

## KAPITEL 4

# Aminosäuren Präparation und Messung

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse der Ladungsdichtestudien an den Aminosäuren L-Asparagin Monohydrat, DL-Glutaminsäure Monohydrat, DL-Lysin, DL-Prolin Monohydrat, DL-Serin und DL-Valin vorgestellt und diskutiert. Da es jedoch bezüglich der Probenpräparation, Messung und Behandlung der Daten Gemeinsamkeiten gibt, sollen diese hier zusammenfassend behandelt werden. Details über die Struktur- und Meßparameter finden sich in den Kapiteln zu den jeweiligen Verbindungen.

### 4.1 Probenpräparation

Die oben genannten kommerziell erhältlichen Aminosäuren mußten zuerst kristallisiert werden, um für die Messung geeignete Einkristalle zu erhalten. Dazu wurden bei Raumtemperatur gesättigte wäßrige Lösungen der Verbindungen hergestellt und das Wasser durch Stehenlassen an einem ruhigen Ort langsam verdunstet. Meist bildeten sich schon nach 1–2 Tagen geeignete Kristalle, insbesondere bei den stärker polaren Aminosäuren L-Asparagin, DL-Glutaminsäure, und DL-Serin, insgesamt kristallisieren alle Verbindungen in Form farbloser, durchscheinender Kristalle ohne nennenswerte Probleme. Zur Vorbereitung der Messung wurden pro Verbindung mehrere Kristalle geeigneter Größe ausgesucht. Schneiden der Kristalle war nicht nötig. Von diesen Kristallen wurden Schwenk- und Weissenbergaufnahmen angefertigt, um sicher zu gehen, daß es sich um einkristallines Material und die gewünschte Raumgruppe handelte. Danach wurden im Labor auf einem Stoe-Vierkreisdiffraktometer Reflexprofile von ca. 10–20 Reflexen als  $\omega/2\theta$ - und  $\phi$ -Scan aufgenommen. Durch Vergleich der verschiedenen Reflexprofile und der erhaltenen Intensitäten wurde der entsprechende Kristall für die Messung mit Synchrotronstrahlung ausgesucht. Dieser wurde auf einem speziellen, für die Verwendung eines Kaltgasstromes geeigneten, Goniometerkopf montiert. Der Kristall wurde mit Kleber (Kolophonium/Amylacetat) auf einer Glaskapillare befestigt, welche ihrerseits mit Zweikomponentenkleber in eine Kupferhülse geklebt war. Die Kupferhülse wurde in der Bohrung des Goniometerkopfes fixiert.

## 4.2 Messung mit Synchrotronstrahlung

Die Durchführung der Messungen erfolgte an den Meßplätzen D3 (Vierkreisdiffraktometer) und F1 ( $\kappa$ -Diffraktometer) am HASYLAB des Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg. Die Charakteristika der Synchrotronstrahlung und dieser Meßplätze am Speicherring DORIS III wurden schon in den Kapiteln 3.3 und 3.3.1 besprochen. Für die Registrierung der gebeugten Intensitäten wurde ein CCD-Flächendetektor verwendet, dessen Eigenschaften schon in Abschnitt 3.2 beschrieben wurden. Die Kühlung der Proben erfolgte mit einer Stickstoffkaltgasstromanlage der Firma Oxford Cryosystems.

Zuerst wurden bei Raumtemperatur einige Testframes gemessen, anhand derer die Gitterkonstanten und Reflexprofile (*rocking curves*) bestimmt wurden. Danach wurde der Kristall mit einer Rate von 100 K/h auf eine Temperatur von 100 K ( $-173^{\circ}\text{C}$ ) abgekühlt. Während des Abkühlprozesses wurden ständig weitere CCD-Frames gemessen und die Reflexprofile kontrolliert. So konnte sichergestellt werden, daß der Kristall während des Abkühlens keinen Schaden, z. B. durch Risse oder Phasenumwandlung, erlitten hat. Zudem dienten diese Frames zur Ermittlung der Meßparameter, wie Scanbreite und Belichtungszeit.

Für normale Strukturbestimmungen muß nur ein Teil des reziproken Raumes, nämlich der asymmetrische Anteil der Ausbreitungskugel, gemessen werden. Bei Ladungsdichtebestimmungen ist es jedoch besonders wichtig, auf die interne Konsistenz des Datensatzes zu achten. Aufgrund der verwendeten Software und um statistische Fehler zu minimieren ist eine hohe Redundanz in den Daten erforderlich. Deshalb ist es wünschenswert, möglichst den ganzen reziproken Raum zu messen. Dies ist jedoch aufgrund geometrischer Limitierungen an den Meßplätzen nicht ganz zu erfüllen. Daher wurde versucht, mit Hilfe des Programms ASTRO [117] eine geeignete Meßstrategie zu finden, die diesen harten Anforderungen am ehesten entspricht. Zum einen ist es erforderlich, möglichst alle unabhängigen Reflexe zu messen (*Coverage*), zum anderen sollte eine möglichst hohe Redundanz erzielt werden und zwar über die gesamte Auflösung. In allen Fällen konnte für eine Auflösung bis  $1 \text{ \AA}^{-1}$  eine *Coverage* von 100% erreicht werden. Diese sank bis zur höchsten Auflösung auf minimal 98%. Die mittlere Redundanz lag, mit Ausnahme des triklinen DL-Valins, mindestens bei 4, meist darüber.

Die mit ASTRO ermittelte Meßstrategie wurde auf das Programm SMART [117], welches zur Diffraktometersteuerung dient, übertragen. Die Proben konnten innerhalb von ein bis zwei vollen Tagen gemessen werden, wobei versucht wurde die maximal mögliche Auflösung (abhängig von der Streukraft der Kristalle) zu erzielen. Meist wurden  $\omega$ -Scans bei verschiedenen  $\phi$ -Winkeln durchgeführt, manchmal auch  $\phi$ -Scans bei festem  $\omega$ -Winkel.

Die gemessenen Frames wurden mit dem Programm SMART auf ihre Qualität und eventuelle Unregelmäßigkeiten geprüft. Dann wurden für jeden Scan Orientierungsmatrizen ermittelt. In allen Fällen war dies unproblematisch. Diese sind für die Integration der Frames mit dem Programm SAINT [117] nötig. SAINT führt dabei zuerst ein dreidimensionales Profillearning durch, bevor mit der eigentlichen Integration begonnen wird. Hierbei wird auch eine LP-Korrektur durchgeführt. Da bei der Messung mit Synchrotronstrahlung die Primärintensität kontinuierlich abnimmt, muß auch dies berücksichtigt werden. Hier gibt es die Möglichkeit, die Intensitätsskalierung anhand der gemittelten *Count*-Zahl eines Frames vorzunehmen.

Dies ist jedoch mit Fehlern behaftet, falls z. B. mehrere starke Reflexe auf einem Frame vorhanden sind. Deshalb wurde auf die Verwendung des *direct beam monitors* zurückgegriffen. Dieser protokolliert die ankommende Strahlintensität, ermittelt mit Hilfe einer Ionisationskammer im Monochromatorkasten, im Frame. Somit ist eine wesentlich bessere Skalierung möglich. Allerdings ist die Verwendung des *direct beam monitors* nur mit bestimmten Scan-Inkrement/Zeit-Kombinationen möglich. Auch hier wird inzwischen versucht, diese Einschränkung aufzuheben [118]. Die Integration eines Datensatzes einer Verbindung wurde in mehreren Teilen durchgeführt, da die verwendete Software abrupte Veränderungen der Strahlintensität durch Injektion nicht korrekt behandelt. Das Ergebnis der Integration sind *hkl*-Dateien, die mit dem Programm *SADABS* [119] eingelesen werden können. Dieses kann verschiedene Korrekturen vornehmen, z. B. des einfallenden Strahls oder eine empirische Absorptionskorrektur, zudem skaliert es die verschiedenen Integrationsläufe. Integrationen schlechter Qualität können aussortiert werden. Das Ergebnis ist dann eine *hkl*-Datei, welche von dem Verfeinerungsprogramm *SHELXL* [120] gelesen werden kann. Die Integration der Teildatensätze liefert jeweils einen Satz Gitterkonstanten. Diese sind pro Integrationslauf leicht verschieden. Als endgültige Gitterkonstanten für die anschließende Verfeinerung wurden die Gitterkonstanten der einzelnen Durchläufe gemittelt.

