

Rainer Rudert

geboren in Berlin(West)

**Struktur und
Elektronendichteverteilungen
von Saccharin-Derivaten**

Dissertation eingereicht am Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin

1989

1. Gutachter:

2. Gutachter:

I Inhalt

1 Inhalt	3
2 Vorwort	4
3 Einleitung	
3.1 Experimentelle Bestimmung der Elektronendichte durch Röntgenstrukturanalyse	5
3.2 Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von Süßstoffen	8
3.3 Theoretische Berechnungen an Saccharin-Derivaten	12
4 Experimenteller Teil	
4.1 Allgemeines	13
4.2 UH-AF 50 NA (4-Hydroxysaccharin) Neutronenbeugungsmessung	17
4.3 UH-AF 50 NA (4-Hydroxysaccharin) Röntgenbeugungsmessung	17
4.4 5-Nitrosaccharin Röntgenbeugungsmessung.....	19
4.5 6-Nitrosaccharin Neutronenbeugungsmessung.....	20
4.6 6-Nitrosaccharin Röntgenbeugungsmessung.....	21
5 Auswertung	
5.1 Allgemeines.....	22
5.2 Verfeinerung UH-AF 50 NA (4-Hydroxysacc., Neutronenbeugungsdaten)....	23
5.3 Verfeinerung UH-AF 50 NA (4-Hydroxysacc., Röntgenbeugungsdaten)	24
5.4 Strukturbestimmung und Verfeinerung 5-Nitrosaccharin.....	25
5.5 Verfeinerung 6-Nitrosaccharin (Neutronenbeugungsdaten).....	27
5.6 Verfeinerung 6-Nitrosaccharin (Röntgenbeugungsdaten).....	28
6 Ergebnisse, Diskussion	
6.1 Strukturvergleich.....	29
6.2 Elektronendichte-Bestimmungen	
6.2.1 Allgemeines.....	38
6.2.2 Elektronendichte in UH-AF 50 NA (4-Hydroxysaccharin).....	38
6.2.3 Elektronendichte in 5-Nitrosaccharin.....	44
6.2.4 Elektronendichte in 6-Nitrosaccharin.....	48
7 Schlußfolgerungen	51
8 Literatur	52
9 Anhang	
9.1 verwendete Kugelfunktionen.....	A1
9.2 Strukturdaten.....	A2
9.3 Lebenslauf.....	A80
9.4 Zusammenfassung.....	A81

2 Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand in der Zeit von 1986 bis 1989 am Fachbereich Chemie der Freien Universität Berlin.

Zweck dieser Arbeit war die Erprobung der Methode der Röntgenstrukturanalyse zum Nachweis von kleinen Ladungsverschiebungen in Molekülen. Dabei wurde der Einfluß der Ladungsverschiebungen auf Bindungslängen und Elektronendichteverteilungen im Molekül untersucht. Hintergrund dabei war eine Arbeit von G. Trummlitz, welche eine Korrelation zwischen Ladungsdifferenzen und dem Geschmack von Saccharin-Derivaten voraussagt (s. Kapitel 3.3).

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer, Prof. Dr. Peter Luger für die Überlassung des Themas und für die beratende Unterstützung meiner Arbeit bedanken. Ferner bedanke ich mich bei Herrn Dr. Jürgen Buschmann, welcher an allen Messungen teilgenommen hat, Herrn Dr. Günter Trummlitz für die Überlassung der Substanzen und der Ergebnisse seiner quantentheoretischen Rechnungen. Frau Beatrix Bosch, Frau Renate Bülow und Frau Manuela Weber danke ich für die Hilfe bei Kristallzüchtung und -präparation sowie bei der Anfertigung der Zeichnungen.

3 Einleitung

3.1 Experimentelle Bestimmung der Elektronendichte durch Röntgen-Strukturanalyse

Die Elektronendichte in einem Molekül ist definiert als Ladungsmenge pro Volumeneinheit. Man erhält sie als Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse durch Fouriertransformation. Die Fouriertransformation zeigt Formel 3.1. Dabei ist $\rho(\mathbf{r})$ die Elektronendichte am Ort \mathbf{r} , $F(\mathbf{b})$ der Strukturfaktor im Punkt \mathbf{b} des reziproken Raumes und (\mathbf{b}, \mathbf{r}) das Skalarprodukt zwischen \mathbf{b} und \mathbf{r} . dV^* ist ein Volumenelement im reziproken Raum.

$$\text{Fouriertransformation: } \rho(\vec{r}) = \int_{V^*} F(\vec{b}) \cdot e^{2\pi i(\vec{b}, \vec{r})} dV^* \quad (3.1)$$

Der Wert des Strukturfaktors $F(\mathbf{b})$ ist komplex. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, läßt sich nur der Betrag eines Strukturfaktors experimentell bestimmen (durch Messung der Intensität des entsprechenden Beugungsreflexes). Die Phase muß näherungsweise durch statistische Verfahren berechnet werden (Direkte Methoden, HAUPTMANN und KARLE, 1956).

Die grafische Darstellung dieser Gesamtelektronendichte ist wenig aussagekräftig, denn die Bilder sind durch hohe Elektronendichten an den Kernorten gekennzeichnet, während die Elektronendichten der Bindungen nicht zu erkennen sind. Interessantere Darstellungen erhält man, indem man von der Gesamtelektronendichte (ρ_{gesamt}/k) die kugelsymmetrische Elektronendichte der freien Atome (ρ_{Kugel}) subtrahiert (k ist ein Skalierungsfaktor). Dabei wird zusätzlich die thermische Bewegung der Atome berücksichtigt. Das Ergebnis nennt man Differenzelektronendichte oder Elektronendeformationsdichte (EDD, Formel 3.2). Die EDD zeigt die Verlagerung der Elektronen beim Übergang von freien zu gebundenen Atomen. Grafische Darstellungen der EDD befinden sich in Kapitel 6 dieser Arbeit.

$$\text{Elektronendeformationsdichte: } \Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})_{\text{gesamt}} / k - \rho(\mathbf{r})_{\text{Kugel}} \quad (3.2)$$

Dabei erscheint auf den Bindungen eine positive Elektronendichte (d.h. negative Ladung), desgleichen bei freien Elektronenpaaren, die durch Hybridisierung entstanden sind. Positiv geladenen Atome weisen eine niedrige bzw. negative EDD am Kernort auf. Die Untersuchung der EDD in einem Molekül läßt Rückschlüsse auf die Art der chemischen Bindung zu. Zum Beispiel haben Doppelbindungen eine höhere EDD als Einfachbindungen. Desgleichen ist die EDD-Verteilung bei Doppelbindungen nicht mehr rotationssymmetrisch zur Bindungsachse. Die Lokalisierung der freien Elektronenpaare kann Informationen über die Hybridisierung eines Atoms geben.

Zur Berechnung der EDD ist eine möglichst genaue und korrekte Information über die Atomschwerpunkte und Atomschwingungen (Temperaturfaktoren) notwendig. Eine normale Röntgenstrukturverfeinerung liefert jedoch nur Ladungsschwerpunkte. Das wirkt sich besonders bei leichten Elementen wie Wasserstoff aus: Die Wasserstoffatome erscheinen in Richtung auf ihren Bindungspartner verschoben. Schwerere Atome in asymmetrischer Umgebung verschieben sich scheinbar in Richtung von Bereichen höherer Elektronendichte. Ein Ausweg ist, zur Verfeinerung nur Röntgenreflexe höherer Ordnung zu benutzen. Reflexe höherer Ordnung werden vorzugsweise von Bereichen hoher, deutlich lokalisierter Elektronendichte gebeugt. Dies trifft auf die unmittelbare Umgebung der Atomkerne zu. Somit können dadurch Verfälschungen der Atompositionen durch Valenzelektronen und einsame Elektronenpaare minimiert werden. Um jedoch mit Reflexen höherer Ordnung auch Wasserstoffpositionen verfeinern zu können, sind Daten von sehr hoher Qualität erforderlich. Bessere Ergebnisse liefern Neutronenbeugungs-Experimente, die allerdings aufwendig sind und zusätzlich zu Röntgenbeugungs-Messungen durchgeführt werden müssen.

Für eine genaue Bestimmung der Atomschwerpunkte ist ein hoher experimenteller Aufwand notwendig. Zum Beispiel ist eine möglichst niedrige Meßtemperatur nötig, um die Atomschwingungen klein zu halten. Atomschwingungen haben eine "Verschmierung" der Elektronendichte zur Folge. Damit werden Details unsichtbar und die räumliche Verteilung der Gesamtelektronendichte verändert sich. Außerdem ist es nicht einfach zu entscheiden,

welche Komponenten der Elektronendichtedeformation von den Atomschwingungen herrühren und welche chemische Ursachen haben. Eine tiefe Meßtemperatur hat zusätzlich den erwünschten Effekt, daß die Reflexintensitäten größer werden, insbesondere bei Röntgenreflexen höherer Ordnung (s. Formel 3.3).

$$\text{Strukturfaktor: } F_{\text{rel}}(\mathbf{h}) = t \exp[-B \sin^2 \theta / \lambda] |F_e(\mathbf{h})| \quad (3.3)$$

(Bedeutung der Variablen: B: Temperaturfaktor, \mathbf{h} : reziproker Gittervektor. t: Skalierungsfaktor, λ : Wellenlänge, θ : Beugungswinkel, F_e : Strukturfaktor für ein Modell ohne thermische Schwingungen)

Weiterhin sollten systematische Fehler bei der Messung nach Möglichkeit ausgeschaltet und die statistischen Fehler durch längere Meßzeit und/oder höhere Röntgenintensität minimiert werden. Ferner kann es notwendig sein. Absorptions- und Extinktionseffekte zu berücksichtigen, sowie die Profile der Reflexe auszuwerten, um eine genauere Bestimmung der Strukturfaktoren zu ermöglichen.

Bis heute ist es schwierig, genaue EDDn von Verbindungen zu bestimmen, die in azentrischen Raumgruppen kristallisieren, da die Phasenbestimmung der Strukturfaktoren zu ungenau ist. In diesem Fall erhält man oft bessere EDDn durch Verfeinerung zusätzlicher Parameter, die die asphärischen Eigenschaften der Valenzelektronendichte beschreiben (Multipolverfeinerung, s. z.B. THOMAS, 1978). Die EDD erhält man dann, indem man aus diesen Parametern ein Modell mit asphärischen Atomen und entsprechender Elektronendichteverteilung berechnet und davon den sphärischen Anteil abzieht. Durch die bessere Anpassung der Parameter an die tatsächliche Elektronendichteverteilung erhält man genauere Phasen und somit eine zuverlässige EDD-Bestimmung. Des weiteren wirkt diese Methode als eine Art Rauschfilter: Die statistischen Schwankungen der Elektronendichte, die auf Meßungenauigkeiten beruhen, werden "weggeglättet", da die Differenzdichte nicht berücksichtigt wird. Ein kritischer Vergleich beider Methoden der EDD-Bestimmung ermöglicht es, Aussagen über die Genauigkeit der EDD zu machen.

3.2 Struktur-Aktivitäts-Beziehungen von Süßstoffen

Schon viele Versuche wurden gemacht, eine Beziehung zwischen der Struktur einer Substanz und ihrem Geschmack zu finden. Das gilt vor allem für den süßen Geschmack. Bis in die 60er Jahre hinein wurde versucht, den süßen Geschmack bestimmten chemischen Gruppen, wie $-\text{CH}_3$, $-\text{CHO}$ oder $-\text{NO}_2$ zuzuschreiben. Alle diese Versuche mußten wichtige Ausnahmen zulassen (s. z.B. FERGUSON und LAWRENCE, 1958; HAMOR, 1961).

1967 gelang SHALLENBERGER und ACREE eine erfolgreiche Verallgemeinerung, indem sie auch geometrische Eigenschaften des Moleküls in ihre Überlegungen einbezogen. Sie erkannten, daß sich in allen Verbindungen mit süßem Geschmack ein sogenanntes AH-B-System finden läßt. Dabei sind A und B zwei elektronegative Atome in einem Abstand von 250 bis 400 pm. H ist ein Wasserstoffatom, welches an Atom A kovalent gebunden ist. A und B sind in den meisten Fällen Sauerstoff oder Stickstoff. **Abb. 3.1** zeigt einige süß schmeckende Verbindungen mit ihrem AH-B-System. Der süße Geschmack könnte zusätzlich beeinflußt werden durch die Bindungsstärke des H-Atoms an Atom A. Shallenberger und Acree nahmen an, daß das AH-B-System mit einem komplementären System auf der Seite des Rezeptors über Wasserstoffbindungen wechselwirkt (s. **Abb. 3.2**). Sie stellten fest, daß viele Stoffe mit gemischtem Geschmack, aber hoher Süßkraft zusätzlich einen hydrophoben Teil besitzen, welcher offenbar die Süßkraft beeinflußt.

Letzteres griff KIER (1972) auf. Zusätzlich zum AH-B-System nahm er einen hydrophoben Teil X in einem Abstand von 350 pm zu AH und 550 pm zu B an (**Abb. 3.3**). Allerdings gibt es Substanzen mit süßem Geschmack, denen der hydrophobe Teil X fehlt. Von mehreren Autoren wird daher die Notwendigkeit eines hydrophoben Teils bezweifelt.

1985 wurden die Ergebnisse von Versuchen von SUAMI et al. veröffentlicht, bei denen die Theorie von Shallenberger, Acree und Kier angewandt wurde, um eine süße Verbindung zu synthetisieren. Dazu wurde das Sauerstoffatom

im Ring von Fructopyranose durch ein Kohlenstoffatom ersetzt. Dabei veränderte sich das AH-B-X-System nicht. Die so entstandene Substanz ist fast so süß wie die Originalverbindung - ein Indiz für die Richtigkeit der Theorie.

Wie SHALLENBERGER, ACREE und LEE bereits 1969 vermuteten, spielt die geometrische Form eines Moleküls eine wichtige Rolle dabei, ob es sich am Rezeptor anlagern kann. Barrieren in der Umgebung des Rezeptororts würden die Anlagerung von Molekülen verhindern, die in bestimmten Richtungen zu groß sind. Das erklärt, warum D-Leucin süß schmeckt, L-Leucin jedoch nicht.

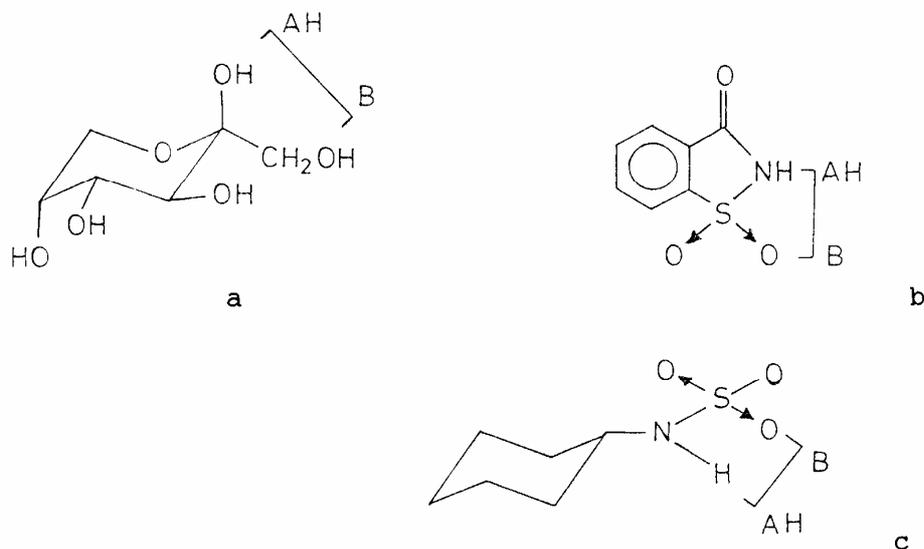


Abbildung 3.1

AH-B-Einheit in P-D-Fructose (a), Saccharin (b) und Cyclamat (c) nach KIER (1972)

TEMUSSI, LELJ und TANCREDI gelang es 1978 eine genauere Form dieser Barrieren zu ermitteln. Sie untersuchten dabei die geometrische Form von starren süßen und nicht-süßen Molekülen, welche eine AH-B-Einheit besitzen. Unter anderem fanden sie für eine Reihe von Halogen-Saccharinen, daß die Süßkraft mit der Größe des Halogen-Atoms an der Position 6 abnimmt und für Jod gleich Null ist. Ähnliches konnte für andere Substituenten an den Positionen 6 und 7 gefunden werden. Die Autoren gehen davon aus, daß sich

die Rezeptor-Orte für den süßen und den bitteren Geschmack im wesentlichen nur durch die Form ihrer Barrieren unterscheiden. Das könnte erklären warum viele Süßstoffe einen bitteren Beigeschmack haben und geringe Modifikationen an einen Molekül einen süßen Geschmack in einen bitteren verwandeln können.

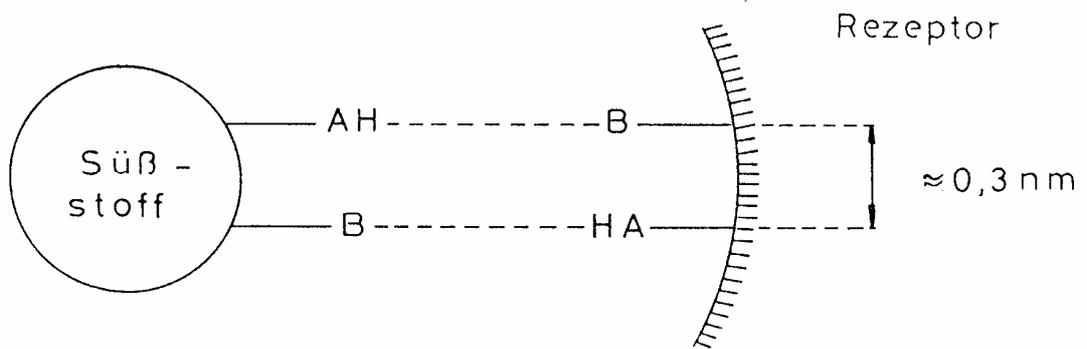


Abbildung 3.2

Wechselwirkung zwischen Süßstoff und Rezeptor nach SHALLENBERGER und ACREE (1967)

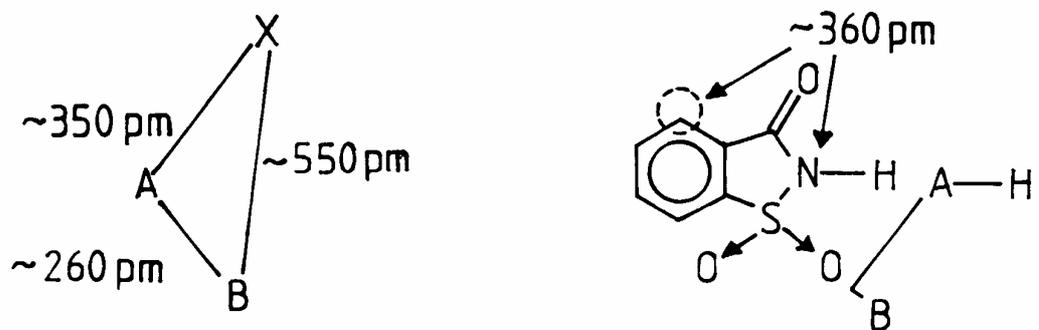


Abbildung 3.3

Anordnung der Atome des AH-B-X-Systems

links: Schema, rechts: AH-B-X-System im Saccharin nach KIER (1972)

Eine weitere Herangehensweise ist die Untersuchung einer größeren Zahl von Struktur-Parametern in bestimmten Substanzklassen, um eine Korrelation zwischen den Parametern und der Süßkraft zu finden. Ein Beispiel ist die umfassende Arbeit von VAN DER HEIJDEN, VAN DER WEL und PEER (1985 a,b). Sie untersuchten die Substanzklassen der Nitroaniline, Sulfamate, Oxime, Isocoumarine, Dipeptide, Saccharine, Acesulfame, Chlorzucker, Tryptophane und Harnstoffe. Sie berechneten die minimalen, maximalen und optimalen Abstände zwischen möglichen AH-, B- und X-Plätzen innerhalb der Substanzklassen. Sie kamen zu dem Ergebnis, daß es insgesamt 3 bis 4 Rezeptor-Orte gibt, welche die Form einer schmalen Spalte haben.

MIYASHITA et al. (1986) fanden Struktur-Geschmacks-Beziehungen bei 50 Carbosulfamaten. Dabei spielt unter anderem der klassische Struktur-Wirkungs-Parameter MR (Molar Refractivity) eine Rolle, sowie die Länge des Substituenten und die Breite des Moleküls rechtwinklig zum Substituenten. Nach dem gefundenen Modell konnten 80 % der untersuchten Verbindungen korrekt als süß oder nichtsüß eingestuft werden.

Eine allumfassende Theorie, welche für jede Substanz voraussagt, ob und in welchem Maße sie süß schmeckt, gibt es noch nicht. Wahrscheinlich reicht es nicht aus, den Anlagerungsvorgang des Moleküls am Rezeptor zu studieren. Zu untersuchen wäre auch, auf welche Art und Weise das Molekül in die Rezeptor-Region gelangt. Wenn das Molekül gelöst wird, wechselwirkt es mit Wasser. Das hat eine mehr oder weniger große Veränderung der Struktur zur Folge. Zuckermoleküle z.B. erreichen den Rezeptor in einer Hülle aus Wassermolekülen. Die Wechselwirkung zwischen süßem Molekül und Wasser kann untersucht werden mit Präzisions-Densimetrie, mit NMR und mit Fouriertransformations-Infrarotanalyse (BIRCH, 1987).

Durch kristallographische Untersuchungen lassen sich Struktur und Ladungsverteilungen von Molekülen bestimmen. Damit sind sie geeignet, die oben genannten Gesetzmäßigkeiten zu überprüfen bzw. neue Gesetzmäßigkeiten für neue Substanzen zu finden. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Süßstoffe ihre Wirkung in der Regel in wäßriger Lösung entfalten. Die Wassermoleküle können die Form des Moleküls und die Ladung seiner Atome beeinflussen. Daher sollten kristallographische Methoden hauptsächlich bei starren Molekülen angewandt werden.

3.3 Theoretische Berechnungen an Saccharin-Derivaten

G. TRUMMLITZ kam bei CNDO/2-Rechnungen (POPLE und SEGAL, 1965) von einer größeren Anzahl von Saccharin-Derivaten zu dem Ergebnis, daß das Süß-Bitter-Verhältnis von Saccharin-Derivaten umso größer ist, je größer der Ladungsunterschied zwischen dem Isothiazolon-Sauerstoff-Atom und dem Isothiazolon-Stickstoff-Atom ist. Dagegen konnte er keinen systematischen Zusammenhang mit der Ladung auf den Sauerstoffatomen der SO₂-Gruppe finden. (unveröffentlicht)

Den Berechnungen liegt das Allopolarisierungs-Prinzip (GOMPPER & WAGNER, 1976) zugrunde. Nach dem Allopolarisierungs-Prinzip läßt sich der Einfluß von Substituenten auf kinetisch kontrollierte Reaktionen beschreiben: Die Änderung der Selektivität ist eine Funktion der Änderung der "Polarität" der ambifunktionellen Anionen. Als "Polaritätsindex" dient die relative Ladungsdichte $P=l_X/l_Y$ oder die relative Ladungsdifferenz $(l_X-l_Y)/(l_X+l_Y)$; X und Y sind die potentiellen reaktiven Zentren.

In **Tab. 3-1** sind die relativen Ladungsdichten für eine Reihe von Saccharin-Derivaten dargestellt. Dabei ist bemerkenswert, daß nicht einfach die Fähigkeit der Substituenten widergespiegelt wird, dem Benzolring Elektronen zu entziehen oder Elektronen an ihn abzugeben. Die relative Ladungsdifferenz zeigt auch eine Abhängigkeit des Süß-Bitter-Verhältnisses von der Position der Substituenten.

Die Ergebnisse bedeuten nicht unbedingt, daß N-H und das Keto-Sauerstoffatom die AH-B-Einheit bilden müssen. Die meisten Autoren gehen davon aus, daß die AH-B-Einheit beim Saccharin vom Isothiazolon-Stickstoff-Atom mit dem Wasserstoffatom und einem der beiden Sauerstoffatome der SO₂-Gruppe gebildet wird.

Tabelle 3-1

Relative Ladungsdifferenz zwischen Hetero-Stickstoff- und Keto-Sauerstoff-Atom und Süß-Bitter-Verhältnis bei verschiedenen Saccharin-Derivaten. An erster Stelle steht die Hauptgeschmackskomponente. Soweit die Informationen über das Süß-Bitter-Verhältnis nicht von G. TRUMMLITZ stammen, sind die Quellen angegeben.

4-OH	0,0513	süß	5-OCH ₃	0,0386	geschmacklos
4,6-DiOH	0,0506	süß	H	0,0379	süß/bitter
6-OCH ₃	0,0434	geschmacklos*	6-NO ₃	0,0369	bitter
6-OH	0,0434	süß	S-Cl	0,0331	bitter/süß
6-F	0,0413	süß/bitter	5-OH	0,0315	geschmacklos
6-CH ₃	0,0411	süß/bitter	5-NO ₂	0,0308	bitter
6-Cl	0,0393	süß/bitter	4-OCH ₃	0,0303	bitter
S-CH ₃	0,0386	süß/bitter			

* nach: TEMUSSI, LELJ und TANCREDI (1978)

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

Es wurden drei Saccharin-Derivate untersucht:

1. 4-Hydroxy-1,2-benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-Dioxid-Natriumsalz (Summenformel: $\text{Na}^+\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4\text{S}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$) (TRUMMLITZ et al., 1982)
2. 5-Nitro-1,2-benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-Dioxid-Natriumsalz (Summenformel: $\text{Na}^+\text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$) (MOUNIER, 1972)
3. 6-Nitro-1,2-benzisothiazol-3(2H)-on-1,1-Dioxid-Natriumsalz (Summenformel: $\text{Na}^+ \cdot \text{C}_7\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_5\text{S}^- \cdot \text{H}_2\text{O}$) (ROSE, 1969) Das erste Saccharin-Derivat ist unter dem Namen UH-AF 50 NA zum Patent angemeldet (Europ. Patentschrift 0 038 458 (21.9.83), Dr. K. Thomae GmbH). Im folgenden werden die Kurzbezeichnungen UH-AF 50 NA (4-Hydroxysaccharin), 5-Nitrosaccharin und 6-Nitrosaccharin verwendet. **Abb. 4.1** zeigt die Strukturformeln. UH-AF 50 NA ist ein Saccharin-Derivat mit einem 150fach

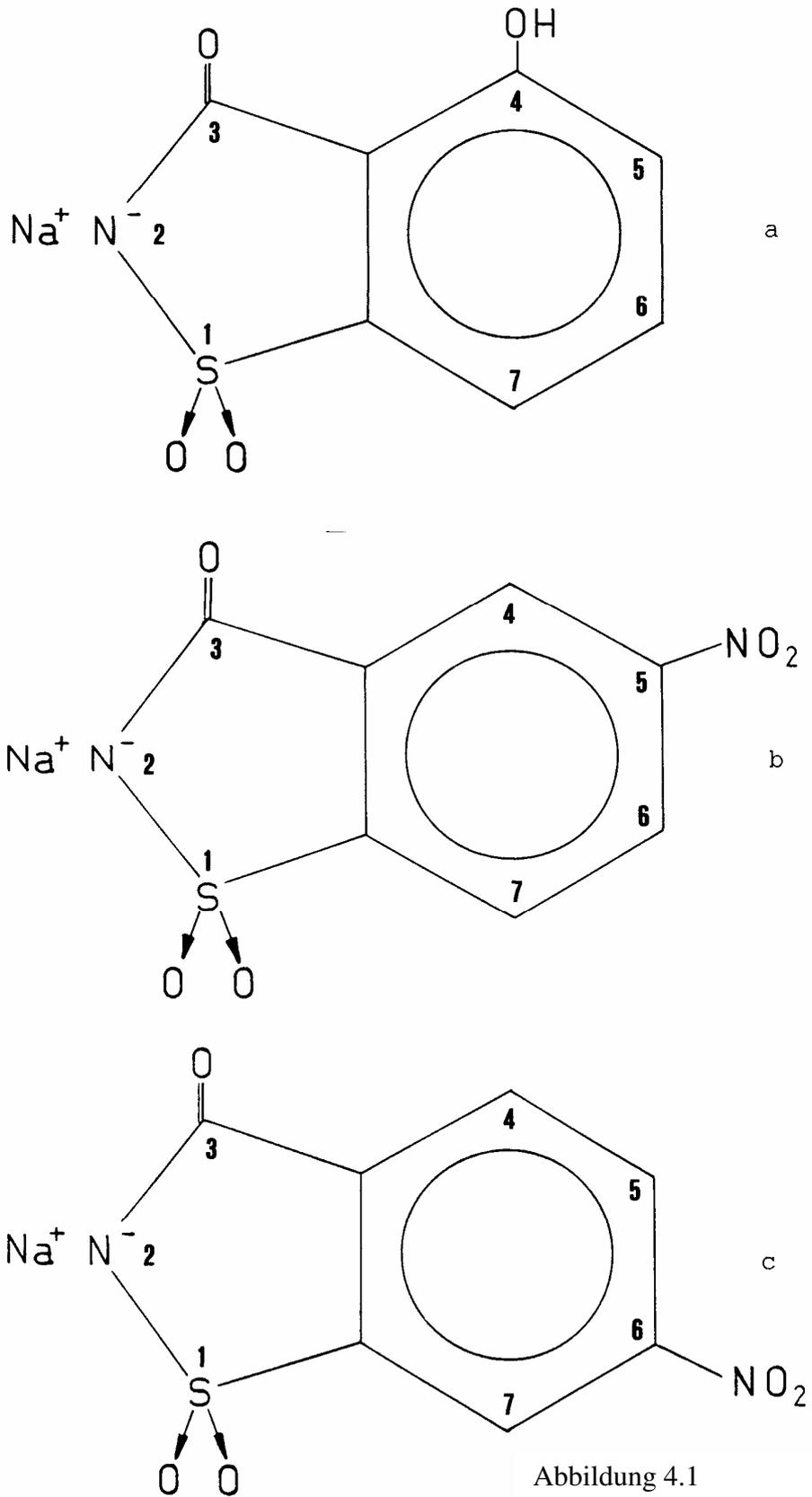


Abbildung 4.1
Strukturformeln von UH-AF 50
NA (a), 5-Nitrosaccharin (b) und
6-Nitrosaccharin (c)

höheren Süßungsgrad als Saccharose, während 5- und 6-Nitrosaccharin einen bitteren Geschmack haben. Der allgemeine Ablauf von Experiment und Auswertung sah für jede der Substanzen wie folgt aus:

- a) Züchtung und Präparation von Kristallen
- b) eventuell Neutronenbeugungsmessung
- c) Röntgenbeugungsmessung
- d) gegebenenfalls Strukturbestimmung
- e) Verfeinerung der Struktur
- f) Berechnung der Bindungsparameter und der EDD

Die Kristalle wurden durch langsames Verdunsten von Lösungen gezüchtet. **Tab. 4-1** enthält die wichtigsten Informationen über die verwendeten Kristalle. Von den drei Substanzen wurden Röntgenbeugungsmessungen mit Zr-gefilterter MoK α -Strahlung durchgeführt, für UH-AF 50 NA und 6-Nitrosaccharin zusätzlich je eine Neutronenbeugungsmessung. Alle 5 Messungen fanden bei einer Temperatur von 123 K statt. **Tab. 4-2** gibt einen Überblick über alle Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen.

Tabelle 4-1

Überblick über die verwendeten Kristalle

Nr.	Substanz	ungefähre Abmessungen	Kristallvolumen (mm ³)	Lösungsmittel	Berechnete Dichte (g/cm ³)
1	UH-AF 50 NA	3,5x1,65x1,3 mm	6,3	Wasser	1,760
2	UH-AF 50 NA	0,7x0,28x0,24 mm	0,032	Wasser	1,762
3	5-Nitrosacc.	0,45x0,35x0,05 mm	0,014	Methanol	1,776
4	6-Nitrosacc.	1,6x5,5x1,5 mm	17,5	Wasser	1,641
5	6-Nitrosacc.	2,2x4,4x1,1 mm	8,5	Wasser	1,641
6	6-Nitrosacc.	0,5x0,2x0,2 mm	0,038	Wasser	1,648

Tabelle 4-2

Überblick über die durchgeführten Messungen

Nr.	Kristall	Strahlung λ in pm	Reflexzahl	max. $(\sin\theta)/\lambda$ in nm ⁻¹	min./max. h, k, l
I	1	Neutronen 117,56	1360	6,51	0/14 0/15 0/8
II	2	Röntgen 71,069	8083	10,53	0/17 -19/0 0/11
III	3	Röntgen 71,069	6401	12,72	-37/38 -16/16 -11/0
IV	4/5	Neutronen 117,56	2729	5,92	-15/15 -9/9 -9/8
V	6	Röntgen 71,069	11180	9,95	-25/24 -14/13 -15/0

Die Neutronenbeugungsmessungen wurden am Vierkreisdiffraktometer P32 am Siloe-Reaktor des CENG in Grenoble durchgeführt. Die Kühlung der Kristalle erfolgte mit Hilfe eines Kryostaten (einstufige Kühlung CS 1003 mit geschlossenem Kreislauf [ALLIBON et al., 1981]). Die Kühlvorrichtung wurde mit Hilfe des kristallographischen Phasenübergangs von Kaliumdihydrogenphosphat (KDP) kalibriert (SCHENK und WECKERMANN, 1969). Die Röntgenbeugungsmessungen fanden statt auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer am Institut für Kristallographie, FU Berlin. Hier wurden die Kristalle durch einen kalten Stickstoff-Gasstrom gekühlt, welcher an seiner Außenseite geheizt war, um Eisbildung zu vermeiden. Das Diffraktometer befand sich in einem luftdicht geschlossenen Plexiglaskasten, um die Luftfeuchtigkeit gering zu halten. Die Kalibrierung erfolgte, wie bei den Neutronenmessungen, mit Hilfe eines KDP-Kristalls.

4.2 UH-AF 50 NA (4-Hydroxysaccharin) Neutronenmessung

Die Temperaturschwankungen während der Messung waren kleiner als 1 K. Während der Messung war Kristall auf einer Aluminiumnadel mit Kunstharz befestigt. Über Kristall und Aluminiumnadel war eine Glaskapillare gestülpt. Die Zellkonstanten wurden bestimmt mit Hilfe von 20 Reflexen im Bereich von $15^\circ < 2\theta < 35^\circ$. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte in $\omega/2\theta$ -Technik. Es wurden 1360 Reflexe gemessen, davon waren 937 unabhängig und beobachtet, 215 unbeobachtet ($I < 2 \cdot \sigma(I)$). Die wiederholte Messung eines Standard-Reflexes ergab eine deutliche Intensitätsschwankung aufgrund von Instabilitäten des Detektors. Aus diesem Grund wurde der Datensatz in drei Skalierungsgruppen unterteilt.

4.3 UH-AF 50 NA (4-Hydroxysaccharin) Röntgenbeugungsmessung

Während der Messung befand sich der Kristall in einer Glaskapillare, in der er mit Vaseline befestigt war. Er wurde zusammen mit der Kapillare auf das Diffraktometer montiert. Die Temperaturschwankungen während der Messung waren kleiner als 1 K. Die eingestellte Röhrenleistung war 50 kV bei 40 mA.

Die Zellkonstanten wurden berechnet aus 20 zentrierten Reflexen mit $34^\circ < 2\theta < 50^\circ$. Alle 30 Minuten wurden die Intensitäten von 2 Standardreflexen gemessen. Jedesmal, wenn die Intensität von wenigstens einem Standardreflex um mehr als 2% fiel, wurde eine Liste mit 20 Reflexen zentriert und eine neue Orientierungsmatrix berechnet. Alle Reflexintensitäten wurden in $\omega/2\theta$ -Technik gemessen. Dabei war die Schrittweite $0,03^\circ$ in ω und die Abtastbreite mindestens 43 Schritte. Für größere T wurde die Schrittzahl entsprechend der Formel $\Delta\omega(\theta) = 1,29^\circ + 0,25^\circ \cdot \tan\theta$ erhöht. Die Messzeit betrug, je nach Intensität, 0,3 bis 2,4 s/Schritt. Insgesamt wurden die Intensitäten von 6001 Reflexen gemessen. Davon waren 4110 Reflexe unabhängig mit $F_0 > 2 \cdot \sigma(F_0)$. Bei der Datenreduktion wurden die Intensitäten skaliert mit den Mittelwerten der Intensitäten der Standard-Reflexe.

Da die Abschwächungsfilter während der Messung nicht einwandfrei arbeiteten (davon waren 5 unabhängige Reflexe betroffen), wurde die Messung im Bereich bis $(\sin\theta)/\lambda < 8,03 \text{ nm}^{-1}$ mit dem gleichen Kristall wiederholt. Dabei war die Schrittweite $0,02^\circ$ in ω und die Abtastbreite $\Delta\omega(\theta) = 1,42^\circ + 0,25^\circ \cdot \tan\theta$. Der Datensatz der Wiederholungsmessung enthielt 2082 Reflexe, davon 1858 mit $F_o > 2 \cdot \sigma(F_o)$.

4.4 5-Nitrosaccharin Röntgenbeugungsmessung

Natriumfreies 5-Nitrosaccharin wurde in Ethanol gelöst und mit Natronlauge versetzt. Die Lösung wurde dann eingedampft. Als Ergebnis lag dann eine große Zahl von kleinen plättchenförmigen Kristallen vor, von denen jedoch keiner eine geeignete Form und Größe besaß. Die Substanz wurde umkristallisiert durch Verdunsten einer Methanol-Lösung. Dabei entstanden wiederum plättchenförmige Kristalle, welche durch Schneiden auf eine geeignete Größe gebracht werden mußten. Parallel dazu fanden Züchtungsversuche mit Lösungen in Wasser, Ethanol, Aceton sowie 2-komponentigen Mischungen davon statt. Nach Qualitätsüberprüfungen mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen wurde ein aus Methanol gezüchteter Kristall ausgewählt.

Die eingestellte Röhrenleistung betrug 50 kV bei 39 mA. Die Temperaturschwankungen waren kleiner als 1 K. Während der Messung befand sich der Kristall in einer Kapillare, in der er mit Vaseline befestigt war. Die Zellkonstanten wurden mit Hilfe von 15 Reflexen mit $30^\circ < 2\theta < 40^\circ$ bestimmt.

Es wurden die Intensitäten von 6401 Reflexen gemessen. Von diesen Reflexen waren 6062 beobachtet, d.h. $F_o > 2 \cdot \sigma(F_o)$. Von den gemessenen Reflexen waren 5188 unabhängig. Die Messung erfolgte in der $\omega/2\theta$ -Technik. Die Schrittweite lag bei $0,02^\circ$ in ω , die Meßzeit pro Schritt lag je nach Reflexintensität zwischen 0,3 und 3 s. Die Abtast-Breite lag bei 79 Schritten im Bereich kleiner Beugungswinkel und erhöhte sich mit θ nach der Formel $\Delta\omega(\theta) = 1,58^\circ + 0,25^\circ \cdot \tan\theta$. Alle 60 Minuten wurden die Intensitäten von 7 Standardreflexen gemessen. Da die Intensitäten im Bereich höherer Ordnungen sehr niedrig waren, wurden aufgrund der Messungen bis $2\theta = 87^\circ$ die Intensitäten oberhalb von $2\theta = 87^\circ$ vorausberechnet und nur die stärkeren davon gemessen.

4.5 6-Nitrosaccharin Neutronenbeugungsmessung

Die Herstellung von 6-Nitrosaccharin wird beschrieben von ROSE (1969). Das Natriumsalz erhält man durch Hinzufügen der berechneten Menge Natriumhydroxid in Ethanol, nachfolgendes Eindampfen und Rekristallisation aus Isopropanol/Wasser. Geeignete Kristalle wurden aus wäßriger Lösung gezüchtet. Da die Kristalle an trockener Luft extrem instabil waren, mußten sie in luftdicht verschlossenen Glaskapillaren untergebracht werden. Für die Messung wurden nacheinander zwei Kristalle benutzt.

Die Kristalle hatten die Form von Parallelepipeden. Die Temperaturschwankungen während der Messung waren kleiner als 1 K. Während der Messung waren die Kristalle mit Kunstharz auf einer Aluminiumnadel befestigt. Über Kristall und Aluminiumnadel war die Glaskapillare gestülpt. Die Neutronenstrahlung wurde mit einem Monochromator gefiltert. Die Zellkonstanten wurden bestimmt mit Hilfe von 17 Reflexen im Bereich von $18^\circ < 2\theta < 34^\circ$. Die Messung der Reflexintensitäten erfolgte in $\omega/2\theta$ -Technik. Es wurden 2878 Reflexe gemessen, davon waren 1894 unabhängig und beobachtet, 215 unabhängig und unbeobachtet ($F_o < 2 \cdot \sigma(F_o)$).

4.6 6-Nitrosaccharin Röntgenbeugungsmessung

Geeignete Kristalle wurden aus Wasser gezüchtet. Die Anfälligkeit der Kristalle gegen trockene Luft war hier noch größer als bei den großen Neutronenkristallen, bei denen vor allem die Kristalloberfläche betroffen war. Der ausgewählte Kristall wurde in feuchter Atmosphäre in einer Glaskapillare befestigt, die dann luftdicht verschlossen wurde. Die eingestellte Röhrenleistung betrug 50 k V bei 39 mA, die Temperatur 123 K. Die Schwankungen waren kleiner als 1 K. Die Zellkonstanten wurden mit Hilfe von 20 Reflexen aus dem Bereich $23^\circ < 2\theta < 42^\circ$ bestimmt.

Es wurden die Intensitäten von 11180 Reflexen gemessen. Von diesen Reflexen war bei 7461 $F_o > 2 \cdot \sigma(F_o)$. Die Messung erfolgte in der $\omega/2\theta$ -Technik. Die Schrittbreite lag bei $0,02^\circ$ in ω , die Meßzeit pro Schritt lag je nach Reflexintensität zwischen 0,3 und 2,4 s. Die Abtast-Breite lag bei 69 Schritten und erhöhte sich mit θ nach der Formel $\Delta\omega(\theta) = 1,38^\circ + 0,25^\circ \cdot \tan\theta$. Alle 60 Minuten wurden die Intensitäten von 2 Standardreflexen gemessen. Jedesmal, wenn die Intensität der Standardreflexe um mehr als 3% abfiel, wurden 20 Reflexe neu zentriert und daraus die Orientierungsmatrix neu berechnet.

Tabelle 4-3

Zellkonstanten der einzelnen Strukturen. Standardabweichungen in Klammern.

Substanz	Messung (s.Tab.4- 2)	a	b	c	α	β	γ	V in nm ³
		in pm			in Grad			
UH-AF 50 NA	I	1084,2(6)	1204,2(6)	691,0(1)	90	90	90	0,902(1)
UH-AF 50 NA	II	1084,7(4)	1203,6(5)	690,2(3)	90	90	90	0,9011(9)
5-Nitrosacc.	III	1555,9(4)	678,8(1)	475,3(2)	90	92,31(2)	90	0,5016(4)
6-Nitrosacc.	IV	1280,7(5)	725,8(3)	761,2(4)	72,71(4)	74,31(4)	75,34(3)	0,6388(9)
6-Nitrosacc.	V	1282,7(5)	727,6(3)	761,6(4)	72,69(4)	74,33(4)	75,29(3)	0,6416(9)

Tabelle 4-4

Raumgruppen der einzelnen Strukturen

UH-AF 50 NA	Pnam
5-Nitrosaccharin	P2 ₁
6-Nitrosaccharin	P $\bar{1}$

5 Auswertung

5.1 Allgemeines

Der größte Teil der anschließend beschriebenen Verfeinerungen wurde mit dem Programmsystem XTAL (STEWART & HALL, 1986) durchgeführt. Dabei wurde $wR(F^2) = [\sum w(F_o^2 - k \cdot F_c^2)^2 / \sum w F_o^4]^{1/2}$ mit $w = 1/\sigma^2(F_o^2)$ minimiert nach der Methode der kleinsten Quadrate. Im Falle der Neutronenmessungen wurde die Neutronenstreuungslänge für Stickstoff einer Arbeit von KOESTER & YELLON (1982) entnommen, alle übrigen einer Arbeit von KOESTER & RAUCH (1982). Für die Röntgenmessungen wurden die Formfaktoren der Nicht-Wasserstoff-Atome den INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRY-STALLOGRAPHY (1974) entnommen, die der Wasserstoffatome aus einer Arbeit von STEWART, DAVIDSON & SIMPSON (1965). Anstelle der Formfaktoren für neutrales Na wurden die für Na^+ verwendet. Der in den Tabellen angegebene "Goodness-of-Fit"-Wert S ist definiert als: $S = [\sum w(F_o^2 - k \cdot F_c^2)^2 / (N_{obs} - N_v)]^{1/2}$. Der Wert $R(F^2)$ ist definiert als $[\sum F_o^2 - k \cdot F_c^2] / \sum F_o^2$. Die verfeinerten Extinktionsfaktoren entsprechen der Definition von ZACHARIASEN (1963, 1967).

Zusätzlich wurden Röntgen-Multipolverfeinerungen mit dem Programm MOLLY (HANSEN, 1978) vorgenommen. Das verwendete Multipolmodell für ein Atom war:

$$\rho(r) = P_c \cdot \rho_c(r) + P_v \cdot \kappa'^2 \cdot \rho_v(\kappa' \cdot r) + \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l P_{lm} \cdot \kappa'^{l+1} \cdot R_l(\kappa' \cdot r) \cdot Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (5.1)$$

Dabei enthält der erste Term den Rumpfelektronenanteil und der zweite den sphärischen Valenzelektronenanteil. Der dritte Term überlagert den zweiten mit einem asphärischen Valenzelektronenanteil. Die Dichtefunktionen ρ_c und ρ_v enthalten die theoretische radiale Elektronendichteverteilung der Rumpf- und der Valenzelektronen. Sie werden berechnet aus den tabellierten Formfaktoren. Die radiale Funktion $R_l(r)$ im nichtsphärischen Term ist definiert als:

$$R_l(r) = N \cdot r^{n_l} \cdot \exp(-\xi_l r), \quad N = (\xi^{n_l+3}) / (n_l+2)! \quad (5.2)$$

Die Kugelfunktionen $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ sind relativ zu einem atomaren Koordinatensystem definiert. θ und φ sind die polaren Koordinaten in diesem System. Die verwendeten Kugelfunktionen sind im Anhang aufgelistet. Die Koeffizienten P_c , P_v und P_{lm} sind Populationskoeffizienten für den Rumpfanteil, den Valenzanteil und die Multipolfunktionen. Die atomaren Valenzfunktionen können durch Variation von κ' und κ'' kontrahiert oder expandiert werden. Die Parameter P_c , P_v , P_{lm} , κ' und κ'' lassen sich vom Programm optimieren. Für r_l und n_l wurden Literaturwerte eingesetzt. Bei den Multipolverfeinerungen wurde $wR(F) = [\sum w(F_o - k \cdot F_c)^2 / \sum w F_o^2]^{1/2}$ minimiert. Es wurden nur solche Reflexe als beobachtet angenommen, für die galt: $F_o > 3 \cdot \sigma(F_o)$ und $I > 3 \cdot \sigma(I)$.

5.2 Verfeinerung UH-AF 50 NA (4-Hydroxysaccharin, Neutronenbeugungsdaten)

Die Struktur von UH-AF 50 NA war bereits aus einer früheren Röntgenmessung bekannt (LUGER 1984, unveröffentlicht). Es wurden eine Absorptionskorrektur durchgeführt und die mittleren Weglängen \bar{t} durch den Kristall berechnet mit dem Programm ABSORB aus dem XTAL-System. Der Absorptionskoeffizient betrug $1,194 \text{ cm}^{-1}$. Minimaler und maximaler Transmissionsfaktor waren 0,811 und 0,862. Ausgehend von der bekannten Struktur wurden insgesamt 124 Parameter verfeinert, darunter ein isotroper Extinktionsparameter, 3 Skalierungsfaktoren und anisotrope Temperaturfaktoren für alle Atome. Der kleinste Extinktions-Korrektur-Faktor für F_c war 0,77. Einen Überblick über die Verfeinerung liefert **Tab. 5-1**.

Tabelle 5-1

Verfeinerung von UH-AF 50 NA (Neutronenbeugungsdaten)

$(\sin\theta)/\lambda$ -Bereich, nm ⁻¹	0,0 - 6,51
N _{obs}	937
N _v	124
R(F ²)	0,079
wR(F ²)	0,110
S	4,8

N_{obs}: Zahl der beobachteten Reflexe, N_v: Zahl der Variablen

5.3 Verfeinerung UH-AF 50 NA (4-Hydroxysaccharin, Röntgenbeugungsdaten)

Es wurde eine Absorptionskorrektur mit dem Programm ABSORB aus XTAL durchgeführt. Dabei wurde ein Absorptionskoeffizient von 3,89 cm⁻¹ benutzt. Gleichzeitig wurde für jeden Reflex ein \bar{t} -Wert berechnet. Die Reflexintensitäten der zueinander äquivalenten Reflexe im ersten Datensatz wurden mit dem Programm SORTRF aus XTAL gemittelt. Der innere R-Wert $R_i = \sqrt{\sum |F_j^2 - \bar{F}^2| / \sum F_j^2}$ betrug 0,0098. Ausgehend von den Neutronenparametern wurden Verfeinerungen durchgeführt. Die Temperaturfaktoren der schweren Atome wurden anisotrop, die der Wasserstoff-Atome isotrop verfeinert. Bei Verfeinerung I (s. **Tab. 5-2**) wurden nur Reflexe des 2. Datensatzes benutzt. Verfeinerungen II und III erfolgten mit dem 1. Datensatz und Verfeinerungen IV wurde mit beiden Datensätzen zusammen durchgeführt. Die 5 unabhängigen Reflexe des ersten Datensatzes, die mit Abschwächungsfilter gemessen wurden, wurden bei den entsprechenden Verfeinerungen weggelassen. Bei Verfeinerung I wurde ein Extinktionsparameter verfeinert. Der so ermittelte Extinktionsparameter (1,42) wurde bei den übrigen Verfeinerungen verwendet, aber nicht verfeinert. Da Wasserstoffatome bei hohen Beugungs-Winkeln nicht ausreichend streuen, wurden ihre Parameter während der Verfeinerung III bei den Werten der Neutronenmessung festgehalten.

Die Standardabweichungen der Wasserstoffatompositionen bei Verfeinerung II lagen um eine Größenordnung über denen der Neutronenbeugungsmessung, so daß diese Verfeinerung nur als Qualitätstest für die Reflexmessungen höherer Ordnung anzusehen ist.

Tabelle 5-2

Verfeinerungen UH-AF 50 NA (Röntgenbeugungsdaten)				
	I	II	III	IV
(sin θ)/ λ -Bereich, nm ⁻¹	0,0-8,03	6,0-10,53	9,0-10,53	0,0-10,53
N _{obs}	1858	3258	1399	5968
N _v	106	105	89	106
R(F ²)	0,045	0,039	0,058	0,059
wR(F ²)	0,063	0,048	0,064	0,081
S	3,36	1,31	1,11	3,47

N_{obs}: Zahl der beobachteten Reflexe, N_v: Zahl der Variablen

5.4 Strukturbestimmung und Verfeinerung 5-Nitrosaccharin

Die Struktur wurde mit Hilfe des Direkte-Methoden-Programms MITHRIL (GILMORE, 1983) bestimmt. Grundlage war eine Röntgenmessung mit CuK α -Strahlung bei Raumtemperatur, auf die in dieser Arbeit nicht näher eingegangen werden soll. Als Startpunkt wurden Zufallsphasen gewählt. $\langle E \rangle$ war 0,863, was für eine azentrische Struktur sprach (theoretischer Wert für eine azentrische Struktur: 0,886, für eine zentrische: 0,798). Insgesamt wurden die Positionen von 8 Nicht-Wasserstoff-Atomen gefunden. Die Positionen dieser Atome wurden verfeinert. Mit Hilfe von Differenz-Fourier-Synthese wurden alle übrigen Atompositionen gefunden, einschließlich der Wasserstoff-Positionen. Für die Daten aus der Tieftemperaturmessung wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt mit Hilfe des Programms ABSORB aus dem XTAL-

System. μ betrug $3,74 \text{ cm}^{-1}$, die Transmissionsfaktoren lagen zwischen 0,88 und 0,97. Die Intensitäten von äquivalenten Reflexen wurden gemittelt mit Hilfe des Programms SORTRF aus dem XTAL-System. Der innere R-Wert $R_i = \Sigma |F_j - F| / \Sigma F_j$ betrug 0,0076. Dabei war F der zwischen äquivalenten Reflexen gemittelte F-Wert. Alle Reflexe mit $F_o > 2\sigma(F_o)$ wurden als "beobachtet" angenommen. Auf eine Extinktionskorrektur wurde verzichtet.

Es wurden vier Verfeinerungen durchgeführt: eine mit allen Reflexen, eine mit den Reflexen höherer Ordnung mit $(\sin\theta)/\lambda > 6,0 \text{ nm}^{-1}$, eine dritte mit den Reflexen höherer Ordnung mit $(\sin\theta)/\lambda > 9,0 \text{ nm}^{-1}$ und eine Multipolverfeinerung mit dem Programm MOLLY (s. **Tab. 5-3**). Da Wasserstoffatome bei hohen Beugungswinkeln nur unzureichend Röntgenstrahlung streuen, wurden die Wasserstoffparameter während der Verfeinerung III auf den Werten von Verfeinerung II festgehalten. In jedem Fall wurden für die Wasserstoffatome isotrope Temperaturfaktoren angenommen. Alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert.

Tabelle 5-3

Verfeinerungen 5-Nitrosaccharin (Röntgenbeugungsdaten)

	I	II	III	IV
$(\sin\theta)/\lambda$ -Bereich, nm^{-1}	0,0-12,72	6,0-12,72	9,0-12,72	0,0-12,72
N_{obs}	6062	4058	1859	4677
N_v	173	173	153	298
$R(F^2)$	0,066	0,072	0,111	0,057
$wR(F^2)$	0,082	0,084	0,120	0,063
S	2,80	1,19	1,05	1,97

N_{obs} : Zahl der beobachteten Reflexe, N_v : Zahl der Variablen

5.5 Verfeinerung 6-Nitrosaccharin (Neutronenbeugungsdaten)

Die Röntgen-Struktur von 6-Nitrosaccharin war bereits bekannt (LUGER 1986, unveröffentlicht). Entsprechend den beiden Kristallen in der Messung (s. **Tab. 4-1**) wurde der Datensatz in zwei Teile unterteilt. Für jeden dieser Teile wurde eine Absorptionskorrektur durchgeführt mit dem Programm ABSORB aus dem XTAL-System. Der Absorptionskoeffizient betrug $1,545 \text{ cm}^{-1}$. Minimaler und maximaler Transmissionsfaktor waren 0,792 und 0,871 für den größeren sowie 0,850 und 0,909 für den kleineren Kristall.

Nach den ersten Verfeinerungszyklen, ausgehend von der bekannten Röntgenstruktur, wurde eine Fehlordnung in den Wassermolekülen Nummer 3 und 4 festgestellt, welche in der früheren Röntgenmessung bei Raumtemperatur nicht gefunden worden war. Mit Hilfe von Differenz-Fouriersynthese konnte zu jedem dieser beiden Wassermoleküle im Abstand von 50 bis 100 pm ein zweites gefunden werden. Für jeden der Molekülpartner wurde ein Populationsparameter von 0,5 angenommen und beim Verfeinern festgehalten. Für die fehlgeordneten Wasserstoffatome wurden isotrope Temperaturfaktoren verfeinert, für alle übrigen Atome in der asymmetrischen Einheit anisotrope Temperaturfaktoren. Insgesamt wurden 296 Parameter verfeinert, darunter zwei Skalierungsfaktoren und ein isotroper Extinktionsparameter. Der kleinste Extinktions-Korrektur-Faktor für F_c war 0,90.

Tabelle 5-4

Verfeinerung von 6-Nitrosaccharin (Neutronenbeugungsdaten)

$(\sin\theta)/\lambda$ -Bereich, nm^{-1}	0,0-5,921
N_{obs}	1894
N_v	296
$R(F^2)$	0,065
$wR(F^2)$	0,068
S	2,68

N_{obs} : Zahl der beobachteten Reflexe, N_v : Zahl der Variablen

5.6 Verfeinerung von 6-Nitrosaccharin (Röntgenbeugungsdaten)

Es wurde eine Absorptionskorrektur mit dem Programm ABSORB aus dem XTAL-System durchgeführt. Der Absorptionskoeffizient war $3,39 \text{ cm}^{-1}$. Minimaler und maximaler Transmissionsfaktor waren 0,90 und 0,93. Als Ausgangspunkt für die Verfeinerung dienten die Parameter der Neutronenverfeinerung. Bei einer Verfeinerung mit Reflexen niedriger Ordnung (nicht in der Tabelle enthalten) wurde ein Extinktionsparameter von 1,72 ermittelt. Er wurde in den weiteren Verfeinerungen festgehalten.

Tabelle 5-4

Verfeinerung von 6-Nitrosaccharin (Röntgenbeugungsdaten)

	I	II
$(\sin\theta)/\lambda$ -Bereich, nm^{-1}	0,0-9,98	6,0-9,98
N_{obs}	7499	5256
N_v	260	199
$R(F^2)$	0,088	0,205
$wR(F^2)$	0,101	0,262
S	2,72	2,20

N_{obs} : Zahl der beobachteten Reflexe, N_v : Zahl der Variablen

Da sich die Parameter der Wasserstoffatome des fehlgeordneten Wassermoleküls Nr. 4 nicht verfeinern ließen, wurden sie auf den Werten der Neutronenmessung festgehalten. Bei einer zweiten Verfeinerung wurden nur die Reflexe höherer Ordnung mit $(\sin\theta)/\lambda > 6,0 \text{ nm}^{-1}$ verwendet. Hier wurden alle Wasserstoffparameter auf den Werten der Neutronenmessung festgehalten.

6 Ergebnisse, Diskussion

6.1 Strukturvergleich

Alle drei Moleküle bestehen aus zwei ebenen Ringen, die nur sehr schwach oder aus Symmetriegründen gar nicht gegeneinander geneigt sind (s. Anhang). Aus den Ausgleichsebenen ragen lediglich die beiden Sauerstoffatome der SO₂-Gruppe. Die NO₂-Gruppe von 5- und 6-Nitrosaccharin ist geringfügig aus der Molekülebene herausgedreht. Das Wasserstoffatom von UH-AF 50 NA bildet keine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit dem Keto-Sauerstoffatom, sondern befindet sich auf der entgegengesetzten Seite.

Wie in zahlreichen anderen Publikationen festgestellt wurde, sind systematische Unterschiede zwischen den Atomparametern aus Neutronendaten und denen aus Röntgendaten zu erwarten. Eine Ursache ist die Abweichung der Atomhülle von der kugelsymmetrischen Form, was normalerweise bei Verfeinerungen nicht berücksichtigt wird. So erscheinen die Kohlenstoffatome des Benzolrings bei der Röntgen- gegenüber der Neutronenbeugungsmessung in Richtung Ringmittelpunkt verschoben, ein Keto- oder Nitro-Sauerstoffatom verschiebt sich in Richtung der einsamen Elektronenpaare. Solche Tendenzen sind auch bei den vorliegenden Messungen zu beobachten (**Tab. 6-1**), sie sind allerdings nicht signifikant. Die Verlängerung der C=O-Bindung in den Röntgenstrukturen geht vor allem auf das Konto des C-Atoms, welches sich in Richtung Ringmitte verschiebt. Normalerweise stimmen Atompositionen aus Verfeinerungen mit Reflexen höherer Ordnung ($(\sin\theta)/\lambda > 7.0 \text{ nm}^{-1}$, STEWART 1968) besser mit den Positionen der Atomkerne überein, als die aus Verfeinerungen mit allen Reflexen, da die Valenzelektronen im allgemeinen wenig zu Reflexen höherer Ordnung beitragen. Dies trifft aber offenbar nicht auf die entsprechenden Verfeinerungen von UH-AF 50 NA und 6-Nitrosaccharin zu.

Tabelle 6-1

Mittlere Bindungslängen [pm]. Die gemittelten Standardabweichungen stehen in Klammern. Berücksichtigt wurden nur UH-AF 50 NA und 6-Nitrosaccharin.

	Neutronen- messung	Röntgen voller Datensatz	
C-C _{Benzol}	139,2(4)	139,1 (2)	(vgl. WANG, BLESSING, ROSS & COPPENS 1975)
C=O _{Keto}	123,6(4)	124,5(2)	(vgl. COPPENS 1973)
N-O _{Nitro}	121,7(5)	122,3(3)	(vgl. WANG, BLESSING, ROSS, COPPENS 1975)
S=O	144,3(6)	144,5(2)	

Aus den **Tab. 6-2a** und **6-2b** geht hervor, daß die unterschiedlichen Meß- und Auswerteverfahren zu deutlich unterschiedlichen Atompositionen führen und daß die Ergebnisse der Verfeinerungen mit Reflexen höherer Ordnung keineswegs besser mit den Ergebnissen der Neutronenmessung übereinstimmen, als die der Verfeinerungen mit dem vollen Datensatz. Somit kann man davon ausgehen, daß allein die Ergebnisse der Neutronenmessungen zuverlässige und genaue Aussagen über Atompositionen erlauben.

Darum sollen hier zunächst die Neutronendaten miteinander verglichen werden. **Tab. 6-3** enthält alle vergleichbaren Bindungslängen von UH-AF 50 NA und 6-Nitrosaccharin. Die Bedeutung der Atomnamen findet man in **Abb. 6.1**.

Tabelle 6-2

Mittlere und maximale Differenzen in den Positionen der Nicht-Wasserstoff - Atome [pm]. Die Meß- und Verfeinerungsmethoden, die verglichen werden. stehen in der ersten Spalte und in der ersten Zeile. Die jeweils obere Zahl gibt die mittlere, die untere Zahl die maximale Differenz an. Mittlere Differenz:

$$\sum_1^N |\vec{r}_{i1} - \vec{r}_{i2}| / N .$$

a) UH-AF 50 NA

	Röntgen High-Order III	Röntgen voller Datensatz
Neutronen- messung	6,43 22,39 (Na ⁺)	5,66 21,56(O(11))
Röntgen	-	1,21
High-Order III		2,86 (Na ⁺)

b) 6-Nitrosaccharin

	Röntgen	High-Order	Röntgen voller Datensatz
Neutronen- messung	11,52 33,18 (O(32W))		9,20 23,46 (O(32W))
Röntgen High-Order	--		9,61 26,88 (O(32W))

c) 5-Nitrosaccharin

	Röntgen High-Order	Röntgen voller Datensatz
Multipol- verfeinerung	0,86 1,72 (O(61))	1,03 2,17 (O(61))
Röntgen- High-Order III	-	1,39 2,64 (O(62))

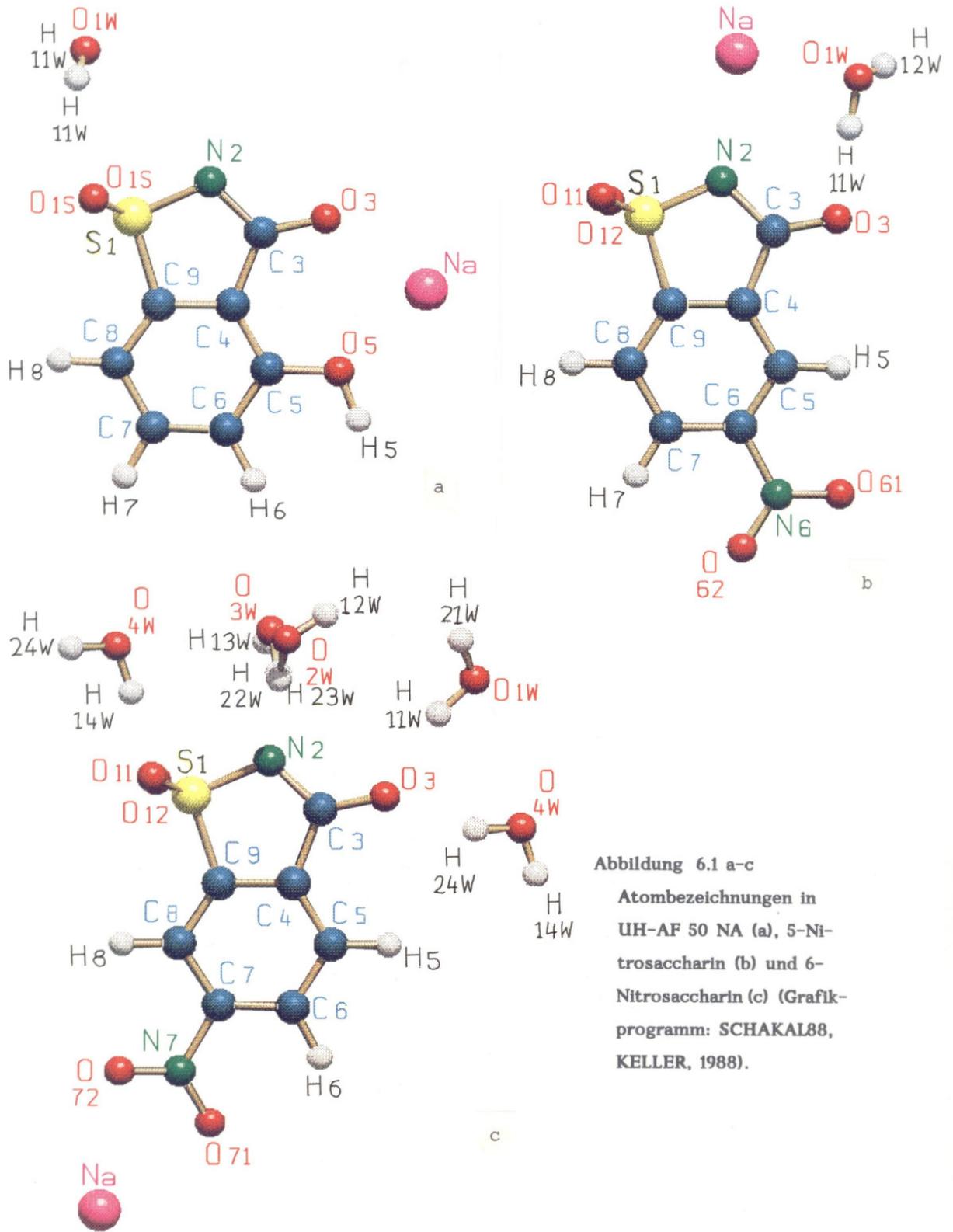


Abbildung 6.1 a-c
Atombezeichnungen in
UH-AF 50 NA (a), 5-Ni-
trosaccharin (b) und 6-
Nitrosaccharin (c) (Grafik-
programm: SCHAKAL88,
KELLER, 1988).

Die einzigen Bindungen, deren Abweichungen der Bindungslänge vom Mittelwert größer sind als eine Standardabweichung, sind C(4)-C(5) und C(5)-C(6). Diese beiden Bindungen liegen in der Nähe der Substituenten O-H bzw. NO₂. Im 5-Ring dagegen sind keine Differenzen erkennbar. **Tab. 6-4** enthält die Bindungswinkel, die auch nichtstarre Molekülteile einschließen. Eine vollständige Auflistung der Bindungslängen und -winkel befindet sich im Anhang.

Die Unterschiede zwischen beiden Strukturen sind hier deutlicher als bei den Bindungslängen. Das ist auch nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß ein endständiges Atom senkrecht zur Bindungsrichtung leichter beweglich ist als in Bindungsrichtung. Es wäre zu untersuchen, welche Ursache die Unterschiede in den Bindungswinkeln haben. Die möglichen Ursachen lassen sich in 2 Gruppen unterteilen: a) Einflüsse aus der Molekülumgebung, b) Einflüsse der Substituenten.

Bei den Einflüssen der Molekülumgebung dürften die Wasserstoffbrücken und die Koordination mit den Na⁺-Kationen die größte Rolle spielen. Die **Tab. 6-5 und 6-6** zeigen die Wasserstoffbrücken und Na⁺-Koordinationen mit dem jeweiligen Molekül (Eine Auflistung aller Wasserstoffbrücken und Na⁺-Koordinationen befindet sich im Anhang.). **Abb. 6.2a** und **6.2b** zeigen Stereodarstellungen der Moleküle mit den H₂O-Molekülen und den Na⁺-Kationen in ihrer Umgebung.

Tabelle 6-3

Bindungslängen von UH-AF 50 NA und 6-Nitrosaccharin in pm

(Neutronenbeugungsmessungen) (Standardabweichungen in Klammern)

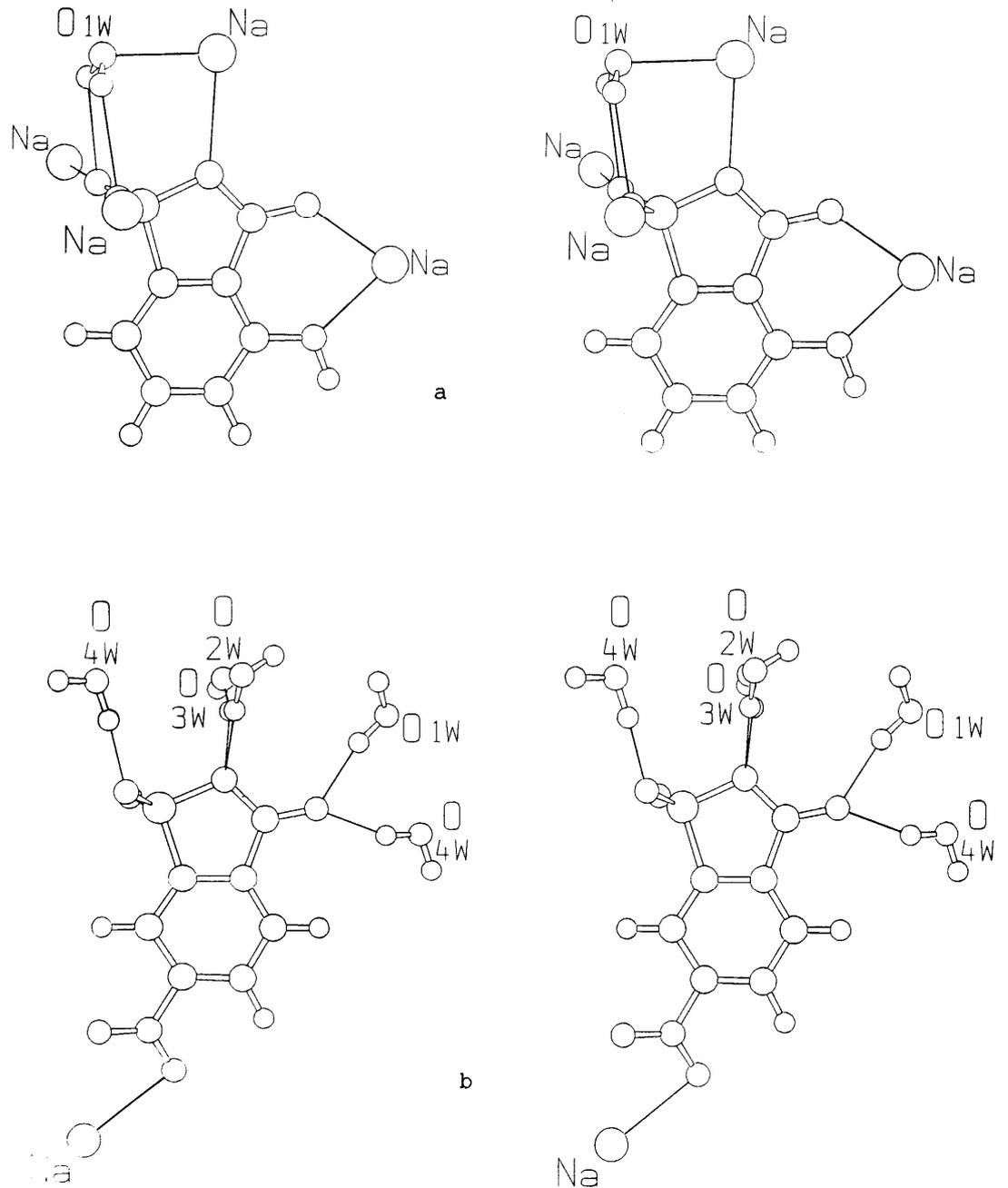
Bindung	UH-AF 50 NA	6 -Nitrosaccharin
S(1)-N(2)	160,4(8)	160,7(5)
S(1)-C(9)	175,9(8)	177,1(6)
S(1)-O(1S)	144,2(5)	144,1(7)
N(2)-C(3)	135,8(4)	135,4(3)
C(3)-O(3)	123,8(5)	123,4(4)
C(3)-C(4)	150,5(4)	150,5(4)
C(4)-C(9)	138,6(5)	138,6(3)
C(4)-C(5)	139,7(5)	138,7(4)
C(5)-C(6)	141,1(5)	139,5(3)
C(6)-C(7)	138,8(5)	139,2(4)
C(7)-C(8)	139,3(4)	140,0(5)
C(8)-C(9)	138,5(5)	138,0(3)

Tabelle 6-4

Einige Bindungswinkel von UH-AF 50 NA und 6-Nitrosaccharin in °. Aufgelistet sind nur solche Winkel, die auch nichtstarre Molekülteile einschließen.

(Neutronenmessungen, Standardabweichungen in Klammern)

Winkel	UH-AF 50 NA	6-Nitrosaccharin
O(11)-S(1)-O(12)	112,3(5)	115,5(4)
O(11)-S(1)-N(2)	111,8(4)	111,1(4)
O(11)-S(1)-C(9)	111,2(3)	110,5(4)
N(2)-C(3)-O(3)	123,2(3)	124,5(3)
C(4)-C(3)-O(3)	124,0(3)	122,3(3)
C(5)-C(6)-H(6)	118,0(5)	121,5(4)
C(7)-C(6)-H(6)	120,2(5)	119,2(3)
C(7)-C(8)-H(8)	122,1(6)	122,3(3)
C(9)-C(8)-H(8)	122,3(6)	122,6(3)



Abbildungen 6.2a und 6.2b

Neutronenstruktur von UH-AF 50 NA (a) und 6-Nitrosaccharin (b). Dargestellt sind die Moleküle mit ihrer Natrium- und Wassenumgebung. Die Computergrafiken wurden mit SCHAKAL88 (KELLER, 1988) angefertigt.

Tabelle 6-5

Wasserstoffbrücken-Abstände in pm (Neutronenmessung, Standardabweichungen in Klammern). Vollständige Tabellen befinden sich im Anhang.

X-H...Y	X...Y	X-H	H...Y
UH-AF 50 NA			
O(1W)-H(1W)...O(1S)	309,3(5)	94,8(8)	237,8(8)
O(5)-H(5)...O(3)	262,5(5)	99,7(8)	164,7(8)
6-Nitrosaccharin			
O(1W)-H(11W)...O(3)	284,0(4)	95,2(6)	190,6(6)
O(2W)-H(22W)...N(2)	303,4(4)	96,2(8)	207,4(7)
O(3W1)-H(23W1)...N(2)	287(1)	95(2)	194(1)
O(3W2)-H(23W2)...N(2)	312(1)	981(1)	217(1)
O(4W1)-H(14W1)...O(11)	263,8(6)	921(1)	173(1)
O(4W2)-H(14W2)...O(11)	293(6)	961(1)	197(1)
O(4W1)-H(24W1)...O(3)	285,1(7)	961(2)	193(2)
O(4W2)-H(24W2)...O(3)	251,2(6)	951(1)	162(1)

Tabelle 6-6

Natrium-Koordinationsabstände in pm (Neutronenmessungen, Standardabweichungen in Klammern). Vollständige Tabellen befinden sich im Anhang.

UH-AF 50 NA	
Na ⁺ ...O(3)	233,2(7)
Na ⁺ ...N(2)	258,6(7)
Na ⁺ ...O(5)	227,4(8)
Na ⁺ ...O(1S)	229,1(4)
6 - Nitrosaccharin	
Na ⁺ ...O(71)	268,5(5)

Das UH-AF 50 NA-Molekül wird also sowohl von Wasserstoffbrücken als auch von Natrium-Kationen beeinflusst, während es bei 6-Nitrosaccharin fast ausschließlich Wasserstoffbrücken sind. Welcher Art könnten die äußeren Einflüsse sein? Da wären zunächst einmal anziehende Wechselwirkungen, welche versuchen, den Koordinationsabstand bzw. den Wasserstoffbrückenabstand zu minimieren. Abstoßende Wechselwirkungen infolge teilweiser Überlappung der Orbitale können sicher vernachlässigt werden, da die Schweratom-Abstände in unserem Fall deutlich über der unteren Grenze für O-H...O-Wasserstoffbrückenabstände (ca. 240 pm) liegen.

Bei niedrigen Abständen zwischen Na^+ und seinem Koordinationspartner ist durch Überlappung von Orbitalen mit einer gewissen Abstoßung zu rechnen. Dies trifft zu auf die überdurchschnittlich kurzen Koordinationsabstände zwischen Na^+ und O(1S) (229,1(4) pm) sowie Na^+ und O(5) (227,4(4) pm) und Na^+ und O(3) (233,2(7) pm) (alle: UH-AF 50 NA). Das könnte erklären, warum in UH-AF 50 NA der Winkel O(1S)-S(1)-O(1S) kleiner und der Winkel O(3)-C(3)-C(4) größer ist als die vergleichbaren Winkel in 6-Nitrosaccharin. Der Einfluß der beiden Wasserstoffbrücken am O(3) in 6-Nitrosaccharin hebt sich wahrscheinlich auf, beim UH-AF 50 NA wirkt die Wasserstoffbrücke am O(3) in die gleiche Richtung wie die vermutete Abstoßung durch Na^+ . Die Wasserstoffbrücke an der SO_2 -Gruppe bei beiden Strukturen wirkt jeweils in die gleiche Richtung, kann also kaum für einen Bindungswinkelunterschied verantwortlich sein.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Bei den gegebenen Standardabweichungen ist keine Korrelation zwischen Geschmacksrichtung und Bindungslängen im 5-Ring zu beobachten. Die Bindungswinkel im 5-Ring sind ebenfalls ungeeignet als Indikator für die Geschmacksrichtung, da sich alle Differenzen auch auf Natriumkoordinationen oder Wasserstoffbrücken zurückführen lassen.

6.2 Elektronendichte-Bestimmungen

6.2.1 Allgemeines

Es wurde die Deformationsdichte $\Delta\rho = \rho_{\text{gesamt}}/k - \sum \rho_{\text{Kugel}}$ berechnet. Die Atompositionen und Temperaturfaktoren wurden, wenn nicht anders angegeben, den jeweiligen High-order-Verfeinerungen entnommen. Wenn wie bei UH-AF 50 NA und 6-Nitrosaccharin für die Wasserstoffatome Neutronenparameter vorlagen, wurden diese verwendet. Im Falle von 5-Nitrosaccharin dagegen wurden für die Wasserstoffatome am Benzolring Positionen im Abstand von 109 pm zum C-Atom berechnet. Auf die Berechnung der X-N-Elektronendichte wurde verzichtet, da die Temperaturfaktoren von Röntgen- und Neutronenmessung auch durch Skalierung nicht in Übereinstimmung zu bringen waren. Die Bedeutung der Atombezeichnungen kann **Abb. 6.1a-c** entnommen werden.

6.2.2 Elektronendichte in UH-AF 50 NA (4-Hydroxysaccharin)

Abb. 6.3 zeigt die Deformationsdichte in der Molekülebene, nur O(1S) und H(1W) liegen außerhalb der Ebene. Zwischen allen kovalent gebundenen Atomen innerhalb der Ebene sind EDD-Maxima zu erkennen. Die meisten Bindungsmaxima liegen genau auf der Verbindungslinie zwischen den beteiligten Atomen. Geringe seitliche Abweichungen gibt es bei S(1)-N(2), S(1)-C(9), C(7)-C(8) und C(7)-H(7). Die Höhe der Bindungsmaxima im Benzolring liegt zwischen $0,5$ und $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$, die auf den C-H-Bindungen zwischen $0,25$ und $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$. Die einsamen Elektronenpaare von N(2), O(3) und O(5) sind ebenfalls deutlich zu erkennen. Na+ ist umgeben von positiver Deformationsdichte. Für die Berechnung der Dichte wurde der gesamte Datensatz der zweiten Messung bis $(\sin\theta)/\lambda=8,03 \text{ nm}^{-1}$ verwendet.

Querschnitte durch die Bindungen N(2)-C(3), C(3)-O(3), C(3)-C(4), C(5)-O(5), C(7)-C(8), S(1)-N(2) und S(1)-C(9) sind in **Abb. 6.4a-h** dargestellt. Mit Ausnahme der Bindung C(3)-O(3) sind alle Maxima auf diesen Bindungen senkrecht zur Molekülebene gestreckt, was für einen π -Charakter dieser Bindungen spricht. Das Fehlen einer Streckung für die Bindung C(3)-O(3) ist interessant, weil die Bindungslänge von C(3)-O(3) mit 124,5(1) pm nur geringfügig länger als eine normale C=O-Doppelbindung ist. Der Grund dafür könnte eine Überlap-

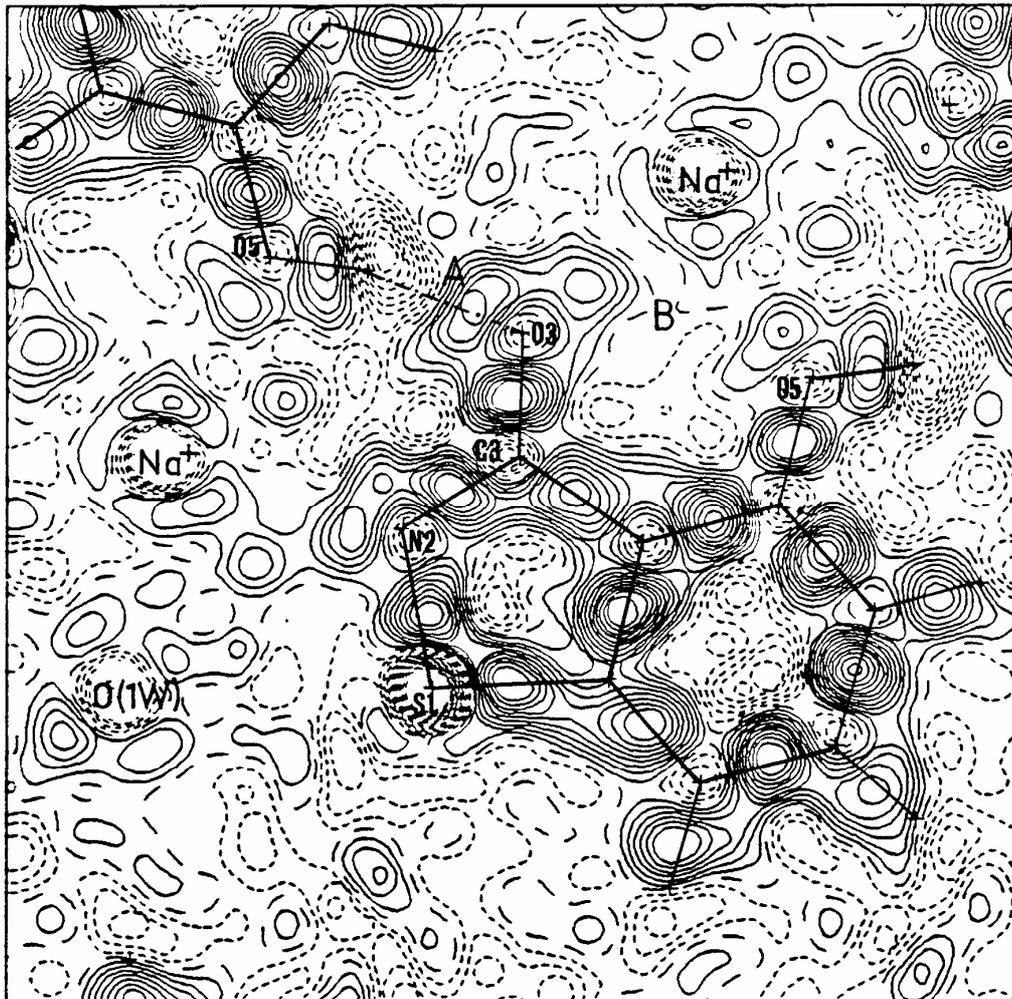


Abbildung 6.3

Elektronendeformationsdichte in der Molekülebene von UH-AF 50 NA. Durchgezogene Konturlinien stellen die positive, gestrichelte Linien die negative EDD dar. Der Konturlinienabstand beträgt $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$. Die beiden Sauerstoffatome O(1S) und O(1S') sind nicht dargestellt, da sie außerhalb der Ebene liegen. Die intermolekulare Wasserstoffbrücke H(5)...O(3) ist durch eine gepunktete Linie markiert. A und B benennen die Elektronenpaar-Maxima am O(3).

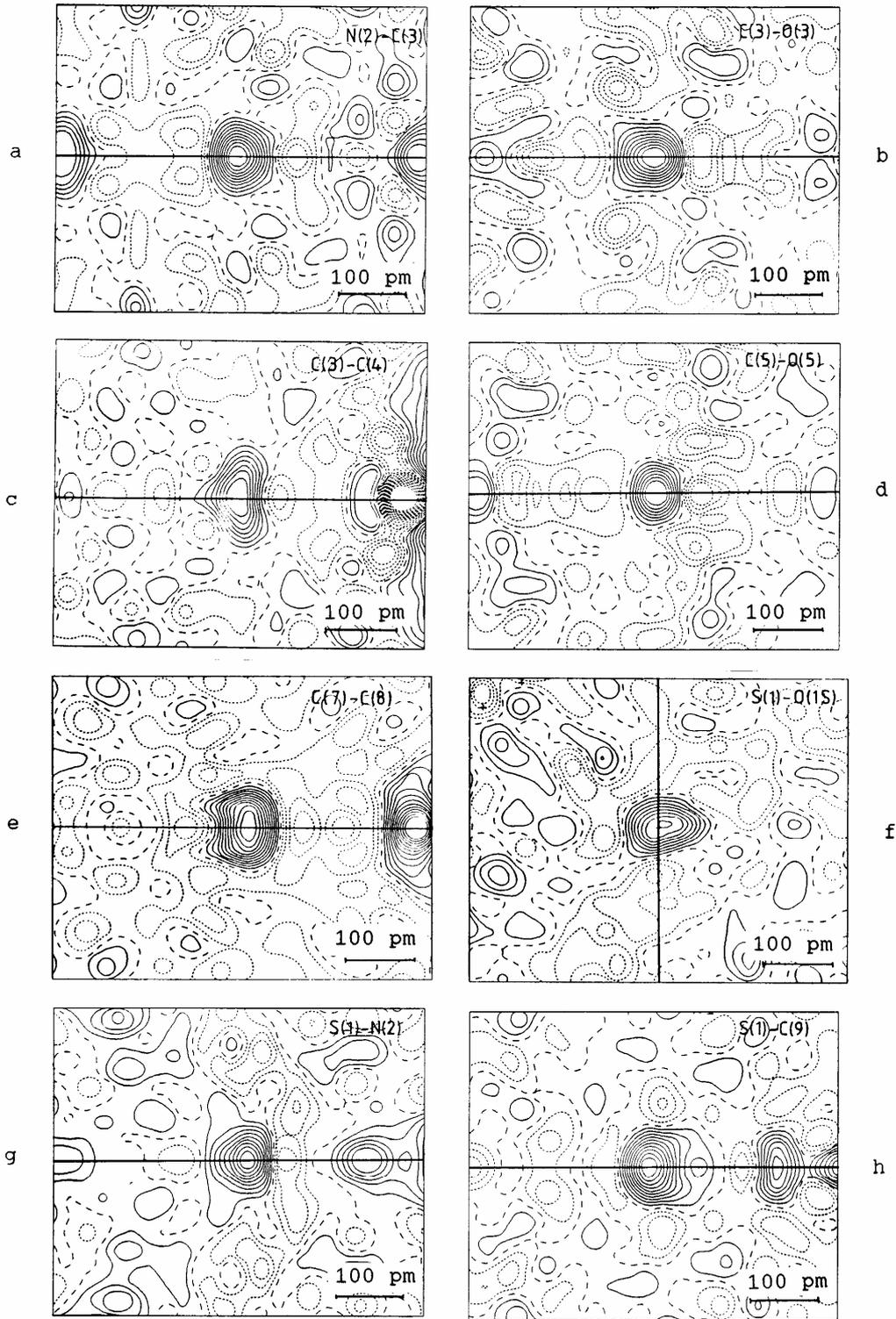
pung der Bindungsmaxima mit den Maxima der einsamen Elektronenpaare sein. Für eine Doppelbindung spricht auch die Höhe des Bindungsmaximums auf C(3)-O(3): Sie beträgt etwa $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$, während sie bei der Bindung C(5)-O(5) bei etwa $0,35 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$ liegt. Aber die Untersuchung des Bereichs der einsamen Elektronenpaare von O(3) erlaubt eine andere Erklärung. **Abb. 6.5a** und **b** zeigen die Deformationsdichte in den Ebenen senkrecht zur Molekülebene, durch O(3) und jeweils ein Elektronenpaar-Maximum. Deutlich zu erkennen ist, daß das Elektronenpaar-Maximum in Richtung auf H(5) (A) den größten Teil der Dichte in der Nähe der Molekülebene hat (**Abb. 6.5a**) während das andere Elektronenpaar-Maximum stärker senkrecht zur Molekülebene gestreckt ist (**Abb. 6.5b**). Das spricht für eine sp^3 -Hybridisierung an O(3). Zur Überprüfung der Qualität der berechneten EDD-Verteilung wurde ein entsprechender Schnitt durch O(5) und sein einsames Elektronenpaar berechnet (**Abb. 6.5c**). Bekanntermaßen liegt hier eine sp^3 -Hybridisierung vor, was durch das senkrecht zur Molekülebene gestreckte Elektronendichte-Maximum bestätigt wird.

Es existieren zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken: O(S)-H(5)...O(3) und O(1W)-H(1W)...O(1S), von denen die erste in **Abb. 6.3** durch eine gepunktete Linie angedeutet ist, und die zweite in **Abb. 6.5e** dargestellt ist. Für beide gilt: Jeweils ein einsames Elektronenpaar von O(3) bzw. O(1S) zeigt in Richtung der jeweiligen Wasserstoffbrücke. Das Maximum rechts unter O(1S) in **Abb. 6.5e** ist kein einsames Elektronenpaar, sondern gehört zur Bindung S(1)-O(1S). Zwischen dem Wasserstoffatom und dem einsamen Elektronenpaar befindet

(Fortsetzung übernächste Seite)

Abbildung 6.4a-h (nächste Seite)

Elektronendeformationsdichte in den Schnittebenen durch verschiedene Bindungen von UH-AF 50 NA. Die Schnittebenen liegen senkrecht zu den Bindungsrichtungen und gehen durch den Bindungsmittelpunkt. Die Projektion der Molekülebene ist jeweils durch eine horizontale durchgezogene Linie dargestellt. Eine Ausnahme ist Abb. 6.4f: Hier stellt eine senkrechte Linie die Projektion der Ebene durch O(1S), S(1) und O(1S') dar. Die Konturlinien haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 6.3.



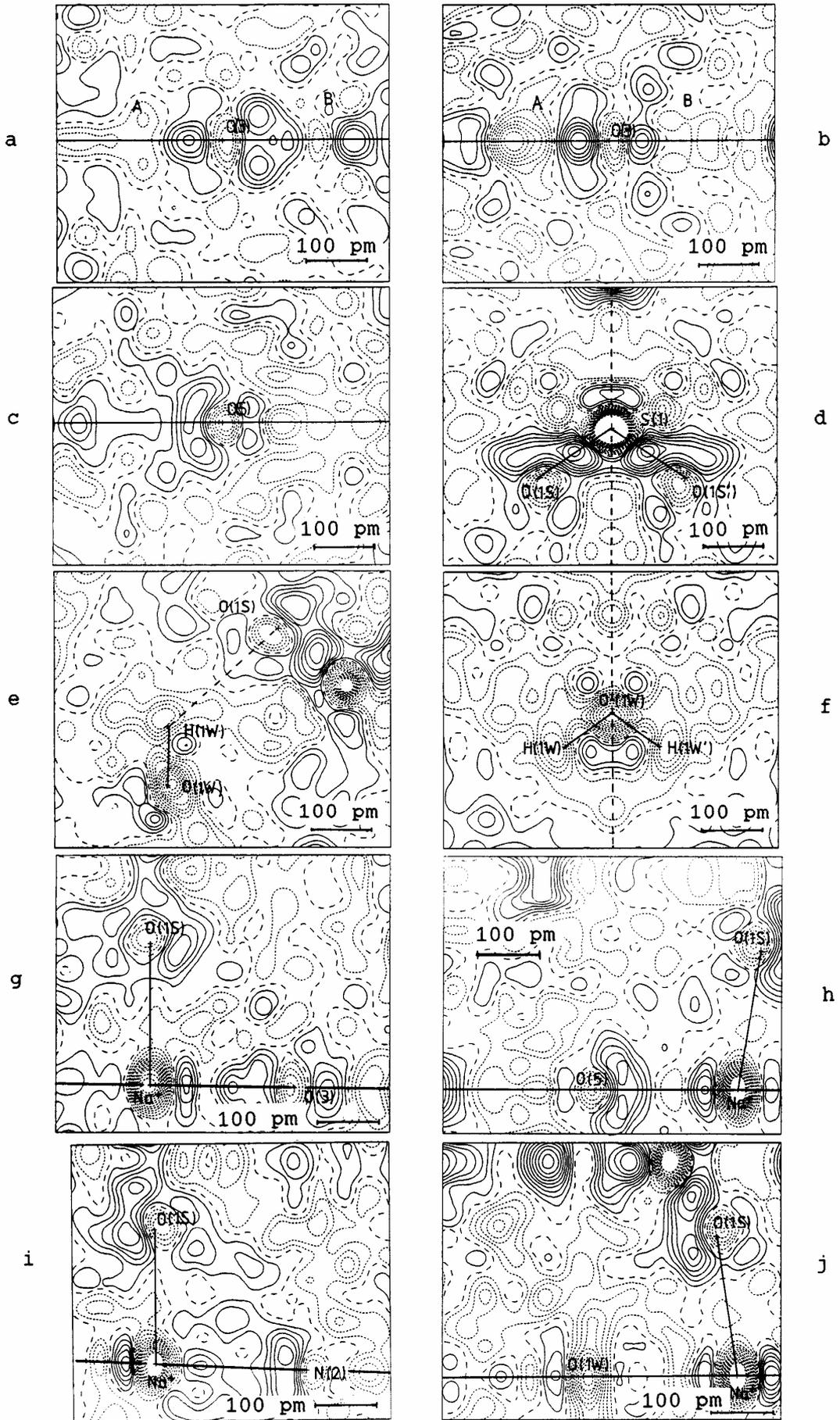
sich jeweils ein Bereich negativer Deformationsdichte. Es findet also keine Überlappung von Atomorbitalen statt, die Wechselwirkung zwischen den Bindungspartner ist hauptsächlich elektrostatisch (OLOVSSON, 1982).

Das Natrium-Kation ist sechsfach koordiniert durch O(3), O(5), N(2), O(1W), O(1S) und O(1S') (O(1S) und O(1S') sind zueinander spiegelsymmetrisch und liegen in unterschiedlichen asymmetrischen Einheiten). In den **Abb. 6.5g-j** sind verschiedene Schnitte durch Na^+ dargestellt. In der Ebene mit den Koordinationspartnern O(3), O(5), N(2) und O(1W) befindet sich rings um das Na^+ -Kation ein Ring mit positiver EDD (siehe auch **Abb. 6.3**). Aus der vergleichsweise schwachen Ausprägung der einsamen Elektronenpaare an O(3) und O(5) kann man schließen, daß eine Elektronenumverteilung von mindestens einem Teil dieser 4 Koordinationspartner zu Na^+ stattgefunden hat, nicht jedoch von O(1S) und O(1S').

Die einsamen Elektronenpaare von O(1S) sind beide zu erkennen. Sie überlappen mit dem Elektronendichte-Maximum der Bindung S(1)-O(1S) (**Abb. 6.5d**). Eines der Elektronenpaare zeigt in Richtung auf H(1W) in der Wasserstoffbrücke, das andere in die entgegengesetzte Richtung. In einer Raumtemperaturmessung von 1,2-Bis(methylsulfonyl)ethan (MO und BERG, 1982), welches eine SO_2 -Gruppe in ähnlicher Konfiguration besitzt, ist nur ein einsames Elektronenpaar sichtbar, vermutlich aufgrund der höheren Meßtemperatur.

Abbildung 6.5a-j (nächste Seite)

Elektronendeformationsdichte in den Schnittebenen durch einzelne Atome oder Gruppen von Atomen in UH-AF 50 NA. Die Projektionen der Molekülebene sind jeweils durch eine horizontale oder vertikale Linie dargestellt. Die Konturlinien haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 6.3.



6.2.3 Elektronendichte in 5-Nitrosaccharin

Da es sich bei 5-Nitrosaccharin um eine nichtzentrosymmetrische Struktur handelt, ist eine geringere Qualität der EDD als in UH-AF 50 NA zu erwarten. Die Elektronendichte in der Molekülebene ist in **Abb. 6.6** dargestellt. Bis auf die Atome O(11), O(12), H(12) und O(61) befinden sich alle Atome in unmittelbarer Nähe zur Ebene. Zwischen fast allen kovalent gebundene Atomen in der Nähe der Ebene sind EDD-Maxima zu erkennen. Eine Ausnahme sind die Bindung C(7)-H(7) und in gewisser Weise die Bindung O(1W)-H(11W). Bei den meisten Bindungen weichen die Bindungsmaxima von der Verbindungslinie zwischen den beteiligten Atomen ab. Die in der Ebene befindlichen einsamen Elektronenpaare von N(2), O(3) und O(62) sind ebenfalls erkennbar.

Quantitativ entsprechen die EDD-Maxima nicht den Erwartungen. So ist das Bindungsmaximum in C(3)-O(3) sehr schwach. Desgleichen sind die Bindungsmaxima der chemisch gleichwertigen Bindungen C(5)-C(6) ($0,6 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$) und C(6)-C(7) ($0,7 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$) unterschiedlich. Die mittlere Höhe der Elektronendichte-Maxima im Benzolring ist etwas höher als in UH-AF 50 NA.

Die **Abb. 6.7a-h** zeigen Querschnitte durch verschiedene Bindungen, die Qualität reicht hier offenbar nicht aus, um Aussagen über die Bindungstypen zu machen. Die **Abb. 6.8a** und **6.8b** enthalten die Elektronendichte im Bereich der einsamen Elektronenpaare von O(3), analog zu **Abb. 6.5a** und **6.5b**. Von den zwei erwarteten Elektronendichte-Maxima ist nur eines zu erkennen (**Abb. 6.8b**, rechts).

Auffällig ist die niedrige EDD auf den N-O-Bindungen (**Abb. 6.8c**). Ähnliches wurde von WANG, BLESSING, ROSS und COPPENS (1975) bei einer Tieftemperatur-Röntgenmessung an p-Nitropyridin-N-Oxid beobachtet und damals darauf zurückgeführt, daß die Temperaturparameter für N und O nicht durch Neutronenmessungen bestimmt worden waren. Eine entsprechende Neutronenmessung (COPPENS, LEHMANN, 1976) brachte jedoch keine Änderung. Die gleiche Beobachtung wurde an Harnstoffnitrat (DE WITH, HARKEMA und FEIL, 1975) gemacht. In 1,3-Dinitrocuban dagegen wurde von Pant und Stevens eine Bindungsdichte auf den N-O-Bindungen gefunden (s. KIKKAWA et al. 1987).

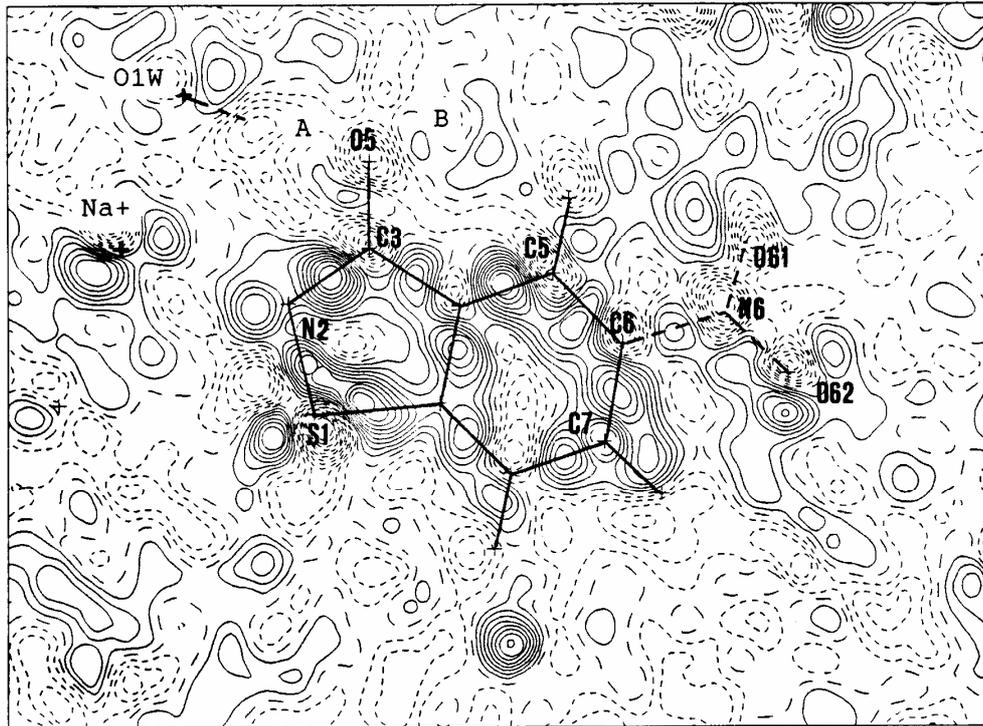
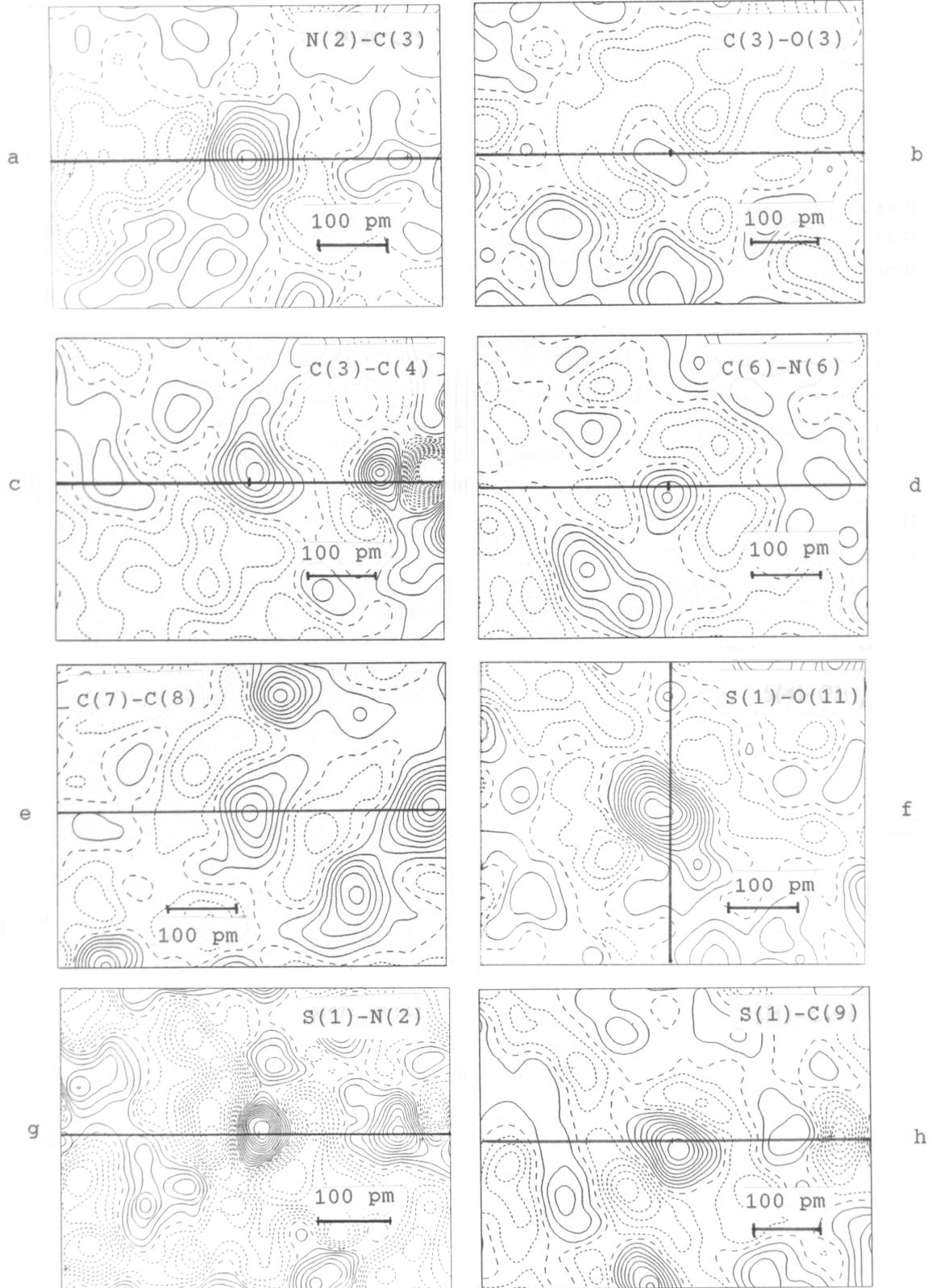


Abbildung 6.6

Elektronendeformationsdichte in der Molekülebene von 5-Nitrosaccharin. Durchgezogene Konturlinien stellen die positive, gestrichelte Linien die negative EDD dar. Der Konturlinienabstand beträgt $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$. Die beiden Sauerstoffatome O(11) und O(12) sind nicht dargestellt, da sie außerhalb der Ebene liegen. Desgleichen ist die NO_2 -Gruppe nur durch eine gestrichelte Linie angedeutet, da sie ein wenig aus der Ebene herausgedreht ist.

Abbildung 6.7a-h (nächste Seite)

Elektronendeformationsdichte in den Schnittebenen durch verschiedene Bindungen von 5-Nitrosaccharin (Vgl. Abb. 6.4) Die Projektion der Molekülebene ist jeweils durch eine horizontale durchgezogene Linie dargestellt. Eine Ausnahme ist Abb. 6.7f: Hier stellt eine senkrechte Linie die Projektion der Ebene durch O(11), S(1) und O(12) dar. Die Konturlinien haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 6.6.



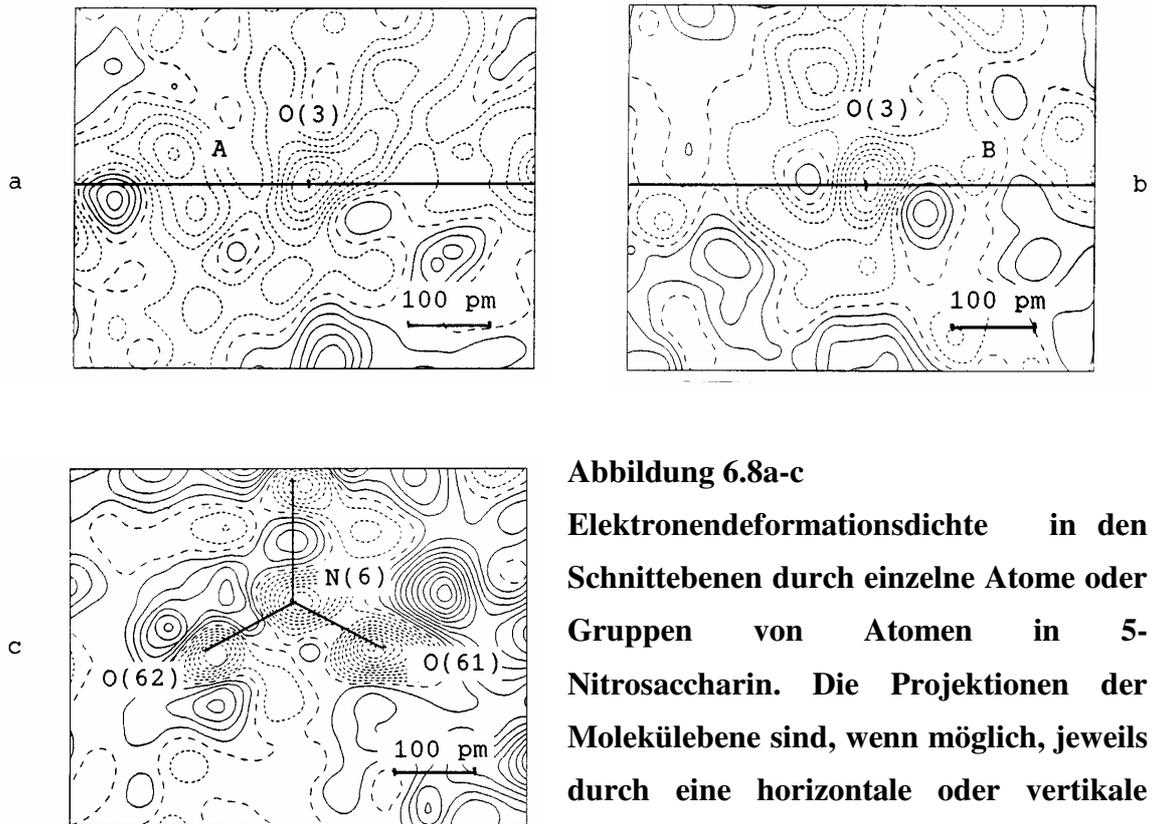


Abbildung 6.8a-c

Elektronendeformationsdichte in den Schnittebenen durch einzelne Atome oder Gruppen von Atomen in 5-Nitrosaccharin. Die Projektionen der Molekülebene sind, wenn möglich, jeweils durch eine horizontale oder vertikale Linie dargestellt. Die Konturlinien haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 6.6.

6.2.4 Elektronendichte in 6-Nitrosaccharin

Aufgrund der Fehlordnung von 2 Wassermolekülen und den daraus resultierenden hohen Temperaturfaktoren ist nur mit schwer interpretierbaren EDD-Verteilungen zu rechnen. Die Auswertung der EDD bestätigt diese Erwartung.

Die EDD in der Molekülebene von 6-Nitrosaccharin ist in **Abb. 6.9** dargestellt. Auf allen kovalenten Bindungen in der Ebene sind Elektronendichtemaxima zu erkennen. Sie befinden sich nur teilweise auf der Verbindungslinie zwischen den Atomen, der Rest ist seitlich verschoben. Auf der Mitte der Bindungen C(3)-N(2) und C(6)-C(7) ist gar keine positive Elektronendichte vorhanden. Hier ist die Bindungselektronendichte offenbar mit benachbarten Elektronendichtemaxima verschmolzen und entsprechend verschoben. In dem Zusammenhang ist interessant, daß das Stickstoffatom N(2) in der Röntgenverfeinerung gegenüber der Neutronenverfeinerung deutlich in Richtung C(3) verschoben erscheint.

So wie für 5-Nitrosaccharin gilt auch für 6-Nitrosaccharin: chemisch gleichwertige Bindungen haben unterschiedlich hohe EDD-Maxima: C(8)-C(9) ($0,3 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$) und C(4)-C(5) ($0,2 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$), C(7)-C(8) ($0,2 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$) und C(6)-C(7) ($0,15 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$). Die Bindungsmaxima auf den C-H-Bindungen sind besser ausgeprägt als bei 5-Nitrosaccharin. Das ist sicher darauf zurückzuführen, daß für die Wasserstoffparameter die Ergebnisse der Neutronenmessung verwandt wurden. Die einsamen Elektronenpaare von N(2) und O(3) sind klar zu erkennen. Das von N(2) erscheint recht schwach und bei O(3) sind die Elektronenpaare offenbar miteinander verschmolzen.

Abb. 6.10f deutet allerdings zwei Maxima an, die sich ober- und unterhalb der Molekülebene befinden. **Abb. 6.10g** zeigt einen Ausschnitt aus der Ebene durch N(7), O(71) und O(72). Bemerkenswert ist, daß im Gegensatz zu 5-Nitrosaccharin Elektronendichte auf den N-O-Bindungen vorhanden ist, auch wenn das Maximum bei der einen Bindung seitlich verschoben ist (s. Kapitel 6.2.3). Die Maxima der einsamen Elektronenpaare sind zu erkennen, sie sind allerdings schlecht aufgelöst.

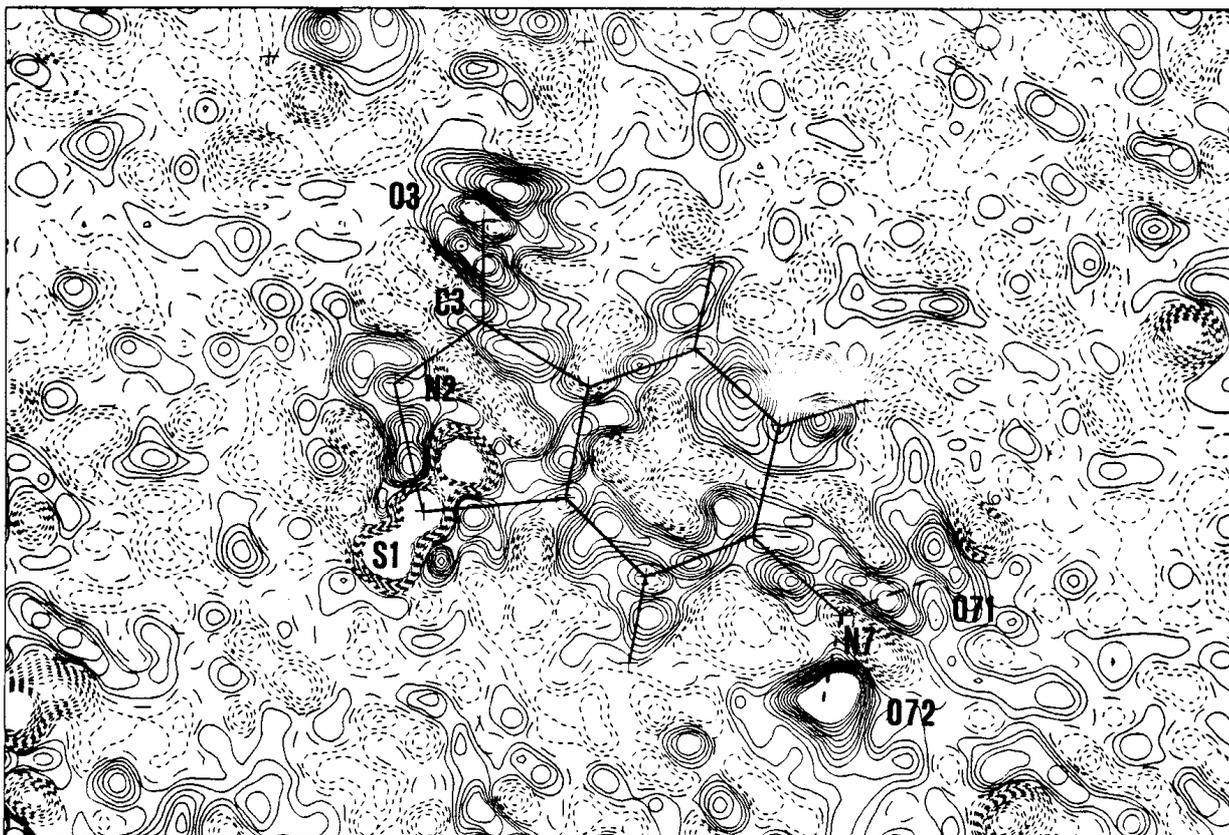
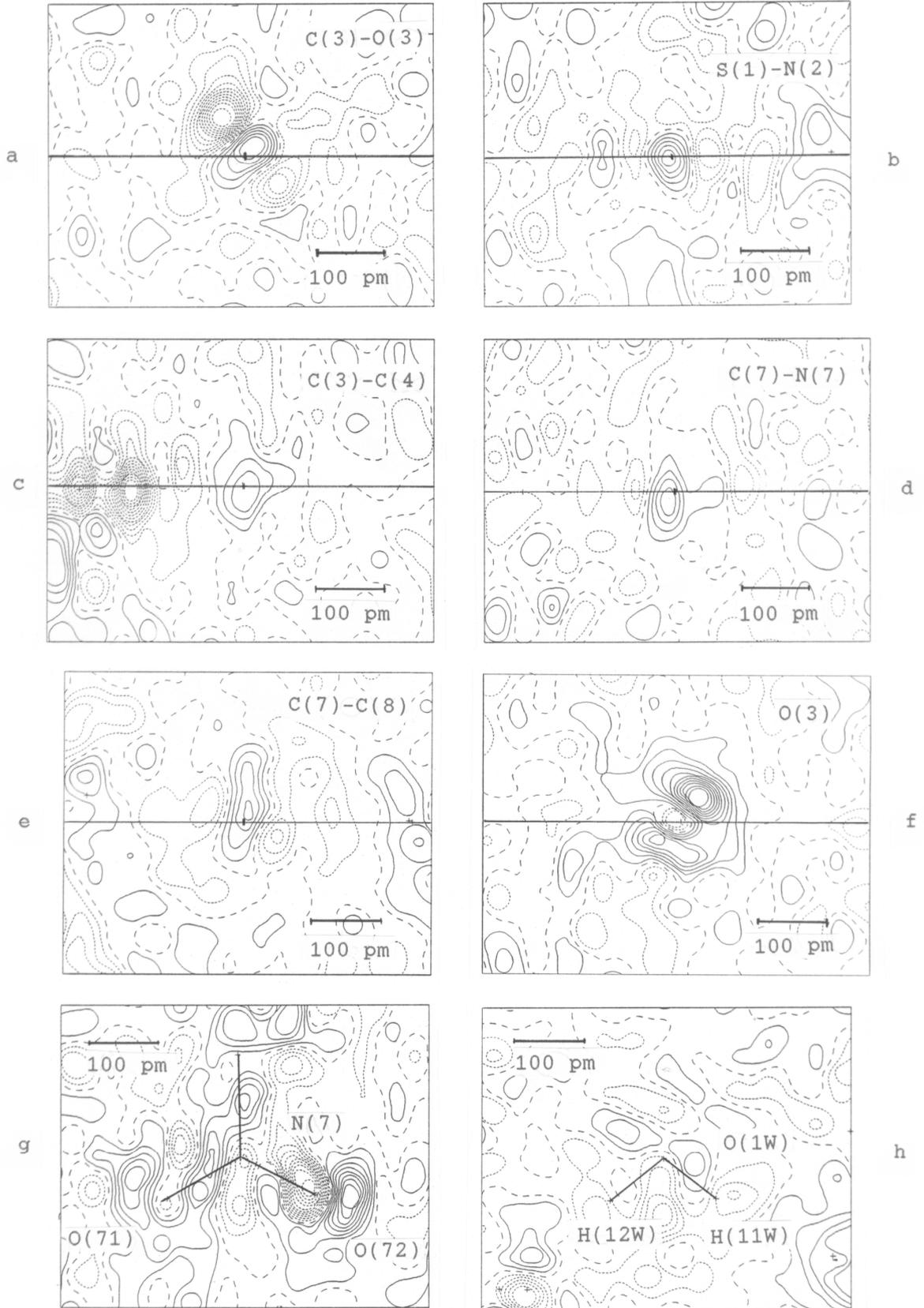


Abbildung 6.9

Elektronendeformationsdichte in der Molekülebene von 6-Nitrosaccharin. Die Bedeutung der Konturlinien ist die gleiche wie in Abb. 6.6. Der Konturlinienabstand beträgt $0,05 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$. Die beiden Sauerstoffatome O(11) und O(12) sind nicht dargestellt, da sie außerhalb der Ebene liegen. Desgleichen ist die NO_2 -Gruppe nur durch eine gestrichelte Linie angedeutet, da sie ein wenig aus der Ebene herausgedreht ist. (Vgl. Abb. 6.6)

Abbildung 6.10 (nächste Seite)

Elektronendeformationsdichte von 6-Nitrosaccharin in verschiedenen Schnitten durch Bindungen, durch O(3) und in den Ebenen der NO_2 -Gruppe und des Wassermoleküls Nr. 1 (Vgl. Abb. 6.7 und 6.8). Der Konturlinienabstand beträgt $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ e/nm}^3$.



7 **Schlußfolgerungen**

Diese Arbeit hat gezeigt, daß es mit Hilfe von Elektronendichtebestimmungen möglich ist, die Hybridisierung einzelner Atome zu untersuchen. Voraussetzung sind zentrosymmetrische Strukturen und einwandfreie Versuchsbedingungen. Zur genauen und zuverlässigen Bestimmung der Atompositionen und Temperaturfaktoren sind Röntgenstrukturuntersuchungen den Neutronenstrukturuntersuchungen oft unterlegen, zumindest bei MoK_α -Strahlung und 123 K. Auch die Verfeinerung der Reflexe höherer Ordnung brachte in dieser Arbeit keine Verbesserung. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse reichen noch nicht aus, um die theoretischen Rechnungen von TRUMMLITZ zu bestätigen oder zu widerlegen. Zumindest läßt sich sagen, daß die von Trummlitz vorausgesagten Ladungsverschiebungen, wenn sie wirklich vorhanden sind, einen sehr geringen Einfluß auf die beteiligten Bindungslängen haben.

Zur Vervollständigung der Daten könnte eine weitere Elektronendichtebestimmung an mindestens einem weiteren Saccharin-Derivat mit bitterem Geschmack und zentrosymmetrischer Struktur sinnvoll sein. Des weiteren könnten Röntgenmessungen von je einem süßen und einem bitteren Saccharinderivat bei Temperaturen unter 60 K aussagekräftigere Elektronendichteverteilungen liefern. Der experimentelle Aufwand wäre allerdings erheblich. Sollten die Ergebnisse von Trummlitz durch weitere Messungen, durch andere experimentelle Methoden oder durch unabhängige theoretische Rechnungen bestätigt werden, so können Elektronendichtebestimmungen an der Reihe der Saccharin-Derivate einen Test darstellen dafür, mit welcher Genauigkeit heutzutage EDDs hergestellt werden können.

8 Literatur

- ALLIBON, J.R., FILHOL, A., LEHMANN, M.S., MASON, S.A., SIMMS, P.
(1981). *J. Appl. Cryst.* 14, S. 326-328
- BIRCH, G.G. (1987). *Endeavour* 11/1, S. 21-24
- COPPENS, P. (1973). *Acta Cryst.* B30, S. 255-261
- COPPENS, P., LEHMANN, M.S. (1976). *Acta Cryst.* B32, S. 1777-1784
- DE WITH, HARKEMA, FEIL (1975). *Acta Cryst.* A31, S. 227-228
- FERGUSON, L.N., LAWRENCE, A.R. (1958). *J. Chem. Educ.* 35, S. 436-444
- GILMORE, C.J. (1983). *MITHRIL. A Computer program for the automatic solution of crystal structures from X-ray data.* Department of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 800, Scotland
- GOMPPER, R., WAGNER, H.-U. (1976). *Angew. Chem.* 88, S. 389-422
- HAMOR, G.H. (1961). *Science* 134, S. 1416-1417
- HANSEN, N. K. (1978). *Dissertation, Department of Chemistry, Aarhus University, Dänemark*
- HAUPTMANN, H., KARLE, J. (1956). *Acta Cryst.* 9, S. 635-651
- VAN DER HEIJDEN, A., VAN DER WEL, H., PEER, H.G. (1985). *Chem. Senses* 10, S. 57-72
- VAN DER HEIJDEN, A., VAN DER WEL, H., PEER, H.G. (1985). *Chem. Senses* 10, S. 73-88
- INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY (1974). Vol. IV.*
Birmingham: Kynoch Press.
- KELLER, E. (1988). *SCHAKAL88. A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models.* Kristallographisches Institut der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- KIER, L.B. (1972). *J. Pharm. Sci.* 61, S. 1394-1397
- KIKKAWA, T., SHIGERU, O., YOSHIHIKO, S., SHINICHI, K., SUEHIRO, I.
(1987). *Acta Cryst.* B43, S. 83-85.
- KOESTER, L., RAUCH, H. (1982). *IAEA contract No. 2517/RB (updated)*
- KOESTER, L., YELLON, W.B. (1982). *Summary of low energy neutron scattering lengths and cross sections (ECN, Petten)*
- MIYASHITA, Y., TAKAHASHI, Y., TAKAYAMA, C., OHKUBO, T., FUNATSU, K., SASAKI, S. (1986). *Anal. Chim. Acta* 184, S. 143-149
- MO, F., BERG, Ø. (1982). *Acta Chem. Scand.* A36, S. 657-664

- MOUNIER, P. (1972). *Chem. Abstr.* 77, S. 463, 88489q
- OLOVSSON, I. (1982). *Croat. Chem. Acta* 55, S. 171-190
- POPLE, J.A., SEGAL, G.A. (1965). *J. Chem. Phys.* 44, S. 3289-3296
- ROSE, N.C. (1969). *J. Heterocyclic Chem.* 6, S. 745-746
- SCHENK, C., WECKERMANN, B. (1969). *Acta Cryst.* A25, S. 514-516
- SHALLENBERGER, R.S., ACREE, T.E. (1967). *Nature* 216, S. 480-482
- SHALLENBERGER, R.S., ACREE, T.E., LEE, C.Y. (1969). *Nature* 221, S. 555-556
- STEWART, R.F. (1968). *J. Chem. Phys.* 48, S. 4882-4889
- STEWART, R.F., DAVIDSON, E.R., SIMPSON, W.T. (1965). *J. Chem. Phys.* 42, S. 3175-3187
- STEWART, J.M., HALL, S.R. (1986). *Herausgeber. Tech. Rep. TR-1364.2. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland, USA*
- SUAMI, T., OGAWA, S., TAKATA, M., YASUDA, K., SUGA, A., TAKEI, K., UEMATSU, Y. (1985). *Chem. Lett.*, S. 719-722
- TEMUSSI, P.A., LELJ, F., TANCREDI, T. (1978). *J. Med. Chem.* 21, S. 1154-1158
- THOMAS, J.O. (1978). *Acta Cryst.* A34, S. 819-823
- TRUMMLITZ, G., EBERLEIN, W., ENGEL, W., SCHMIDT, G. (1982). *Chem. Abstr.* 96, S.708
- WANG, Y., BLESSING, R.H., ROSS, F.K., COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* B32, S. 572-578
- ZACHARIASEN, W.H. (1963). *Acta Cryst.* 16, S. 1139
- ZACHARIASEN, W.H. (1967). *Acta Cryst.* 23, S. 558-564