

NEUE ANSÄTZE ZUR
ELEKTRONENDICHTEBESTIMMUNG:
ENTWICKLUNG VON
DATENBANKANWENDUNGEN UND
GRAFISCHEN VERFAHREN

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

Christian Bertram Hübschle
aus Sigmaringen

August 2007

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Luger

2. Gutachter: Prof. Dr. Jens Beckmann

Tag der Disputation: 26.10.2007

für meine Frau Sabine

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I Grundlagen	5
1 Experimentelle Elektronendichtebestimmung	7
1.1 Beugung an Einkristallen	7
1.2 Modelle zur Strukturlösung	8
1.3 Experimenteller Aufbau und Datenreduktion	11
1.4 Was sind Invariome?	12
2 Interpretation der Elektronendichte	15
2.1 Bader-Formalismus	15
2.2 Atomare Eigenschaften	16
2.3 Hirshfeld-Oberflächen	17
2.4 Elektrostatisches Potential	18
2.5 „Experimentelle“ Wellenfunktionen	19
2.6 Elektronen-Lokalisierungs-Funktion	20
II Methoden- und Programmentwicklungen	23
3 Grafische Verfahren	25

3.1	Moliso	25
3.1.1	Motivation	25
3.1.2	Benutzerfreundliche Bedienelemente	26
3.1.3	Farbkartierte Oberflächen	26
3.1.4	Korrekte transparente Darstellungen	29
3.1.5	Beleuchtungsmodelle und Verschönerungstechniken	30
3.1.6	Moleküldarstellungsmodelle	31
3.1.7	Bild- und Filmerstellung	31
3.1.8	Quantitative Analyse der Oberfläche	32
3.1.9	Schnittebenen	32
3.1.10	Programmierdetails, Verfügbarkeit und Dokumentation	33
3.2	Molecool	33
3.2.1	Motivation	33
3.2.2	Eigenschaften von Molecool	34
3.3	rlat4XDS	34
3.3.1	Motivation	34
3.3.2	Eigenschaften von rlat4XDS	34
4	Entwicklung von Datenbankanwendungen	37
4.1	InvariomTool	37
4.1.1	Motivation	37
4.1.2	Ermittlung von Konnektivität und Bindungsordnung	38
4.1.3	Zuordnung von systematischen Namen	38
4.1.4	Suche der Invariome in der Datenbank	39
4.1.5	Durchforstung von Verzeichnisbäumen nach passenden Dateien zum Datenbankaufbau	40
4.1.6	Anpassung der Monopolladungen	40
4.1.7	Nutzung von InvariomTool zum Invariomtransfer	42

4.1.8	Nutzung von InvariomTool zur Automatisierung klassischer Multipolverfeinerung	43
4.1.9	Programmdetails	43
III	Experimente & Ergebnisse	45
5	C₆₀F₁₈, Ein gespanntes Kohlenstoffsystem	47
5.1	C ₆₀ F ₁₈ , ein deformiertes Fulleren	48
5.1.1	Motivation	48
5.1.2	Messung und Multipolverfeinerung	48
5.1.3	Elektrostatisches Potential	51
5.1.4	Hirshfeld-Oberfläche	52
5.1.5	Topologische Analyse	55
5.1.6	Atomare Volumina und Ladungen	56
6	Nukleoside und Basen	61
6.1	Thymidin	62
6.1.1	Motivation	62
6.1.2	Messung und Datenreduktion	62
6.1.3	Elektrostatisches Potential	67
6.1.4	Hirshfeld-Oberfläche	68
6.1.5	Topologische Analyse	68
6.1.6	Wasserstoffbrücken	73
6.1.7	Atomare Volumina und Ladungen	75
6.1.8	„Experimentelle“ Wellenfunktion und daraus ermittelte ELF	75
6.1.9	Schlussfolgerung	80
6.2	Adenosin	81
6.2.1	Motivation	81

6.2.2	Messung und Datenreduktion	82
6.2.3	Asphärische Verfeinerungsmodelle	82
6.2.4	Gradientenvektorfeld	86
6.2.5	Elektrostatisches Potential	87
6.2.6	Hirshfeld-Oberfläche	88
6.2.7	Topologische Analyse	91
6.2.8	Atomare Volumina und Ladungen	92
6.2.9	Wasserstoffbrücken und C—H ··· X-Kontakte	94
6.2.10	„Experimentelle“ Wellenfunktion und daraus ermittelte ELF	95
6.2.11	Schlussfolgerung	99
6.3	9-Methyl-Adenin-1-Methyl-Thymin: ein Watson- & Crick-Basenpaar	101
6.3.1	Motivation	101
6.3.2	Messung und Multipolverfeinerung	101
6.3.3	Gradientenvektorfeld	105
6.3.4	Elektrostatisches Potential	108
6.3.5	Hirshfeld-Oberfläche	109
6.3.6	Topologische Analyse	111
6.3.7	Wasserstoffbrücken und andere Kontakte	112
6.3.8	Atomare Volumina und Ladungen	112
6.3.9	„Experimentelle“ Wellenfunktion und daraus ermittelte ELF	115
6.3.10	Schlussfolgerung	118
	Zusammenfassung	119
	Summary	123
	Literaturverzeichnis	125
A	Tabellen	129

Dank	132
Publikationsliste	133
A.1 Veröffentlichungen	133
A.1.1 Titelseiten von wissenschaftlichen Journalen	133
A.1.2 Veröffentlichungen in Wissenschaftlichen Zeitschriften . .	134
A.1.3 Posterbeiträge	136
A.1.4 Vorträge auf nationalen und internationalen Tagungen . .	137
Lebenslauf	139

Tabellenverzeichnis

1.1 Die wesentlichen Merkmale der verwendeten Messplätze	12
2.1 Mathematische Definition der kritischen Punkte eines Moleküls .	16
5.1 Kristallografische Daten von $C_{60}F_{18}$	50
5.2 Bindungskritische Punkte in $C_{60}F_{18}$	55
5.3 Atomare Eigenschaften nach QTAM für $C_{60}F_{18}$	58
5.4 Atomare Eigenschaften nach QTAM für $C_{60}F_{18}$ forts.	59
6.1 Invariomnamen und Modellverbindungen von Thymidin	63
6.2 Kristallografische Daten von Thymidin	66
6.3 Gütefaktoren von Thymidin	67
6.4 Berechnete ESP-Oberflächenwerte von Thymidin	68
6.5 Wasserstoff-Akzeptor-bindungskritische Punkte	74
6.6 Integrierte ELF-Bassins	79
6.7 Kristallografische Daten von Adenosin	83
6.8 Gütefaktoren von Adenosin	83
6.9 Invariomnamen und Modellverbindungen von Adenosin	85
6.10 Berechnete ESP-Oberflächenwerte von Adenosin	88
6.11 Wasserstoff-Akzeptor bindungskritische Punkte	96
6.12 Integrierte ELF-Bassins	100
6.13 Messstrategie von MAMT an F1	103

6.14 Kristallografische Daten von MAMT	104
6.15 Einzugsbereiche der Senken im ESP von MAMT	106
6.16 Berechnete ESP-Oberflächenwerte von MAMT	109
6.17 Wasserstoff-Akzeptor bindungskritische Punkte	113
6.18 Integrierte ELF-Bassins	117
A.1 Downloadstatistik des Programms Moliso bis zum 3. August 2007	129
A.2 1581 Besuche auf der Moliso-Webseite nach Herkunft	129

Abbildungsverzeichnis

1.1 Kugelflächenfunktionen	9
3.1 Menüstruktur von Moliso	27
3.2 Typischer Inhalt einer Steuerungsdatei für Moliso	28
3.3 Nicht korrekte und korrekte transparente Darstellung	29
3.4 Screenshot von rlat4XDS.	35
5.1 ADP-Ellipsoide und Struktur von $C_{60}F_{18}$	49
5.2 Das elektrostatische Potential von $C_{60}F_{18}$	52
5.3 Hirshfeld-Oberfläche von $C_{60}F_{18}$	54
5.4 $C_{60}F_{18}$: $\rho(r_{bcp})$ vs Bindungslängen	56
6.1 Mesomere Grenzformeln des Thyminrings	62
6.2 Numerierungsschema und Invariomzuordnung von Thymidin. . .	64
6.3 Restdichten in der Ebene des Thyminrings.	65
6.4 Vorderansicht des elektrostatischen Potentials von Thymidin . . .	69
6.5 Aufrissansicht des elektrostatischen Potentials von Thymidin . .	70
6.6 Hirshfeld-Oberfläche von Thymidin	71
6.7 Bindungskritische Punkte in Thymidin	72
6.8 Elektronenpopulation atomarer Bassins in Thymidin in e.	76
6.9 Volumen atomarer Bassins in Thymidin in Å^3	76
6.10 ELF von Thymidin	77

6.11 Einige mesomere Grenzformeln des Adeninringsystems	81
6.12 Struktur von Adenosin	84
6.13 Gradientenvektorfeld von Adenosin in der Adeninebene.	86
6.14 Gradientenvektorfeld des ESP von Adenosin in der Adeninebene.	87
6.15 Das elektrostatische Potential von Adenosin	89
6.16 Hirshfeld-Oberfläche von Adenosin	90
6.17 Bindungskritische Punkte in Adenosin	91
6.18 Ladungen atomarer Bassins in Adenosin in e.	93
6.19 Volumen V_{001} atomarer Bassins in Adenosin in \AA^3	93
6.20 Kristallumgebung von Adenosin	97
6.21 ELF von Adenosin	98
6.22 Packung des Basenpaars MAMT	102
6.23 Statische Deformationsdichte	103
6.24 Gradientenvektorfeld der Elektronendichte von MAMT	106
6.25 Gradientenvektorfeld des ESP von MAMT	107
6.26 Elektrostatisches Potential von MAMT	108
6.27 Hirshfeld-Oberfläche von MAMT	110
6.28 Bindungskritische Punkte in MAMT	111
6.29 Ladungen atomarer Bassins in MAMT in e.	113
6.30 Volumina atomarer Bassins in MAMT in \AA^3	114
6.31 ELF von MAMT	115
A.1 Titelseiten in „Organic and Biomolekular Chemistry“ und ganz- jährige Titelseite 2007 vom „Journal of Applied Crystallography“ .	133
A.2 Frontispiece in „Chemistry- A European Journal“ und Titelseite von „European Journal of Organic Chemistry“	134