

Teil III

Experimentelle
Elektronendichtebestimmungen

Kapitel 7

Strychnin - Ein Vergleich von vier Datensätzen

Da der Aufbau eines neuen Röntgenbeugungsmeßplatzes zentrale Aufgabe dieser Arbeit war, wurden im Vorfeld der Beschaffung des CCD-Flächendetektors hochaufgelöste Messungen an Strychnin-Einkristallen bei den Firmen Bruker-AXS(Karlsruhe) und Oxford-Diffraction(Oxford-UK) durchgeführt, um die in Frage kommenden Systeme zu testen.

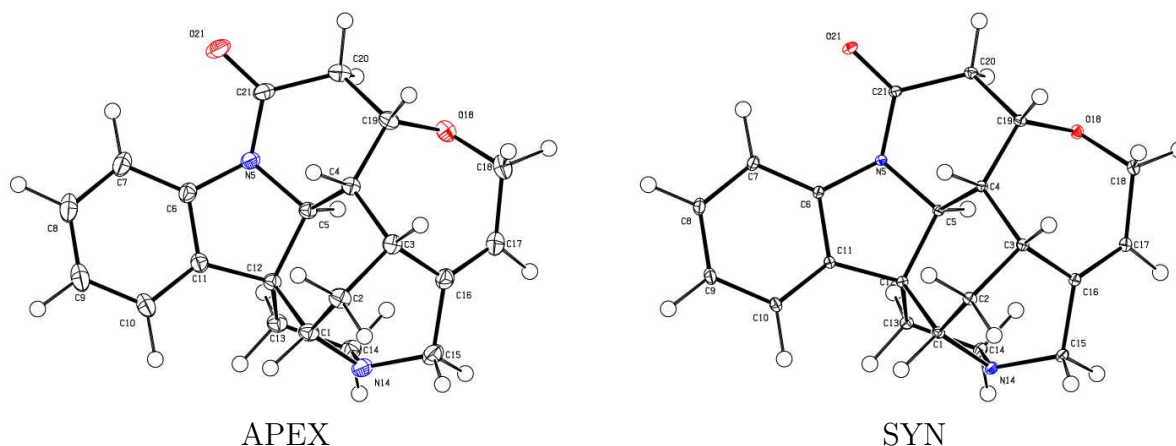
Die Struktur von Strychnin wurde schon früher bestimmt [25] und erschien aufgrund der damaligen Daten als geeignete Testsubstanz.

So lieferte Strychnin nach Umkristallisation aus Ethanol hervorragende Kristalle. Da alle getesteten Kristalle gleichbleibend hohe Qualität hatten, konnten Kristalle mit optimaler Größe für die Experimente ausgesucht werden. Bemerkenswert ist in diesem Fall, daß Kristallgrößen im Bereich von wenigen zehntel mm bis hin zu 2mm Kantenlänge in allen drei Dimensionen verfügbar waren. Dementsprechend wurde die Kristallgröße der Größe des Strahls angepaßt. Somit konnte für beide Messungen eine Ladungsdichtebestimmung durchgeführt werden. Aufgrund der technischen Möglichkeiten wurden diese Datensätze bei 100K mit N₂-Kaltgasstromkühlung gemessen. Außerdem wurde eine niedrig aufgelöste Messung bei 15K unter Verwendung einer offenen He-Kühlung in Oxford gemessen. Eine hochaufgelöste Messung mit dem letztgenannten Setup war zu diesem Zeitpunkt leider nicht möglich.

Dadurch bot sich die Gelegenheit, mit diesen Kristallen weitere Messungen zum Vergleich durchzuführen. Schließlich wurden noch eine Messung am neu aufgebauten Meßplatz bei 25K und eine Synchrotronmessung mit dem neu entwickelten Zylinder bei 15K durchgeführt. Dabei wurden vier unterschiedliche Kristalle verwendet, die für die Labormessungen vergleichbare Größen hatten ($\approx 0.5 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$). Für die Synchrotronmessung wurde zur Vermeidung von zu starken low-order Reflexen ein deutlich kleinerer Kristall mit einem Durchmesser von rund 0.3mm verwendet. Da es sich bei allen Kristallen um Formen mit sehr vielen Flächen handelte, sind die Kristallvolumina nur abgeschätzt. Die Kristalle hatten recht unterschiedliche Formen, aber alle waren recht gleichmäßig in alle Raumrichtungen gewachsen.

Da der Absorptionskoeffizient für diese Struktur nur 0.09 mm^{-1} (für Mo-K α) beträgt, war kein nennenswerter Absorptionseffekt zu erwarten. Somit lieferten eine analytische

Abbildung 7.1: Ortep Plots von Strychnin bei 100K und 15K



Absorptionskorrektur, die nur bei dem optisch vermessenen Kristall durchgeführt werden konnte, und der Versuch einer empirischen Absorptionskorrektur keine Verbesserung der Daten. Dementsprechend wurden die Korrekturen nicht für die weitere Verfeinerung benutzt.

Die wesentlichen kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt. Die einzelnen Zellen unterscheiden sich nur schwach im Bereich von 100 bis 15 K. Die sich aus einem finalen least squares ergebenden Standardabweichungen der Zellkonstanten liegen unter der möglichen Meßgenauigkeit der verwendeten CCD-Systeme. Durch Verwendung verschiedener Reflexe bzw. Korrekturparameter läßt sich der Fehler abschätzen. Dieser Fehler liegt im Bereich einiger 100stel Å.

Der Vergleich der Experimente zeigt, daß mit allen benutzten Meßplätzen eine für eine Multipolverfeinerung nötige Auflösung und Datenqualität erreicht werden kann. Alle Datensätze wurden mit der für die Detektoren spezifischen Software integriert, d.h. daß nur für den Oxford-Datensatz eine andere Software benutzt wurde, da sich die Bruker Software mit wenigen Parametern an die unterschiedlichen Detektoren anpassen läßt. Eine Integration aller Datensätze mit der selben Software war leider nicht möglich.

Die Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe erfolgte mit dem Programm *sor-tav* [26]. Dabei werden die einzelnen Meßstellungen aufeinander skaliert und vor dem Mitteln stark abweichende Reflexe entfernt. Speziell diese sogenannte 'outlier rejection' ist für eine gute Datenqualität essentiell, da schon wenige stark abweichende Reflexe die Datenqualität negativ beeinflussen würden. Bei genauer Betrachtung der einzelnen Datensätze lassen sich solche Reflexe immer finden. Ihr Anteil lag in den hier besprochenen Labordatensätzen unter 1%. Lediglich für die Synchrotronmessung wurden dadurch einige Prozent der gemessenen Reflexe entfernt. Letzteres kann sehr viele Ursachen haben, z.B. wäre eine nicht vollständige Korrektur des Abfalls der Strahlintensität während der Messung denkbar. Die umfangreiche Datenanalyse in diesem Programm ermöglichte es auch, die Integrationsparameter für jede Messung zu optimieren.

Eine Alternative zur Skalierung, die aber hier nicht verwendet wurde, bietet das

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten der Strychnin Datensätze

Datensatz	APEX	OXFORD	SYN	HUBER
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁			
Temperatur	100K	100K	15K	25K
Wellenlänge	Mo-K α		0.53Å	Mo-K α
Monochromator	Graphit		Si(111)	Graphit
Zelle*	A		11.309(1)Å	
	B		11.785(1)Å	
	C		12.002(1)Å	
Diffraktometer	3-Kreis	Kappa'	Euler 4-Kreis	
Detektor	Apex	Saphire	Smart1K	APEX
Kristallgröße[mm ³] [†]	0.10	0.10	0.02	0.11
Meßzeit	5 Tage	3 Tage	4 Tage	12 Tage ⁺
Auflösung(sin θ / λ [Å ⁻¹])	1.22	1.21	1.18	1.15
Vollständigkeit	92.0%	91.4%	84.8%	92.4%
Reflexe: gemessen	128444	76554	40614	85918
unabhängig	11937	11615	10034	10475
> 2 σ	8480	8192	9461	9430
R _{int}	4.7%	2.8%	3.5%	2.5%
R _{1sph}	3.0%	3.5%	3.1%	3.0%
R _{multi} (I > 2 σ)	1.7%	2.3%	2.0%	1.7%
R _{multi} (alle)	2.6%	3.7%	2.3%	2.1%

* Mittelwerte der Messungen bei gleichen Temperaturen

+ reine Meßzeit acht Tage

† geschätztes Volumen

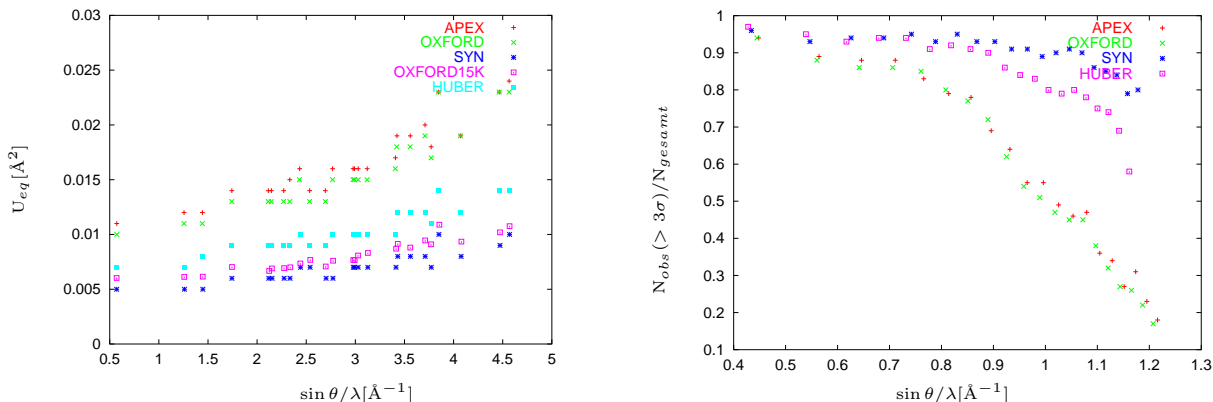
Programm sadabs [23], das etliche systematische Fehler entdecken und empirisch korrigieren kann. Auch hier werden ähnliche Korrekturen verwendet, aber die Datenanalyse ist aufgrund der sehr beschränkten Ausgabe weniger aussagekräftig.

Wegen der harten Strahlung konnte in allen Fällen auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden. Die Verwendung unterschiedlicher Kristalle ließ sich dabei nicht umgehen, da sich speziell nach einer Langzeitmessung im Stickstoffkaltgasstrom die Kristallqualität verschlechtern könnte und in allen Fällen eine optimale Messung erzielt werden sollte. Somit scheint ein Vergleich mit unterschiedlichen, aber frischen Kristallen in diesem Fall die beste Lösung zu sein, da oftmals die Streukraft im Hochwinkelbereich erst nach einiger Zeit sicher beurteilt werden kann. Desweiteren war die Synchrotronmessung mit dem im Labor verwendeten Kristall nicht möglich, da dort die Intensitäten im niedrigen 2 θ -Bereich zu stark waren. Insgesamt kann man von einer sehr guten Übereinstimmung sprechen.

Die Strukturen wurden mit dem Programm Shelxtl [23] gelöst und verfeinert. Es

wurde eine Strukturlösung als Startwert für alle Verfeinerungen benutzt. Die Geometrie aller Strukturen unterscheidet sich nur so geringfügig, daß darauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

Abbildung 7.2: Einfluß der Meßtemperatur auf thermische Bewegung und Intensitätsverteilung



Entscheidender ist der Unterschied der verfeinerten Schwingungsparameter, da diese von der Meßtemperatur abhängen. Wie in Abbildung 7.2 zu sehen ist, führt die geringere Meßtemperatur um 20K zu einer deutlichen Reduzierung der thermischen Bewegung und gleichermaßen zu einem besseren I/σ -Verhältnis, vor allem bei hochaufgelösten Daten. Die entsprechenden Ortep-Darstellungen [27] (50% Wahrscheinlichkeit) sind in Abbildung 7.1 zu sehen.

Es ist bei beiden 100K-Messungen, ein deutlicher Abfall des Anteils der beobachteten Reflexe schon ab einer Auflösung von 0.85\AA^{-1} zu beobachten. Allein durch die Messung bei 25K ist bei ähnlicher Primärstrahlintensität ein solcher Abfall erst ab wesentlich höheren Auflösungen im Falle des Strychnins zu sehen. Der Einsatz von Synchrotronstrahlung führt zu einer weiteren Verbesserung. Mit Synchrotronstrahlung wäre in diesem Fall eine deutlich höhere Auflösung möglich gewesen. Geometrische Limitierungen beschränkten hier maßgeblich die erreichte Auflösung. Eine Erweiterung bietet die Möglichkeit, mit noch kürzerer Wellenlänge zu messen, was keine deutliche Steigerung der Meßzeit bedeuten würde. Lediglich die Umstellung der Wellenlänge kostet einige Zeit und ist nicht während einer Messung möglich, da sich dabei die Strahlänge ändern kann.

7.1 Multipolverfeinerung

Alle Datensätze wurden in gleicher Weise verfeinert, um einen direkten Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen. Ausgehend von den sphärischen Verfeinerungen wurde eine schrittweise Verfeinerung der Multipolparameter durchgeführt. Dabei wurden zuerst

nur Monopole bis zur Konvergenz verfeinert, und dann in weiteren Schritten die Dipole, Oktopole und Hexadecapole ins Modell eingefügt. Als letzter Schritt wurden die Expansionsparameter κ mit verfeinert. Eine Verfeinerung unter Verwendung von lokaler Symmetrie oder mit chemischen Konstraints führte zu einer schlechteren Übereinstimmung und wurde deshalb verworfen. Für unterschiedlich hybridisierte Kohlenstoffatome wurden verschiedene Expansionsparameter verwendet, so daß insgesamt sieben unterschiedliche κ verfeinert wurden. Um Konvergenzprobleme zu umgehen, wurden alle lokalen Koordinatensysteme mittels der Schweratome definiert. Die Wasserstoffatome wurden ausgehend von den Positionen der freien sphärischen Verfeinerung auf die entsprechenden Neutronenabstände [28] gesetzt und deren Position dann nicht mehr verfeinert. Alle Datensätze lieferten so ein konvergentes Modell.

7.2 Restdichte

Eine wesentliche Größe zur Beurteilung der Verfeinerungen stellt die Restdichte dar, da sie alle nicht vom Multipolmodell erfaßten Anteile der Messung aufzeigt. Somit läßt die Restdichte einen Rückschluß auf Unzulänglichkeiten der Messung oder des verfeinerten Modells zu. Da sich für alle vier Messungen keine signifikanten Maxima oder Minima in dieser Fourierdifferenz zeigten, war das Multipolmodell ausreichend flexibel zur Reproduktion der gemessenen Elektronendichte und systematische Fehler in den Messungen können ausgeschlossen werden. Ein genauer Vergleich der einzelnen Messungen ist in Tabelle 7.2 gegeben.

Tabelle 7.2: Restdichten nach der Verfeinerungen an Strychnin

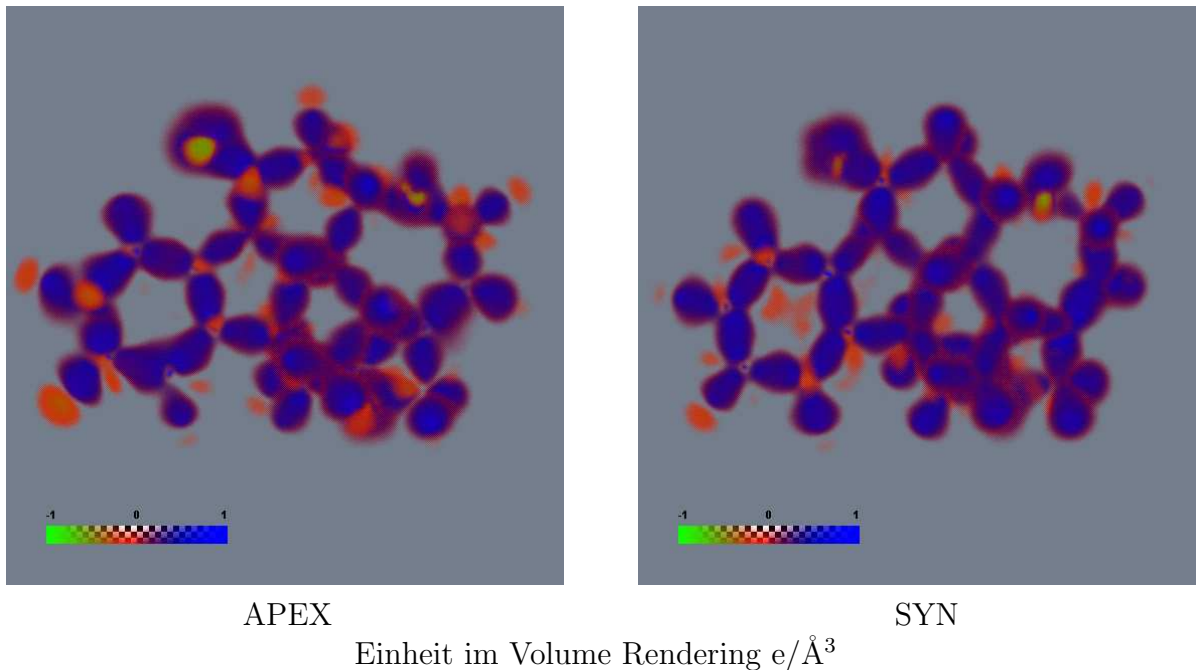
	APEX	OXFORD	SYN	HUBER
Maximum, alle Daten	0.16	0.15	0.25	0.24
Minimum, alle Daten	-0.13	-0.18	-0.20	-0.16
RMS, alle Daten	0.028	0.034	0.042	0.034
Maximum, Daten bis zu 1.0 \AA^{-1}	0.15	0.13	0.20	0.19
Minimum, Daten bis zu 1.0 \AA^{-1}	-0.11	-0.15	-0.14	-0.11
RMS, Daten bis zu 1.0 \AA^{-1}	0.025	0.030	0.036	0.028
Maximum, Daten bis zu 0.9 \AA^{-1}	0.13	0.12	0.18	0.15
Minimum, Daten bis zu 0.9 \AA^{-1}	-0.10	-0.11	-0.13	-0.10
RMS, Daten bis zu 0.9 \AA^{-1}	0.024	0.026	0.033	0.026

alle Werte in $e/\text{\AA}^3$

7.3 Deformationsdichte

Ein erster rein qualitativer Eindruck der Deformation der Elektronendichte ist mittels der Deformationsdichte zu sehen. Sie zeigt den Unterschied zu einem Promolekül, das aus sphärischen neutralen Atomen zusammengesetzt ist. Wie in Abb. 7.3 zu sehen ist, lassen sich sowohl Bindungen als auch freie Elektronenpaare recht einfach identifizieren. Der Vergleich der unterschiedlichen Datensätze zeigt nur sehr geringe Unterschiede, die nicht näher zu interpretieren sind.

Abbildung 7.3: Deformationsdichte von Strychnin



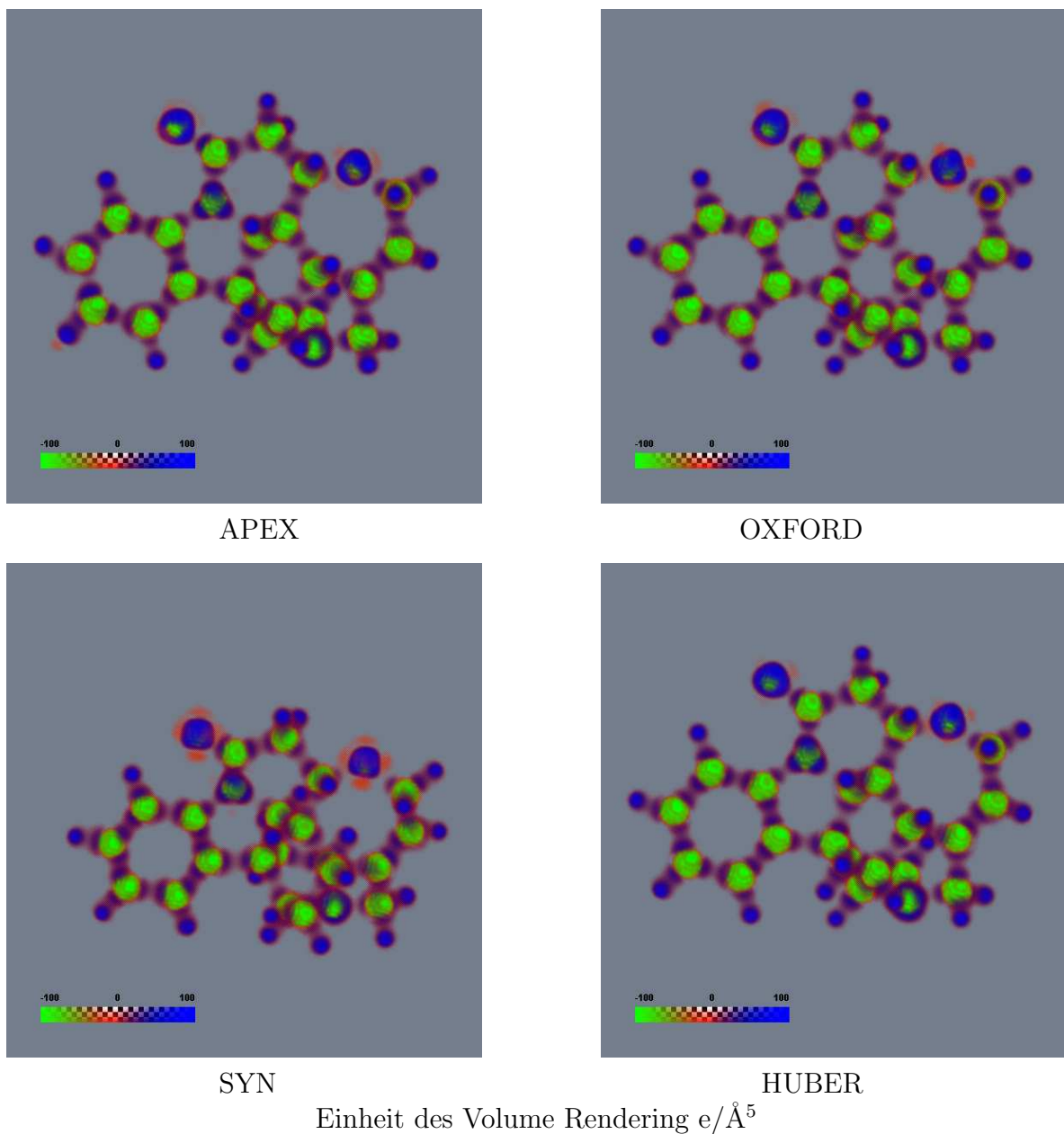
7.4 Laplacefunktion von Strychnin

Eine genauere Betrachtung der Elektronenverteilung liefert die Laplacefunktion, da man damit Ladungskonzentrationen, wie z.B. in freien Elektronenpaaren, lokalisieren kann. Da es sich hier schon um die zweite Ableitung der Elektronendichte handelt, müssen für die Werte höhere Standardabweichungen als bei der Dichte selbst in Kauf genommen werden.

In Abbildung 7.4 ist ein Volume Rendering der Laplacefunktion für Strychnin dargestellt. Dabei wird der Laplacian ($-\nabla^2\rho$) dargestellt, was allgemein zweckmäßig ist. Hierbei sind in einer einzigen Graphik alle wesentlichen Merkmale zu erkennen. Alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind klar durch einen Bereich von Ladungsverminderung (grün), der die Grenze von Kern und Valenzschale darstellt, zu erkennen. Bei den

Sauerstoffatomen wird dieser Effekt durch eine Ladungsakkumulation (blau) in der Valenzschale überlagert. Bei den Wasserstoffatomen sieht man dagegen nur eine Ladungsakkumulation im Bereich des Kerns, da dort nur Valenzelektronen vorhanden sind.

Abbildung 7.4: Laplacian von Strychnin



Kovalente Bindungen sind in dieser Darstellung klar als sattelförmige Bereiche zu erkennen. Zwischen zwei Atomkernen befinden sich auf der Bindung zwei Maxima der Ladungsakkumulation. Die deutlich polareren Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen lassen sich klar von den anderen Bindungen unterscheiden, da dort eine geringere Ladungsak-

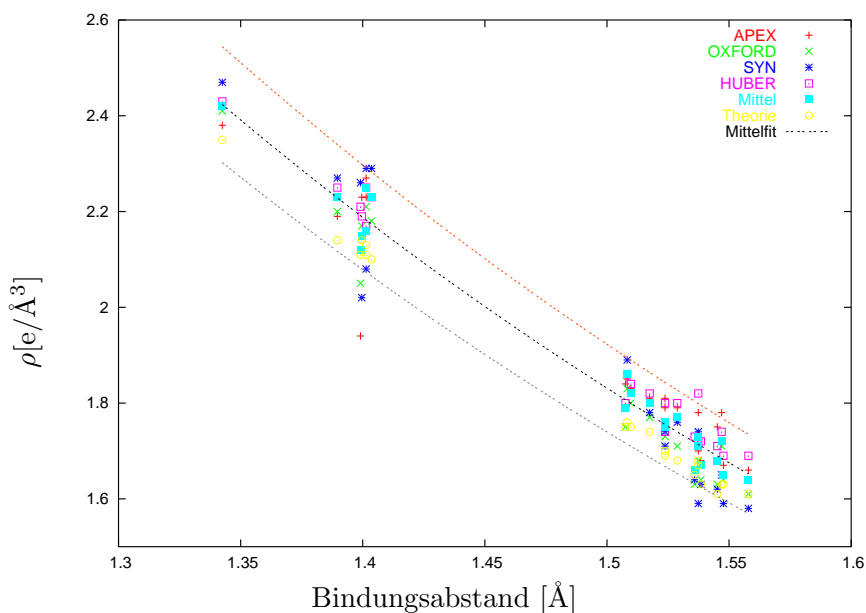
kumulation als bei weniger polaren Bindungen am Bindungsmittelpunkt herrscht. Einige geringe Unterschiede sind in Regionen nahe der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome zu erkennen (Ausprägung der roten Bereiche). Da diese Bereiche aber nur einen schwach negativen Laplacewert besitzen und in diesem Bereich die Darstellung zunehmend transparenter wird, ist dieser Unterschied vernachlässigbar. An diesem schwachen Effekt sieht man aber die Vorteile einer solchen Visualisierung, da ein solch kleiner Effekt sonst nur schwer zusammen mit den wesentlichen Eigenschaften darstellbar wäre.

7.5 Topologische Eigenschaften

Quantitative Werte sind durch Baders Theorie der Atome in Molekülen zu erhalten. Einen Vergleich der Elektronendichten an allen bindungskritischen Punkten liefert Tabelle 7.3.

Insgesamt ist zwischen allen Datensätzen eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen, wobei allerdings die Kohlenstoff-Sauerstoff Bindungen eine etwas größere Abweichung zeigen. Der Unterschied verschiedener Bindungsstärken überwiegt aber bei weitem die Streuung der einzelnen Messungen, so daß alle Messungen den Ansprüchen einer Ladungsdichtebestimmung genügen.

Abbildung 7.5: BCP der C-C Bindungen in Strychnin



Mittelfit ist der Fit der Mittelwerte mittels der Funktion $a \cdot e^{b \cdot \rho}$.
Die parallelen Kurven grenzen den Bereich von 5% Fehler ab.

In Abbildung 7.5 ist der Verlauf der Elektronendichte der C-C Bindungen mit der Bindungslänge dargestellt. Fast alle Werte sind im Bereich eines Fehlers von 5% zum

Tabelle 7.3: Kritische Punkte der Elektronendichte von Strychnin

Bindung	Länge[Å] Huber	$\rho[e/\text{Å}^3]$				$\nabla^2[e/\text{Å}^5]$				Theorie			
		APEX	OXFORD	SYN	HUBER	Mittel	Theorie	APEX	OXFORD		SYN	HUBER	Mittel
O18-C18	1.4338(6)	2.08(4)	1.93(4)	1.85(6)	2.00(3)	1.96(9)	1.73	-19.0(1)	-16.2(2)	-14.3(2)	-16.6(1)	-16.5(19)	-13.3
O18-C19	1.4319(5)	2.00(4)	1.89(4)	1.82(6)	1.93(3)	1.91(7)	1.71	-14.5(1)	-14.9(1)	-13.0(2)	-16.3(1)	-14.7(13)	-13.1
O21-C21	1.2301(6)	3.28(5)	3.01(5)	3.08(7)	3.21(4)	3.15(12)	2.78	-39.3(2)	-34.0(3)	-34.3(3)	-40.5(3)	-37.0(33)	-15.6
N5-C5	1.4891(5)	1.76(3)	1.72(3)	1.76(5)	1.73(3)	1.74(2)	1.70	-9.6(1)	-9.1(1)	-7.3(1)	-8.6(1)	-8.6(9)	-15.4
N5-C6	1.4156(5)	2.13(4)	2.10(4)	2.13(5)	2.11(3)	2.12(1)	1.95	-18.4(1)	-20.7(2)	-15.1(2)	-20.2(1)	-18.6(25)	-19.9
N5-C21	1.3747(5)	2.39(4)	2.34(4)	2.48(6)	2.37(3)	2.40(6)	2.16	-21.0(1)	-23.0(2)	-28.7(2)	-22.7(1)	-23.8(33)	-23.1
N14-C1	1.4952(5)	1.86(3)	1.79(3)	1.79(5)	1.83(3)	1.82(3)	1.72	-13.2(1)	-13.8(1)	-12.4(1)	-12.3(1)	-12.9(6)	-15.0
N14-C14	1.4766(5)	1.85(4)	1.85(4)	1.82(5)	1.88(3)	1.85(2)	1.77	-13.5(1)	-12.1(1)	-11.8(1)	-11.7(1)	-12.3(8)	-16.2
N14-C15	1.4715(5)	2.01(4)	1.90(4)	1.82(5)	1.92(3)	1.91(7)	1.79	-14.7(1)	-11.3(1)	-9.8(2)	-13.0(1)	-12.2(20)	-16.5
C1-C2	1.5238(5)	1.79(3)	1.73(3)	1.74(5)	1.74(3)	1.75(2)	1.70	-14.9(1)	-12.2(1)	-11.2(1)	-12.7(0)	-12.7(15)	-14.5
C1-C12	1.5477(5)	1.67(3)	1.64(3)	1.59(5)	1.69(3)	1.65(4)	1.63	-10.4(1)	-11.1(1)	-9.3(1)	-12.1(0)	-10.7(11)	-13.2
C2-C3	1.5359(5)	1.66(3)	1.63(3)	1.64(5)	1.73(3)	1.66(4)	1.65	-10.9(1)	-8.7(1)	-10.2(1)	-11.8(1)	-10.4(12)	-13.7
C3-C4	1.5385(5)	1.68(3)	1.64(3)	1.63(5)	1.72(2)	1.67(4)	1.63	-11.6(1)	-8.5(1)	-9.4(1)	-11.5(0)	-10.3(15)	-13.2
C3-C16	1.5238(5)	1.81(3)	1.71(3)	1.71(5)	1.80(3)	1.76(5)	1.69	-11.6(1)	-11.1(1)	-9.8(1)	-11.9(1)	-11.1(9)	-14.3
C4-C5	1.5374(5)	1.70(3)	1.68(3)	1.74(5)	1.72(2)	1.71(2)	1.67	-12.4(1)	-10.2(1)	-10.9(1)	-11.5(0)	-11.2(9)	-13.8
C4-C19	1.5374(5)	1.78(3)	1.74(3)	1.59(5)	1.82(3)	1.73(9)	1.68	-16.2(1)	-13.6(1)	-9.7(1)	-16.6(0)	-14.1(31)	-14.2
C5-C12	1.5579(5)	1.66(3)	1.61(2)	1.58(5)	1.69(2)	1.64(4)	1.61	-10.5(0)	-10.0(0)	-10.0(1)	-11.8(0)	-10.6(8)	-12.8
C6-C7	1.3996(5)	2.23(3)	2.17(3)	2.02(6)	2.19(3)	2.15(9)	2.14	-16.4(1)	-17.4(1)	-12.3(2)	-15.3(1)	-15.4(22)	-22.1
C6-C11	1.4014(5)	2.27(3)	2.21(3)	2.29(5)	2.25(3)	2.25(3)	2.13	-21.3(1)	-20.1(1)	-22.6(2)	-21.8(1)	-21.5(10)	-22.2
C7-C8	1.4036(7)	2.23(4)	2.18(4)	2.29(6)	2.23(3)	2.23(4)	2.10	-20.4(1)	-19.2(1)	-22.9(2)	-19.9(1)	-20.6(16)	-21.5
C8-C9	1.3991(7)	1.94(6)	2.05(6)	2.26(6)	2.21(4)	2.12(14)	2.11	-7.6(3)	-13.1(3)	-21.5(2)	-18.9(1)	-15.3(61)	-21.8
C9-C10	1.4014(6)	2.23(4)	2.16(4)	2.08(6)	2.17(3)	2.16(6)	2.11	-14.8(1)	-16.0(1)	-14.4(2)	-13.5(1)	-14.7(10)	-21.9
C10-C11	1.3896(5)	2.19(4)	2.20(4)	2.27(6)	2.25(3)	2.23(3)	2.14	-16.2(1)	-18.8(1)	-24.3(2)	-18.6(1)	-19.5(34)	-22.3
C11-C12	1.5076(5)	1.84(3)	1.75(3)	1.79(5)	1.80(3)	1.79(3)	1.75	-13.3(1)	-12.9(1)	-11.6(1)	-12.7(1)	-12.6(7)	-15.3
C12-C13	1.5452(5)	1.75(3)	1.63(3)	1.62(5)	1.71(2)	1.68(6)	1.61	-11.6(1)	-9.4(1)	-9.6(1)	-10.2(0)	-10.2(10)	-12.9
C13-C14	1.5288(5)	1.79(3)	1.71(3)	1.76(5)	1.80(3)	1.77(3)	1.68	-11.9(1)	-11.8(1)	-15.3(1)	-13.1(1)	-13.0(16)	-14.3
C15-C16	1.5098(6)	1.83(3)	1.80(3)	1.82(5)	1.84(3)	1.82(1)	1.75	-15.1(1)	-13.9(1)	-11.5(1)	-15.0(1)	-13.9(16)	-15.5
C16-C17	1.3425(6)	2.38(4)	2.41(4)	2.47(6)	2.43(3)	2.42(3)	2.35	-19.5(1)	-20.5(1)	-25.0(2)	-21.5(1)	-21.6(24)	-25.8
C17-C18	1.5083(6)	1.85(3)	1.83(3)	1.89(5)	1.86(3)	1.86(2)	1.76	-17.4(1)	-15.3(1)	-14.8(1)	-16.5(1)	-16.0(12)	-15.9
C19-C20	1.5470(5)	1.78(3)	1.71(3)	1.65(5)	1.74(2)	1.72(5)	1.63	-16.4(1)	-12.4(1)	-9.9(1)	-14.0(0)	-13.2(27)	-13.4
C20-C21	1.5175(6)	1.81(3)	1.77(3)	1.78(5)	1.82(3)	1.80(2)	1.74	-13.6(1)	-13.9(1)	-11.4(1)	-13.8(1)	-13.2(11)	-15.4
R-Wert		2.3%	1.6%	2.8%	1.5%	4.7%		9.7%	6.4%	13.7%	6.2%		22.0%

Fit der Mittelwerte enthalten.

Durch Definition eines Gütefaktors(R_ρ) läßt sich die gemittelte Abweichung der Werte voneinander einfach beschreiben:

$$R_\rho = \sum |\rho_1 - \rho_{mean}| / \sum \rho_{mean} \quad (7.1)$$

Dabei zeigt sich eine maximale Abweichung von $R_\rho=4.7\%$ für den Vergleich mit der quantenchemischen Rechnung (siehe Tabelle 7.3). Alle Experimente weichen deutlich weniger vom Mittelwert ab. Es ist insgesamt eine geringe Abweichung von Experiment und Theorie festzustellen, die am stärksten für die polaren Bindungen ausfällt.

Der Vergleich der Laplacefunktion zeigt ein ganz ähnliches Bild, wobei hier die Abweichungen insgesamt größer sind. Da es sich hierbei aber schon um die zweite Ableitung der Elektronendichte handelt, ist die Übereinstimmung immer noch als gut zu bezeichnen. Auch hier ist die größte Abweichung für die quantenchemische Rechnung festzustellen.

Insgesamt stimmen die Experimente Huber und OXFORD besonders gut mit den experimentellen Mittelwerten überein.

7.6 Elektrostatisches Potential

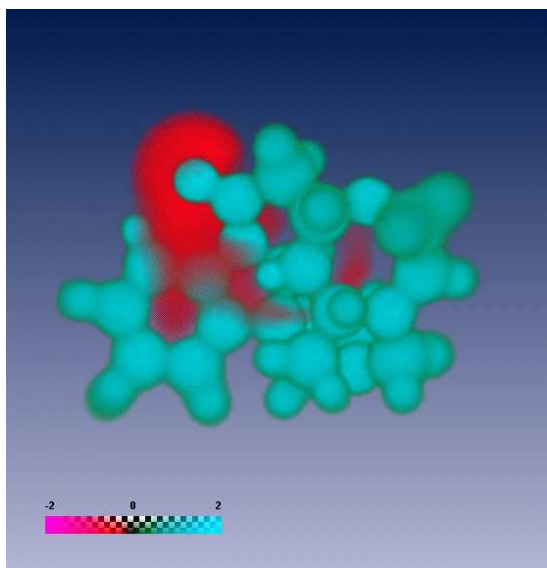
Um die Reaktionsstellen von größeren organischen Molekülen abzuschätzen, kann man das elektrostatische Potential (ESP) betrachten [29]. Regionen mit negativem elektrostatischem Potential sind leicht aufzufinden. Diese Regionen reichen oft weit in den Raum und können somit die Wechselwirkung mit anderen Substanzen dirigieren. Das ESP kann z.B. Hinweise auf die Orientierung von Molekülen zueinander geben, was speziell bei Rezeptor-Substrat Wechselwirkungen von großem Interesse ist.

Das experimentell bestimmte ESP von Strychnin ist in Bild 7.6 dargestellt. Klar aus allen Experimenten zu erkennen, ist ein Bereich von negativem ESP im Bereich des Carbonyl-Sauerstoffs, was aufgrund der Elektronegativität zu erwarten war. Man muß allerdings eine unterschiedliche Ausprägung dieses Bereiches feststellen. Insbesondere der OXFORD-Datensatz zeigt eine signifikant andere Ausbreitung. Da die drei anderen Datensätze eine recht gute Übereinstimmung aufweisen, sollte man diesen Ergebnissen eher vertrauen. Da der betreffende abweichende Datensatz zu einem Zeitpunkt entstanden ist, als die Software-Entwicklung der Intergrationssoftware noch nicht vollständig abgeschlossen war, liegt es nahe, daß das die Daten beeinflusst hat. Ein Zugang zu den nicht integrierten Daten war uns leider nicht möglich. Auch die nötige Software ist uns nicht zugänglich.

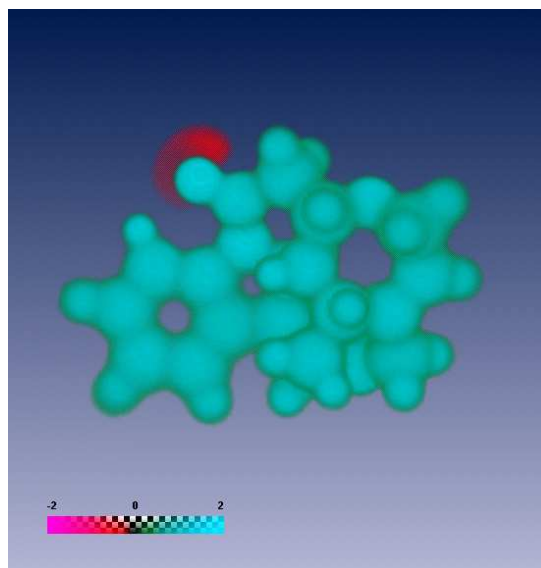
Das Kohlenstoff-Grundgerüst inklusive des Ether-Sauerstoffes des Strychnin zeigt dagegen keine nennenswerte Polarisierung, was auf keine weitere elektrostatische Wechselwirkung schließen läßt.

Neben der allgemein guten Übereinstimmung, die für die drei Bruker-Datensätze festgestellt wurde, muß man doch eine im Detail abweichende Verteilung des ESP feststellen. Diese läßt sich nicht auf eine unterschiedliche Qualität der Datensätze zurückführen.

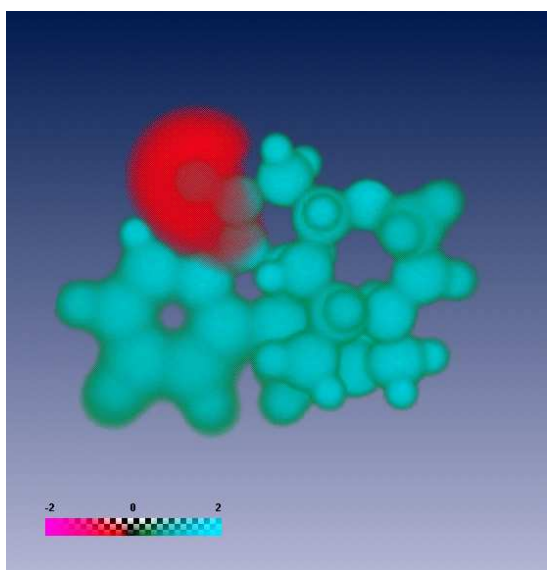
Abbildung 7.6: Elektrostatisches Potential von Strychnin



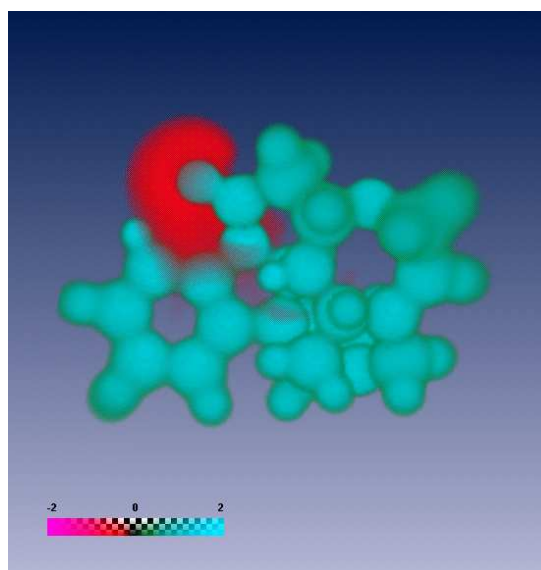
APEX



OXFORD



SYN



HUBER

Einheit $e/\text{\AA}$

Dementsprechend sollte die Interpretation des ESP mit Vorsicht geschehen, da im allgemeinen eine Mehrfachmessung der gleichen Substanz aus Zeit- und Kostengründen nicht möglich ist. Deshalb ist eine weiterführende Interpretation schwierig.

7.7 Diskussion

Es konnten mit vier verschiedenen Diffraktometern und Detektoren Datensätze zwischen 100K und 15K gemessen werden, die alle den Ansprüchen einer Ladungsdichtebestimmung genügten.

Der Vergleich der Elektronendichte an den bindungskritischen Punkten zeigt eine insgesamt recht gute Übereinstimmung, wobei für die stark polaren Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen eine etwas höhere Abweichung als für die weniger polaren Bindungen festgestellt wurde. Die Laplace-Verteilung aller Datensätze liefert das gleiche Bild und die wesentliche Verteilung des ESP der drei Bruker-Datensätze gibt ein gut vergleichbares Ergebnis. Der Unterschied des ESP des OXFORD-Datensatzes läßt sich mit den vorhandenen Daten nicht erklären.

Somit kann man schließen, daß mit allen beschriebenen Meßplätzen eine erfolgreiche Ladungsdichtebestimmung möglich ist. Insgesamt liefern Messungen bei Temperaturen um 20K aber deutlich besser aufgelöste Daten und sind somit zu bevorzugen. Die höchste Auflösung ist durch die Kombination von Synchrotronstrahlung mit tiefstmöglicher Temperatur zu erhalten. Speziell für das Reflex/Parameter-Verhältnis ist diese Tatsache wichtig, da damit die Signifikanz der Ergebnisse erhöht wird.