

Zusammenfassung

Durch die Entwicklung der Flächendetektoren und die mögliche Nutzung von intensiver Synchrotronstrahlung können vergleichende Ladungsdichtebestimmungen an einer Reihe von Verbindungen einer verwandten Klasse von Molekülen durchgeführt werden [72][73]. Die untersuchten Substanzen können dabei immer größer werden (bis zu 100 Atomen oder mehr in der asymmetrischen Einheit). Bei der Ladungsdichtebestimmung von noch größeren Verbindungen ist meist weniger die benötigte Messzeit oder die für diese Zeit benötigten konstanten Messbedingungen, als die ungenügende Kristallqualität der limitierende Faktor. Um die Elektronendichte solcher Verbindungen beschreiben zu können, ist die Transferierbarkeit von elektronischen und atomaren Eigenschaften von enormer Bedeutung.

Matta zeigte anhand von theoretischen Rechnungen die Rekonstruktion der Elektronendichte eines großen Moleküls aus kleineren Fragmenten. Dieses Konzept wurde übernommen und auf Morphin angewendet. Die experimentell ermittelten atomaren Eigenschaften wurden mit den theoretischen Werten von Matta und mit denen eigener Rechnungen von Fragmentmolekülen verglichen. Die Werte der theoretisch berechneten Fragmente stimmen sehr gut mit den Werten von Matta überein, während sich bei dem Vergleich der atomaren Eigenschaften zwischen Experiment und Theorie Unterschiede zeigen. Diese Abweichungen heben sich jedoch auf, wenn man CH_2 und CH_3 als komplette Gruppen betrachtet, da sie hauptsächlich durch die leicht polarisierten C–H Bindungen im Experiment hervorgerufen werden.

Einen weiteren Aspekt dieser Arbeit stellt die vergleichende Ladungsdichteuntersuchung an Morphin und morphinverwandten Verbindungen dar. In diesem Rahmen wurden sechs Vertreter der Verbindungsklasse der Opioide mittels Röntgenbeugung gemessen. Die Experimente wurden bei sehr tiefen Temperaturen durchgeführt. Davon fanden drei Experimente unter Verwendung von Synchrotronstrahlung statt. Die experimentelle Elektronendichte wurde mit dem von Hansen und Coppens entwickelten Multipolmodell zur Beschreibung asphärischer atomarer Ladungsdichten bestimmt. Die topologische Analyse der Elektronendichte erfolgte nach der von Bader entwickelten *Atoms In Molecules*-Theorie. Zum Vergleich wurden theoretische Ladungsdichten mit DFT-Methoden berechnet. In allen Fällen wurde eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell ermittelten und theoretisch abgeleiteten topologischen Parametern der Elektronendichte gefunden. Der Vergleich der experimentell bestimmten Ladungsdichten der einzelnen Substanzen zeigt ebenfalls eine sehr gute Kongruenz für chemisch ähnliche Umgebungen, während chemische Unterschiede klar detektierbar sind.

Zusätzlich zu den bindungstopologischen Eigenschaften erfolgte der Vergleich der atomaren Eigenschaften. Diese sind durch die Bader-Theorie definiert und durch Integration über das atomare Volumen zugänglich. Die Bestimmung der integralen Eigenschaften stellt eine hohe computertechnische Anforderung dar und wurde erstmals standardmäßig auf Moleküle dieser Größe angewendet. Die sehr gute Übereinstimmung der atomaren Eigenschaften bestätigt die theoretisch vorhergesagte Transferierbarkeit von chemisch ähnlichen Atomen, funktionellen Gruppen oder Fragmenten [74][75][76]. Die Abweichungen können durch Unterschiede in der chemischen Umgebung erklärt werden. Der Vergleich der atomaren Eigenschaften und der elektrostatischen Potentiale zwischen dem neutralen und protonierten Naltrexonderivat zeigt die Verteilung der positiven Formalladung des Stickstoffatoms über einen großen Bereich des Moleküls.

Die Charakterisierung der elektronischen Struktur des halogenierten Fullerenderivates $C_{60}Cl_{30}$ stellt aufgrund der für die Ladungsdichte problematischen Chloratome eine Herausforderung dar. Es gelang in dieser Arbeit mit konventioneller MoK_{α} -Strahlung einen hochaufgelösten Datensatz bei 20 K zu messen.

Das im Vergleich zu dem freien C_{60} stark deformierte Fullerenderivat enthält eine Reihe von C–C Bindungen mit unterschiedlichen Bindungslängen, die topologisch untersucht und mit den Ergebnissen theoretischer Rechnungen auf HF- und DFT-Niveau verglichen wurden. Die Ergebnisse des Experiments liegen genau zwischen den beiden theoretischen Methoden. Die Untersuchung der mit 1.70 Å extrem langen C–C Bindung im Fullererenkäfig, die durch Sauerstoff unter Bildung einer Etherbrücke gespalten werden kann, zeigt einen gebogenen Charakter, wie er sonst üblicherweise bei Ringsystemen mit großer Ringspannung auftritt. Für die C–C Bindungen wurden unter Berücksichtigung der Ladungsdichte am bindungskritischen Punkt Bindungsordnungen nach Bader bestimmt. Dabei liegt bei kurzen Bindungen eine Bindungsordnung um 2 und bei langen Bindungen eine Bindungsordnung deutlich kleiner als 1 vor.

Die Erniedrigung der Molekülsymmetrie durch die Deformation führt zur Aufhebung der Äquivalenz der Kohlenstoffatome im C_{60} -Käfig, was anhand der atomaren Volumina quantifiziert werden konnte.