

**Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät
Institut für Chemie**

Prof. Dr. Martin Köckerling

Abeitsgruppe Anorganische Festkörperchemie

***Vorlesung Anorganische Chemie VII –
Vom Molekül zum Protein***

Vorlesungsfolien sind zu finden unter:

[http://www. Koeckerling.chemie.uni-rostock.de](http://www.Koeckerling.chemie.uni-rostock.de) → Lehre



Zusammenhang: Röntgenintensität - Strukturfaktor

$$I_{(HKL)} = K \cdot A \cdot EX \cdot g(\theta) \cdot |F_{(hkl)}|^2$$

$I_{(HKL)}$ = Integrale Intensität eines Reflexes hkl

K = Konstante, enthält Streuvermögen eines „klassischen“ Elektrons, sowie die Intensität des Primärstrahls

A = Absorptionskoeffizient

EX = Extinktionskoeffizient

$g(\theta) = L(\theta) \cdot P(\theta)$; Lorentz- und Polarisationsfaktor;

$|F_{(hkl)}|$ = Strukturamplitude

$$F_{(hkl)} = \sum_{\text{Atome}}^{1\text{Zelle}} f_i e^{i\phi} = \sum_{\text{Atome}}^{1\text{Zelle}} f_i e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)}$$

$F(hkl)$ = komplexe Funktion!



Fourier-Transformation der Elektronendichte; Invers-Transformation:

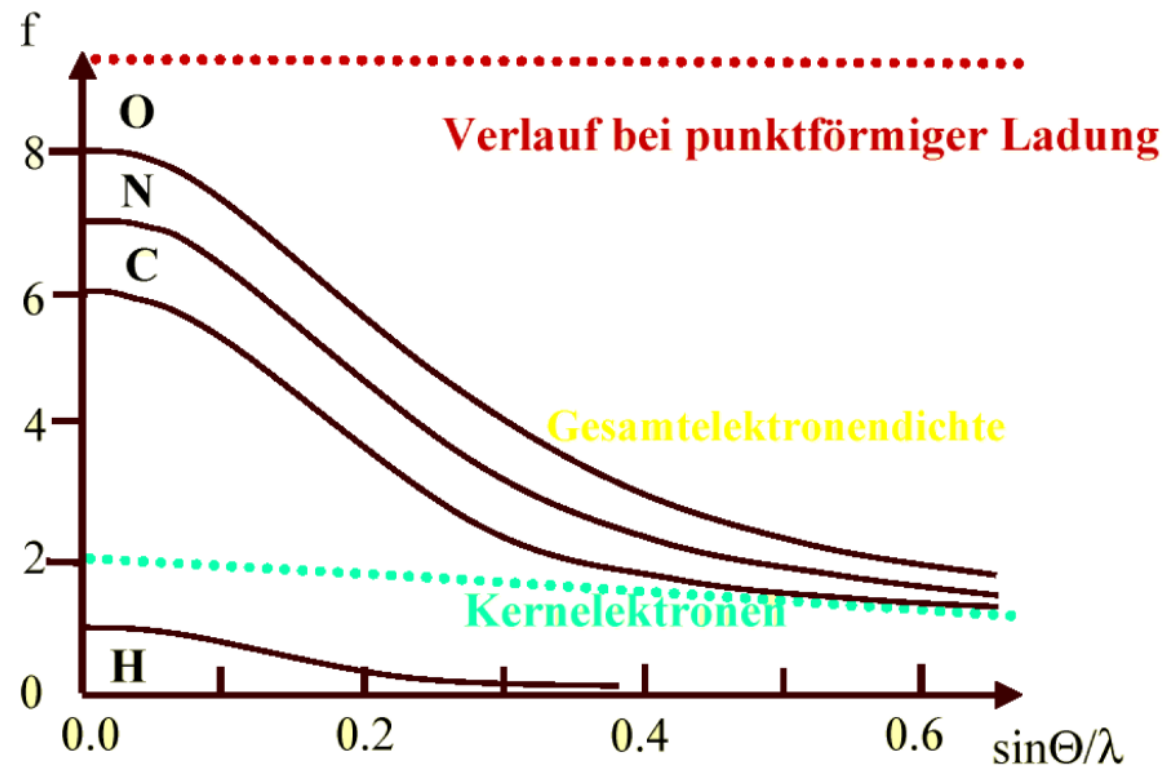
$$\rho_{(xyz)} = \int_0^{V^*} F_{(hkl)} e^{-i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} dV *$$

$$e^{i2\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} = \{\cos[2\pi(hx + ky + lz)] + i \sin[2\pi(hx + ky + lz)]\}$$



Atomformfaktoren f_i

Beschreiben die Winkelabhängigkeit des Streuvermögens einzelner Atome. Enthalten einen Temperaturfaktor!





Züchtung von Einkristallen

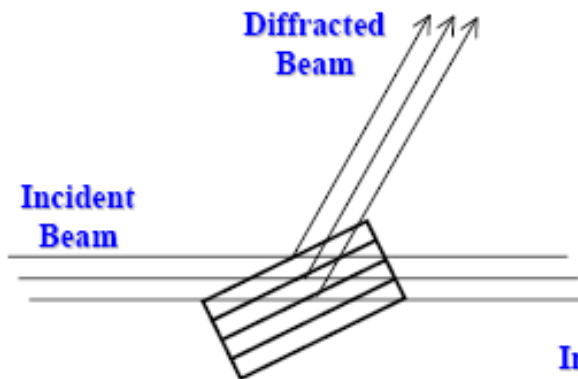
Keimbildung, Kristallwachstum

- o Aus Lösung
- o Langsames Abkühlen
- o Variation des Lösungsmittels
- o Langsames Eindunsten der Lösung
- o Eindiffusion eines anderen Lösungsmittels
- o Ineinanderdiffusion zweier reaktiver Komponenten
- o Hydrothermalmethode
- o Ziehen aus Schmelzen
- o Sublimation



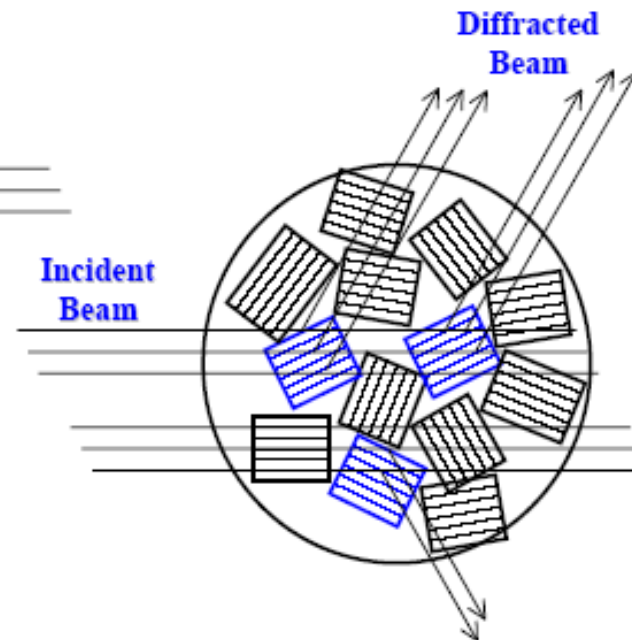
Pulverdiffraktometrie

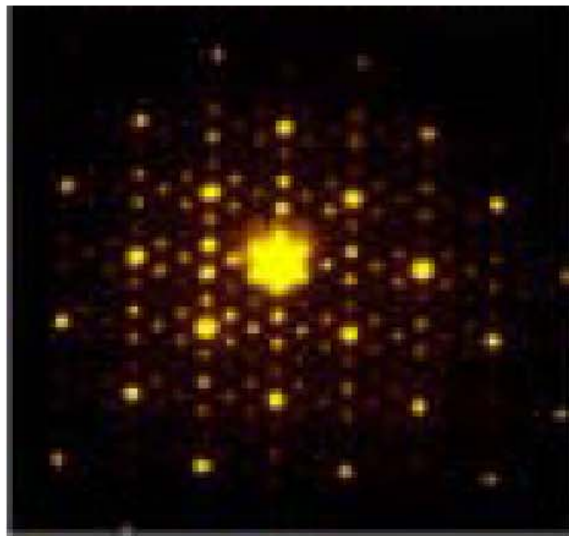
Single Crystal Diffraction



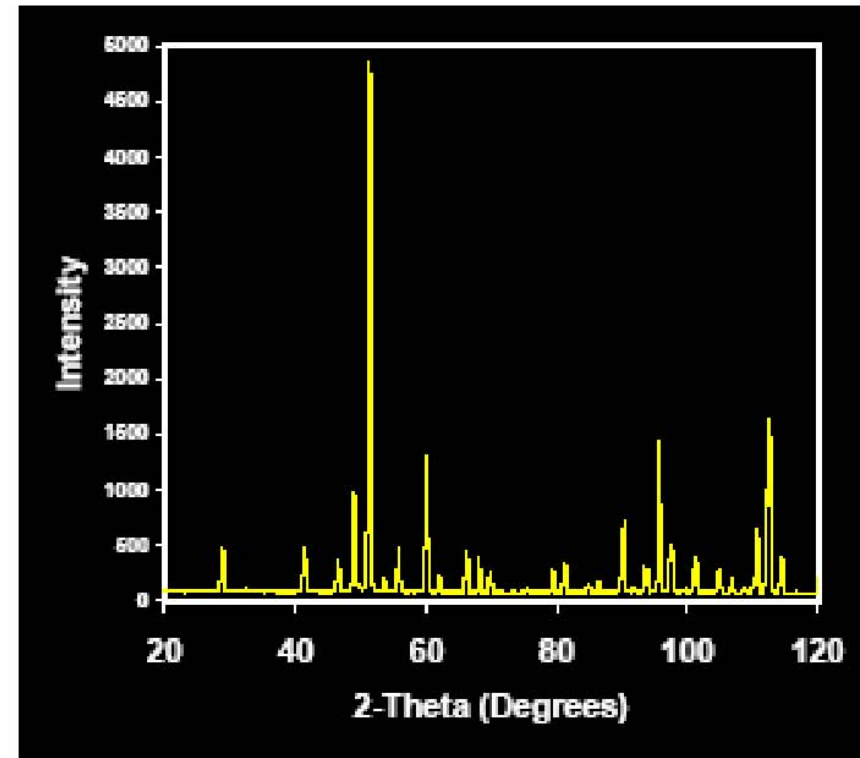
In powder diffraction only a small fraction of the crystals (shown in blue) are correctly oriented to diffract.

Powder Diffraction





Einkristalldiffraktogramm, 3D



Pulverdiffraktogramm 1D



UNIVERSITÄT ROSTOCK



4-Kreis-Einkristalldiffraktometer



Pulverdiffraktometer

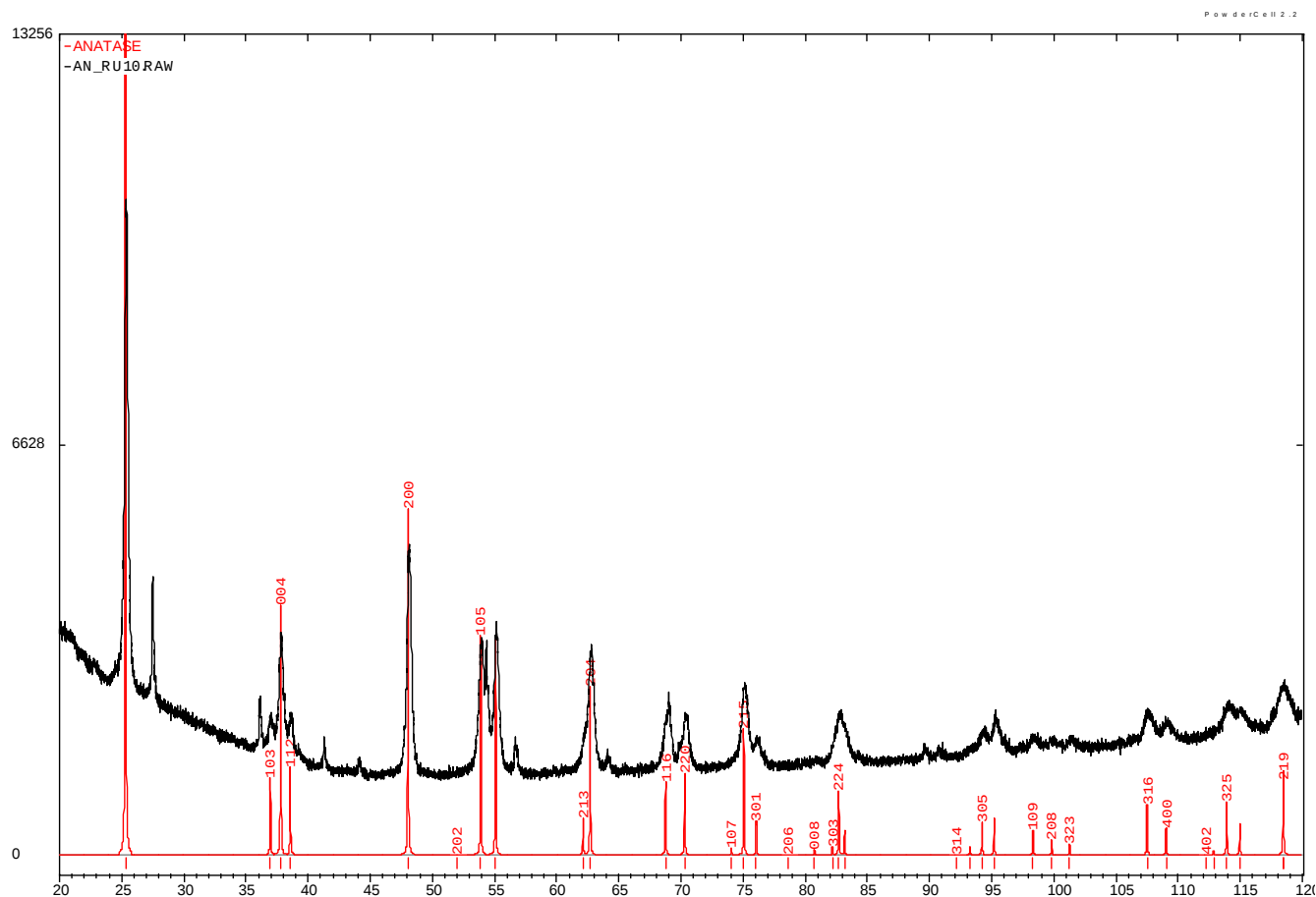


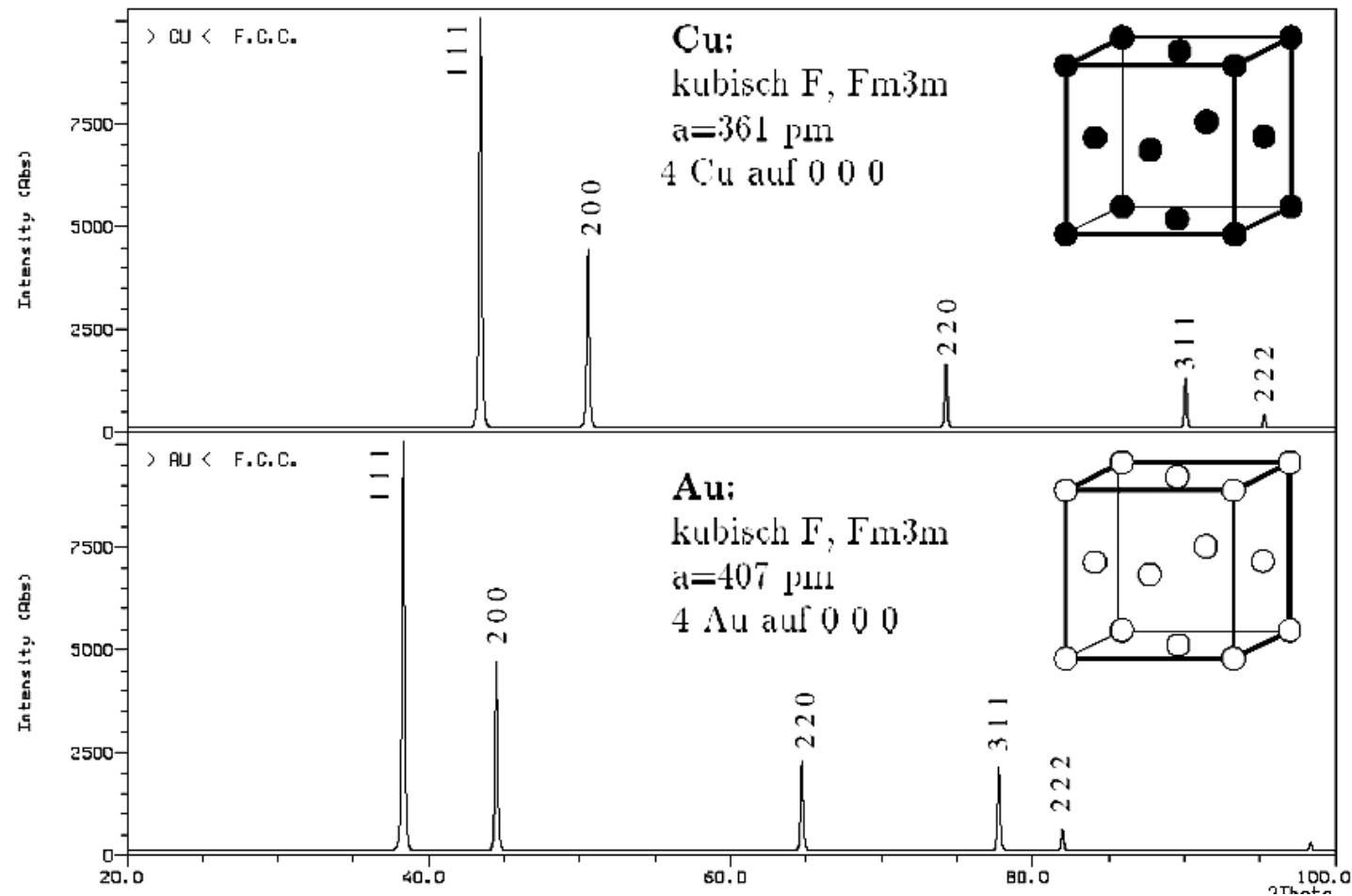
Pulver-Beugungsmethoden

- **Qualitative Analyse**
 - Substanz-/Phasenidentifizierung
- **Quantitative Analyse**
 - Bestimmung von Gitterkonstanten
 - Bestimmung der mengenmäßigen Zusammensetzung von Proben
- **Strukturverfeinerung**
 - Rietveld-Methode
- **Strukturlösung**
 - Realraum-Methoden
 - Reziprokraum-Methoden
- **Auswertung der Reflexform**
 - Bestimmung der Kristallitgrößen
 - Mikrospannungen in Materialien
 - Bestimmung von Defektkonzentrationen



Qualitative Phasenanalyse: Anatas-Probe







Strukturbestimmung aus Pulverdaten - Rietveld-Verfeinerung

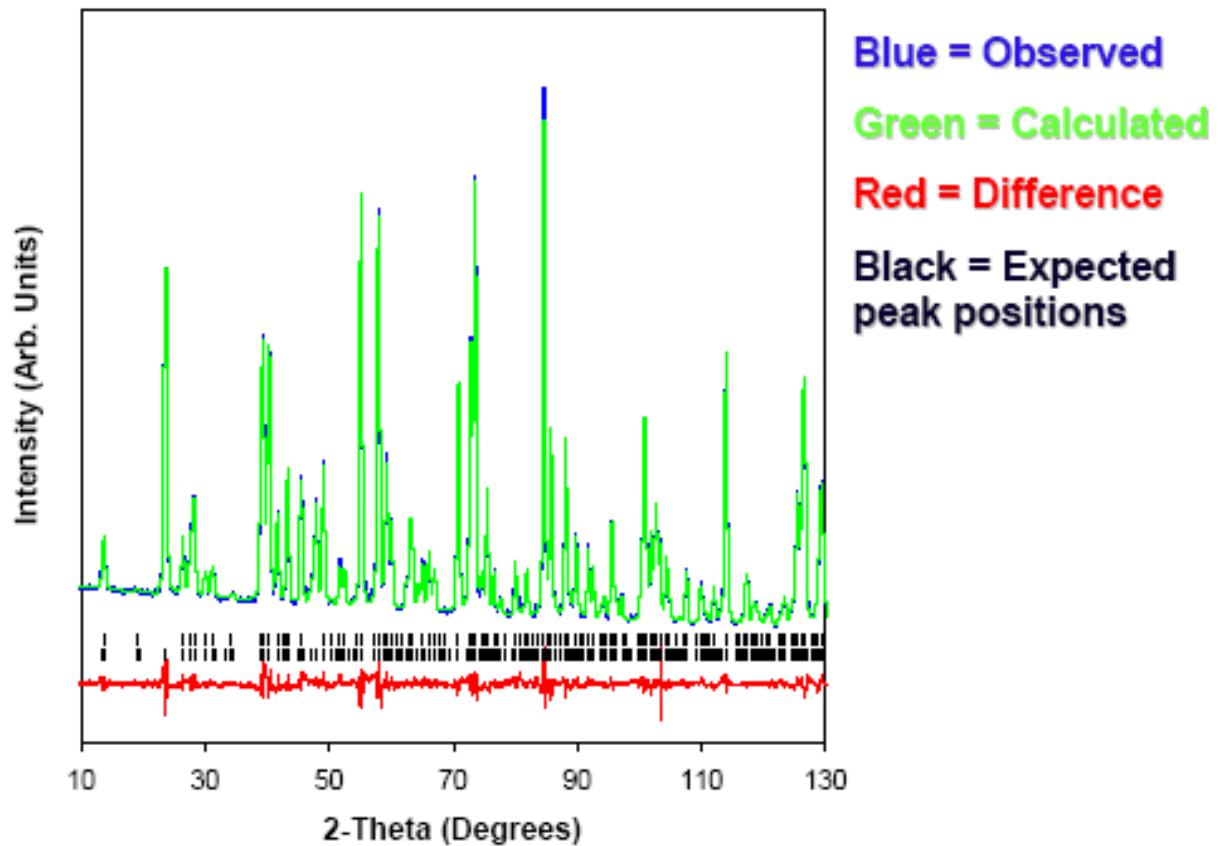
Viele Parallelen zur Verfeinerung von Einkristalldaten!

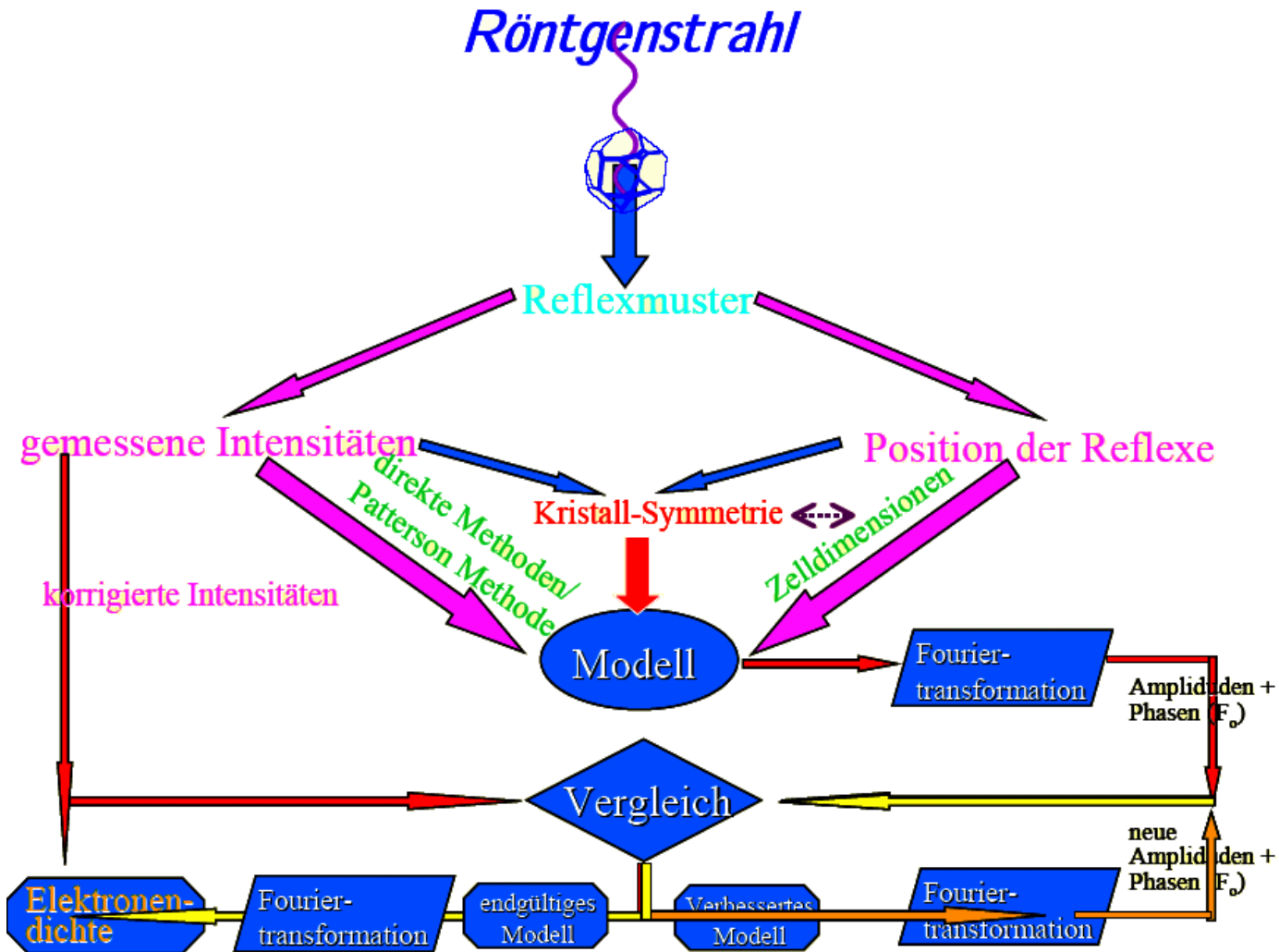
Probleme:

- Überlagerung von Reflexen
- Datenpräzision

Ergebnis:

Präzise Gitterkonstanten und Atomparameter







Beispiel: Nickel-tris-xanthat



Trimethylphenylphosphonium-nickel(II)-tris-ethylxanthat

Monokline Elementarzelle:

$a = 10.568(3)$, $b = 21.573(5)$, $c = 11.645(3)$ Å

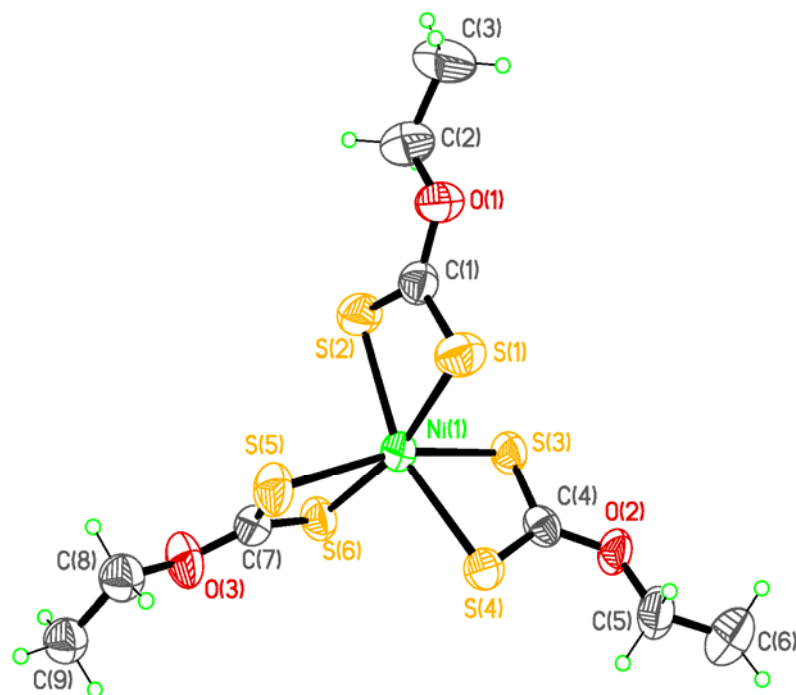
$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102.62(2)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$

6131 Reflexe

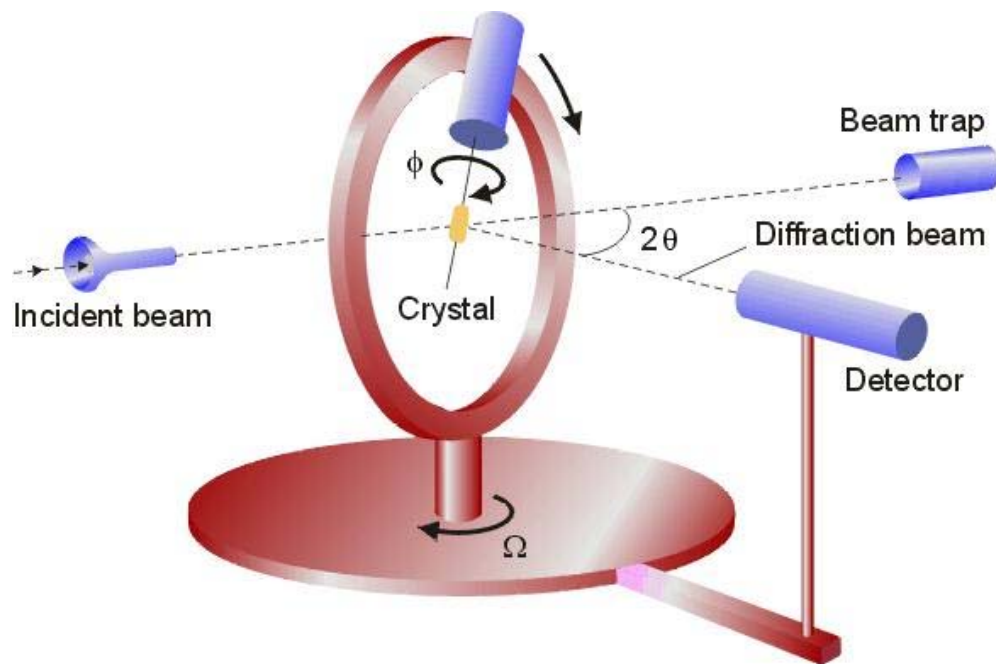
$R_1 = 0.0669$

Ni1-S1 2.423(2) Å, Ni1-S2 2.436(2) Å,

N1-C10 1.499(8) Å



Werte in Klammern: Standardfehler!



Die wichtigsten einzelnen Schritte einer Einkristall-Röntgenstrukturbestimmung

1. Kristallauswahl, Bestimmung der Elementarzelle und Kristallorientierung
2. Sammlung von Reflex-Intensitätsdaten (Datensatz)
3. Datenkorrektur, Absorptionskorrektur, Lorentz- Polarisationskorrektur, Datenreduktion
4. Bestimmung der Raumgruppe
5. Strukturlösung
6. Vervollständigung des Modells, Strukturverfeinerung
 - a. Fehlordnung (?)
 - b. Zwillingsbildung (?)
7. Kritische Betrachtung, Veröffentlichung der Struktur

Proteinkristallographie

Nobelpreise für die Aufklärung von Röntgenstrukturen von Biomolekülen:

- 1946 J. B. Sumner (u.a.), Kristallisation von Enzymen
- 1953 DNA-Struktur, Watson & Crick
- 1958 Myoglobin und Haemoglobin, Kendraw & Perutz
- 1958 F. Sanger, Proteinstrukturen, z.B. vom Insulin
- 1962 J. C. Kendrew, M. F. Perutz, Strukturen von Globulin-Proteinen
- 1964 D. Crowfoot-Hodgkin, Kristallstrukturbestimmung biologisch wichtiger Substanzen
- 1982 A. Klug, Kristallographische Methoden zur Strukturbestimmung von Proteinen
- 1985 H. A. Hauptman, J. Karle, Direkte Methoden zur Strukturlösung
- 1988 J. Deisenhofer, R. Huber, H. Michel, Strukturbestimmung des photosynthetischen Reaktionszentrums
- 2000 Röntgenstruktur der Ribosom-Untereinheit



„Normale“ Molekülstruktur:

Gitterkonstanten ~10 – 35 Å

Anzahl Reflexe < 20 000

Anzahl Atome in Elementarzelle:

~50 – 100

Molekülmassen: ~500 – 3 000 g/mol

Proteinstruktur:

Gitterkonstanten ~100 – 4 000 Å

Anzahl Reflexe > 200 000

Anzahl Atome in Elementarzelle:

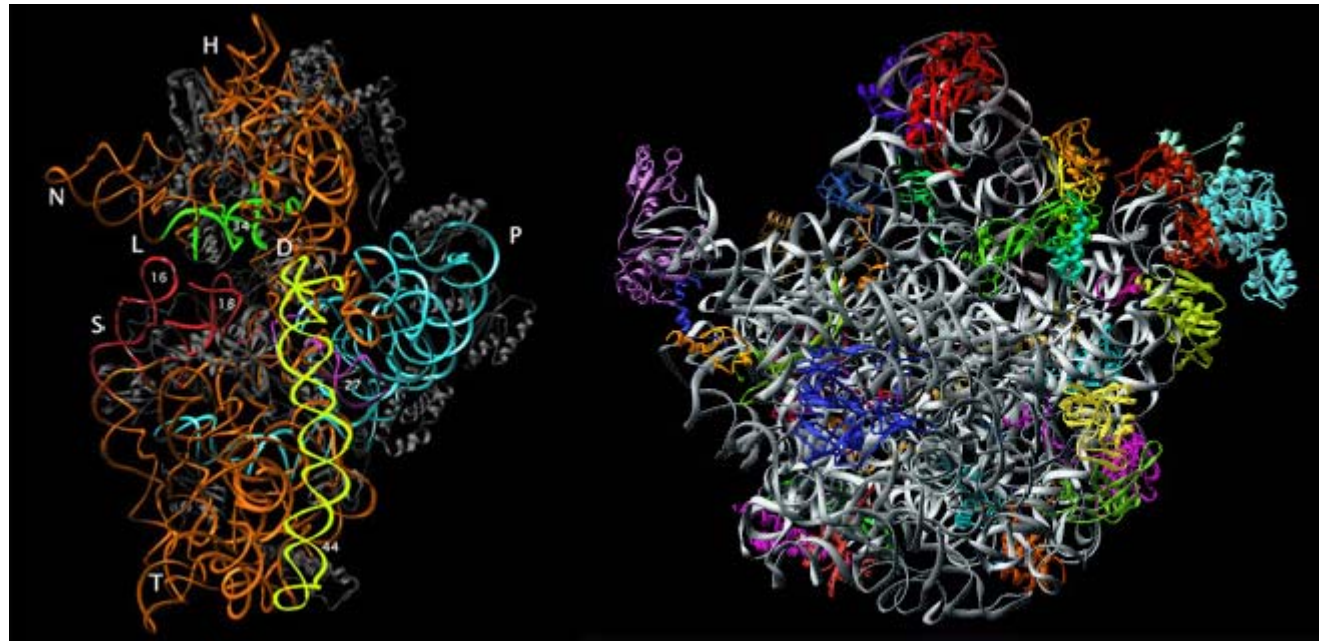
~1000 – 25 000

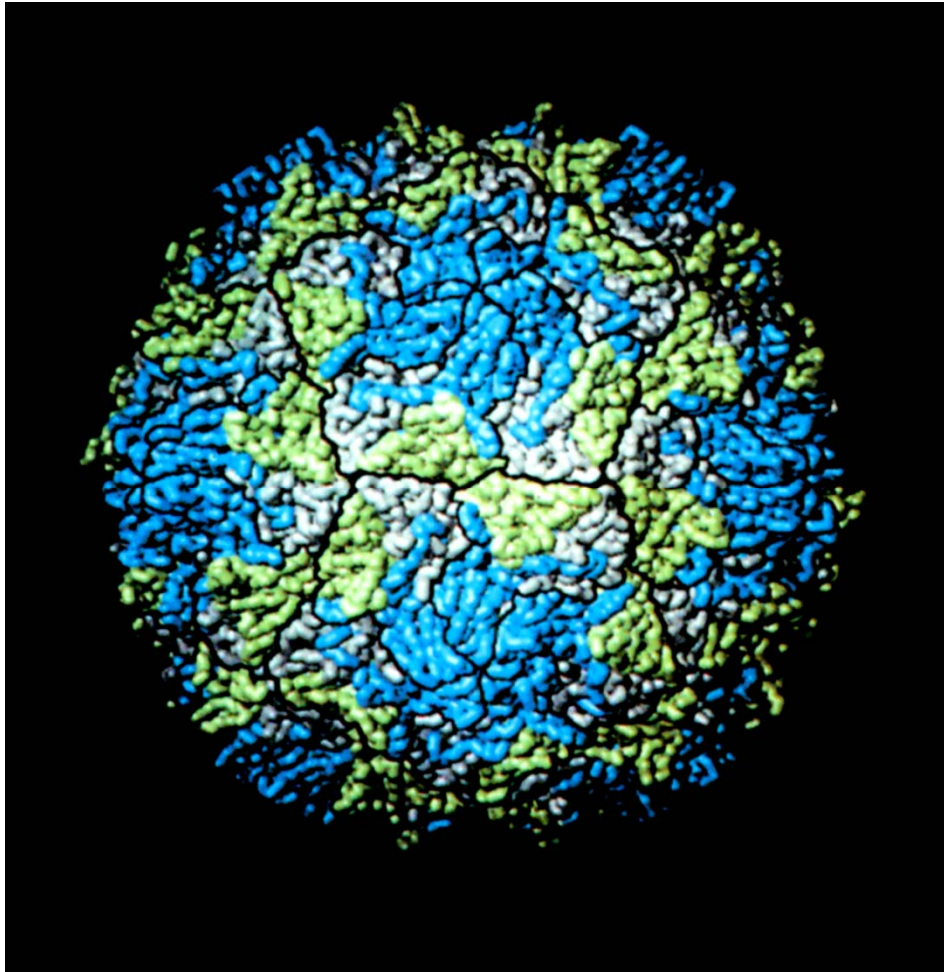
Molekülmassen: > 30 000 g/mol

**Lösung von Proteinstrukturen mittels Patterson- oder Direkter
Methoden nicht möglich: Isomorpher Ersatz: Schweratomderivate**

Messung mittels Synchrotronstrahlung

Experimentelle Schwierigkeit: Kristallzüchtung !





**Struktur des Poliovirus,
orthorhombisch, $P2_12_12$**

**Volumen der Elementar-zelle:
 $4.4 \times 10^{11} \text{ \AA}^3$, enthält 2
Viruspartikel auf einer 2-
zähligen Drehachse**

Molmasse: 8.5×10^6 Dalton

**Strukturbestimmung aus
3.5 Millionen Refl.des nativen
Virus + 1.1 Mio. Reflexen
eines Pt-Derivates!**