

10.1 Strukturbeschreibung und Messung

Valin gehört zu den Aminosäuren mit einer reinen Kohlenwasserstoffkette und teilt diese Eigenschaft mit Alanin, Glycin, Isoleucin, Leucin, Phenylalanin und Prolin. Der Rest besteht aus $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, einer Isopropylgruppe. Abbildung 10.1 zeigt die neutrale Form.

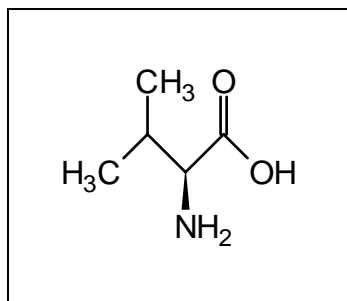


Abbildung 10.1 Valin

Valin gehört zu den essentiellen Aminosäuren. Bei der hier untersuchten Verbindung handelt es sich um das Racemat DL-Valin. Von DL-Valin gibt es zwei Formen. Von der monoklinen Form, welche in der Raumgruppe $P2_1/c$ kristallisiert, gibt es zwei Einträge in der CSD-Datenbank, wovon jedoch nur in [142] eine Verfeinerung der Daten vorgestellt wurde. Bei der hier untersuchten Verbindung handelt es sich jedoch um die trikline Form von DL-Valin, welche in der Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Von dieser Modifikation gibt es nur eine genaue Strukturbestimmung in der CSD-Datenbank [143]. Die Atomparameter aus dieser Arbeit konnten für eine erste Strukturverfeinerung verwendet werden, deren Ergebnisse in

Tabelle 10.2 auf Seite 124 aufgelistet sind.

Die Verbindung wurde am Meßplatz D3 bei einer Wellenlänge von 0.45 \AA bis zu einer Auflösung von 1.54 \AA^{-1} gemessen. Damit gehört dieser Datensatz zusammen mit dem von DL-Serin zu den höchst aufgelösten der vorliegenden Arbeit und von Ladungsdichtestudien an organischen Verbindungen. Insgesamt konnten über 35400 Reflexe gemessen werden. Diese wurden zu etwas über 14400 unabhängigen Beobachtungen reduziert. Somit ist jeder Reflex etwa doppelt bestimmt. Der Kristall wies etwas breitere Profile auf, so daß mit einem größeren Scan-Inkrement von 0.2° gemessen werden konnte. Je nach Detektorstellung kamen unterschiedliche Belichtungszeiten der *Frames* zum Einsatz. Weitere experimentelle Daten finden sich in Tabelle 10.1 auf Seite 123. In Abbildung 10.2 ist die zwitterionische Molekülkonformation im Kristall und die verwendete Atomnumerierung zu sehen.

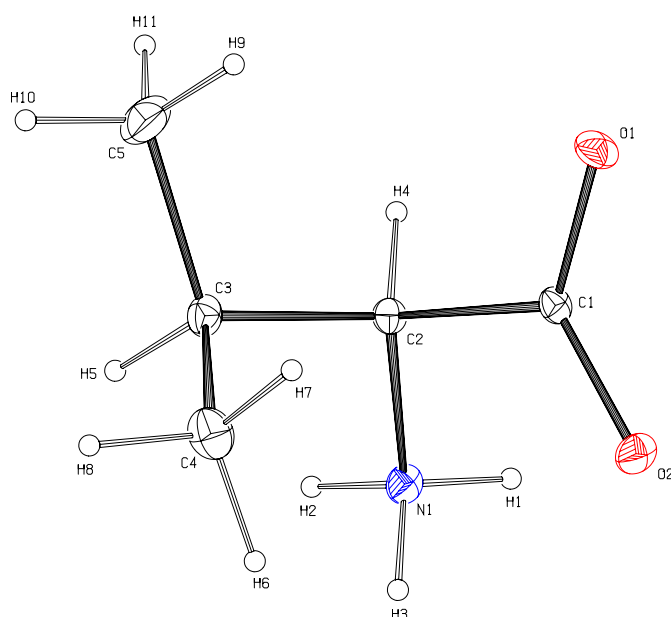


Abbildung 10.2 Thermische Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit).

Die Daten der experimentellen und optimierten Geometrie finden sich in Tabelle A.12 auf Seite 194. Die Torsionswinkel sind sämtlich stark verschieden. Die NH_3 -Gruppe ist ca. 60° verdreht. Geringere Unterschiede findet man bei den Methylgruppen, die um ca. 10° verdreht sind und bei der Carboxylatgruppe, wo sich die experimentelle und optimierte Konformation um ca. 6° unterscheiden.

10.2 Multipolverfeinerung

Für die Multipolverfeinerung wurden die N–H-Abstände auf 1.04 \AA , die C–H-Abstände auf 1.09 \AA fixiert. Als Randbedingung wurde weiterhin die Elektroneutralität der Elementarzelle angenommen. Bei den Atomen C(4) und C(5) der Methylgruppen ist lokale $3m$ -Symmetrie angewendet worden. Das verwendete lokale atomare Koordinatensystem ist in Tabelle A.13 auf Seite 194 zu finden. Zudem wurde die Valenzpopulation von C(5) auf diejenige von C(4) beschränkt (*Chemical Constraint*). Bei den Wasserstoffen wurden ebenfalls Beschränkungen in den Populationsparametern vorgenommen. So erhielten die Atome H(2) und H(3) der Aminogruppe die selbe Population wie H(1). Der Wasserstoff H(5) des zentralen Atoms C(3) der Isopropylgruppe wurde auf H(4) am α -Kohlenstoff beschränkt. Die Wasserstoffe H(7) bis H(11) der Methylgruppen bekamen die selben Besetzungen wie das gleichwertige Atom H(6). Für die H-Atome wurden bindungsgerichtete Dipole verfeinert. Der Stickstoff, die Sauerstoffe und die Kohlenstoffe wurden bis zum hexadekapolaren Niveau verfeinert. Für die Atome O(1) und O(2) wurde der selbe radiale Expansionsparameter κ verwendet. Ein gemeinsames κ wurde auch C(4) und C(5) der Methylgruppen zugeordnet. Alle anderen Nichtwasserstoffatome bekamen einen eigenen κ -Parameter. Diese Parameter wur-

| | |
|---|---|
| Formel | $C_5O_2NH_{11}$ |
| Kristallsystem | Triklin |
| Raumgruppe | $P\bar{1}$ (Nr. 2) |
| Z | 2 |
| a [Å] | 5.2330(3) |
| b [Å] | 5.4145(4) |
| c [Å] | 10.8302(4) |
| α [°] | 90.834 |
| β [°] | 92.291 |
| γ [°] | 110.098 |
| V [Å ³] | 287.82 |
| F(000) | 128.0 |
| D_x [g·cm ⁻³] | 1.352 |
| Kristallgröße [mm ³] | $0.4 \times 0.3 \times 0.16$ |
| Strahlung/Meßplatz | Synchrotron/D3 |
| λ [Å] | 0.4500 |
| μ [mm ⁻¹] | 0.06 |
| Temperatur [K] | 100 |
| Scan Typ | ω |
| Schrittweite [°] | 0.2 |
| Belichtungszeit [s] | 1, 5, 6 |
| hkl-Bereich | $-15 \leq h \leq 15$ $-16 \leq k \leq 8$ $-31 \leq l \leq 33$ |
| $(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ [Å ⁻¹] | 1.54 |
| d [Å] | 0.32 |
| N _{gesamt} | 35468 |
| N _{unique} | 14403 |
| N _{unique} (3σ) | 9505 |
| R _{int} | 0.0492 |

Tabelle 10.1 Kristallographische Daten und experimentelle Bedingungen.

den verfeinert. Alle Wasserstoffatome wurden mit einem festen κ von 1.38 versehen. Die thermische Behandlung der Nichtwasserstoffatome erfolgte anisotrop, die der Wasserstoffe isotrop. Die Größe $\sum_{\mathbf{H}} w_{\mathbf{H}} (|F_{\text{obs}}(\mathbf{H})| - K|F_{\text{cal}}(\mathbf{H})|)^2$ wurde in einer Kleinsten-Quadrate-Prozedur minimiert, wobei als Gewichtungsschema $w_{\mathbf{H}} = \sigma^{-2}(|F_{\text{obs}}(\mathbf{H})|)$ Anwendung fand. 9505 Strukturaktoren mit $F_{\text{obs}}(\mathbf{H}) > 3\sigma(F_{\text{obs}}(\mathbf{H}))$ wurden in die Verfeinerung mit einbezogen. Das Modell, in dem atomare Positionsparameter, Temperaturparameter, Multipolparameter und ein Skalenfaktor verfeinert wurden, bestand aus 253 Variablen, was zu einem Reflex-/Parameterverhältnis von knapp 38 führte. Es konnte ein $R_w(F)$ von 0.0302 erreicht werden. Weitere Gütefaktoren finden sich in Tabelle 10.2. Wie in Tabelle 10.3 zu sehen ist, konnte der Hirshfeld-Test äußerst gut erfüllt werden.

| | Modell | |
|----------|-----------|----------|
| | Sphärisch | Multipol |
| NREF | 9498 | |
| NVAR | 73 | 253 |
| $R(F)$ | 0.0361 | 0.0295 |
| $R_w(F)$ | 0.0415 | 0.0302 |
| GOF | 1.61 | 1.18 |

Tabelle 10.2 Gütefaktoren, NREF bezeichnet die Anzahl der Reflexe, NVAR die Anzahl der verfeinerten Variablen, GOF den Goodness of fit.

| Atom A | Atom B | DMSDA |
|--------|--------|-------|
| O(1) | C(1) | 1 |
| O(2) | C(1) | 1 |
| N(1) | C(2) | 2 |
| C(1) | C(2) | 1 |
| C(2) | C(3) | 2 |
| C(3) | C(4) | 1 |
| C(3) | C(5) | 1 |

Tabelle 10.3 Hirshfeld *rigid bond test*. Differenz der mittleren Verschiebungsparameter DMSDA (*different mean square displacement amplitudes*) für gebundene Atome in Einheiten von $1 \cdot 10^4 \text{ \AA}^2$.

10.3 Deformationselektronendichte

Die Abbildung 10.3 zeigt eine Auswahl statischer Deformationsdichtekarten, wie sie aus der oben beschriebenen Multipolverfeinerung resultieren. In der Ebene der Carboxylatgruppe sind Elektronendichtemaxima für die kovalenten Bindungen C(1)–C(2), C(1)–O(1) und C(1)–O(2) zu erkennen. Ebenfalls erscheinen die Bindungen C(2)–N(1) und C(2)–H(4) welche jedoch nicht in der Zeichenebene liegen. Für C(1)–C(2) und C(1)–O(1) liegen die Dichtemaxima bei 0.6 e\AA^{-3} . Diese Äquivalenz der Stärke kann quantitativ, in Bezug auf die bindungstopologischen Parameter (siehe Abschnitt 10.4), nicht bestätigt werden. Die Bindung C(1)–O(2) wird mit einem Maximum von 0.7 e\AA^{-3} etwas stärker als die andere

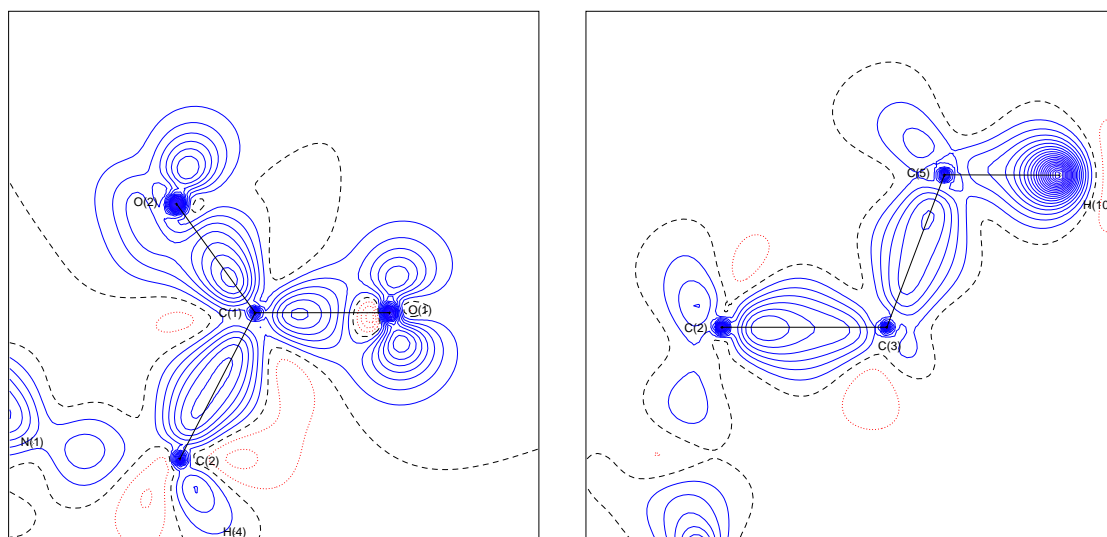


Abbildung 10.3 Experimentelle Deformationselektronendichte in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ebene der terminalen Isopropylgruppe (rechts). Konturlinien im Abstand von 0.1 e\AA^{-3} . Durchgezogene bzw. gepunktete Linien entsprechen positiven bzw. negativen Konturen. Die Nullkontur ist gestrichelt dargestellt.

C–O-Bindung gesehen, ein Befund der mit dem quantitativen Ergebnis übereinstimmt. Weiterhin sind die Maxima der freien Elektronenpaare an O(1) und O(2) zu sehen. Die Maxima an O(1) zeigen eine nahezu symmetrische Anordnung, während bei O(2) eine Seite stark deformiert ist. Vermutlich ist eine starke H-Brücke an diesem Atom dafür verantwortlich. Die Stärke der beiden freien Elektronenpaare an O(1) ist bei Betrachtung der Konturlinien unterschiedlich. In der Tat zeigt auch die quantitative Analyse der nichtbindenden Valenzschalenladungskonzentration an diesem Atom deutliche Unterschiede in den Maxima. Die zweite Deformationsdichtekarte zeigt eine Ebene in der ein Kohlenstoff (C(5)) einer Methylgruppe enthalten ist. Die Elektronendichteanhäufungen in den kovalenten Bindungen C(2)–C(3), C(3)–C(5) und C(5)–H(10) sind klar zu erkennen. Die Bindung C(2)–C(3) wird mit $0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ als Maximalwert etwas stärker gesehen als die Bindung C(3)–C(5) mit $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die quantitative bindungstopologische Analyse bestätigt diese Beobachtung.

10.4 Topologische Analyse

Die aus der oben beschriebenen Multipolverfeinerung hervorgegangenen Populationsparameter sind in Tabelle 10.4 auf der nächsten Seite aufgelistet. Die beiden Sauerstoffatome und der Stickstoff bekommen deutlich negative Ladungen. Dabei ist N(1) mit -0.77 e Spitzenreiter. Die Ladungen an O(1) und O(2) sind mit -0.43 e und -0.49 e sehr ähnlich. Die beiden Atome C(1) und C(2) tragen leicht negative Ladungen, die restlichen Kohlenstoffatome sind etwas positiviert. Interessant ist, daß beide Atome C(1) und C(2) mit -0.05 e die gleiche Ladung tragen. In der HF/6-311++G(d,p)-Rechnung findet man einen Ladungsunterschied von 0.40 e zwischen beiden Atomen. Dieser erhöht sich dramatisch auf 0.96 e bei einer HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung. Hier haben die zahlreichen Polarisationsfunktionen offenbar einen enormen Einfluß. Für die Carboxylatgruppe ergibt sich eine Gruppenladung von -0.97 e und somit wird fast die Formalladung -1 erreicht. Anders verhält es sich bei der formal ebenfalls einfach geladenen Aminogruppe. Hier ergibt sich eine Ladung von lediglich $+0.37 \text{ e}$, was auf den stark negativen Stickstoff zurückzuführen ist. Dies kann selbst durch die stark positiven H-Atome nicht hinreichend kompensiert werden. Nimmt man das α -CH-Fragment bei der Ladungsberechnung hinzu, so ergibt sich mit $+0.48 \text{ e}$ eine etwas höhere positive Ladung. Beide Methylgruppen erhalten aufgrund des *Chemical Constraint* die gleiche Ladung, welche bei $+0.14 \text{ e}$ liegt. Diese Analyse zeigt deutlich, daß beim vorliegenden Molekül die negative Ladung sehr stark im Bereich der Carboxylatgruppe lokalisiert ist, wohingegen die positive Ladung über den weiteren restlichen Bereich, mit Schwerpunkt Aminogruppe, delokalisiert ist. Betrachtet man die κ -Parameter, so findet man die deutlichste Veränderung vom Startwert 1.0 bei N(1). Der Wert von 0.971 zeigt Expansion der radialen Elektronendichte an. Expansion wird auch bei den Sauerstoffatomen gefunden. Sie ist mit einem κ von 0.984 etwas geringer als beim Stickstoff. Alle Kohlenstoffatome besitzen ein $\kappa > 1$ und sind somit kontrahiert. Allerdings fällt diese Kontraktion nicht sehr stark aus. Für die Atome C(2) bis C(5) ist sie von vergleichbarem Ausmaß.

| | O(1) | O(2) | N(1) | C(1) | C(2) | C(3) | C(4) | C(5) |
|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| κ | 0.984(2) | 0.984(2) | 0.971(2) | 1.011(5) | 1.022(5) | 1.018(5) | 1.021(4) | 1.021(4) |
| P_v | 6.43 | 6.49 | 5.77 | 4.05 | 4.05 | 3.99 | 3.98 | 3.98 |
| P_{11} | -0.06 | -0.04 | | -0.03 | 0.03 | 0.02 | | |
| P_{1-1} | | | | 0.03 | -0.06 | | | |
| P_{10} | | | -0.04 | -0.04 | 0.05 | 0.04 | | |
| P_{20} | | | -0.07 | 0.04 | -0.02 | -0.04 | 0.04 | 0.04 |
| P_{21} | | -0.03 | | | 0.02 | | | |
| P_{2-1} | -0.02 | | -0.06 | | 0.11 | 0.05 | | |
| P_{22} | -0.07 | | -0.02 | -0.15 | 0.12 | 0.02 | | |
| P_{2-2} | 0.03 | -0.02 | -0.02 | -0.12 | -0.04 | 0.02 | | |
| P_{30} | | | 0.21 | 0.29 | 0.22 | 0.05 | 0.20 | 0.20 |
| P_{31} | | | | | | -0.12 | | |
| P_{3-1} | | | | | 0.02 | -0.17 | | |
| P_{32} | | | | 0.14 | | | | |
| P_{3-2} | 0.02 | 0.02 | | 0.13 | | | | |
| P_{33} | 0.04 | 0.04 | | | -0.03 | 0.16 | | |
| P_{3-3} | | 0.02 | -0.15 | 0.03 | -0.18 | -0.04 | | |
| P_{40} | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.10 | 0.09 | | 0.03 | 0.03 |
| P_{41} | 0.03 | | | | | -0.03 | | |
| P_{4-1} | | | | 0.02 | | -0.05 | | |
| P_{42} | 0.02 | 0.02 | | 0.02 | -0.05 | | | |
| P_{4-2} | 0.02 | 0.04 | | | | 0.07 | | |
| P_{43} | -0.02 | | -0.02 | | 0.02 | -0.02 | | |
| P_{4-3} | | | 0.07 | -0.03 | 0.09 | 0.02 | | |
| P_{44} | | -0.02 | -0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | | |
| P_{4-4} | | 0.03 | 0.03 | | | 0.02 | | |
| | H(1) | H(2) | H(3) | H(4) | H(5) | H(6) | H(7) | H(8) |
| κ | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.38 | 1.38 |
| P_v | 0.62 | 0.62 | 0.62 | 0.84 | 0.84 | 0.96 | 0.96 | 0.96 |
| P_{10} | 0.09 | 0.09 | 0.09 | 0.15 | 0.15 | 0.21 | 0.21 | 0.21 |
| | H(9) | H(10) | H(11) | | | | | |
| κ | 1.38 | 1.38 | 1.38 | | | | | |
| P_v | 0.96 | 0.96 | 0.96 | | | | | |
| P_{10} | 0.21 | 0.21 | 0.21 | | | | | |

Tabelle 10.4 Multipolpopulationen. Nur Populationen mit $|P_{lm}| > 1\sigma(P_{lm})$ sind aufgelistet.

10.4.1 Kritische Punkte der Elektronendichte

Die quantitativen bindungstopologischen Parameter zeigt Tabelle 10.5 auf Seite 127. Für die Elektronendichte am kritischen Punkt der polaren Bindungen O–C und N–C ergibt die Rechnung mit dem höheren Basissatz eine leicht bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei den C–C-Bindungen ist die kleinere Basis leicht im Vorteil. Allerdings sind hier die Unterschiede der beiden Rechnungen marginal. Vergleicht man das Experiment mit

| Bindung | $\rho(\mathbf{r}_c)$ | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ | d | ϵ | Bindung | $\rho(\mathbf{r}_c)$ | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ | d | ϵ |
|-----------|----------------------|------------------------------|-------|------------|-----------|----------------------|------------------------------|-------|------------|
| O(1)–C(1) | 2.57 | –10.2 | 0.839 | 0.05 | C(2)–C(3) | 1.68 | –15.9 | 0.824 | 0.03 |
| | 2.68 | –18.0 | 0.838 | 0.10 | | 1.70 | –16.2 | 0.819 | 0.03 |
| | 2.72 | –32.6 | 0.774 | 0.13 | | 1.70 | –16.1 | 0.802 | 0.03 |
| | 2.62(3) | –31.2(2) | 0.774 | 0.12 | | 1.66(2) | –10.6(1) | 0.802 | 0.12 |
| O(2)–C(1) | 2.56 | –8.3 | 0.840 | 0.03 | C(3)–C(4) | 1.71 | –16.3 | 0.784 | 0.01 |
| | 2.66 | –16.3 | 0.840 | 0.08 | | 1.73 | –16.7 | 0.781 | 0.01 |
| | 2.71 | –32.7 | 0.771 | 0.11 | | 1.73 | –16.7 | 0.771 | 0.01 |
| | 2.73(3) | –30.6(2) | 0.771 | 0.25 | | 1.66(2) | –10.0(1) | 0.771 | 0.10 |
| N(1)–C(2) | 1.50 | –0.8 | 1.024 | 0.08 | C(3)–C(5) | 1.72 | –16.5 | 0.784 | 0.01 |
| | 1.54 | –5.6 | 1.018 | 0.06 | | 1.74 | –16.9 | 0.786 | 0.01 |
| | 1.63 | –14.1 | 0.863 | 0.01 | | 1.74 | –16.9 | 0.757 | 0.01 |
| | 1.66(2) | –10.5(1) | 0.863 | 0.09 | | 1.63(2) | –10.0(1) | 0.757 | 0.03 |
| C(1)–C(2) | 1.75 | –18.1 | 0.705 | 0.06 | | | | | |
| | 1.78 | –18.6 | 0.715 | 0.08 | | | | | |
| | 1.79 | –18.2 | 0.772 | 0.09 | | | | | |
| | 1.76(2) | –15.4(1) | 0.772 | 0.09 | | | | | |

Tabelle 10.5 Bindungstopologische Parameter für Bindungen ohne H-Atome. $\rho(\mathbf{r}_c)$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$] und $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$] bezeichnen die Elektronendichte und Laplacefunktion am bindungskritischen Punkt, ϵ die Bindungselliptizität, d [\AA] den Abstand vom ersten Atom der Bindung zum kritischen Punkt. In der ersten Zeile finden sich die Ergebnisse aus der HF/6-311++G(d,p)-Rechnung, in der zweiten Zeile die aus der HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung. Die dritte Zeile bezieht sich auf die Evaluierung der HF/6-311++G(3df,3pd) Wellenfunktion am Ort des experimentellen kritischen Punktes. Die letzte Zeile enthält die experimentellen Ergebnisse.

der HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung so liegen die Abweichungen bei den C–O-Bindungen zwischen 2 und 3%, bei den C–C-Bindungen zwischen 1 und 4%. Lediglich die Bindung C(3)–C(5) liegt mit 6% etwas darüber. Den größten Unterschied von 7% findet man für die Bindung N(1)–C(2). Die Diskrepanzen bei der Laplacefunktion sind erwartungsgemäß deutlich größer. Auch stellt man fest, daß für polare Bindungen die höhere Basis deutlich bessere Ergebnisse ergibt, während für die C–C-Bindungen die niedrigere Basis leicht im Vorteil ist. So verringert sich die Abweichung vom Experiment bei den C–O-Bindungen beim Übergang vom niedrigeren zum höheren Basissatz von 67 auf 42% bei O(1)–C(1) und von 73 auf 47% bei O(2)–C(1). Besonders deutlich wird der Einfluß der Polarisationsfunktionen bei der Bindung N(1)–C(2). Hier reduziert sich die Abweichung von 92 auf 47%. Diese hohen Abweichungen, die aufgrund des sehr nahe bei Null liegenden Funktionswertes begründet sind, werden auch bei anderen Aminosäuren gefunden. Die geringste Differenz zwischen Theorie und Experiment findet man für C(1)–C(2). Sie liegt bei 17%. Für die anderen C–C-Bindungen liegt dieser Wert mit 35 bis 40% deutlich höher und damit schon fast im Bereich der C–O-Bindungen. Eine Abweichung in so hohem Maß für C–C-Bindungen wurde bei den anderen Aminosäuren nicht beobachtet. Die theoretischen und experimentellen Elliptizitäten unterscheiden sich ebenfalls beträchtlich, insbesondere für die Bindungen O(2)–C(1), C(2)–C(3), C(3)–C(4). Bei den beiden zuletzt genannten C–C-Bindungen wird im Experiment eine deutliche Asphärität der Bindungsdichte ermittelt. Hier erscheint der nahe bei Null liegende Wert aus den Rechnungen plausibler zu sein, zumal es sich vermutlich

um reine Einfachbindungen handelt. Im Falle von C(3)–C(5) wird dies auch im Experiment so gefunden. Interessant ist, daß die Bindung C(1)–C(2) sowohl im Experiment als auch in der Theorie eine merkliche Aspherizität aufweist. Die ϵ -Werte stimmen sehr gut überein. Zwar ist Mesomerie nicht möglich, vermutlich wird die Aspherizität der Bindung durch die unterschiedliche Hybridisierung der beteiligten Kohlenstoffe verursacht. Erwartungsgemäß zeigen die delokalisierten Bindungen in der Carboxylatgruppe deutlich von Null verschiedene Elliptizitäten. Die Position des kritischen Punktes unterscheidet sich bei den beiden Rechnungen kaum. Meist liegt die HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung etwas näher am Experiment. Für die C–C-Bindungen mit Ausnahme von C(1)–C(2) ist die Differenz zum Experiment sehr gering. Letztere Bindung liegt mit ca. 0.06 Å Unterschied im Bereich der auch für die C–O-Bindungen gefunden wird. Für die N–C-Bindung wird eine sehr große Diskrepanz gefunden. Der Wert von 0.155 Å deckt sich mit Beobachtungen bei den anderen Aminosäuren.

10.4.2 Laplacefunktion

Die Abbildung 10.4 auf der nächsten Seite zeigt Reliefdarstellungen der Laplacefunktion. In der Ebene der Carboxylatgruppe sind sattelförmige Bereiche mit zwei Maxima zu erkennen. Die kovalenten Bindungen C(1)–C(2), C(1)–O(1) und C(1)–O(2) besitzen solche bindenden Ladungskonzentrationen. Die Maxima der beiden C–O-Bindungen sind höher, was durch die quantitative Analyse bestätigt wird. Weiterhin sind für jedes Sauerstoffatom zwei Maxima nichtbindender Ladungskonzentration zu erkennen. Diese unterschiedlich hohen Maxima der freien Elektronenpaare werden ebenfalls in der quantitativen Analyse der nichtbindenden VSCC gefunden. Die Laplacefunktion im Valenzbereich zeigt einen sehr unruhigen zackigen Verlauf, jedoch sind die bindenden und nichtbindenden Maxima noch deutlich ausgeprägt. Die zweite Abbildung zeigt die Reliefdarstellung der Laplacefunktion in einer Ebene der Isopropylgruppe mit den beiden Methylkohlenstoffen C(4) und C(5). Hier gibt es erwartungsgemäß nur Beiträge bindender Ladungskonzentrationen. Diese sind für die Bindungen C(3)–C(4), C(3)–C(5), C(4)–H(6) und C(5)–H(11) zu erkennen. Die sattelförmigen Bereiche der beiden C–C-Bindungen zeigen eine ähnliche Topologie und Maxima in vergleichbarer Höhe. Dies bestätigen auch die bindungstopologischen Parameter am bindungskritischen Punkt.

Die reaktive Oberfläche von Valin zeigt Abbildung 10.5 auf der nächsten Seite. Die größte Ladungsverminderung in Form von Durchbrechungen der Nulloberfläche der Laplacefunktion und damit der bevorzugte Ort für einen nucleophilen Angriff sind am Kohlenstoff C(1) zu finden. Diese findet man einerseits zwischen den beiden Sauerstoffatomen und andererseits auf der Seite des Atoms C(2), einmal in Richtung H(4) bzw. in Richtung der Aminogruppe. Die maximale Ladungsverringerung befindet sich also nicht ober- und unterhalb der Ebene der Carboxylatgruppe, wie das bei den anderen hier untersuchten Aminosäuren der Fall ist.

10.4.3 Wasserstoffbrückenbindungen

Die geometrische und quantitative bindungstopologische Analyse der Wasserstoffbrückenbindungen ist in Tabelle 10.6 auf Seite 130 aufgelistet. Da Valin ein eher unpolares Molekül

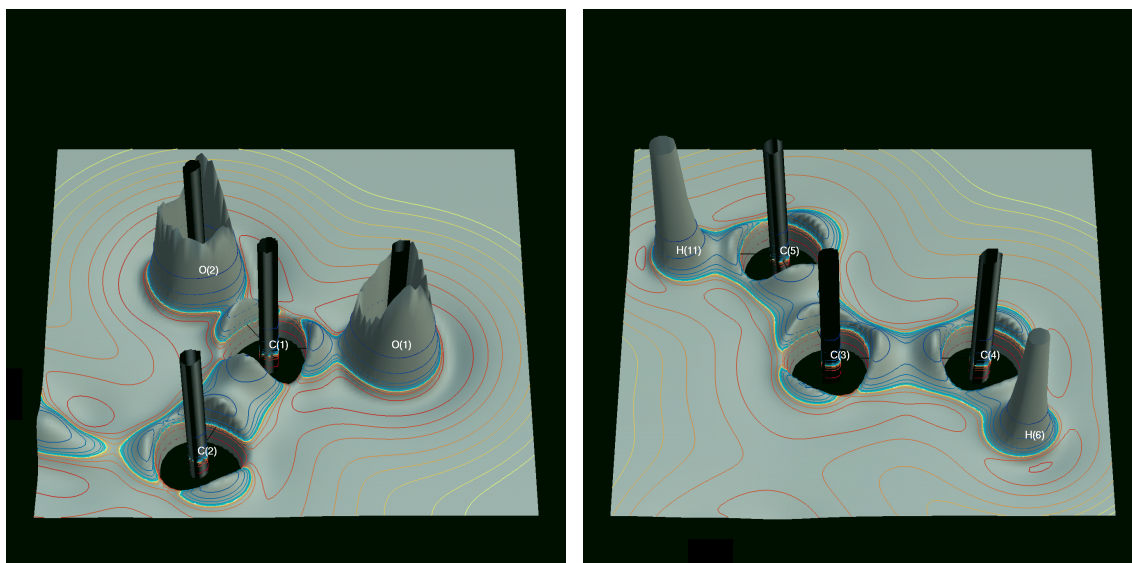


Abbildung 10.4 Reliefdarstellung der Laplacefunktion in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ebene der Isopropylgruppe (rechts).

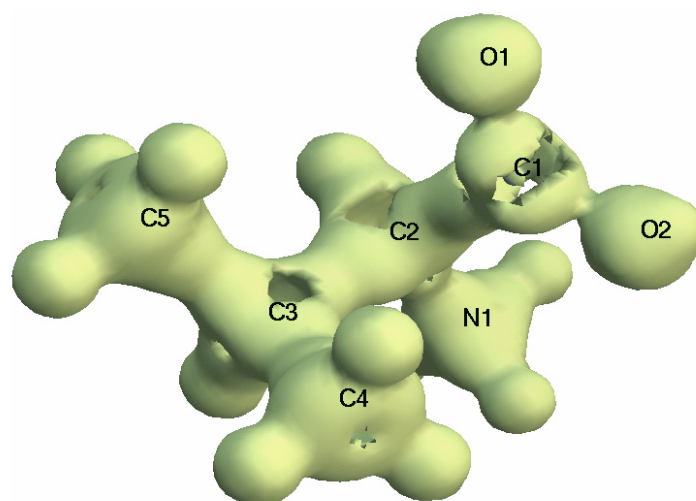


Abbildung 10.5 Nulloberfläche ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0$) der Laplacefunktion. Reaktive Oberfläche.

ist und zudem keine polaren Moleküle wie z. B. Wasser in der Elementarzelle kokristallisiert sind, gibt es insgesamt nur drei Wasserstoffbrückenbindungen. Zwei davon werden zu O(1) ausgebildet, eine zu O(2). Letztere ist allerdings die stärkste Wechselwirkung. Sie zeichnet sich durch den kürzesten Donor-Akzeptorabstand (2.7526 \AA) und den höchsten Wert der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der H-Brücke aus. Dieser beträgt 0.25 e\AA^{-3} . Der Wert der Laplacefunktion und der positiven Krümmung λ_3 mit 8.49 e\AA^{-5} läßt schon einen gewissen kovalenten Anteil an dieser Wechselwirkung vermuten. Die H-Brücke ist mit 177.4° fast linear angeordnet. Der Abstand des Akzeptoratoms O(2) zum kritischen Punkt ist mit 1.134 \AA ebenfalls sehr kurz. Zudem liegt der kritische Punkt praktisch direkt auf der Verbindungslinie Donorwasserstoff-Akzeptorsauerstoff. Das Atom O(1) ist Akzeptor in zwei

| A···H–D | Symm./Transl. | $R(\text{A}···\text{D})$ | $R(\text{A}···\text{H})$ | $\alpha(\text{A}···\text{H–D})$ | $\rho(\mathbf{r}_c)$ | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ | λ_1 | λ_2 | λ_3 | $R(\text{A–CP})$ | $R(\text{CP–Bind})$ |
|------------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------------|----------------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------------|---------------------|
| O(1)···H(3)–N(1) | x, y, z 1 0 0 | 2.8785(2) | 1.8541(1) | 167.6 | 0.15(2) | 3.6(1) | –0.86 | –0.82 | 5.29 | 1.196 | 0.040 |
| O(1)···H(1)–N(1) | –x, –y, –z 0 2 0 | 2.9487(3) | 1.9553(2) | 158.7 | 0.12(1) | 2.8(1) | –0.65 | –0.60 | 4.05 | 1.254 | 0.088 |
| O(2)···H(2)–N(1) | x, y, z 0 –1 0 | 2.7526(2) | 1.7132(1) | 177.4 | 0.25(2) | 5.0(2) | –1.76 | –1.69 | 8.49 | 1.134 | 0.015 |

Tabelle 10.6 Wasserstoffbrückenbindungen und schwache Wechselwirkungen. $R(\text{A}···\text{D})$, $R(\text{A}···\text{H})$ und $R(\text{A–CP})$ [Å] bezeichnen die Abstände des Akzeptoratoms zum Donoratom, H-Atom bzw. kritischen Punkt der A···H Wechselwirkung. $\alpha(\text{A}···\text{H–D})$ ist der Winkel, der durch die Akzeptor-, Wasserstoff- und Donoratome definiert ist. $R(\text{CP–Bind})$ [Å] ist der Abstand des kritischen Punktes von der Verbindungslinie Wasserstoff-Donoratom. $\rho(\mathbf{r}_c)$ [eÅ^{–3}] bezeichnet die Elektronendichte am kritischen Punkt. Neben der Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [eÅ^{–5}] sind auch die Krümmungen λ [eÅ^{–5}] aufgelistet.

etwa gleich starken H-Brücken. Der Wert der Elektronendichte in diesen ist nur etwa halb so hoch im Vergleich zur H-Brücke an O(2). Allerdings findet man, wie schon bei den anderen Aminosäuren, eine etwas längere Bindung C(1)–O(1) mit 1.2593 Å. Die Bindungslänge C(1)–O(2) beträgt 1.2585 Å. Der Unterschied in den Bindungslängen der beteiligten C–O-Bindungen ist also nicht so deutlich wie bei den anderen Aminosäuren. Dies hat seine Ursache in der vergleichbaren Gesamtwirkung der intermolekularen Wechselwirkungen an den beiden Carboxylatsauerstoffen. Die positiven Kurvaturen der H-Brücken an O(1) sind deutlich kleiner im Vergleich zur starken H-Brücke an O(2). Trotzdem kann man diese H-Brücken noch als relativ stark bezeichnen. Der kritische Punkt liegt ebenfalls fast auf der direkten geometrischen Verbindungslinie zwischen Sauerstoff und Wasserstoff. Alle Werte der Laplacefunktion sind positiv, so daß es sich hierbei um Wechselwirkungen mit überwiegend elektrostatischer Natur handelt. Allerdings kann, aus oben genannten Gründen, ein gewisser kovalenter Beitrag bei der H-Brücke O(2)···H(2)–N(1) vermutet werden.

10.4.4 Valenzschalenladungskonzentrationen

Tabelle 10.7 listet die nichtbindenden Ladungskonzentrationen an den beiden Carboxylatsauerstoffatomen auf. Trotz des weiter oben beschriebenen unruhigen Verlaufs der Valenzschalenladungskonzentration bereitete die Suche nach (3,+3) kritischen Punkten in der Laplacefunktion keine besonderen Schwierigkeiten. Der Unterschied im Wert der Elektronendichte zwischen Theorie und Experiment beträgt weniger als 2%, mit Ausnahme einer 6%igen Abweichung an O(1). Ebenfalls mit einer Ausnahme an O(1) findet man in der Theorie einen höhere Elektronendichtewert als im Experiment. Hierin unterscheidet sich Valin von den meisten anderen Aminosäuren. Bei der Laplacefunktion wird zum Teil eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt. Die maximale Diskrepanz liegt hier bei 14%. Bei O(1) findet man in der Rechnung vergleichbar hohe Maxima, während im Experiment deutliche Unterschiede von ca. $24 \text{ e}\text{Å}^{-5}$ zu sehen sind. Bei O(2) beträgt dieser Wert sogar um die $28 \text{ e}\text{Å}^{-5}$. Dieser Trend wird in diesem Fall von der Rechnung bestätigt, jedoch unterscheiden sich hierbei die Maxima um lediglich $5 \text{ e}\text{Å}^{-5}$. Die Position des kritischen Punktes ist für beide Sauerstoffe und zwischen Theorie und Experiment vergleichbar. Fast immer wird im Experiment ein etwas geringerer Radius der Valenzschalenladungskonzentra-

| Atom (X) | $\rho(\mathbf{r}_c)$ | | $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ | | R | | C(1)–X–CP | | CP ₁ –X–CP ₂ | |
|----------|----------------------|------|------------------------------|--------|-------|-------|-----------|-------|------------------------------------|------|
| O(1) | 6.21 | 6.28 | –120.7 | –134.6 | 0.345 | 0.341 | 106.4 | 109.6 | | |
| | 6.16 | 5.81 | –118.9 | –110.4 | 0.346 | 0.347 | 108.6 | 103.8 | 145.0 | 92.7 |
| O(2) | 6.19 | 6.15 | –119.5 | –139.0 | 0.346 | 0.344 | 108.1 | 124.8 | | |
| | 6.03 | 5.90 | –112.7 | –110.7 | 0.351 | 0.346 | 108.9 | 127.1 | 143.6 | 97.3 |

Tabelle 10.7 Nichtbindende Valenzschalenladungskonzentrationen (*nonbonded valence shell charge concentrations*, VSCC). In jeder Spalte entsprechen die Einträge links der Theorie (HF/6-311++G(3df,3pd)), die Einträge rechts dem Experiment. $\rho(\mathbf{r}_c)$ [$\text{e}\text{Å}^{-3}$] ist der Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt der Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [$\text{e}\text{Å}^{-5}$]. R [Å] bezeichnet den Abstand vom (3,+3) kritischen Punkt der Laplacefunktion zum entsprechenden Atom. CP₁–X–CP₂ entspricht dem Winkel der durch die Vektoren CP₁–X und X–CP₂ definiert wird.

tion gefunden. Die Winkel C(1)–O–CP liegen in der Theorie durchweg bei 108° . Für O(1) findet man geringe Abweichungen nach oben und nach unten von 4 bis 5° . Bei O(2) liegt die Differenz bei ca. 17 bis 18° . Die Werte im Experiment sind jeweils höher. Die größere Abweichung bei O(2) wird durch die starke intermolekulare H-Brücke verursacht. Allerdings ist der entsprechende Winkel dieser H-Brücke ca. 10° kleiner als der Winkel C(1)–O–CP. Für beide Sauerstoffatome findet man die erwarteten zwei Maxima. Der Winkel zwischen beiden beträgt in der Theorie ca. 145° . Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen bei den anderen Aminosäuren. Im Experiment ist dieser Wert deutlich geringer, 92.7° bei O(1) und 97.3° bei O(2). Einen vergleichbar kleinen Wert findet man nur in einem Fall bei Lysin. Normalerweise liegen die entsprechenden experimentellen Werte deutlich über 100° , oft sogar über dem theoretischen Wert.

10.5 Elektrostatisches Potential

Abbildung 10.6 zeigt die experimentellen und theoretischen dreidimensionalen elektrostatischen Potentiale. In beiden Fällen ist die nierenförmige Verteilung des negativen Potentials in der Umgebung der Carboxylatgruppe zu sehen. Im Experiment ist diese Region deutlich stärker ausgeprägt. Hier ist diese Gruppe dichter von negativem Potential umschlossen. Weiterhin ist auch die seitliche Ausdehnung ober- und unterhalb der Ebene der Carboxylatgruppe im Experiment deutlich größer als in der Theorie. Somit machen sich auch bei Valin die Polarisierungseffekte durch das Kristallfeld in großem Ausmaß bemerkbar. Dies zeigt, daß auch eine relativ geringe Anzahl intermolekularer Wechselwirkungen einen deutlichen Effekt im Kristallfeld bewirkt. Der Rest des Moleküls ist von einem Bereich positiven Potentials umgeben. Hier dominieren also die Beiträge der Atomkerne. Damit haben wir ein deutlich positives Molekülende im Bereich der Isopropylgruppe und ein negatives Molekülende im Bereich der Carboxylatgruppe.

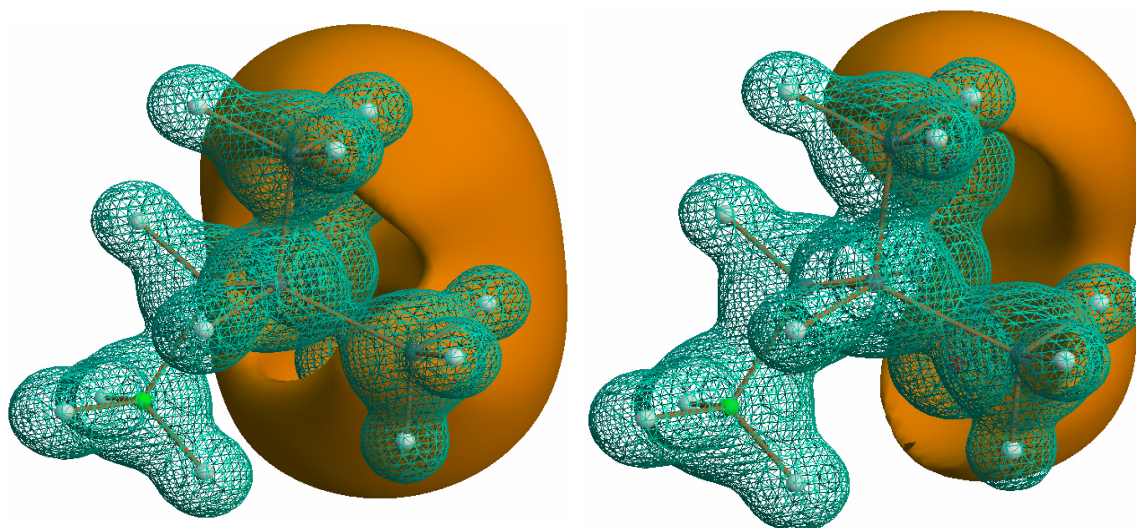


Abbildung 10.6 Dreidimensionales elektrostatisches Potential: Experiment (links), HF/6-311++G(3df,3pd) (rechts). Isooberflächen: positives Potential $+0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ (blaugrün, als Netz), negatives Potential $-0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ (orangerot, gefüllt).