

EXPERIMENTELLE
ELEKTRONENDICHTEBESTIMMUNGEN
AN PENICILLINEN UND EINEM
FULLERENDERIVAT

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Armin Wagner

Dipl. Chem. Freie Universität Berlin
geboren 3.12.1970 in Wangen/Allg.

Berlin, 2002

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Luger

2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Dieter Lentz

Tag der Disputation: 24.01.2003

für Ronja

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
1	Einleitung	3
II	Grundlagen	7
2	Elektronendichte	9
2.1	Röntgenbeugung an Einkristallen	9
2.2	Sphärisches Atommodell	10
2.3	Multipolmodell	10
2.4	Datenreduktion	11
2.5	Modellbeurteilung	13
2.6	Experimentelle Voraussetzungen	14
2.7	Experimenteller Aufbau	15
2.8	Quantenchemische Rechnungen	17
3	Interpretation der Ladungsdichte	21
3.1	Gesamtelektronendichte	21
3.2	Restelektronendichte	21
3.3	Deformationselektronendichte	22
3.4	Atoms in Molecules - Topologische Analyse	23
3.4.1	Gradientenvektorfeld	24

3.4.2	Kritische Punkte	24
3.4.3	Grenzflächen zwischen Atomen - <i>zero flux</i> Oberflächen	26
3.4.4	Laplacefunktion	27
3.5	Elektrostatistisches Potential	28
III	Experimente & Ergebnisse	31
4	Thioprolin	33
4.1	Motivation	33
4.2	Kristallpräparation & Messungen	34
4.3	Struktur	36
4.4	Quantenchemische Rechnungen	36
4.5	Multipolverfeinerungen	39
4.6	Betrachtung der Phasen	42
4.7	Restelektronendichte	44
4.8	Deformationselektronendichte	47
4.9	Topologische Analyse	48
4.9.1	Kritische Punkte der Elektronendichte	48
4.9.2	Atomare Volumina und Ladungen	50
4.9.3	Wasserstoffbrückenbindungen	53
4.10	Diskussion	54
5	Penicillinderivate	55
5.1	Motivation	55
5.2	Kristallpräparation & Messungen	57
5.3	Strukturen	58
5.4	Multipolverfeinerungen	62
5.5	Quantenchemische Rechnungen	63

5.6	Restelektronendichte	64
5.7	Deformationselektronendichte	67
5.8	Topologische Analyse	68
5.8.1	Kritische Punkte der Elektronendichte	68
5.8.2	Laplacefunktion	73
5.9	Elektrostatische Potentiale	76
5.10	Diskussion	76
6	Dodekakis-(ethoxycarbonyl)-C₆₀ Fulleren	81
6.1	Motivation	81
6.2	Kristallpräparation & Messung	83
6.3	Struktur	85
6.4	Multipolverfeinerungen	86
6.5	Quantenchemische Rechnungen	87
6.6	Deformationselektronendichte	88
6.7	Topologische Analyse	90
6.7.1	Kritische Punkte der Elektronendichte	90
6.7.2	Gradientenvektorfeld	94
6.7.3	Atomvolumina und atomare Ladungen	95
6.7.4	Laplacefunktion	96
6.8	Diskussion	96
	Zusammenfassung	99
	Summary	101
	Literaturverzeichnis	103
A	Tabellen	113
A.1	Thioprolin	113

A.2 Penicilline	122
A.3 Fulleren	139
Dank	145
Publikationsliste	147
Lebenslauf	151

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht über die benutzten Diffraktometer	17
4.1	Thioprolin, Experimentelle Daten	35
4.2	Thioprolin, κ' -Parameter	41
4.3	Thioprolin, Gütefaktoren der Multipolverfeinerungen	42
4.4	Thioprolin, Phasenwinkelfehler	44
4.5	Thioprolin, Elektronendichte am bindungskritischen Punkt	49
4.6	Thioprolin, Laplacefunktion am bindungskritischen Punkt	50
4.7	Thioprolin, Vergleich der Bindungstopologie zu Aminosäuren	51
4.8	Atomare Volumina von Thioprolin	51
4.9	Atomare Ladungen von Thioprolin	51
4.10	Topologie der Wasserstoffbindungen	53
5.1	Experimentelle Daten der Penamecillinmessung	59
5.2	Experimentelle Daten der Penamecillin-1 β -sulfoxidmessung	60
5.3	Penicilline, Gütefaktoren der Multipolverfeinerungen	63
5.4	Penicilline, Topologie der β -Lactambindung	69
5.5	Vergleich topologischer Parameter für Peptidbindungen	70
5.6	Vergleich topologischer Parameter von C–S-Bindungen	71
5.7	Penicilline, Vergleich zu Cystein und Valin	73
6.1	Fulleren, Experimentelle Daten	84

6.2	Fulleren, Übersicht über <i>ab initio</i> Rechnungen	88
6.3	Fulleren, topologische Eigenschaften	91
6.4	Fulleren, Zuverlässigkeitsfaktoren für unterschiedliche Modelle	91
6.5	Fulleren, Parameter der linearen Funktionen nach <i>least squares fit</i>	92
6.6	Fulleren, Vorhersage der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt	94
6.7	Fulleren, Atomare Volumina und Ladungen	95
A.1	Thioprolin, Meßstrategien	113
A.2	Thioprolin X15, Bindungslängen	114
A.3	Thioprolin X120, Bindungslängen	114
A.4	Thioprolin X15, Bindungswinkel	114
A.5	Thioprolin X120, Bindungswinkel	115
A.6	Thioprolin X15, Torsionswinkel	115
A.7	Thioprolin X120, Torsionswinkel	115
A.8	Thioprolin, Multipolparameter (DFT)	116
A.9	Thioprolin, Multipolparameter (PHF)	117
A.10	Thioprolin, Multipolparameter (X120)	118
A.11	Thioprolin, Multipolparameter (X15)	119
A.12	Thioprolin, Bindungstopologische Parameter (DFT)	120
A.13	Thioprolin, Bindungstopologische Parameter (PHF)	120
A.14	Thioprolin, Bindungstopologische Parameter (X120)	121
A.15	Thioprolin, Bindungstopologische Parameter (X15)	121
A.16	Penamecillin, Meßstrategie	122
A.17	Penamecillin-1 β -sulfoxid, Meßstrategie	122
A.18	Penamecillin, Datensatz	123
A.19	Penamecillin-1 β -sulfoxid, Datensatz	123
A.20	Penamecillin, Multipolparameter	124
A.21	Penamecillin-1 β -sulfoxid, Multipolparameter	125

A.22 Penamecillin, Bindungslängen	126
A.23 Penamecillin, Bindungswinkel	127
A.24 Penamecillin, Torsionswinkel	128
A.25 Penamecillin-1 β -sulfoxid, Bindungslängen	129
A.26 Penamecillin-1 β -sulfoxid, Bindungswinkel	130
A.27 Penamecillin-1 β -sulfoxid, Torsionswinkel	131
A.28 Penamecillin, Bindungstopologische Parameter (exp.)	132
A.29 Penamecillin, Bindungstopologische Parameter (th.)	133
A.30 Penamecillin, Bindungstopologische Parameter (th.)	134
A.31 Penamecillin-1 β -sulfoxid, Bindungstopologische Parameter (exp.)	135
A.32 Penamecillin-1 β -sulfoxid, Bindungstopologische Parameter (th.)	136
A.33 Penamecillin-1 β -sulfoxid, Bindungstopologische Parameter (th.)	137
A.34 Penamecillin-1 β -sulfoxid, Bindungstopologische Parameter (th.)	138
A.35 Fulleren, Meßstrategie	139
A.36 Fulleren, Datensatz	140
A.37 Fulleren, Bindungslängen	141
A.38 Fulleren, Bindungswinkel1	142
A.39 Fulleren, Bindungswinkel2	143
A.40 Fulleren, Atomare Volumina und Ladungen	144

Abbildungsverzeichnis

3.1	Gradientenvektorfeld von N_2O_4	25
4.1	ORTEP-Abbildungen der drei Thioprolinmessungen	37
4.2	Thioprolin, U_{eq} gegen Abstand vom Molekülschwerpunkt	38
4.3	Vergleich von theoretischen und Modellphasen	43
4.4	Thioprolin, Restelektronendichten der theoretischen Datensätze	45
4.5	Thioprolin, Restelektronendichten der experimentellen Datensätze	46
4.6	Thioprolin, Deformationselektronendichten	47
5.1	Grundgerüst der Penicilline	55
5.2	Penamecillin und Penamecillin-1 β -sulfoxid	57
5.3	Penicilline, ORTEP-Abbildungen	61
5.4	Penamecillin, Restelektronendichten	65
5.5	Penamecillin-1 β -sulfoxid, Restelektronendichten	66
5.6	Penicilline, Deformationselektronendichten	67
5.7	Elektronendichte gegen Bindungsabstand für C-S-Bindungen	72
5.8	Volume Rendering der Laplacefunktion der beiden Penicilline	75
5.9	Elektrostatische Potentiale von Penamecillin	77
5.10	Elektrostatische Potentiale von Penamecillin-1 β -sulfoxid	78
6.1	Fulleren, Additionsmuster	82
6.2	Fulleren, Atomare Bindungsäquivalenz	82

6.3	Fulleren, ORTEP-Abbildung	85
6.4	Fulleren, ORTEP-Abbildung des fehlgeordneten Addenden	86
6.5	Theoretische Deformationsdichte von freiem C_{60}	89
6.6	Experimentelle statische Deformationsdichte von $C_{102}H_{60}O_{24}$	89
6.7	Fulleren, Elektronendichte gegen Bindungsabstand	93
6.8	Fulleren, Gradientenvektorfelder	94
6.9	Fulleren, Volume Rendering der Laplacefunktion	97