
Entwicklung eines Tieftemperaturmeßplatzes
für hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente bei 20K
mittels CCD-Flächendetektion -
Ergebnisse experimenteller Elektronendichtebestimmungen von
Strychnin, einem [1.1.1]-Propellan-Derivat,
Adenosinmonophosphat und einem Zink-Dithiolat

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Marc Messerschmidt
aus Potsdam

November 2004

meinen Kindern

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Luger
2. Gutachter: Dr. Dieter Lentz

Disputation am: 13.12.2004

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Peter Luger für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe bedanken.

Meinen Kollegen Dr. Dieter Zobel, Dr. Armin Wagner, Dr. Ralf Flaig und Stephan Scheins danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft.

Den Firmen Bruker-AXS und Oxford Diffraction danke ich für die Messung von Strychnin-Einkristallen. Dr. Ansgar Bach bin ich für die Überlassung des 100K Adenosinmonophosphat-Datensatzes dankbar.

Außerdem war die Hilfe von Prof. Tibor Koritsansky, Dr. Dieter Lentz, Dr. Wolfgang Dreissig, Irene Brüdgam, Bernd Heller und allen beteiligten Mechanikern bei verschiedensten Fragestellungen sehr hilfreich.

Auch den Meßplatzbetreuern am Hasylab (Desy-Hamburg), insbesondere Dr. Carsten Paulmann und Dr. Wolfgang Morgenroth, bin ich für ihre Unterstützung dankbar.

Die Kristalle des [1.1.1]-Propellan-Derivats sind mir im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Szeimies, Dr. Pätzelt und Dr. Grubert freundlicherweise zur Verfügung gestellt worden. Ebenso danke ich für die Kristalle und Neutronendaten des Zink-Komplexes, die aus einer Kooperation mit Prof. Tiekink und Dr. Kloosters stammen.

Der DFG (Projekt Lu 222/24-1 und 24-3) danke ich für die Bereitstellung finanzieller Mittel, welche die Konstruktion des neuen CCD-Meßplatzes ermöglicht haben.

Auch die Bereitstellung von Kaptonfolie durch die Firma DuPont war sehr hilfreich.

Inhaltsverzeichnis

I Grundlagen	1
1 Einleitung und Aufgabenstellung	3
2 Röntgenstrukturanalyse	5
2.1 Deformationselektronendichte	8
2.2 Multipolmodell	9
3 Quantenchemische Rechnungen	11
3.1 Berechnungen für isolierte Moleküle	11
3.2 Berechnungen für periodische Systeme	13
4 Interpretation der Gesamtelektronendichte	15
4.1 Topologische Analyse der Elektronendichte	15
4.2 Gradientenvektorfeld	16
4.3 Kritische Punkte	17
4.4 Laplacefunktion	18
4.5 Bindungselliptizität	18
4.6 Darstellungsmöglichkeiten	19
II Experimenteller Aufbau	21
5 Motivation	23
6 Tieftemperaturmeßplatz	25
6.1 Aufbau	25
6.2 Kryostat mit neu entwickeltem Kaptonzylinder	25
6.3 Meßstrategien und erreichbare Auflösung	28
III Experimentelle Elektronendichtebestimmungen	31
7 Strychnin - Ein Vergleich von vier Datensätzen	33
7.1 Multipolverfeinerung	36
7.2 Restdichte	37

7.3	Deformationsdichte	38
7.4	Laplacefunktion von Strychnin	38
7.5	Topologische Eigenschaften	40
7.6	Elektrostatistisches Potential	42
7.7	Diskussion	44
8	Ein [1.1.1]-Propellan-Derivat	45
8.1	Kristallstruktur	46
8.2	Multipolverfeinerung und Restdichte	47
8.3	Theoretische Rechnungen	48
8.4	Deformationsdichte und Laplacefunktion	48
8.5	Topologische und atomare Eigenschaften	50
8.6	Diskussion	50
9	Adenosinmonophosphat	51
9.1	Kristallstruktur	51
9.2	Multipolmodell	53
9.3	Theoretische Rechnungen	55
9.4	Deformationsdichte	55
9.5	Topologische Analyse	56
9.6	Diskussion	59
10	Ein zweikerniger Zink-Dithiolat-Komplex	61
10.1	Kristallstruktur	62
10.2	Multipolverfeinerung und Deformationsdichte	65
10.3	Theoretische Rechnungen	67
10.4	Topologische Eigenschaften	68
10.5	Diskussion	69
	Zusammenfassung	71
	Summary	73
	Literaturverzeichnis	75
	Publikationen	78

Tabellenverzeichnis

4.1	Klassifizierung von kritischen Punkten der Elektronendichte	18
6.1	Meßstrategie einer hochaufgelösten Messung	29
7.1	Kristallographische Daten der Strychnin Datensätze	35
7.2	Restdichten nach der Verfeinerungen an Strychnin	37
7.3	Kritische Punkte der Elektronendichte von Strychnin	41
8.1	Kristallographische Daten des [1.1.1]-Propellans	46
8.2	Topologische Parameter des Propellankäfigs	50
9.1	Kristallographische Daten von Adenosinmonophosphat	52
9.2	Radialfunktionen der Multipolfunktionen des Phosphors	53
9.3	Restdichten nach der Multipolverfeinerung für AMP	54
9.4	Kritische Punkte der Elektronendichte von Adenosinmonophosphat	57
10.1	Kristallographische Daten des Zink-Komplexes	63
10.2	Restdichten nach der Multipolverfeinerung des Zink-Komplexes	66
10.3	Topologische Parameter des Zink-Komplexes	68

Abbildungsverzeichnis

2.1	Strychnin - sphärische Verfeinerung bei 25K	6
2.2	Radiale Abhängigkeit des Strukturfaktors von Kohlenstoff	9
4.1	Gradientenvektorfeld von SO ₂	16
4.2	Volume Rendering der Gesamtelektronendichte von N ₂ O ₄	20
6.1	Diffraktometeraufbau	26
6.2	Kapton-Zylinderkonstruktion	27
6.3	Streustrahlung der verschiedenen Vakuumzylinder	28
7.1	Ortep Plots von Strychnin bei 100K und 15K	34
7.2	Einfluß der Meßtemperatur auf thermische Bewegung und Intensitätsverteilung	36
7.3	Deformationsdichte von Strychnin	38
7.4	Laplacian von Strychnin	39
7.5	BCP der C-C Bindungen in Strychnin	40
7.6	Elektrostatisches Potential von Strychnin	43
8.1	Aufbaus eines [1.1.1]-Propellans und des Bizyclopentanderivates	45
8.2	Ortep Plot des Propellan-Derivats bei 100K	47
8.3	Restdichte im Propellankäfig	48
8.4	Deformationsdichte im Propellankäfig	49
8.5	Laplacefunktion im Propellankäfig	49
9.1	Ortep Plot von AMP bei 25K	51
9.2	Deformationsdichte im Adenosinring	55
9.3	Vergleich der BCP der N-C-Bindungen	56
9.4	Vergleich der BCP der P-O-Bindungen	58
10.1	Ortep Plot des Zink-Dithiolat-Komplexes	61
10.2	Kristallform der Lab Messung des Zink-Komplexes	64
10.3	Koordination der Zinkatome	65
10.4	Rest- und Deformationsdichte im Zink-Komplex	67