

## Bestimmung der 3D-Struktur an der Laborbank

Martin Adam

*Ein Einkristall-Röntgendiffraktometer bestimmt die Struktur von Substanzen direkt im Syntheselabor.*

● Die Strukturaufklärung neu hergestellter Substanzen ist in der synthetischen Chemie, aber auch in der Pharmazie, mitunter zeitaufwendiger als der eigentliche Syntheseschritt. Häufig sind die Ergebnisse spektroskopischer Methoden nicht alle zur gleichen Zeit verfügbar, oder diese sind bei einigen Verbindungsklassen, etwa bei Makrocyclen wie Catenanen und Rotaxanen, nicht immer eindeutig. An dieser Stelle hilft die Einkristallstrukturbestimmung weiter. Sie liefert neben Konstitution, Konfiguration und Konformation in vielen Fällen – gegebenenfalls nach Einbau eines Schweratoms in das Molekül oder Kristallgitter – die absolute Struktur. In jedem Fall erhält man Informationen über die Anordnung der Moleküle in der Elementarzelle. Von diesem Wissen profitieren einige Arbeitsgebiete: Besser vorhersagen und verstehen lassen sich mit der Kenntnis der 3D-Struktur beispielsweise nicht-

lineare optische Effekte oder intermolekulare Wechselwirkungen zum Beispiel durch den Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen, aber auch die Koordination von Metallen in Katalysatoren.

Bisher war der Zugang zur Einkristallstrukturanalyse für den präparativen Chemiker häufig nicht einfach. Entsprechende Messgeräte waren, wenn überhaupt verfügbar, in anderen Instituten und Abteilungen räumlich und organisatorisch vom Arbeitsplatz des Synthetikers getrennt. Darüber hinaus mussten Experten die Messungen durchführen und auswerten.

Das Röntgendiffraktometer Smart X2S von Bruker (Abbildung 1) liefert die 3D-Struktur niedermolekularer Verbindungen nun automatisch und ist so kompakt, dass es auf die Laborbank passt. Zur Bedienung des Geräts ist kein kristallographisches Fachwissen erforderlich. Das Diffraktometer verfügt über eine luftgekühlte Mikrofokusröntgenquelle sowie einen großformatigen, ebenfalls luftgekühlten CCD-Detektor und hat eine Leistungsaufnahme von weniger als 500 W (Abbildung 2).

### Automatischer Messablauf

● Für die Probenpräparation positioniert der Anwender einen Einkristall, im Idealfall mit einer Kantenlänge von 300 bis 500  $\mu\text{m}$ , auf einem Probenhalter und fixiert ihn mit einem UV-härtenden Klebstoff

(Abbildung 3). Anschließend kommt der Probenhalter in die Probenaufnahme des Geräts. Nachdem der Anwender Informationen zur Probe wie den Projektnamen, eine ungefähre Summenformel – zur Not die addierten Summenformeln der Edukte – sowie eine Beschreibung der Größe und Farbe des Kristalls eingegeben hat, überführt das Gerät die Probe automatisch auf das Goniometer, positioniert den Kristall im Zentrum des Röntgenstrahls und startet die Messung.

Die Automatisierungsroutine enthält die klassischen Schritte der Einkristallstrukturanalyse: Während einer ersten Prüfung der Kristallqualität bestimmt das Gerät die Elementarzelle. Falls diese Prüfung fehlschlägt, kann der Anwender die Messung abbrechen oder die Daten, die in einem gängigen Datenformat auf CD-ROM abgelegt werden, dennoch sammeln. Damit können Kristallographen dann weiter arbeiten und etwa bei verzwilligten oder verwachsenen Kristallen oder bei modulierten Phasen das korrekte Strukturmodell ermitteln.

In den meisten Fällen verläuft die anfängliche Prüfung jedoch erfolgreich, und aus den dabei gewonnenen Daten ergeben sich die weiteren Messparameter – einschließlich der Messdauer. Abhängig von der Streukraft des Kristalls sammelt das Diffraktometer die Daten in weniger als drei Stunden. Zur nachfolgenden Analyse der Daten verknüpft das Gerät bewährte Programme zur Daten-



Abb. 1. Vollautomatisiertes Tischgerät für die 3D-Strukturbestimmung von Kristallen.

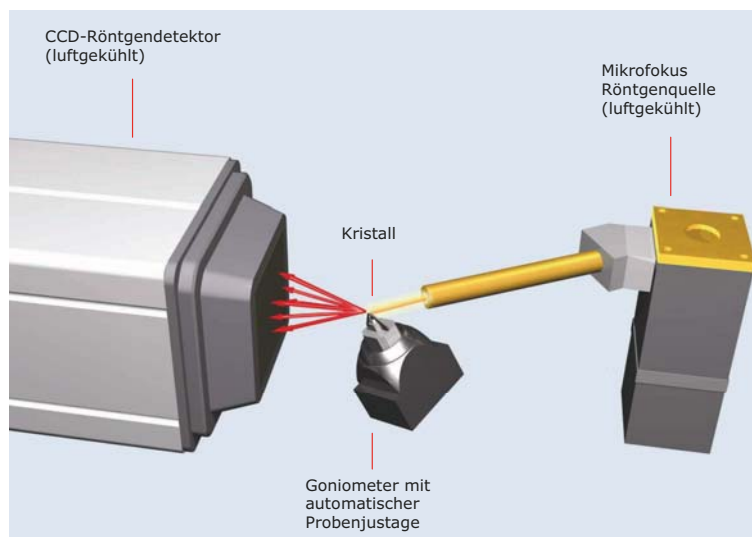


Abb. 2. Arbeitsprinzip des Einkristalldiffraktometers.

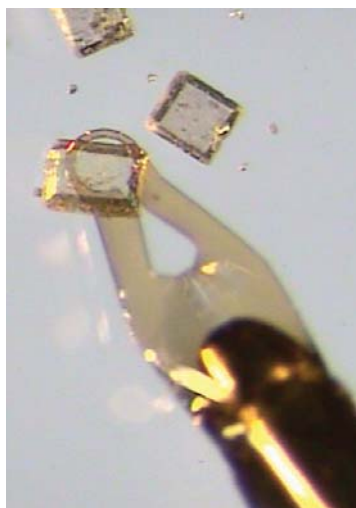


Abb. 3. Präparation der Probe auf dem Probenhalter.

integration und Strukturklärung. An allen Verknüpfungspunkten werden die Ergebnisse vorangegangener Routine automatisch evaluiert. Die Parameter des jeweils folgenden Schrittes werden entsprechend angepasst.

So entsteht ein Automatisierungspaket, das sicherstellt, dass elementare Schritte wie die Raumgruppenbestimmung, die Lösung des Phasenproblems, aber auch die Analyse auf eine mögliche Verzerrung der Probe oder auf andere kristallographische Sonderfälle, zuverlässig ablaufen. Die Strukturmodelle werden anhand von Informationen aus einer neu entwickelten Datenbank funktioneller Gruppen auf chemischen Sinn überprüft. Für diese Datenbank wurden typische Bindungsgeometrien und thermische Auslenkungen von 3000 Strukturen aus metallorganischer und organischer Chemie analysiert.

Kristallographen legen traditionell großen Wert darauf, dass fehlerfreie Strukturen aus Einkristallanalysen veröffentlicht werden. Um Strukturen jederzeit überprüfen zu können, hinterlegen Kristallographen ihre Ergebnisse in Datenbanken und machen diese öffentlich zugänglich. Praktisch alle wissenschaftlichen Fachzeitschriften verlangen inzwischen eine solche Hinterlegung, bevor sie Einkristallstrukturen veröffentlichen. In den vergangenen Jahren sind daher Programme

entwickelt worden, die Strukturdatensätze auf Konsistenz und Sinn prüfen und auf Schwachstellen in der Strukturanalyse hinweisen. Diese Programme zur Strukturverifikation wendet das SmartX2S-Diffraktometer an. Dabei zeigt sich, dass es bei weit über 80 Prozent aller messbaren organischen und metallorganischen Proben die Struktur korrekt und vollständig löst.

Ist das Strukturmodell korrekt, zeigt der im Gerät integrierte Bildschirm am Ende der Analyse die fertige dreidimensionale Struktur. Dieses Strukturmodell lässt sich per Touch-Screen orientieren. Die unterschiedlichen Orientierungen und Darstellungen wie Kugel-Stabmodelle, Modelle unter Verwendung

der Van-der-Waals-Radien oder der Ladungsverteilung im Molekül lassen sich beispielsweise für Publikationen direkt speichern. Darüber hinaus wird die gesamte Strukturinformation auch in ein HTML-Dokument überführt. Das in diesem Dokument eingebettete Programm zur Molekülbetrachtung erlaubt es, Bindungsgeometrie oder Torsionswinkel zu vermessen, mit einem gängigen Webbrowser die Elementarzelle darzustellen oder in den Kristall entlang beliebiger Raumrichtungen zu blicken.

**Martin Adam** ist promovierter Chemiker und Produktmanager für die Einkristall-Röntgendiffraktometrie bei Bruker AXS in Karlsruhe. [info@bruker-axs.de](mailto:info@bruker-axs.de)

## Kurz notiert

### Neues NMR-Labor in Dresden

Das Leibniz-Institut für Polymerforschung in Dresden hat ein neues Labor für magnetische Resonanzspektroskopie (NMR) eingerichtet. Elektrophorese-NMR ermittelt die Bindung von Liganden an Makromoleküle und die elektrische Ladung von Molekülen. Eine Niederfeld-NMR-Apparatur zeigt bei geringem magnetischen Feld Auswirkungen von mechanischer Belastung auf

die Struktur eines Kunststoffes. Zudem modernisierte das Institut die vorhandenen Geräte und baute Laboratorien und Technikräume aus.

Das Institut entwickelt Polymermaterialien und Verbundwerkstoffe mit speziellen Eigenschaften. Dazu klären die Wissenschaftler den Aufbau innerer Grenzflächen der Materialien mit der NMR und verknüpfen Elektronenspinresonanz und NMR.

[www.ipfdd.de](http://www.ipfdd.de)

Wilhelm Adam