

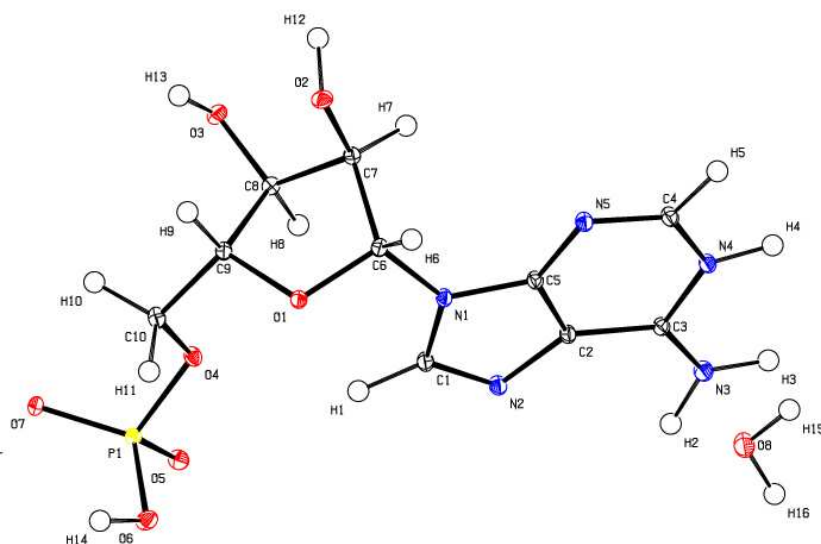
# Kapitel 9

## Adenosinmonophosphat

Die Nukleotide und die darin enthaltenen Nukleinbasen sind eine entscheidende Grundlage jeden Lebens, da sie die Informationen des Erbguts speichern und für deren Umsetzung in Proteine verantwortlich sind. Außerdem sind die daraus gebildeten Stränge z.T. direkt an enzymatischen Reaktionen beteiligt. Wesentlich ist in allen Fällen die Wechselwirkung mit Proteinen, die hauptsächlich auf deren elektronischen Eigenschaften beruhen sollte. Im Gegensatz zu der gut untersuchten Klasse der Aminosäuren wurden in diesem Feld bisher wenig Ladungsdichteuntersuchungen durchgeführt. Deshalb wurde die Ladungsdichte von Adenosinmonophosphat(AMP) aus Röntgenbeugungsdaten bestimmt.

### 9.1 Kristallstruktur

Abbildung 9.1: Ortep Plot von AMP bei 25K



Kristalle geeigneter Größe und Streukraft konnten direkt aus Wasser mittels langsamen Abdampfens gewonnen werden. Ein erster Datensatz wurde bei 100K unter Verwendung einer Stickstoff-Kaltgasstromkühlung auf einem Bruker-Platform-Goniometer gemessen. Aufgrund der etwas problematischen Verfeinerung speziell des Phosphoratoms wurde noch eine weitere Messung bei 25K durchgeführt. Beide Messungen lieferten eine für die Ladungsdichtebestimmung nötige Auflösung und Datenqualität.

Tabelle 9.1: Kristallographische Daten von Adenosinmonophosphat

Diffraktometer		Platform 3-Kreis	Huber 4-Kreis
Flächendetektor		Smart 1K	APEX
Kühlung		N <sub>2</sub> -Kaltgasstrom	He-Kryostat
Temperatur		100K	25K
Summenformel		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>5</sub> O <sub>7</sub> P·H <sub>2</sub> O	
Raumgruppe		P2 <sub>1</sub>	
Z		2	
Zellkonstanten	A	4.847(1) Å	4.840(1) Å
	B	11.803(1) Å	11.804(1) Å
	C	12.637(1) Å	12.632(1) Å
	$\beta$	92.26(1)°	92.17(1)°
	V	722.37(4) Å <sup>3</sup>	721.22(6) Å <sup>3</sup>
Dichte		1.6792 g·cm <sup>-3</sup>	1.6819g·cm <sup>-3</sup>
Absorptionskoeffizient		0.224 mm <sup>-1</sup>	
Wellenlänge		Mo-K $\alpha$ 0.71073 Å	
Monochromator		Graphit	
Auflösung(sin $\theta$ / $\lambda$ )		1.21 Å <sup>-1</sup>	1.15 Å <sup>-1</sup>
Gemessene Reflexe		33139	36478
Unabhängige Reflexe (> 3 $\sigma$ )		9601(8295)	7904(6164)
Vollständigkeit		86.5%	83.4%
Redundanz		3.9	5.1
R <sub>int</sub>		3.2%	3.5%
R <sub>1sph</sub>		2.7%	3.1%
R <sub>multi</sub> I> 3 $\sigma$ (alle)		1.7%(2.3%)	2.1%(3.0%)
GoF		0.8386	0.7637

Die kristallographischen Daten sind in Tabelle 9.1 zusammengefaßt. Beide Datensätze zeigen vergleichbare Datenqualität und Verfeinerungsindizes. Die Kristallstruktur von AMP ist schon länger bekannt. Im Bild 9.1 ist die Struktur bei 25K zu sehen. Die Struktur unterscheidet sich nicht wesentlich außer durch die geringere thermische Bewegung von der schon früher beschriebenen Struktur [34] und soll deshalb hier nicht im Detail besprochen werden. Für die experimentelle Ladungsdichte sind mehrere Gruppen von speziellem Interesse. Zum ersten bietet der aromatische Ring die Möglichkeit, die Stärke verschieden langer C-N-Bindungen zu untersuchen. Zum zweiten stellt die enthaltene

Phosphatgruppe eine Herausforderung dar, da die Modellierung von Phosphoratomen problematisch sein kann [35, 36]. Somit ist die Charakterisierung der P-O-Bindungen besonders wichtig. Die zwei kurzen Bindungen sind nahezu gleich lang ( $1.51\text{\AA}$ ), was den Erwartungen für eine  $\text{X}_2\text{PO}_4^-$  entspricht. Die zwei weiteren formalen Einzelbindungen sind deutlich länger ( $1.58$  und  $1.61\text{\AA}$ ).

## 9.2 Multipolmodell

Es wurde wie schon bei den vorherigen Beispielen beschrieben, eine schrittweise Verfeinerung des Multipolmodells für AMP durchgeführt. Die Wasserstoffpositionen wurden auf Neutronenabstände gesetzt und chemische Konstrains für äquivalente Wasserstoffatome angewandt. Für Wasserstoffatome wurde nur ein bindungsgerichteter Dipol verfeinert. Alle anderen Atome wurden bis zum Hexadecapolniveau frei verfeinert.

Wie bereits von einigen Gruppen berichtet, zeigt sich bei der Verfeinerung von Phosphor, daß das Standardmultipolmodell nicht immer die experimentellen Befunde zufriedenstellend reproduzieren kann [35]-[44]. Die Studien zeigen unterschiedliche Verbesserung des Modells. Daraus ergeben sich Modifikationen der Radialfunktionen des Modells, die zu einer Expansion der Multipolfunktionen des Phosphoratoms führen, so daß vor allem Deformationen in größerem Abstand zum Phosphoratom mit diesen Funktionen besser modelliert werden können. Aufbauend auf diesen Informationen wurden einige Modelle für beide Datensätze verfeinert.

Dabei führten einige Modifikationen zu keiner besseren Übereinstimmung mit den gemessenen Daten und wurden somit verworfen. Außerdem führten einige Modifikationen zu schlecht konvergierenden Verfeinerungen, was ein Hinweis auf ein physikalisch nicht sinnvolles Modell sein kann. Da diese Modifikationen zum Teil eine erhebliche Änderung des Multipolmodells bewirken, waren die letzten beiden Effekte zu erwarten. Die resultierenden Verfeinerungen wurden mittels der Verfeinerungsindizes und der Restdichten verglichen. Im folgenden soll nur auf die zwei Modelle näher eingegangen werden, die insgesamt zu einer Verbesserung der Verfeinerung führten. Diese Modelle sind im Einklang mit früheren Modifikationen [35, 43].

Tabelle 9.2: Radialfunktionen der Multipolfunktionen des Phosphors

	N0	N1	N2	N3	N4	$\zeta$
Standard	4	4	4	4	4	6.5366
Rad1	4	6	6	7	7	6.2361
Rad2	4	4	7	8	8	6.2361

Die Modifikationen der Radialfunktionen für die Modelle Rad1 und Rad2 sind in Tabelle 9.2 dem Standardmultipolmodell gegenübergestellt. Die Änderung der Radialfunktionen betrifft deren Faktoren  $n(l)$ , wobei  $l$  die betreffende Multipolexpansion angibt. Diese Faktoren sind für das Standardmodell beim Phosphor für Mono-, Di- bis hin zu

Hexadecapolen gleich vier. Sie werden für die Multipole in den beiden Modellen unterschiedlich erhöht. Diese Erhöhung bewirkt eine Expansion der betroffenen Radialfunktionen und ermöglicht somit die Modellierung von Deformationen der Elektronendichte in weiterem Abstand vom Atomkern. Da das gleichzeitig eine geringe Deformation im kernnahen Bereich darstellt, müssen die Resultate kritisch interpretiert werden. Der wesentliche Unterschied der beiden Modifikationen liegt hierbei darin, daß im Modell Rad1 die komplette Deformationsschale expandiert wird, wobei in Rad2 die Dipolfunktionen gleich bleiben, dafür aber die anderen Multipole noch stärker expandiert werden. N0 hat keinerlei Bedeutung für die Verfeinerung, da anstatt dieses Monopols ein anderer sphärischer Monopol, wie in jeder Standardverfeinerung, verwendet wird.

Tabelle 9.3: Restdichten nach der Multipolverfeinerung für AMP

Temperatur	100K	25K		
	unmodifiziert	rad1	rad2	
Maximum bis zu $1.1\text{\AA}^{-1}$	0.32	0.36	0.30	0.30
Minimum bis zu $1.1\text{\AA}^{-1}$	-0.19	-0.20	-0.23	-0.25
RMS bis zu $1.1\text{\AA}^{-1}$	0.04	0.05	0.05	0.05
Maximum bis zu $1.0\text{\AA}^{-1}$	0.25	0.36	0.27	0.31
Minimum bis zu $1.0\text{\AA}^{-1}$	-0.15	-0.23	-0.20	-0.22
RMS bis zu $1.0\text{\AA}^{-1}$	0.04	0.05	0.05	0.05
Maximum bis zu $0.9\text{\AA}^{-1}$	0.23	0.28	0.23	0.25
Minimum bis zu $0.9\text{\AA}^{-1}$	-0.14	-0.24	-0.19	-0.21
RMS bis zu $0.9\text{\AA}^{-1}$	0.03	0.05	0.04	0.05

Der Vergleich zeigt den Einfluß der Auflösung ( $\sin \theta/\lambda$ ) auf die Fourierdifferenz.  
alle Werte in  $e/\text{\AA}^3$

Aus dem Vergleich der Verfeinerungen ergaben sich vier verschiedene Modelle, die näher interpretiert wurden. Interessanterweise zeigt sich für die 100K Messung, daß das Standardmultipolmodell die beste Verfeinerung lieferte. Im Gegensatz dazu konnte dieses Modell die 25K Daten nicht befriedigend verfeinern und die Modifikationen, die auch schon bei anderen Gruppen erfolgreich verwendet wurden, konnten dieses Modell noch signifikant verbessern. Alles in allem konnten die Daten mit diesen vier Modellen bis zur Konvergenz verfeinert werden.

Aus der Restdichte bei verschiedenen Auflösungen ist hier aber klar zu erkennen, daß die Unterschiede der so modifizierten Modelle zum Teil erst bei recht hohen Auflösungen deutlich werden.

Die geringere thermische Bewegung bei 25K führt offenbar zu einer Verdeutlichung der Grenzen des Multipolmodells.

Dementsprechend wären auch noch höher aufgelöste Beugungsexperimente eventuell von Vorteil. Der schon im Detail beschriebene Meßplatz ermöglicht die Messung solcher

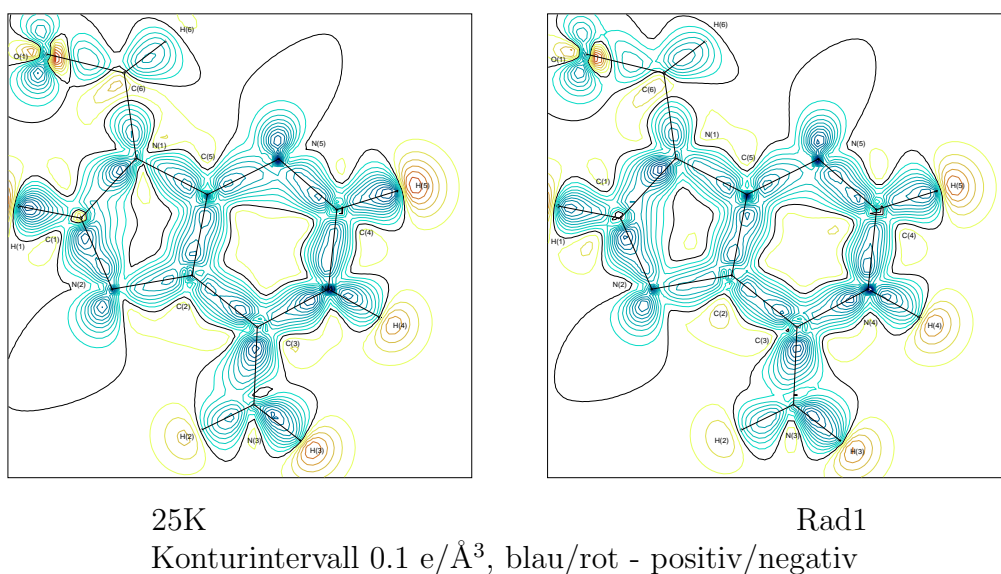
Datensätze auf verschiedene Arten. Aus geometrischen Limitierungen ergeben sich dabei verschiedenen Probleme. Eine Verstellung des Detektors zu höheren Beugungswinkeln ist nur mit einer Stellung von  $2\theta > 110^\circ$  möglich und führte mit der vorhandenen Software zu erheblichen Intergrationsproblemen, so daß keine zufriedenstellende Datenqualität für diese Stellung erhalten werden konnte. Auf der anderen Seite, wäre eine Umstellung auf härtere Silberstrahlung möglich, die aber zu einer deutlichen Verminderung der Streukraft führt und deshalb nicht in Betracht gezogen wurde. Eine Synchrotronmessung an AMP war leider nicht möglich.

### 9.3 Theoretische Rechnungen

Eine quantenchemische Berechnung an AMP wurde bei experimenteller Geometrie durchgeführt [14]. Die Methode B3LYP mit dem Basissatz 6-311++G(d,p) wurde dabei verwendet. Eine topologische Analyse der so berechneten Elektronendichte lieferte bindungskritische Punkte, die mit den experimentellen Befunden verglichen wurden.

### 9.4 Deformationsdichte

Abbildung 9.2: Deformationsdichte im Adenosinring



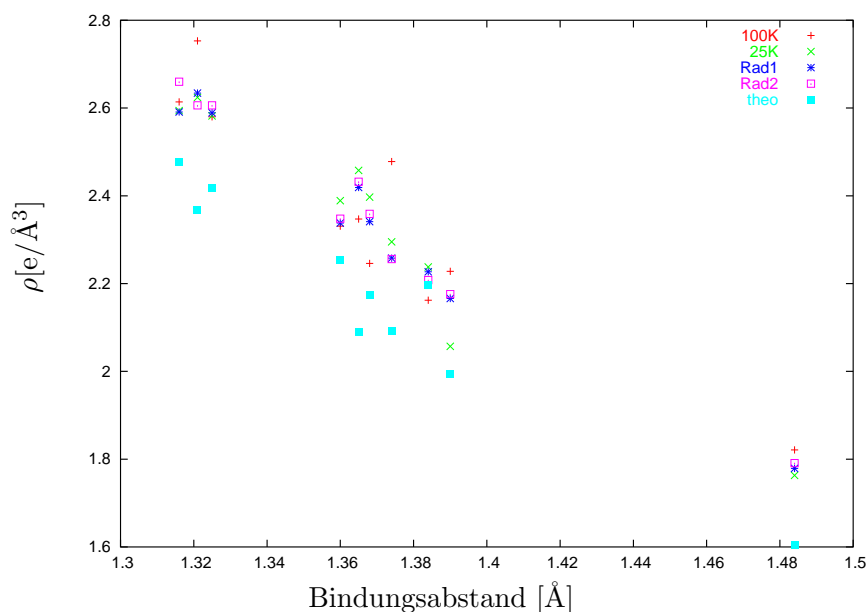
In Abbildung 9.2 ist exemplarisch die Deformationsdichte des Adenosinringes dargestellt. Dabei sind alle charakteristischen Merkmale des aromatischen Ringes zu sehen. Hier ist erwartungsgemäß kein Einfluß der Modifikationen am Phosphoratom zu erkennen.

## 9.5 Topologische Analyse

Eine topologische Analyse lieferte alle zu erwartenden bindungskritischen Punkte. Im Gegensatz zu den recht gut übereinstimmenden Verfeinerungskriterien, zeigen sich hier deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Verfeinerungen, wie in Tabelle 9.4 zu erkennen ist.

Der Vergleich aller vier Modelle muß für die einzelnen Bindungstypen je nach den beteiligten Atomen getrennt betrachtet werden, da sich dort starke Unterschiede zeigen. Für alle Bindungen zwischen Atomen der zweiten Periode stimmen die Elektronendichten sehr gut für vergleichbare Bindungen in den einzelnen Modellen überein. Für diese Bindungen ist auch die empfindliche Laplacefunktion in guter Übereinstimmung. Der geringe Unterschied zwischen dem 100K-Modell und allen drei 25K-Modellen liegt im Bereich von  $2\sigma$ , während die verschiedenen 25K-Verfeinerungen deutlich weniger voneinander abweichen. Ein Einfluß der Modifikationen des Multipolmodells des Phosphoratoms auf nicht direkt betroffene Bindungen ist erwartungsgemäß nicht zu erkennen. Diese Ergebnisse zeigen, daß die erreichte Datenqualität beider Datensätze eine erfolgreiche Bestimmung der Ladungsdichte ermöglicht.

Abbildung 9.3: Vergleich der BCP der N-C-Bindungen



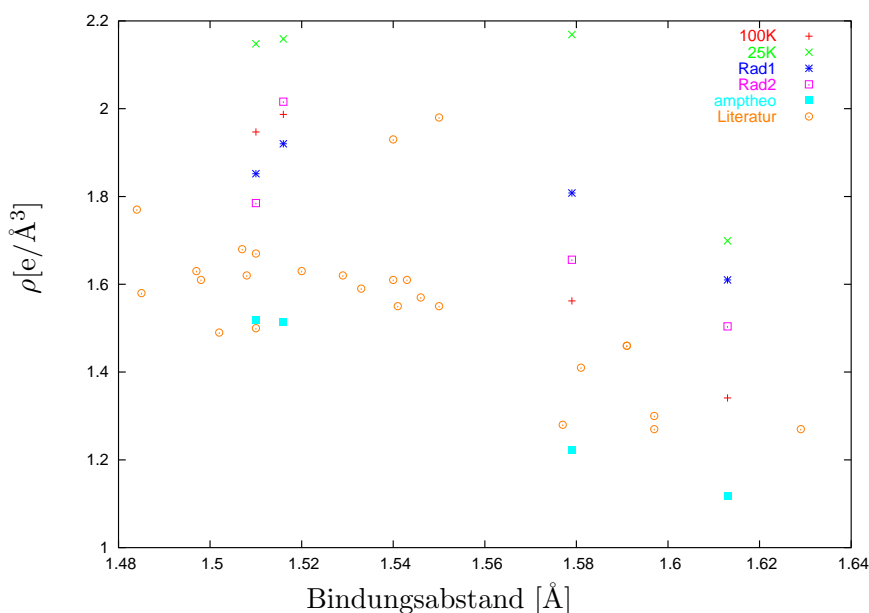
Es zeigt sich aber dennoch für die Phosphor-Sauerstoff-Bindungen ein deutlicher Unterschied. So zeigt ein Vergleich der Ergebnisse mit Hilfe des unmodifizierten Multipolmodells nur für die 25K-Daten ein in sich konsistentes Modell. Die Bindungsunterschiede, die sich aus den Elektronendichten der 100K-Daten ergeben, sind recht stark. Diese Elektronendichten unterscheiden sich für 25K-Verfeinerung weniger und liegen eher im Bereich zu erwartender Bindungsunterschiede. Allerdings wird der Unterschied zwischen den kurzen P-O-Bindungen und der längeren P-O-Bindung zur OH-Gruppe in  $\rho$  nicht

Tabelle 9.4: Kritische Punkte der Elektronendichte von Adenosinmonophosphat

Bindung	Länge[Å] 25K	$\rho[e/\text{Å}^3]$				$\nabla^2[e/\text{Å}^5]$					
		100K	25K	Rad1	Rad2	Theorie	100K	25K	Rad1	Rad2	Theorie
<i>P1-O4</i>	1.6110(8)	1.39(6)	1.75(11)	1.62(4)	1.50(2)	1.12	2.9(2)	-10.6(4)	3.8(1)	10.7(1)	21.7
<i>P1-O5</i>	1.5119(7)	1.99(5)	2.19(9)	1.87(3)	1.78(3)	1.52	-2.2(2)	-13.0(3)	17.7(1)	19.4(1)	32.3
<i>P1-O6</i>	1.5764(9)	1.63(6)	2.23(11)	1.80(3)	1.65(2)	1.22	2.5(2)	-16.8(4)	12.6(1)	17.1(1)	25.6
<i>P1-O7</i>	1.5086(8)	2.06(6)	2.22(12)	1.94(4)	2.01(3)	1.52	0.2(2)	-6.1(5)	22.5(1)	14.5(1)	33.2
<i>O1-C6</i>	1.4168(10)	1.88(6)	2.11(9)	2.06(8)	2.06(9)	1.82	-14.4(3)	-19.4(4)	-14.7(3)	-12.9(3)	-12.7
<i>O1-C9</i>	1.4584(10)	1.82(6)	1.90(9)	1.98(9)	1.99(9)	1.52	-11.5(2)	-14.1(4)	-14.1(4)	-14.7(4)	-1.9
<i>O2-C7</i>	1.4231(10)	1.93(6)	2.11(8)	2.06(8)	2.07(9)	1.69	-12.9(3)	-19.7(3)	-18.6(3)	-19.7(4)	-4.2
<i>O3-C8</i>	1.4123(10)	2.11(6)	2.19(9)	2.09(9)	2.09(9)	1.74	-17.3(3)	-15.9(4)	-18.5(4)	-17.9(4)	-5.0
<i>O4-C10</i>	1.4492(10)	1.90(6)	1.74(9)	1.70(9)	1.74(9)	1.60	-12.1(2)	-6.3(3)	-4.5(4)	-4.2(4)	-6.7
<i>N1-C1</i>	1.3926(10)	2.23(6)	2.05(9)	2.16(9)	2.17(9)	1.99	-13.1(3)	-4.6(4)	-6.1(4)	-6.8(4)	-13.4
<i>N1-C5</i>	1.3678(10)	2.24(6)	2.39(8)	2.33(8)	2.35(8)	2.17	-16.3(3)	-20.4(4)	-16.7(4)	-15.3(4)	-19.9
<i>N1-C6</i>	1.4863(10)	1.82(6)	1.75(9)	1.77(9)	1.79(9)	1.60	-13.9(2)	-13.2(3)	-14.0(3)	-14.5(4)	-10.5
<i>N2-C1</i>	1.3276(10)	2.58(7)	2.58(9)	2.58(9)	2.60(9)	2.42	-13.7(3)	-12.7(4)	-14.5(4)	-14.2(4)	-24.5
<i>N2-C2</i>	1.3846(10)	2.15(6)	2.24(9)	2.22(9)	2.20(10)	2.20	-15.0(3)	-18.7(4)	-18.7(4)	-17.6(4)	-26.3
<i>N3-C3</i>	1.3242(10)	2.74(7)	2.62(9)	2.62(9)	2.60(10)	2.37	-23.2(3)	-17.9(4)	-17.5(4)	-16.4(4)	-23.8
<i>N4-C3</i>	1.3774(10)	2.48(6)	2.29(9)	2.25(9)	2.25(10)	2.09	-20.7(2)	-18.9(4)	-17.4(4)	-19.0(5)	-17.8
<i>N4-C4</i>	1.3657(10)	2.36(7)	2.46(9)	2.41(10)	2.43(10)	2.09	-21.4(3)	-26.1(4)	-25.9(4)	-25.8(4)	-12.6
<i>N5-C4</i>	1.3144(10)	2.61(7)	2.59(10)	2.60(10)	2.66(10)	2.48	-18.6(3)	-23.4(5)	-22.3(5)	-22.0(5)	-26.2
<i>N5-C5</i>	1.3639(10)	2.33(7)	2.39(9)	2.33(9)	2.34(9)	2.25	-22.5(3)	-21.2(4)	-19.0(4)	-20.2(4)	-26.0
<i>C2-C3</i>	1.4230(10)	2.09(6)	2.04(9)	2.01(8)	2.03(9)	2.05	-11.7(2)	-13.3(3)	-12.8(3)	-13.5(3)	-22.9
<i>C2-C5</i>	1.4025(10)	2.09(6)	2.15(9)	2.11(9)	2.09(9)	2.18	-16.6(2)	-15.8(3)	-13.9(3)	-13.0(3)	-24.4
<i>C6-C7</i>	1.5520(10)	1.77(5)	1.90(8)	1.96(7)	1.98(8)	1.74	-12.6(2)	-18.8(2)	-18.8(2)	-18.9(2)	-17.1
<i>C7-C8</i>	1.5377(10)	1.72(5)	1.90(8)	1.84(7)	1.84(8)	1.78	-10.2(2)	-16.7(2)	-14.9(2)	-15.4(2)	-17.7
<i>C8-C9</i>	1.5419(10)	1.83(5)	2.01(8)	1.95(8)	1.94(8)	1.76	-13.3(2)	-22.0(2)	-19.7(2)	-18.9(2)	-17.2
<i>C9-C10</i>	1.5108(10)	2.00(5)	1.90(8)	1.91(8)	1.92(8)	1.84	-14.3(2)	-12.8(2)	-12.6(2)	-12.6(3)	-19.3

reproduziert. Der Vergleich der Laplacefunktion zeigt noch größere Unterschiede für die 100K-Verfeinerung, für die keinerlei Grundlage besteht. Der recht große Unterschied für die 100K-Daten könnte ein Grund sein, warum keine der Modifikationen zu einer Verbesserung für diese Daten geführt hat. Die 100K-Daten können somit kein zufriedenstellendes Modell für diese Bindungen liefern. Die Laplacefunktion für die 25K-Daten liefert im Vergleich mit der Theorie einen großen Unterschied, charakterisiert aber die vier Bindungen ähnlich. Insgesamt ist auch die Topologie der Elektronendichte der 25K-Daten nicht plausibel.

Abbildung 9.4: Vergleich der BCP der P-O-Bindungen



Eine genauere Betrachtung der einzelnen 25K-Modelle zeigt den starken Einfluß der Modifikation des Multipolmodells. Während das Standard-Modell Elektronendichten liefert, die nicht voll mit den zu erwartenden Trends aufgrund der Bindungslängen in Einklang gebracht werden können, liefern beide Modifikationen hier ein konsistentes Ergebnis. Vor allem der Unterschied der Dichte für die Bindung P1-O6 ist bemerkenswert. Diese eindeutige Verbesserung geht allerdings mit einer starken Änderung der Laplacefunktion für diese Bindungen einher. Die dabei gefundenen positiven Laplace-Werte sind aber in Übereinstimmung mit der theoretischen Rechnung. Diese Bindungen werden so als stark polarisiert charakterisiert. Die formal als gleich zu betrachtenden Bindungen P1-O5 und P1-O7 werden nur im Modell Rad1 als gleich charakterisiert, unterscheiden sich aber in beiden Modifikationen signifikant von den beiden anderen Bindungen. Auch zeigt sich nur für die modifizierten Modelle ein deutlicher Unterschied zwischen den Bindungen P1-O4 und P1-O6. Dabei sind die aus den modifizierten Modellen erhaltenen Unterschiede im Einklang mit der Geometrie, da O4 an den Adenosinrest und nur O6 an ein Wasserstoffatom gebunden ist.

Die bereits veröffentlichten Untersuchungen an P-O-Bindungen haben Bindungen



im Bereich von 1.48 bis 1.63 Å charakterisiert (siehe Abb. 9.4). Dabei zeigte die topologische Analyse Bindungsdichten von 1.98 bis 1.27 e/Å<sup>3</sup>. Die Bindungen lassen sich grob in zwei Bereiche einteilen. Einfachbindungen liegen im Bereich zwischen 1.58 Å und 1.63 Å, während stärkere P-O-Bindungen zwischen 1.48 Å und 1.55 Å charakterisiert wurden. Letztere besitzen zunehmenden Doppelbindungscharakter. Dabei ist insgesamt die zu erwartende Korrelation der Elektronendichte mit der Bindungslänge zu erkennen. Allerdings ist die Streuung doch recht hoch. Insbesondere fällt auf, daß die für AMP gefundenen Dichten systematisch zu hoch ausfallen. Lediglich die 2 schwachen Bindungen der 100K Messung fallen in den Bereich der schon beschriebenen Dichten. Interessanterweise weichen auch zwei Bindungen aus Literatur [37] in gleicher Art und Weise ab. Genau diese Werte entsprechen der einzigen Studie in der Neutronenbeugungsexperimente direkt mit in die Modellierung eingeflossen sind. Die Ergebnisse der theoretischen Rechnung an AMP liefern dagegen eher zu niedrigere Dichten.

Die Laplacewerte sind bisher durchgehend positiv für diese Bindungen berichtet, schwanken aber im Wert stark zwischen 3.7 und 28.2 e/Å<sup>5</sup>, so daß nur ein qualitativer Vergleich möglich ist, der ebenfalls die Modifikationen stützt.

Insgesamt stützt der Vergleich mit den Werten der quantenchemischen Rechnung die durchgeführten Modifikationen. In der Elektronendichte ist ein signifikanter Unterschied zwischen dem Experiment und der Theorie zu beobachten. Die Relationen der gefundenen Werte zueinander stimmen nur für die modifizierten Modelle mit der Theorie überein. In der Laplacefunktion sind die Unterschiede zwischen Experiment und Theorie größer, aber auch hier können nur die modifizierten Multipolmodelle mit der Theorie das richtige Vorzeichen liefern.

## 9.6 Diskussion

Die Ergebnisse der Studie an Adenosinmonophosphat zeigen, daß das Standard Multipolmodell für die Modellierung des Phosphors nicht gut geeignet ist. Beide guten Datensätze liefern ein überzeugendes Modell für den größten Teil der kovalenten Bindungen. Die C-N-, C-C- und C-O-Bindungen sind durch die topologische Analyse sinnvoll charakterisiert worden. Hier zeigt sich auch kein großer Unterschied zwischen beiden Messungen. Für die Phosphor-Sauerstoff Bindungen ergaben nur die Modelle mit modifizierten Radialfunktionen brauchbare topologische Parameter. Die daraus folgenden topologischen Parameter zeigen etwas höhere Elektronendichten als die meisten früheren Studien. Das am meisten überzeugende Modell liefert insgesamt Rad1, da hier am ehesten die P-O-Bindungsunterschiede durch das Modell sinnvoll charakterisiert werden können. Die durch diese Modelle verursachten Änderungen der Laplacefunktion am BCP sind allerdings so groß, daß hier die Interpretation der Werte selbst unsicher scheint, da eventuell auch andere Modifikationen ein ähnlich gutes Modell liefern könnten, daß andere Werte liefern könnten. Eine Abschätzung des möglichen Fehlers kann der Vergleich der beiden im Detail besprochenen Modelle Rad1 und Rad2 liefern. Frühere Veröffentlichungen zeigen insgesamt ähnlich große Schwankungen der Laplacefunktion.

