

D 8416 FX

2 CUNZAW
14. Jahrgang, April 1980
ISSN 0009-2851
Vol. 14-No. 2-April 1980

Chemie in unserer Zeit

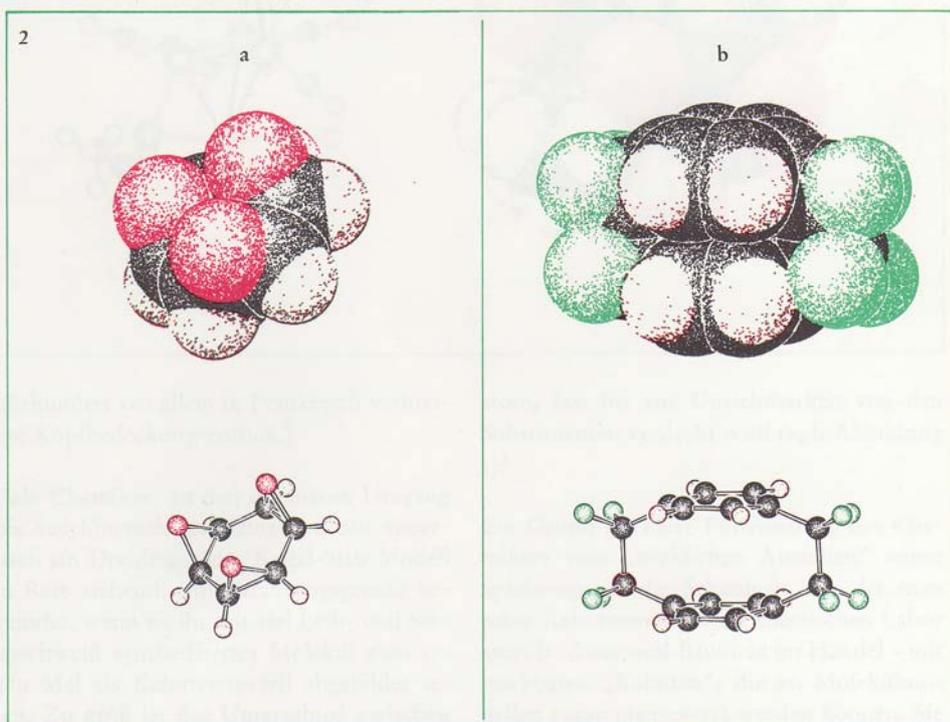
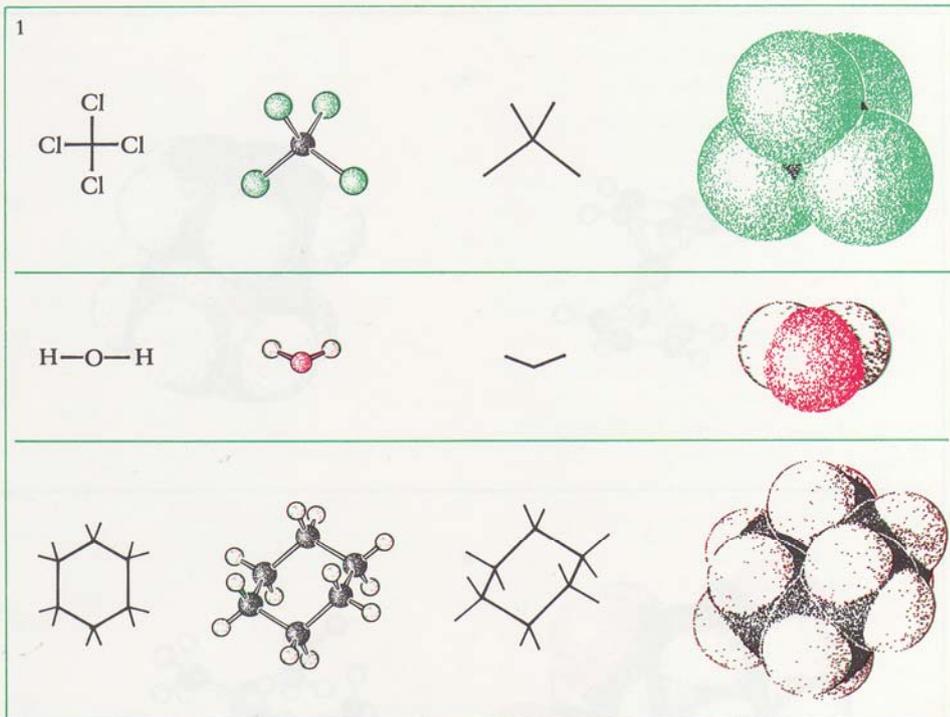


Vor einiger Zeit wurde in dieser Zeitschrift ein Aufsatz mit vielen ansprechenden Atom-orbital-Bildern veröffentlicht, die von einem Computerprogramm berechnet worden waren*. Die Erinnerung daran ermutigt den Verfasser des vorliegenden Artikels, den Lesern von „Chemie in unserer Zeit“ ein weiteres Rechenprogramm mit „künstlerischen Qualitäten“ vorzustellen. Diesmal geht es um das Zeichnen von ganzen Atomen und Molekülen oder – besser gesagt – von Molekülmodellen. Das vom Autor entwickelte Programm heißt SCHAKAL und verdankt diesen animalischen Namen seiner Fähigkeit, graphische Darstellungen von vollständig SCHAttierten KALottenmodellen berechnen und – in Verbindung mit einem rechnergesteuerten Zeichengerät – ausführen zu können. SCHAKAL ist außerdem in der Lage, völlig überlappungsfreie Bilder von Kugel-Stab-Modellen zu erzeugen.

Bekanntlich gibt es verschiedene Möglichkeiten, sich ein Bild von einem Molekül zu machen (Abbildung 1). Am häufigsten und einfachsten bedient man sich einer zweidimensionalen Strichformel, in der die Atombindungen durch Striche und die Atome selbst überhaupt nicht (z.B. C und H in organischen Molekülen) oder aber durch ihre Elementsymbole dargestellt werden.

Die dreidimensionale Geometrie der Atomanordnung, wie sie z.B. durch Röntgenstrukturanalyse experimentell zugänglich ist, wird durch Strichformeln nur sehr unvollkommen beschrieben. Zu diesem Zweck sind Kugel-Stab-Modelle oder Dreiding-Modelle weitaus besser geeignet. An die Stelle des Bindungsstriches tritt hier ein Bindungsstab, dessen Länge dem Abstand der gebundenen Atome ungefähr proportional ist. Die Atome werden wieder überhaupt nicht (Dreiding-Modelle) oder durch Kugeln symbolisiert, deren Radien klein sind im Verhältnis zur Länge der Bindungsstäbe. Durch geeignetes Zusammenstecken von Kugeln und Stäben läßt sich dann die Molekülgeometrie reproduzieren.

Ein Kalottenmodell schließlich vermittelt einen Eindruck von der äußeren „Gestalt“ eines Moleküls, wie sie z.B. von Nachbarmolekülen beim Zusammenstoß wahrgenommen wird. Auch hier wird ein Atom im Prinzip durch eine Kugel dargestellt. Die Größe



der Kugel ist diesmal jedoch ein direktes Maß für die Ausdehnung seiner Elektronenhülle. Exakter ausgedrückt: Das Verhältnis zwischen den Kugelradien und den Abständen zwischen den Kugelmittelpunkten entspricht in etwa dem Verhältnis zwischen den Van-der-Waals-Radien und den Atomabständen im Molekül. Da sich die Elektronenhüllen aneinander gebundener Atome teilweise in erheblichem Umfang durchdringen, können für das Modell keine Vollkugeln verwendet

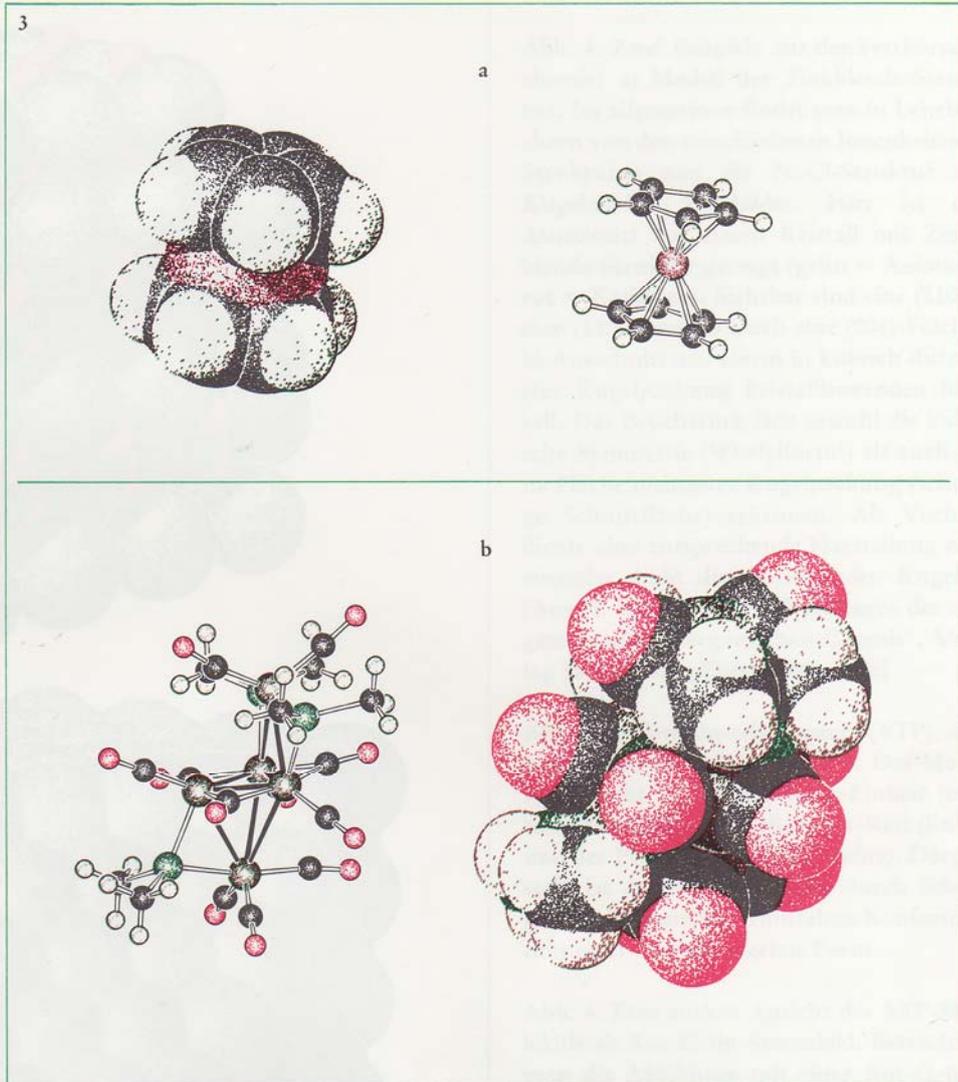
werden. Vielmehr wird von einer Kugel nur der Restkörper verwendet, der nach dem Entfernen eines oder mehrerer Kugelabschnitte übrigbleibt. Die Koordinationszahl des betreffenden Atoms bestimmt die Zahl der abgeschnittenen Kugelteile. Nur für die Koordinationszahl 1 ist der Restkörper selbst ein Kugelabschnitt, seine Oberfläche eine Kalotte! („Kalotte“ bezeichnet in der Geometrie die gekrümmte Oberfläche eines Kugelabschnitts; das Wort geht auf eine im 16.

*Vgl. diese Zeitschr. 12, 23 (1978).

Abb. 1. Einige einfache Lösungsmittelmoleküle (Tetrachlorkohlenstoff, Wasser und Cyclohexan) als Strichformeln, Kugel-Stab-, Dreiding- und Kalottenmodelle. In den Abbildungen (mit Ausnahme von Abbildung 4) gilt folgende Farbenzuordnung: schwarz = Kohlenstoff, weiß = Wasserstoff, grün = Stickstoff oder Chlor, rot = Sauerstoff, grün/schwarz = Phosphor, rot/schwarz = Eisen, braun = Cobalt. Alle Zeichnungen sind so abgebildet, wie sie von dem rechnergesteuerten Zeichengerät erstellt wurden.

Abb. 2. Hier standen zwei organische Polycyclen Modell: a) cis-Trioxa-tris- σ -homobenzol („cis-Benzoltrioxid“, $C_6H_6O_3$), ein Tetracyclus mit einem Sechs- und drei Dreiringen. Das Kalottenmodell dieses in Freiburg i. Br. synthetisierten und strukturanalytisch aufgeklärten Moleküls zeigt deutliche Verwandtschaft mit einem Schwarzwälder „Bollenhut“ (Trachtenhut). b) Octafluor[2.2]paracyclophan, ein „Tricyclus“, in dem zwei Benzolringe durch zwei para-ständige C_2F_4 -„Henkel“ miteinander verknüpft sind. Im Kalottenmodell wird die dichte Packung und die damit verbundene sterische Abstoßung der beiden Aromatenringe deutlich. Die durch die C_2F_4 -Klammern erzeugte Gegenkraft bewirkt eine leichte Verbiegung der Benzolringe.

Abb. 3. Ein einfaches und ein kompliziertes metallorganisches Molekül: a) Ferrocen, $Fe(C_5H_5)_2$, ein sogenannter „Sandwich-Komplex“. Die beiden Cyclopentadienylringe bilden die „Brotseiben“, das Eisenatom den „Schinken“. b) $Co_5(CO)_{11}[P(CH_3)_2]_3$, ebenfalls ein „Freiburger Molekül“. Hinter der relativ einfachen Summenformel verbirgt sich die komplexe Struktur eines Fünfkern-Clusters, der durch sieben Metall-Metall-Bindungen und drei Dimethylphosphid-Brücken zusammengehalten wird. Das Co_5P_3 -Gerüst verschwindet im Kalottenmodell fast vollständig unter der dichten Hülle aus Carbonyl-Liganden und Methyl-Substituenten.



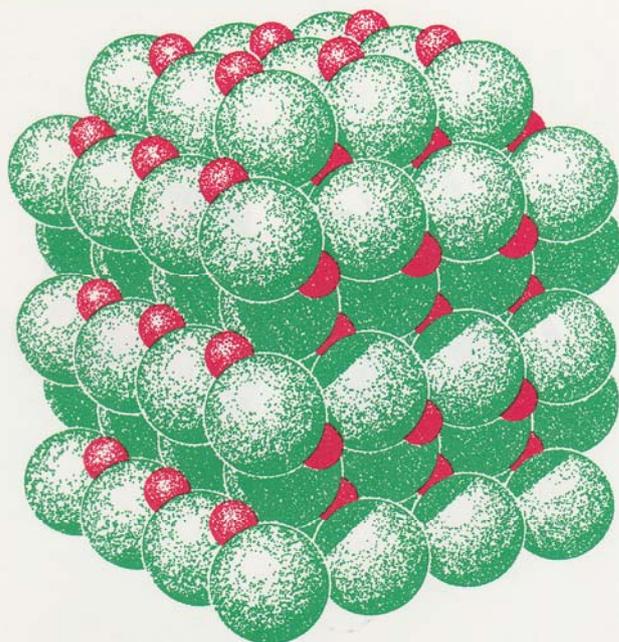
Jahrhundert vor allem in Frankreich verbreitete Kopfbedeckung zurück.)

Viele Chemiker, an den intensiven Umgang mit Strichformeln gewöhnt und nur sporadisch ein Dreiding- oder Kugel-Stab-Modell zu Rate ziehend, sind erfahrungsgemäß befremdet, wenn sie ihr mit viel Leib- und Seelenschweiß synthetisiertes Molekül zum ersten Mal als Kalottenmodell abgebildet sehen. Zu groß ist der Unterschied zwischen dem eingeschliffenen Bild von den strichdünnen Bindungen zwischen Buchstaben-Atomen und dem klobigen Eindruck, den ein solches Klumpengebilde macht. Zwar ist das Kalotten-Prinzip jedem, der sich mit Chemie beschäftigt, bekannt – aber so gedrungen und dichtgepackt hat man sich „sein“ Molekül doch nicht vorgestellt! Oder, um ein einfaches Beispiel zu nennen, wer assoziiert schon mit dem Begriff „Tetrachlorkohlenstoff“ einen Kugelhaufen, dessen wichtigster Teil, das alles zusammenhaltende Kohlenstoff-

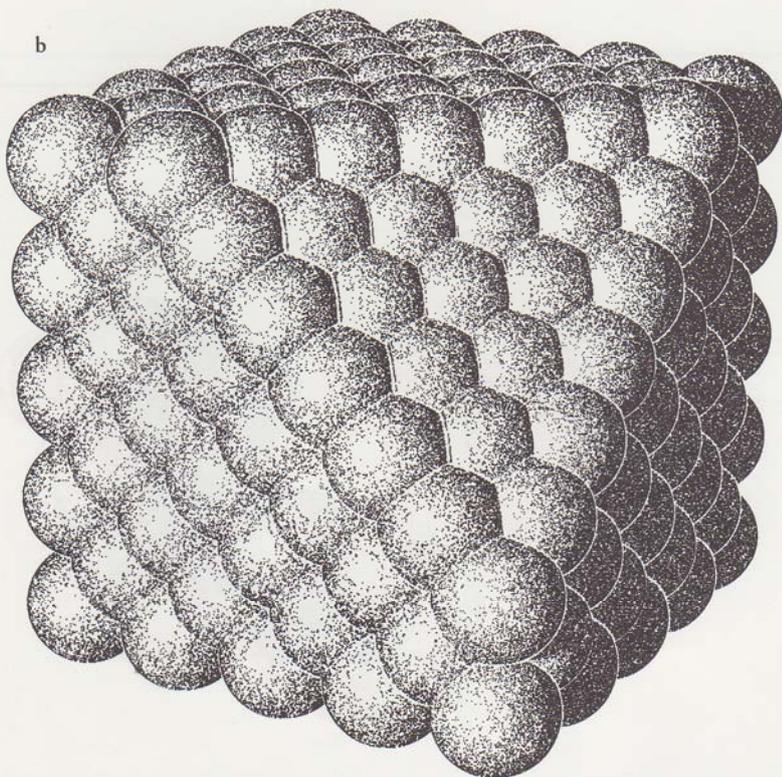
atom, fast bis zur Unsichtbarkeit von den Substituenten verdeckt wird (vgl. Abbildung 1)?

Ein Grund für diese Entfremdung des Chemikers vom „wirklichen Aussehen“ seiner Spielzeuge ist die Seltenheit, mit der man echte Kalottenmodelle im chemischen Labor antrifft. Zwar sind Bausätze im Handel – mit steckbaren „Kalotten“, die zu Molekülmodellen zusammengesetzt werden können. Sie sind jedoch auf die von einigen wenigen Atomsorten normalerweise bevorzugten Bindungsgeometrien zugeschnitten, d.h. ihre Flexibilität läßt angesichts der strukturellen Vielfalt in der modernen Chemie zu wünschen übrig. Für einen Metallorganiker z.B. ist ein solcher Modellbausatz von geringem Wert. In seinen Molekülen findet er ein breites Spektrum der verschiedensten Koordinationsgeometrien mit Bindungswinkeln, die über den gesamten Bereich zwischen 35 und 180 Grad verteilt sind. Schon ein so einfaches

a



b



und grundlegendes Molekül wie Ferrocen (Abbildung 3a) läßt sich mit Hilfe eines Bausatzes nicht nachvollziehen. Ähnliches gilt für viele polycyclische Ring- und Käfigsysteme der organischen Chemie (Abbildung 2).

Auch können geringe Überlappungen der Elektronenhüllen, wie sie beim Vorliegen sterischer Zwänge in einem Molekül auftreten, in einem Bausatzmodell nicht sichtbar gemacht werden. Dabei sind es gerade die

sterischen Gegebenheiten, die aus einem Kalottenmodell besonders gut abzulesen sind (vgl. Abbildung 2b).

Molekülzeichenprogramme wie SCHAKAL können einen Beitrag dazu leisten, daß dem Kalotten-Prinzip auch in denjenigen Gebieten der Chemie das ihm gebührende Gewicht zuteil wird, in denen es bisher vernachlässigt wurde, denn sie kennen die oben erwähnten Einschränkungen nicht: Das Bild eines Mole-

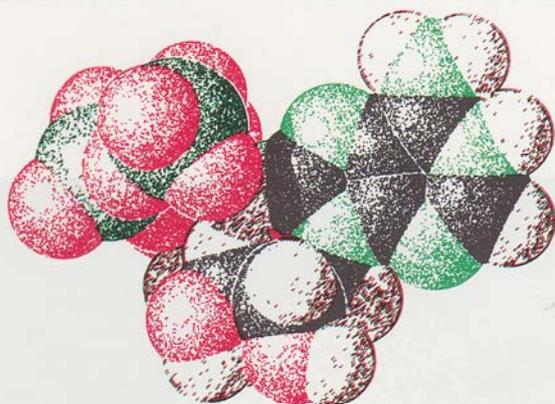
Abb. 4. Zwei Beispiele aus der Festkörperchemie: a) Modell der Zinkblende-Struktur. Im allgemeinen findet man in Lehrbüchern von den verschiedenen Ionenkristallstrukturen nur die NaCl-Struktur als Kugelmodell abgebildet. Hier ist ein Ausschnitt aus einem Kristall mit Zinkblende-Struktur gezeigt (grün = Anionen, rot = Kationen). Sichtbar sind eine $(\bar{1}10)$ -, eine (110) - und als Dach eine (001) -Fläche. b) Ausschnitt aus einem in kubisch dichtester Kugelpackung kristallisierenden Metall. Das Bruchstück läßt sowohl die kubische Symmetrie (Würfel!) als auch eine Fläche dichtester Kugelpackung (schräge Schnittfläche) erkennen. Als Vorbild diente eine entsprechende Darstellung mit einander nicht durchdringenden Kugeln. [Aus H. R. Christen: „Grundlagen der allgemeinen und organischen Chemie“, Verlag Sauerländer, Diesterweg-Salle]

Abb. 5. Adenosin-triphosphat (ATP), ein biochemischer Energiespeicher. Das Molekül besteht aus einer Ribose-Einheit (unten, Mitte), einem Triphosphat-Rest (links) und der Purinbase Adenin (rechts). Dargestellt ist das Molekül in der durch Röntgenstrukturanalyse ermittelten Konformation einer N-protonierten Form.

Abb. 6. Eine andere Ansicht des ATP-Moleküls als Rot-Grün-Stereobild. Betrachtet man die Abbildung mit einer Rot-Grün-Brille (rotes Fenster vor linkes Auge, Blickrichtung senkrecht zur Zeichenebene), so entsteht nach einiger Zeit ein räumlicher Eindruck. Eine Rot-Grün-Brille findet sich z.B. im „Lehrbuch der anorganischen Chemie“ von A. F. Hollemann und E. Wiberg.

5

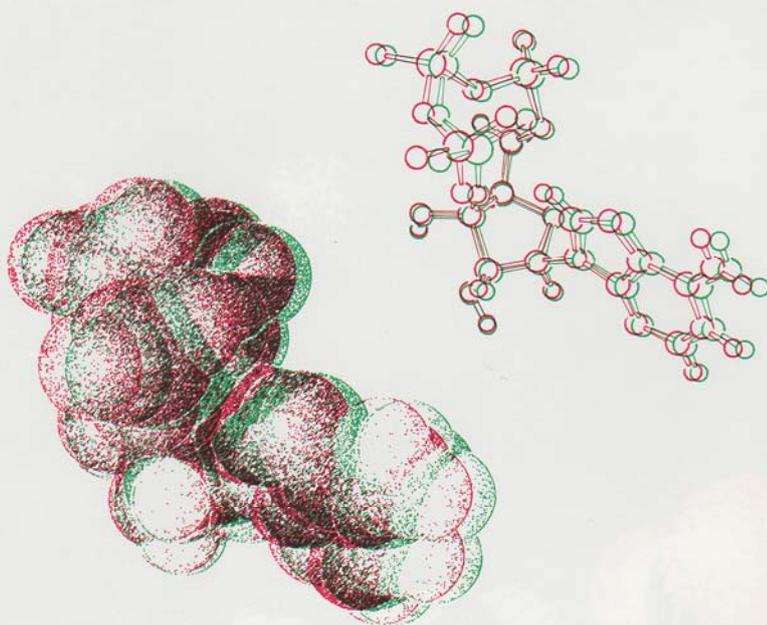
CHEMIZAW
 14. Jahrgang, April 1980
 ISSN 0009-2851
 Vol. 14/No. 2 April 1980



Röntgenstrukturanalyse angewiesen. Andererseits finden sich heute praktisch für jeden wichtigen Molekültyp eine oder mehrere Publikationen von Röntgenstrukturanalysen in der Literatur, und jährlich kommen Tausende neue hinzu, so daß auch dieser Nachteil nicht allzu schwer wiegt. Im übrigen gibt es Rechenprogramme, die – ausgehend von Bindungslängen, Bindungswinkeln und Diederwinkeln – derartige Atomlage-Parameter berechnen können [2].

Zum Abschluß einige „technische“ Informationen über SCHAKAL: Es handelt sich um ein auf Dialog mit dem Benutzer ausgelegtes FORTRAN-Programm, bestehend aus ca. 3000 Programmbefehlen. Die Größe des übersetzten Programms konnte bei einer Kapazität von maximal 400 Atompositionen auf einen Kernspeicherbedarf von rund 20000 Maschinenworten (à 36 bit) beschränkt werden. Die Rechenzeiten sind allerdings beachtlich hoch: Die Berechnung von Abbildung 5 z.B. beschäftigte einen UNIVAC-1100/81-Großrechner 3,5 Minuten lang.

6



Hauptgrund hierfür ist der für die Berechnung der Schattierung nötige Aufwand. Zur Lösung dieser Aufgabe wird vom Programm – vereinfacht gesprochen – über jede der den Atomen zugeordneten Kreisflächen ein Punktraster gelegt, dessen Auflösung der Strichstärke der später verwendeten Zeichensfeder entspricht. Für jeden einzelnen Punkt dieses Rasters muß nun zunächst geprüft werden, ob er für den Betrachter des Molekülmodells sichtbar wäre oder ob er durch irgendeine der anderen Atomkugeln verdeckt würde (Aufgabe 1). Ist ein Punkt als „sichtbar“ eingestuft, so gilt es, die (theoretische) Helligkeit an der betreffenden Stelle des dreidimensionalen Vorbildes zu ermitteln (Aufgabe 2). Dabei werden drei Faktoren berücksichtigt:

- Die Elementzugehörigkeit: Ein C-Atom z.B. soll dunkler erscheinen als ein O-Atom und dieses wiederum dunkler als ein H-Atom,
- das aus frei wählbarem Winkel einfallende fiktive Licht, das von verschiedenen Stellen der Kugeloberfläche verschieden stark zum Betrachter hin reflektiert wird, und
- der eventuelle Schattenwurf anderer Atomkugeln auf diese Stelle.

külmolells kann für jede beliebige Molekülgeometrie berechnet werden [1]. Darüber hinaus können wichtige Parameter vom Benutzer stufenlos variiert werden, z.B. die für die einzelnen Atomsorten angenommenen Van-der-Waals-Radien. Dem steht zwar der Nachteil der bloßen Zweidimensionalität der Darstellung gegenüber, er wird aber durch die von SCHAKAL praktizierte Berücksichtigung von Licht und Schatten und durch die Möglichkeit zur Erzeugung von Rot-Grün-

Stereo-Bildern (vgl. Abbildung 6) mindestens teilweise wieder aufgehoben.

Als weiterer Nachteil mag erscheinen, daß die Geometrie des zu zeichnenden Moleküls dem Programm in Form von dreidimensionalen Atomlage-Koordinaten mitgeteilt werden muß. Nur für einfache Moleküle kann man sich einen solchen Koordinatensatz quasi von Hand erzeugen, in komplizierteren Fällen ist man z.B. auf die Ergebnisse einer

Zu guter Letzt entscheidet dann eine Zufalls-

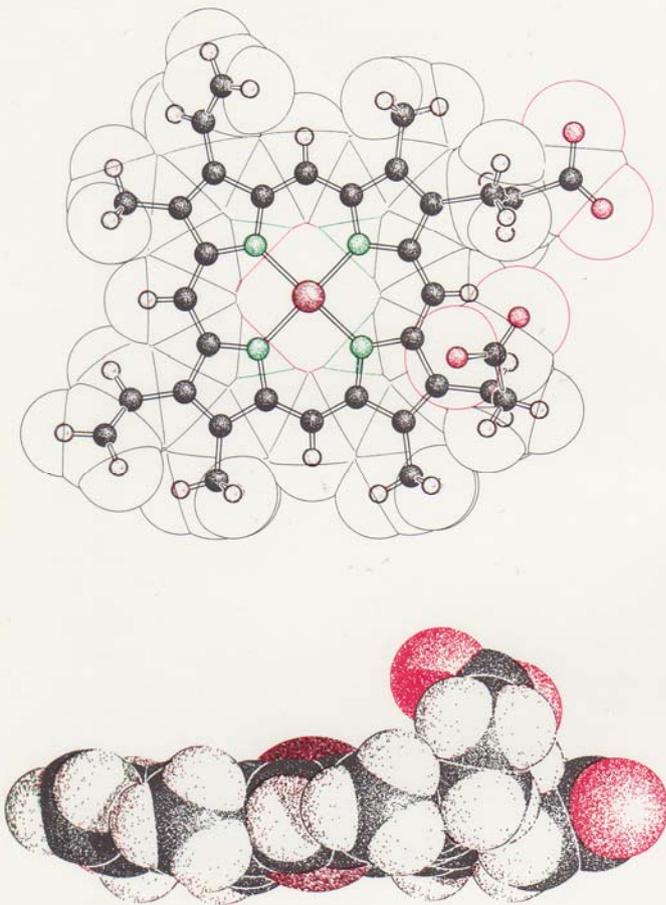


Abb. 7. Die Häm-Gruppe, ein Eisen-Porphyrin-Komplex. Vier Häm-Gruppen bilden den aktiven Bestandteil des in den roten Blutkörperchen enthaltenen Hämoglobins. Die Anlagerung von O_2 -Molekülen an die zentralen Eisnatome ermöglicht den Sauerstofftransport im Blut. Im oberen Teil ist ein Kugel-Stab-Modell mit „umschriebenem“ Kalottenmodell dargestellt, Blickrichtung senkrecht zur Ebene des Porphyrinrings. Der Vergleich mit der Seitenansicht (unten) verdeutlicht die Scheibenform des Moleküls. (Vgl. auch Titelbild)

zahl darüber, ob an der betreffenden Stelle nun wirklich ein Tuschepunkt gezeichnet wird oder nicht. Die Mitwirkung der Zufallszahl führt zu kleineren Unstetigkeiten in der Schwärzungsfunktion, die Kugeloberflächen erscheinen aufgerauht. Dieser Effekt ist nicht unbeabsichtigt, denn er läßt ein wenig die Vorstellung von der „diffusen Elektronenwolke“ anklingen.

Bedenkt man nun, daß Aufgabe 1 bei der Berechnung von Abbildung 5 435426 mal gelöst werden mußte und Aufgabe 2 143571 mal, so wird verständlich, daß die Rechenzeiten auch für eine Großrechenanlage im Minutenbereich liegen. Wesentlich mehr Zeit benötigt übrigens das automatische Zeichengerät, um die berechnete und gespeicherte Information auf das Zeichenpapier zu übertragen (40 Minuten für Abbildung 5). Allerdings erscheint auch dieser Zeitaufwand noch gering, wenn man berücksichtigt, wie lange es dauert, bis ein solches Bild – unter Vermeidung allzu großer Geometriefehler – von Hand konstruiert und koloriert ist. Der Autor z.B. hat sich einmal drei Tage lang mit der manuellen Herstellung eines relativ einfachen Kalottenmodellbildes abgemüht. Inzwischen geht es bequemer: Ein paar Befehle, über das Bildschirm-Terminal oder über den Lochkartenleser eingegeben, und der Computer liefert ein „lebensechtes“ Molekül-Portrait frei Haus.

Anmerkungen

[1] Ein weiteres Molekülzeichenprogramm, das in der Lage ist, Kalottenmodellbilder zu berechnen, ist das Programm PLUTO von S. Motherwell. Die Darstellung beschränkt sich meines Wissens dort jedoch auf Umrißlinien.

[2] Z.B. das Programm MBLD von M. S. Gordon und J. A. Pople (Quantum Chemistry Program Exchange Nr. 135).

Dr. E. Keller, geb. 1950, Studium der Chemie in Freiburg, Promotion 1978, z.Zt. wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl Anorganische Chemie II (Prof. Dr. H. Vahrenkamp) der Universität Freiburg. – Der Autor dankt den Operateuren des Rechenzentrums der Universität Freiburg für ihre Mithilfe bei der Erstellung der Zeichnungen.