

Einleitung

Die „*Chemie sollte daher eher systematische Kunst als Wissenschaft heißen*“, behauptete 1786 Immanuel Kant in der Vorrede seines Werks „*Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft*“. Er erklärte dies so: „*Ich behaupte, daß in jeder besonderen Naturlehre nur so viel eigentliche Wissenschaft angetroffen werden könne, als darin Mathematik anzutreffen ist.*“ Heutzutage, da die Chemie unter anderem durch Anwendung der Quantenphysik zu einer Wissenschaft wurde, in der die Mathematik einen immer größeren Stellenwert annimmt, könnte er nicht mehr zu der Folgerung kommen, dass die Chemie nur eine systematische Kunst sei. Dies kann man auch an der aktuellen Nutzerstatistik des universitätseigenen Großrechners ABACUS3 erkennen. Dessen Rechenkapazität wird zu drei Vierteln vom Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie benutzt aber nur zu einem Viertel vom Fachbereich Physik. Und auch dieses Viertel der Rechenkapazität betrifft hauptsächlich quantenchemische Rechnungen. Aber nicht nur in der theoretischen Chemie wurden große Fortschritte gemacht:

1912 entdeckten Max von Laue und Mitarbeiter die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen. Damit konnten zwei damals noch umstrittene Tatsachen bewiesen werden: die Wellennatur der Röntgenstrahlung und die Existenz von Atomen. Die Röntgenstrukturanalyse entwickelte sich zu einem erfolgreichen und präzisen Werkzeug, um die Anordnung von Atomen in Kristallen zu ermitteln. Mit dieser Methode lässt sich jedoch nicht nur die genaue Position von Atomen in einem Kristall bestimmen, sondern auch die Verteilung der Elektronendichte um die Atome herum kann bestimmt werden. Letzteres erfordert jedoch im Vergleich zur konventionellen Strukturbestimmung einen um vieles höheren experimentellen Aufwand, welcher nur Dank der Entwicklung von Flächendetektoren und schnelleren Rechnern in den letzten Jahrzehnten eine breitere Anwendung finden konnte.

Aus der Kenntnis der Elektronendichte lassen sich quantitative Aussagen über

die Natur von chemischen Bindungen machen und weitere physikalische Eigenschaften wie das elektrostatische Potential sind davon ableitbar. Trotz des größeren messtechnischen Aufwandes konnten durch verbesserte Detektoren und Röntgenquellen (Synchrotron) die Messzeiten pro untersuchtem Problem in diesem Bereich erheblich reduziert werden.

In seiner Quantentheorie der Atome in Molekülen [1] leitet Bader die Transferierbarkeit von Atomen mit vergleichbarer chemischen Umgebung her. Durch seinen Formalismus ist es möglich, die physikalisch messbaren Elektronendichten quantitativ zu interpretieren. Die Transferierbarkeit konnte experimentell bereits an Studien an Aminosäuren und Oligopeptiden verifiziert werden. Die Möglichkeit der Erstellung von Datenbanken ergibt sich aus dieser Transferierbarkeit. Eine solche Datenbank enthält die Informationen, die nötig sind, die Elektronendichte um ein Atom mit einer bestimmten chemischen Umgebung zu beschreiben. Aus den Bausteinen einer solchen Datenbank lässt sich jedes Molekül ähnlich wie bei Legobausteinen zusammenbauen und man erhält die Elektronendichteverteilung des Moleküls. Berechnet man aus diesen Elektronendichtebausteinen Formfaktoren, so kann man mit deren Hilfe genauere Strukturen ermitteln, als dies mit sphärischen Strukturfaktoren möglich ist, ohne dafür mehr Parameter zu verfeinern. Dies macht die Methode der experimentellen Elektronendichtebestimmung auch für Verbindungen zugänglich, die aufgrund ihrer geringen Streukraft und hohen Anzahl an Atomen und damit zu verfeinernden Parametern bisher nicht behandelt werden konnten. Ein Beispiel für solche schlecht streuenden Verbindungen sind Proteine und andere Makromoleküle. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Anwendung entwickelt, die eine Datenbank aus solchen Bausteinen, hier Invariome genannt, aufbaut und wieder ausliest.

Neben den Verbesserungen auf der Seite der Messung und Verfeinerung der experimentellen Elektronendichte ist es notwendig, adäquate Verfahren zur Hand zu haben, welche es ermöglichen, die erhaltenen Ergebnisse zu analysieren und zu veranschaulichen. Grafische Verfahren, insbesondere Isooberflächen, unterstützen den Wissenschaftler dabei, räumliche physikalische Sachverhalte sich selbst und seinem Publikum nahe zu bringen. Speziell auf dem Gebiet der experimentellen Ladungsdichtebestimmung gab es zu Beginn dieser Arbeit keine Programmlösungen für transparente, farbkartierte Darstellungen von Isooberflächen. Transparente Darstellungen sind jedoch von großem Vorteil, wenn man die Information über die Struktur im selben Bild wie die Isooberfläche darstellen möchte.

Um die neu entwickelten Methoden der Verfeinerung und Darstellung experimenteller Elektronendichte anzuwenden, sollen im Rahmen dieser Arbeit einige Beispiele aus den Substanzklassen der Nukleoside, Nukleotidbasen und der Fullerene vorgestellt werden. Da Fullerene sowohl chemisch als auch geometrisch eher als interessanter Sonderfall betrachtet werden können, macht es wenig Sinn, diese durch eine eher organisch, biochemisch ausgerichtete Datenbank zu beschreiben. Daher wird der Invariomformalismus nicht auf das hier untersuchte halogenierte Fulleren angewandt. Jedoch werden sehr interessante Einblicke in die chemische Natur solcher exotischer Verbindungen durch die grafische Darstellung von Hirshfeld-Oberflächen und elektrostatischer Potentiale gegeben. Nukleoside und Basen, die Bausteine der DNS, eignen sich vortrefflich zum Studium der Transferierbarkeit von asphärischen Pseudoatomen, da ihre heteroaromatischen Ringsysteme je nach Grad der Mesomerie eine unterschiedlich große Anzahl von Nachbaratomen für die Übertragbarkeit erfordern. Neben der Multipolverfeinerung, die zur Ermittlung der experimentellen Elektronendichte dient, aus der zahlreiche physikalische Eigenschaften ermittelt werden können, bietet die Berechnung sogenannter experimenteller Wellenfunktionen die Möglichkeit, weitere Eigenschaften aus dem Experiment zu erhalten. Ein Beispiel hierfür ist die Elektronen-Lokalisierungsfunktion (ELF). Mit dieser können Bindungen und freie Elektronenpaare eingehender untersucht werden.

