
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	Elektrostatiches 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

Teil I

Grundlagen

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Röntgenstrukturanalyse hat sich seit dem ersten Röntgenbeugungsexperiment an CuSO_4 , 1912 durch von Laue, zu einer der wichtigsten Untersuchungsmethoden zur Strukturbestimmung von Kristallen entwickelt. Durch methodische Entwicklungen, deren Umsetzung in Programmen und durch leistungsfähige Computer konnte die Aufklärung dreidimensionaler Strukturen chemischer Verbindungen zu einer Routineuntersuchung werden.

Während bei Messungen mit Einzelzählern der zeitliche Aufwand dafür im Bereich von mehreren Tagen liegt, kann, durch die Entwicklung von CCD-Flächendetektoren für Röntgenbeugungsexperimente in den 90er Jahren, die Messung nun innerhalb von wenigen Stunden durchgeführt werden. Noch deutlicher wird dieser Unterschied bei großen Zellkonstanten, da eine CCD-Messung nur wenig von der Anzahl der Reflexe abhängt. Auch die Messung von kurzlebigen Kristallen ist z.T. erst mit Flächendetektion möglich geworden. Darauf aufbauend arbeiten in den letzten Jahren nun einige Gruppen an vollautomatischen Systemen zur Kristallvermessung, um eine volle Auslastung eines CCD-Meßplatzes für die Servicekristallographie zu ermöglichen. Solche Systeme sollen dann bis zu 70 Messungen in einer Woche ermöglichen, was die Notwendigkeit der weiteren Automatisierung der Strukturbestimmung nach sich zieht.

Obwohl die experimentelle Elektronendichtebestimmung schon seit Ende der 60er Jahre möglich war, konnten ohne Flächendetektion in der Anfangszeit nur sehr wenige Experimente durchgeführt werden, da die dafür nötigen hochaufgelösten Experimente einen entsprechend höheren Zeitaufwand benötigten. So dauerten solche Experimente mit Punktzählern zum Teil mehrere Monate. Hier konnte man mit Hilfe von Flächendetektion den Aufwand so stark minimieren, daß mit Hilfe von Synchrotronstrahlung 1997 eine Messung innerhalb eines Tages möglich wurde[1].

Da die Trennung von thermischer Bewegung und Elektronendichte entscheidend ist, sind insbesondere für Molekülverbindungen tiefe Temperaturen nötig, wobei gleichzeitig die Streukraft der Probe zunimmt.

Um einen optimalen Meßplatz zu bekommen, sollten Meßtemperaturen um 20K mit CCD-Flächendetektion kombiniert werden. Aufgabe dieser Arbeit war es einen solchen Meßplatz für hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente aufzubauen. Die damit möglichen Messungen sollten die experimentelle Elektronendichtebestimmung von ver-

schiedenen Substanzen ermöglichen. Es wurde die Kombination eines CCD-Flächendetektors der neuesten Generation mit einem geschlossenen Helium-Kryostaten favorisiert und umgesetzt. Mit Hilfe des so aufgebauten Meßplatzes sind nunmehr Messungen bis hin zu Auflösungen von $\sin\theta/\lambda = 1.18\text{\AA}^{-1}$ innerhalb einer Woche möglich, sofern Kristalle von hervorragender Qualität und ausreichender Streukraft zugänglich sind. Eine weitere Optimierung des Meßplatzes war durch Verwendung eines fokussierenden Kollimators möglich, durch den vor allem der Anteil des Untergrundes deutlich minimiert werden konnte.

In den vergangenen zwei Jahren wurden Messungen zur experimentellen Elektronendichtebestimmung 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 Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen (298, 100 und 25 K) durchgeführt.

Kapitel 2

Röntgenstrukturanalyse

Die klassische Röntgenstrukturanalyse ist in zahlreichen Lehrbüchern ausführlich beschrieben [2, 3]. Diese Methode dient zur Strukturbestimmung von Einkristallen. Die Beugung von Röntgenphotonen an den Elektronen der zu untersuchenden Substanz liefert an definierten Punkten Intensitätsmaxima.

Durch genaue Messung der Reflexpositionen und Intensitäten läßt sich dann die Struktur bestimmen. Die Intensität der Reflexe ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$I(H) \sim F(H) * F^*(H), \text{ mit } H = ha^* + kb^* + lc^* \quad (2.1)$$

Dabei steht H für den reziproken Gittervektor eines Reflexes mit den Indizes h, k und l , wobei a^*, b^*, c^* die reziproken Gittervektoren darstellen. Die Werte der Strukturformfaktoren F lassen sich aus einer gegebenen Struktur über deren Elektronendichte berechnen. Um eine Struktur eines Einkristalls zu bestimmen, müssen neben einer Skalierung der Intensitäten auch einige Korrekturen einbezogen werden. Außerdem benötigt man neben den Intensitäten auch die Phasen der einzelnen Reflexe, auf deren Bestimmung später detaillierter eingegangen wird.

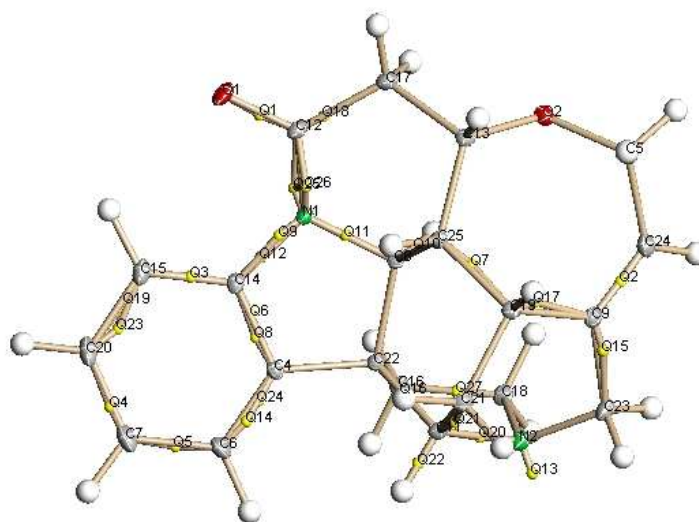
Die direkt aus der Messung zugängliche Intensitäten lassen sich aus einem gegebenen Strukturmodell berechnen. Die Anzahl der Elektronen bestimmt das Streuvermögen eines Atoms, da Röntgenbeugung nur an den Elektronen stattfindet. Die daraus folgende Streuwirkung ist für ein Atom spezifisch und hängt von seiner Ladung und dem Beugungswinkel ab. Der atomare Streufaktor bzw. Atomformfaktor beschreibt die Streuwirkung eines ruhenden Teilchens und läßt sich sehr genau berechnen. Durch die thermische Bewegung der Atome wird dieses Streuvermögen vermindert. Der resultierende Atomformfaktor f wird nach der Theorie von Debye und Waller beschrieben durch die Gleichung:

$$f = f_0 \exp\left(-B \frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right) \quad (2.2)$$

Anstelle des B-Faktors kann auch der Temperaturfaktor U ($U = B/8\pi^2$) verwendet werden. Nach der Strukturlösung, die normalerweise über direkte Methoden möglich ist, erhält man ein erstes Startmodell, was die Positionen der stärksten Streuer enthalten muß. Durch die Verfeinerung der Positionen und der isotropen Temperaturfaktoren

lassen sich dann alle Schweratompositionen bestimmen. Nach Einführung von richtungsabhängigen Komponenten der Temperaturenfaktoren (U_{ij}) liefert eine Verfeinerung mittels least squares-Verfahren ein Strukturmodell. Nach jeder Verfeinerung kann man mittels Differenzsynthese die Positionen von Elektronendichtemaxima bestimmen. Somit kann man schrittweise alle Leichtatompositionen, vor allem Wasserstoffatome, bestimmen. Je nach Meßtemperatur und gemessener Auflösung liefert eine solche Verfeinerung schon Informationen über Elektronenakkumulationen in Bindungen oder von freien Elektronenpaaren (siehe Bild 2.1).

Abbildung 2.1: Strychnin - sphärische Verfeinerung bei 25K



Q - Maxima der Differenzfouriersynthese

Eine Schwächung der Strahlung durch geometrische Einflüsse und Polarisation während des Streuvorgangs läßt sich durch den Lorentz- und Polarisationsfaktor (LP-Faktor) korrigieren, der auch die Lorentz-Form des Reflexprofils berücksichtigt. Für Bragg-Reflexe und Vier-Kreis-Geometrie ergibt sich:

$$2LP = \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} \quad (2.3)$$

Die Absorption der Röntgenstrahlung während der Beugung hängt von der durchlaufenden Kristallstrecke ab, was durch eine Absorptionskorrektur (A) berücksichtigt werden kann. Bei sehr guten Kristallen kann Extinktion auftreten, die im Rahmen des least squares-Algorithmus verfeinert werden kann. Damit ergibt sich für die gemessene Intensität insgesamt:

$$I_{hkl} = K^2 F^2(H) \cdot LP \cdot A \quad (2.4)$$

Der Faktor K enthält dabei die Extinktionskorrektur sowie andere nicht explizit aufgeführte Parameter. Der Temperaturenfaktor ist dabei im Strukturfaktor F^2 enthalten.

Dieser ergibt sich für eine Elementarzelle mit N -Atomen und den Temperaturfaktoren B_N zu:

$$F_{hkl} = \sum_N f_N \cdot \exp(-B_N \sin^2 \vartheta / \lambda^2) \cdot \exp[2\pi i(hx_N + ky_N + lz_N)] \quad (2.5)$$

Die gemessenen Intensitäten liefern nach allen Korrekturen die gemessenen Strukturfaktoren F_o wie folgt:

$$F_o = \sqrt{\frac{I_{hkl}}{H \cdot LP \cdot A}} \quad (2.6)$$

Nach Normalisierung liefert die letzte Gleichung den Betrag des Strukturfaktors. Die Phase des Reflexes muß noch durch die Lösung des Phasenproblems bestimmt werden. Hier ermöglicht das Strukturmodell die Berechnung der Phasen, die somit während der Verfeinerung dem Strukturmodell angepaßt werden. Wesentlicher Teil der Strukturlösung ist dabei die Bestimmung eines Anfangssatzes an Phasen, aus denen sich dann ein kompletter Satz an Phasen berechnen läßt. Da auch diese Methode hinreichend in den genannten Lehrbüchern beschrieben ist, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Wichtig ist für die Streuung, daß die Elektronendichte im Kristall als eine räumlich periodisch veränderliche Größe beschrieben werden kann, die stets positiv ist. Durch Fouriersynthese kann man zu den Strukturfaktoren gelangen, bzw. die Struktur aus den gemessenen Intensitäten berechnen. Die Elektronendichte ergibt sich als:

$$\rho(XYZ) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cdot \exp[-2\pi i(hX + kY + lZ)] \quad (2.7)$$

Ladungsdichtemaxima bestimmen dabei die Atompositionen. Der Atomformfaktor bestimmt dabei die Größe der Elektronendichte eines Ortes. Diese Informationen liefert somit die Kristallstruktur, wobei mit Hilfe eines least squares-Verfahrens alle Parameter verfeinert werden. Eine konventionelle Verfeinerung nimmt eine sphärische Ladungsverteilung um die Atomorte an. Alle nicht im Modell enthaltenen Effekte können dabei andere Parameter beeinflussen. So gehen z.B. Deformationen der Elektronendichte zum Teil in die Temperaturfaktoren der Atome ein. Wesentlich für eine Verfeinerung mit gegebener Anzahl von Parametern sind Gütefaktoren. Ein Kriterium ist die mittlere Abweichung von berechneten und gemessenen Strukturfaktoren, gegeben durch den sogenannten R-Wert, wobei dieser von der Anzahl der Parameter und damit der Flexibilität des Modells abhängt:

$$R = \frac{\sum_H ||F_o(H)| - |F_c(H)||}{\sum_H |F_o(H)|} \quad (2.8)$$

Durch unterschiedliche Gewichtung der gemessenen Reflexe erhält man einen gewichteten R-Wert und den 'goodness of fit' (GoF), die ebenso ein Maß für die Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Strukturamplituden sind.

Eine andere Methode der Beurteilung liefert ein Vergleich der gemessenen und berechneten Elektronendichten in Form einer Differenzdichte $\delta\rho(r)$:

$$\delta\rho(r) = \rho_{obs}(r) - \rho_{calc}(r) \quad (2.9)$$

Das so erhaltene Bild zeigt die Unterschiede zwischen Modell und Messung. Ausgehend von solchen Betrachtungen kann man nach besseren Modellen zur Beschreibung von Molekülstrukturen suchen. Die schon beschriebene Restdichte liefert dabei die Grundlage für die im weiteren beschriebenen Ladungsdichtemodellierungen. Auch Fehler bei Absorptions- und Extinktionskorrektur sowie andere systematische Fehler zeigen sich z.T. deutlich in der Restdichte.

2.1 Deformationselektronendichte

Bei der Bildung chemischer Bindungen ändert sich die Elektronendichte so, daß man sie nicht mehr aus kugelsymmetrischen Atomen zusammensetzen kann. Der Unterschied zwischen der Promoleküldichte, die aus neutralen sphärischen Atomen zusammengesetzt ist, und der Gesamtdichte wird als Deformationsdichte bezeichnet. Somit repräsentiert die Deformationsdichte den asphärischen Teil der Elektronendichte. Eine einfache Beschreibung der Gesamtelektronendichte ergibt sich durch die Summe von sphärischer Kern und Valenzelektronendichte und der asphärischen Deformationsdichte.

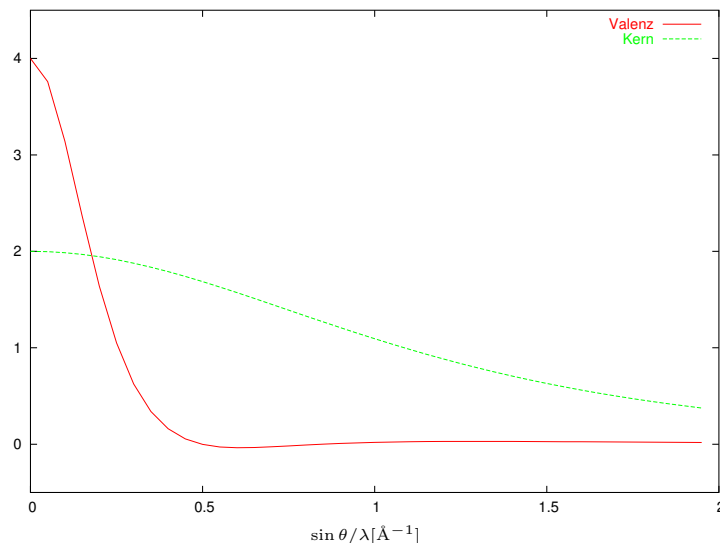
$$\rho_{atom}(r) = \rho_{core}(r) + \rho_{valence} + \rho_{deformation} \quad (2.10)$$

Diese Darstellung veranschaulicht den Unterschied der Gesamtelektronendichte und einer sphärischen Dichte. Die sphärische Dichte wird im allgemeinen mittels des sogenannten Promoleküls berechnet, welches sich aus den sphärischen neutralen Atomen zusammensetzt. Um die Deformationselektronendichte zu bestimmen, kann man mehrere Verfahren verwenden. Wesentlich ist immer die genaue Bestimmung der Kernpositionen und eine möglichst gute Beschreibung der thermischen Bewegung. Dabei entsteht für ein Röntgenbeugungsexperiment normalerweise das Problem, daß die Deformation der Elektronendichte z.T. mit in die Schwingungsparameter eingeht.

Einen direkten Ausweg liefert die Neutronenbeugung, da dort die Kernorte direkt bestimmt werden. Daraus folgt die X-N-Methode zur Bestimmung der Deformationsdichte, welche die Positionen und Schwingungsparameter der Neutronenbeugung und die Elektronendichteinformation aus der Röntgenbeugung benutzt. Bei dieser Methode erhält man somit eine modellunabhängige Deformationsdichte direkt aus zwei Experimenten. Dabei sind aber zwei möglichst vergleichbare Experimente Voraussetzung für gute Ergebnisse. Ein Problem ist dabei, daß Neutronenbeugungsexperimente aufgrund des geringeren Neutronenflusses nur mit sehr großen Kristallen (üblicherweise 5-20mm³) durchgeführt werden können, die für Röntgenbeugungsexperimente nicht geeignet sind. Auch Unterschiede in der Temperatur und systematische Fehler der beiden nötigen Beugungsexperimente können hierbei das Ergebnis beeinflussen.

Eine Möglichkeit mit nur einem Experiment liefert die X-X-Methode, bei der nur Röntgenbeugungsdaten verwendet werden. Da Valenzelektronen deutlich diffuser als Kernelektronen verteilt sind, ist der resultierende Streubeitrag nur bei niedrigen Auflösungen signifikant. D.h. die Kerndichte bestimmt hauptsächlich die Beugungsintensitäten bei hoher Auflösung (siehe Abb. 2.2).

Abbildung 2.2: Radiale Abhängigkeit des Strukturfaktors von Kohlenstoff



Streubeitrag der Kernelektronen(rot) und Valenzelektronen(grün)

Damit kann man aus der Verfeinerung von ausschließlich hochaufgelösten Daten ein Strukturmodell erhalten, das kaum von der Deformationsdichte beeinflusst ist. Auf der anderen Seite enthalten die niedrig aufgelösten Daten nahezu die komplette Information zur Deformationselektronendichte. Bildet man nun die Differenz aus der Elektronendichte dieser Daten und dem vorher bestimmten Strukturmodell ohne asphärische Anteile, so erhält man ebenfalls die Deformationsdichte. Dabei ist die Grenze zwischen den beiden Bereichen frei wählbar und bestimmt z.T. die resultierende Deformationsdichte. Die Auswahl dieser Grenze ist durch die Auflösung des gemessenen Datensatzes limitiert. Daraus ergibt sich normalerweise eine Grenze um 0.8\AA^{-1} .

2.2 Multipolmodell

Eine weiterführende Möglichkeit besteht in der Erweiterung des verfeinerten Modells mit asphärischen Anteilen. Der Multipolformalismus [4], der im Detail z.B. von Coppens beschrieben wird [5], liefert somit ein Bild der Gesamtelektronendichte in Form eines analytischen Ausdrucks. Die dabei erreichte bessere Beschreibung benötigt aber auch zusätzliche in der Verfeinerung zu bestimmende Parameter, was eine hochaufgelöste Messung essentiell macht. Die verwendeten Multipolfunktionen haben die Form:

$$y_{lm+}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) \cos m\phi \quad (2.11)$$

$$y_{lm-}(\theta, \phi) = N_{lm} P_l^m(\cos \theta) \sin m\phi \quad (2.12)$$

Dabei sind die Funktionen P_l^m die dazugehörigen Legendre-Polynome mit den Normalisierungsfaktoren N_{lm} . Somit ergibt sich für die atomare Elektronendichte ρ_{atom} , dar-

gestellt mit Hilfe der Populationen P :

$$\rho_{atom}(r) = P_C \rho_{core}(r) + P_v \kappa^3 \rho_{valence}(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{lm\pm} y_{lm\pm}(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

Über Fouriertransformation ist der resultierende Formfaktor zu erhalten:

$$f_j(H) = \int \rho_j(r) \exp(2\pi i H \cdot r) dr \quad (2.14)$$

$$f_j(H) = P_{jc} f_{jc}(H) + P_{jv} f_{jv}(S/\kappa) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=0}^l \sum_p P_{jlm\pm} f_{jlm\pm}(S/\kappa') \quad (2.15)$$

Da dieses Modell die Gesamtelektronendichte beschreibt, läßt sich nun eine statische Deformationselektronendichte aus zwei Modellen berechnen:

$$\delta\rho(r) = \rho_{mul}(r) - \rho_{pro}(r) \quad (2.16)$$

Dabei wird als Referenzdichte $\rho_{pro}(r)$ ein Promolekül bestehend aus sphärischen Atomen benutzt. Die Multipoldichte ρ_{mul} läßt sich aus der Summe der atomaren Elektronendichten ρ_{at} berechnen. Dafür werden die Atompositionen der Multipolverfeinerung benutzt. Der wesentliche Vorteil dieser Beschreibung besteht in dem erhaltenen analytischen Ausdruck für die Gesamtelektronendichte, da erst dadurch eine weiterführende quantitative Beschreibung der experimentellen Elektronendichte möglich wird [5]. Ein neuer Übersichtsartikel zur Anwendung dieser Methode ist 2001 publiziert worden [6].

Eine weitere Möglichkeit der Beschreibung von asphärischen Anteilen in der Elektronendichte liegt im Hirshfeld-Formalismus[7]. Da nur der Multipolformalismus in dieser Arbeit angewendet wurde, soll darauf nicht näher eingegangen werden.

Kapitel 3

Quantenchemische Rechnungen

Detaillierte Diskussionen über quantenchemische Rechnungen finden sich in vielen Lehrbüchern (z. B. [8, 9]). Wichtig für diese Arbeit ist die Bestimmung der Elektronendichte des Grundzustandes, da diese mit den experimentellen Befunden verglichen werden soll. Dazu muß die zeitunabhängige stationäre Schrödingergleichung (3.1) gelöst werden. Diese liefert die Gesamtwellenfunktion eines Moleküls:

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

3.1 Berechnungen für isolierte Moleküle

Der Hamiltonoperator H des Systems setzt sich aus den Operatoren für kinetische und potentielle Energie des Systems zusammen. Die Lösung dieser Eigenwertgleichung liefert die Eigenwerte E und Eigenfunktionen Ψ des Moleküls. Dadurch sind alle elektronischen Eigenschaften eines Systems bestimmt. Ψ sind aber keine Observablen im Gegensatz zur Elektronendichte $\rho(r)$, und die Eigenfunktionen können zudem auch komplex sein. Über das Betragsquadrat der Wellenfunktion $|\Psi|^2$ ist allerdings eine zweckmäßige Interpretation möglich. Nach Born liefert diese Größe ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Raum anzutreffen, was der Interpretation als Elektronendichte $\rho(r)$ entspricht:

$$\rho(r) = |\Psi(r)|^2 = \Psi(r)\Psi(r)^* \quad (3.2)$$

Da die exakte Lösung der Schrödingergleichung aber nur für Systeme mit einem Elektron im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung möglich ist, muß eine Näherung der Wellenfunktion für alle größeren Systeme benutzt werden. Die Lösung der Schrödingergleichung im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung erfolgt dabei durch mehrere vereinfachende Annahmen:

- Produktansatz: Ψ kann durch das Produkt von 2-Elektronen-Wellenfunktionen (Molekülorbitale χ) beschrieben werden. Daraus ergibt sich nach Hartree für Gleichung 3.1:

$$H = \sum_i h(i) \quad (3.3)$$

Da die Wellenfunktion von Fermionen antisymmetrisch sein muß, beschreibt man die Gesamtwellenfunktion Ψ besser durch eine Slaterdeterminante, durch die auch das Pauli-Verbot beachtet wird:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_z(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_z(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_z(x_N) \end{vmatrix} \quad (3.4)$$

In dieser Gleichung beschreibt x_i die Koordinate eines Elektrons und χ_i ein Molekülorbital.

- Hartree-Fock Näherung: Auf jedes Elektron wirkt ein effektives Potential $V_{HF}(i)$ aller anderen Elektronen. Damit ergibt sich der Fock-Operator eines Elektrons zu:

$$f(i) = -\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_{HF}(i) \quad (3.5)$$

Δ steht dabei für die kinetische Energie des Elektrons, A für die Kerne und $V_{HF}(i)$ für das effektive Potential, das auf das i-te Elektron wirkt. Daraus ergibt sich das Problem, daß man vor der Lösung für ein Elektron, die Verteilung aller anderen Elektronen kennen muß. Die Lösung dieses Problems erfolgt iterativ. Dabei ergibt sich eine vom Startwert unabhängige Lösung, die man als self-consistent-field-Lösung (SCF) bezeichnet, da die $V_{HF}(i)$ konvergieren müssen.

- Die Molekülorbitale werden durch Linearkombinationen von Atomorbitalen beschrieben (LCAO-MO). Slaterfunktionen oder Kombinationen aus Gaussfunktionen setzt man als Näherung für Atomorbitale an.

Mit diesem Formalismus nähert man die exakte Wellenfunktion an. Die erhaltene Energie kann nach dem Variationsprinzip bei dieser Lösung nur gleich oder oberhalb der exakten Lösung sein. Damit hat man die Möglichkeit, die Güte einzelner Rechnungen zu vergleichen, da man mit einer niedrigeren Energie auch eine bessere bzw. genauere Wellenfunktion haben muß. Um die exakte Lösung zu erhalten, müßte man unendlich viele Basisfunktionen zur Beschreibung der Molekülorbitale verwenden und das System mit mehreren Determinanten beschreiben. Nur mit dem letzten Fall kann man die Elektronenkorrelationsenergie exakt beschreiben. Durch eine 'full configuration interaction'-Berechnung (FCI), in der man alle möglichen Konfigurationen im beschränkten Basissatz berücksichtigt, kann man die exakte Lösung der Schrödingergleichung innerhalb des Basissatzes berechnen. Das ist aber bei großen Basissätzen so zeitaufwendig, daß es mit den heutigen Computern nur für sehr kleine Moleküle möglich ist.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um die Korrelation aber dennoch beschreiben zu können, ohne den hohen Rechenaufwand zu betreiben.

Die erste ist eine Störungsrechnung, wobei in diesem Zusammenhang meistens Möller-Plesset-Rechnungen (MP2-4) durchgeführt werden. Da das Variationsprinzip in diesem Fall nicht mehr gilt, ist eine Einschätzung der Korrektur schwer.

Eine weitere Möglichkeit bietet die Dichtefunktionaltheorie [10], die sich von den Grundideen der Hartree-Fock-Theorie ableitet. Im Unterschied zu HF wird hierbei die Elektronendichte direkt modelliert und zur Beschreibung der Elektronenkorrelation wird ein Korrelations-Funktional verwendet. Hätte man den korrekten Ausdruck für das Korrelations-Funktional, könnte man auch auf diese Weise zu der exakten Lösung kommen. Die Lösung im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie(DFT) erfolgt nach dem Hohenberg-Kohn Variationstheorem [11] nach der Kohn-Sham Methode. Als Basisfunktionen kann man weiterhin Atomorbitale aus Gauss-Funktionen benutzen. Eine Verbesserung gegenüber Hartree-Fock-Rechnungen bei gleichem Zeitaufwand wird durch die Verwendung verschiedener Korrelations-Funktionale erreicht. Diese Funktionale sind dabei für Modellverbindungen so optimiert worden, daß experimentelle Befunde möglichst gut reproduziert werden. Man kann auch mit CI-Rechnungen berechnete Korrelationen für die Verbesserung der Funktionale verwenden. Ein wesentlicher Vorteil von DFT ist, daß die Elektronendichte gemessen werden kann, weshalb eine Optimierung des Dichtefunktional auf experimentelle Meßergebnisse überhaupt erst möglich wird. Durch verschiedene Ansätze, die Korrelation und das Dichtefunktional zu beschreiben, ergeben sich unterschiedliche Methoden für DFT-Rechnungen. In dieser Arbeit findet ausschließlich die Methode B3LYP Anwendung. Diese Methode benutzt das Funktional von Becke und nicht lokale LYP-Korrelationen [12, 13]. Diese Methode ist für die im folgenden untersuchten Substanzen gut geeignet. Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden alle mit dem Programm Gaussian98 [14] berechnet.

3.2 Berechnungen für periodische Systeme

Aus den Berechnungen für periodische Systeme lassen sich wichtige Informationen für die experimentelle Ladungsdichte gewinnen. Durch eine Berechnung eines Modells, basierend auf der experimentell gefundenen Geometrie, erhält man theoretische Ergebnisse, die sich direkt mit dem Experiment vergleichen lassen. Der einzige Unterschied liegt hier bei der Vernachlässigung der thermischen Bewegung. Das ist aber kein wesentlicher Nachteil, da das Hauptaugenmerk auch im Experiment auf der Bestimmung der statischen Elektronendichte liegt. Da diese Rechnungen sehr zeitaufwendig sind, kann man sie nur bei kleinen und möglichst hochsymmetrischen Systemen anwenden. Man kann auch theoretische Reflexintensitäten berechnen, die in gleicher Art und Weise wie die experimentellen Daten verfeinert werden können. Eine Möglichkeit dazu bietet das Programm Crystal98 [15]. Eine Alternative zur Berechnung eines theoretischen Datensatzes bietet sich, indem man die Elektronendichte eines isolierten Moleküls in eine beliebige Zelle setzt und dann periodische Randbedingungen annimmt. So kann man mittels Fouriertransformation aus der Dichte eines isolierten Moleküls ein Beugungsexperiment simulieren. Die so erhaltenen Informationen liefern aber nur Informationen des isolierten Moleküls und enthalten keinerlei Kristalleffekte.

Kapitel 4

Interpretation der Gesamtelektronendichte

4.1 Topologische Analyse der Elektronendichte

Wichtige Punkte in Molekülstrukturen sind die Bindungen zwischen einzelnen Atomen. Diese Bindungen zeichnen sich durch eine charakteristische Elektronendichteverteilung aus, die je nach Art der Wechselwirkung unterschiedlich ist. Entscheidend ist der Verlauf der Elektronendichte zwischen zwei an einer Bindung beteiligten Atomen. Für eine kovalente Bindung findet man z.B. eine Ladungsakkumulation auf der Bindung, was für rein ionische Bindungen nicht der Fall ist.

Um Atome und Bindungen zu charakterisieren, kann man Baders Theorie von Atomen in Molekülen [16] benutzen. Entwickelt für die Interpretation von berechneten Grundzustandsdichten lassen sich aber auch experimentelle Dichten auswerten, und damit ist ein direkter Vergleich von theoretischen Rechnungen mit experimentellen Befunden möglich. Wichtig hierbei ist das Vorliegen einer Gesamtdichte, die keine thermischen Effekte enthält. Die gesamte Theorie baut dabei nur auf der Elektronendichte auf und benötigt lediglich hinreichend genaue Ableitungen der Dichte zur Interpretation.

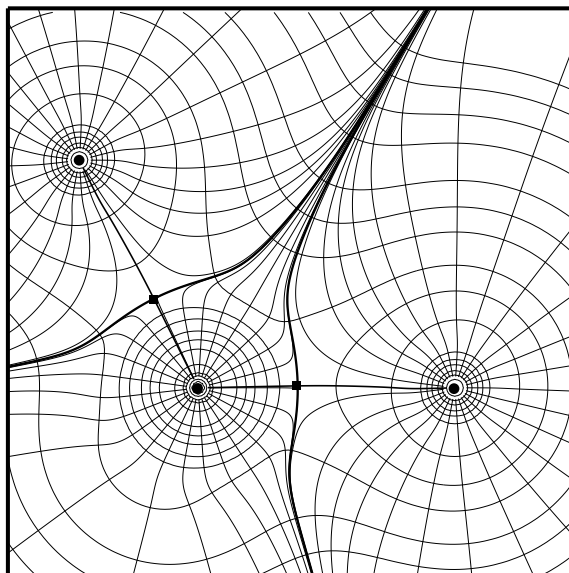
Eine topologische Analyse der Elektronendichte liefert Aussagen zu vielen Eigenschaften des Moleküls. So können Bindungen mittels kritischer Punkte charakterisiert werden. An diesen Punkten ist der Gradient der Elektronendichte Null. Ferner ergeben sich atomare Bereiche durch eine Betrachtung des gesamten Gradientenvektorfeldes. Daraus erhaltene Atome lassen sich wieder exakt zu der Gesamtdichte zusammensetzen. Für andere Moleküle ergibt sich auch die Möglichkeit, diese näherungsweise aus der Summe solcher Atome zu erhalten. Die volle topologische Analyse der experimentellen Daten ist im Programmpaket XD [17, 18] implementiert. Für die theoretische Analyse wurde das Programm Morphy98 [19] verwendet.

4.2 Gradientenvektorfeld

Folgt man den Trajektorien des Gradienten der Elektronendichte, gelangt man zu einer Darstellung des Gradientenvektorfeldes, der Gesamtheit aller Gradientenvektoren. Durch die kritischen Punkte und durch den Verlauf dieser Trajektorien kann man die Gesamtelektronendichte eines Moleküls interpretieren und partitionieren.

Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 4.1 exemplarisch das Gradientenvektorfeld von Schwefeldioxid(SO_2) dargestellt. Die Elektronendichte stammt dabei aus einer Hartree-Fock Rechnung mit dem Programm Gaussian98 [14] mit dem Basissatz 6 – 311G*. In Abbildung 4.1 ist das Gradientenvektorfeld mit Isokonturlinien der Elektronendichte, flußlosen Flächen ('zero flux surfaces'-ZFS) [20], dem Molekülgraphen und den kritischen Punkten dargestellt. Die gesamte Darstellung inklusive dem Molekülgraphen und der kritischen Punkte ergibt sich dabei aus der Elektronendichte.

Abbildung 4.1: Gradientenvektorfeld von SO_2



● - Atomorte, ■ - bindungskritische Punkte
dünn - Trajektorien des Gradientenvektorfeldes und Isokonturlinien der Elektronendichte
dick - ZFS und Bindungspfade

In einem kartesischen Koordinatensystem mit den Basisvektoren a , b und c ist der Gradientenvektor definiert als:

$$\nabla\rho(r) = a\frac{\partial\rho(r)}{\partial x} + b\frac{\partial\rho(r)}{\partial y} + c\frac{\partial\rho(r)}{\partial z} \quad (4.1)$$

Die Gesamtheit der Gradientenvektoren wird als Gradientenvektorfeld bezeichnet. Jede Trajektorie des Gradientenvektorfeldes kommt aus dem Unendlichen und endet

an einem Punkt, den man als Attraktor bezeichnet. Attraktoren können Kernorte, bindungskritische Punkte und in seltenen Fällen sogenannte 'non nuclear attractors' (NNA's) sein. Die ZFS sind die Flächen, die nicht von einem Gradientenvektor geschnitten werden, wodurch die Gesamtelektronendichte in atomare Bereiche unterteilt wird, die eigenständig betrachtet werden können. Die bindungskritischen Punkte befinden sich auf den ZFS. In Abbildung 4.1 ist die Segmentierung der Gesamtdichte in atomare Bereiche durch die ZFS gut erkennbar. Die Lage der Atomorte sowie die Bindungspfade sind eindeutig zu erkennen und entsprechen den klassischen Erwartungen. Die bindungskritischen Punkte liegen auf den Schnittpunkten der Bindungspfade mit einer ZFS.

Durch Integration über die so erhaltenen atomaren Bereiche kann man atomare Elektronendichten und atomare Eigenschaften berechnen. So sind z.B. Ladung und Größe eines Atoms durch Kenntnis der ZFS aus der Gesamtelektronendichte berechenbar. Auf diese Weise liefert die Elektronendichte Aussagen zu atomaren Bereichen nach dem Bader-Formalismus. Prinzipiell können die so erhaltenen Atome wieder zu Gruppen oder Molekülen zusammengefügt werden, deren Eigenschaften sich aus der Summe der Einzeldichten ergeben. Da aber jedes Atom eine stark differenzierte Gestalt hat, kann ein solches Zusammenfügen, außer für das Ursprungsmolekül, aus dem die Atome stammen, immer nur eine Näherung darstellen.

Es gibt mehrere Wege, die ZFS zu bestimmen. Aufgrund der benötigten Genauigkeit ist immer erheblicher Rechenaufwand nötig. Ein Weg, die ZFS zu bestimmen, wird von Biegler-König beschrieben [21]. Auch die darauffolgende Integration über die so bestimmten Bereiche kostet erhebliche Rechenzeit. So sind insgesamt 10-20 Stunden Rechenzeit pro Atom bei einem PentiumIV-Prozessor mit 2GHz nötig, um aus einer experimentellen Multipolelektronendichte zu den atomaren Eigenschaften zu gelangen. Eine neue Methode, diese Integration zu beschleunigen, bietet das Programm Integrity [22], das nicht die analytische Beschreibung der Elektronendichte, sondern nur die Dichte in Form eines Grids benutzt. Daraus ergeben sich Integrationszeiten von nur noch 10-30 Minuten pro Atom. Das Erstellen geeigneter Grids benötigt aber einige Stunden Rechenzeit und der erforderliche Arbeitsspeicher für große Moleküle stellt noch ein Problem für heutige Standardrechner dar.

4.3 Kritische Punkte

Jeder Punkt der Elektronendichte, an dem der Gradient Null ist, heißt kritischer Punkt. Um einen kritischen Punkt vollständig zu charakterisieren, gibt man nicht nur den Wert der Elektronendichte an diesem Punkt an, sondern benötigt auch die zweiten Ableitungen der Elektronendichte. Diese Ableitungen lassen sich in Form der Hesse-Matrix $H(r)$ beschreiben:

$$H(r) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(r)}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (4.2)$$

Die drei Eigenwerte λ_i dieser Matrix, die z.B. mittels Diagonalisierung gewonnen

werden können, benutzt man zur Unterscheidung verschiedener Arten von kritischen Punkten. Diese unterscheiden sich durch die Anzahl ω der von Null verschiedenen λ_i und der Summe der Vorzeichen der λ_i . Letzteres bezeichnet man als Signatur σ . Diese Eigenwerte lassen sich mit bestimmten Eigenschaften korrelieren.

Tabelle 4.1: Klassifizierung von kritischen Punkten der Elektronendichte

Bezeichnung	(ω, σ)	
käfigkritischer Punkt	(3,+3)	alle λ_i positiv
ringkritischer Punkt	(3,+1)	ein λ_i negativ
bindungskritischer Punkt	(3,-1)	ein λ_i positiv
(non)nuklearer Attraktor	(3,-3)	alle λ_i negativ

4.4 Laplacefunktion

Die Laplacefunktion $\nabla^2\rho(r)$ ist definiert als Spur der Hesse-Matrix:

$$\nabla^2\rho(r) = \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial^2x} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial^2y} + \frac{\partial^2\rho(r)}{\partial^2z} \quad (4.3)$$

Aus ihrer Topologie lassen sich genaue Aussagen zu chemischen Eigenschaften treffen. So sind (3,-3)-kritische Punkte Orte von maximaler Valenzschalen-Ladungskonzentration (VSCC). Da die Laplacefunktion schon die zweite Ableitung der Elektronendichte ist, benötigt man erheblichen numerischen Aufwand, um kritische Punkte noch lokalisieren zu können. Aufgrund von experimentellen Fehlern, muß man bei der Interpretation der Laplacefunktion besonders kritisch sein, da sie eine sehr sensitive Größe ist. Das Auffinden von VSCC ist bei guten Daten aber möglich. Durch eine genaue Kenntnis der Laplacefunktion und auch der (3,+1)- und (3,-1)-kritischen Punkte der Laplacefunktion lassen sich ferner Aussagen zur Reaktivität treffen.

4.5 Bindungselliptizität

Chemische Bindungen lassen sich durch das empfindliche Maß der Bindungselliptizität ϵ näher charakterisieren:

$$\epsilon = \frac{\lambda_i}{\lambda_j} - 1 \quad (4.4)$$

Hier gehen die beiden negativen Eigenwerte der Hesse-Matrix (mit $\lambda_i > \lambda_j$) am bindungskritischen Punkt ein. Da diese beiden Eigenwerte die Krümmung senkrecht zur Bindung beschreiben, ist ϵ ein Maß für die Asphärizität einer Bindung. Damit kann aus ϵ eine Aussage bezüglich des π -Charakters einer Bindung erfolgen. Bader gibt z.B. für die

Folge Ethan, Benzol, Ethen die Werte 0.0, 0.23 und 0.45 an. Da auch bei ϵ die zweiten Ableitungen der Elektronendichte eingehen, ist auch diese Größe sehr stark von guten Daten und Modellierung abhängig.

4.6 Darstellungsmöglichkeiten

Neben der quantitativen Beschreibung der verschiedenen Eigenschaften einer Verbindung ist auch die graphische Darstellung von großem Interesse, da hiermit größere Zusammenhänge erkennbar und qualitative Vergleiche schnell möglich sind. Neben schon länger etablierten Darstellungsvarianten sind in der vorliegenden Arbeit auch einige für die Ladungsdichte neuere Varianten verwendet worden. Da mittels dieser Darstellungen der Informationsgehalt einer einzelnen Graphik deutlich erhöht werden kann, sollen die wesentlichen Merkmale aller Varianten hier kurz gegenübergestellt werden:

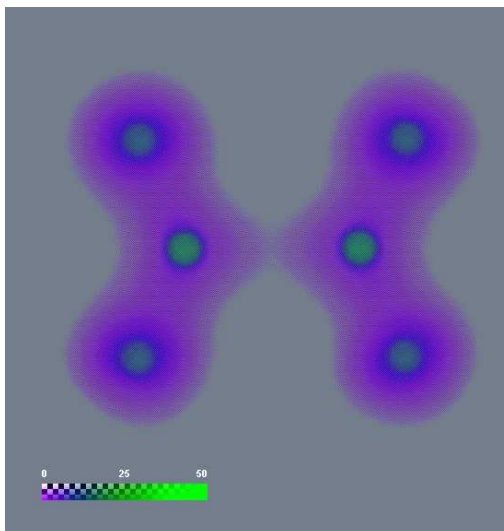
- Graph: Zur Darstellung einfacher Zusammenhänge, die im wesentlichen von einer Variablen abhängen.
- Konturplot: Zweidimensionale Darstellung einer Eigenschaft für eine vorgegebene Fläche im Raum, mittels Isoniveaulinien.
- Height field: Wie der Konturplot, aber der Wert an einem Punkt der Ebene wird als Höhe verwendet, und alles dreidimensional als gebogene Fläche dargestellt.
- Isofläche: Dreidimensionale Darstellung eines speziellen Wertes in Form einer Fläche im Raum, wobei jede Fläche einem Wert zugeordnet ist.
- Volume Rendering: Dreidimensionale Darstellung, in der jedem Wert eine Farbe und Transparenz zugeordnet ist. Damit können alle Punkte eines dreidimensionalen Bereiches in einer Graphik dargestellt werden.

Somit ist eine Darstellung von Eigenschaften ein- bis dreidimensionaler Verteilungen mit den verschiedenen Varianten möglich. Während die ein- und zweidimensionalen Darstellungen einfach zu bewerkstelligen sind, ergeben sich für eine dreidimensionale Darstellung immer Probleme aus Überlagerungen einzelner Punkte, so daß hier selten alle Punkte sichtbar sind. Zusätzlich steigt die Komplexität der Darstellungen mit der Menge der enthaltenen Informationen an, was für das Volume Rendering ein Problem darstellen kann.

Vor allem die letzte Variante ist bemerkenswert, da damit die komplette Verteilung einer Größe im Raum gleichzeitig visualisiert werden kann. Ohne Verwendung einer Transparenz wären hierbei immer die Außenflächen sichtbar. Somit ist die Nützlichkeit einer solchen Darstellung sehr von der geeigneten Wahl der Transparenz abhängig. Wenn alle nicht wesentlichen Bestandteile transparent sind, werden nur die interessantesten Bereiche sichtbar. Durch eine kontinuierliche Veränderung der Transparenz mit dem Wert der Funktion, können dreidimensionale Verteilungen effektiv visualisiert werden.

Dabei sind die Werte, für die eine hohe Transparenz gewählt werden sollte, je nach betrachteter Funktion unterschiedlich. Für sehr stark schwankende Größen kann sogar eine Anpassung speziell an das betrachtete Molekül nötig sein, was dann eventuell zu einem erschwerten Vergleich mit anderen Beispielen führen kann.

Abbildung 4.2: Volume Rendering der Gesamtelektronendichte von N_2O_4



In der Skala ist neben der Farbe auch die Transparenz dargestellt (oberer Teil)
Einheit $\text{e}/\text{\AA}^{-3}$

Ein einfaches Beispiel liefert die Gesamtelektronendichte, wie in Bild 4.2 exemplarisch für N_2O_4 gezeigt wird. Da jeder Punkt im Raum eine endliche Dichte besitzt, würde ein Volume Rendering ohne Transparenz nur die äußeren Flächen des berechneten Raumes, meist ein umhüllender Würfel, darstellen. Da aber eine geringe Dichte kaum eine Aussagekraft hat, läßt sich die Graphik leicht verbessern. Neben einer willkürlich zu bestimmenden Farbe erhält die Dichte mit abnehmendem Wert eine zunehmende Transparenz. Somit sind Punkte geringer Dichte nicht zu sehen und man kann letztendlich die Atompositionen erkennen (grün entspricht der höchsten Dichte). Desweiteren ist auch noch die Verteilung der Valenzelektronen um die Atome und in den Bindungsbereichen erkennbar (blau bis lila und zunehmend transparent).

Teil II

Experimenteller Aufbau

Kapitel 5

Motivation

Die experimentelle Bestimmung der Elektronendichte mittels Röntgenbeugung stellt im Gegensatz zur reinen Strukturbestimmung immer noch eine Herausforderung dar. Da für eine erfolgreiche Studie die Effekte der thermischen Bewegungen von Elektronendeformationen getrennt werden müssen, ist ein hochaufgelöstes Experiment bei möglichst tiefen Temperaturen essentiell. Die Anzahl der zu messenden Reflexe ist sehr hoch, da diese mit der Auflösung ansteigt. Zudem sollten die symmetrieäquivalenten Reflexe mehrfach gemessen werden, um eine hohe Genauigkeit der gemessenen Intensitäten zu erreichen. Damit waren diese Experimente bis in die 90er Jahre hinein extrem aufwendig, da jeder Reflex ohne Flächendetektion einzeln gemessen werden mußte.

Durch die Verwendung von Flächendetektoren wurde vor allem der zeitliche Aufwand stark reduziert, so daß in den letzten Jahren fast ausschließlich CCD-Flächendetektion zur experimentellen Elektronendichtebestimmung verwendet wurde. Auch die Verwendung von Imaging-Plates, die eine andere Technik zur flächenhaften Detektion benutzen, ermöglichen eine deutliche Meßzeitverkürzung, sind aber bisher nur selten für hochaufgelöste Experimente verwendet worden. Dadurch wurden viel mehr Messungen möglich, da eine Messung statt 2-3 Monate, was bei sequentieller Messung normal war, nur noch 3-14 Tage dauert. Durch Verwendung von Synchrotronstrahlung kann diese Meßzeit nochmals auf unter einen Tag reduziert werden [1].

Die Meßzeitverkürzung ist dabei speziell für zeitlich limitierte Strahlungsquellen, wie z.B. Synchrotronquellen, wichtig. Außerdem vereinfachen kurze Meßzeiten die Garantie von konstanten experimentellen Bedingungen. Auch die Gefahr von Strahlenschäden an den Kristallen wird dadurch deutlich verringert.

Da die genaue Entfaltung von thermischer Bewegung und Deformationselektronendichte ein entscheidender Teil der Ladungsdichtebestimmung ist, sollte eine Ladungsdichtemessung bei möglichst tiefen Temperaturen stattfinden. Durch die Verringerung der thermischen Bewegung, erreicht man auch ein besseres Signal/Untergrundverhältnis besonders für Hochwinkeldaten. So ist, unabhängig von der möglichen Meßzeit, eine Ladungsdichtebestimmung mit einer nötigen Auflösung von $\sin(\theta/\lambda) \geq 1.1\text{\AA}$ für organische Substanzen selbst bei sehr guter Kristallqualität erst ab Temperaturen unter 150K möglich. Eine weitere Reduzierung bis hin zu 20K bietet aber deutliche Vorteile, wie in Kapitel 7 noch detailliert beschrieben wird. Die Realisierung von langzeitstabilen

Tiefenperaturbedingungen ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich:

1. Verwendung einer offenen Gasstromkühlung: Diese Variante stellt eine sehr einfach zu handhabende Möglichkeit dar, die außerdem noch äußerst flexibel bei der Einstellung von Temperatur und Abkühlgeschwindigkeit ist. Bei Verwendung von flüssigem Stickstoff kann man damit bis zu 100K alle Temperaturen realisieren. Unterhalb dieser Temperatur bietet sich nur die Verwendung von flüssigem Helium an. Die dabei anfallenden Kosten sind allerdings erheblich, so daß diese Variante für ein Laborgerät nicht zum Dauerbetrieb geeignet erscheint. Desweiteren können Vereisungsprobleme speziell im niedrigen Temperaturbereich auftreten.

2. Verwendung von geschlossenen Kryostaten: Hierbei erfolgt die Kühlung ausschließlich über Wärmeleitung, was einige technische Voraussetzungen erfordert. Die Kühlung kann durch einen Kompressor mittels Joule-Thomson-Effekt gewährleistet werden. Anstelle einer üblichen Kühlflüssigkeit verwendet man hierbei meistens Helium im Kühlkreislauf, was besondere Anforderungen an die Dichtungen stellt, aber bei geringem laufendem Kostenaufwand Temperaturen bis hin zu 8K ermöglicht. Um solch tiefe Temperaturen stabilisieren zu können, muß der Kristall von der Umgebung mit einem Vakuum isoliert werden, was aber auch eine Vereisung des Kristalls weitestgehend verhindert. Durch diese Faktoren schränkt sich die Flexibilität der Kühlung erheblich ein und der zeitliche Aufwand bis zum Erreichen der Meßtemperatur steigt auf 2-10 Stunden an. Für lange Meßzeiten ist eine lange Evakuierung des Systems ratsam. Diese Kryostaten benötigen aber aufgrund ihres Gewichtes und der Größe meist spezielle Diffraktometerkonstruktionen.

Da die Meßzeiten für eine Ladungsdichtebestimmung recht lang und tiefe Temperaturen generell von Vorteil sind, sollte eine geschlossene Kühlung für den Aufbau eines CCD-Meßplatzes verwendet werden, die hochaufgelöste Messungen um 20K ermöglichen sollte.

Kapitel 6

Tieftemperaturmeßplatz

6.1 Aufbau

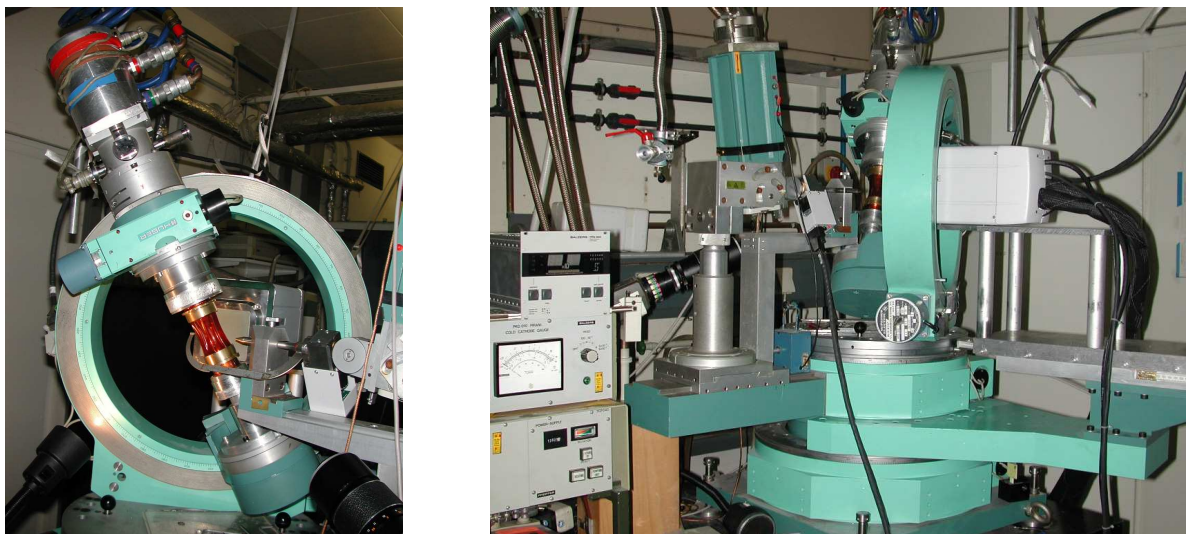
Der verwendete Meßplatz ist mit einem Standard-Röntgengenerator ausgerüstet und kann mit Mo- und Ag-Röntgenröhren betrieben werden. Cu-Strahlung kommt wegen der zu geringen möglichen Auflösung nicht in Frage. Da die Primärstrahlintensität bei Ag-Röhren aber deutlich geringer ist, wurden damit bisher nur Testmessungen durchgeführt, so daß bisher nur Experimente mit Mo-K α -Strahlung durchgeführt wurden. Es wurde ein Huber 4-Kreis-Diffraktometer benutzt, da dieses die nötige Stabilität für den 12 kg schweren Kryostaten, der direkt in der Eulerwiege befestigt ist, besitzt. Zur weiteren Steigerung der Primärstrahlintensität wurde vor kurzem noch ein fokussierender Kollimator in das System integriert.

Die Steuerung des kompletten Systems läuft dabei über die zum APEX CCD-Flächendetektor [23] gehörende Motorsteuerung und Software. Der Detektor zeichnet sich durch hohe Empfindlichkeit und Geschwindigkeit aus. Die Auflösung des 63x63mm großen Chips beträgt 2048x2048 Pixel, wobei nur eine Auflösung von 512x512 für die Datenauswertung verwendet wird, da sich bereits bei dieser Auflösung die Reflexpositionen und Reflexintensitäten hinreichend genau bestimmen lassen. Aufgrund der Größe des Chips wird keine Glasfaseroptik für die Vergrößerung der aktiven Detektorfläche benötigt, was auch die Empfindlichkeit steigert. Durch die Auslesegeschwindigkeit von 400MHz und die Verwendung von 4 Ausleseports kann damit ein Bild innerhalb von 3.5s komplett verarbeitet und auf den Meßrechner übertragen werden. Die komplette Digitalisierung des Bildes läuft dabei intern im Detektor ab.

6.2 Kryostat mit neu entwickeltem Kaptonzylinder

Wie schon erwähnt, benötigt man bei der Verwendung eines geschlossenen Kryostaten ein Vakuum zur Wärmeisolation des Kristalls. Da das Vakuum über mehrere Tage bei 10^{-6} mbar konstant gehalten werden muß, wird ein Mantel mit möglichst kleiner Leckrate benötigt. Da dieser sich im Strahlengang befindet, ist die Auswahl möglicher Materialien stark eingeschränkt. Daraus folgen üblicherweise Beryllium oder Kohlenstoffzylinder für

Abbildung 6.1: Diffraktometeraufbau



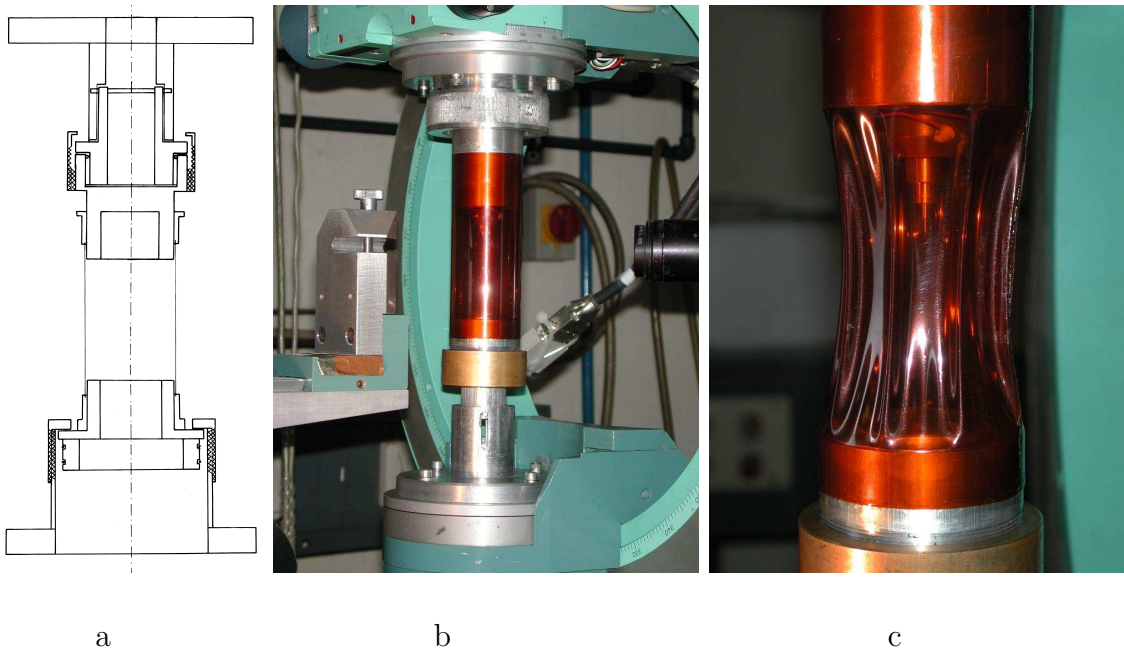
Kaptonzylinder in Kombination mit CCD-Detektor für eine Tieftemperaturmessung

Röntgenbeugungsuntersuchungen, die sich durch eine relativ geringe Absorption auszeichnen, aber leider deutliche Streustrahlung produzieren. Durch Verwendung eines Sekundärkollimators vor dem Detektor kann man bei einem Punktzähler diesen Einfluß weitestgehend minimieren. Bei flächenhafter Detektion ist ein solcher Kollimator aufgrund der geometrischen Gegebenheiten nicht verwendbar, so daß Notwendigkeit bestand, diese Streustrahlung so weit wie möglich zu reduzieren.

Dementsprechend wurde am Anfang der Arbeit ein neuer Vakuumzylinder konstruiert, der den Untergrund merklich reduziert. Da nur wenig Material im Strahl sein durfte und die Beweglichkeit des Diffraktometers nicht eingeschränkt werden sollte, wurde eine nur 0.1mm dicke Kapton-Folie verwendet. Kapton zeichnet sich durch eine extreme mechanische Stabilität aus. Durch Verklebung mit 2-Komponenten Epoxidharz läßt sich eine einfache Folie in die gewünschte Form bringen. Die Konstruktion wurde so gewählt, daß keinerlei Halterung in den Strahlengang kommt. Zur Stabilisierung genügt eine Verspannung des Zylinders innerhalb der Eulerwiege mittels Verschraubungen. Die Größe des Zylinders wurde dabei an die Gegebenheiten des Meßaufbaus angepaßt. Wie in Abb. 6.2 zu sehen ist, kommt es bei der Evakuierung zu einer leichten Deformation des Zylinders, die aber auf dessen Haltbarkeit keinen großen Einfluß hat, da dieser nach dem ersten Evakuieren weitgehend formstabil bleibt. Die mittlere Darstellung zeigt dabei einen Zylinder vor der ersten Evakuierung.

Die Haltbarkeit der Zylinderkonstruktion kann momentan nicht abgeschätzt werden. Die anfängliche Konstruktion, die schon nach wenigen Minuten zum Reißen der Folie führte, konnte so optimiert werden, daß bisher nur 2 Zylinder verwendet wurden. Die Konstruktion des zweiten Zylinders war nur nötig, um Abschattungen für den kompletten meßbaren Bereich zu umgehen. Der wesentliche Unterschied ist eine geringe Ver-

Abbildung 6.2: Kapton-Zylinderkonstruktion



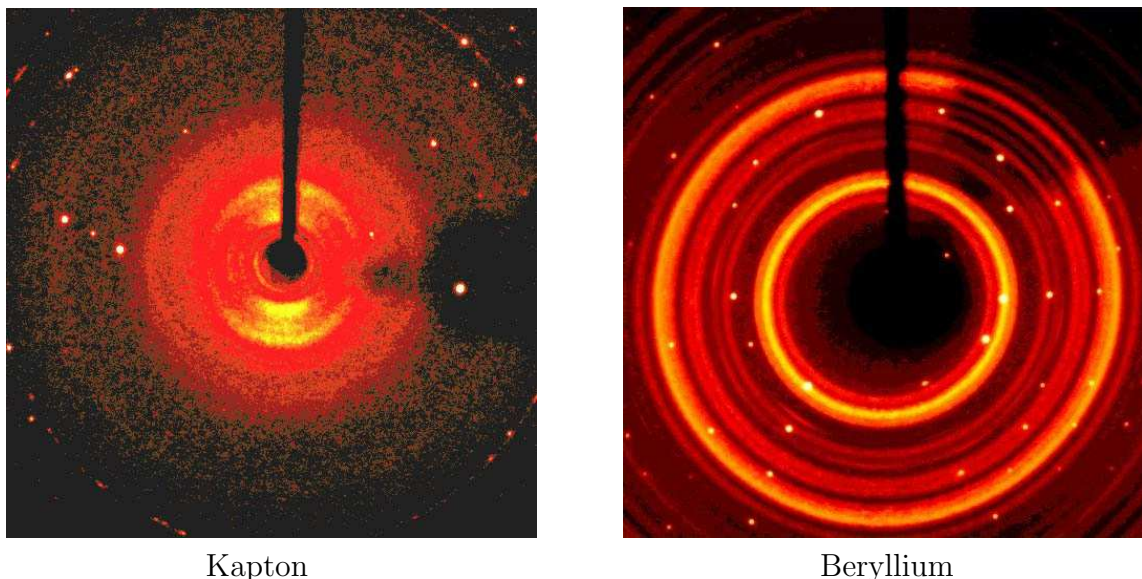
- a- schematische Darstellung des Aufbaus
 b- Kaptonzylinder vor dem ersten Evakuieren
 c- Kaptonzylinder im evakuierten Zustand

größerung. Beide Konstruktionen wurden in der Zeit meiner Doktorarbeit etliche Male evakuiert und zeigen bisher keine Abnutzungserscheinungen.

Mit der Verwendung von Kapton-Folie wurde, wie aus Abb. 6.3 zu erkennen ist, eine deutliche Verminderung der Streustrahlung erreicht und somit eine hochaufgelöste CCD-Messung bei 20K möglich. Um die Genauigkeit und Temperaturstabilität der Konstruktion zu überprüfen, wurde der Phasenübergang von TbVO_4 bei 32K untersucht. Wie schon 1971 berichtet [24], findet unterhalb 32K die Phasenumwandlung vom tetragonalen zum orthorhombischen Kristallsystem statt. Da dabei einzelne Reflexe aufspalten, kann man die Temperatur am Kristallort mit Hilfe dieser Kristalle bestimmen. Da die Phasenumwandlung sich über einen Temperaturbereich von 35-30K beobachten lässt, kann man die Meßtemperatur als ausreichend genau ansehen. Der Einfluß von Wärmestrahlung scheint zumindest bei dieser Temperatur gering zu sein, da selbst eine recht nah herangestellte Glühbirne zwar einen deutlichen Einfluß auf die Heizleistung der Temperaturregelung hatte, aber keine Veränderung des Beugungsbildes beobachtet werden konnte.

Ein zusätzlicher Vorteil des Kapton-Zylinders liegt in der Möglichkeit, den Kristall nach dem Abkühlen weiterhin optisch zu zentrieren, was bei den gängigen Konstruktionen nicht möglich war. Eine Nachzentrierung ist in jedem Fall nötig, da sich die Kristallposition beim Abkühlen um ≈ 0.75 mm aufgrund des Expansionskoeffizienten des Kryostaten ändert. Diese, hauptsächlich die Höhe betreffende Änderung, wirkt sich auch

Abbildung 6.3: Streustrahlung der verschiedenen Vakuumzylinder



Im Gegensatz zu den stark strukturierten und intensiven Pulverlinien von Beryllium zeigt Kapton kaum Streustrahlung.

in geringem Maße auf die seitliche Zentrierung des Kristalls aus, so daß eine Zentrierung nach dem Abkühlen, d.h. im evakuierten Zustand, essentiell ist. Eine Möglichkeit dies auch ohne optische Hilfsmittel zu tun, liegt in Zentrierrouninen, die in der üblichen Art aber nicht mit CCD-Detektoren zu bewerkstelligen sind.

Aufgrund einer sehr ähnlichen Diffraktometergeometrie am Meßplatz D3 des Hasy-lab(Desy-Hamburg) läßt sich der neu konstruierte Vakuumzylinder auch am Synchro-tron verwenden. Somit sind auch Synchrotronmessungen bei 20K mit CCD-Detektion möglich. Allerdings gibt es mehrere Synchrotronmeßplätze, die inzwischen mit den bereits erwähnten He-Gasstromanlagen ausgestattet sind, was bei kurzen Meßzeiten schein-bar unproblematisch ist.

6.3 Meßstrategien und erreichbare Auflösung

Die Meßstrategie bei festgelegter Auflösung wird hauptsächlich durch Symmetrie, Zell-größe, Meßzeit und gewünschte Redundanz bestimmt. Da die Meßzeit stark von der Auflösung und dem Kristall abhängig ist, läßt sich nur schwer eine allgemeingültige Aussage treffen. Durch den Aufbau ergeben sich einige geometrische Beschränkungen, die dazu führen, daß hauptsächlich ϕ -scans bei diesem Aufbau verwendet werden, da der mögliche ω -Bereich stark von 2θ abhängt. Außerdem schränkt die Kombination aus einem großen Flächendetektor und dem verwendeten Kryostaten bei hohem 2θ erheblich den verfügbaren χ -Bereich ein.

Eine mögliche Meßstrategie, die in den meisten Fällen eine gute Redundanz bei verträglicher Meßzeit liefert, sieht für den beschriebenen Aufbau folgendermaßen aus:

Tabelle 6.1: Meßstrategie einer hochaufgelösten Messung

Run	2θ	ω	ϕ	χ	ϕ -Inkrement	Frames	Meßzeit
1	-28.0	-28.0	-173.0	55.0	0.3	1150	5s
2	-28.0	-28.0	-173.0	20.0	0.3	1150	5s
3	-28.0	-28.0	-173.0	0.0	0.3	1150	5s
4	-58.0	-49.0	-173.0	55.0	0.3	1150	30s
5	-58.0	-49.0	-173.0	30.0	0.3	1150	30s
6	-58.0	-49.0	-173.0	10.0	0.3	1150	30s
7	-80.0	-65.0	-173.0	30.0	0.3	1150	120s
8	-80.0	-65.0	-173.0	5.0	0.3	1150	120s

Standardstrategie in der nur ϕ -scans benutzt werden

Diese Strategie liefert innerhalb einer Woche bei einem Kameraabstand von 5.5cm eine Auflösung von $\sin\theta/\lambda = 1.15 \text{ \AA}^{-1}$. Meßstrategien lassen sich recht gut mit zwei vorhandenen kommerziellen Programmen planen. Die Verwendung von Astro ermöglicht dabei eine schnelle Kontrolle einer bestehenden Meßstrategie, wobei eine Optimierung nur manuell möglich ist. Zeitlich aufwendiger läßt sich eine Meßstrategie komplett mit dem Programm Cosmo optimieren. Dazu benötigt man eine Liste aller möglichen scans, die durch die geometrischen Limitierungen des Aufbaus bestimmt sind. Desweiteren sind nur Detektorabstand, Orientierung des Kristalls und Meßzeit neben der gewünschten Auflösung nötig. Der relativ große Zeitaufwand von einigen Stunden für eine solche Optimierung stellt für eine Ladungsdichtebestimmung keine Meßzeitverlängerung dar, da in dieser Zeit schon mit Hilfe einer Standardstrategie die niedrig aufgelösten Daten gemessen werden können. In diesem wichtigen Bereich für die Dichteinformation ist eine hohe Redundanz und Vollständigkeit leicht ohne allzu großen zeitlichen Aufwand zu erreichen, da die Belichtungszeiten, wie in 6.1(Zeile 1-3) zu sehen, deutlich kürzer sind.

Die sich aus einer solchen Verfeinerung ergebenden Strategien liefern eine recht gleichmäßige Abdeckung des reziproken Raumes. Dazu werden allerdings sehr viele verschiedene 2θ -Stellungen, die alle unterschiedliche Meßzeiten haben, benötigt. Das steigert den manuellen Meßaufwand erheblich. Desweiteren ist eine optimale Integration und Datenreduktion von so vielen Stellungen auch deutlich aufwendiger. Die Ergebnisse aus ersten Tests waren vergleichbar mit denen einer Strategie mit nur drei 2θ -Positionen. Somit ist die Verwendung der Standardstrategie in den meisten Fällen zweckmäßig.

Da auch das Auffinden einer Art Standard-Strategie wesentlich zur Vereinheitlichung der Datensammlung führt, wurden in den letzten Jahren fast ausschließlich Strategien wie in 6.1 verwendet. Dies ermöglicht auch den direkten Vergleich verschiedener Datensätze zu einem sehr frühen Zeitpunkt, noch während der Messung. Das kann bei der nötigen Datenqualität für Ladungsdichtebestimmung sehr hilfreich sein, da die Auswahl eines geeigneten Kristalls wesentlich ist.

Teil III

**Experimentelle
Elektronendichtebestimmungen**

Kapitel 7

Strychnin - Ein Vergleich von vier Datensätzen

Da der Aufbau eines neuen Röntgenbeugungsmeßplatzes zentrale Aufgabe dieser Arbeit war, wurden im Vorfeld der Beschaffung des CCD-Flächendetektors hochaufgelöste Messungen an Strychnin-Einkristallen bei den Firmen Bruker-AXS(Karlsruhe) und Oxford-Diffraction(Oxford-UK) durchgeführt, um die in Frage kommenden Systeme zu testen.

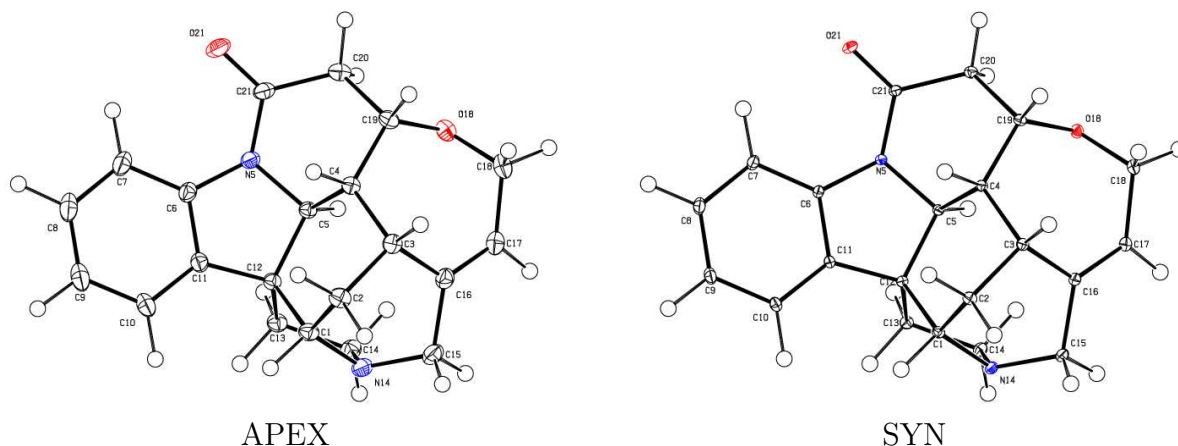
Die Struktur von Strychnin wurde schon früher bestimmt [25] und erschien aufgrund der damaligen Daten als geeignete Testsubstanz.

So lieferte Strychnin nach Umkristallisation aus Ethanol hervorragende Kristalle. Da alle getesteten Kristalle gleichbleibend hohe Qualität hatten, konnten Kristalle mit optimaler Größe für die Experimente ausgesucht werden. Bemerkenswert ist in diesem Fall, daß Kristallgrößen im Bereich von wenigen zehntel mm bis hin zu 2mm Kantenlänge in allen drei Dimensionen verfügbar waren. Dementsprechend wurde die Kristallgröße der Größe des Strahls angepaßt. Somit konnte für beide Messungen eine Ladungsdichtebestimmung durchgeführt werden. Aufgrund der technischen Möglichkeiten wurden diese Datensätze bei 100K mit N₂-Kaltgasstromkühlung gemessen. Außerdem wurde eine niedrig aufgelöste Messung bei 15K unter Verwendung einer offenen He-Kühlung in Oxford gemessen. Eine hochaufgelöste Messung mit dem letztgenannten Setup war zu diesem Zeitpunkt leider nicht möglich.

Dadurch bot sich die Gelegenheit, mit diesen Kristallen weitere Messungen zum Vergleich durchzuführen. Schließlich wurden noch eine Messung am neu aufgebauten Meßplatz bei 25K und eine Synchrotronmessung mit dem neu entwickelten Zylinder bei 15K durchgeführt. Dabei wurden vier unterschiedliche Kristalle verwendet, die für die Labormessungen vergleichbare Größen hatten ($\approx 0.5 \times 0.5 \times 0.4 \text{ mm}^3$). Für die Synchrotronmessung wurde zur Vermeidung von zu starken low-order Reflexen ein deutlich kleinerer Kristall mit einem Durchmesser von rund 0.3mm verwendet. Da es sich bei allen Kristallen um Formen mit sehr vielen Flächen handelte, sind die Kristallvolumina nur abgeschätzt. Die Kristalle hatten recht unterschiedliche Formen, aber alle waren recht gleichmäßig in alle Raumrichtungen gewachsen.

Da der Absorptionskoeffizient für diese Struktur nur 0.09 mm^{-1} (für Mo-K α) beträgt, war kein nennenswerter Absorptionseffekt zu erwarten. Somit lieferten eine analytische

Abbildung 7.1: Ortep Plots von Strychnin bei 100K und 15K



Absorptionskorrektur, die nur bei dem optisch vermessenen Kristall durchgeführt werden konnte, und der Versuch einer empirischen Absorptionskorrektur keine Verbesserung der Daten. Dementsprechend wurden die Korrekturen nicht für die weitere Verfeinerung benutzt.

Die wesentlichen kristallographischen Daten sind in Tabelle 7.1 zusammengefaßt. Die einzelnen Zellen unterscheiden sich nur schwach im Bereich von 100 bis 15 K. Die sich aus einem finalen least squares ergebenden Standardabweichungen der Zellkonstanten liegen unter der möglichen Meßgenauigkeit der verwendeten CCD-Systeme. Durch Verwendung verschiedener Reflexe bzw. Korrekturparameter läßt sich der Fehler abschätzen. Dieser Fehler liegt im Bereich einiger 100stel Å.

Der Vergleich der Experimente zeigt, daß mit allen benutzten Meßplätzen eine für eine Multipolverfeinerung nötige Auflösung und Datenqualität erreicht werden kann. Alle Datensätze wurden mit der für die Detektoren spezifischen Software integriert, d.h. daß nur für den Oxford-Datensatz eine andere Software benutzt wurde, da sich die Bruker Software mit wenigen Parametern an die unterschiedlichen Detektoren anpassen läßt. Eine Integration aller Datensätze mit der selben Software war leider nicht möglich.

Die Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe erfolgte mit dem Programm *sor-tav* [26]. Dabei werden die einzelnen Meßstellungen aufeinander skaliert und vor dem Mitteln stark abweichende Reflexe entfernt. Speziell diese sogenannte 'outlier rejection' ist für eine gute Datenqualität essentiell, da schon wenige stark abweichende Reflexe die Datenqualität negativ beeinflussen würden. Bei genauer Betrachtung der einzelnen Datensätze lassen sich solche Reflexe immer finden. Ihr Anteil lag in den hier besprochenen Labordatensätzen unter 1%. Lediglich für die Synchrotronmessung wurden dadurch einige Prozent der gemessenen Reflexe entfernt. Letzteres kann sehr viele Ursachen haben, z.B. wäre eine nicht vollständige Korrektur des Abfalls der Strahlintensität während der Messung denkbar. Die umfangreiche Datenanalyse in diesem Programm ermöglichte es auch, die Integrationsparameter für jede Messung zu optimieren.

Eine Alternative zur Skalierung, die aber hier nicht verwendet wurde, bietet das

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten der Strychnin Datensätze

Datensatz	APEX	OXFORD	SYN	HUBER
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁			
Temperatur	100K	100K	15K	25K
Wellenlänge	Mo-K α		0.53Å	Mo-K α
Monochromator	Graphit		Si(111)	Graphit
Zelle* A	11.309(1)Å		11.326(1)Å	
B	11.785(1)Å		11.765(1)Å	
C	12.002(1)Å		11.994(1)Å	
Diffraktometer	3-Kreis	Kappa'	Euler 4-Kreis	
Detektor	Apex	Saphire	Smart1K	APEX
Kristallgröße[mm ³] [†]	0.10	0.10	0.02	0.11
Meßzeit	5 Tage	3 Tage	4 Tage	12 Tage ⁺
Auflösung(sin θ / λ [Å ⁻¹])	1.22	1.21	1.18	1.15
Vollständigkeit	92.0%	91.4%	84.8%	92.4%
Reflexe: gemessen	128444	76554	40614	85918
unabhängig	11937	11615	10034	10475
> 2 σ	8480	8192	9461	9430
R _{int}	4.7%	2.8%	3.5%	2.5%
R _{1sph}	3.0%	3.5%	3.1%	3.0%
R _{multi} (I > 2 σ)	1.7%	2.3%	2.0%	1.7%
R _{multi} (alle)	2.6%	3.7%	2.3%	2.1%

* Mittelwerte der Messungen bei gleichen Temperaturen

+ reine Meßzeit acht Tage

† geschätztes Volumen

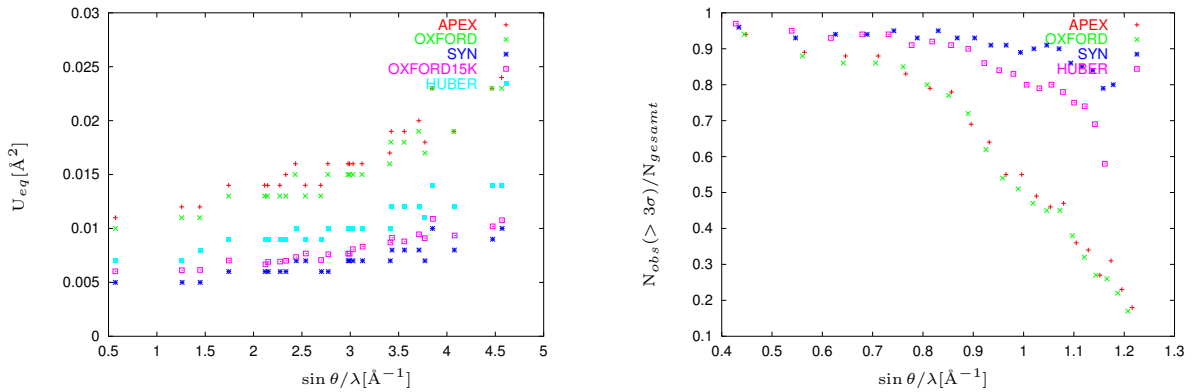
Programm sadabs [23], das etliche systematische Fehler entdecken und empirisch korrigieren kann. Auch hier werden ähnliche Korrekturen verwendet, aber die Datenanalyse ist aufgrund der sehr beschränkten Ausgabe weniger aussagekräftig.

Wegen der harten Strahlung konnte in allen Fällen auf eine Absorptionskorrektur verzichtet werden. Die Verwendung unterschiedlicher Kristalle ließ sich dabei nicht umgehen, da sich speziell nach einer Langzeitmessung im Stickstoffkaltgasstrom die Kristallqualität verschlechtern könnte und in allen Fällen eine optimale Messung erzielt werden sollte. Somit scheint ein Vergleich mit unterschiedlichen, aber frischen Kristallen in diesem Fall die beste Lösung zu sein, da oftmals die Streukraft im Hochwinkelbereich erst nach einiger Zeit sicher beurteilt werden kann. Desweiteren war die Synchrotronmessung mit dem im Labor verwendeten Kristall nicht möglich, da dort die Intensitäten im niedrigen 2 θ -Bereich zu stark waren. Insgesamt kann man von einer sehr guten Übereinstimmung sprechen.

Die Strukturen wurden mit dem Programm Shelxtl [23] gelöst und verfeinert. Es

wurde eine Strukturlösung als Startwert für alle Verfeinerungen benutzt. Die Geometrie aller Strukturen unterscheidet sich nur so geringfügig, daß darauf hier nicht näher eingegangen werden soll.

Abbildung 7.2: Einfluß der Meßtemperatur auf thermische Bewegung und Intensitätsverteilung



Entscheidender ist der Unterschied der verfeinerten Schwingungsparameter, da diese von der Meßtemperatur abhängen. Wie in Abbildung 7.2 zu sehen ist, führt die geringere Meßtemperatur um 20K zu einer deutlichen Reduzierung der thermischen Bewegung und gleichermaßen zu einem besseren I/σ -Verhältnis, vor allem bei hochaufgelösten Daten. Die entsprechenden Ortep-Darstellungen [27] (50% Wahrscheinlichkeit) sind in Abbildung 7.1 zu sehen.

Es ist bei beiden 100K-Messungen, ein deutlicher Abfall des Anteils der beobachteten Reflexe schon ab einer Auflösung von 0.85\AA^{-1} zu beobachten. Allein durch die Messung bei 25K ist bei ähnlicher Primärstrahlintensität ein solcher Abfall erst ab wesentlich höheren Auflösungen im Falle des Strychnins zu sehen. Der Einsatz von Synchrotronstrahlung führt zu einer weiteren Verbesserung. Mit Synchrotronstrahlung wäre in diesem Fall eine deutlich höhere Auflösung möglich gewesen. Geometrische Limitierungen beschränkten hier maßgeblich die erreichte Auflösung. Eine Erweiterung bietet die Möglichkeit, mit noch kürzerer Wellenlänge zu messen, was keine deutliche Steigerung der Meßzeit bedeuten würde. Lediglich die Umstellung der Wellenlänge kostet einige Zeit und ist nicht während einer Messung möglich, da sich dabei die Strahlage ändern kann.

7.1 Multipolverfeinerung

Alle Datensätze wurden in gleicher Weise verfeinert, um einen direkten Vergleich der Ergebnisse zu ermöglichen. Ausgehend von den sphärischen Verfeinerungen wurde eine schrittweise Verfeinerung der Multipolparameter durchgeführt. Dabei wurden zuerst

nur Monopole bis zur Konvergenz verfeinert, und dann in weiteren Schritten die Dipole, Oktopole und Hexadecapole ins Modell eingefügt. Als letzter Schritt wurden die Expansionsparameter κ mit verfeinert. Eine Verfeinerung unter Verwendung von lokaler Symmetrie oder mit chemischen Konstrains führte zu einer schlechteren Übereinstimmung und wurde deshalb verworfen. Für unterschiedlich hybridisierte Kohlenstoffatome wurden verschiedene Expansionsparameter verwendet, so daß insgesamt sieben unterschiedliche κ verfeinert wurden. Um Konvergenzprobleme zu umgehen, wurden alle lokalen Koordinatensysteme mittels der Schweratome definiert. Die Wasserstoffatome wurden ausgehend von den Positionen der freien sphärischen Verfeinerung auf die entsprechenden Neutronenabstände [28] gesetzt und deren Position dann nicht mehr verfeinert. Alle Datensätze lieferten so ein konvergentes Modell.

7.2 Restdichte

Eine wesentliche Größe zur Beurteilung der Verfeinerungen stellt die Restdichte dar, da sie alle nicht vom Multipolmodell erfaßten Anteile der Messung aufzeigt. Somit läßt die Restdichte einen Rückschluß auf Unzulänglichkeiten der Messung oder des verfeinerten Modells zu. Da sich für alle vier Messungen keine signifikanten Maxima oder Minima in dieser Fourierdifferenz zeigten, war das Multipolmodell ausreichend flexibel zur Reproduktion der gemessenen Elektronendichte und systematische Fehler in den Messungen können ausgeschlossen werden. Ein genauer Vergleich der einzelnen Messungen ist in Tabelle 7.2 gegeben.

Tabelle 7.2: Restdichten nach der Verfeinerungen an Strychnin

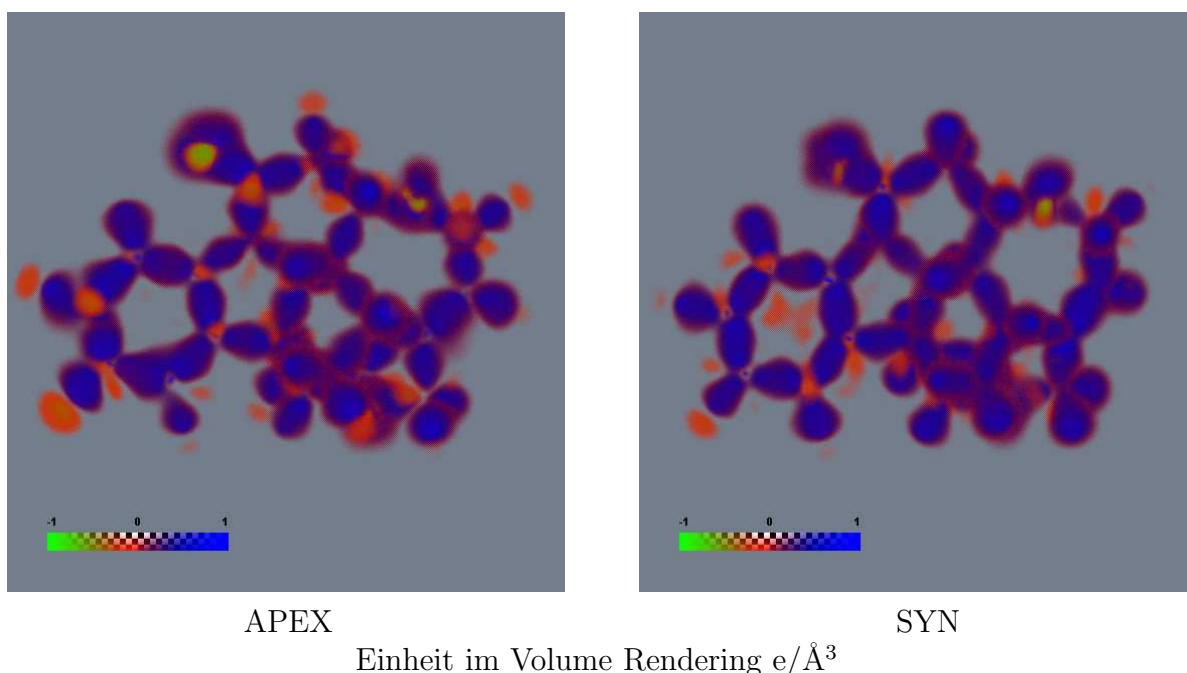
	APEX	OXFORD	SYN	HUBER
Maximum, alle Daten	0.16	0.15	0.25	0.24
Minimum, alle Daten	-0.13	-0.18	-0.20	-0.16
RMS, alle Daten	0.028	0.034	0.042	0.034
Maximum, Daten bis zu 1.0 \AA^{-1}	0.15	0.13	0.20	0.19
Minimum, Daten bis zu 1.0 \AA^{-1}	-0.11	-0.15	-0.14	-0.11
RMS, Daten bis zu 1.0 \AA^{-1}	0.025	0.030	0.036	0.028
Maximum, Daten bis zu 0.9 \AA^{-1}	0.13	0.12	0.18	0.15
Minimum, Daten bis zu 0.9 \AA^{-1}	-0.10	-0.11	-0.13	-0.10
RMS, Daten bis zu 0.9 \AA^{-1}	0.024	0.026	0.033	0.026

alle Werte in $e/\text{\AA}^3$

7.3 Deformationsdichte

Ein erster rein qualitativer Eindruck der Deformation der Elektronendichte ist mittels der Deformationsdichte zu sehen. Sie zeigt den Unterschied zu einem Promolekül, das aus sphärischen neutralen Atomen zusammengesetzt ist. Wie in Abb. 7.3 zu sehen ist, lassen sich sowohl Bindungen als auch freie Elektronenpaare recht einfach identifizieren. Der Vergleich der unterschiedlichen Datensätze zeigt nur sehr geringe Unterschiede, die nicht näher zu interpretieren sind.

Abbildung 7.3: Deformationsdichte von Strychnin



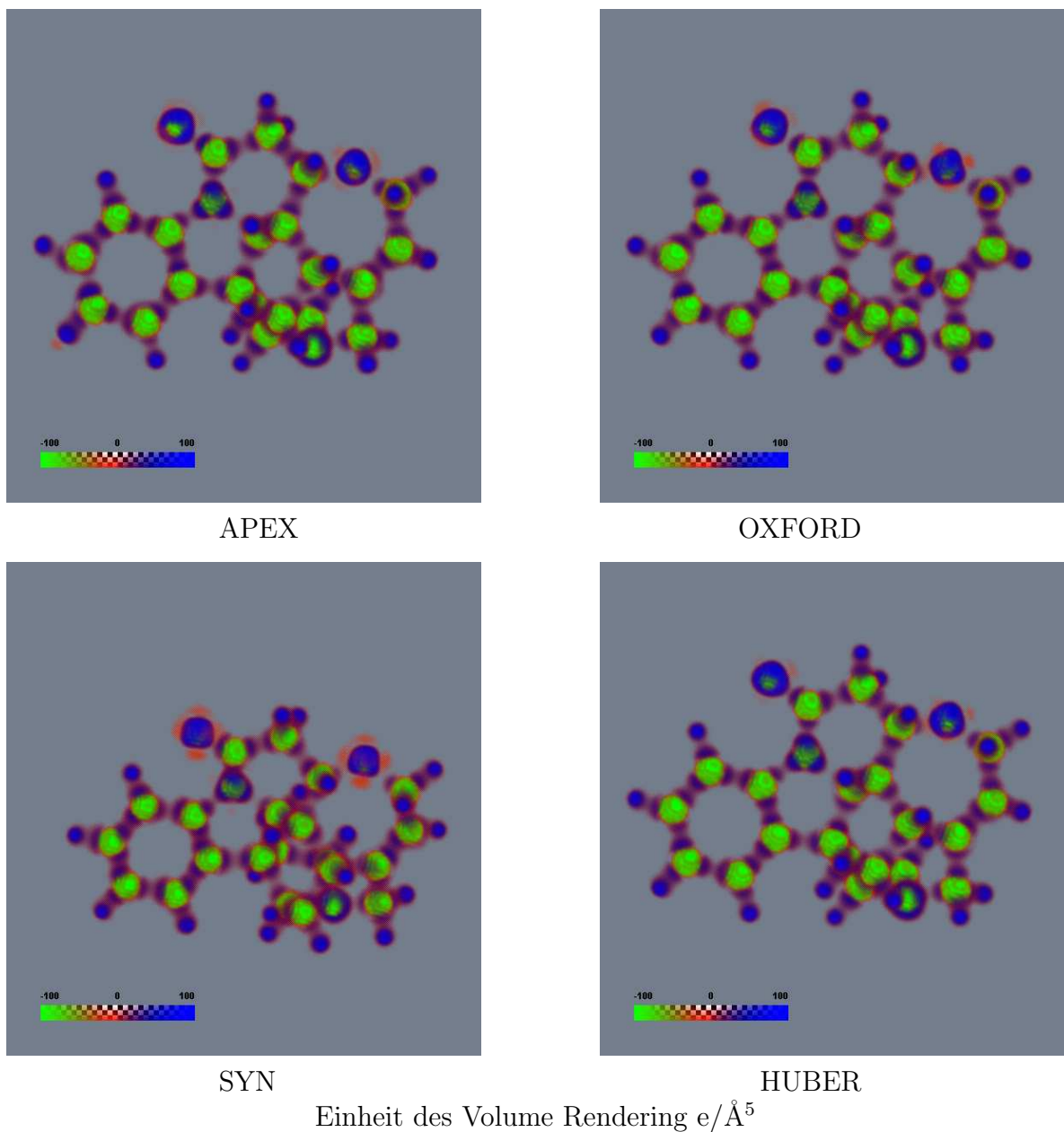
7.4 Laplacefunktion von Strychnin

Eine genauere Betrachtung der Elektronenverteilung liefert die Laplacefunktion, da man damit Ladungskonzentrationen, wie z.B. in freien Elektronenpaaren, lokalisieren kann. Da es sich hier schon um die zweite Ableitung der Elektronendichte handelt, müssen für die Werte höhere Standardabweichungen als bei der Dichte selbst in Kauf genommen werden.

In Abbildung 7.4 ist ein Volume Rendering der Laplacefunktion für Strychnin dargestellt. Dabei wird der Laplacian ($-\nabla^2\rho$) dargestellt, was allgemein zweckmäßig ist. Hierbei sind in einer einzigen Graphik alle wesentlichen Merkmale zu erkennen. Alle Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind klar durch einen Bereich von Ladungsverminderung (grün), der die Grenze von Kern und Valenzschale darstellt, zu erkennen. Bei den

Sauerstoffatomen wird dieser Effekt durch eine Ladungsakkumulation (blau) in der Valenzschale überlagert. Bei den Wasserstoffatomen sieht man dagegen nur eine Ladungsakkumulation im Bereich des Kerns, da dort nur Valenzelektronen vorhanden sind.

Abbildung 7.4: Laplacian von Strychnin



Kovalente Bindungen sind in dieser Darstellung klar als sattelförmige Bereiche zu erkennen. Zwischen zwei Atomkernen befinden sich auf der Bindung zwei Maxima der Ladungsakkumulation. Die deutlich polarereren Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen lassen sich klar von den anderen Bindungen unterscheiden, da dort eine geringere Ladungsak-

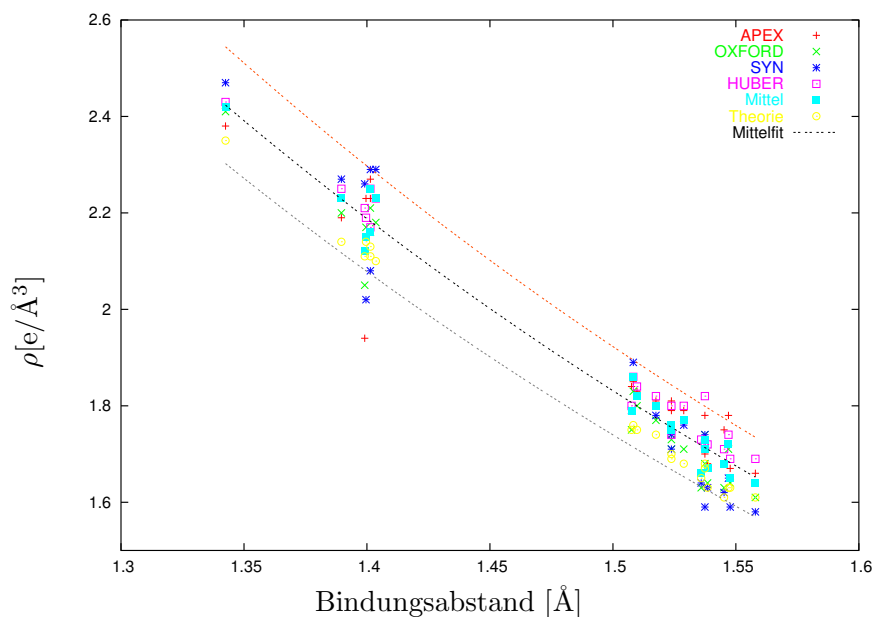
kumulation als bei weniger polaren Bindungen am Bindungsmittelpunkt herrscht. Einige geringe Unterschiede sind in Regionen nahe der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome zu erkennen (Ausprägung der roten Bereiche). Da diese Bereiche aber nur einen schwach negativen Laplacewert besitzen und in diesem Bereich die Darstellung zunehmend transparenter wird, ist dieser Unterschied vernachlässigbar. An diesem schwachen Effekt sieht man aber die Vorteile einer solchen Visualisierung, da ein solch kleiner Effekt sonst nur schwer zusammen mit den wesentlichen Eigenschaften darstellbar wäre.

7.5 Topologische Eigenschaften

Quantitative Werte sind durch Baders Theorie der Atome in Molekülen zu erhalten. Einen Vergleich der Elektronendichten an allen bindungskritischen Punkten liefert Tabelle 7.3.

Insgesamt ist zwischen allen Datensätzen eine sehr gute Übereinstimmung festzustellen, wobei allerdings die Kohlenstoff-Sauerstoff Bindungen eine etwas größere Abweichung zeigen. Der Unterschied verschiedener Bindungsstärken überwiegt aber bei weitem die Streuung der einzelnen Messungen, so daß alle Messungen den Ansprüchen einer Ladungsdichtebestimmung genügen.

Abbildung 7.5: BCP der C-C Bindungen in Strychnin



Mittelfit ist der Fit der Mittelwerte mittels der Funktion $a \cdot e^{b \cdot \rho}$.
Die parallelen Kurven grenzen den Bereich von 5% Fehler ab.

In Abbildung 7.5 ist der Verlauf der Elektronendichte der C-C Bindungen mit der Bindungslänge dargestellt. Fast alle Werte sind im Bereich eines Fehlers von 5% zum

Tabelle 7.3: Kritische Punkte der Elektronendichte von Strychnin

Bindung	Länge[Å] Huber	$\rho[e/\text{Å}^3]$					$\nabla^2[e/\text{Å}^5]$						
		APEX	OXFORD	SYN	HUBER	Mittel	Theorie	APEX	OXFORD	SYN	HUBER	Mittel	Theorie
O18–C18	1.4338(6)	2.08(4)	1.93(4)	1.85(6)	2.00(3)	1.96(9)	1.73	-19.0(1)	-16.2(2)	-14.3(2)	-16.6(1)	-16.5(19)	-13.3
O18–C19	1.4319(5)	2.00(4)	1.89(4)	1.82(6)	1.93(3)	1.91(7)	1.71	-14.5(1)	-14.9(1)	-13.0(2)	-16.3(1)	-14.7(13)	-13.1
O21–C21	1.2301(6)	3.28(5)	3.01(5)	3.08(7)	3.21(4)	3.15(12)	2.78	-39.3(2)	-34.0(3)	-34.3(3)	-40.5(3)	-37.0(33)	-15.6
N5–C5	1.4891(5)	1.76(3)	1.72(3)	1.76(5)	1.73(3)	1.74(2)	1.70	-9.6(1)	-9.1(1)	-7.3(1)	-8.6(1)	-8.6(9)	-15.4
N5–C6	1.4156(5)	2.13(4)	2.10(4)	2.13(5)	2.11(3)	2.12(1)	1.95	-18.4(1)	-20.7(2)	-15.1(2)	-20.2(1)	-18.6(25)	-19.9
N5–C21	1.3747(5)	2.39(4)	2.34(4)	2.48(6)	2.37(3)	2.40(6)	2.16	-21.0(1)	-23.0(2)	-28.7(2)	-22.7(1)	-23.8(33)	-23.1
N14–C1	1.4952(5)	1.86(3)	1.79(3)	1.79(5)	1.83(3)	1.82(3)	1.72	-13.2(1)	-13.8(1)	-12.4(1)	-12.3(1)	-12.9(6)	-15.0
N14–C14	1.4766(5)	1.85(4)	1.85(4)	1.82(5)	1.88(3)	1.85(2)	1.77	-13.5(1)	-12.1(1)	-11.8(1)	-11.7(1)	-12.3(8)	-16.2
N14–C15	1.4715(5)	2.01(4)	1.90(4)	1.82(5)	1.92(3)	1.91(7)	1.79	-14.7(1)	-11.3(1)	-9.8(2)	-13.0(1)	-12.2(20)	-16.5
C1–C2	1.5238(5)	1.79(3)	1.73(3)	1.74(5)	1.74(3)	1.75(2)	1.70	-14.9(1)	-12.2(1)	-11.2(1)	-12.7(0)	-12.7(15)	-14.5
C1–C12	1.5477(5)	1.67(3)	1.64(3)	1.59(5)	1.69(3)	1.65(4)	1.63	-10.4(1)	-11.1(1)	-9.3(1)	-12.1(0)	-10.7(11)	-13.2
C2–C3	1.5359(5)	1.66(3)	1.63(3)	1.64(5)	1.73(3)	1.66(4)	1.65	-10.9(1)	-8.7(1)	-10.2(1)	-11.8(1)	-10.4(12)	-13.7
C3–C4	1.5385(5)	1.68(3)	1.64(3)	1.63(5)	1.72(2)	1.67(4)	1.63	-11.6(1)	-8.5(1)	-9.4(1)	-11.5(0)	-10.3(15)	-13.2
C3–C16	1.5238(5)	1.81(3)	1.71(3)	1.71(5)	1.80(3)	1.76(5)	1.69	-11.6(1)	-11.1(1)	-9.8(1)	-11.9(1)	-11.1(9)	-14.3
C4–C5	1.5374(5)	1.70(3)	1.68(3)	1.74(5)	1.72(2)	1.71(2)	1.67	-12.4(1)	-10.2(1)	-10.9(1)	-11.5(0)	-11.2(9)	-13.8
C4–C19	1.5374(5)	1.78(3)	1.74(3)	1.59(5)	1.82(3)	1.73(9)	1.68	-16.2(1)	-13.6(1)	-9.7(1)	-16.6(0)	-14.1(31)	-14.2
C5–C12	1.5579(5)	1.66(3)	1.61(2)	1.58(5)	1.69(2)	1.64(4)	1.61	-10.5(0)	-10.0(0)	-10.0(1)	-11.8(0)	-10.6(8)	-12.8
C6–C7	1.3996(5)	2.23(3)	2.17(3)	2.02(6)	2.19(3)	2.15(9)	2.14	-16.4(1)	-17.4(1)	-12.3(2)	-15.3(1)	-15.4(22)	-22.1
C6–C11	1.4014(5)	2.27(3)	2.21(3)	2.29(5)	2.25(3)	2.25(3)	2.13	-21.3(1)	-20.1(1)	-22.6(2)	-21.8(1)	-21.5(10)	-22.2
C7–C8	1.4036(7)	2.23(4)	2.18(4)	2.29(6)	2.23(3)	2.23(4)	2.10	-20.4(1)	-19.2(1)	-22.9(2)	-19.9(1)	-20.6(16)	-21.5
C8–C9	1.3991(7)	1.94(6)	2.05(6)	2.26(6)	2.21(4)	2.12(14)	2.11	-7.6(3)	-13.1(3)	-21.5(2)	-18.9(1)	-15.3(61)	-21.8
C9–C10	1.4014(6)	2.23(4)	2.16(4)	2.08(6)	2.17(3)	2.16(6)	2.11	-14.8(1)	-16.0(1)	-14.4(2)	-13.5(1)	-14.7(10)	-21.9
C10–C11	1.3896(5)	2.19(4)	2.20(4)	2.27(6)	2.25(3)	2.23(3)	2.14	-16.2(1)	-18.8(1)	-24.3(2)	-18.6(1)	-19.5(34)	-22.3
C11–C12	1.5076(5)	1.84(3)	1.75(3)	1.79(5)	1.80(3)	1.79(3)	1.75	-13.3(1)	-12.9(1)	-11.6(1)	-12.7(1)	-12.6(7)	-15.3
C12–C13	1.5452(5)	1.75(3)	1.63(3)	1.62(5)	1.71(2)	1.68(6)	1.61	-11.6(1)	-9.4(1)	-9.6(1)	-10.2(0)	-10.2(10)	-12.9
C13–C14	1.5288(5)	1.79(3)	1.71(3)	1.76(5)	1.80(3)	1.77(3)	1.68	-11.9(1)	-11.8(1)	-15.3(1)	-13.1(1)	-13.0(16)	-14.3
C15–C16	1.5098(6)	1.83(3)	1.80(3)	1.82(5)	1.84(3)	1.82(1)	1.75	-15.1(1)	-13.9(1)	-11.5(1)	-15.0(1)	-13.9(16)	-15.5
C16–C17	1.3425(6)	2.38(4)	2.41(4)	2.47(6)	2.43(3)	2.42(3)	2.35	-19.5(1)	-20.5(1)	-25.0(2)	-21.5(1)	-21.6(24)	-25.8
C17–C18	1.5083(6)	1.85(3)	1.83(3)	1.89(5)	1.86(3)	1.86(2)	1.76	-17.4(1)	-15.3(1)	-14.8(1)	-16.5(1)	-16.0(12)	-15.9
C19–C20	1.5470(5)	1.78(3)	1.71(3)	1.65(5)	1.74(2)	1.72(5)	1.63	-16.4(1)	-12.4(1)	-9.9(1)	-14.0(0)	-13.2(27)	-13.4
C20–C21	1.5175(6)	1.81(3)	1.77(3)	1.78(5)	1.82(3)	1.80(2)	1.74	-13.6(1)	-13.9(1)	-11.4(1)	-13.8(1)	-13.2(11)	-15.4
<i>R-Wert</i>		2.3%	1.6%	2.8%	1.5%		4.7%	9.7%	6.4%	13.7%	6.2%		22.0%

Fit der Mittelwerte enthalten.

Durch Definition eines Gütefaktors(R_ρ) läßt sich die gemittelte Abweichung der Werte voneinander einfach beschreiben:

$$R_\rho = \sum |\rho_1 - \rho_{mean}| / \sum \rho_{mean} \quad (7.1)$$

Dabei zeigt sich eine maximale Abweichung von $R_\rho=4.7\%$ für den Vergleich mit der quantenchemischen Rechnung (siehe Tabelle 7.3). Alle Experimente weichen deutlich weniger vom Mittelwert ab. Es ist insgesamt eine geringe Abweichung von Experiment und Theorie festzustellen, die am stärksten für die polaren Bindungen ausfällt.

Der Vergleich der Laplacefunktion zeigt ein ganz ähnliches Bild, wobei hier die Abweichungen insgesamt größer sind. Da es sich hierbei aber schon um die zweite Ableitung der Elektronendichte handelt, ist die Übereinstimmung immer noch als gut zu bezeichnen. Auch hier ist die größte Abweichung für die quantenchemische Rechnung festzustellen.

Insgesamt stimmen die Experimente Huber und OXFORD besonders gut mit den experimentellen Mittelwerten überein.

7.6 Elektrostatisches Potential

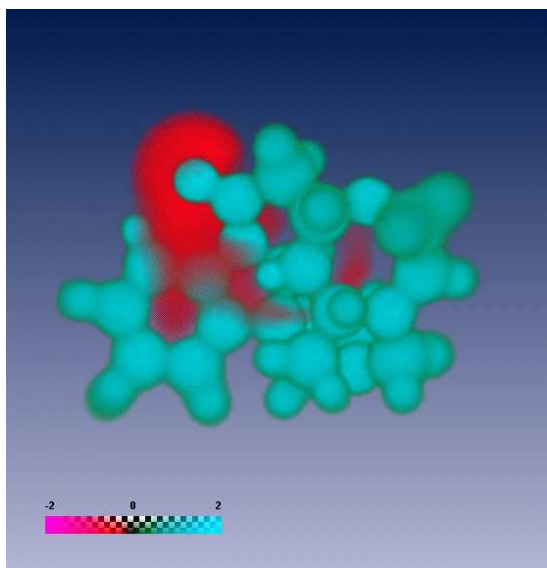
Um die Reaktionsstellen von größeren organischen Molekülen abzuschätzen, kann man das elektrostatische Potential (ESP) betrachten [29]. Regionen mit negativem elektrostatischem Potential sind leicht aufzufinden. Diese Regionen reichen oft weit in den Raum und können somit die Wechselwirkung mit anderen Substanzen dirigieren. Das ESP kann z.B. Hinweise auf die Orientierung von Molekülen zueinander geben, was speziell bei Rezeptor-Substrat Wechselwirkungen von großem Interesse ist.

Das experimentell bestimmte ESP von Strychnin ist in Bild 7.6 dargestellt. Klar aus allen Experimenten zu erkennen, ist ein Bereich von negativem ESP im Bereich des Carbonyl-Sauerstoffs, was aufgrund der Elektronegativität zu erwarten war. Man muß allerdings eine unterschiedliche Ausprägung dieses Bereiches feststellen. Insbesondere der OXFORD-Datensatz zeigt eine signifikant andere Ausbreitung. Da die drei anderen Datensätze eine recht gute Übereinstimmung aufweisen, sollte man diesen Ergebnissen eher vertrauen. Da der betreffende abweichende Datensatz zu einem Zeitpunkt entstanden ist, als die Software-Entwicklung der Intergrationssoftware noch nicht vollständig abgeschlossen war, liegt es nahe, daß das die Daten beeinflußt hat. Ein Zugang zu den nicht integrierten Daten war uns leider nicht möglich. Auch die nötige Software ist uns nicht zugänglich.

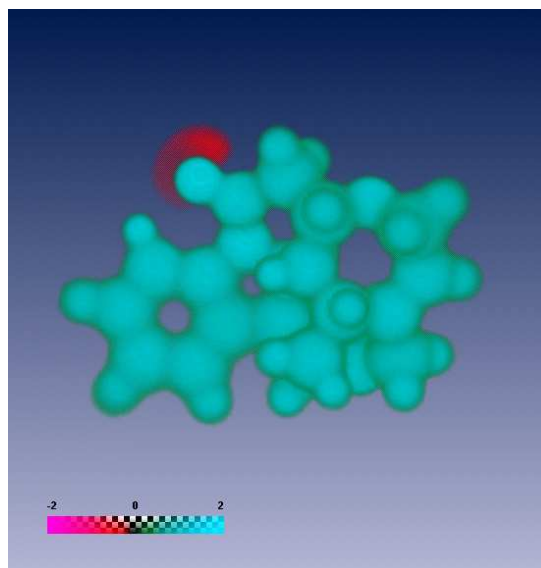
Das Kohlenstoff-Grundgerüst inklusive des Ether-Sauerstoffes des Strychnin zeigt dagegen keine nennenswerte Polarisierung, was auf keine weitere elektrostatische Wechselwirkung schließen läßt.

Neben der allgemein guten Übereinstimmung, die für die drei Bruker-Datensätze festgestellt wurde, muß man doch eine im Detail abweichende Verteilung des ESP feststellen. Diese läßt sich nicht auf eine unterschiedliche Qualität der Datensätze zurückführen.

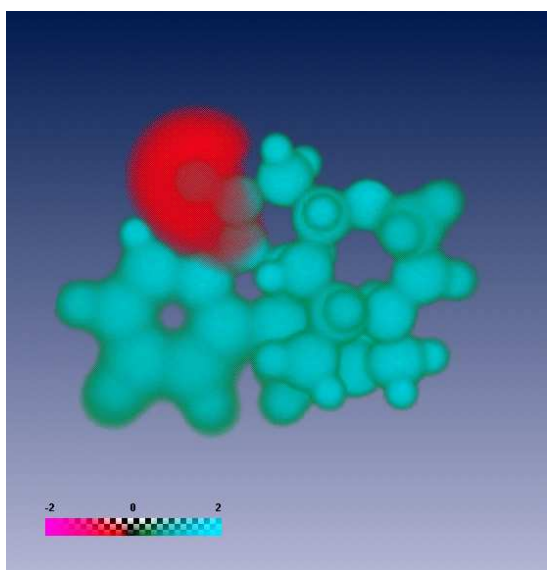
Abbildung 7.6: Elektrostatisches Potential von Strychnin



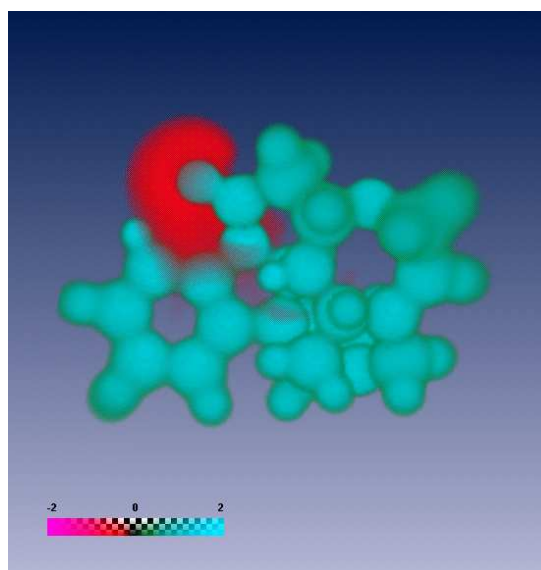
APEX



OXFORD



SYN



HUBER

Einheit $e/\text{\AA}$

Dementsprechend sollte die Interpretation des ESP mit Vorsicht geschehen, da im allgemeinen eine Mehrfachmessung der gleichen Substanz aus Zeit- und Kostengründen nicht möglich ist. Deshalb ist eine weiterführende Interpretation schwierig.

7.7 Diskussion

Es konnten mit vier verschiedenen Diffraktometern und Detektoren Datensätze zwischen 100K und 15K gemessen werden, die alle den Ansprüchen einer Ladungsdichtebestimmung genügten.

Der Vergleich der Elektronendichte an den bindungskritischen Punkten zeigt eine insgesamt recht gute Übereinstimmung, wobei für die stark polaren Kohlenstoff-Sauerstoffbindungen eine etwas höhere Abweichung als für die weniger polaren Bindungen festgestellt wurde. Die Laplace-Verteilung aller Datensätze liefert das gleiche Bild und die wesentliche Verteilung des ESP der drei Bruker-Datensätze gibt ein gut vergleichbares Ergebnis. Der Unterschied des ESP des OXFORD-Datensatzes läßt sich mit den vorhandenen Daten nicht erklären.

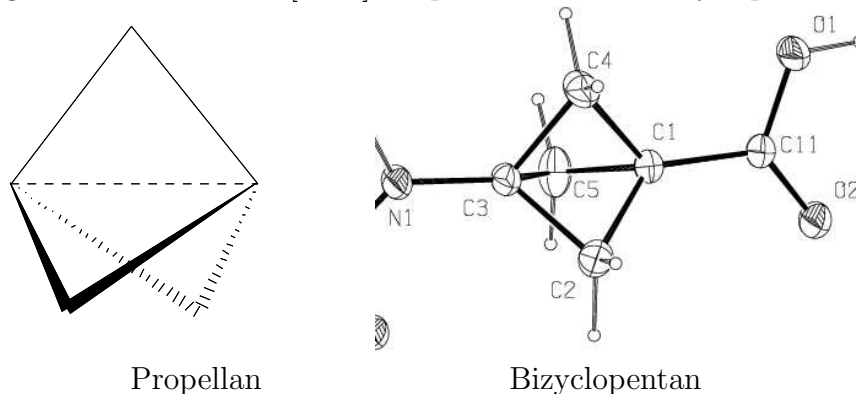
Somit kann man schließen, daß mit allen beschriebenen Meßplätzen eine erfolgreiche Ladungsdichtebestimmung möglich ist. Insgesamt liefern Messungen bei Temperaturen um 20K aber deutlich besser aufgelöste Daten und sind somit zu bevorzugen. Die höchste Auflösung ist durch die Kombination von Synchrotronstrahlung mit tiefstmöglicher Temperatur zu erhalten. Speziell für das Reflex/Parameter-Verhältnis ist diese Tatsache wichtig, da damit die Signifikanz der Ergebnisse erhöht wird.

Kapitel 8

Ein [1.1.1]-Propellan-Derivat

[1.1.1]-Propellane zeigen die ungewöhnliche Eigenschaft, invertierte Kohlenstoffatome im Käfig zu besitzen. Wie im Bild 8.1 zu erkennen, sind die Brückenkopf-atome mit einer klassischen Bindungsgeometrie nicht abgesättigt, da nur drei klassische C-C Bindungen existieren, die am ehesten als Teil einer Tetraeder-Geometrie zu beschreiben sind, wobei eine Bindung fehlt. Diese vierte Bindung kann formal als entgegengesetzt bzw. invertiert zwischen den Brückenkopf-atomen eingezeichnet werden. Ausgehend von dieser Geometrie scheint eine Doppelbindung oder eine delokalisierte Bindung unwahrscheinlich. Somit folgt rein geometrisch entweder die erwähnte Formulierung eines invertierten Kohlenstoffatoms mit einer weiteren Bindung zwischen beiden Brückenkopf-atomen oder eine biradikalische Struktur.

Abbildung 8.1: Aufbau eines [1.1.1]-Propellans und des Bizyclopentanderivates



Speziell die dem gegenüberstehende Bindungssituation eines Bizyklopentans bietet sich für einen Vergleich an (Abb. 8.1)[30]. Im Gegensatz zu dem im Bizyklopentan gefundenen Brückenkopf-abstand von 1.87\AA findet man im [1.1.1]-Propellan einen Abstand von 1.58\AA , was eine Wechselwirkung zwischen den Brückenkopf-atomen nahelegt. Auch frühere theoretische Arbeiten sagen hier eine Bindung voraus. Eine weitere Betrachtung sollte eine experimentelle Bestimmung der Elektronendichte ermöglichen, weshalb eine Ladungsdichtestudie an 8-Adamant-2-yl-tetracyclo[4.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan durchgeführt wurde.

8.1 Kristallstruktur

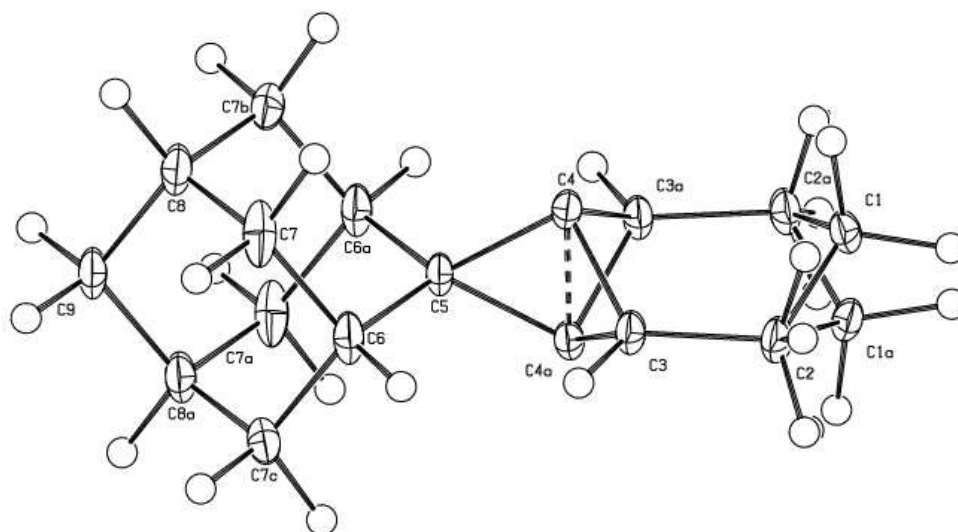
Die Kristalle wurden uns von Herrn Grubert (HU-Berlin) zur Verfügung gestellt. Sie wurden durch langsames Abdampfen bei -15°C aus Pentan gewonnen. Dabei entstanden leider ausschließlich ineinander verwachsene Kristalle, die vor einer Messung noch getrennt werden mußten. Die so erhaltenen Einkristalle waren für eine Strukturlösung mit Laborausstattung sehr gut geeignet. Die Streukraft war aber selbst bei 20K zu schwach, um so eine hochaufgelöste Messung durchzuführen. Eine hochaufgelöste Messung konnte aber unter Verwendung von Synchrotronstrahlung am Meßplatz F1 (Desy-Hamburg) durchgeführt werden. Die Messung wurde mit einer Stickstoff-Kaltgasstrom-Kühlung bei 100K durchgeführt.

Tabelle 8.1: Kristallographische Daten des [1.1.1]-Propellans

Diffraktometer	Huber (κ -Geometrie)
Kühlung	Oxford (N ₂ -Kaltgasstrom)
Temperatur	100 K
Summenformel	C ₁₇ H ₂₂
Raumgruppe	Pmmn
Z	2
Zellkonstanten	a=6.706(1)Å, b=7.332(1)Å, c=12.521(2)Å V=608.99(14) Å ³
Dichte	1.2399(3)g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.069mm ⁻¹
Kristallgröße	0.4x0.2x0.1mm ³
Wellenlänge	0.56Å(HasyLab F1))
Monochromator	Si Doppelkristall
Auflösung(sin θ / λ)	1.18 Å ⁻¹
Gemessene Reflexe	26569
Unabhängige Reflexe (> 3 σ)	4087(2371)
Vollständigkeit	89.3%
Redundanz	6.2
R _{int}	4.4%
R _{1sph}	5.3%
R _{multi} (I > 3 σ)	3.6%
alle Reflexe	6.6%
GoF	1.4488
Restdichte	-0.23e/Å ³ +0.28e/Å ³

In Abbildung 8.2 ist die Ortep-Darstellung des Propellan-Derivats zu sehen. Dabei ist das Kohlenstoffatom C1 fehlgeordnet. Da das Molekül kristallographische mm2-Symmetrie besitzt, muß diese Besetzung 1:1 betragen. Eine Verfeinerung in der Raum-

Abbildung 8.2: Ortep Plot des Propellan-Derivats bei 100K



durch Symmetrie erzeugte Atome sind mit a-c gekennzeichnet.

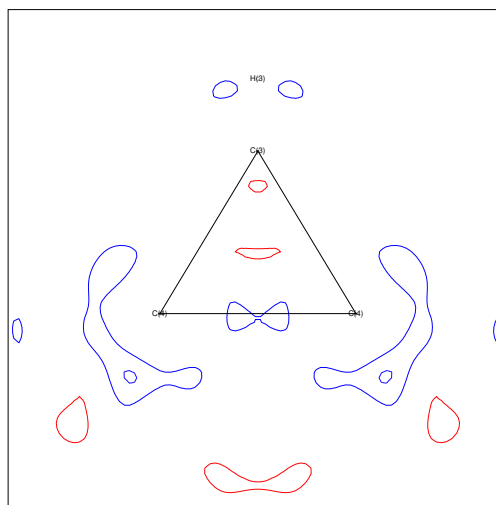
gruppe $Pmn2_1$ lieferte eine ähnliche Besetzung dieser Positionen. Desweiteren sind die Wasserstoffe am benachbarten Kohlenstoffatom C2 entsprechend fehlgeordnet, wobei alle Wasserstoffpositionen klar in der Differenzfouriersynthese der sphärischen Verfeinerung gefunden werden konnten und deren Positionen sich zu sinnvollen Werten verfeinern ließen. Die insbesondere interessante Bindung zwischen den beiden Brückenkopfatomen C4 und C4a ist gestrichelt eingezeichnet. Alle nicht unabhängigen Atome, sind mit für verschiedenen Symmetrioperationen spezifischen Buchstaben gekennzeichnet. Die Molekülstruktur wird dementsprechend aus nur neun unabhängigen Kohlenstoffatomen gebildet, was der maximal möglichen Molekülsymmetrie entspricht.

8.2 Multipolverfeinerung und Restdichte

Durch die vorgegebene kristallographische Symmetrie sind die möglichen Multipolfunktionen eingeschränkt. Außer diesen Beschränkungen wurde keine weitere Symmetrie angenommen. Es erfolgte eine schrittweise Einführung der Multipolexpansion, wie schon in den vorhergehenden Beispielen beschrieben. Die Wasserstoffatome wurden jeweils mit bindungsgerichteten Dipolen verfeinert und die Kohlenstoffatome bis hin zum Hexadecapolniveau. Die Expansionsparameter κ wurden festgehalten.

Die Restdichte in Abbildung 8.3 zeigt das Ergebnis der Multipolverfeinerung. Da keine signifikanten Features mehr zu erkennen sind, konnten die gemessenen Struktur-faktoren mittels des Multipolmodells gut reproduziert werden. Auch die Fourierdifferenz für die gesamte Zelle lieferte keine deutlichen Restdichten, die modelliert werden könnten.

Abbildung 8.3: Restdichte im Propellankäfig



Ebene: C4C4C3
 Konturintervall $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$, blau/rot - positiv/negativ

8.3 Theoretische Rechnungen

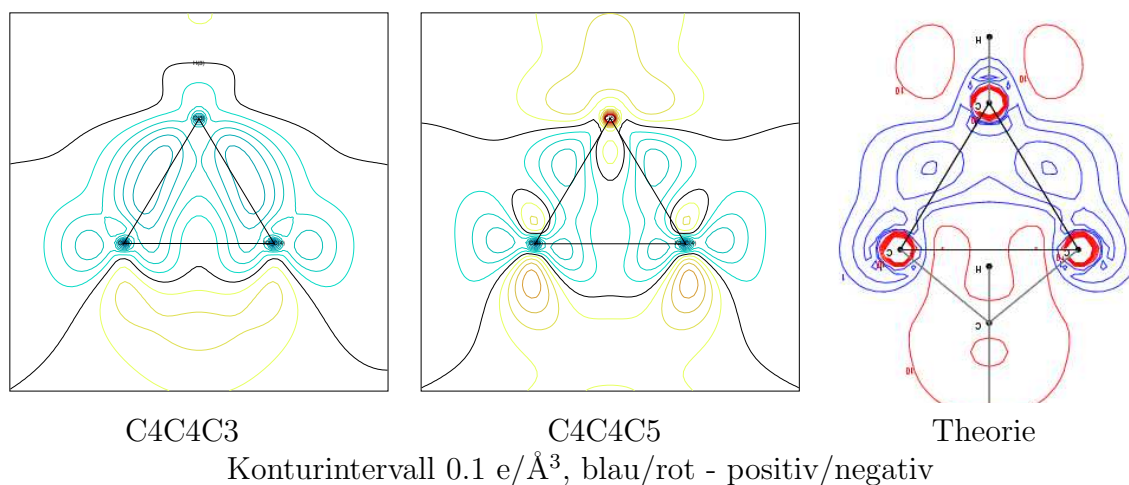
Theoretische Rechnungen an [1.1.1]-Propellan lieferten schon vor einiger Zeit topologische Parameter [31]. Um den Einfluß der Substituenten abzuschätzen, wurden verschiedene Strukturen berechnet, bei denen schrittweise die Substituenten vereinfacht wurden. Die Rechnungen wurden mittels Hartree-Fock und Dichtefunktionaltheorie(B3LYP) durchgeführt. Da der Vergleich dieser Rechnungen keinen nennenswerten Einfluß der Substitution auf die Elektronendichte des Propellankäfigs zeigte, sollen hier nur die Ergebnisse des unsubstituierten Propellans diskutiert werden. Der dabei verwendete Basisatz war 6-311G(d,p). Diese Ergebnisse zeigen keine deutlichen Unterschiede zu früheren Berechnungen.

8.4 Deformationsdichte und Laplacefunktion

Im Experiment ist ein Unterschied der beiden Propellanflügel zu erkennen, was bei theoretischen Rechnungen auch nach Einfügen der im Experiment vorhandenen Substituenten nicht beobachtet wurde. Desweiteren kann man nur in den experimentellen Deformationsdichten eine leichte Ladungsakkumulation im Käfiginneren erkennen (Abbildung 8.4). Diese Akkumulation hat aber keinerlei Ähnlichkeit mit einer kovalenten Bindung, sondern spricht nur für eine Orientierung der Valenzschalenladungskonzentration. Die aus einer theoretischen Rechnung stammende Deformationsdichte [32] zeigt dennoch eine vergleichbare Struktur.

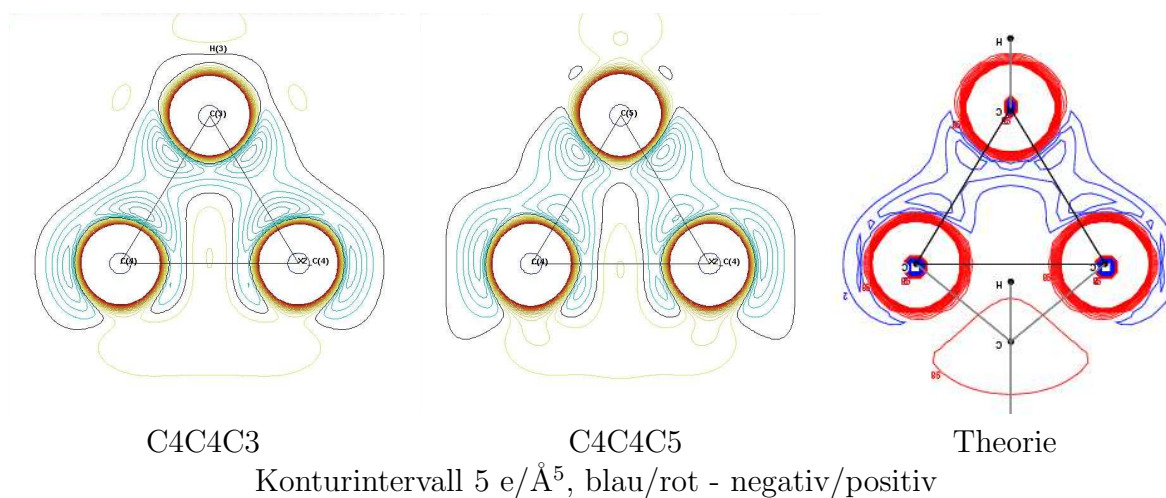
In der Laplacefunktion sind Unterschiede erkennbar, die vor allem den Wert an den

Abbildung 8.4: Deformationsdichte im Propellankäfig



Extrempunkten betreffen. Die wesentliche Verteilung stimmt gut überein, aber der Unterschied im Käfiginneren ist bemerkenswert.

Abbildung 8.5: Laplacefunktion im Propellankäfig



Insgesamt lassen sich sowohl in der Deformationsdichte als auch in der Laplacefunktion die für ein gespanntes System typischen 'Bananenbindungen' als eine deutlich gebogene Bindung erkennen. Dabei liegen erwartungsgemäß die Maxima nicht auf der direkten Verbindungslinie der beteiligten Atome. Für die invertierte Bindung zwischen den Brückenkopfatomern läßt sich keine Ladungsakkumulation in der Bindungsmittelpunkt erkennen, was in guter Übereinstimmung mit der Deformationsdichte ist. Auch dieser Befund spricht gegen eine kovalente Bindung.

8.5 Topologische und atomare Eigenschaften

Die topologische Analyse des gesamten Ringsystems läßt genaue Aussagen zur Bindungssituation im Propellankäfig zu. Es konnten hierbei alle zu erwartenden bindungskritischen Punkte inklusive des für die invertierte Bindung gefunden werden, was auch theoretische Rechnungen vorhergesagt haben. Im Vergleich dazu konnte in einem Bizyklopentanderivat nur ein käfigkritischer Punkt gefunden werden.

Tabelle 8.2: Topologische Parameter des Propellankäfigs

Bindung	Länge[Å]	$\rho[e/\text{Å}^3]$		$\nabla^2[e/\text{Å}^5]$	
		Exp.	B3LYP	Exp.	B3LYP
C3-C4	1.526	1.79(2)	1.61	-11.6(1)	-10.3
C5-C4	1.532	1.55(2)	”	-13.0(1)	”
<i>C1-C2</i>	1.561	1.60(2)	1.52	-10.7(1)	-10.4
<i>C1-C4</i>	1.555	1.53(3)	1.55	-9.7(1)	-10.9
<i>C1-C5</i>	1.555	1.59(3)	1.53	-11.4(1)	-10.6
<i>C3-C2</i>	1.561	1.65(2)	1.54	-13.1(1)	-10.9
<i>C3-C4</i>	1.549	1.63(3)	1.58	-12.6(1)	-11.5
<i>C3-C5</i>	1.555	1.67(3)	1.56	-13.1(1)	-11.2
C4-C4a	1.579	1.31(3)	1.27	10.3(1)	2.0
<i>C1-C3+</i>	1.868	0.68(2)	0.67	11.1(1)	11.1

Bizyklopentanderivat in kursiv [30]

+ käfigkritischer Punkt zwischen den Brückenkopfatomen des Bizyklopentans

Es sind signifikante Unterschiede zwischen den nahezu gleich langen verbrückenden Bindungen im Experiment festzustellen. Ansonsten ist eine gute Übereinstimmung vorhanden, was auch für die sehr empfindliche Laplacefunktion gilt. Auch der Vergleich zwischen Experiment und Theorie für die invertierte Bindung zeigt sehr ähnliche Dichten, aber hier ist eine größere Abweichung für die Laplacefunktion festzustellen. Experiment und Theorie liefern dabei eine relativ hohe Dichte, aber keine Ladungskonzentration in der Bindungsmittelpunkt. Der Vergleich mit einem Bizyklopentanderivat zeigt dagegen eine viel geringere Dichte für den dort gefundenen kritischen Punkt.

8.6 Diskussion

Die Bestimmung der experimentellen Elektronendichte für ein [1.1.1] Propellanderivat konnte nur mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durchgeführt werden.

Es konnte eine invertierte Bindung zwischen den Brückenkopfatomen lokalisiert werden. Diese Bindung ist nach ihren topologischen Eigenschaften als herausragend zu bezeichnen. Während die Dichte mit $1.3 e/\text{Å}^3$ eindeutig auf eine kovalente Wechselwirkung hinweist, konnte die dafür typische Ladungsakkumulation nicht festgestellt werden. Der Vergleich mit theoretischen Rechnungen stützt dieses Ergebnis.

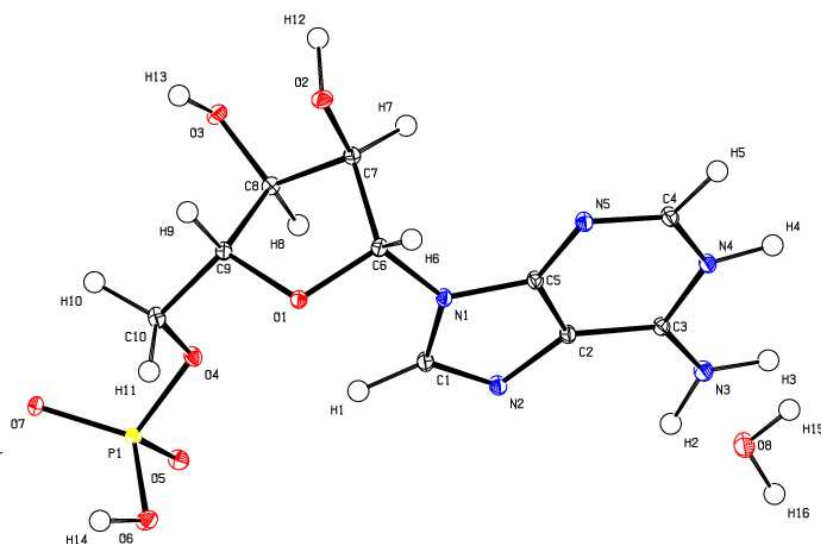
Kapitel 9

Adenosinmonophosphat

Die Nukleotide und die darin enthaltenen Nukleinbasen sind eine entscheidende Grundlage jeden Lebens, da sie die Informationen des Erbguts speichern und für deren Umsetzung in Proteine verantwortlich sind. Außerdem sind die daraus gebildeten Stränge z.T. direkt an enzymatischen Reaktionen beteiligt. Wesentlich ist in allen Fällen die Wechselwirkung mit Proteinen, die hauptsächlich auf deren elektronischen Eigenschaften beruhen sollte. Im Gegensatz zu der gut untersuchten Klasse der Aminosäuren wurden in diesem Feld bisher wenig Ladungsdichteuntersuchungen durchgeführt. Deshalb wurde die Ladungsdichte von Adenosinmonophosphat(AMP) aus Röntgenbeugungsdaten bestimmt.

9.1 Kristallstruktur

Abbildung 9.1: Ortep Plot von AMP bei 25K



Kristalle geeigneter Größe und Streukraft konnten direkt aus Wasser mittels langsamen Abdampfens gewonnen werden. Ein erster Datensatz wurde bei 100K unter Verwendung einer Stickstoff-Kaltgasstromkühlung auf einem Bruker-Platform-Goniometer gemessen. Aufgrund der etwas problematischen Verfeinerung speziell des Phosphoratoms wurde noch eine weitere Messung bei 25K durchgeführt. Beide Messungen lieferten eine für die Ladungsdichtebestimmung nötige Auflösung und Datenqualität.

Tabelle 9.1: Kristallographische Daten von Adenosinmonophosphat

Diffraktometer		Platform 3-Kreis	Huber 4-Kreis
Flächendetektor		Smart 1K	APEX
Kühlung		N ₂ -Kaltgasstrom	He-Kryostat
Temperatur		100K	25K
Summenformel		C ₁₀ H ₁₄ N ₅ O ₇ P·H ₂ O	
Raumgruppe		P ₂ ₁	
Z		2	
Zellkonstanten	A	4.847(1) Å	4.840(1) Å
	B	11.803(1) Å	11.804(1) Å
	C	12.637(1) Å	12.632(1) Å
	β	92.26(1)°	92.17(1)°
	V	722.37(4) Å ³	721.22(6) Å ³
Dichte		1.6792 g·cm ⁻³	1.6819g·cm ⁻³
Absorptionskoeffizient		0.224 mm ⁻¹	
Wellenlänge		Mo-K α 0.71073 Å	
Monochromator		Graphit	
Auflösung(sin θ / λ)		1.21 Å ⁻¹	1.15 Å ⁻¹
Gemessene Reflexe		33139	36478
Unabhängige Reflexe (> 3 σ)		9601(8295)	7904(6164)
Vollständigkeit		86.5%	83.4%
Redundanz		3.9	5.1
R _{int}		3.2%	3.5%
R _{1sph}		2.7%	3.1%
R _{multi} I> 3 σ (alle)		1.7%(2.3%)	2.1%(3.0%)
GoF		0.8386	0.7637

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 9.1 zusammengefaßt. Beide Datensätze zeigen vergleichbare Datenqualität und Verfeinerungsindizes. Die Kristallstruktur von AMP ist schon länger bekannt. Im Bild 9.1 ist die Struktur bei 25K zu sehen. Die Struktur unterscheidet sich nicht wesentlich außer durch die geringere thermische Bewegung von der schon früher beschriebenen Struktur [34] und soll deshalb hier nicht im Detail besprochen werden. Für die experimentelle Ladungsdichte sind mehrere Gruppen von speziellem Interesse. Zum ersten bietet der aromatische Ring die Möglichkeit, die Stärke verschieden langer C-N-Bindungen zu untersuchen. Zum zweiten stellt die enthaltene

Phosphatgruppe eine Herausforderung dar, da die Modellierung von Phosphoratomen problematisch sein kann [35, 36]. Somit ist die Charakterisierung der P-O-Bindungen besonders wichtig. Die zwei kurzen Bindungen sind nahezu gleich lang (1.51\AA), was den Erwartungen für eine X_2PO_4^- entspricht. Die zwei weiteren formalen Einzelbindungen sind deutlich länger (1.58 und 1.61\AA).

9.2 Multipolmodell

Es wurde wie schon bei den vorherigen Beispielen beschrieben, eine schrittweise Verfeinerung des Multipolmodells für AMP durchgeführt. Die Wasserstoffpositionen wurden auf Neutronenabstände gesetzt und chemische Konstrains für äquivalente Wasserstoffatome angewandt. Für Wasserstoffatome wurde nur ein bindungsgerichteter Dipol verfeinert. Alle anderen Atome wurden bis zum Hexadecapolniveau frei verfeinert.

Wie bereits von einigen Gruppen berichtet, zeigt sich bei der Verfeinerung von Phosphor, daß das Standardmultipolmodell nicht immer die experimentellen Befunde zufriedenstellend reproduzieren kann [35]-[44]. Die Studien zeigen unterschiedliche Verbesserung des Modells. Daraus ergeben sich Modifikationen der Radialfunktionen des Modells, die zu einer Expansion der Multipolfunktionen des Phosphoratoms führen, so daß vor allem Deformationen in größerem Abstand zum Phosphoratom mit diesen Funktionen besser modelliert werden können. Aufbauend auf diesen Informationen wurden einige Modelle für beide Datensätze verfeinert.

Dabei führten einige Modifikationen zu keiner besseren Übereinstimmung mit den gemessenen Daten und wurden somit verworfen. Außerdem führten einige Modifikationen zu schlecht konvergierenden Verfeinerungen, was ein Hinweis auf ein physikalisch nicht sinnvolles Modell sein kann. Da diese Modifikationen zum Teil eine erhebliche Änderung des Multipolmodells bewirken, waren die letzten beiden Effekte zu erwarten. Die resultierenden Verfeinerungen wurden mittels der Verfeinerungsindizes und der Restdichten verglichen. Im folgenden soll nur auf die zwei Modelle näher eingegangen werden, die insgesamt zu einer Verbesserung der Verfeinerung führten. Diese Modelle sind im Einklang mit früheren Modifikationen [35, 43].

Tabelle 9.2: Radialfunktionen der Multipolfunktionen des Phosphors

	N0	N1	N2	N3	N4	ζ
Standard	4	4	4	4	4	6.5366
Rad1	4	6	6	7	7	6.2361
Rad2	4	4	7	8	8	6.2361

Die Modifikationen der Radialfunktionen für die Modelle Rad1 und Rad2 sind in Tabelle 9.2 dem Standardmultipolmodell gegenübergestellt. Die Änderung der Radialfunktionen betrifft deren Faktoren $n(l)$, wobei l die betreffende Multipolexpansion angibt. Diese Faktoren sind für das Standardmodell beim Phosphor für Mono-, Di- bis hin zu

Hexadecapolen gleich vier. Sie werden für die Multipole in den beiden Modellen unterschiedlich erhöht. Diese Erhöhung bewirkt eine Expansion der betroffenen Radialfunktionen und ermöglicht somit die Modellierung von Deformationen der Elektronendichte in weiterem Abstand vom Atomkern. Da das gleichzeitig eine geringe Deformation im kernnahen Bereich darstellt, müssen die Resultate kritisch interpretiert werden. Der wesentliche Unterschied der beiden Modifikationen liegt hierbei darin, daß im Modell Rad1 die komplette Deformationsschale expandiert wird, wobei in Rad2 die Dipolfunktionen gleich bleiben, dafür aber die anderen Multipole noch stärker expandiert werden. N0 hat keinerlei Bedeutung für die Verfeinerung, da anstatt dieses Monopols ein anderer sphärischer Monopol, wie in jeder Standardverfeinerung, verwendet wird.

Tabelle 9.3: Restdichten nach der Multipolverfeinerung für AMP

Temperatur	100K	25K		
	unmodifiziert	rad1	rad2	
Maximum bis zu 1.1\AA^{-1}	0.32	0.36	0.30	0.30
Minimum bis zu 1.1\AA^{-1}	-0.19	-0.20	-0.23	-0.25
RMS bis zu 1.1\AA^{-1}	0.04	0.05	0.05	0.05
Maximum bis zu 1.0\AA^{-1}	0.25	0.36	0.27	0.31
Minimum bis zu 1.0\AA^{-1}	-0.15	-0.23	-0.20	-0.22
RMS bis zu 1.0\AA^{-1}	0.04	0.05	0.05	0.05
Maximum bis zu 0.9\AA^{-1}	0.23	0.28	0.23	0.25
Minimum bis zu 0.9\AA^{-1}	-0.14	-0.24	-0.19	-0.21
RMS bis zu 0.9\AA^{-1}	0.03	0.05	0.04	0.05

Der Vergleich zeigt den Einfluß der Auflösung ($\sin \theta/\lambda$) auf die Fourierdifferenz.
alle Werte in $e/\text{\AA}^3$

Aus dem Vergleich der Verfeinerungen ergaben sich vier verschiedene Modelle, die näher interpretiert wurden. Interessanterweise zeigt sich für die 100K Messung, daß das Standardmultipolmodell die beste Verfeinerung lieferte. Im Gegensatz dazu konnte dieses Modell die 25K Daten nicht befriedigend verfeinern und die Modifikationen, die auch schon bei anderen Gruppen erfolgreich verwendet wurden, konnten dieses Modell noch signifikant verbessern. Alles in allem konnten die Daten mit diesen vier Modellen bis zur Konvergenz verfeinert werden.

Aus der Restdichte bei verschiedenen Auflösungen ist hier aber klar zu erkennen, daß die Unterschiede der so modifizierten Modelle zum Teil erst bei recht hohen Auflösungen deutlich werden.

Die geringere thermische Bewegung bei 25K führt offenbar zu einer Verdeutlichung der Grenzen des Multipolmodells.

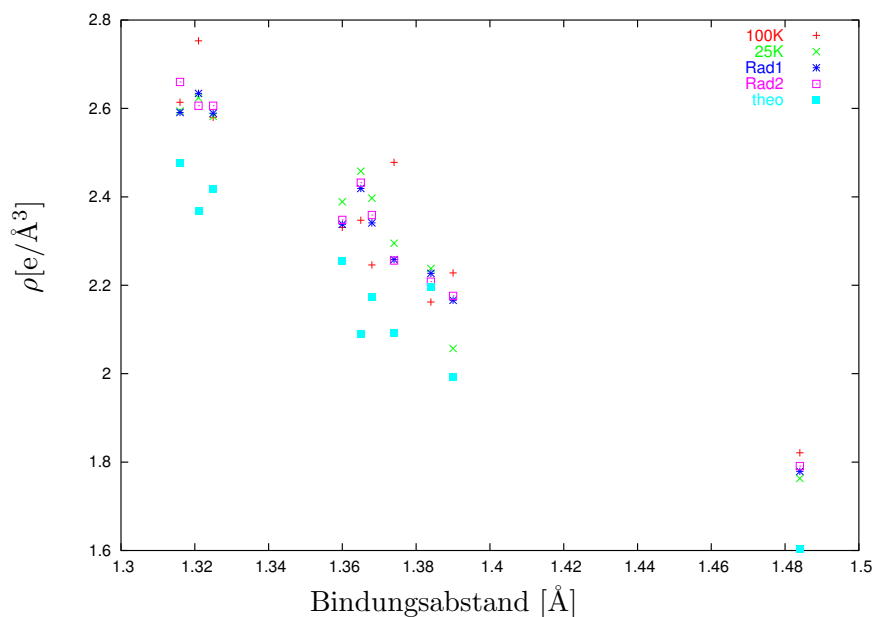
Dementsprechend wären auch noch höher aufgelöste Beugungsexperimente eventuell von Vorteil. Der schon im Detail beschriebene Meßplatz ermöglicht die Messung solcher

9.5 Topologische Analyse

Eine topologische Analyse lieferte alle zu erwartenden bindungskritischen Punkte. Im Gegensatz zu den recht gut übereinstimmenden Verfeinerungskriterien, zeigen sich hier deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Verfeinerungen, wie in Tabelle 9.4 zu erkennen ist.

Der Vergleich aller vier Modelle muß für die einzelnen Bindungstypen je nach den beteiligten Atomen getrennt betrachtet werden, da sich dort starke Unterschiede zeigen. Für alle Bindungen zwischen Atomen der zweiten Periode stimmen die Elektronendichten sehr gut für vergleichbare Bindungen in den einzelnen Modellen überein. Für diese Bindungen ist auch die empfindliche Laplacefunktion in guter Übereinstimmung. Der geringe Unterschied zwischen dem 100K-Modell und allen drei 25K-Modellen liegt im Bereich von 2σ , während die verschiedenen 25K-Verfeinerungen deutlich weniger voneinander abweichen. Ein Einfluß der Modifikationen des Multipolmodells des Phosphoratoms auf nicht direkt betroffene Bindungen ist erwartungsgemäß nicht zu erkennen. Diese Ergebnisse zeigen, daß die erreichte Datenqualität beider Datensätze eine erfolgreiche Bestimmung der Ladungsdichte ermöglicht.

Abbildung 9.3: Vergleich der BCP der N-C-Bindungen



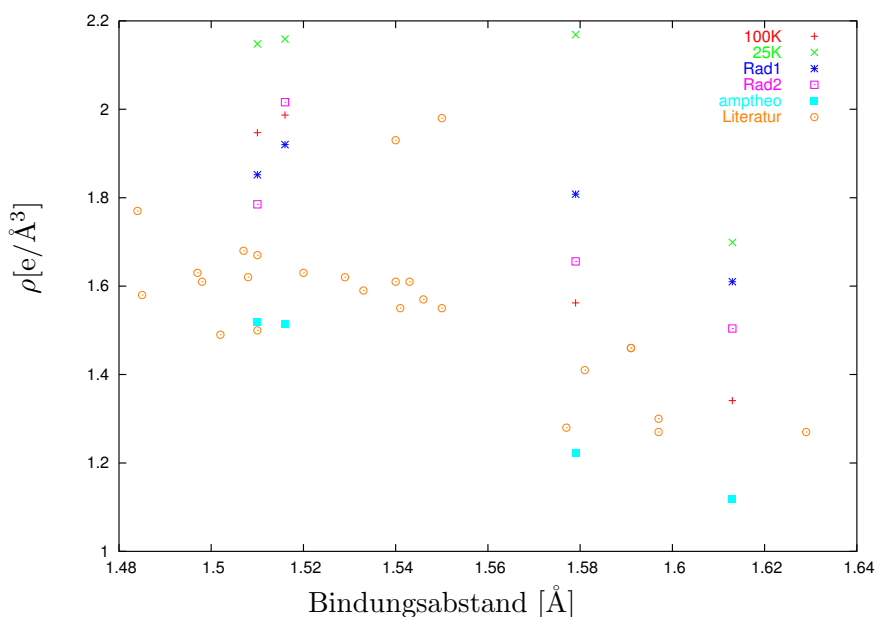
Es zeigt sich aber dennoch für die Phosphor-Sauerstoff-Bindungen ein deutlicher Unterschied. So zeigt ein Vergleich der Ergebnisse mit Hilfe des unmodifizierten Multipolmodells nur für die 25K-Daten ein in sich konsistentes Modell. Die Bindungsunterschiede, die sich aus den Elektronendichten der 100K-Daten ergeben, sind recht stark. Diese Elektronendichten unterscheiden sich für 25K-Verfeinerung weniger und liegen eher im Bereich zu erwartender Bindungsunterschiede. Allerdings wird der Unterschied zwischen den kurzen P-O-Bindungen und der längeren P-O-Bindung zur OH-Gruppe in ρ nicht

Tabelle 9.4: Kritische Punkte der Elektronendichte von Adenosinmonophosphat

Bindung	Länge[Å] 25K	$\rho[e/\text{Å}^3]$					$\nabla^2[e/\text{Å}^5]$				
		100K	25K	Rad1	Rad2	Theorie	100K	25K	Rad1	Rad2	Theorie
<i>P1-O4</i>	1.6110(8)	1.39(6)	1.75(11)	1.62(4)	1.50(2)	1.12	2.9(2)	-10.6(4)	3.8(1)	10.7(1)	21.7
<i>P1-O5</i>	1.5119(7)	1.99(5)	2.19(9)	1.87(3)	1.78(3)	1.52	-2.2(2)	-13.0(3)	17.7(1)	19.4(1)	32.3
<i>P1-O6</i>	1.5764(9)	1.63(6)	2.23(11)	1.80(3)	1.65(2)	1.22	2.5(2)	-16.8(4)	12.6(1)	17.1(1)	25.6
<i>P1-O7</i>	1.5086(8)	2.06(6)	2.22(12)	1.94(4)	2.01(3)	1.52	0.2(2)	-6.1(5)	22.5(1)	14.5(1)	33.2
<i>O1-C6</i>	1.4168(10)	1.88(6)	2.11(9)	2.06(8)	2.06(9)	1.82	-14.4(3)	-19.4(4)	-14.7(3)	-12.9(3)	-12.7
<i>O1-C9</i>	1.4584(10)	1.82(6)	1.90(9)	1.98(9)	1.99(9)	1.52	-11.5(2)	-14.1(4)	-14.1(4)	-14.7(4)	-1.9
<i>O2-C7</i>	1.4231(10)	1.93(6)	2.11(8)	2.06(8)	2.07(9)	1.69	-12.9(3)	-19.7(3)	-18.6(3)	-19.7(4)	-4.2
<i>O3-C8</i>	1.4123(10)	2.11(6)	2.19(9)	2.09(9)	2.09(9)	1.74	-17.3(3)	-15.9(4)	-18.5(4)	-17.9(4)	-5.0
<i>O4-C10</i>	1.4492(10)	1.90(6)	1.74(9)	1.70(9)	1.74(9)	1.60	-12.1(2)	-6.3(3)	-4.5(4)	-4.2(4)	-6.7
<i>N1-C1</i>	1.3926(10)	2.23(6)	2.05(9)	2.16(9)	2.17(9)	1.99	-13.1(3)	-4.6(4)	-6.1(4)	-6.8(4)	-13.4
<i>N1-C5</i>	1.3678(10)	2.24(6)	2.39(8)	2.33(8)	2.35(8)	2.17	-16.3(3)	-20.4(4)	-16.7(4)	-15.3(4)	-19.9
<i>N1-C6</i>	1.4863(10)	1.82(6)	1.75(9)	1.77(9)	1.79(9)	1.60	-13.9(2)	-13.2(3)	-14.0(3)	-14.5(4)	-10.5
<i>N2-C1</i>	1.3276(10)	2.58(7)	2.58(9)	2.58(9)	2.60(9)	2.42	-13.7(3)	-12.7(4)	-14.5(4)	-14.2(4)	-24.5
<i>N2-C2</i>	1.3846(10)	2.15(6)	2.24(9)	2.22(9)	2.20(10)	2.20	-15.0(3)	-18.7(4)	-18.7(4)	-17.6(4)	-26.3
<i>N3-C3</i>	1.3242(10)	2.74(7)	2.62(9)	2.62(9)	2.60(10)	2.37	-23.2(3)	-17.9(4)	-17.5(4)	-16.4(4)	-23.8
<i>N4-C3</i>	1.3774(10)	2.48(6)	2.29(9)	2.25(9)	2.25(10)	2.09	-20.7(2)	-18.9(4)	-17.4(4)	-19.0(5)	-17.8
<i>N4-C4</i>	1.3657(10)	2.36(7)	2.46(9)	2.41(10)	2.43(10)	2.09	-21.4(3)	-26.1(4)	-25.9(4)	-25.8(4)	-12.6
<i>N5-C4</i>	1.3144(10)	2.61(7)	2.59(10)	2.60(10)	2.66(10)	2.48	-18.6(3)	-23.4(5)	-22.3(5)	-22.0(5)	-26.2
<i>N5-C5</i>	1.3639(10)	2.33(7)	2.39(9)	2.33(9)	2.34(9)	2.25	-22.5(3)	-21.2(4)	-19.0(4)	-20.2(4)	-26.0
<i>C2-C3</i>	1.4230(10)	2.09(6)	2.04(9)	2.01(8)	2.03(9)	2.05	-11.7(2)	-13.3(3)	-12.8(3)	-13.5(3)	-22.9
<i>C2-C5</i>	1.4025(10)	2.09(6)	2.15(9)	2.11(9)	2.09(9)	2.18	-16.6(2)	-15.8(3)	-13.9(3)	-13.0(3)	-24.4
<i>C6-C7</i>	1.5520(10)	1.77(5)	1.90(8)	1.96(7)	1.98(8)	1.74	-12.6(2)	-18.8(2)	-18.8(2)	-18.9(2)	-17.1
<i>C7-C8</i>	1.5377(10)	1.72(5)	1.90(8)	1.84(7)	1.84(8)	1.78	-10.2(2)	-16.7(2)	-14.9(2)	-15.4(2)	-17.7
<i>C8-C9</i>	1.5419(10)	1.83(5)	2.01(8)	1.95(8)	1.94(8)	1.76	-13.3(2)	-22.0(2)	-19.7(2)	-18.9(2)	-17.2
<i>C9-C10</i>	1.5108(10)	2.00(5)	1.90(8)	1.91(8)	1.92(8)	1.84	-14.3(2)	-12.8(2)	-12.6(2)	-12.6(3)	-19.3

reproduziert. Der Vergleich der Laplacefunktion zeigt noch größere Unterschiede für die 100K-Verfeinerung, für die keinerlei Grundlage besteht. Der recht große Unterschied für die 100K-Daten könnte ein Grund sein, warum keine der Modifikationen zu einer Verbesserung für diese Daten geführt hat. Die 100K-Daten können somit kein zufriedenstellendes Modell für diese Bindungen liefern. Die Laplacefunktion für die 25K-Daten liefert im Vergleich mit der Theorie einen großen Unterschied, charakterisiert aber die vier Bindungen ähnlich. Insgesamt ist auch die Topologie der Elektronendichte der 25K-Daten nicht plausibel.

Abbildung 9.4: Vergleich der BCP der P-O-Bindungen



Eine genauere Betrachtung der einzelnen 25K-Modelle zeigt den starken Einfluß der Modifikation des Multipolmodells. Während das Standard-Modell Elektronendichten liefert, die nicht voll mit den zu erwartenden Trends aufgrund der Bindungslängen in Einklang gebracht werden können, liefern beide Modifikationen hier ein konsistentes Ergebnis. Vor allem der Unterschied der Dichte für die Bindung P1-O6 ist bemerkenswert. Diese eindeutige Verbesserung geht allerdings mit einer starken Änderung der Laplacefunktion für diese Bindungen einher. Die dabei gefundenen positiven Laplace-Werte sind aber in Übereinstimmung mit der theoretischen Rechnung. Diese Bindungen werden so als stark polarisiert charakterisiert. Die formal als gleich zu betrachtenden Bindungen P1-O5 und P1-O7 werden nur im Modell Rad1 als gleich charakterisiert, unterscheiden sich aber in beiden Modifikationen signifikant von den beiden anderen Bindungen. Auch zeigt sich nur für die modifizierten Modelle ein deutlicher Unterschied zwischen den Bindungen P1-O4 und P1-O6. Dabei sind die aus den modifizierten Modellen erhaltenen Unterschiede im Einklang mit der Geometrie, da O4 an den Adenosinrest und nur O6 an ein Wasserstoffatom gebunden ist.

Die bereits veröffentlichten Untersuchungen an P-O-Bindungen haben Bindungen

im Bereich von 1.48 bis 1.63 Å charakterisiert (siehe Abb. 9.4). Dabei zeigte die topologische Analyse Bindungsdichten von 1.98 bis 1.27 e/Å³. Die Bindungen lassen sich grob in zwei Bereiche einteilen. Einfachbindungen liegen im Bereich zwischen 1.58 Å und 1.63 Å, während stärkere P-O-Bindungen zwischen 1.48 Å und 1.55 Å charakterisiert wurden. Letztere besitzen zunehmenden Doppelbindungscharakter. Dabei ist insgesamt die zu erwartende Korrelation der Elektronendichte mit der Bindungslänge zu erkennen. Allerdings ist die Streuung doch recht hoch. Insbesondere fällt auf, daß die für AMP gefundenen Dichten systematisch zu hoch ausfallen. Lediglich die 2 schwachen Bindungen der 100K Messung fallen in den Bereich der schon beschriebenen Dichten. Interessanterweise weichen auch zwei Bindungen aus Literatur [37] in gleicher Art und Weise ab. Genau diese Werte entsprechen der einzigen Studie in der Neutronenbeugungsexperimente direkt mit in die Modellierung eingeflossen sind. Die Ergebnisse der theoretischen Rechnung an AMP liefern dagegen eher zu niedrigere Dichten.

Die Laplacewerte sind bisher durchgehend positiv für diese Bindungen berichtet, schwanken aber im Wert stark zwischen 3.7 und 28.2 e/Å⁵, so daß nur ein qualitativer Vergleich möglich ist, der ebenfalls die Modifikationen stützt.

Insgesamt stützt der Vergleich mit den Werten der quantenchemischen Rechnung die durchgeführten Modifikationen. In der Elektronendichte ist ein signifikanter Unterschied zwischen dem Experiment und der Theorie zu beobachten. Die Relationen der gefundenen Werte zueinander stimmen nur für die modifizierten Modelle mit der Theorie überein. In der Laplacefunktion sind die Unterschiede zwischen Experiment und Theorie größer, aber auch hier können nur die modifizierten Multipolmodelle mit der Theorie das richtige Vorzeichen liefern.

9.6 Diskussion

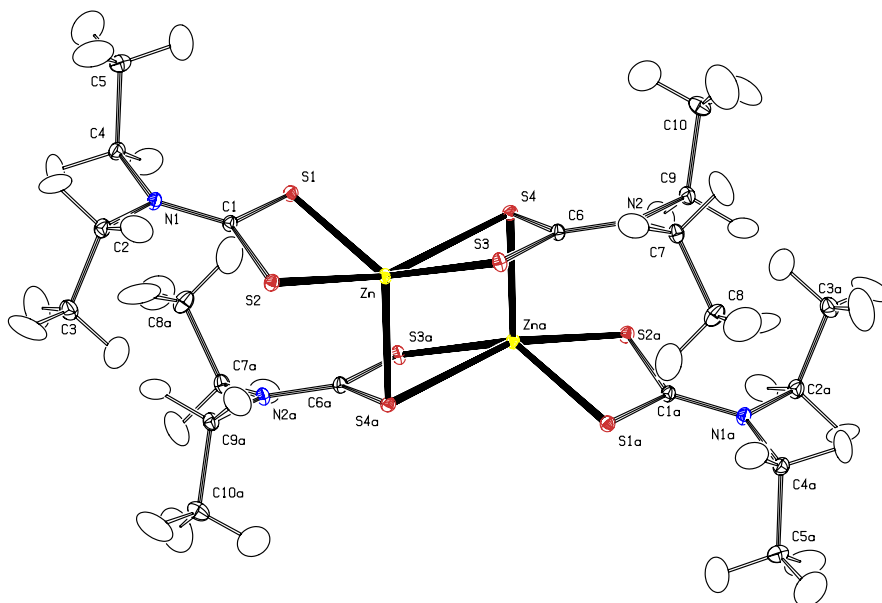
Die Ergebnisse der Studie an Adenosinmonophosphat zeigen, daß das Standard Multipolmodell für die Modellierung des Phosphors nicht gut geeignet ist. Beide guten Datensätze liefern ein überzeugendes Modell für den größten Teil der kovalenten Bindungen. Die C-N-, C-C- und C-O-Bindungen sind durch die topologische Analyse sinnvoll charakterisiert worden. Hier zeigt sich auch kein großer Unterschied zwischen beiden Messungen. Für die Phosphor-Sauerstoff Bindungen ergaben nur die Modelle mit modifizierten Radialfunktionen brauchbare topologische Parameter. Die daraus folgenden topologischen Parameter zeigen etwas höhere Elektronendichten als die meisten früheren Studien. Das am meisten überzeugende Modell liefert insgesamt Rad1, da hier am ehesten die P-O-Bindungsunterschiede durch das Modell sinnvoll charakterisiert werden können. Die durch diese Modelle verursachten Änderungen der Laplacefunktion am BCP sind allerdings so groß, daß hier die Interpretation der Werte selbst unsicher scheint, da eventuell auch andere Modifikationen ein ähnlich gutes Modell liefern könnten, daß andere Werte liefern könnten. Eine Abschätzung des möglichen Fehlers kann der Vergleich der beiden im Detail besprochenen Modelle Rad1 und Rad2 liefern. Frühere Veröffentlichungen zeigen insgesamt ähnlich große Schwankungen der Laplacefunktion.

Kapitel 10

Ein zweikerniger Zink-Dithiolat-Komplex

Aus einer Kooperation mit der Gruppe von Prof. E. R. T. Tiekink (National University of Singapore) ergab sich die Möglichkeit der experimentellen Elektronendichtebestimmung von Bis(N,N-Diethyldithiocarbamato)Zink(II). Substanzen dieser Art können vielfältig eingesetzt werden. Diese Komplexe zeigen eine hohe strukturelle Vielfalt [45]. Mögliche Anwendungen werden derzeit noch untersucht. Ähnliche Substanzen sind als Zusatzstoffe im Ölkreislauf von Verbrennungsmotoren enthalten. Auch eine Anwendung als Beschleuniger während des Vulkanisierens scheint möglich. Außerdem können sie Vorstufen für viele organische Reaktionen darstellen [46].

Abbildung 10.1: Ortep Plot des Zink-Dithiolat-Komplexes



Im Kristall bildet sich ein zweikerniger Komplex aus, wobei beide Hälften über ein Symmetriezentrum ineinander überführt werden (siehe Abb. 10.1). Der Dithiolat-Zink-Komplex ist von grundlegendem Interesse, da hier mit einem sehr guten Kristall die Möglichkeiten des Geräts und der Verfeinerung getestet werden konnten.

Die konventionelle Struktur wurde bereits früher bestimmt. Die hervorragende Kristallqualität und -größe ermöglichte Dr. W. Kloosters auch eine gut aufgelöste Neutronenstruktur bei 100K [47]. Die Kristallisation des Komplexes in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe ist von Vorteil. Die Kristalle wurden uns von der Gruppe um Prof. Tiekink zur Verfügung gestellt.

Bisher sind für Zinkatome nur recht wenige experimentelle Elektronendichteuntersuchungen publiziert worden [48]-[50]. Diese Untersuchungen sind aufgrund der strukturellen Unterschiede nur wenig mit der vorliegenden Substanz vergleichbar.

Aufgrund der vorhandenen anisotropen Temperaturparameter für die Wasserstoffatome waren hier optimale Voraussetzungen für eine solche Untersuchung vorhanden. Neben einem Experiment mit dem bereits im Detail beschriebenen Labormeßplatz sollte ein Synchrotronexperiment bei sehr harter Wellenlänge einen von Absorption nicht beeinflussten Datensatz liefern. Eine möglichst tiefe Temperatur wurde hier bevorzugt, um eventuelle Probleme durch thermische Bewegung zu minimieren. Insbesondere sind anharmonische Anteile bei solch tiefen Temperaturen kaum noch zu erwarten bzw. nur noch in vernachlässigbarem Umfang vorhanden.

Es wurden zwei hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente bei 20 K durchgeführt. Mo-K α - und Synchrotronstrahlung (0.45Å) wurden dabei verwendet.

10.1 Kristallstruktur

Der im Kristall gebildete zweikernige Komplex enthält vier Dithiolat-Liganden. Er besteht aus identischen Hälften, da sich in der Mitte des Komplexes ein Symmetriezentrum befindet. Die somit vorhandenen acht Koordinationsstellen sind geometrisch in ihrer Anordnung stark eingeschränkt, da die Dithiolat-Gruppen als weitgehend starr angesehen werden können.

Wie in Tabelle 10.1 zu sehen, konnten zwei hochaufgelöste Röntgenbeugungsdatensätze mit Mo-K α und harter Synchrotronstrahlung(0.45Å) gemessen werden. Da die Kristalle äußerst gut streuten, mußte für das Synchrotronexperiment ein sehr kleiner Kristall verwendet werden, wodurch der Einfluß der Absorption vernachlässigbar sein sollte. Im Gegensatz dazu wurde für den Labor-Datensatz (Lab) eine analytische Absorptionkorrektur durchgeführt. Dabei wurde der Abstand der optisch vermessenen Kristallflächen nochmals verfeinert [51], was zu einer weiteren Verbesserung des internen R-Wertes führte.

Leider zeigte sich während des Synchrotronexperiments, daß die erhaltenen Rohdaten einen sehr hohen internen R-Wert aufwiesen. Eine nähere Betrachtung zeigte, daß offenbar der CCD-Detektor selbst eine systematische Abweichung verursachte, die mit der Position der Reflexe auf dem Detektor korrelierte. Eine einfache Korrekturfunktion

der Form:

$$I_{cor} = I_{obs} * (1 - b * y^2), \text{ mit } b = 7e - 7 \quad (10.1)$$

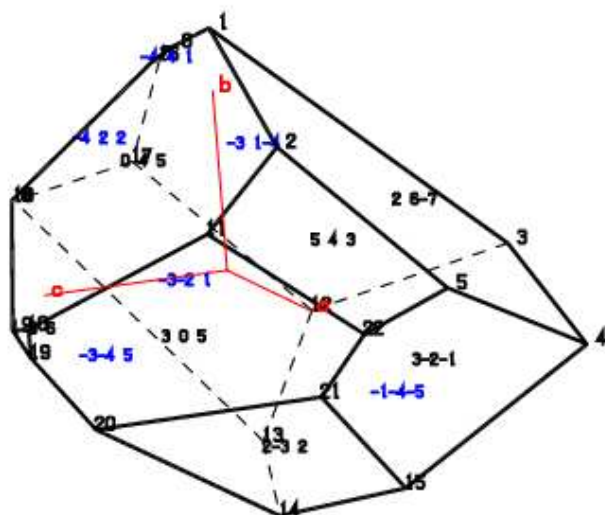
fürte zu einer deutlichen Verbesserung der Daten. Der Wert y steht dabei für den Wert der Achse senkrecht zur Beugungsebene auf dem Detektor. Damit entspricht die Korrektur für die möglichen Werte von 0-512 für y bis zu 18%. Die Funktion wurde aus einer Testmessung erhalten, bei der einzelne Reflexe auf verschiedenen Positionen des Detektors gemessen wurden. Aufgrund der Streuung der Werte war eine genauere Beschreibung des Fehlers nicht möglich. Nach dieser Korrektur war in den Daten keine

Tabelle 10.1: Kristallographische Daten des Zink-Komplexes

Name	Lab	Syn
Raumgruppe		P2 ₁ /n
Z		2
Summenformel		C ₂₀ H ₄₀ N ₄ S ₈ Zn ₂
Temperatur	20K	17K
Wellenlänge	Mo-K α	0.45 Å
Monochromator	Graphit	Si(111)
Zellkonstanten	A	9.655(1)Å
	B	10.636(1)Å
	C	15.657(1)Å
	β	103.78(1)°
	V	1561.54 Å ³
Diffraktometer		Huber 4-Kreis mit offset χ
Kühlung		geschlossener He-Kryostat
Detektor		Apex Smart1K
Meßzeit		7 Tage
Auflösung		1.16 Å ⁻¹
Vollständigkeit		95.1%
Gemessene Reflexe		79333
Absorptionskoeffizient		2.098 mm ⁻¹
Kristallgröße		s. Abb. 10.2
Absorptionskorrektur		analytisch
R _{int} (unkorrigiert)		4.0%
entfernt (outlier)		1381
R _{int}		3.6%
unabhängige Reflexe		19558
> 3 σ		14216
R _{multipole} (I > 3 σ)		2.6%
R _{multipole} (alle)		4.2%
GoF		1.29
N _{ref} /N _{var}		40.6

systematische Abweichung mehr sichtbar, aber die Streuung der Meßdaten blieb auf recht hohem Niveau. Eine vollständige Korrektur ist offenbar so nicht möglich, da speziell die Anzahl der systematisch abweichenden Reflexe recht hoch ist.

Abbildung 10.2: Kristallform der Lab Messung des Zink-Komplexes



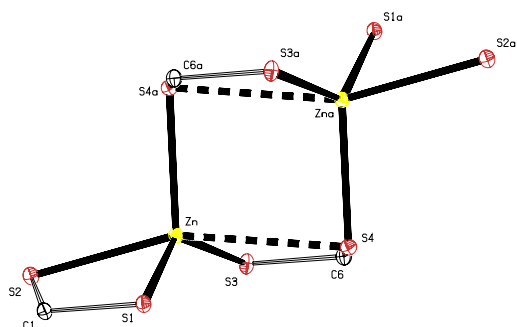
H	K	L	d[mm]
2	6	-7	0.1229
0	4	5	0.1484
-1	-4	-5	0.2165
-3	1	-4	0.1860
-4	4	1	0.2989
-4	2	2	0.2989
-3	-2	1	0.2391
-3	-4	5	0.2391
1	0	6	0.2604
3	0	5	0.1793
2	-3	2	0.2215
5	4	3	0.1793
3	-2	-1	0.2391

Kristallgestalt (links) und Abstand der Kristallflächen zum Zentrum (rechts)
Sichtbare Flächen sind mit schwarzem, verdeckte mit blauem Index gekennzeichnet.

Für die Verfeinerung der Röntgendaten wurden die Parameter der Wasserstoffatome aus dem Neutronenexperiment benutzt. Dazu wurden die Schwingungsparameter von Dr. Kloosters aufeinander skaliert, um die zwei verschiedenen Meßtemperaturen zu kombinieren. Dabei wurden die erhaltenen anisotropen Schwingungsparameter der Schweratome beider Experimente benutzt, um die Parameter für die Wasserstoffatome zu erhalten.

In Abbildung 10.3 ist die Koordination der Zinkatome dargestellt. Die formal zweifach positiv geladenen Zinkatome besitzen vier nahe und einen weiter entfernten Liganden (um 2.4Å bzw. 2.8Å). Der lange Abstand ist dabei Zn-S4. Aus den vier kurzen Abständen läßt sich nur eine sehr stark verzerrte tetraederische Koordination ableiten. Diese wäre für Zn^{2+} zu erwarten. Dabei sind zwei koordinierende Schwefel-Atome von einem Liganden und je ein Schwefelatom von zwei anderen Liganden an den kurzen Kontakten beteiligt. Die Verknüpfung erfolgt mit Hilfe der letztgenannten Liganden. Diese bilden einen Ring aus acht Atomen, der nur kovalente Bindungen und die kurzen koordinativen Kontakte enthält (-Zn-S4a-C6a-S3a-Zna-S4-C6-S3-). Zusätzlich sind diese Schwefelatome in relativ kurzer Entfernung zum zweiten Zinkatom (siehe Abb. 10.1) und bilden damit die fünfte Koordinationstelle. Der Einfluß dieser komplexen Koordination auf die Elektronendichteverteilung soll näher charakterisiert werden.

Abbildung 10.3: Koordination der Zinkatome



Bindung	Länge
Zn-S1	2.35 Å
Zn-S2	2.45 Å
Zn-S3	2.34 Å
Zn-S4a	2.39 Å
Zn-S4	2.82 Å

Durch das Inversionszentrum erzeugte Atome sind durch 'a' gekennzeichnet.

10.2 Multipolverfeinerung und Deformationsdichte

Die aus dem Neutronenexperiment erhaltenen Positionen der Wasserstoffatome und deren skalierte Schwingungsparameter wurden direkt für die Verfeinerung der Elektronendichte übernommen und festgehalten.

Somit wurden für Wasserstoffatome nur bindungsgerichtete Dipole verfeinert. Stickstoff- und Kohlenstoffatome wurden bis zum Oktopol-Niveau verfeinert, Schwefel- und Zinkatome bis zum Hexadecapolniveau. Da die Liganden symmetrisch aufgebaut sind, wurden die chemisch äquivalenten Kohlenstoff-, Stickstoff- und Wasserstoffatome als identisch verfeinert. Diese Vorgehensweise war berechtigt, da auch der Test mittels freier Verfeinerung annähernd gleiche Parameter für diese Atome lieferte. Desweiteren sind auch keinerlei Restdichten in den organischen Seitenketten zu erkennen. Auf der anderen Seite wurden die direkt am Komplex beteiligten Atome frei verfeinert, da diese keine zusätzliche Symmetrie zeigen, was aufgrund des Koordinationspolyeders zu erwarten war. Auf diese Weise konnte ein konvergentes Modell verfeinert werden.

Alle Verfeinerungen lieferten eine sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Multipolmodell und den gemessenen Daten für den größten Teil des Kristalls. So wurde für die Seitenketten ein sehr guter Fit erzielt. Im Bereich des Zinkatoms zeigten sich aber hohe Restdichten, die zum Teil auf eine zu geringe Flexibilität im Multipolmodell zurückzuführen sind (siehe auch Abb. 10.4). Für die Syn-Messung liegen diese Restdichten dabei noch deutlich höher, was auf eine schlechtere Datenqualität hinweist. Dementsprechend basiert die folgende Diskussion hauptsächlich auf der Elektronendichte, die aus der Lab-Messung erhalten wurde.

Von diesen Restdichten ausgehend wäre vor allem für das Zinkatom eine Änderung des Multipolmodells sinnvoll. Dabei zeigten alle Versuche mit geänderten Radialfunktionen schlechtere Konvergenz und führten zu keiner Verbesserung der Beschreibung, da kein Modell mit kleineren Restdichten erhalten werden konnte. Eine Erweiterung des Multipolmodells um einen zusätzlichen Satz von Multipolfunktionen mit diffuseren

Tabelle 10.2: Restdichten nach der Multipolverfeinerung des Zink-Komplexes

	Lab	Syn	Sph
Maximum bis zu 1.1 \AA^{-1}	0.64	0.99	4.49
Minimum bis zu 1.1 \AA^{-1}	-0.65	-0.68	-3.2
RMS bis zu 1.1 \AA^{-1}	0.10	0.16	0.16
Maximum bis zu 1.0 \AA^{-1}	0.53	0.97	3.95
Minimum bis zu 1.0 \AA^{-1}	-0.61	-0.57	-2.67
RMS bis zu 1.0 \AA^{-1}	0.09	0.13	0.15
Maximum bis zu 0.9 \AA^{-1}	0.42	0.91	3.45
Minimum bis zu 0.9 \AA^{-1}	-0.51	-0.46	-1.83
RMS bis zu 0.9 \AA^{-1}	0.08	0.12	0.14

alle Werte in $e/\text{\AA}^3$

Sph zeigt die Restdichte des sphärischen Modells für die Lab-Messung

Radialfunktionen führte zu keiner besseren Verfeinerung. Diese Funktionen hätten zur Beschreibung der Restdichten im Bereich der koordinativen Bindungen geeignet sein sollen. Zum Teil führten dabei auftretende Korrelationen zu nicht konvergenten Modellen, die dementsprechend nicht weiter verwendet wurden.

Insgesamt stellen die beschriebenen Restdichten eine deutliche Verbesserung gegenüber dem sphärischen Modell dar. Bei genauerer Betrachtung der Restdichten des sphärischen Modells sieht man zuerst eine Dichteakkumulation in Form eines Toroids um das Zinkatom. Diese Deformation wird durch das Multipolmodell gut beschrieben. Die zusätzlichen Restdichten nach der Multipolverfeinerung befinden sich dagegen in einem größeren Abstand von den Zinkatomen. Somit kann das verfeinerte Multipolmodell die experimentelle Elektronendichteverteilung zwar nicht in jedem Detail erfassen, reproduziert aber insgesamt den überwiegenden Teil der Dichte.

Die Deformationsdichte aus den verfeinerten Multipolmodellen zeigt für beide Datensätze eine bemerkenswerte Orientierung der Deformationsdichte des Zinkatoms. Neben einer Dichteakkumulation in Form eines Torus ist eine hantelförmige Dichteverminderung in der Mitte des Torus zu erkennen. Beide Effekte sind schon in der Fourierdifferenz zwischen gemessenen Strukturfaktoren und den Strukturfaktoren sphärischer Atome für den Lab-Datensatzes(Sph) zu erkennen und können auch gut durch das Multipolmodell beschrieben werden. Zusätzlich zeigt die genaue Betrachtung der Sph-Restdichte noch eine weitere Akkumulation in größerer Entfernung vom Zinkatomkern, die nicht vom Multipolmodell erfaßt werden konnte. In den Syn-Daten sind diese Effekte weniger eindeutig zu erkennen. Das Multipolmodell zeigt hier eine feinstrukturierte Deformationsdichte. Die Orientierung der Deformation selber ist für beide Datensätze ähnlich. Eine Orientierung der Deformationsdichte zu den einzelnen Ligandenatomen, wie in der Literatur beschrieben, konnte hier nicht beobachtet werden.

10.4 Topologische Eigenschaften

Tabelle 10.3 zeigt die topologischen Parameter der Bindungen des Zink-Komplexes. Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Dabei zeigt sich bei der Syn-Messung eine etwas größere Schwankung zwischen symmetrieäquivalenten Bindungen als bei der Lab-Messung.

Tabelle 10.3: Topologische Parameter des Zink-Komplexes

Bindung	Länge[Å] Lab	$\rho[e/\text{Å}^3]$			$\nabla^2[e/\text{Å}^5]$		
		Lab	Syn	Theorie	Lab	Syn	Theorie
Zn-S1	2.3492(2)	0.23(2)	0.34(1)	0.44	4.2(1)	5.5(1)	3.7
Zn-S2	2.4450(2)	0.24(1)	0.24(1)	0.35	4.0(1)	4.0(1)	3.6
Zn-S3	2.3381(2)	0.33(1)	0.37(1)	0.45	5.5(1)	6.2(1)	3.7
Zn-S4a	2.3902(2)	0.28(1)	0.24(1)	0.39	4.5(1)	4.1(1)	3.7
Zn-S4	2.8230(2)	0.09(1)	0.11(1)	0.15	1.6(1)	1.9(1)	2.2
S1-C1	1.7367(7)	1.42(4)	1.26(6)	1.37	-1.4(1)	-0.3(1)	-2.7
S2-C1	1.7301(7)	1.25(5)	1.29(6)	1.36	0.3(1)	0.1(1)	-1.3
S3-C6	1.7270(7)	1.42(5)	1.49(6)	1.38	-0.5(1)	-3.3(1)	-2.0
S4-C6	1.7484(7)	1.39(4)	1.33(5)	1.35	-1.8(1)	-1.3(1)	-4.3
N1-C1	1.3302(9)	2.44(6)	2.36(7)	2.33	-20.1(2)	-17.6(3)	-17.9
N1-C2	1.4767(10)	1.75(4)	1.70(4)	1.70	-8.9(1)	-5.4(1)	-14.3
N1-C4	1.4719(9)	1.74(2)	1.71(3)	1.71	-8.7(1)	-5.6(1)	-14.1
N2-C6	1.3262(8)	2.45(6)	2.37(7)	2.35	-20.5(1)	-17.8(1)	-17.5
N2-C7	1.4741(9)	1.76(4)	1.70(4)	1.70	-9.0(1)	-5.2(1)	-13.3
N2-C9	1.4762(9)	1.73(2)	1.64(3)	1.68	-8.3(1)	-9.8(1)	-12.5
C2-C3	1.5225(11)	1.61(3)	1.63(3)	1.75	-9.9(1)	-9.7(1)	-16.9
C4-C5	1.5253(11)	1.60(3)	1.70(3)	1.75	-9.8(1)	-5.3(1)	-16.8
C7-C8	1.5237(11)	1.61(3)	1.64(3)	1.75	-9.9(1)	-9.8(1)	-16.8
C9-C10	1.5255(11)	1.60(3)	1.63(3)	1.74	-9.8(1)	-9.7(1)	-16.7

Die Parameter der koordinativen Bindungen zeigen eine gute Übereinstimmung, obwohl deren Werte der Elektronendichte unter den Werten der Restdichte um das Zinkatom liegen. Die zusätzliche koordinative Bindung hat einen deutlich geringeren Wert von nur $0.1e/\text{Å}^3$. Selbst die Laplacefunktion zeigt speziell für den Vergleich zwischen Theorie und den Lab-Ergebnissen eine nur geringe Abweichung.

Für die Schwefel-Kohlenstoffbindungen finden sich auch sehr gut reproduzierbare Elektronendichten, und die Laplacewerte sind ebenfalls in moderater Übereinstimmung. Für die Stickstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sind keinerlei signifikante Unterschiede der Elektronendichte für äquivalente Bindungen zu erkennen, wobei die Laplacefunktion sich etwas zwischen Experiment und Theorie unterscheidet.

Auch für diese Bindungen ist für den Syn-Datensatz eine höhere Schwankungsbreite zu erkennen.

10.5 Diskussion

Es konnten mit Hilfe von Mo-K α -Strahlung und harter Synchrotronstrahlung (0.45Å) zwei hochaufgelöste Röntgenbeugungsdatensätze für den zweikernigen Zink-Komplex gesammelt werden. Die von Dr. Kloosters aus dem Neutronenexperiment erhaltenen Positionen und skalierten thermischen Parameter der Wasserstoffatome wurden in der Multipolverfeinerung festgehalten. Die Verfeinerung zeigte eine erhöhte Restdichte im Bereich zwischen den Zinkzentren und den Schwefelliganden. Der Vergleich aller bindungstopologischen Parameter zeigte eine sehr gute Übereinstimmung, wobei der absorptionskorrigierte Labordatensatz eine höhere Qualität hatte als der Synchrotron-Datensatz. Der letztgenannte Datensatz wurde dabei zum Teil durch ein Detektorproblem negativ beeinflusst. Damit war in diesem Fall der Vorteil eines Datensatzes, der kaum von Absorptionseffekten betroffen ist, nicht zu sehen.

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 Elektronendichtebestimmung mit dem neu entwickelten 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.

Summary

An existing low temperature diffractometer was extended with a CCD area detector. This enables electron density determinations at 20 K within one weak, if crystals with excellent quality are available.

A Huber 4-circle goniometer equipped with a closed cycle cryostat (APD) was used. The extension with a Bruker-Apex detector was possible through DFG funding. This required a new goniometer control, that is now completely included in the Bruker software. The obtainable data quality was not sufficient with former used Beryllium cylinder, because of its highly structured scattering. To obtain the required data quality for electron density determinations, a Kapton vacuum cylinder was constructed at the beginning of reconstruction. This cylinder is built by 0.125 mm Kapton film only. This result in strongly reduced background. In addition Kapton film produces nearly unstructured scattering. Till now only Mo-K α radiation was used for electron density determinations. Ag radiation would also be possible, but is problematic because of the lower intensity. Graphite is used in the monochromator. To enhance the primary intensity a focusing collimator from XOS was installed short ago.

In scope of this work the electron densities of Strychnine, a [1.1.1]-Propellane-derivate, Adenosinmonophosphat and a Dithiolate-Zink-complex were experimentally evaluated.

The comparative study on Strychnine shows, that four different measurements with different instruments can give well reproducible electron densities. These measurements show a small deviation to theoretical calculations.

The experimental electron density determination of a [1.1.1]-Propellane-derivate was only possible at 100 K using synchrotron. All bonds of this highly strained system could be characterised. A bond between the bridgehead atoms was located, what justifies the description as an inverted carbon atom. This bond was predicted by theoretical calculations since a while, but is characterised in detail experimentally first.

The electron density determination of Adenosinmonophosphat shows problems in the multipole model for phosphorus atoms. In comparison to a 100 K measurement the lower temperature of 25 K seems to be of great advantage for changing of the model. Only the 25 K measurement together with modified models to roughly compares with theoretical calculations. The modelling of phosphorus atom remains problematic an further improvement would be helpful.

Hydrogen parameters obtained by a neutron diffraction experiment from Dr. Kloosters could be used in the refinement of the Dithiolat-Zink-complex. The Zink atom shows a remarkable deformation of the 3d and 4s shell, that could not be deducted ea-

sily by the coordination geometry. In addition the deformation is structured in a too complicated way for the available multipolar model.

Measurements of numerous substances were performed in the last two years to determine their experimental electron densities with the new developed instrument. This includes some amino acid formiates, Tripeptides, Opiods, as well as Strychnine, Thymidine, Adenosinmonophosphate and one metal complex at temperatures around 20 K. In addition DL-Serin was measured at three different temperatures (298, 100 and 25K).

Literaturverzeichnis

- [1] T. Koritsánszky and R. Flaig and D. Zobel and H.-G. Krane and W. Morgenroth and P. Luger, *Science* 279, 356, **1998**
- [2] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1996**
- [3] C. Giacovazzo and H. L. Monaco and D. Viterbo and F. Scordari and G. Gilli and G. Zanotti and M. Catti, *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, **1992**
- [4] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Cryst. A* 34, 909, **1978**
- [5] P. Coppens, *X-ray Charge Densities and Chemical Bonding*, Oxford science publications, **1997**
- [6] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* 101(6), 1583, **2001**
- [7] F. L. Hirshfeld, *Theoretica Chimica Acta* 44, 129, **1977**
- [8] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Qunatum Chemistry*, Dover Publications, Inc., Mineola, New York, **1996**
- [9] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, **2000**
- [10] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* 100, 12974, **1996**
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* B136, 864, **1964**
- [12] A. D. Becke, *Physical Review A* 38, 3098, **1988**
- [13] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Physical Review B* 37, 785, **1988**
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P.

- Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, , *Gaussian 98, Revision A.7*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [15] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causà, N. M. Harrison, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, *Crystal98 User's Manual*, University of Torino, Torino, **1998**
- [16] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Clarendon Press, Oxford **1994**
- [17] T. Koritsánszky, S. Howard, R. P. Mallinson, Z. Su, T. Richter, N. K. Hansen: XD, A Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Charge Densities from X-ray Diffraction Data., **1995**
- [18] A. Volkov, C. Gatti, Yu. Abramov, P. Coppens, *Acta Cryst. A*, 252, **2000**(56)
- [19] MORPHY98, a program written by P. L. A. Popolier with a contribution from R. G. A. Bone, UMIST, Manchester, England, EU, **1998**
- [20] R. F. W. Bader, *Theor. Chem. Acc.* 105, 276, **2001**
- [21] F. W. Biegler-König, R. F. W. Bader, T.-H. Tang, *Journal of Computational Chemistry*, 317, **1982**
- [22] C. Katan, P. Rabiller, C. Lecomte, M. Guezo, V. Oison, M. Souhassou, *J. Appl. Cryst.* 36, 65, **2003**
- [23] Programme SMART, ASTRO, SAINT von der Firma Bruker AXS, Madison USA **1995-2003**.
- [24] F. Sayetat, *Solid State Commun.* 10(9), 879, **1972**
- [25] A. Mostad, *Acta Chemica Scandinavica* 27(2), 401 **1973**
- [26] R.H. Blessing, *Cryst. Rev.* 1,3-57, **1987**
- [27] Burnett, M. N., Johnson, C. K. ORTEP-III, Tech. rep. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-6895, Oak Ridge, Tennessee, **1996**
- [28] A. J. C. Wilson *The International Tables of Crystallography*, Kluwer Academic Publishers, **1992**
- [29] Z. Su, P. Coppens, *Acta Cryst. A*48, 188, **1992**
- [30] P. Luger, M. Weber, G. Szeimies, M. Pätzelt *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1956, **2001**
- [31] K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* 109, 985, **1987**

-
- [32] Programm Molden, Gijs Schaftenaar, **1991**
- [33] G.Schaftenaar, J.H. Noordik, *J. Comput.-Aided Mol. Design* *14*, 123, **2000**
- [34] J.Kraut, L.H.Jensen, *Acta Crystallogr.* *16*, 79, **1963**
- [35] G. R. Moss, M. Souhassou, R. H. Blessing, *Acta Cryst.* *B51*, 650, **1995**
- [36] M. Souhassou, E. Espinosa, C. Lecomte, R. H. Blessing, *Acta Cryst.* *B51*, 661, **1995**
- [37] E. Espinosa, C. Lecomte, E. Molins, S. Veintemillas, A. Cousson, W. Paulus, *Acta Cryst.* *B52*, 519, **1996**
- [38] M. Ichikawa, T. Gustafsson, I Olovsson, *Acta Cryst.* *B54*, 29, **1998**
- [39] N. Pérès, A. Boukhris, M. Souhassou, G. Gavaille, C. Lecomte, *Acta Cryst.* *A55*, 1038, **1999**
- [40] B. Guillot, N. Muzet, E. Artacho, C. Lecomte, C. Jelsch, *J. Phys. Chem. B* *107*, 9109, **2003**
- [41] M. Slouf, A. Holy, V. Petricek, I. Cisarova, *Acta Cryst.* *B58*, 519, **2002**
- [42] B. L. Rodrigues, R. Tellgren, N. G. Fernandes, *Acta Cryst.* *B57*, 353, **2001**
- [43] D. S. Yufit, J. A. K. Howard, M. G. Davidson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 249, **2000**
- [44] E. Aubert, F. Porcher, M. Souhassou, C. Lecomte, *Acta Cryst.* *B59*, 687, **2003**
- [45] M. J. Cox, E. R. T. Tiekink, *Rev. Inorg. Chem.* *17*, 1, **1997**
- [46] privat communication Prof. Tiekink
- [47] E. R. T. Tiekink, *Zeitschrift für Kristallographie -NCS* *215*, 445, **2000**
- [48] L. M. Cunane, M. Taylor, *Acta Cryst.* *D53*, 765, **1997**
- [49] C.-R. Lee, C.-C. Wang, K.-C. Chen, G.-H. Lee, Y. Wang, *J. Phys. Chem. A* *103*, 156, **1999**
- [50] A. Spasojević- de Biré, N. Bouhaida, A. Kremenović, G. Morgant, N. E. Ghermani, *J. Phys. Chem. A* *106*, 12170, **2002**
- [51] Euhedral tutorial, M. Lutz, Utrecht University **2003**

Publikationen

Crystal and Molecular Structures and Experimentally Determined Charge Densities of Fluorinated Ethenes

Dieter Lentz, Ansgar Bach, Jürgen Buschmann, Peter Luger and Marc Messerschmidt
Chem. Eur. J., **10**(2004), 5059-5066

High-resolution synchrotron data collection for charge-density work at 100 and 20 K

P. Luger, M. Messerschmidt, S. Scheins and A. Wagner
Acta Cryst., **A60**(2004), 390-396

Charge Density Redetermination and Topological Analysis of β -Diboran at 94 K

Christian B. Hübschle, Marc Messerschmidt Dieter Lentz and Peter Luger
Z. Anorg. Allg. Chem., **630**(2004), 1313-1316

Crystal structure of DL-Tryptophan at 173K

Ch. B. Hübschle, M. Messerschmidt and P. Luger
Cryst. Res. Technol., **39**(3)(2004), 274-278

Atomic volumes and charges in a system with a strong hydrogen bond: L-tryptophan formic acid

Stephan Scheins, Birger Dittrich, Marc Messerschmidt, Carsten Paulmann and Peter Luger
Acta Cryst., **B60**(2)(2004), 184-190

Ultra-low-temperature X-ray data collection with a newly developed 0.1 mm Kapton-film cylinder for a closed-cycle helium cryostat

Marc Messerschmidt, Mathias Meyer and Peter Luger
J. Appl. Cryst., **36**(6)(2003), 1452-1454

Atomic Properties of N₂O₄ Based on Its Experimental Charge Density

Marc Messerschmidt, Armin Wagner, Ming Wah Wong, and Peter Luger
J. Am. Chem. Soc., **124**(5)(2002), 732

Crystal Structure Analysis of 1,1,4,4-Tetrafluorobutadiene and Experimental Determination of the Charge Density of 1,1,4,4-Tetrafluorobutatriene

Ansgar Bach, Dieter Lentz, Peter Luger, Marc Messerschmidt, Christian Olesch, and Mona Patschke
Angew. Chem. Int. Ed., **41**(2)(2002), 296

Topological Analysis of DL-Arginine Monohydrate at 100 K

R. Kingsford-Adaboh, B. Dittrich, A. Wagner, M. Messerschmidt, R. Flaig and P. Luger
Z. Kristallogr., **217**(2002), 168-173

Vorträge auf Konferenzen:

Tieftemperaturkristallzüchtung und Ladungsdichteuntersuchung von Distickstofftetroxid (N₂O₄)

Marc Messerschmidt, Peter Luger

9. annual meeting of the DGK, 2001, Bayreuth(Germany)

Atomare Volumina und Ladungen in fluorierten Kohlenwasserstoffen

Peter Luger, Mona Patschke, Ansgar Bach, Stephan Scheins, Marc Messerschmidt, und Manuela Weber

11. annual meeting of the DGK, 2003, Berlin(Germany)

Charge Densities of Phosphorus containing compounds at 20K

Marc Messerschmidt, Peter Luger

Sagamore XIV, 2003, Broome(Australia)

Ladungsdichte von Phosphorpentoxid

Marc Messerschmidt, Peter Luger

12. annual meeting of the DGK, 2004, Jena(Germany)

Posterpräsentationen auf internationalen Konferenzen:

Development of a 0.1 mm film cylinder for a closed cycle helium cryostat

Marc Messerschmidt and Peter Luger

IUCr XIX congress, **2002**, Geneva(Switzerland)

High resolution experiments at 20K with a closed cycle helium cryostat

Marc Messerschmidt and Peter Luger

Workshop on the Advanced Methods in X-ray diffraction Analysis, **2003**, Buffalo(USA)

High resolution X-ray diffraction at 20K with CCD-area detection and a closed cycle helium cryostat

Marc Messerschmidt and Peter Luger

21st European Crystallographic Meeting, **2003**, Durban(South Africa)

Charge density of a [1.1.1]propellane

Marc Messerschmidt, Stephan Scheins and Peter Luger

Gordon Research Conference on Electron Distribution and Chemical Bonding, **2004**
South Hadley (USA)

Charge density of dimeric bis(N,N-diethyldithiocarbamate)zinc by combination of 100K neutron with 20K x-ray diffraction

Marc Messerschmidt, Peter Luger, Edward R. T. Tiekink and Wim Klooster

22nd European Crystallographic Meeting, **2004**, Budapest(Hungary)

Lebenslauf

Name: Messerschmidt

Vorname: Marc

Geburtstag: 12.06.1976

Geburtsort: Potsdam

Adresse: Newtonstr. 9
14480 Potsdam

Eltern: Marianne Messerschmidt
Dr. Horst Anger

Geschwister: Mirjam Messerschmidt
Felix Anger
Sophie Anger
Julius Anger

Kinder: John-Pascal Messerschmidt
Paul Messerschmidt
Nadja Messerschmidt

Ausbildung: POS 12, Potsdam (1983-91)
Realschule 13, Potsdam (1991-92)
Gymnasium 11, Potsdam (1992-96)
FU Berlin, Studium der Chemie (1996-2001)

Abschlüsse: Abitur Juni 1996
Vordiplom Chemie September 1998
Abschluß Diplom Chemie März 2001

Berufserfahrung: Tutorenstelle an der FU Berlin (12/99-03/01)
Wissenschaftlicher Mitarbeiter der FU-Berlin (04/01-12/01)
Promotion