 0.28 | 36.0 | |
| 4 | 3 | 2 | 1 | 86 | 3 | 2.43 | 1.000000 |
| 4 | 3 | 2 | 1 | 85 | 3 | 0.47 | 1.000000 |

Konformation 1b

| | | | | | | | |
|------|---|---|----------|----|------|-------|----------|
| user | 4 | 2 | 0.000010 | | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 85 | 0.17 | 151.8 | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 86 | 0.28 | 36.0 | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 86 | 3 | 2.43 | 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 85 | 3 | 0.47 | 1.000000 |

Konformation 2

| | | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|------|-------|----------|
| user | 4 | 2 | 0.000010 | | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 8 | 0.17 | 151.8 | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 0.28 | 36.0 | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 3 | 2.43 | 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 8 | 3 | 0.47 | 1.000000 |

Konformation 3

| | | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|------|-------|----------|
| user | 4 | 2 | 0.000010 | | | | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 7 | 0.17 | 151.8 | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 5 | 0.28 | 36.0 | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 5 | 3 | 2.43 | 1.000000 |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 7 | 3 | 0.47 | 1.000000 |

Konformation 4

D. Konfigurationsdateien

| | | | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|------|-------|----------|--|
| user | 4 | 2 | 0.000010 | | | | | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 7 | 0.17 | 151.8 | | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 5 | 0.28 | 36.0 | | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 5 | 3 | 2.43 | 1.000000 | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 7 | 3 | 0.47 | 1.000000 | |

Konformation 5

| | | | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|------------|----------|--|
| user | 4 | 2 | 0.000010 | | | | | |
| 4 | 3 | 2 | 1 | 7 | 0.100000 | 139.999999 | | |
| 4 | 3 | 2 | 1 | 5 | 0.100000 | 139.999999 | | |
| 4 | 3 | 2 | 1 | 5 | 3 | 0.500000 | 1.000000 | |
| 4 | 3 | 2 | 1 | 7 | 3 | 0.500000 | 1.000000 | |

Konformation 6

| | | | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|------|-------|----------|--|
| user | 4 | 2 | 0.000010 | | | | | |
| 3 | 4 | 2 | 1 | 7 | 0.17 | 151.8 | | |
| 3 | 4 | 2 | 1 | 5 | 0.28 | 36.0 | | |
| 3 | 4 | 2 | 1 | 5 | 3 | 2.43 | 1.000000 | |
| 3 | 4 | 2 | 1 | 7 | 3 | 0.47 | 1.000000 | |

Konformation 7a

| | | | | | | | | |
|------|-----|-----|----------|-----|------|-------|----------|--|
| user | 4 | 2 | 0.000010 | | | | | |
| 104 | 102 | 103 | 98 | 99 | 0.17 | 151.8 | | |
| 104 | 102 | 103 | 98 | 100 | 0.28 | 36.0 | | |
| 104 | 102 | 103 | 98 | 100 | 3 | 2.43 | 1.000000 | |
| 104 | 102 | 103 | 98 | 99 | 3 | 0.47 | 1.000000 | |

Konformation 7b

| | | | | | | | | |
|------|-----|-----|----------|-----|------|-------|----------|--|
| user | 4 | 2 | 0.000010 | | | | | |
| 102 | 104 | 103 | 98 | 99 | 0.17 | 151.8 | | |
| 102 | 104 | 103 | 98 | 100 | 0.28 | 36.0 | | |
| 102 | 104 | 103 | 98 | 100 | 3 | 2.43 | 1.000000 | |
| 102 | 104 | 103 | 98 | 99 | 3 | 0.47 | 1.000000 | |

D.3.2. tripod–Kobalt–Katechol–Komplexe

Konformation 1

| | | | | | | |
|------|----|-----|----------|-----|----------|-------------------|
| user | 8 | 4 | 0.000100 | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 0.767742 | 135.322590 |
| 102 | 96 | 103 | 95 | 94 | 0.622581 | 141.129030 |
| 102 | 96 | 103 | 95 | 133 | 0.767742 | 135.322590 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 3 | 1.877419 1.000000 |
| 102 | 96 | 103 | 95 | 94 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 102 | 96 | 103 | 95 | 133 | 3 | 1.877419 1.000000 |

Konformation 2

| | | | | | | |
|------|-----|-----|----------|-----|----------|-------------------|
| user | 8 | 4 | 0.000100 | | | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 6 | 0.767742 | 135.322590 |
| 97 | 103 | 104 | 96 | 95 | 0.767742 | 135.322590 |
| 97 | 103 | 104 | 96 | 133 | 0.622581 | 141.129030 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 5 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 6 | 3 | 1.877419 1.000000 |
| 97 | 103 | 104 | 96 | 95 | 3 | 1.877419 1.000000 |
| 97 | 103 | 104 | 96 | 133 | 3 | 4.048387 1.000000 |

Konformation 3

| | | | | | | |
|------|-----|-----|----------|-----|----------|-------------------|
| user | 8 | 4 | 0.000100 | | | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 5 | 0.767742 | 135.322590 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 6 | 0.767742 | 135.322590 |
| 95 | 101 | 102 | 94 | 93 | 0.767742 | 135.322590 |
| 95 | 101 | 102 | 94 | 132 | 0.767742 | 135.322590 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 5 | 3 | 1.877419 1.000000 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 6 | 3 | 1.877419 1.000000 |
| 95 | 101 | 102 | 94 | 93 | 3 | 1.877419 1.000000 |
| 95 | 101 | 102 | 94 | 132 | 3 | 1.877419 1.000000 |

D. Konfigurationsdateien

Konformation 4a

| | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|-------------------|
| user | 4 | 2 | 0.000100 | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 3 | 4.048387 1.000000 |

Konformation 4b

| | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|-------------------|
| user | 4 | 2 | 0.000100 | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 3 | 4.048387 1.000000 |

Konformation 5

| | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|-------------------|
| user | 4 | 2 | 0.000100 | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 0.767742 | 135.322590 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 0.767742 | 135.322590 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 3 | 0.473333 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 3 | 0.473333 1.000000 |

Konformation 6

| | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|-------------------|
| user | 4 | 2 | 0.000100 | | | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 5 | 0.767742 | 135.322590 |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 6 | 0.622581 | 141.129030 |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 5 | 3 | 0.473333 1.000000 |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 6 | 3 | 2.833333 1.000000 |

Konformation 7a

| | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|-------------------|
| user | 4 | 2 | 0.000100 | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 3 | 2.833333 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 3 | 2.833333 1.000000 |

Konformation 7b

| | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|-------------------|
| user | 4 | 2 | 0.000100 | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 3 | 2.833333 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 3 | 2.833333 1.000000 |

D. Konfigurationsdateien

Konformation 7c

| | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|-------------------|
| user | 4 | 2 | 0.000100 | | | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 6 | 0.622581 | 141.129030 |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 5 | 3 | 2.833333 1.000000 |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 6 | 3 | 2.833333 1.000000 |

Konformation 7d

| | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|-------------------|
| user | 4 | 2 | 0.000100 | | | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 6 | 0.622581 | 141.129030 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 5 | 3 | 2.833333 1.000000 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 6 | 3 | 2.833333 1.000000 |

Konformation 8

| | | | | | | |
|------|----|-----|----------|-----|----------|-------------------|
| user | 8 | 4 | 0.000100 | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 86 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 87 | 0.622581 | 141.129030 |
| 102 | 96 | 103 | 95 | 94 | 0.622581 | 141.129030 |
| 102 | 96 | 103 | 95 | 133 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 86 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 87 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 102 | 96 | 103 | 95 | 94 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 102 | 96 | 103 | 95 | 133 | 3 | 4.048387 1.000000 |

Konformation 9

| | | | | | | |
|------|---|---|----------|---|----------|-------------------|
| user | 4 | 2 | 0.000100 | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 3 | 4.048387 1.000000 |

Konformation 10

| | | | | | | |
|------|----|-----|----------|-----|----------|-------------------|
| user | 8 | 4 | 0.000100 | | | |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 0.622581 | 141.129030 |
| 101 | 95 | 102 | 94 | 93 | 0.622581 | 141.129030 |
| 101 | 95 | 102 | 94 | 132 | 0.622581 | 141.129030 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 5 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 3 | 2 | 4 | 1 | 6 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 101 | 95 | 102 | 94 | 93 | 3 | 4.048387 1.000000 |
| 101 | 95 | 102 | 94 | 132 | 3 | 4.048387 1.000000 |

D.3.3. tripod–Kobalt–Dien–Komplexe

Konformation 1a

```

user    9      2      3      2      0.000010
1      19     21     3.39      1.95
1      25     23     3.39      1.95
19     21      1     999     25     23     1.23     63.01
1      999    19     21     21     999     0.35     87.54
1      999    25     23     23     999     0.35     87.54
3      4      2      1     21     19     0.39     143.00
3      4      2      1     23     25     0.39     143.00
3      4      2      1     21     19      3      0.11     1.00
3      4      2      1     23     25      3      0.11     1.00

```

Konformation 1b

```

user    9      2      3      2      0.000010
1      19     21     3.39      1.95
1      25     23     3.39      1.95
19     21      1     999     25     23     1.23     63.01
1      999    19     21     21     999     0.35     87.54
1      999    25     23     23     999     0.35     87.54
3      4      2      1     21     19     0.39     143.00
3      4      2      1     25     23     0.39     143.00
3      4      2      1     21     19      3      0.11     1.00
3      4      2      1     23     25      3      0.11     1.00

```

Konformation 2

```

user    9      2      3      2      0.000010
1      26     24     3.39      1.95
1      22     19     3.39      1.95
26     24      1     999     22     19     1.23     63.01
1      999    26     24     24     999     0.35     87.54
1      999    19     22     22     999     0.35     87.54
3      4      2      1     26     24     0.39     143.00
3      4      2      1     19     22     0.39     143.00
3      4      2      1     26     24      3      0.11     1.00
3      4      2      1     19     22      3      0.11     1.00

```

Konformation 3

```

user    9      2      3      2      0.000010
1      19     22     3.39      1.95
1      24     23     3.39      1.95
19     22      1     999     24     23     1.23     63.01

```


D. Konfigurationsdateien

| | | | | | | | | |
|---|-----|----|----|----|-----|------|--------|------|
| 1 | 999 | 19 | 22 | 22 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 1 | 999 | 24 | 23 | 23 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 19 | 22 | 0.39 | 143.00 | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 24 | 23 | 0.39 | 143.00 | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 19 | 22 | 3 | 0.11 | 1.00 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 24 | 23 | 3 | 0.11 | 1.00 |

Konformation 4

| | | | | | | | | |
|------|-----|----|------|----|----------|------|--------|------|
| user | 9 | 2 | 3 | 2 | 0.000010 | | | |
| 1 | 19 | 22 | 3.39 | | 1.95 | | | |
| 1 | 25 | 24 | 3.39 | | 1.95 | | | |
| 19 | 22 | 1 | 999 | 25 | 24 | 1.23 | 63.01 | |
| 1 | 999 | 19 | 22 | 22 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 1 | 999 | 25 | 24 | 24 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 3 | 4 | 2 | 1 | 19 | 22 | 0.39 | 143.00 | |
| 3 | 4 | 2 | 1 | 25 | 24 | 0.39 | 143.00 | |
| 3 | 4 | 2 | 1 | 19 | 22 | 3 | 0.11 | 1.00 |
| 3 | 4 | 2 | 1 | 25 | 24 | 3 | 0.11 | 1.00 |

D. Konfigurationsdateien

Konformation 5

| | | | | | | | | |
|------|-----|----|------|----|----------|------|--------|------|
| user | 9 | 2 | 3 | 2 | 0.000010 | | | |
| 1 | 19 | 21 | 3.39 | | 1.95 | | | |
| 1 | 25 | 23 | 3.39 | | 1.95 | | | |
| 19 | 21 | 1 | 999 | 25 | 23 | 1.23 | 63.01 | |
| 1 | 999 | 19 | 21 | 21 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 1 | 999 | 25 | 23 | 23 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 19 | 21 | 0.39 | 143.00 | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 25 | 23 | 0.39 | 143.00 | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 19 | 21 | 3 | 0.11 | 1.00 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 25 | 23 | 3 | 0.11 | 1.00 |

Konformation 6a

| | | | | | | | | |
|------|-----|----|------|----|----------|------|--------|------|
| user | 9 | 2 | 3 | 2 | 0.000010 | | | |
| 1 | 24 | 22 | 3.39 | | 1.95 | | | |
| 1 | 5 | 20 | 3.89 | | 1.96 | | | |
| 24 | 22 | 1 | 999 | 5 | 20 | 1.07 | 63.34 | |
| 1 | 999 | 24 | 22 | 22 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 1 | 999 | 5 | 20 | 20 | 999 | 0.73 | 89.50 | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 24 | 22 | 0.39 | 143.00 | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 5 | 20 | 2.42 | 143.00 | |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 24 | 22 | 3 | 0.11 | 1.00 |
| 2 | 3 | 4 | 1 | 5 | 20 | 3 | 2.50 | 1.00 |

Konformation 6b

| | | | | | | | | |
|------|-----|----|----------|----|----------|------|--------|------|
| user | 9 | 2 | 3 | 2 | 0.000010 | | | |
| 1 | 5 | 20 | 3.893548 | | 1.920000 | | | |
| 1 | 24 | 22 | 3.39 | | 1.95 | | | |
| 24 | 22 | 1 | 999 | 5 | 20 | 1.07 | 63.30 | |
| 1 | 999 | 24 | 22 | 22 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 1 | 999 | 5 | 20 | 20 | 999 | 0.73 | 90.00 | |
| 2 | 4 | 3 | 1 | 24 | 22 | 0.39 | 143.00 | |
| 2 | 4 | 3 | 1 | 5 | 20 | 2.41 | 143.00 | |
| 2 | 4 | 3 | 1 | 24 | 22 | 3 | 0.11 | 1.00 |
| 2 | 4 | 3 | 1 | 5 | 20 | 3 | 2.50 | 1.00 |

Konformation 7

| | | | | | | | | |
|------|-----|----|------|----|----------|------|-------|--|
| user | 9 | 2 | 3 | 2 | 0.000010 | | | |
| 1 | 19 | 21 | 3.39 | | 1.95 | | | |
| 1 | 25 | 23 | 3.39 | | 1.95 | | | |
| 19 | 21 | 1 | 999 | 25 | 23 | 1.23 | 63.01 | |
| 1 | 999 | 19 | 21 | 21 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 1 | 999 | 25 | 23 | 23 | 999 | 0.35 | 87.54 | |

D. Konfigurationsdateien

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|----|----|------|--------|------|
| 4 | 2 | 3 | 1 | 19 | 21 | 0.39 | 143.00 | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 25 | 23 | 0.39 | 143.00 | |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 19 | 21 | 3 | 0.11 | 1.00 |
| 4 | 2 | 3 | 1 | 25 | 23 | 3 | 0.11 | 1.00 |

Konformation 8

| | | | | | | | | |
|------|-----|----|------|----|----------|------|--------|------|
| user | 9 | 2 | 3 | 2 | 0.000010 | | | |
| 1 | 2 | 21 | 3.74 | | 2.01 | | | |
| 1 | 22 | 20 | 3.39 | | 1.95 | | | |
| 22 | 20 | 1 | 999 | 2 | 21 | 1.36 | 65.40 | |
| 1 | 999 | 2 | 21 | 21 | 999 | 1.02 | 80.70 | |
| 1 | 999 | 22 | 20 | 20 | 999 | 0.35 | 87.54 | |
| 4 | 3 | 5 | 1 | 2 | 21 | 0.25 | 143.00 | |
| 4 | 3 | 5 | 1 | 22 | 20 | 0.39 | 143.00 | |
| 4 | 3 | 5 | 1 | 2 | 21 | 3 | 0.25 | 1.00 |
| 4 | 3 | 5 | 1 | 22 | 20 | 3 | 0.11 | 1.00 |

D.4. Konfigurationsdateien <Jobname>.create

Das Shellskript `mkdes_trpd` benötigt als Eingabe eine Datei mit der Extension `.create`, in der über Atmptypen die zu optimierenden Parameter definiert werden. Unter anderem wird daraus die Datei `<jobname>.db` kreiert. Sie enthält die Atomnummernfolgen der entsprechenden Parameter. Neben der `<jobname>.create--Datei` wird noch eine `<jobname>.name`-Datei mit den Strukturnamen ohne Extension und der Anzahl an Strukturen in der ersten Zeile benötigt. Ebenfalls müssen die *MacroModel*-Dateien `<struct>.dat` und die *YAMMP*-Datei `<struct>.DES` aller durchsuchter Strukturen im gleichen Verzeichnis vorliegen.

D.4.1. tripod-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe

| #number_of_parameters | | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|----|---|-----|-----|----|-----|----|---|
| 30 | | | | | | | | | |
| 1 | Co_O_force | 0 | 1 | 207 | 16 | | | | |
| 2 | Co_O_length | 0 | 2 | 207 | 16 | | | | |
| 3 | Co_N_force | 0 | 1 | 207 | 26 | | | | |
| 4 | Co_N_length | 0 | 2 | 207 | 26 | | | | |
| 5 | Co_P_force | 0 | 1 | 207 | 53 | | | | |
| 6 | Co_P_length | 0 | 2 | 207 | 53 | | | | |
| 7 | Co_P_force | 0 | 1 | 207 | 53 | | | | |
| 8 | Co_P_length | 0 | 2 | 207 | 53 | | | | |
| 9 | O_C2_force | 0 | 1 | 16 | 2 | | | | |
| 10 | O_C2_length | 0 | 2 | 16 | 2 | | | | |
| 11 | N_C3_force | 0 | 1 | 26 | 3 | | | | |
| 12 | N_C3_length | 0 | 2 | 26 | 3 | | | | |
| 13 | P_Co_P_force | 1 | 3 | 53 | 207 | 53 | | | |
| 14 | P_Co_P_angle | 1 | 4 | 53 | 207 | 53 | | | |
| 15 | Co_P_C2_force | 1 | 3 | 207 | 53 | 2 | | | |
| 16 | Co_P_C2_angle | 1 | 4 | 207 | 53 | 2 | | | |
| 17 | Co_P_Cfor | 1 | 3 | 207 | 53 | 3 | | | |
| 18 | Co_P_C_angle | 1 | 4 | 207 | 53 | 3 | | | |
| 19 | N_Co_O_for | 1 | 3 | 26 | 207 | 16 | | | |
| 20 | N_Co_O_angle | 1 | 4 | 26 | 207 | 16 | | | |
| 21 | Co_O_C2_force | 1 | 3 | 207 | 16 | 2 | | | |
| 22 | Co_O_C2_angle | 1 | 4 | 207 | 16 | 2 | | | |
| 23 | Co_N_C3_force | 1 | 3 | 207 | 26 | 3 | | | |
| 24 | Co_N_C3_angle | 1 | 4 | 207 | 26 | 3 | | | |
| 25 | N_alpha_for | 91 | 3 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | |
| 26 | N_alpha_angle | 91 | 4 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | |
| 27 | O_alpha_for | 91 | 3 | 53 | 53 | 53 | 207 | 26 | |
| 28 | O_alpha_angle | 91 | 4 | 53 | 53 | 53 | 207 | 26 | |
| 29 | O_chi_torsion | 98 | 8 | 53 | 53 | 53 | 207 | 26 | 3 |
| 30 | N_chi_torsion | 98 | 8 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | 3 |

D.4.2. tripod-Kobalt-Katecholat-Komplexe

| #number_of_parameters | | | | | |
|-----------------------|-------------|---|---|-----|----|
| 38 | | | | | |
| 1 | Co_O_force | 0 | 1 | 207 | 16 |
| 2 | Co_O_length | 0 | 2 | 207 | 16 |
| 3 | Co_N_force | 0 | 1 | 207 | 25 |
| 4 | Co_N_length | 0 | 2 | 207 | 25 |
| 5 | Co_P_force | 0 | 1 | 207 | 53 |
| 6 | Co_P_length | 0 | 2 | 207 | 53 |
| 7 | O_C2_force | 0 | 1 | 16 | 2 |

D. Konfigurationsdateien

| | | | | | | | | | | | | |
|----|---------------|----|---|-----|-----|-----|-----|----|---|--|--|--|
| 8 | O_C2_length | 0 | 2 | 16 | 2 | | | | | | | |
| 9 | N_C2_force | 0 | 1 | 25 | 2 | | | | | | | |
| 10 | N_C2_length | 0 | 2 | 25 | 2 | | | | | | | |
| 11 | P_Co_P_force | 1 | 3 | 53 | 207 | 53 | | | | | | |
| 12 | P_Co_P_angle | 1 | 4 | 53 | 207 | 53 | | | | | | |
| 13 | Co_P_C2_force | 1 | 3 | 207 | 53 | 207 | | | | | | |
| 14 | Co_P_C2_angle | 1 | 4 | 207 | 53 | 2 | | | | | | |
| 15 | Co_P_C3_force | 1 | 3 | 207 | 53 | 3 | | | | | | |
| 16 | Co_P_C3_angle | 1 | 4 | 207 | 53 | 3 | | | | | | |
| 17 | O_Co_O_force | 1 | 3 | 16 | 207 | 16 | | | | | | |
| 18 | O_Co_O_angle | 1 | 4 | 16 | 207 | 16 | | | | | | |
| 19 | N_Co_N_force | 1 | 3 | 25 | 207 | 25 | | | | | | |
| 20 | N_Co_N_angle | 1 | 4 | 25 | 207 | 25 | | | | | | |
| 21 | N_Co_O_force | 1 | 3 | 25 | 207 | 16 | | | | | | |
| 22 | N_Co_O_angle | 1 | 4 | 25 | 207 | 16 | | | | | | |
| 23 | Co_O_C2_force | 1 | 3 | 207 | 16 | 2 | | | | | | |
| 24 | Co_O_C2_angle | 1 | 4 | 207 | 16 | 2 | | | | | | |
| 25 | Co_N_C2_force | 1 | 3 | 207 | 25 | 2 | | | | | | |
| 26 | Co_N_C2_angle | 1 | 4 | 207 | 25 | 2 | | | | | | |
| 27 | C2_N_H_force | 1 | 3 | 2 | 25 | 43 | | | | | | |
| 28 | C2_N_H_angle | 1 | 4 | 2 | 25 | 43 | | | | | | |
| 29 | Co_N_H_force | 1 | 3 | 207 | 25 | 43 | | | | | | |
| 30 | Co_N_H_angle | 1 | 4 | 207 | 25 | 43 | | | | | | |
| 31 | Co_N_C3_force | 1 | 3 | 207 | 25 | 3 | | | | | | |
| 32 | Dm_Co_O_force | 91 | 3 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | | | | |
| 33 | Dm_Co_O_angle | 91 | 4 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | | | | |
| 34 | Dm_Co_N_force | 91 | 3 | 53 | 53 | 53 | 207 | 25 | | | | |
| 35 | Dm_Co_N_angle | 91 | 4 | 53 | 53 | 53 | 207 | 25 | | | | |
| 36 | O_chi_torsion | 98 | 8 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | 3 | | | |
| 37 | N_chi_torsion | 98 | 8 | 53 | 53 | 53 | 207 | 25 | 3 | | | |
| 38 | Co_P_C3_C3_t | 8 | 3 | 207 | 53 | 3 3 | | | | | | |

D.4.3. tripod–Kobalt–Dien–Komplexe

Dien–Liganden

#number_of_parameters

| | | | | | | | | | | | | |
|----|-----------------|---|---|----|---|----|----|--|--|--|--|--|
| 41 | | | | | | | | | | | | |
| 1 | C2_C2_length | 0 | 1 | 2 | 2 | | | | | | | |
| 2 | C2_C2_for | 0 | 2 | 2 | 2 | | | | | | | |
| 3 | C2_C2_length | 0 | 1 | 2 | 2 | | | | | | | |
| 4 | C2_C2_for | 0 | 2 | 2 | 2 | | | | | | | |
| 5 | C2_C2_C3_ang | 1 | 4 | 2 | 2 | 3 | | | | | | |
| 6 | C2_C2_C3_for | 1 | 3 | 2 | 2 | 3 | | | | | | |
| 7 | C2_C2_C2_ang | 1 | 4 | 2 | 2 | 2 | | | | | | |
| 8 | C2_C2_C2_for | 1 | 3 | 2 | 2 | 2 | | | | | | |
| 9 | H1_C2_H1_ang | 1 | 4 | 41 | 2 | 41 | | | | | | |
| 10 | H1_C2_H1_for | 1 | 3 | 41 | 2 | 41 | | | | | | |
| 11 | H1_C2_C3_ang | 1 | 4 | 41 | 2 | 3 | | | | | | |
| 12 | H1_C2_C3_for | 1 | 3 | 41 | 2 | 3 | | | | | | |
| 13 | C3_C2_C2_C2_tor | 8 | 1 | 3 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 14 | C3_C2_C2_C2_tor | 8 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 15 | C3_C2_C2_C2_tor | 8 | 3 | 3 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 16 | C3_C2_C2_H1_tor | 8 | 1 | 3 | 2 | 2 | 41 | | | | | |
| 17 | C3_C2_C2_H1_tor | 8 | 2 | 3 | 2 | 2 | 41 | | | | | |
| 18 | C3_C2_C2_H1_tor | 8 | 3 | 3 | 2 | 2 | 41 | | | | | |
| 19 | H1_C2_C2_C2_tor | 8 | 1 | 41 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 20 | H1_C2_C2_C2_tor | 8 | 2 | 41 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 21 | H1_C2_C2_C2_tor | 8 | 3 | 41 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 22 | O_C2_C2_C2_tor | 8 | 1 | 15 | 2 | 2 | 1 | | | | | |
| 23 | O_C2_C2_C2_tor | 8 | 2 | 15 | 2 | 2 | 2 | | | | | |
| 24 | O_C2_C2_C2_tor | 8 | 3 | 15 | 2 | 2 | 3 | | | | | |

D.5. Konfigurationsdateien <Jobname>.creval

D.5.1. tripod-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe

| #number_of_parameters | | | | | | |
|-----------------------|---------|----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | Co_P | 0 | 207 | 53 | | |
| 2 | Co_N | 0 | 26 | 207 | | |
| 3 | Co_O | 0 | 16 | 207 | | |
| 4 | N_C3 | 0 | 26 | 3 | | |
| 5 | O_C2 | 0 | 16 | 2 | | |
| 6 | C3_C2 | 0 | 3 | 2 | | |
| 7 | P_C3 | 0 | 53 | 3 | | |
| 8 | P_C2 | 0 | 53 | 2 | | |
| 9 | PCoP | 1 | 53 | 207 | 53 | |
| 10 | NCoO | 1 | 16 | 207 | 26 | |
| 11 | NCoP | 1 | 26 | 207 | 53 | |
| 12 | OCoP | 1 | 16 | 207 | 53 | |
| 13 | CoPC3 | 1 | 207 | 53 | 3 | |
| 14 | CoPC2 | 1 | 207 | 53 | 2 | |
| 15 | CoNC3 | 1 | 207 | 26 | 3 | |
| 16 | CoOC2 | 1 | 207 | 16 | 2 | |
| 17 | NC3C2 | 1 | 26 | 3 | 2 | |
| 18 | NC3C3 | 1 | 26 | 3 | 3 | |
| 19 | OC2C3 | 1 | 16 | 2 | 3 | |
| 20 | NC3C2O | 8 | 3 | 26 | 3 | 2 |
| 21 | CoNC3C2 | 8 | 207 | 26 | 3 | 2 |
| 22 | CoOC3C2 | 8 | 3 | 2 | 16 | 207 |
| 23 | C3NCoO | 8 | 3 | 26 | 207 | 16 |
| 24 | C2OCoN | 8 | 2 | 16 | 207 | 26 |
| 25 | CoPC3C3 | 8 | 207 | 53 | 3 | 3 |
| 26 | CoPC2C2 | 8 | 207 | 53 | 2 | 2 |
| 27 | DuCoN | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 |
| 28 | DuCoO | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 |
| 29 | P1DuCoN | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 |
| 30 | P1DuCoO | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 |

D.5.2. tripod-Kobalt-Katecholat-Komplexe

| #number_of_parameters | | | | | | |
|-----------------------|--------|---|-----|-----|----|----|
| 1 | Co_P | 0 | 207 | 53 | | |
| 2 | Co_N | 0 | 25 | 207 | | |
| 3 | Co_O | 0 | 16 | 207 | | |
| 4 | N_C2 | 0 | 25 | 2 | | |
| 5 | O_C2 | 0 | 16 | 2 | | |
| 6 | P_C3 | 0 | 53 | 3 | | |
| 7 | P_C2 | 0 | 53 | 2 | | |
| 8 | PCoP | 1 | 53 | 207 | 53 | |
| 9 | NCoO | 1 | 16 | 207 | 25 | |
| 10 | OCoO | 1 | 16 | 207 | 16 | |
| 11 | NCoN | 1 | 25 | 207 | 25 | |
| 12 | NCoP | 1 | 25 | 207 | 53 | |
| 13 | OCoP | 1 | 16 | 207 | 53 | |
| 14 | CoPC3 | 1 | 207 | 53 | 3 | |
| 15 | CoPC2 | 1 | 207 | 53 | 2 | |
| 16 | CoNC2 | 1 | 207 | 25 | 2 | |
| 17 | CoOC2 | 1 | 207 | 16 | 2 | |
| 18 | NC2C2 | 1 | 25 | 2 | 2 | |
| 19 | OC2C2 | 1 | 16 | 2 | 2 | |
| 20 | NC2C2O | 8 | 25 | 2 | 2 | 16 |

D. Konfigurationsdateien

| | | | | | | | |
|----|---------|----|-----|----|----|-----|----|
| 21 | OC2C2O | 8 | 16 | 2 | 2 | 16 | |
| 22 | NC2C2N | 8 | 25 | 2 | 2 | 25 | |
| 23 | CoNC2C2 | 8 | 207 | 25 | 2 | 2 | |
| 24 | CoOC2C2 | 8 | 2 | 2 | 16 | 207 | |
| 25 | CoPC3C3 | 8 | 207 | 53 | 3 | 3 | |
| 26 | CoPC2C2 | 8 | 207 | 53 | 2 | 2 | |
| 27 | DuCoN | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 25 |
| 28 | DuCoO | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 |
| 29 | P1DuCoN | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 | 25 |
| 30 | P1DuCoO | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 |

D.5.3. tripod-Kobalt-Dien-Komplexe

#number_of_parameters

25

| | | | | | | | | |
|----|------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | Co_P | 0 | 207 | 53 | | | | |
| 2 | Co_D_C | 90 | 207 | 2 | 2 | | | |
| 3 | Co_D_S | 90 | 207 | 49 | 2 | | | |
| 4 | Co_D_O | 90 | 207 | 15 | 2 | | | |
| 5 | Co_D_G | 90 | 207 | 2 | 2 | | | |
| 6 | Co_P_C3 | 1 | 207 | 53 | 3 | | | |
| 7 | Co_P_C2 | 1 | 207 | 53 | 2 | | | |
| 8 | Co_D_C | 92 | 207 | 999 | 2 | 2 | 2 | 999 |
| 9 | Co_D_O | 92 | 207 | 999 | 15 | 2 | 2 | 999 |
| 10 | Co_D_S | 92 | 207 | 999 | 49 | 2 | 2 | 999 |
| 11 | Co_D_G | 92 | 207 | 999 | 2 | 2 | 2 | 999 |
| 12 | P_Co_P | 1 | 53 | 207 | 53 | | | |
| 13 | D_Co_D_C | 92 | 2 | 2 | 207 | 999 | 2 | 2 |
| 14 | D_Co_D_S | 92 | 2 | 2 | 207 | 999 | 49 | 2 |
| 15 | D_Co_D_O | 92 | 2 | 2 | 207 | 999 | 15 | 2 |
| 16 | alpha_C | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 2 | 2 |
| 17 | alpha_O | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 15 | 2 |
| 18 | alpha_S | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 49 | 2 |
| 19 | alpha_G | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 2 | 2 |
| 20 | Co_P_C3_C3 | 8 | 207 | 53 | 3 | 3 | | |
| 21 | Co_P_C2_C2 | 8 | 207 | 53 | 2 | 2 | | |
| 22 | chi_C | 98 | 53 | 53 | 53 | 53 | 207 | 2 |
| 23 | chi_O | 98 | 53 | 53 | 53 | 53 | 207 | 15 |
| 24 | chi_S | 98 | 53 | 53 | 53 | 53 | 207 | 49 |
| 25 | chi_G | 98 | 53 | 53 | 53 | 53 | 207 | 2 |

D.6. Konfigurationsdateien <Jobname>.crerms

D.6.1. tripod-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe

| | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|----|-----|-----|------|-------|----|----|
| #number_of_parameters | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | |
| 1 | Co_O_length | 0 | 207 | 16 | 1. | | | |
| 2 | Co_N_length | 0 | 207 | 26 | 1. | | | |
| 3 | Co_P_alength | 0 | 207 | 53 | 0.33 | | | |
| 4 | P_Co_P_angle | 1 | 53 | 207 | 53 | 0.33 | | |
| 5 | N_Co_O_angle | 1 | 26 | 207 | 16 | 1. | | |
| 6 | Co_P_C2_angle | 1 | 207 | 53 | 2 | 0.167 | | |
| 7 | Co_P_C3_angle | 1 | 207 | 53 | 3 | 0.33 | | |
| 8 | Co_O_C2_angle | 1 | 207 | 16 | 2 | 1. | | |
| 9 | Co_N_C3_angle | 1 | 207 | 26 | 3 | 1. | | |
| 10 | N_alpha_angle | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | 1. |
| 11 | O_alpha_angle | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 26 | 1. |
| 12 | O_chi_torsion | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 | 26 | 1. |
| 13 | N_chi_torsion | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | 1. |

D.6.2. tripod-Kobalt-Katecholat-Komplexe

| | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|----|-----|-----|------|-------|----|----|
| #number_of_parameters | | | | | | | | |
| 18 | | | | | | | | |
| 1 | Co_O_length | 0 | 207 | 16 | 1. | | | |
| 2 | Co_N_length | 0 | 207 | 25 | 1. | | | |
| 3 | Co_P_alength | 0 | 207 | 53 | 0.33 | | | |
| 4 | O_C2_length | 0 | 16 | 2 | 1. | | | |
| 5 | N_C2_length | 0 | 25 | 2 | 1. | | | |
| 6 | P_Co_P_angle | 1 | 53 | 207 | 53 | 0.33 | | |
| 7 | N_Co_O_angle | 1 | 25 | 207 | 16 | 1. | | |
| 8 | N_Co_N_angle | 1 | 25 | 207 | 25 | 1. | | |
| 9 | O_Co_O_angle | 1 | 16 | 207 | 16 | 1. | | |
| 10 | Co_P_C2_angle | 1 | 207 | 53 | 2 | 0.167 | | |
| 11 | Co_P_C3_angle | 1 | 207 | 53 | 3 | 0.33 | | |
| 12 | Co_O_C2_angle | 1 | 207 | 16 | 2 | 1. | | |
| 13 | Co_N_C2_angle | 1 | 207 | 25 | 2 | 1. | | |
| 14 | C2_N_H_angle | 1 | 2 | 25 | 43 | 1. | | |
| 15 | N_alpha_angle | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | 1. |
| 16 | O_alpha_angle | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 25 | 1. |
| 17 | O_chi_torsion | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 | 25 | 1. |
| 18 | N_chi_torsion | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 | 16 | 1. |

D.6.3. tripod-Kobalt-Dien-Komplexe

| | | | | | | | | |
|-----------------------|---------------|----|-----|-----|------|------|------|-----|
| #number_of_parameters | | | | | | | | |
| 23 | | | | | | | | |
| 1 | Co_P_length | 0 | 207 | 53 | 0.33 | | | |
| 2 | Co_Du_length | 90 | 207 | 2 | 2 | 1. | | |
| 3 | Co_Du_Olength | 90 | 207 | 15 | 2 | 2. | | |
| 4 | Co_Du_Slength | 90 | 207 | 49 | 2 | 4. | | |
| 5 | Co_P_C3_ang | 1 | 207 | 53 | 3 | 0.33 | | |
| 6 | Co_P_C2_ang | 1 | 207 | 53 | 2 | 0.17 | | |
| 7 | Co_P_C_C_tor | 8 | 207 | 53 | 3 | 3 | 0.33 | |
| 8 | Co_P_C2_C2 | 8 | 207 | 53 | 2 | 2 | 0.08 | |
| 9 | P_Co_P_C_tor | 8 | 53 | 207 | 53 | 3 | 0.17 | |
| 10 | P_Co_P_C2 | 8 | 53 | 207 | 53 | 2 | 0.08 | |
| 11 | Co_P_C2_C2 | 8 | 207 | 53 | 2 | 2 | 0.08 | |
| 12 | Du_Co_Du_Cang | 92 | 2 | 2 | 207 | 999 | 2 | 0.5 |
| 13 | Du_Co_Du_Oang | 92 | 2 | 2 | 207 | 999 | 15 | 2. |

D. Konfigurationsdateien

| | | | | | | | | | |
|----|---------------|----|-----|-----|-----|-----|----|-----|-----|
| 14 | Du_Co_Du_Sang | 92 | 2 | 2 | 207 | 999 | 49 | 2 | 4. |
| 15 | Co_Du_C2_Cang | 92 | 207 | 999 | 2 | 2 | 2 | 999 | 0.5 |
| 16 | Co_Du_C2_Sang | 92 | 207 | 999 | 49 | 2 | 2 | 999 | 4. |
| 17 | Co_Du_C2_Oang | 92 | 207 | 999 | 15 | 2 | 2 | 999 | 2. |
| 18 | Du_alpha_Cang | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 2 | 2 | 0.5 |
| 19 | Du_alpha_Sang | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 49 | 2 | 4. |
| 20 | Du_alpha_Oang | 91 | 53 | 53 | 53 | 207 | 15 | 2 | 2. |
| 21 | Du_chi_Ctors | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 | 2 | 2 | 0.5 |
| 22 | Du_chi_Stors | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 | 49 | 2 | 4. |
| 23 | Du_chi_Otors | 98 | 53 | 53 | 53 | 207 | 15 | 2 | 2. |

D.7. Konfigurationsdateien <Jobname>.config

D.7.1. tripod-Kobalt-Aminocarboxylat-Komplexe

```
#Parameters
number  name          force  force_p atoms          bits  from  up
1      Co_O_force    0      1      207    16     0     0     3     1.8000 2.0000
2      Co_O_length  0      2      207    16     0     0     3     1.8500 1.8900
3      Co_N_force    0      1      207    26     0     0     3     1.3000 1.6000
4      Co_N_length  0      2      207    26     0     0     3     1.9800 2.0500
5      Co_P_aforce  0      1      207    53     0     0     4     2.0000 2.5000
6      Co_P_alength 0      2      207    53     0     0     4     2.2000 2.3000
7      Co_P_bforce  0      1      207    53     0     0     4     2.0000 2.5000
8      Co_P_blength 0      2      207    53     0     0     4     2.2000 2.3000
9      O_C2_force   0      1      16     2      0     0     3     3.0000 3.5000
10     O_C2_length  0      2      16     2      0     0     3     1.2800 1.3300
11     N_C3_force   0      1      26     2      0     0     3     1.0000 1.3000
12     N_C3_length  0      2      26     2      0     0     3     1.4000 1.4400
13     P_Co_P_force 1      3      53     207    53     0     4     0.5000 1.2000
14     P_Co_P_angle 1      4      53     207    53     0     3     91.0000 94.0000
15     Co_P_C2_force 1      3      207    53     2     0     3     2.0000 2.5000
16     Co_P_C2_angle 1      4      207    53     2     0     3     124.78      128.00
17     Co_P_C3_force 1      3      207    53     3     0     3     1.0000 1.5000
18     Co_P_C3_angle 1      4      207    53     3     0     3     109.83      112.21
19     N_Co_O_force  1      3      26     207    16     0     3     0.8000 1.2000
20     N_Co_O_angle  1      4      26     207    16     0     3     80.0000 83.0000
21     Co_O_C2_force  1      3      207    16     2     0     3     0.8000 1.5000
22     Co_O_C2_angle 1      4      207    16     2     0     3     115.10      117.11
23     Co_N_C3_force  1      3      207    26     2     0     3     0.1000 0.5000
24     Co_N_C3_angle  1      4      207    26     2     0     3     113.32      116.42
25     Dm_Co_O_force 33     3      999    207    16     0     4     0.1000 1.0000
26     Dm_Co_O_angle 33     4      999    207    16     0     4     135.00      138.00
27     Dm_Co_N_force 33     3      999    207    26     0     4     0.0100 0.5000
28     Dm_Co_N_angle 33     4      999    207    26     0     4     143.00      155.00
29     O_chi_torsion 33     8      53     999    207    16     4     0.0000 1.0000
30     N_chi_torsion 33     8      53     999    207    26     4     1.5000 2.5000

#popsize
128

#iterations
100

#init_flag - set random init flag with ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
1

#mutat_or_cross - apply mutation or crossover ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
0

#mutat_and_cross - apply mutation and crossover ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
1

#mutation_prob - set the mutation rate#
0.05

#crossover_type - ( 1 = one point ) ( 2 = two point ) ( 3 = uniform )#
3

#crossover_prob - set the crossover rate#
0.800

#fitness_type - ( 1 = raw ) ( 2 = normal ) ( 3 = ranking ) ( 4 = sharing )#
1

#fitness_min_type - ( 1 = reciprocal fitness ) ( 2 = cmax fitness )#
2

#sharing_cutoff - cutoff of PGAFitness_Sharing#
0.

#alpha - exponent of PGAFitness_Sharing#
0.

#stopping - ( 1 = max iteration ) ( 2 = no change in best string ) ( 4 = homogenous population )
```

D. Konfigurationsdateien

```
1
#itud - user defined yampp minim-steps ( 0 = off ) ( 1 = on )#
1
#maxcycle - number of minim-steps#
1500
#yampp_comment - output of minim-routines ( 0 = off ) ( 1 = on )#
1
#NUM_ENERGETICS - number of chromosomes in energy-file#
200
#SIMILARITY - similarity of chromosomes in energy-file#
0
```

D.7.2. tripod-Kobalt-Katecholat-Komplexe

```
#Parameters
number  name          force  force_p  atoms          bits  from  up
1      Co_O_force    0      1      207    16      0      0      3      0.3800 0.4200
2      Co_O_length  0      2      207    16      0      0      3      1.8400 1.8700
3      Co_N_force    0      1      207    25      0      0      3      0.6500 0.7100
4      Co_N_length  0      2      207    25      0      0      3      1.9100 1.9400
5      Co_P_force    0      1      207    53      0      0      3      0.5700 0.6100
6      Co_P_length  0      2      207    53      0      0      3      2.1800 2.2100
7      O_C2_force    0      1      16      2      0      0      3      2.0000 2.2000
8      O_C2_length  0      2      16      2      0      0      3      1.3500 1.3900
9      N_C2_force    0      1      25      2      0      0      3      2.7000 2.9000
10     N_C2_length  0      2      25      2      0      0      3      1.3100 1.3400
11     P_Co_P_force  1      3      53      207    53      0      4      0.1500 0.4500
12     P_Co_P_angle 1      4      53      207    53      0      4      89.0000 92.0000
13     Co_P_C2_force 1      3      207    53      2      0      4      0.2000 0.3000
14     Co_P_C2_angle 1      4      207    53      2      0      4      108.00      114.00
15     Co_P_C3_force 1      3      207    53      3      0      3      1.2200 1.2800
16     Co_P_C3_angle 1      4      207    53      3      0      3      114.00      116.00
17     O_Co_O_force  1      3      16      207    16      0      4      1.0000 1.5000
18     O_Co_O_angle  1      4      16      207    16      0      4      85.0000 89.0000
19     N_Co_N_force  1      3      25      207    25      0      3      1.9000 2.1000
20     N_Co_N_angle  1      4      25      207    25      0      3      80.0000 82.0000
21     N_Co_O_force  1      3      25      207    16      0      3      1.0000 1.2000
22     N_Co_O_angle  1      4      25      207    16      0      3      81.5000 83.0000
23     Co_O_C2_force  1      3      207    16      2      0      3      1.1000 1.2000
24     Co_O_C2_angle 1      4      207    16      2      0      3      117.50      119.00
25     Co_N_C2_force  1      3      207    25      2      0      4      1.9000 2.5000
26     Co_N_C2_angle 1      4      207    25      2      0      4      117.00      121.00
27     C2_N_H_force  1      3      2      25      43      0      3      0.13000 0.2000
28     C2_N_H_angle  1      4      2      25      43      0      3      115.00      116.00
29     Co_N_H_force  1      3      207    25      43      0      4      0.1000 0.6000
30     Co_N_H_angle  1      4      207    25      43      0      4      128.00      133.00
31     Co_N_C3_force  1      3      207    25      3      0      3      0.0100 0.1000
32     Dm_Co_O_force  33     3      999    207    16      0      5      0.1000 1.0000
33     Dm_Co_O_angle  33     4      999    207    16      0      5      135.00      145.00
34     Dm_Co_N_force  33     3      999    207    25      0      5      0.1000 1.0000
35     Dm_Co_N_angle  33     4      999    207    25      0      5      135.00      145.00
36     O_chi_torsion  33     8      53      999    207    16      5      1.0000 4.5000
37     N_chi_torsion  33     8      53      999    207    25      5      0.1000 2.0000
38     Co_PC3C3tors  8      3      207    53      3      3      4      0.0100 1.0000

#popsize
128
#iterations
100
#init_flag - set random init flag with ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
1
#mutat_or_cross - apply mutation or crossover ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
```

D. Konfigurationsdateien

```
0
#mutat_and_cross - apply mutation and crossover ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
1
#mutation_prob - set the mutation rate#
0.02
#crossover_type - ( 1 = one point ) ( 2 = two point ) ( 3 = uniform )#
3
#crossover_prob - set the crossover rate#
0.800
#fitness_type - ( 1 = raw ) ( 2 = normal ) ( 3 = ranking ) ( 4 = sharing )#
1
#fitness_min_type - ( 1 = reciprocal fitness ) ( 2 = cmax fitness )#
2
#sharing_cutoff - cutoff of PGAFitness_Sharing#
0.
#alpha - exponent of PGAFitness_Sharing#
0.
#stopping - ( 1 = max iteration ) ( 2 = no change in best string ) ( 4 = homogenous population )
1
#itud - user defined yampp minim-steps ( 0 = off ) ( 1 = on )#
1
#maxcycle - number of minim-steps#
1500
#yampp_comment - output of minim-routines ( 0 = off ) ( 1 = on )#
0
#NUM_ENERGETICS - number of chromosomes in energy-file#
200
#SIMILARITY - similarity of chromosomes in energy-file#
0
```

D.7.3. tripod-Kobalt-Dien-Komplexe

Dien-Komplexe

```
#Parameters
number  name          force  force_p atoms          bits  from  up
1      C2_C2_length  0      2      2      2      0      0      3      1.396  1.4244
2      C2_C2_force   0      1      2      2      0      0      4      2.4000  5.0000
3      C2_C2_Clength 0      2      2      2      0      0      3      1.3940  1.4276
4      C2_C2_Cforce  0      1      2      2      0      0      4      2.5000  5.0000
5      C2_C2_C3_ang  1      4      2      2      3      0      3      118.6   123.800
6      C2_C2_C3_for  1      3      2      2      3      0      3      0.0500  0.5000
7      C2_C2_C2_ang  1      4      2      2      2      0      3      115.000 116.400
8      C2_C2_C2_for  1      3      2      2      2      0      3      0.7000  1.2000
9      H1_C2_H1_ang  1      4      41     2      41     0      3      106.700 126.900
10     H1_C2_H1_for  1      3      41     2      41     0      3      0.1000  0.8000
11     H1_C2_C3_ang  1      4      41     2      3      0      3      110.500 115.100
12     H1_C2_C3_for  1      3      41     2      3      0      3      0.1000  0.8000
13     C3_C2_C2_C2_tor 8      1      3      2      2      2      6      -5.0000 5.0000
14     C3_C2_C2_C2_tor 8      2      3      2      2      2      6      5.0000 15.0000
15     C3_C2_C2_C2_tor 8      3      3      2      2      2      6      10.0000 15.0000
16     C3_C2_C2_H1_tor 8      1      3      2      2      41     6      -10.0000 10.0000
17     C3_C2_C2_H1_tor 8      2      3      2      2      41     6      0.0000 15.0000
18     C3_C2_C2_H1_tor 8      3      3      2      2      41     6      -15.0000 -10.0000
19     H1_C2_C2_C2_tor 8      1      41     2      2      2      6      -15.0000 15.0000
20     H1_C2_C2_C2_tor 8      2      41     2      2      2      6      5.0000 15.0000
21     H1_C2_C2_C2_tor 8      3      41     2      2      2      6      5.0000 15.0000
22     O2_C2_C2_C2_tor 8      1      15     2      2      2      6      -15.0000 15.0000
23     O2_C2_C2_C2_tor 8      2      15     2      2      2      6      -15.0000 15.0000
24     O2_C2_C2_C2_tor 8      3      15     2      2      2      6      -15.0000 15.0000
25     O2_C2_C2_H1_tor 8      1      15     2      2      41     6      -15.0000 15.0000
26     O2_C2_C2_H1_tor 8      2      15     2      2      41     6      5.0000 15.0000
```

D. Konfigurationsdateien

```

27      O2_C2_C2_H1_tor 8      3      15      2      2      41      6      -15.0000      15.0000
28      S1_C2_C2_C2_tor 8      1      49      2      2      2      6      -5.0000      10.0000
29      S1_C2_C2_C2_tor 8      2      49      2      2      2      6      -10.0000      5.0000
30      S1_C2_C2_H1_tor 8      2      49      2      2      41      6      -15.0000      5.0000
31      H1_C2_C2_H1_tor 8      1      41      2      2      41      6      -5.0000      15.0000
32      H1_C2_C2_H1_tor 8      2      41      2      2      41      6      -15.0000      15.0000
33      H1_C2_C2_H1_tor 8      3      41      2      2      41      6      -15.0000      0.0000
34      C2_C2_C3_C3_tor 8      1      2      2      3      3      6      -5.0000      10.0000
35      C2_C2_C3_C3_tor 8      2      2      2      3      3      6      5.0000      15.0000
36      C2_C2_C3_C3_tor 8      3      2      2      3      3      6      -15.0000      15.0000
37      C2_O2_force      0      1      2      15      0      4      6.0000 10.5000
38      C2_S1_force      0      1      2      49      0      4      3.5000 8.0000
39      C3_C2_C2_C2_tor 8      1      3      2      2      2      6      -15.0000      15.0000
40      C3_C2_C2_C2_tor 8      2      3      2      2      2      6      -15.0000      15.0000
41      C3_C2_C2_C2_tor 8      3      3      2      2      2      6      -15.0000      15.0000

```

```

#popsize
384
#iterations
100
#init_flag - set random init flag with ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
1
#mutat_or_cross - apply mutation or crossover ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
0
#mutat_and_cross - apply mutation and crossover ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
1
#mutation_prob - set the mutation rate#
0.03
#crossover_type - ( 1 = one point ) ( 2 = two point ) ( 3 = uniform )#
3
#crossover_prob - set the crossover rate#
0.800
#fitness_type - ( 1 = raw ) ( 2 = normal ) ( 3 = ranking ) ( 4 = sharing )#
1
#fitness_min_type - ( 1 = reciprocal fitness ) ( 2 = cmax fitness )#
2
#sharing_cutoff - cutoff of PGAFitness_Sharing#
0.
#alpha - exponent of PGAFitness_Sharing#
0.
#stopping - ( 1 = max iteration ) ( 2 = no change in best string ) ( 4 = homogenous population )
1
#itud - user defined yampp minim-steps ( 0 = off ) ( 1 = on )#
1
#maxcycle - number of minim-steps#
2500
#yampp_comment - output of minim-routines ( 0 = off ) ( 1 = on )#
0
#NUM_ENERGETICS - number of chromosomes in energy-file#
200
#SIMILARITY - similarity of chromosomes in energy-file#
0

```

Metall-Komplexe

```

#Parameters
number name      force force_p atoms      bits      from      up
1  Co_Plength      0  2  207  53  0  0  0  0  5      2.2081  2.2601
2  Co_Pforce       0  1  207  53  0  0  0  0  5      0.1000  3.5000
3  P_Co_P_angle    1  4  53  207  53  0  0  0  5      89.8100 94.2641
4  P_Co_P_for      1  3  53  207  53  0  0  0  5      0.0100  1.5000
5  Co_P_Ph_ang     1  4  207  53  2  0  0  0  5      117.0100 121.6019

```

D. Konfigurationsdateien

| | | | | | | | | | | | | | |
|----|---------------|----|----|-----|-----|-----|-----|----|-----|---|----------|---------|----------|
| 6 | Co_P_Ph_for | 1 | 3 | 207 | 53 | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 7 | Co_P_C_ang | 1 | 4 | 207 | 53 | 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 108.6085 | | 111.0115 |
| 8 | Co_P_C_for | 1 | 3 | 207 | 53 | 3 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 9 | Co_Du_Cforce | 90 | 1 | 207 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0.1000 | 3.5000 | |
| 10 | Co_Du_Clength | 90 | 2 | 207 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 1.9304 | 1.9874 | |
| 11 | Du_Co_Du_Cang | 92 | 24 | 2 | 2 | 207 | 999 | 2 | 2 | 5 | 61.9100 | | 64.7600 |
| 12 | Du_Co_Du_Cfor | 92 | 23 | 2 | 2 | 207 | 999 | 2 | 2 | 5 | 0.100 | 1.5000 | |
| 13 | Co_Du_C2_Cang | 92 | 24 | 207 | 999 | 2 | 2 | 2 | 999 | 5 | 79.2600 | | 100.64 |
| 14 | Co_Du_C2_Cfor | 92 | 23 | 207 | 999 | 2 | 2 | 2 | 999 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 15 | Du_alpha_Cang | 91 | 4 | 53 | 53 | 53 | 207 | 2 | 2 | 5 | 138.00 | 143.000 | |
| 16 | Du_alpha_Cfor | 91 | 3 | 53 | 53 | 53 | 207 | 2 | 2 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 17 | Du_chi_Ctors | 98 | 8 | 53 | 53 | 53 | 207 | 2 | 2 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 18 | Co_Du_Sforce | 90 | 1 | 207 | 49 | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0.1000 | 5.0000 | |
| 19 | Du_Co_Du_Sfor | 92 | 23 | 49 | 2 | 207 | 999 | 2 | 2 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 20 | Co_Du_C2_Sfor | 92 | 23 | 207 | 999 | 49 | 2 | 2 | 999 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 21 | Du_alpha_Sfor | 91 | 3 | 53 | 53 | 53 | 207 | 49 | 2 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 22 | Du_chi_Stors | 98 | 8 | 53 | 53 | 53 | 207 | 49 | 2 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 23 | Co_Du_Oforce | 90 | 1 | 207 | 15 | 2 | 0 | 0 | 0 | 5 | 0.1000 | 5.0000 | |
| 24 | Du_Co_Du_Ofor | 92 | 23 | 2 | 2 | 207 | 999 | 15 | 2 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 25 | Co_Du_C2_Ofor | 92 | 23 | 207 | 2 | 15 | 2 | 2 | 999 | 5 | 0.0100 | 1.5000 | |
| 26 | Du_alpha_Ofor | 91 | 3 | 53 | 53 | 53 | 207 | 15 | 2 | 5 | 0.0100 | 2.5000 | |
| 27 | Du_chi_Otors | 98 | 8 | 53 | 53 | 53 | 207 | 15 | 2 | 5 | 0.0100 | 2.5000 | |

```

#popsize
128
#iterations
100
#init_flag - set random init flag with ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
1
#mutat_or_cross - apply mutation or crossover ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
0
#mutat_and_cross - apply mutation and crossover ( 1 = TRUE ) and ( 0 = FALSE )#
1
#mutation_prob - set the mutation rate#
0.03
#crossover_type - ( 1 = one point ) ( 2 = two point ) ( 3 = uniform )#
3
#crossover_prob - set the crossover rate#
0.800
#fitness_type - ( 1 = raw ) ( 2 = normal ) ( 3 = ranking ) ( 4 = sharing )#
1
#fitness_min_type - ( 1 = reciprocal fitness ) ( 2 = cmax fitness )#
2
#sharing_cutoff - cutoff of PGAFitness_Sharing#
0.
#alpha - exponent of PGAFitness_Sharing#
0.
#stopping - ( 1 = max iteration ) ( 2 = no change in best string ) ( 4 = homogenous population )
1
#itud - user defined yampp minim-steps ( 0 = off ) ( 1 = on )#
1
#maxcycle - number of minim-steps#
2000
#yampp_comment - output of minim-routines ( 0 = off ) ( 1 = on )#
1
#NUM_ENERGETICS - number of chromosomes in energy-file#
200
#SIMILARITY - similarity of chromosomes in energy-file#
0

```

D.8. Konfigurationsdatei für YAMMP–Shell (davidon.ysh)

Mit der Datei `davidon.ysh` wurden die Einstellungen bei der energetischen Minimierung mit *YAMMP* vorgenommen. Diese Datei wird ebenfalls in der globalen Konformationsanalyse mit und ohne Constraints benötigt.[†]

```
modify minimization
    print          1000    # default: 1
    method         cgfr    # default: cgpr ( cgfr, steepest )
    gradient       1.0e-5  # default: 1.0e-5
    criterion      1.0     # default: 1.0
    max_step       0.0     # default: 0.0 - only steepest
    step_size      1.0e-9  # default: 1.0e-9 only steepest
#    restart       # default: 3*number of atoms (degree of freedoms)
    update_list    25     # default: 25 (mm2*: 10)
end
modify linesearch
    method         davidon # default: davidon ( powell )
    iterations     20      # default: 20
    min_grad       1.0e-7  # default: 1.0e-7
    tolerance      1.0e-4  # default: 1.0e-4

end

user 10

minimize 1500

archive
```

[†]Der Eintrag `user 10` ist lediglich erforderlich, falls während der Minimierung Constraints aktiviert werden sollen. Ansonsten wird er entweder entfernt oder mit `#` auskommentiert. Die Kontrolle über die Constraints ist im Quelltext im Modul `usrmtd.c` geregelt. Neben dem Eintrag in der Datei `davidon.ysh` ist ebenfalls die konformationsspezifische Datei `usrmtd.db` sowie eine Sektion `stud` in der Kraftfelddatei `<Konformationsname>.DES`, in denen die Constraints näher definiert werden, erforderlich.

D.9. Parameteroptimierung für den COT-Koliganden

Die Anpassung des COT-Koliganden an das Kraftfeld erfolgte mittels zusätzlicher Konformationen aus der *CSD*, die ebenfalls einen an ein Metallatom koordinierten COT-Liganden enthalten. Der Basisdatensatz bestand aus den in Abb. D.1 abgebildeten Konformationen. Jedoch wurde jeweils nur der COT-Ligand alleine energetisch minimiert, während die übrigen Atome aus den Strukturen vorher entfernt wurden.

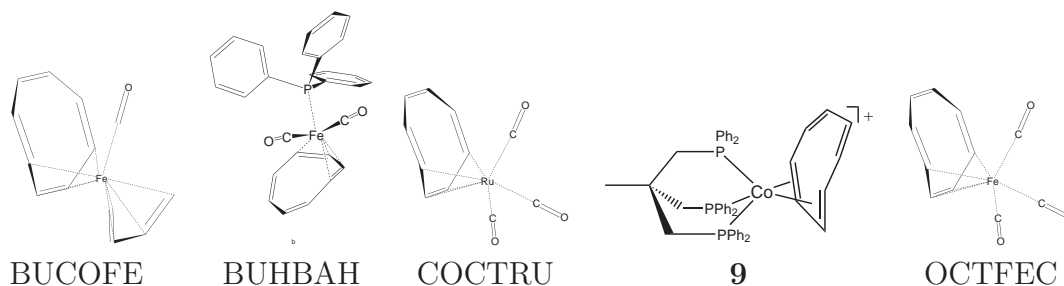


Abbildung D.1.: Datensatz an Konformationen mit COT-Liganden

Die mit diesem Datensatz optimierte Parametrisierung ist in Tab. D.1 zusammengestellt:

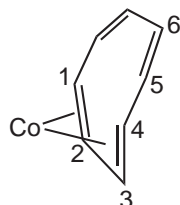


Abbildung D.2.: Nummerierung der der Kohlenstoffatome für die Parametrisierung

Zusätzliche Parametrisierung der COT-Liganden

| Koordinate | Idealwert | Kraftkonstante |
|---|-----------|----------------|
| C3(sp^2)-C4(sp^2)-C5(sp^2)-Winkel | 128,7 | 0,5 |

| Torsionswinkel | Kraftkonstante | | |
|---|----------------|------------|------------|
| | 1. Periode | 2. Periode | 3. Periode |
| C1(sp^3)-C2(sp^2)-C3(sp^2)-C4(sp^2) | 2,03 | 10,49 | 0,00 |
| C3(sp^3)-C4(sp^2)-C5(sp^2)-C6(sp^2) | -8,06 | 6,77 | 4,19 |
| C2(sp^3)-C3(sp^2)-C4(sp^2)-C5(sp^2) | 9,35 | 2,26 | 8,71 |

Tabelle D.1.:

D.10. Konfigurationsdateien zur Definition von Constraints (usrmtd.db und Einträge in die stud-Sektion der <Konformationsname>.DES-Dateien)

D.10.1. usrmtd.db für Verbindung 2 der Dien-Komplexe

In der Datei `usrmtd.db` werden die Constraints definiert und die Höhe der Kraftkonstanten für die Constraints festgelegt. In den mit `#` auskommentierten Zeilen sind die Variablennamen, die im Modul `confor.c` und `usrmtd.c` verwendet werden genannt. Sie sind in der Datei `confor.h` näher beschrieben. Die Atomnummern für die Constraints erfordern ebenfalls eine eigene mit `stud` gekennzeichnete Sektion in den `<Konformationsname>.DES`-Dateien.

Die eingeführten Constraints gewährleistet die Beibehaltung der eingestellten Geometrie der Komplexe. Lediglich Verzerrungen der Phenylsechsringe, die durch das Mischen der lokalen Minimumkonformationen entstanden sind werden durch die Minimierung beseitigt.

```
# MMCfMfctdb
# function_parameter
#     action
#         action_parameter_num
#             action_parameter
#                 action_num atom coord ...
#                     atom_num atom atom
#                         mindistance
#                             remark
# (see confor.h for the definition of action token numbers)

1 10000 1 999.0 7 2 14 1 19 19 19 19 0 .1 constraint_tors_1
2 10000 1 999.0 7 2 1 19 22 22 22 22 0 .1 constraint_tors_2
3 10000 1 999.0 7 1 19 22 24 24 24 24 0 .1 constraint_tors_3
4 10000 1 999.0 7 5 2 29 30 30 30 30 0 .1 constraint_tors_4
5 10000 1 999.0 7 5 2 40 41 41 41 41 0 .1 constraint_tors_5
6 10000 1 999.0 7 8 3 62 63 63 63 63 0 .1 constraint_tors_6
7 10000 1 999.0 7 8 3 51 52 52 52 52 0 .1 constraint_tors_7
8 10000 1 999.0 7 11 4 73 82 82 82 82 0 .1 constraint_tors_8
9 10000 1 999.0 7 11 4 84 85 85 85 85 0 .1 constraint_tors_9
10 10000 1 999.0 7 1 2 5 14 14 14 14 0 .1 constraint_tors_10
11 10000 1 999.0 7 1 3 8 14 14 14 14 0 .1 constraint_tors_11
12 10000 1 999.0 7 1 4 11 14 14 14 14 0 .1 constraint_tors_12
```

D.10.2. stud–Sektion für Verbindung 2 der Dien–Komplexe

```
stud 12
2 14 1 19 19 19 19 1 0. 0.
2 1 19 22 22 22 22 1 0. 0.
1 19 22 24 24 24 24 1 0. 0.
5 2 29 30 30 30 30 1 0. 0.
5 2 40 41 41 41 41 1 0. 0.
8 3 62 63 63 63 63 1 0. 0.
8 3 51 52 52 52 52 1 0. 0.
11 4 73 82 82 82 82 1 0. 0.
11 4 84 85 85 85 85 1 0. 0.
1 2 5 14 14 14 14 1 0. 0.
1 3 8 14 14 14 14 1 0. 0.
1 4 11 14 14 14 14 1 0. 0.
```

D.10.3. usrmtd.db für Verbindung 4 der Dien–Komplexe

```
1 100000 1 999.0 7 2 14 1 25 25 25 25 0 .1 constraint_tors_1
2 100000 1 999.0 7 1 25 24 22 22 22 22 0 .1 constraint_tors_2
3 100000 1 999.0 7 2 1 25 24 24 24 24 0 .1 constraint_tors_3
4 100000 1 999.0 7 5 2 32 41 41 41 41 0 .1 constraint_tors_4
5 100000 1 999.0 7 5 2 43 44 44 44 44 0 .1 constraint_tors_5
6 100000 1 999.0 7 1 2 5 14 14 14 14 0 .1 constraint_tors_6
7 100000 1 999.0 7 8 3 54 63 63 63 63 0 .1 constraint_tors_7
8 100000 1 999.0 7 8 3 65 66 66 66 66 0 .1 constraint_tors_8
9 100000 1 999.0 7 1 3 8 14 14 14 14 0 .1 constraint_tors_9
10 100000 1 999.0 7 11 4 87 88 88 88 88 0 .1 constraint_tors_10
11 100000 1 999.0 7 11 4 76 77 77 77 77 0 .1 constraint_tors_11
12 100000 1 999.0 7 1 4 11 14 14 14 14 0 .1 constraint_tors_12
```

D.10.4. stud–Sektion für Verbindung 4 der Dien–Komplexe

```
stud 12
2 14 1 25 25 25 25 1 0. 0.
1 25 24 22 22 22 22 1 0. 0.
2 1 25 24 24 24 24 1 0. 0.
5 2 32 41 41 41 41 1 0. 0.
5 2 43 44 44 44 44 1 0. 0.
1 2 5 14 14 14 14 1 0. 0.
8 3 54 63 63 63 63 1 0. 0.
8 3 65 66 66 66 66 1 0. 0.
1 3 8 14 14 14 14 1 0. 0.
11 4 87 88 88 88 88 1 0. 0.
11 4 76 77 77 77 77 1 0. 0.
```

```
1      4      11      14      14      14      14      1      0.      0.
```

D.11. Konfigurationsdateien für deterministische Suchen im Konformationsraum mit Grid_Search

Das Programm *Grid_Search* benötigt eine Konfigurationsdatei `<name>.config`, in der die Anzahl der Variablen und die Zahl der Inkremente jeder einzelnen Variable zeilenweise festgelegt ist. Außerdem sind in dieser Datei Einstellungen für die energetische Minimierung und der Name der Binärdatei für die Ausgangsstruktur enthalten. Desweiteren wird noch eine Datei `<name>.db` gebraucht, in der die Variablen (wie z.B. Drehachsen) der Suche über Atomnummern definiert werden. Sie ist abgesehen vom Namen nicht identisch mit der entsprechenden Datei für *GAPAO_trpd*.

D.11.1. `<name>.config` für Verbindung 2 der Dien-Komplexe

```
#number_of_parameters - (lines below for grid)#
8
12
2
2
2
2
2
2
2
2

#itud - user defined yampp minim-steps ( 0 = off ) ( 1 = on )#
1
#maxcycle - number of minim-steps#
20000
#yampp_comment - output of minim-routines ( 0 = off ) ( 1 = on )#
1
#MOLECULE_FILE_POINTER - file-pointer to yampp-des-file#
jsbu_global
```

D.11.2. `<name>.db` für Verbindung 2 der Dien-Komplexe

```
1 0 1 10.0 2 1 14 10 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 .5 Dien
2 0 1 20.0 2 14 15 9 5 6 7 8 9 10 11 12 13 .5 Backbone
3 0 1 45.0 2 2 40 10 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 .1 P-Ph
4 0 1 45.0 2 2 29 10 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 .1 P-Ph
5 0 1 45.0 2 3 62 10 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 .1 P-Ph
6 0 1 45.0 2 3 51 10 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 .1 P-Ph
```

```
7 0 1 45.0 2 4 73 10 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 .1 P-Ph
8 0 1 45.0 2 4 84 10 85 86 87 88 89 9 91 92 93 94 .1 P-Ph
```

D.11.3. <name>.config für Verbindung 4 der Dien-Komplexe

```
#number_of_parameters - (lines below for grid)#
8
12
2
2
2
2
2
2
2
2

#itud - user defined yampm minim-steps ( 0 = off ) ( 1 = on )#
1
#maxcycle - number of minim-steps#
20000
#yampm_comment - output of minim-routines ( 0 = off ) ( 1 = on )#
0
#MOLECULE_FILE_POINTER - file-pointer to yampm-des-file#
jsil_global
```

D.11.4. <name>.db für Verbindung 4 der Dien-Komplexe

```
1 0 1 10.0 2 1 14 13 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 .5 Dien
2 0 1 20.0 2 14 15 9 5 6 7 8 9 10 11 12 13 .5 Backbone
3 0 1 45.0 2 2 43 10 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 .1 P-Ph
4 0 1 45.0 2 2 32 10 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 .1 P-Ph
5 0 1 45.0 2 3 65 10 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 .1 P-Ph
6 0 1 45.0 2 3 54 10 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 .1 P-Ph
7 0 1 45.0 2 4 76 10 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 .1 P-Ph
8 0 1 45.0 2 4 87 10 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 .1 P-Ph
```

D.12. Konfigurationsdateien für das Analyseskript `global_analyse.sh`

Das Shellskript `global_analyse.sh` verwendet das Programm `bmin`, das die kommandozeilengesteuerte Version des `MacroModel`-Programms darstellt. Über das Programm `bmin` wurden mehrfach vorkommende lokale Minimumkonformationen identifiziert. Die Steuerung der Suche geschieht über eine Datei `<name>.com`, die in ihrer Syntax nach dem *BatchMin Reference Manual 5.0*¹⁴⁹ aufgesetzt wurde.

D.12.1. `<name>.com` für Verbindung 2 der Dien-Komplexe

```
jsbu_global.out
jsbu_global_mm.out
MMOD      0      1
FFLD      1      0      0      0      0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
MULT
DEMx      0      0      0      0      500.0000 0.0000
BGIN
READ
COMP      1      2      3      4
COMP      5      8      11     14
COMP     19     22     24     26
COMP     29     30     32     34
COMP     36     38     40     41
COMP     43     45     47     49
COMP     51     52     54     56
COMP     58     60     62     63
COMP     65     67     69     71
COMP     73     74     76     78
COMP     80     82     84     85
COMP     87     89     91     93
ATEQ     30     38      0      0
ATEQ     32     36      0      0
ATEQ     41     49      0      0
ATEQ     43     47      0      0
ATEQ     52     60      0      0
ATEQ     54     58      0      0
ATEQ     63     71      0      0
ATEQ     65     69      0      0
ATEQ     74     82      0      0
ATEQ     76     80      0      0
ATEQ     85     93      0      0
ATEQ     87     91      0      0
MINI      1      0      0      0      0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
```

END

D.12.2. <name>.com für Verbindung 4 der Dien-Komplexe

jsil_global.out

jsil_global_mm.out

| | | | | | | | | | |
|------|----|----|----|----|----------|--------|--------|--------|--|
| MMOD | 0 | 1 | | | | | | | |
| FFLD | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| MULT | | | | | | | | | |
| DEMX | 0 | 0 | 0 | 0 | 500.0000 | 0.0000 | | | |
| BGIN | | | | | | | | | |
| READ | | | | | | | | | |
| COMP | 1 | 2 | 3 | 4 | | | | | |
| COMP | 5 | 8 | 11 | 14 | | | | | |
| COMP | 19 | 22 | 24 | 25 | | | | | |
| COMP | 32 | 33 | 35 | 37 | | | | | |
| COMP | 39 | 41 | 43 | 44 | | | | | |
| COMP | 46 | 48 | 50 | 52 | | | | | |
| COMP | 54 | 55 | 57 | 59 | | | | | |
| COMP | 61 | 63 | 65 | 66 | | | | | |
| COMP | 68 | 70 | 72 | 74 | | | | | |
| COMP | 76 | 77 | 79 | 81 | | | | | |
| COMP | 83 | 85 | 87 | 88 | | | | | |
| COMP | 90 | 92 | 94 | 96 | | | | | |
| ATEQ | 33 | 41 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 35 | 39 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 44 | 52 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 46 | 50 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 55 | 63 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 57 | 61 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 66 | 74 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 68 | 72 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 77 | 85 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 79 | 83 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 88 | 96 | 0 | 0 | | | | | |
| ATEQ | 90 | 94 | 0 | 0 | | | | | |
| MINI | 1 | 0 | 0 | 0 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | |
| END | | | | | | | | | |

Literaturverzeichnis

- [1] C. A. Coulson, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.*, **1973**, *16*, 61–117.
- [2] K. Lambert, G. G. Brittan, *Einführung in die Wissenschaftsphilosophie*, de Gruyter, Berlin, **1991**.
- [3] J. P. Collman, L. S. Hegeudus, J. Norton, R. G. Finke, *Principles and Application of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, California, **1987**.
- [4] H. Heidel, G. Huttner, G. Helmchen, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1993**, *48*(11), 1681–92.
- [5] H. Heidel, G. Huttner, R. Vogel, G. Helmchen, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*(1), 271–274.
- [6] H. Heidel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch., B: Chemical Sciences*, **1995**, *50*(5), 729–34.
- [7] H. Heidel, J. Scherer, A. Asam, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **1995**, *128*(3), 293–301.
- [8] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*(10), 1837–42.
- [9] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1995**, *50*(7), 1045–9.
- [10] T. Seitz, A. Muth, G. Huttner, T. Klein, O. Walter, M. Fritz, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, *469*(2), 155–62.
- [11] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, *130*(9), 1279–1294.
- [12] A. Jacobi, G. Huttner, U. Winterhalter, S. Cunsakis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, (6), 675–692.
- [13] J. Vogelgesang, A. Frick, G. Huttner, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2001**, (4), 949–971.

- [14] J. Vogelgesang, G. Huttner, E. Kaifer, P. Kirchner, P. Rutsch, S. Cunsakis, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, (12), 2187–2199.
- [15] J. Burk, Mark, R. L. Harlow, *Angew. Chem.*, **1990**, 102(12), 1511–13.
- [16] C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, A. Albinati, *Organometallics*, **1990**, 9(8), 2283–91.
- [17] V. Sernau, *Tripod–Co–Allyl–Komplexe und isoelektronische Verbindungen*, Dissertation, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, **1994**.
- [18] V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, B. Janssen, M. Buechner, C. Emmerich, O. Walter, L. Zsolnai, D. Guenauer, T. Seitz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **1995**, 50(11), 1638–52.
- [19] S. Sandhöfner, Dissertation, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, in Vorbereitung.
- [20] E. M. Engler, J. D. Andose, P. R. von Schleyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1973**, 95(24), 8005–25.
- [21] W. van Gunsteren, R. Boelens, R. Kaptein, R. Scheek, E. Zuiderwig, *Molecular Dynamics and Protein Structure*, Polycrystal Book Service, **1985**.
- [22] W. F. Van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Angew. Chem.*, **1990**, 102(9), 1020–55.
- [23] T. Clark, *A Handbook of Computational Chemistry*, **1985**, John Wiley and Sons.
- [24] U. Burkert, N. L. Allinger, Editors, *ACS Monograph, No. 177: Molecular Mechanics*, **1982**.
- [25] R. W. Kunz, *Molecular Modelling für Anwender*, B. G. Teubner, Stuttgart, zweite Auflage, **1997**.
- [26] D. B. Boyd, *Rev. Comput. Chem.*, **1991**, 2, 461–479.
- [27] P. W. Atkins, *Physical Chemistry, Pt. 2. 4th Ed*, **1993**.
- [28] V. Fock, *Z. Physik*, **1930**, 62, 795–805.
- [29] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **1965**, 137(6A), 1697–705.
- [30] J. K. Labanowski, J. W. Andzelm, Editors, *Density Functional Methods in Chemistry*, **1991**.
- [31] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457–84.
- [32] D. H. Andrews, *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 544–54.

- [33] J. P. Mathieu, *Ann. Phys.*, **1944**, *19*, 335–54.
- [34] T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **1946**, *14*, 465.
- [35] F. H. Westheimer, J. E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **1946**, *14*, 733–8.
- [36] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*(25), 8127–34.
- [37] J. T. Spargue, J. C. Tai, Y. Yuh, N. L. Allinger, *J. Comput. Chem.*, **1986**, *8*, 581–603.
- [38] T. V. Timofeeva, J.-H. Lii, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 7452–9.
- [39] N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1976**, *13*, 1–82.
- [40] N. L. Allinger, M. T. Wuesthoff, *Tetrahedron*, **1977**, *33*, 3–10.
- [41] N. L. Allinger, X. Zhou, J. Bergsma, *Theochem*, **1994**, *118*, 69–83.
- [42] P. K. Weiner, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, **1981**, *2*(3), 287–303.
- [43] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, D. J. States, S. Swaminathan, M. Karplus, *J. Comput. Chem.*, **1983**, *4*(2), 187–217.
- [44] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, J. H. Lii, *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*(23), 8551–66.
- [45] G. R. Brubaker, D. W. Johnson, *Coord. Chem. Rev.*, **1984**, *53*, 1–36.
- [46] C. R. Landis, D. M. Root, T. Cleveland, in *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Herausgeber, VCH Publishers, Inc., New York, Band 6, 1995 .
- [47] D. V. Pozigun, V. E. Kuz'min, G. L. Kamalov, *Usp. Khim.*, **1990**, *59*(11), 1867–87.
- [48] B. P. Hay, *Coord. Chem. Rev.*, **1993**, *126*, 177–236.
- [49] P. Comba, T. W. Hambley, *Molecular Modelling of Inorganic Compounds*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [50] P. Comba, M. Zimmer, *J. Chem. Educ.*, **1996**, *73*(2), 108–10.
- [51] T. R. Cundari, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, (17), 2771–2776.
- [52] E. Osawa, K. B. Lipkowitz, *Published Force Field Parameters*, Band 6, VCH Publishers, Inc., New York, **1995**.
- [53] F. Haeffner, T. Brinck, M. Haerberlein, C. Moberg, *Theochem*, **1997**, *397*, 39–50.

- [54] T. N. Doman, C. R. Landis, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7264–72.
- [55] P. O. Norrby, P. Brandt, *Coord. Chem. Rev.*, **2001**, *212*, 79–109.
- [56] S. L. Mayo, B. D. Olafson, I. Goddard, William A., *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*(26), 8897–909.
- [57] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, I. Goddard, W. A., W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*(25), 10024–35.
- [58] S. Lifson, A. Warshel, *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*(11), 5116–29.
- [59] D. M. Root, C. R. Landis, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*(10), 4201–9.
- [60] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **1934**, *2*, 129–133.
- [61] T. A. Halgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*(12), 4710–23.
- [62] A. K. Rappé, I. Goddard, William A., *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*(8), 3358–63.
- [63] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **1931**, *53*, 1367–1400.
- [64] C. R. Landis, T. K. Firman, D. M. Root, T. Cleveland, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*(8), 1842–1854.
- [65] H. A. Bent, *Chem. Revs.*, **1961**, *61*, 275–311.
- [66] C. R. Landis, T. Cleveland, T. K. Firman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*(11), 2641–2649.
- [67] C. R. Landis, D. M. Root, T. Cleveland, *Rev. Comput. Chem.*, **1995**, *6*, 73–148.
- [68] T. K. Firman, C. R. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*(47), 11728–11742.
- [69] A. Vedani, *J. Comput. Chem.*, **1988**, *9*(3), 269–80.
- [70] A. Vedani, M. Dobler, J. D. Dunitz, *J. Comput. Chem.*, **1986**, *7*(6), 701–10.
- [71] B. P. Hay, O. Clement, G. Sandrone, D. A. Dixon, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*(22), 5887–5894.
- [72] J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, T. W. Kreek, *J. Comput. Chem.*, **1998**, *19*(10), 1167–1178.
- [73] J. J. Gajewski, K. E. Gilbert, J. McKelvey, *Adv. Mol. Model.*, **1990**, *2*, 65–92.
- [74] J. E. Polowin, S. C. Mackie, M. C. Baird, *Organometallics*, **1992**, *11*(11), 3724–30.

- [75] V. Allured, C. Kelly, C. Landis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*(1), 12–20.
- [76] D. F. Heath, J. W. Linnett, *Trans. Faraday Soc.*, **1948**, *44*, 873–885.
- [77] R. R. Holmes, *Prog. Inorg. Chem.*, **1984**, *32*, 119–235.
- [78] P. L. Orioli, *Coord. Chem. Rev.*, **1971**, *6*(2-3), 285–308.
- [79] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*(6), 1748–56.
- [80] R. R. Holmes, J. A. Deiters, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*(10), 3318–26.
- [81] J. K. Burdett, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1974**, *70*(9), 1599–613.
- [82] E. Larsen, L. Mar, *J. Chem. Educ.*, **1974**, *51*(10), 633–640.
- [83] K. F. Purcell, J. C. Kotz, *An Introduction to Inorganic Chemistry*, Saunders College, Philadelphia, **1982**.
- [84] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **1975**, *14*(2), 365–374.
- [85] S. Beyreuther, *Der Konformationsraum von tripod-Metall-Komplexen*, Dissertation, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, **1997**.
- [86] S. Beyreuther, J. Hunger, G. Huttner, S. Mann, L. Zsolnai, *Chem. Ber.*, **1996**, *129*(7), 745–757.
- [87] J. Friedrich, *Optimierung von Kraftfeldparametern mit Genetischen Algorithmen*, Diplomarbeit, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, **1998**.
- [88] T. N. Doman, C. R. Landis, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*(18), 7264–72.
- [89] B. Bosnich, *Chem. Soc. Rev.*, **1994**, 387–95.
- [90] P.-O. Norrby, B. Åkermark, F. Häffner, S. Hansson, M. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 4859–67.
- [91] S. B. Engelsen, J. Fabricius, K. Rasmussen, *Acta Chem. Scand.*, **1994**, *48*(7), 548–52.
- [92] P.-O. Norrby, T. Rasmussen, J. Haller, T. Strassner, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*(43), 10186–10192.
- [93] A. J. Hopfinger, R. A. Pearlstein, *J. Comput. Chem.*, **1984**, *5*, 486–99.
- [94] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **1964**, *68*(3), 441–51.

- [95] E. Sigfridsson, U. Ryde, *J. Comput. Chem.*, **1998**, 19(4), 377–395.
- [96] J. Hunger, *Modellierung von tripod-Metall-Komplexen*, Dissertation, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, **1998**.
- [97] J. P. Bowen, N. L. Allinger, in *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Herausgeber, VCH Publishers, Inc., New York, Band 2, 1991 .
- [98] M. Lipton, W. C. Still, *J. Comput. Chem.*, **1988**, 9(4), 343–55.
- [99] S. Beyreuther, J. Hunger, S. Cunskis, T. Diercks, A. Frick, E. Planker, G. Huttner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 1641–53.
- [100] V. Schulz, A. Frick, G. Huttner, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, (12), 3111–3128.
- [101] V. Schulz, *Chirale Rhodium-Bisphosphan-Komplexe*, Dissertation, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, **2001**.
- [102] G. Huttner, J. Friedrich, A. Frick, V. Schulz, J. Karas, J. Hunger, S. Beyreuther, *Molecules as Mechanical Machines. Genetic Algorithms in the Search of Appropriate Descriptions of Molecular Catalysts*, Band 9, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, **2002**.
- [103] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21, 1087–1092.
- [104] W. H. Press, *Numerical Recipes in C*, Cornell University Library, via http://www.library.cornell.edu/nr/nr_index.cgi, **2002**.
- [105] D. E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., **1989**.
- [106] J. H. Holland, *Adaption in natural and artificial systems.*, The University of Michigan Press, Ann Arbor, **1975**.
- [107] V. Nissen, *Einführung in Evolutionäre Algorithmen*, Vieweg, Braunschweig; Wiesbaden, **1997**.
- [108] L. Davis, Herausgeber, *Handbook of Genetic Algorithms*, Van Nostrand Reinhold, New York, **1991**.
- [109] J. Devillers, Herausgeber, *Genetic Algorithms in Molecular Modeling*, Academic Press Limited, London, **1996**.
- [110] R. Judson, in *Reviews in Computational Chemistry*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd, Herausgeber, VCH Publishers, Inc., New York, Band 10, 1997 .

- [111] J. Hunger, S. Beyreuther, G. Huttner, K. Allinger, U. Radelof, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 693–702.
- [112] T. Cundari, W. Fu, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 300-302, 113–24.
- [113] T. Cundari, J. Deng, W. Fu, *Int. J. of Quant. Chem.*, **2000**, 77, 421–32.
- [114] T. Strassner, M. Busold, W. A. Herrmann, *J. Comput. Chem.*, **2002**, 23(2), 282–290.
- [115] J. Wang, P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.*, **2001**, 22(12), 1219–1228.
- [116] N. Braun, *Optimierung von Kraftfeldparametern durch Genetische Algorithmen*, Diplomarbeit, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, **1999**.
- [117] C. Darwin, *On the Origin of Species by Means of Natural Selection, or the Preservation of Favoured Races in the Struggle of Life*, London, **1859**.
- [118] J. Hunger, G. Huttner, *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20(4), 455–71.
- [119] J. Strittmatter, **2002**, Universität Heidelberg, persönliche Mitteilung.
- [120] G. R. Desariju, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2541–2558.
- [121] J. Dunitz, A. Gavezzotti, *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 677–684.
- [122] G. Filippini, A. Gavezzotti, *Acta Cryst.*, **1993**, 868–880.
- [123] K. Heinze, *Über die elektronische Struktur von zweikernigen Triphos-Kobalt-Komplexen*, Dissertation, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, **1998**.
- [124] Z. Li, H. A. Scheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1983**, 80, 6611.
- [125] J. Bartol, P. Comba, M. Melter, M. Zimmer, *J. Comput. Chem.*, **1999**, 20(14), 1549–1558.
- [126] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, *Science*, **1983**, 220, 671–80.
- [127] J. M. Goodman, W. C. Still, *J. Comput. Chem.*, **1991**, 12, 1110–17.
- [128] T. P. Lybrand, *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, 1, 295–320.
- [129] K. B. Wiberg, R. H. Boyd, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1972**, 94(24), 8426–30.
- [130] T. W. Hambley, *J. Comput. Chem.*, **1987**, 8(5), 651–7.

- [131] P. V. Bernhardt, P. Comba, *Inorg. Chem.*, **1993**, *32*(13), 2798–803.
- [132] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648–5652.
- [133] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **1988**, *37*, 785–789.
- [134] B. Miehl, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Phys. Rev.*, **1989**, *157*, 200–206.
- [135] T. H. J. Dunning, P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Plenum, New York, **1976**.
- [136] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 270–283.
- [137] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 284–298.
- [138] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, **1985**, *82*, 299–310.
- [139] W. Gropp, E. Lusk, *Message Passing Interface*, Argonne National Laboratory, via <http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi/>, **1996**.
- [140] D. Levine, *PGAPack Parallel Genetic Algorithm Library*, Argonne National Laboratory, via <ftp.mcs.anl.gov/pub/pgapack/pgapack.tar.Z>, **1995**.
- [141] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 8127–34.
- [142] R. K.-Z. Tan, S. C. Harvey, *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 455–70.
- [143] U. Radelof, *Modifizierung des Kraftfeldprogrammpaketes Yammp*, Diplomarbeit, Anorganisch Chemisches Institut der Universität Heidelberg, **1996**.
- [144] P. M. Morse, *Phys. Rev.*, **1929**, *34*, 57.
- [145] J. E. Lennard-Jones, *Proc. Roy. Soc.*, **1924**, *106A*, 463.
- [146] A. D. Buckingham, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1970**, *21*, 287.
- [147] *babel converter*, <ftp://ccl.osc.edu/pub/chemistry/software/MAC/babel/>.
- [148] V. Tikko, *The Cray Systems at Research Centre Jülich*, Forschungszentrum Jülich, Jülich, **2000**.
- [149] Department of Chemistry, Columbia University, *MacroModel V5.0, BatchMin Reference Manual*, **1995**.
- [150] J. Koza, *Genetic Programming*, MIT Press, Cambridge, **1992**.