

# **Molecular Modelling für Anwender**

Anwendung von Kraftfeld- und  
MO-Methoden  
in der organischen Chemie

Von Dr. sc. nat. Roland W. Kunz  
Universität Zürich

2., überarbeitete und erweiterte Auflage



B. G. Teubner Stuttgart 1997

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>Kapitel 1: Komponenten des Molecular Modelling</b>	<b>19</b>
<b>1.1 Das chemische Problem</b>	<b>19</b>
1.1.1 Der Strukturbegriff	19
1.1.2 Struktur und Energie.	
Die geometrischen Eigenschaften von Energiehyperflächen	26
1.1.3 Wege minimaler Energie und intrinsische Reaktionskoordinaten	33
1.1.4 Zusammenfassung der Teilaspekte des chemischen Problems	36
1.1.5 Verletzungen der BO-Approximation	37
1.1.6 Diabatische Reaktionen	37
1.1.7 Numerische Darstellung der geometrischen Struktur	38
<b>1.2 Das physikalische Modell</b>	<b>42</b>
<b>1.3 Die programmtechnische Realisierung</b>	<b>47</b>
1.3.1 Die Benützeroberfläche	47
1.3.2 Die numerischen Methoden (Minimizer)	50
1.3.2.1 Grundbegriffe der Optimierung	52
1.3.2.2 Anforderungen	53
1.3.2.3 Hill-Climbing Methoden	55
1.3.2.4 Least-Squares Methoden	60
1.3.2.5 Die Simplex-Methode	61
1.3.2.6 Gemeinsame Eigenschaften und Probleme	61
1.3.2.7 Regeln zur Auswahl eines Optimierverfahrens	66
1.3.2.8 Optimierung unter Nebenbedingungen (constraints)	67
1.3.3 Die implementierten Modelle	68
<b>1.4 Pre- und Postprocessing</b>	<b>70</b>
1.4.1 Preprocessing	70
1.4.2 Das Auffinden approximativer Strukturen	71
1.4.2.1 Systematische Suchen	73
1.4.2.2 Distanzgeometrieansätze	77
1.4.2.3 Wissensbasierende Systeme	78
1.4.2.4 Moleküldynamik	80
1.4.2.5 Monte Carlo Suchen	81
1.4.3 Postprocessing	82
<b>Kapitel 2: Typische Modelle und Programme</b>	<b>85</b>
<b>2.1 Kraftfeldprogramme</b>	<b>86</b>
2.1.1 Vor- und Nachteile von Kraftfeldern	90
2.1.2 Kraftfelder für grosse Moleküle	91

2.1.3	Kraftfelder für kleine Moleküle	92
2.1.4	Mathematische Form von Kraftfeldtermen	92
2.1.5	Parametrisierung	110
2.1.5.1	Ad hoc Parametrisierungen	114
2.1.6	Typischer Ablauf einer Kraftfeldrechnung	115
2.1.7	Anwendungen	133
<b>2.2</b>	<b>MO-Programme</b>	<b>134</b>
2.2.1	Hierarchie der quantenchemischen Methoden	134
2.2.2	Ab initio Programme	137
2.2.2.1	Methoden	138
2.2.2.2	Basissätze	141
2.2.2.3	Typische ab initio-Programme	147
2.2.3	Semiempirische Programme	175
2.2.4	Berechnung von physikalischen Eigenschaften und Hilfsgrößen für die Interpretation von Wellenfunktionen	195
2.2.4.1	Geometrie	195
2.2.4.2	Reaktivität	197
2.2.4.3	Spektroskopie	202
2.2.5	Dichtefunktional-Methoden	205
2.2.6	QM/MM-Hybridmethoden	205

## **Kapitel 3: Beispiele** **207**

<b>3.1</b>	<b>Energien</b>	<b>208</b>
3.1.1	Bildungswärmen	209
3.1.2	Solvatationsenergie	211
3.1.3	Energiedifferenzen	213
3.1.3.1	Gleichgewichte und Kinetik	213
3.1.3.2	Spektroskopie und Photochemie	219
3.1.4	Differentielle Eigenschaften der Energiehyperfläche	221
3.1.4.1	IR/RAMAN-Spektroskopie	221
3.1.4.2	Thermodynamische Daten	223
<b>3.2</b>	<b>Geometrie</b>	<b>224</b>
3.2.1	Molekulare Abmessungen	224
3.2.2	Molekülinterne Detailstruktur	230
3.2.2.1	Vicinale Kopplungen	231
3.2.2.2	Long-Range-Kopplungen	233
3.2.2.3	NOE-Kontakte	233
3.2.2.4	Festlegung eines Strukturisomeren mit Hilfe von Molecular Modelling und NMR-Eigenschaften in Lösung	235
<b>3.3</b>	<b>Modellgebundene Strukturen</b>	<b>238</b>
3.3.1	Molekülorbitale	238
3.3.1.1	Darstellung kanonischer Orbitale	238
3.3.1.2	Grenzorbitale	243

3.3.1.3 Fragment-MO's	250
3.3.2 Atome in Molekülen	254
3.3.2.1 Atomladungen	255
3.3.2.2 Reaktivitätsindizes	257
3.3.3 Bindungen in Molekülen	258
3.3.3.1 Bindungsordnung	258
3.3.3.2 Lokalisierung von MO's	261
3.3.4 "Klassische" Elektronenstruktur versus MO-Resultate	267
<b>3.4 Übergangszustände</b>	<b>272</b>
3.4.1 Diels-Alder-Cycloaddition	273
3.4.2 Konrotatorische Ringöffnung	274
<b>Anhang</b>	<b>275</b>
<b>Verzeichnis nützlicher Programme</b>	<b>275</b>
<b>Sachwortverzeichnis</b>	<b>279</b>