

Zusammenfassung

Es wurde ein bestehender Tieftemperaturmeßplatz durch einen CCD-Flächendetektor erweitert. Damit sind nun Elektronendichtebestimmungen bei Temperaturen bis zu 20K innerhalb von einer Woche möglich, wobei hervorragende Kristallqualität Voraussetzung ist.

Es wurde ein Huber 4-Kreis Goniometer mit einem geschlossenen Helium Kryostaten der Firma APD verwendet. Der Ausbau mit einem Bruker-Apex Detektor war mit Mitteln der DFG möglich. Damit verbunden war auch eine neue Steuerung des Goniometers, die nun komplett über die Bruker-Software möglich ist. Mit dem vorher verwendeten Beryllium Zylinder war die erreichbare Datenqualität nicht zufriedenstellen, da dieser stark strukturierte Streustrahlung erzeugt. Um die für die Elektronendichtebestimmung nötige Datenqualität zu erreichen, wurde am Beginn des Umbaus ein Kapton-Vakuumzylinder neu entwickelt. Dieser Zylinder besteht nur aus 0.125 mm dicker Kaptonfolie. Damit war eine deutliche Reduzierung des Untergrundes möglich. Vor allem ist die Streustrahlung von Kapton-Folie kaum strukturiert. Bisher wurde der Meßplatz ausschließlich mit Mo-K α -Strahlung für Elektronendichtebestimmungen benutzt. Prinzipiell wäre auch eine Verwendung von Ag-Strahlung möglich, was aber aufgrund der geringeren Intensität problematisch ist. Es wird ein Graphit Monochromator verwendet. Zur Steigerung der Primärstrahlintensität wurde vor kurzem ein fokussierender Kollimator der Firma XOS installiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Elektronendichten von Strychnin, einem [1.1.1]-Propellan-Derivat, Adenosinmonophosphat und einem Dithiolat-Zink-Komplex experimentell bestimmt.

Die vergleichende Studie an Strychnin zeigt, daß mit vier verschiedenen Messungen an unterschiedlichen Geräten sehr gut reproduzierbare Elektronendichten erhalten werden können. Ein Vergleich zeigt eine geringe Abweichung zwischen Experiment und theoretischen Rechnungen.

An einem [1.1.1]-Propellan-Derivat konnte die experimentelle Elektronendichte nur mit Hilfe von Synchrotronstrahlung bei 100 K bestimmt werden. Es konnten alle Bindungen dieses hochgespannten Systems charakterisiert werden. Zwischen den Brückenkopftatomen wurde eine Bindung gefunden, was die Formulierung eines invertierten Kohlenstoffatoms rechtfertigt. Diese Bindung wurde schon länger durch theoretische Rechnungen vorhergesagt, konnte hier aber erstmals experimentell näher charakterisiert werden.

Die Elektronendichtebestimmung an Adenosinmonophosphat zeigt Probleme des Multipolmodells für Phosphoratome auf. Im Vergleich mit einer 100 K Messung scheint hier

eine niedrigere Temperatur um 25 K für Änderungen am Modell von großem Vorteil zu sein. Es konnte nur für die Messung bei 25 K und bei Verwendung eines modifizierten Modells eine brauchbare Übereinstimmung mit theoretischen Rechnungen erreicht werden. Die Modellierung von Phosphoratomen ist aber weiterhin problematisch und weitere Verbesserungen wären hilfreich.

In der Verfeinerung des Dithiolat-Zink-Komplexes konnten erfolgreich von Dr. Kloosters aus einem Neutronenexperiment erhaltene Wasserstoffparameter verwendet werden. Das Zinkatom zeigt eine bemerkenswerte Deformation der 3d und 4s Schale, die nicht in einfacher Weise mit der Koordinationsgeometrie zu erklären ist. Außerdem wurde eine Strukturierung der Deformation beobachtet, die über die Möglichkeiten des vorhandenen Multipolmodells hinausgeht.

In den vergangenen zwei Jahren wurden Messungen zur experimentellen Elektrodichtebestimmung mit dem neu entwickeltem Meßplatz von zahlreichen Substanzen durchgeführt. Dabei wurden mehrere Aminosäure-Formiate, Tripeptide, Opioide, sowie Strychnin, Thymidin, Adenosinmonophosphat und ein Metallkomplex bei Temperaturen um 20 K gemessen. Außerdem wurden für DL-Serin hochaufgelöste Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen (298, 100 und 25 K) durchgeführt.