

das Perchloration. Über die hier erstmalig beschriebene bemerkenswerte Stabilisierung kurzer, ungeladener Peptide hinaus könnten unsere Befunde auch für die Faltung partiell helicaler Proteinintermediate von Bedeutung sein. Diese Intermediate reagieren möglicherweise äußerst empfindlich auf lokal gebundene Anionen, die darüber hinaus auch eine wichtige steuernde Rolle in den komplexen proteinabhängigen Signalübertragungswegen spielen könnten.

Experimentelles

Die Peptide wurden nach Lit. [7] synthetisiert und durch wiederholte präperative Umkehrphasen-HPLC gereinigt. Alle Substanzen wurden durch Elektrospray-Ionisierungs(EI)-MS charakterisiert. Die Reinheit der Peptide ist in allen Fällen größer 95 % (HPLC). Die CD-Spektren wurden mit einem thermostatierten Aviv-62DS-Circulardichroismus-Spektrometer, das nach bekannten Methoden kalibriert wurde, aufgenommen.^[12] Die pH-Werte wurden bei 20 °C mit einem PHM240-pH-Meter von Radiometer Copenhagen bestimmt.

In den Hintergrundinformationen sind die Salz- und Säuretitrationskurven der untersuchten Peptide, die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten für die Peptide **1** und **5** sowie das CD-Spektrum von **3** zu finden.

Eingegangen am 30. April 2001 [Z17020]

- [1] Ac-Hel ist ein N-acetyliertes, durch eine Thiomethylenetherbrücke konformativ fixiertes Diprolinderivat. Als N-terminale Kappe eines Peptides induziert es die Bildung einer Helix: a) D. S. Kemp, S. L. Oslick, T. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4249–4255; b) D. S. Kemp, T. J. Allen, S. L. Oslick, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6641–6657.
- [2] K. D. Collins, M. W. Washabaugh, *Q. Rev. Biophys.* **1985**, *18*, 323–422.
- [3] a) D. Hamada, S.-I. Kidokoro, H. Fukada, K. Takahashi, Y. Goto, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1994**, *91*, 10325–10329; b) R. M. Lynn, Y. Konishi, H. A. Scheraga, *Biochemistry* **1984**, *23*, 2470–2477.
- [4] a) G. Conio, V. Trefiletti, F. Bodria, C. Troglia, E. Patrone, *Biopolymers* **1974**, *13*, 1483–1498; b) J. Bello, *Biopolymers* **1988**, *27*, 1627–1640; c) J. Bello, *Biopolymers* **1992**, *32*, 185–188; d) M. Hoshino, Y. Goto, *J. Biochem.* **1994**, *116*, 910–915.
- [5] Der Abstand zwischen N-1 und CO-3 der Spacereinheit tLInp₂ beträgt 13 Å; J. S. Miller, R. J. Kennedy, D. S. Kemp, *Biochemistry* **2001**, *40*, 305–309.
- [6] a) W. Shalongo, L. Dugad, E. Stellwagen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2500–2507; b) H. Saito, T. Ohki, M. Kodama, C. Nagata, *Biopolymers* **1978**, *17*, 2587–2599.
- [7] D. S. Kemp, T. J. Allen, S. Oslick, J. G. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4240–4248.
- [8] J. M. Scholtz, R. L. Baldwin, *Biochemistry* **1993**, *32*, 4604–4608.
- [9] U. Goto, N. Takahashi, A. L. Fink, *Biochemistry* **1990**, *29*, 3480–3488.
- [10] Y. Goto, S. Aimoto, *J. Mol. Biol.* **1991**, *218*, 3887–3896.
- [11] R. R. Copley, G. J. Barton, *J. Mol. Biol.* **1994**, *242*, 321–329.
- [12] G. C. Chen, J. T. Yang, *Anal. Lett.* **1977**, *10*, 1195–1207.

Hydrophilie und Lipophilie von Cellulose-Kristallobereflächen

Oliver Biermann, Erich Hädicke,
Sebastian Koltzenburg und Florian Müller-Plathe*

Cellulose gehört zu den am häufigsten vorkommenden Biopolymeren und ist ein Ausgangsprodukt für viele industrielle Derivate und Produkte. Die Physik und Chemie ihrer Oberfläche sind wichtig für das Verständnis der Adhäsion an andere Materialien (z.B. in Nanoverbundwerkstoffen von celluloseverstärkten Thermoplasten),^[1] der Adsorption aus Lösungen (z.B. in der Papierherstellung)^[2] und von industriellen Verfahren, die von Cellulose-Aufschlämmungen ausgehen (z.B. in Derivatisierungen von Cellulose, wo die erhaltenen Substitutionsmuster häufig der Intuition zuwiderlaufen).^[3] Obwohl wichtig in vielen Bereichen von Chemie, Biologie und Technik, ist die Celluloseoberfläche nicht gut verstanden. Die Lage wird noch komplizierter durch das gleichzeitige Vorliegen verschiedener Phasen in natürlicher und verarbeiteter Cellulose. Es gibt drei wichtige kristalline Phasen: triklin (Typ Ia), monoklin (Typ Ib) und Typ II, jede mit zwei möglichen Oberflächen, dazu wechselnde Anteile amorpher Materialien. Von diesen Phasen ist nicht einmal das Verhalten der kristallinen Oberflächen gegenüber Wasser oder hydrophoben Organika auf molekularer Ebene charakterisiert.

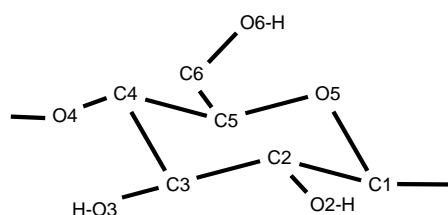
Molekulardynamik(MD)-Simulationen mit empirischen Kraftfeldern beschreiben molekulare Systeme detailliert. Sie liefern zu experimentellen Befunden komplementäre Informationen unter der Voraussetzung, dass das Kraftfeld realistisch ist, dass das System groß genug gewählt wurde, um Finite-size-Effekte zu vermeiden, und dass die Simulation lang genug ist, um den relevanten Phasenraum abzudecken.^[4] Zum besseren Verständnis der Celluloseoberflächen haben wir daher MD-Simulationen durchgeführt. Sie zielen vor allem auf eine Charakterisierung des Verhaltens von Cellulose gegenüber Wasser (Hydrophilie/Hydrophobie) und gegenüber den apolaren Gruppen organischer Moleküle (Lipophilie/Lipophobie). Unsere Simulationsverfahren liefern die orts aufgelösten Freien Energien für die Adsorption der entsprechenden Gruppen, sodass wir Hydrophilie- und Lipophilie-Landkarten erzeugen können. Eine vergleichende Untersuchung aller möglichen Celluloseoberflächen wäre aus wissenschaftlicher und technologischer Sicht wünschenswert. Aus Rechenzeitgründen müssen wir uns hier aber auf die beiden möglichen Oberflächen von Cellulose Ib beschränken.

Experimentell wurde die Oberfläche kristalliner Cellulose durch Kraftmikroskopie (AFM) abgebildet. Ein wichtiger Befund ist, dass die Kristallstruktur an der Oberfläche erhalten bleibt. Dies wird durch die weitgehende Überein-

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Müller-Plathe, Dipl.-Chem. O. Biermann
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-379-340
E-mail: mplatte@mpip-mainz.mpg.de
Dr. E. Hädicke, Dr. S. Koltzenburg
BASF AG
67056 Ludwigshafen (Deutschland)

stimmung der Elementarzellparameter aus AFM-Untersuchungen mit denen aus Röntgenstrukturanalysen deutlich.^[5–7] Bisherige Computersimulationen haben sich überwiegend mit dem Bulkverhalten kristalliner Cellulose auseinandergesetzt.^[8–12] Lediglich die MD-Simulationen von Heiner und Teleman^[13, 14] haben die Grenzfläche zwischen trikliner (I α) sowie monokliner (I β) Cellulose und Wasser untersucht.

Wir simulieren die („weite“) 110- und die („enge“) $\bar{1}\bar{1}0$ -Oberfläche monokliner (I β) Cellulose im Kontakt mit Wasser. Mit Ausnahme des Kettenabstands in der Oberflächenebene (0.614 bzw. 0.540 nm, die Abstände für die Struktur bei Raumtemperatur wurden entsprechend dem experimentellen thermischen Ausdehnungskoeffizienten^[15] auf 333 K korrigiert) sind sie sehr ähnlich: Die Ketten verlaufen parallel zur Oberfläche, und die Cellobioseeinheiten sind um etwa 45° aus der Oberflächenebene gedreht. Das Modell für den Cellulosekristall ist eine Scheibe aus parallelen 6 × 8-Ketten (Tiefe × Breite) aus jeweils drei Cellobioseeinheiten, die entlang der entsprechenden Kristallfläche aus der idealen Kristallstruktur geschnitten wurde.^[16] In beiden Fällen verlaufen in der Oberflächenebene acht Ketten parallel in *x*-Richtung. Benachbarte Ketten sind gegeneinander in *x*-Richtung um eine halbe Anhydroglucoseeinheit (eine viertel Cellobioseeinheit) verschoben. Die C6-Gruppen weisen abwechselnd in Richtung des Kristalls und des Wassers (Schema 1 zeigt die Nummerie-



Schema 1. Bezeichnung der Atome in der Anhydroglucoseeinheit von Cellulose.

rung der Atome). Die Oberflächennormale ist die *z*-Richtung, bei *z* = 0 sind die Massendichten von Wasser und Cellulose gleich. Bei der Simulation werden orthorhombische periodische Randbedingungen verwendet, was zwar eine geringfügige Verzerrung der monoklinen Struktur um 1.2° bedingt, aber erheblich Rechenzeit spart. In *z*-Richtung befindet sich ein 4.495 (110) bzw. 5.107 nm ($\bar{1}\bar{1}0$) breiter Spalt zwischen der oberen Oberfläche der Cellulosescheibe und dem periodischen Abbild ihrer unteren Oberfläche. Darin befinden sich 2197 Wassermoleküle. Für beide Oberflächen werden jeweils drei unabhängige Simulationen durchgeführt. Jede wird 1 ns äquilibriert, bevor 1.0–1.3 ns lang alle 0.6 ps Konfigurationen für die Analyse herausgeschrieben werden. Der Zeitschritt ist 0.002 ps. Die Temperatur *T* wird mit dem Berendsen-Thermostat^[17] und einer Kopplungszeit von 0.5 ps bei 333 K gehalten. Für Cellulose wird das GROMOS96-United-atom-Kraftfeld^[18] verwendet, für Wasser das Simple-point-charge-Modell,^[18] beide mit starren Bindungslängen. Coulomb-Wechselwirkungen werden unter Verwendung einer Reaktionsfeld-Korrektur (dielektrische Konstante 78.5) bei 1 nm abgeschnitten.^[19]

Die Hydrophilie/Hydrophobie an einem Punkt *r* wird durch das chemische Potential von Wasser an diesem Punkt, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(\mathbf{r})$, im Vergleich mit dem von Bulkwasser, $\mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{bulk})$, quantifiziert. Der Unterschied im chemischen Potential ist durch das Verhältnis der örtlichen Wasserdichte $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\mathbf{r})$ und ihrem Bulkwert $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\text{bulk})$ gegeben [Gl. (1); $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$].

$$\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}}(\mathbf{r}) - \mu_{\text{H}_2\text{O}}(\text{bulk}) = -RT \ln \frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\mathbf{r})}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}(\text{bulk})} \quad (1)$$

Hydrophilie bzw. Hydrophobie bei *r* ist gleichbedeutend mit $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(\mathbf{r}) < 0$ bzw. > 0 . Abbildung 1 zeigt $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ als Funktion des Abstands *z* von der Cellulose-Oberfläche, also

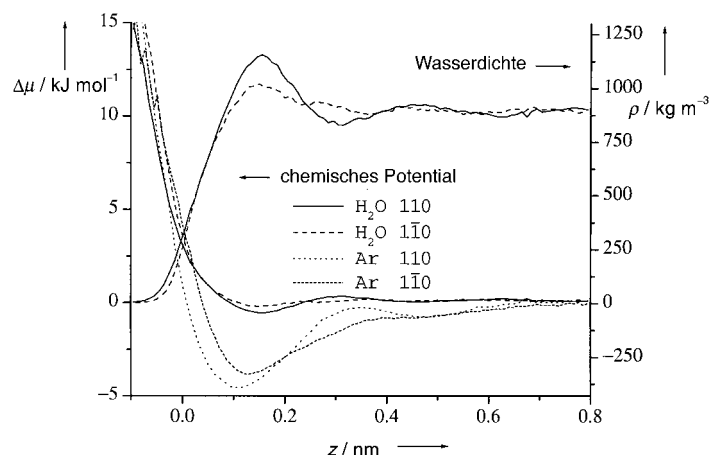


Abbildung 1. Das chemische Potential μ [kJ mol^{-1}] (linke Skala) von Wasser, $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(z)$, und Argon, $\Delta\mu_{\text{Ar}}(z)$, als Funktion des Abstands *z* [nm] von der 110- bzw. $\bar{1}\bar{1}0$ -Oberfläche von Cellulose I β . Die Wasserdichte ρ [kg m^{-3}] (rechte Skala) über beiden Oberflächen ist ebenfalls dargestellt.

gemittelt über *x* und *y*. Die Anreicherung von Wasser nahe beider Oberflächen ist gering, und die Minima mit negativem chemischen Potential bei *z* ≈ 0.15 nm sind flach (−0.56 (110) und −0.21 kJ mol^{-1} ($\bar{1}\bar{1}0$)). Daher sind beide Oberflächen im Wesentlichen nicht-hydrophil. Dies zeigt sich auch im Wasserdichteprofil (Abbildung 1), in dem der scharfe erste Peak fehlt, der hydrophile Oberflächen auszeichnet.^[20] Das chemische Potential der 110-Oberfläche weist ein zweites, noch flacheres Minimum (*z* ≈ 0.47 nm) auf, das wir auf den größeren Abstand zwischen benachbarten Celluloseketten zurückführen.

Lipophilie ist nicht unbedingt das Gegenteil von Hydrophilie, sondern sie muss entsprechend quantitativ definiert werden, d. h. als die Differenz des chemischen Potentials eines geeignet zu wählenden „Lipohils“. Wir interessieren uns für die Adsorption kleiner lipophiler Gruppen, die in geringer Konzentration in der Wasserphase gelöst sind, und nicht ganzer lipophiler Moleküle. Daher wählen wir als Lipophil ein durch ein einfaches Modell beschriebenes Argonatom,^[21] das in Größe und Kohäsion in etwa einer Methyleinheit entspricht. Außerdem ist sein Durchmesser ähnlich dem eines Wassermoleküls, sodass Sonden ähnlicher Größe sowohl für die Berechnung der Hydrophilie als auch der Lipophilie verwendet werden. Sein um den Idealgasanteil bereinigtes chemisches Potential $\mu_{\text{Ar}}^{\text{ex}}(\mathbf{r})$ am Ort *r* wird durch ortsaufge-

löste Test-particle-Insertion^[22] erhalten [Gl. (2)], wobei die Spitzklammern Ensemble-Mittelung bedeuten und $E(\mathbf{r})$ die Änderung der potentiellen Energie, wenn ein Argonatom am Punkt \mathbf{r} in das Cellulose-Wasser-System eingebracht würde.

$$\mu_{\text{Ar}}^{\text{ex}}(\mathbf{r}) = -RT \ln \langle \exp(-E(\mathbf{r})/RT) \rangle \quad (2)$$

Das entsprechende chemische Potential von Argon im Bulkwasser, $\mu_{\text{Ar}}^{\text{ex}}(\text{bulk}) = +6.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ (exp. ca. $+10 \text{ kJ mol}^{-1}$),^[23] wird genauso berechnet. Abbildung 1 zeigt $\Delta\mu_{\text{Ar}}(z) = \mu_{\text{Ar}}^{\text{ex}}(z) - \mu_{\text{Ar}}^{\text{ex}}(\text{bulk})$. Vor beiden Oberflächen gibt es deutliche Minima von -4.5 (110) und -3.8 kJ mol^{-1} ($\bar{1}\bar{1}0$). Da der Wert für RT bei 333 K nur 2.8 kJ mol^{-1} beträgt, würden beide Oberflächen kleine Lipophile aus der wässrigen Lösung anziehen. Deutlicher sichtbar als in den entsprechenden Kurven von $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(z)$ ist, dass die $\Delta\mu_{\text{Ar}}(z)$ -Kurve der 110-Oberfläche zwei Minima aufweist (mit einem dazwischen liegenden Maximum bei $z \approx 0.32 \text{ nm}$), die der $\bar{1}\bar{1}0$ -Oberfläche dagegen nur eines (und eine Schulter).

Wir können Hydrophilie und Lipophilie auch lateral auflösen, um eine Verteilung hydrophiler/hydrophober und lipophiler/lipophober Bereiche auf der Oberfläche zu erhalten. Wir verwenden ein Gitter von 0.095×0.102 (110, Abbildung 2) bzw. $0.095 \times 0.090 \text{ nm}$ ($\bar{1}\bar{1}0$, Abbildung 3) Auf-

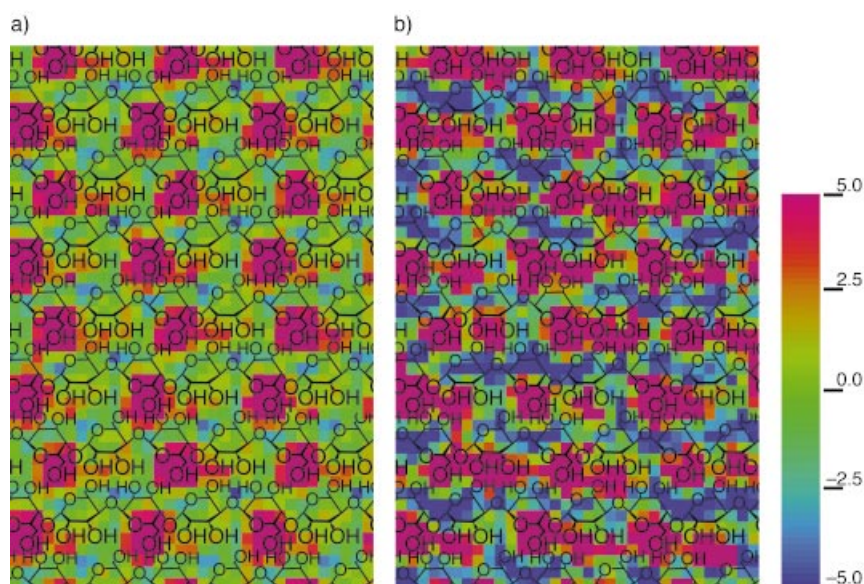


Abbildung 3. Hydrophilie- und Lipophilie-Karten der („engen“) $\bar{1}\bar{1}0$ -Oberfläche von Cellulose I β in einer Schicht zwischen $z=0 \text{ nm}$ und $z=0.2 \text{ nm}$. Abbildungsdetails wie in Abbildung 2. a) $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(x,y)$ [kJ mol^{-1}]; b) $\Delta\mu_{\text{Ar}}(x,y)$ [kJ mol^{-1}].

lösung in x - und y -Richtung in einer Schicht von 0.2 nm Dicke in z -Richtung. Sowohl in den Hydrophilie- als auch in den Lipophilie-Karten (Abbildungen 2 und 3) schimmert die Kristallstruktur der Cellulose durch. Die nur kleinen Abweichungen gehen auf geringfügige Unordnung der Oberfläche zurück. (NB: Die eingezeichneten Cellulosemoleküle dienen nur zur ungefähren Orientierung, da die Oberflächenatome während der MD-Simulation erheblich um ihre Gleichgewichtslagen fluktuieren.) Auf beiden Oberflächen

fallen meist die lipophoben und hydrophoben Bereiche (beide dunkelrot) zusammen, wobei die ersteren etwas größer sind. Das Zusammenfallen ist zunächst überraschend. Es erklärt sich aber leicht dadurch, dass sowohl Wasser als auch Argon durch sterische Effekte von bestimmten Positionen ausgeschlossen werden. Die hydrophilen und lipophilen Regionen dagegen weisen sehr wohl qualitative Unterschiede auf: Die lipophilen Regionen (dunkelblau) sind nahezu ebenso groß wie die lipophoben. Im Unterschied dazu sind die hydrophilen Bereiche klein, die meisten nicht-hydrophoben Oberflächenanteile sind „neutral“ (grün, $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0 \text{ kJ mol}^{-1}$), d.h. hier entspricht die Wasserdichte der im Bulk. Sowohl hinsichtlich Hydrophilie als auch hinsichtlich Lipophilie unterscheiden sich die beiden Oberflächen kaum.

Die örtliche Hydrophilie und Lipophilie werden durch die funktionellen Gruppen bestimmt, die in Richtung der wässrigen Phase weisen. Abbildung 4

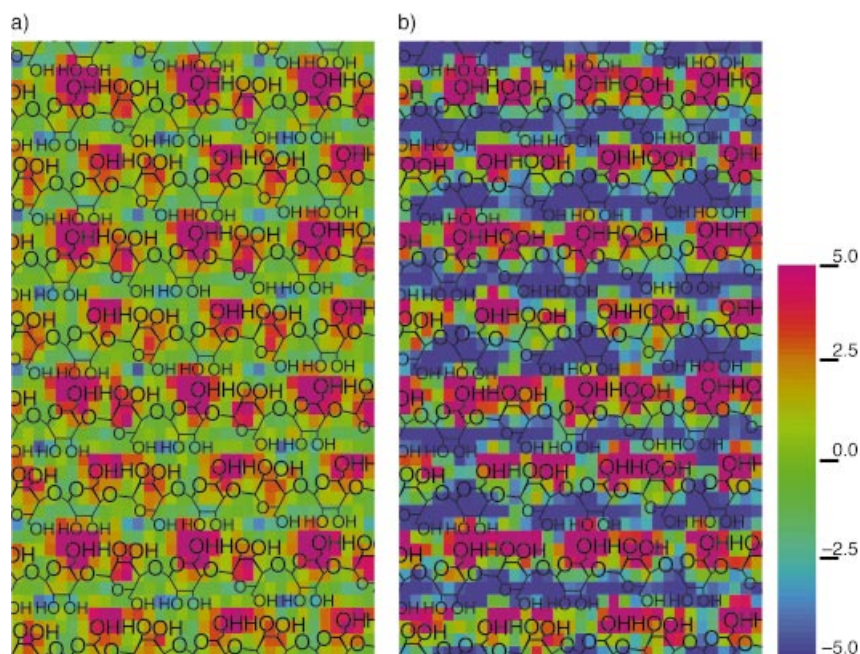


Abbildung 2. Hydrophilie- und Lipophilie-Karten der („weiten“) 110-Oberfläche von Cellulose I β in einer Schicht zwischen $z=0 \text{ nm}$ und $z=0.2 \text{ nm}$. Die eingezeichneten Celluloseketten verdeutlichen die ungefähren Positionen von funktionellen Gruppen auf der Oberfläche. Die laterale Auflösung des Gitters beträgt ca. 0.1 nm , Einzelheiten im Text. a) $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(x,y)$ [kJ mol^{-1}]; b) $\Delta\mu_{\text{Ar}}(x,y)$ [kJ mol^{-1}].

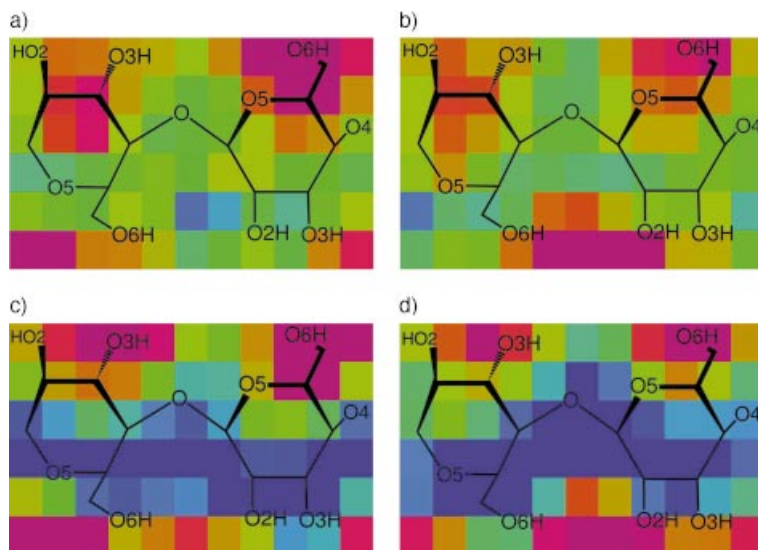


Abbildung 4. Über kristallographisch äquivalente Cellobioseeinheiten gemittelte Hydrophilie $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(x,y)$ [kJ mol^{-1}] und Lipophilie $\Delta\mu_{\text{Ar}}(x,y)$ [kJ mol^{-1}] der („weiten“) 110-Oberfläche von Cellulose I β in einer Schicht zwischen $z = 0$ nm und $z = 0.2$ nm. a) $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(x,y)$ für geradzahlig nummerierte Ketten. b) $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(x,y)$ für ungeradzahlig nummerierte Ketten. c) $\Delta\mu_{\text{Ar}}(x,y)$ für geradzahlig nummerierte Ketten. d) $\Delta\mu_{\text{Ar}}(x,y)$ für ungeradzahlig nummerierte Ketten. Farbkodierung wie in Abbildung 2 und 3. Die eingezeichneten Strukturformeln verdeutlichen *mittlere* Atompositionen und dienen nur zur Orientierung.

zeigt die Hydrophilie und Lipophilie über einzelnen Cellobioseeinheiten der 110-Oberfläche. (Die 1 $\bar{1}0$ -Oberfläche verhält sich qualitativ sehr ähnlich. Daher wird auf eine Abbildung verzichtet, und nur größere Abweichungen zwischen beiden Oberflächen werden im Folgenden diskutiert.) Diese Bilder sind durch Mittelung über alle entsprechenden Wiederholungseinheiten entstanden, weswegen sie statische und dynamische Unordnung einschließen. Die beiden kristallographisch verschiedenen Ketten werden als gerade (Abbildung 4a und c) und ungerade (Abbildung 4b und d) bezeichnet. Gerade und ungerade bezieht sich auf die von oben gezählt laufende Nummer der Ketten in Abbildung 2. Über sie wurde getrennt gemittelt. Bei beiden Kettentypen sorgen die herausstehenden C6/O6-Gruppen und, weniger ausgeprägt, die C2/O2-Gruppen für hydrophobe Bereiche (hohes chemisches Potential für Wasser). Dies liegt an ihrem Raumbedarf. Dieser Effekt ist noch etwas deutlicher für die enge 1 $\bar{1}0$ -Oberfläche, deren Glucoseringe stärker aus der Ebene gedreht sind. Die unterschiedlich dichte Packung der Ketten in den beiden Oberflächen beeinflusst auch die Kontakte, die ein Wassermolekül mit Oberflächengruppen

Tabelle 1. Typologie und Verteilung der Oberflächenkontakte (in Prozent von allen Oberflächenkontakten) eines Wassermoleküls und eines Argonatoms als Prototyp einer lipophilen funktionellen Gruppe.

Oberflächengruppe	H ₂ O		Ar	
	110	1 $\bar{1}0$	110	1 $\bar{1}0$
hydrophil: O2, O3, O6	49.0	51.6	36.8	47.4
neutral: C2, C3, C6	25.6	29.3	22.9	31.4
hydrophob: C1, C4, C5, O4, O5	25.4	19.1	40.3	21.2

bilden kann (Tabelle 1). Diese erhält man aus der Integration der entsprechenden partiellen Paarkorrelationsfunktionen (nicht gezeigt) zwischen den Sauerstoffatomen des Wassers und den verschiedenen Oberflächengruppen.^[24] Auf beiden Oberflächen besteht die Hälfte der Kontaktpartner eines Wassermoleküls im Mittel aus den „hydrophilen“ OH-Gruppen. Auf der geräumigeren 110-Oberfläche teilen sich die übrigen Kontakte gleichmäßig auf „hydrophobe“ und „neutrale“ Gruppen auf. Diese Aufteilung ist bei der engeren 1 $\bar{1}0$ -Oberfläche etwas zugunsten der neutralen Gruppen verschoben.

Die Lipophobie (hohes chemisches Potential für Argon, dunkelrot) folgt qualitativ der Hydrophobie, da sie ebenfalls durch Volumenausschluss zustande kommt (Abbildung 4c und d). Allerdings ist die örtliche Variation von $\Delta\mu_{\text{Ar}}(x,y)$ größer als die von $\Delta\mu_{\text{H}_2\text{O}}(x,y)$, und es finden sich auch attraktive Bereiche (dunkelblau). Auf der 110-Oberfläche bilden diese durchgehende Flächen (Abbildung 4c und d). Dagegen sind auf der engen 1 $\bar{1}0$ -Oberfläche die attraktiven Stellen voneinander isoliert, wahrscheinlich aus Platzgründen. Lipophil sind vor allem Rinnen auf der Oberfläche, die von apolaren Atomen wie Ether-

Sauerstoffatomen (O4 und O5) und apolaren Kohlenstoffatomen (C1, C4 und C5) begrenzt werden. Dies zeigt sich auch bei den Oberflächenkontakten von Ar (Tabelle 1): Die Verteilung der Ar-Kontakte auf der 1 $\bar{1}0$ -Oberfläche erinnert stark an die der Wasserkontakte, da beide Verteilungen wesentlich von der sterisch bedingten Zugänglichkeit bestimmt werden. Demgegenüber sind bei der weiten 110-Oberfläche die hydrophoben Gruppen stärker entblößt, sodass mehr Wechselwirkungen mit ihnen auftreten.

Die beiden Oberflächen von Cellulose I β haben viel gemeinsam. Beide sind stabil gegenüber einer Oberflächenrekonstruktion und dem Eindringen von Wasser, zumindest auf der Zeitskala von Nanosekunden und bei Abwesenheit von Defekten. Beide zeigen die jeweilige Kristallfläche von Cellulose I β auch in den Adsorptionsmustern für Wasser und Argon. Trotz der hohen Dichte der OH-Gruppen sind beide Oberflächen nicht-hydrophil und lipophil: Wassermoleküle bevorzugen die Oberfläche nicht, sie fühlen sich im Bulkwasser genauso wohl. Dagegen stört die Oberfläche die Wasserstruktur in ihrer Nähe ausreichend, um freies Volumen zu erzeugen, in dem sich ein Argonatom (und daher auch eine kleine apolare Gruppe eines organischen Adsorbats) besser löst als in Bulkwasser. Der größere Abstand zwischen den Celluloseketten bei der 110-Oberfläche führt dazu, dass die hydrophoben Rinnen, in denen eine lipophile Adsorption stattfindet, besser zugänglich sind. Die hervorstehenden OH-Gruppen werden dagegen von der Kettenpackung weniger beeinflusst, sodass beide Oberflächen sich hinsichtlich der Wasseradsorption ähnlich verhalten.

Eingegangen am 8. Juni 2001 [Z17256]

- [1] S. Imam, R. V. Green, B. R. Zaidi, *Biopolymers—Utilizing Nature's Advanced Materials*, American Chemical Society, Washington, **1998**.
- [2] J. C. Roberts, *The Chemistry of Paper*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1996**.
- [3] T. Heinze, U. Erler, I. Nehls, D. Klemm, *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, 215, 93–106; A. Baar, W. M. Kulicke, K. Szablikowski, R. Kieseewetter, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 1483–1492.
- [4] F. Müller-Plathe, H. Schmitz, R. Faller, *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **2000**, 138, 311–319.
- [5] A. A. Baker, W. Helbert, J. Sugiyama, M. J. Miles, *J. Struct. Biol.* **1997**, 119, 129–138.
- [6] A. A. Baker, W. Helbert, J. Sugiyama, M. J. Miles, *Appl. Phys. A* **1998**, 66, S559–S563.
- [7] A. A. Baker, W. Helbert, J. Sugiyama, M. J. Miles, *Biophys. J.* **2000**, 79, 1139–1145.
- [8] A. Aabloo, A. D. French, *Macromol. Theory Simul.* **1994**, 3, 185–191.
- [9] S. Reiling, J. Brickmann, *Macromol. Theory Simul.* **1995**, 4, 725–741.
- [10] S. K. Cousins, R. M. Brown, Jr., *Polymer* **1995**, 36, 3885–3888.
- [11] A. P. Heiner, J. Sugiyama, O. Teleman, *Carbohydr. Res.* **1995**, 273, 207–232.
- [12] B. J. Hardy, A. Sarko, *Polymer* **1996**, 37, 1833–1839.
- [13] A. P. Heiner, O. Teleman, *Langmuir* **1997**, 13, 511–518.
- [14] A. P. Heiner, L. Kuutti, O. Teleman, *Carbohydr. Res.* **1998**, 306, 205–220.
- [15] J. Ganster, H.-P. Fink in *Polymer Handbook* (Hrsg.: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke), Wiley, New York, **1999**.
- [16] J. Sugiyama, R. Vuong, H. Chanzy, *Macromolecules* **1991**, 24, 4168–4175.
- [17] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 3684–3690.
- [18] W. F. van Gunsteren, S. R. Billeter, A. A. Eising, P. H. Hünenberger, P. Krüger, A. E. Mark, W. R. P. Scott, I. G. Tironi, *Biomolecular Simulation: The GROMOS96 Manual and User Guide*, vdf, Zürich, **1996**.
- [19] F. Müller-Plathe, *Comput. Phys. Commun.* **1993**, 78, 77–94.
- [20] J. R. Grigera, S. G. Kalko, J. Fischbarg, *Langmuir* **1996**, 12, 154–158.
- [21] B. Guillot, Y. Guissani, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 8075–8094.
- [22] F. Müller-Plathe, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 4346–4351.
- [23] *Handbook of Chemistry and Physics*, 74. Aufl. (Hrsg.: D. R. Lide), CRC Press, Boca Raton, **1993**.
- [24] F. Müller-Plathe, W. F. van Gunsteren, *Polymer* **1997**, 38, 2259–2268.

Elektronische Halbleiter-Träger-Wechselwirkung – ein neuer Effekt in der Halbleiterphotokatalyse**

Harald Weiß, Asuncion Fernandez und Horst Kisch*

Professor Yasuo Wakatsuki zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Halbleiterphotokatalyse hat sich in den letzten Jahren von der Grundlagenforschung in das Stadium der praktischen Anwendung weiterentwickelt. Charakteristische Beispiele sind die Detoxifizierung von Luft und Wasser^[1] und neue organische Synthesen,^[2] die durch Titandioxid und Cadmiumsulfid photokatalysiert werden. Die photonische Effizienz dieser Reaktionen hängt im Wesentlichen ab vom Verhältnis der Geschwindigkeiten des Grenzflächen-Elektronentransfers (interfacial electron transfer, IFET) zur Rekombination der durch Lichtabsorption erzeugten Ladungsträger. In den meisten Fällen steigt daher die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn die Adsorption der Reaktanten verbessert wird, entsprechend einer Beschleunigung des IFET. Auf diesen Effekt wurden auch die größeren Photodetoxifizierungsgeschwindigkeiten zurückgeführt, welche bei der Trägerung eines Halbleiters wie Titandioxid auf Kieselgel oder Aluminiumoxid auftraten.^[3]

Während unserer Arbeiten über halbleiterphotokatalysierte Additionsreaktionen (Halbleiterphotokatalyse Typ B) fanden wir, dass die Fällung von Cadmiumsulfid auf Kieselgel als Träger zu Photokatalysatoren führte, die aktiver waren als die ungeträgerten. Hier berichten wir über experimentelle Hinweise, dass diese größere Photokatalyseaktivität nicht auf einer verbesserten Adsorption, sondern auf einer elektronischen Halbleiter-Träger-Wechselwirkung (semiconductor-support interaction, SEMSI) beruht. Katalysator-Träger-Wechselwirkungen sind in der thermischen heterogenen Katalyse gut dokumentiert, doch auf dem Gebiet der (heterogenen) Halbleiterphotokatalyse waren sie bisher unbekannt.

So wurde die eher langsame Photoaddition von Cyclopenten (RH) an die Schiff-Base **1** in Gegenwart von ungeträgertem Cadmiumsulfid (Schema 1)^[2d,e] etwa zehnmal schneller, wenn ein mit 50 % CdS belegtes Kieselgel (CdS-50/SiO₂) als

[*] Prof. Dr. H. Kisch, Dipl.-Chem. H. Weiß
Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-852-7363
E-mail: kisch@chemie.uni-erlangen.de

Dr. A. Fernandez
Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla
Dpto. Química Inorgánica
Centro de Investigaciones Científicas Isla de la Cartuja
Avda. Américo Vespucio s/n, 41092 Sevilla (Spanien)

[**] Diese Arbeit wurde gefördert von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie. D. Meissner danken wir für hilfreiche Diskussionen.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.