

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Computer-Programme zur Visualisierung und eine Datenbankanwendung zur Transferierung von Multipolparametern entwickelt. Die entwickelten Programme und Methoden wurden an vier experimentellen Ladungsdichtestudien angewandt.

Moliso ermöglicht die transparente Darstellung von farbkartierten Isooberflächen zusammen mit der Molekülstruktur, welche optional auch thermische Parameter als Ellipsoide beinhalten kann. Neben der Isooberfläche lassen sich auch Schnittebenen mit Moliso darstellen. Zur fehlerfreien transparenten Visualisierung wurde ein eigenes Verfahren entwickelt, welches eine sonst notwendige Sortierung der Polygone überflüssig macht.

Molecool dient als einfaches Moleküldarstellungsprogramm, welches direkt Strukturdaten von XD zusammen mit lokalen Koordinatensystemen sowie thermischen Parametern visualisieren kann. Es kann die kristallografische Umgebung der untersuchten Verbindung optional berechnen und dabei Wasserstoffbrückegeometrien ausgeben.

Rlat4XDS dient der Analyse des Beugungsbildes, welches mit dem Programm XDS bearbeitet werden soll. Es kann aber auch Bereiche des reziproken Raums für die Zellbestimmung ausschließen und die integrierten Daten einer sogenannten Phosphor-Korrektur unterziehen.

InvariomTool kann theoretisch berechnete Multipolparameter, Invariome genannt, aus einer Datenbank in XD-Eingabedateien übertragen. Dabei ordnet es jedem Atom der Struktur eindeutige Invariomnamen zu und kann eine entsprechende Datenbank auch automatisch aufbauen. Es lässt sich auch ohne Nutzung der Invariome zur Automatisierung der Multipolverfeinerung nutzen. Der Invariomzugang ermöglicht es, Ladungsdichten von Strukturen mit geringer Auflösung der Röntgendaten zu erhalten. Damit wird es künftig möglich sein, das heute allgemein in der Röntgenstrukturanalyse verwendete sphäri-

sche Atommodell durch die asphärischen Invariome zu ersetzen.

Die Ladungsdichtestudie am fluorierten Fulleren $C_{60}F_{18}$ zeigt sehr unterschiedlich starke C-C-Bindungen, die in guter Übereinstimmung mit der Theorie gefunden werden konnten. Das elektrostatische Potential (ESP) zeigt eine starke Dipolarisierung des Gesamtmoleküls. Schwache intermolekulare Wechselwirkungen konnten mit Hilfe der auf die Hirshfeld-Oberfläche kartierten Elektronendichte analysiert werden.

Die Gültigkeit der Nächsten-Nachbarn-Näherung konnte beim Thymin für alle Atome bis auf Stickstoff durch die Anwendung zweier verschiedener Invariommodelle und einer klassischen Multipolverfeinerung gezeigt werden. Zwischen den beiden Invariommodellen konnte in allen physikalischen Eigenschaften eine perfekte Übereinstimmung gefunden werden. Die klassische Multipolverfeinerung weicht nur geringfügig von den Invariommodellen ab, wobei die geringen Abweichungen größtenteils als ursächlich mit der Kristallumgebung in Verbindung gebracht werden konnten. Relative Bindungsstärken des Thyminrings konnten aus der topologischen Analyse und der Integration der Elektronendichte in der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion (ELF), welche aus einer „experimentellen“ Wellenfunktion berechnet wurde, im Einklang mit den Erwartungen aus den möglichen mesomeren Grenzstrukturen ermittelt werden. Die experimentelle ELF wurde hier erstmalig zur Bindungscharakterisierung benutzt. Effekte der Kristallumgebung konnten durch die Analyse des ESP und Visualisierung der Hirshfeld-Oberfläche sehr gut studiert werden.

Das Adenosin wurde durch ein Invariommodell und zwei klassische Multipolverfeinerungen mit unterschiedlichen Freiheitsgraden bei der Verfeinerung beschrieben. Auch hier konnte eine gute bis sehr gute Übereinstimmung zwischen dem Invariomansatz und den XD-Verfeinerungen gefunden werden. Die relativen Bindungsstärken variieren in Adenosin nicht so stark wie beim Thymin. Dennoch konnten gleiche Trends in der topologischen Analyse der Elektronendichte und der Integration der ED in den ELF-Bassins beim Adenosin gefunden werden.

Das Watson- & Crick-Basenpaar 9-Methyl-Adenin-1-Methyl-Thymin liegt im Kristall als fast vollständig planare Struktur vor. Die Ergebnisse der topologischen Analyse und der ELF-Integration passen recht gut zu den Ergebnissen, die bei Thymin und Adenosin gefunden wurden. Die intermolekularen Kontakte und Wasserstoffbrücken dieser Struktur konnten durch Gradientenvektorfelder der Elektronendichte und des ESP genau untersucht werden. Die beiden Wasserstoffbrücken, die so auch in der DNS vorkommen, zeigen bei

ähnlicher Stärke ein recht unterschiedliches elektrostatisches Verhalten.

Durch die in dieser Arbeit entwickelten Methoden und Verfahren ist es künftig möglich, experimentelle Ladungsdichtestudien schneller und aus geringer aufgelösten Röntgendaten zu erhalten und die Ergebnisse lassen sich durch ansprechende Visualisierung besser verstehen und präsentieren.

