

Teubner Studienbücher Chemie

R. W. Kunz

Molecular Modelling für Anwender

Teubner Studienbücher Chemie

Herausgegeben von

Prof. Dr. rer. nat. Christoph Elschenbroich, Marburg

Prof. Dr. rer. nat. Friedrich Hensel, Marburg

Prof. Dr. phil. Henning Hopf, Braunschweig

Die Studienbücher der Reihe Chemie sollen in Form einzelner Bausteine grundlegende und weiterführende Themen aus allen Gebieten der Chemie umfassen. Sie streben nicht die Breite eines Lehrbuchs oder einer umfangreichen Monographie an, sondern sollen den Studenten der Chemie – aber auch den bereits im Berufsleben stehenden Chemiker – kompetent in aktuelle und sich in rascher Entwicklung befindende Gebiete der Chemie einführen. Die Bücher sind zum Gebrauch neben der Vorlesung, aber auch – da sie häufig auf Vorlesungsmanuskripten beruhen – anstelle von Vorlesungen geeignet. Es wird angestrebt, im Laufe der Zeit alle Bereiche der Chemie in derartigen Lehrbüchern vorzustellen. Die Reihe richtet sich auch an Studenten anderer Naturwissenschaften, die an einer exemplarischen Darstellung der Chemie interessiert sind.

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

Dr. sc. nat. Roland W. Kunz

Geboren 1949 in Frauenfeld (TG), Schweiz. Von 1971 bis 1975 Studium der Chemie an der ETH Zürich, 1979 Promotion mit der Arbeit „Strukturuntersuchung an Quecksilberkomplexen mittels NMR-, Röntgenstruktur- und MO-Methoden“ bei Prof. L. M. Venanzi und PD Dr. P. S. Pregosin. Anschließend Aufenthalt in Bern bei Prof. E. Schumacher („nackte“ Metallcluster in Molekülstrahlen und in viskoser Phase, Laserspektroskopie). Ab 1981 an der Universität Zürich bei Prof. W. v. Philipsborn und seit 1988 Oberassistent der Institutsleitung, verantwortlich für die Belange der computergestützten Chemie und der Röntgenstrukturanalytik.

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Kunz, Roland W.:

Molecular modelling für Anwender : Anwendung von Kraftfeld- und MO-Methoden in der organischen Chemie / von Roland W. Kunz. – 2., überarb. und erw. Aufl. – Stuttgart : Teubner, 1997

(Teubner-Studienbücher : Chemie)

ISBN 978-3-519-13511-1 ISBN 978-3-322-92685-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-322-92685-2

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Das gilt besonders für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

© B. G. Teubner, Stuttgart 1997

Vorwort zur ersten Auflage

Es existieren kontroverse Ansichten darüber, ob "Black Box"-Anwendungen in der computergestützten Chemie sinnvoll seien oder nicht. Die Befürworter weisen dabei auf die immer besser ausgebauten Benützerschnittstellen von modernen Softwarepaketen hin, während die Gegner dieses Ansatzes zurecht auf viele schlecht kontrollierte Berechnungen hinweisen.

In Datenbankanwendungen, wo eine nicht optimale Suchstrategie wohl die Arbeit verlangsamt, die Resultate sofort und offensichtlich in brauchbar und unbrauchbar unterschieden werden können, ist die Kontrolle ausreichend. Im Molecular Modelling liegt der Sachverhalt etwas komplizierter. Der "Black Box"-Ansatz lässt sich meiner Meinung nach trotzdem vertreten. Dabei ist allerdings streng darauf zu achten, dass die Benützerschnittstelle (Interface) selber nicht zum Bereich der "Black Box" gehört. Um die Benützerschnittstelle verstehen zu können, benötigt man einige Kenntnisse über Modelle, mathematische Methoden usw., nicht aber über die programmietechnische Realisation. Das kombinierte Verhalten aller Komponenten der "Black Box" unter den Vorgaben des Inputs wird auf die Benützerschnittstelle zurückprojiziert.

Betrachten wir als einfachen Fall einer "Black Box" eine elektronische Schaltung, welche als Input einen Impuls erwartet und als Output den invertierten Impuls um das 100fache verstärkt angibt, sofern der Input grösser als 0.3 V ist. Eine solche "Black Box" enthält also logisch einen Diskriminator, einen Pulsinverter und einen Verstärker (ob dies physikalisch auch so ist, bleibt unbekannt).



Mit diesem Wissen ist verständlich, warum ein Input von 0.25 V keinen Output erzeugt, während ein solcher von 0.35 V ein Antwortsignal von -35 V erzeugt. Die Konstruktion und Funktionsweise von Diskriminator, Inverter und Verstärker bleiben dem auf dieser Stufe kompetenten Anwender verborgen und würde ihn bei seiner Problemlösung auch nicht weiter unterstützen. So ist es für ihn unwichtig, ob der Threshold von 0.3 V wirklich am vor oder nach dem Inverter detektiert wird, oder ob es sich um einen 30 V Output-Threshold handelt. Wichtig ist für ihn einzig zu wissen, dass diese drei Funktionen in Serie ausgeführt (Funktionsdefinition) werden und wie In- und Output einzugeben resp. zu empfangen sind (Schnittstellendefinition).

Das Ziel dieses Buches ist, die wesentlichen Strukturen und Funktionen, welche in Molecular Modelling Programmen auftreten, zu vermitteln. Damit soll der "reine" Benutzer befähigt werden, das Verhalten der Interface-Schicht und der dahinterliegenden Komponenten zu interpretieren, sowie programmtechnische Einschränkungen von Limitationen der theoretischen Modelle zu unterscheiden. Damit ist er auch in der Lage, die Resultate mit Hilfe der Literatur zu beurteilen und situationsgerecht darauf zu reagieren.

Für das Verständnis des Textes wird eine allgemeine Ausbildung in Physik, Mathematik und Quantenchemie vorausgesetzt. Spezielle Kenntnisse in Informatik sind dagegen nicht erforderlich. Der Leser sollte überdies eine gewisse Gewandtheit im Umgang mit verschiedenen Modellen der Chemie besitzen. Das Buch richtet sich somit an Studenten der oberen Semester (Diplomjahrgang) und Doktoranden.

Die verwendeten Beispiele wurden alle mit leicht zu installierenden und billig zu erstehenden Programmen ausgeführt. Dies sollte gewährleisten, dass die in Kapitel 3 gezeigten Beispiele (mit Inputs) nachvollzogen und als Startpunkte für eigene Abenteuer dienen können.

Mein Dank gehört den Herren R. Müller und D. Nanz sowie Frau A. Forster für die Durchsicht des Manuskripts. Ohne die hingebungsvolle und kritische Mithilfe von Frau Forster und Ihren Einsatz bei der Gestaltung des Textes wäre dieses Buch wohl nie zustande gekommen.

Zürich, im März 1991

Roland W. Kunz

Vorwort zur zweiten Auflage

Ich habe mich entschieden, auch bei der zweiten Auflage das Konzept eines "Rundschlages" im Bereich des Molecular Modelling beizubehalten. Es ist mir bewusst, dass dieses Vorgehen zulasten der Tiefe geht, mit der einzelne Gebiete besprochen werden können. Dieses Buch soll denjenigen den Einsteig in das faszinierende Randgebiet zwischen Chemie, Physik, Mathematik und Computerwissenschaften erleichtern, die zuerst etwas ausprobieren wollen, bevor sie sich (mit diesen ersten Erfahrungen) in die vertiefende Literatur stürzen. Es soll einen Überblick über die unterschiedlichen Techniken und ihre Abhängigkeiten schaffen.

Inhalt und Aufbau sind im wesentlichen unverändert. Die Kapitel über molekulare Suche und Moleküldynamik wurden leicht ausgebaut und das Kapitel über quantenchemische Methoden durch einen Hinweis auf Dichtefunktionalrechnungen und Hybridmethoden ergänzt. Auf Solvation wird etwas vertiefter eingegangen. Zusätzlich wurden für die Beispiele zwei zusätzliche Produkte verwendet, welche Hochschulen zu besonders günstigen Bedingungen zur Verfügung stehen (MM3, MacroModel).

Die klassischen Zitate wurden an einzelnen Stellen durch WWW-Zitate ergänzt. Obwohl der Bestand solcher Zitate nicht gewährleistet ist, kann damit eine gewisse "Aktualisierung" der Inhalte über die Jahre erreicht werden. Ich habe die Absicht, weitere Beispiele mit vollständigen Ein- und Ausgaben im WWW bereitzustellen. Unter <http://www.unizh.ch/oci/persons/kunz.html> wird zu gegebener Zeit ein Verweis auf diese Unterlagen zu finden sein.

Mein Dank gehört auch dieses Mal Frau A. Forster, ohne deren Mithilfe und stetem Drängen der Abgabetermin des Manuskripts wohl weit massiver überschritten worden wäre.

Zürich, im September 1996

Roland W. Kunz

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	13
Kapitel 1: Komponenten des Molecular Modelling	19
1.1 Das chemische Problem	19
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
1.2 Das physikalische Modell	42
1.3 Die programmtechnische Realisierung	47
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
1.4 Pre- und Postprocessing	70
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
Kapitel 2: Typische Modelle und Programme	85
2.1 Kraftfeldprogramme	86
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
2.2	MO-Programme	134
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**

3.1	Energien	208
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
3.2	Geometrie	224
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
3.3	Modellgebundene Strukturen	238
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
3.4 Übergangszustände	272
3.4.1 Diels-Alder-Cycloaddition	273
3.4.2 Konrotatorische Ringöffnung	274
Anhang	275
Verzeichnis nützlicher Programme	275
Sachwortverzeichnis	279