

Molekyylien rakenne ja sen visualisointi

JAN LUNDELL, Kemian tieto- ja viestintäteknikan keskus (eChemicum), kemian laitos, Helsingin yliopisto, jan.lundell@helsinki.fi
MAIJA AKSELA, Kemian opettajankoulutuksen yksikkö, kemian laitos, Helsingin yliopisto, maija.aksela@helsinki.fi

Aineen rakenne ja sen ominaisuudet kuuluvat keskeisinä asioina kemian valtakunnallisten opetussuunnitelmien perusteisiin sekä peruskoulussa että lukiossa. Niiden ymmärtäminen luo perustan kemiallisen reaktion – kemian sydämen – ymmärtämiselle. Avaruudellinen geometria vaikuttaa aineen ominaisuuksiin ja kemiallisten reaktioiden tapahtumiseen.

Molekyylimallinnus sopii hyvin molekyylien rakenneominaisuuksien visualisointiin ja sitä kannattaa käyttää kemian sekä matemaatiikan opetuksessa.

Miltä atomit ja molekyylit näyttävät? Tätä mielenkiintoista kysymystä kemistit, opettajat ja tutkijat, ovat pohtineet satoja vuosia ellei vuosituhansia. Nykyiset tutkimusmenetelmät kykenevät erottamaan jopa nanotason rakenteita, sillä esim. elektronipyyhkäysmikroskoopilla voi nähdä atomit ”istumassa” katalyytin pinnalla tai röntgenkristallografialla määrittää, miten atomit ovat sijoittuneet kiteessä.

Näkymättömän kemian visualisointi

Mutta miten visualisoida näkymättömyyttä kemian maailmaa oppilaille?

Kemiallisten rakenteiden erilaiset mekaaniset ja virtuaaliset mallit antavat kouriintuntuvan mielikuvan molekyyleistä ja niiden rakenteista sekä tukevat kemian

oppimista. Molekyylien opiskelua varten on olemassa monia kouluun sopivia tutkimusvälineitä: tietokoneavusteisia ohjelmia (useita ilmaisia sekä edullisia ohjelmia, kts. kotisivumme) ja muovisia tikkupallomalleja. Näitä tutkimusvälineitä voi valmistaa yksinkertaisista materiaaleista itse. Ne toimivat katalyytteina kemian oppimisprosessissa. Ne antavat uusia mahdollisuuksia tukea kemian aktiivista opiskelua nykyoppimiskäsityksen mukaisesti.

Nykyisen tutkimustiedon mukaan molekyylien kolmiulotteisuuden tarkasteleminen tulisi olla mukana aina kun käsitellään molekyyliä ja kemiallisia reaktioita. Molekyylien avaruudellinen geometria ja sen merkitys tulisi olla keskeisesti esillä kemian opetuksessa.

Makro-, mikro- ja symbolisen tason mallien hahmotus

Kolmiulotteisessa tarkastelussa, ts. molekyylien pyörittämisessä, muokkaamisessa ja rakenteiden päällekkäisessä vertailussa on saatu erinomaisia tuloksia kemian oppimisessa. Virtuaalimallit auttavat hahmottamaan makro-, mikro- ja symbolisen tason välisiä yhteyksiä.

Kirjoissa esitetystä kaksiulotteisesta kaavasta on hahmotettava molekyylin kolmiulotteinen rakenne ja kenties vielä suoritettava jokin avaruudellinen operaatio, kuten heijastus tai kiertoliike. Samal-

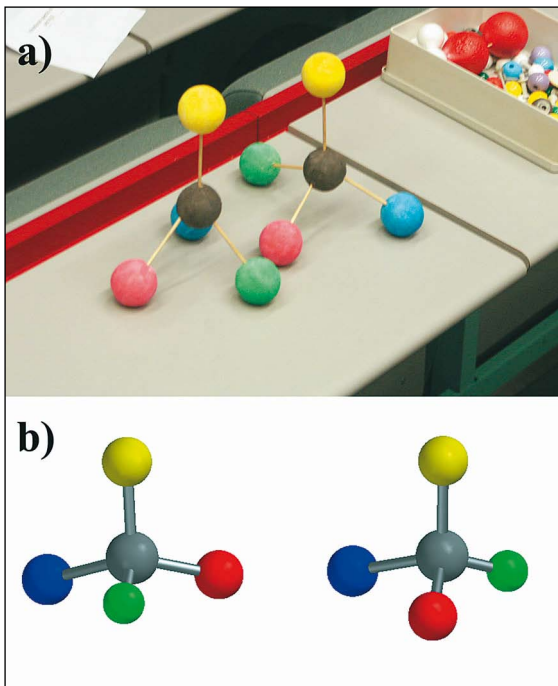
la aktiivinen molekyylien tutkiminen kehittää avaruudellista hahmottamista: miltä molekyyli näyttää jostakin toisesta perspektiivistä sekä antaa ”eväitä” kemiallisen reaktion tapahtumien ymmärtämiselle.

Perinteisten muovisten pallo-tikkumallien avulla voimme esittää atomien sijoittumista molekyyliä sekä sitä, mitkä atomit ovat sitoutuneet toisiinsa kemiallisella sidoksella. On kuitenkin huomioitava, että sidospituudet ja atomien koot saattavat tuottaa vääriä mielikuvia molekyylistä oppilaille.

Voimme esittää myös atomien kokoja erikokoisina palloina. Esimerkkinä voisi olla kiraalisuuden käsitteen havainnollistaminen kahdella molekyyllillä, joissa neljä erilaista atomia on liittynyt yhteen hiiliatomiin (kuva 1a). Molemmat molekyylit ovat täysin identtisiä – vai ovatko sittenkään? Ne näyttävät samanlaisilta, mutta niiden avaruudelliset geometriat tekevät niistä toistensa peilikuvia samalla tavalla kuin vasen ja oikea kätemme.

Rakenteiden visualisointia ja ennustamista

Molekyylimallinnusohjelmat mahdollistavat tunnetun kemiallisen rakenteen visualisoinnin ja tuntemattoman rakenteen ennustamisen. Kuvan 1a esittämän esimerkin voimme tehdä myös molekyylimallinnusohjelmalla, jossa molekyylit rakennetaan vierekkäin tie-



Kuva 1. Stereokemiaa tietokoneella: kahden enantiomeerin havainnollistaminen.

tokoneen ruudulle (kuva 1b).

Tietokonemallit luovat hyvät mahdollisuudet ymmärtää paremmin molekyylien ominaisuuksien ja reaktiivisuuden yhteyden niiden kolmiulotteiseen avaruusrakenteeseen. Molekyyylimallinnus mahdollistaa kaikenlaisten ja -kokoisten molekyylien kolmiulotteisen tarkastelun.

Jokaista molekyyliä voidaan havainnoida eri tavoin riippuen siitä, millaista tietoa molekyylistä halutaan: pallo-tikkumalli kertoo atomien paikoista ja sidosten suhteellisesta pituudesta; ns. CPK-malli

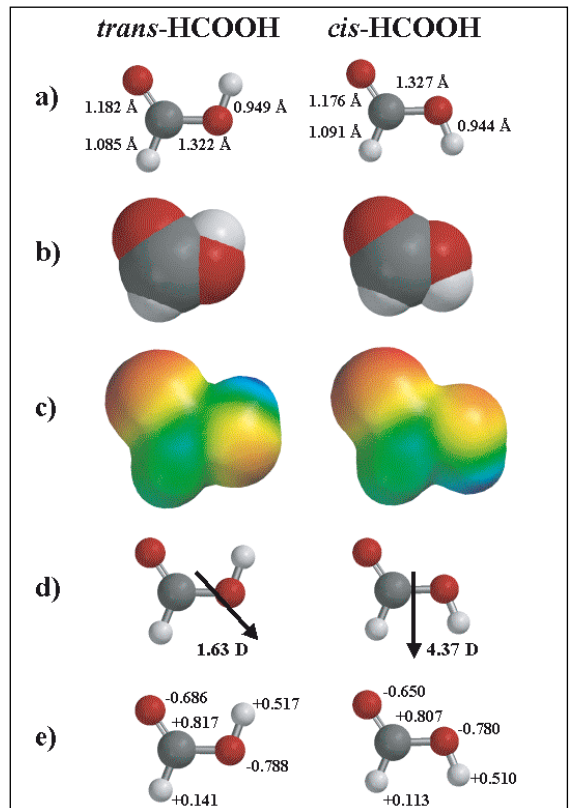
Kemian pätkinä

Pähkinä purtavaksi: Ovatko kuvassa 1 esitetyt kaksi molekyyliä, olivatpa ne sitten CHFCIBr-molekyyliä tai muita, kemiallisilta ominaisuuksiltaan samanlaisia? Vastaus löytyy infolaatikosta s. 42

kertoomolekyylin avaruudellisesta koosta. Tärkein mallituksella saatava etu on kemiallisen ominaisuuden yhdistäminen molekyylin avaruudelliseen geometriaan. Laskennallisesti voidaan tutkia, miten rakenteen muutos näkyy molekyylin koossa, elektronipilven sijoitumisessa ja lopulta kemiallisessa reaktiivisuudessa.

Rakenteen ja kemiallisen ominaisuuden yhteyt

Tämän kirjoitussarjan edellisessä osassa tarkastelimme muurahaihapon kahden eri konformeerin energiaeroja laskennallisen kemian avulla. Tässä osassa tutkimme molekyyylimallinnuksen avulla molekyylin rakenteen ja sen elektronisten ominaisuuksien välistä yhteyttä.



Kuva 2. Muurahaihapon konformeerien ominaisuuksia kvanttikemiallisella HF/6-31G(d,p) laskutasolla. Kuvasa on esitetty molekyylien a) rakenteet, b) avaruudelliset koot (CPK-malli), c) elektronivarausten jakautuminen, d) lasketut dipolimomentit ja niiden avaruudellinen suunta sekä e) atomien lasketut osittaisvaraukset.

Kuvassa 1 on esitetty aluksi molekyylien ennustetut rakenteet sekä pallo-tikkumallilla että kuvaamalla jokainen atomi sen keskimääräisellä koolla (ns. CPK-malli). Sen sijaan, että käytämme yleisesti hyväksytyjä atomien säiteitä, voimme kvanttikemiallisten laskujen avulla tutkia molekyylien todellista kokoa ja elektronien jakaamaa atomiytimien ympärillä. Kvanttikemiallisissa laskuista saamme molekyylin elektronista tilaa kuvaavan aaltofunktion, jonka neliö kuvaa elektronien laskennallista todennäköisyysjakaamaa. Kemistien kielellä puhumme elektronitiheydestä atomiytimien ympärillä. Muurahaihapon konformeerien

tutkimuksessa käytämme jälleen tietokoneohjelman kvanttikemiallista HF/6-31G(d,p) laskutasoa, jolla saatua elektronijakaumaa on visualisoitu kuvan 2 kohdassa c). Visualisoidut elektronijakaumat kuvaavat n. 75 % todennäköisyyttä, jolla elektronit esiintyvät atomiytimien ympärillä. Kuvien värikoodaus esittää elektronien jakauksen runsautta (punainen väri) tai vähäisyyttä (sininen). Kuvassa 2 toiseksi alimmaisina ovat muura-
haishapon eri konformeerien lasketut dipolimomentit ja niiden avaruudellinen suunta.

Neutraalien molekyylien vetovoimat

Neutraalien molekyylien välillä esiintyy puoleensa vetäviä voimia, joiden ymmärtäminen vaatii tietoa molekyylien elektronipilven jakauksesta ja molekyylillä esiintyvistä dipolimomentista.

Sähköinen dipoli muodostuu kahden vastakkaisesta varauksesta (q ja $-q$), joiden etäisyys on matka l . Varauksen ja etäisyyden tulosta (ql) kutsutaan sähköiseksi dipolimomentiksi, jota merkitään symbolilla μ . Dipolimomentin SI-yksikkö on Coulomb-metri (Cm), mutta kemistit usein ilmoittavat dipolimomentin arvon historiallisella yksiköllä Debye ($D = 3.336 \times 10^{-30}$ Cm). Dipolimomentti visualisoidaan usein nuolella, joka osoittaa negatiivisesta varauksesta positiiviseen varaukseen.

Molekyylien rakenteen vaikutukset

Molekyylien rakenne vaikuttaa molekyylissä esiintyvään elektronijakaumaan ja sitä kautta myös omaan kemialliseen reaktiivisuuteen ja molekyylien välisiin vuorovaikutuksiin. Poolisella molekyylillä on pysyvä sähköinen dipolimomentti, joka syntyy atomeilla ole-

Artikkelisarja molekyylimallinnuksesta

Artikkelisarjassa käsitellään molekyylimallinnuksen mahdollisuuksia kemian opetuksessa sekä konkreettisia, kouluopetukseen soveltuvia esimerkkejä.

Sarja on osa Helsingin yliopiston kemian laitoksen, Suomen Kemian Seuran, sekä Tieteen tietotekniikan keskuksen (CSC) "Laskennallinen kemia kouluopetuksessa" -yhteistyöprojektia, jonka tarkoituksena on kartoittaa, helpottaa ja edesauttaa laskennallisen kemian menetelmien hyödyntämistä ja soveltamista kemian opetuksessa. Projektiin ja tähän artikkelisarjaan liittyvät www-sivut ovat tekeillä Helsingin yliopiston opettajakoulutuksen www-sivuille <http://www.helsinki.fi/ml/kemia/opettajakoulutus/>. Sivuilta löytyy myös tietoa eri mallinnusohjelmista.

Kemian pätkinän vastaus: Molekyylit ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan samanlaisia.

vista osittaisvarauksista. Atomien sähköiset osittaisvaraukset syntyvät atomien elektronegatiivisuuseroista, jolloin sidosten muodostamiseen osallistuvat elektronit ovat epätasaisesti jakautuneet. Elektronegatiivinen atomi "houkuttaa" elektroneja enemmän ja se toimii yleensä dipolin negatiivisena päännä.

Symmetrisillä molekyyleillä esiintyy pieniä atomaarisia osittaisvarauksia, mutta molekyyleillä ei esiinny dipolimomenttia johtuen elektronien tasaisesta jakautumisesta molekyylissä. Esimerkiksi hiilidioksidilla, OCO, on kaksi poolista sidosta (C=O), mutta niissä esiintyvät dipolit osoittavat vastakkaisiin suuntiin ja täten kumoavat toisensa.

Tutkittavana olevissa muura-
haishapon konformeereissa transmuodon laskettu dipolimomentti on 1.63 D, kun taas korkeamman energian cis-muodossa se on yli kaksinkertainen (4.37 D). Molekyylin avaruudellista rakennetta muutettaessa muutetaan myös molekyylin kemiallista käyttäytymistä. Esimerkiksi, cis-muodolla voisi odottaa olevan korkeampi kiehumispiste kuin trans-muodolla johtuen voimakkaammista vuorovaikutuksista molekyylien välillä nesteessä.

Muurahaishaposta makromolekyyleihin

Muurahaishapolla demonstroitu elektronitiheyden laskennallinen kartoitus soveltuu myös suurempien, jopa biomolekyylien tutkimukseen. Molekyylin koon kasvaessa tarvitaan laskutason ja teorian keventämistä, mutta molekyylien ominaisuuksien tarkasteluun ei tarvitse tehdä muutosta.

Makromolekyylien kemian tietokoneavusteinen mallinnus vaatii edelleen molekyylien sisäisten ja niiden välisten sähköisten ominaisuuksien tuntemusta. Esimerkiksi lääkeainesuunnittelussa käytetty uuden molekyylin sovittaminen tunnettuun reseptoriin perustuu molekyylin ja reseptorin kemiallisen rakenteen tuntemiseen. Molekyylien koko – siis molekyylin elektronipilven koko ja suuntautuneisuus – on tällöin kriittinen tekijä. Jo molekyylin rakenteen visualisointi antaa tällöin viitteitä sen ominaisuuksista.