

Asparagin

5.1 Strukturbeschreibung und Messung

Das als Monohydrat untersuchte L-Asparagin gehört zu den Aminosäuren mit polar wirkenden Gruppen, in diesem Fall eine terminale NH_2 -Gruppe. Am Aminosäuregrundfragment hängt der Rest $-\text{CH}_2-(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$. Abbildung 5.1 zeigt die Neutralform.

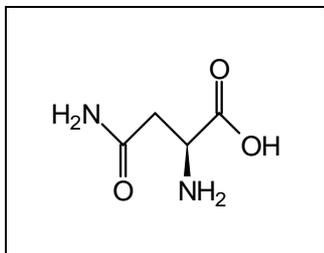


Abbildung 5.1 Asparagin

Von dieser Verbindung, die in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ kristallisiert, sind bisher acht Einträge in der CSD Datenbank vorhanden, darunter auch eine Tieftemperaturstudie bei 100 K [121] und eine Neutronenbeugungsuntersuchung bei 15 K [122]. Die Verbindung wurde am Meßplatz F1 des Hasylab (DESY) bis zu einer Auflösung von 1.46 \AA^{-1} gemessen. Die Datenreduktion von 58720 Reflexen führte zu 11452 unabhängigen Intensitäten, so daß eine mehr als fünffache Überbestimmung erreicht wurde. Weitere Details der Messung finden sich in Tabelle 5.1 auf Seite 45.

Eine erste Verfeinerung nach dem sphärischen Atommodell erfolgte mit SHELXL [120] und mit XD [116] wobei auf das Strukturmodell in [121] zurückgegriffen wurde. Die Gütefaktoren sind in Tabelle 5.2 auf Seite 46 notiert. Bei den anderen hier untersuchten Aminosäuren wurde ebenfalls auf das entsprechende schon veröffentlichte Strukturmodell zurückgegriffen. Die Abbildung 5.2 auf der nächsten Seite zeigt die ORTEP-Darstellung [123] der Verbindung, zusammen mit den verwendeten Atomnamen.

Für diese Verbindung und die anderen in dieser Arbeit untersuchten Aminosäuren wurde eine Geometrieoptimierung auf dem HF/6-311++G(d,p)-Niveau mit anschließender Frequenzrechnung durchgeführt. Der Vergleich zwischen der optimierten und der experimentellen Geometrie für das Asparaginmolekül ist in Tabelle A.1 auf Seite 187 zu finden. Auffällig sind einige Punkte, die auch bei den anderen Aminosäuren gefunden wurden und deshalb nur hier besprochen werden. Für die beiden C–O-Bindungen in der Carboxylatgruppe werden in der optimierten Geometrie deutlich kürzere Bindungslängen (0.02–0.05 Å) gefun-

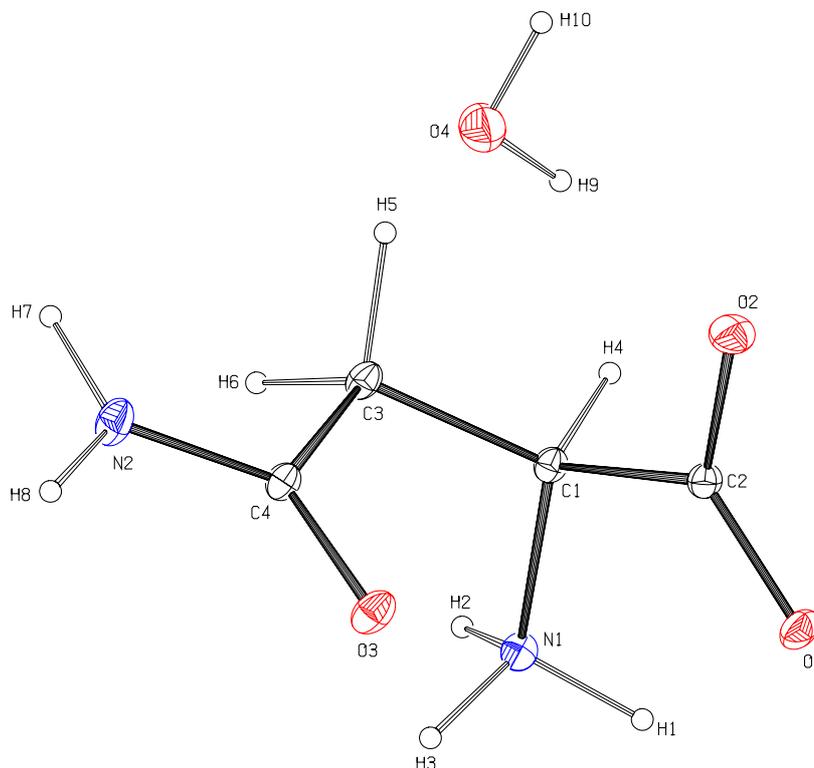


Abbildung 5.2 Thermische Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit).

den. Im Experiment beobachtet man zudem zwei unterschiedlich lange C–O-Bindungen, wobei durchweg das Sauerstoffatom der längeren C–O-Bindung Akzeptor einer größeren Anzahl starker intermolekularer Wechselwirkungen ist, im Vergleich zum O-Atom der anderen C–O-Bindung. Zwar werden auch bei der optimierten Geometrie unterschiedlich lange C–O-Bindungen gefunden, jedoch ist der Trend meist entgegengesetzt zur experimentellen Geometrie. Der Grund hierfür ist die Betrachtung eines isolierten Moleküls in der Theorie. Weiterhin fällt auf, daß die Optimierung in allen Fällen eine sehr lange Bindung C(1)–C(2) (ca. 1.56-1.57 Å) ergibt, während im Experiment der übliche Wert (ca. 1.53 Å) gefunden wird. Die Ursache ist vermutlich die stark polare Beschreibung dieser Bindung in der *ab initio*-Rechnung. In allen Rechnungen findet man entgegengesetzte Ladungen an den beteiligten C-Atomen. Die anderen Bindungslängen stimmen dagegen sehr gut überein. Dies trifft ebenso auf die Winkel zu bei denen die Unterschiede meist weniger als 3° betragen. Lediglich beim Winkel O(1)–C–O(2) der Carboxylatgruppe wird in der Theorie ein größerer Winkel (ca. 6-7°) beobachtet. Die Molekülkonformation unterscheidet sich in allen Fällen zwischen optimierter und experimenteller Geometrie. Daher wurden, um einen Vergleich der topologischen Parameter zu ermöglichen, die *single point*-Rechnungen mit der experimentellen Geometrie durchgeführt. Bei Asparagin ist die terminale Aminocarbonylgruppe um etwa 72° verdreht.

Formel	$C_4O_3N_2H_8 \cdot H_2O$
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
Z	4
a [Å]	5.5800(31)
b [Å]	9.7428(18)
c [Å]	11.7058(21)
V [Å ³]	636.38
F(000)	320.0
D_x [g·cm ⁻³]	1.567
Kristallgröße [mm ³]	$0.48 \times 0.2 \times 0.2$
Strahlung/Meßplatz	Synchrotron/F1
λ [Å]	0.5296
μ [mm ⁻¹]	0.08
Temperatur [K]	100
Scan Typ	ϕ, ω
Schrittweite [°]	0.1
Belichtungszeit [s]	6
hkl-Bereich	$-12 \leq h \leq 5$ $-28 \leq k \leq 28$ $-30 \leq l \leq 34$
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ [Å ⁻¹]	1.46
d [Å]	0.34
N _{gesamt}	58720
N _{unique}	11452
N _{unique} (3σ)	9972
R _{int}	0.0287

Tabelle 5.1 Kristallographische Daten und experimentelle Bedingungen.

5.2 Multipolverfeinerung

Die Multipolverfeinerung wurde für die Nichtwasserstoffatome bis zum hexadekapolaren Niveau durchgeführt, für die Wasserstoffatome wurden bindungsgerichtete Dipole verfeinert. Idealisierte C–H (1.09 Å), O–H (0.95 Å) und N–H-Abstände (1.04 Å) wurden angenommen und bei der Verfeinerung beibehalten. Für den Kohlenstoff C(2) der Carboxylatgruppe, C(3) der CH₂-Gruppe, sowie für N(2) der terminalen Aminogruppe wurde lokale *m*-Symmetrie angenommen, desweiteren *mm*2-Symmetrie für den Sauerstoff O(4) des Wassermoleküls. Das verwendete lokale Koordinatensystem ist in Tabelle A.2 auf Seite 188 aufgelistet. Für O(1) und O(2) wurde der selbe radiale Expansionsparameter κ angenommen, ebenso für alle Wasserstoffatome. Dieser wurde beim Wert 1.2 festgehalten. Ansonsten ist für jedes Atom ein eigenes κ verfeinert worden. Chemische *constraints*, d. h. gleiche Valenzpopulationsparameter, sind für die Atome H(6) und H(5) der Methylengruppe angenommen worden. Ebenso wurde die Population von H(8) in der terminalen Aminogruppe auf das entsprechende Atom H(7) beschränkt. Die selbe Prozedur ist bei den beiden H-Atomen H(9) und H(10) des Wassermoleküls angewendet worden. Die Elektroneutralität

der Elementarzelle fand als weitere Randbedingung Eingang in die Verfeinerung. 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. 9972 Strukturfaktoren mit $F_{\text{obs}}(\mathbf{H}) > 3\sigma(F_{\text{obs}}(\mathbf{H}))$ wurden in die Verfeinerung mit einbezogen. Insgesamt wurden 331 Variablen verfeinert, was zu einem Reflex-/Parameter-Verhältnis von ca. 30 führte. Konvergenz der Verfeinerung konnte problemlos erreicht werden.

Da die Verbindung in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, ist das Phasenproblem besonders evident. Bezüglich der Multipolverfeinerung azentrischer Strukturen und der physikalischen Interpretierbarkeit der gewonnenen Ergebnisse wurde in der Literatur diskutiert [106, 124, 125]. Hiernach muß in solchen Fällen das verfeinerte Modell besonders sorgfältig analysiert werden. Die in der Tabelle 5.2 aufgelisteten Gütefaktoren und der sehr gut erfüllte Hirshfeld-Test (Tabelle 5.3) sind Indizien für die Plausibilität des erhaltenen Modells. Weiterhin wird sich zeigen, daß sowohl die qualitativen als auch die quantitativen Ergebnisse in sehr guter Übereinstimmung mit den anderen, in zentrosymmetrischen Raumgruppen kristallisierenden, Aminosäuren sind.

	Modell	
	Sphärisch	Multipol
NREF	9972	
NVAR	104	331
$R(F)$	0.0419	0.0333
$R_w(F)$	0.0376	0.0266
GOF	2.65	1.89

Tabelle 5.2 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(2)	2
O(2)	C(2)	2
O(3)	C(4)	5
N(1)	C(1)	1
N(2)	C(4)	1
C(1)	C(2)	-3
C(1)	C(3)	2
C(3)	C(4)	0

Tabelle 5.3 Hirshfeld *rigid bond test*. Differenz der mittleren Verschiebungsparameter DMSDA (*different mean square displacement amplitudes*) für gebundene Atome in Einheiten von $1 \cdot 10^4 \text{ \AA}^2$.

5.3 Deformationselektronendichte

Ein sinnvoller Test für die Güte eines verfeinerten Elektronendichtemodells ist die Berechnung von Deformationsdichtekarten. Die Qualität der hier erhaltenen Deformationsdichten kann als weiteres Indiz für ein adequates Modell hergenommen werden. Die Abbildung 5.3 auf der nächsten Seite zeigt diese in zwei verschiedenen Ebenen in Asparagin. In der Ebene der Carboxylatgruppe sind die Maxima für die kovalenten Bindungen N(1)–C(1), C(1)–C(2), C(2)–O(1) und C(2)–O(2) zu sehen. Die Bindung C(1)–C(2) zeigt ein Maximum bei 0.6 e\AA^{-3} , während die Bindung N(1)–C(1) mit 0.5 e\AA^{-3} etwas schwächer angegeben wird. Dieser Trend wird bei der quantitativen topologischen Analyse nicht beobachtet. Dies deutet auf die Schwächen des Promolekülmodells hin. Dies zeigt sich noch deutlicher, wenn das Verhältnis der Elektronendichten der Bindungen und der freien Elektronenpaare betrachtet wird. Bei den Deformationsdichten werden generell vergleichbare Werte der Elektronendichten in den Bindungen und den Regionen der freien Elektronenpaare beobachtet, während die

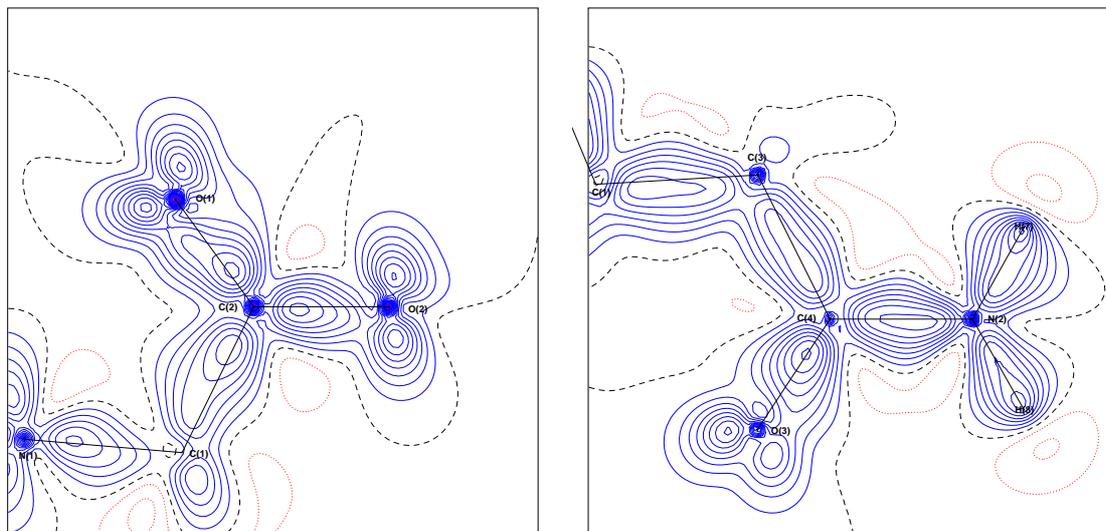


Abbildung 5.3 Experimentelle Deformationselektronendichte in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ebene der terminalen Aminogruppe (rechts). Konturlinien im Abstand von $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Durchgezogene bzw. gepunktete Linien entsprechen positiven bzw. negativen Konturen. Die Nullkontur ist gestrichelt dargestellt.

quantitative Analyse der nichtbindenden Valenzschalenladungskonzentrationen einen deutlich höheren Wert der Elektronendichte am Ort der freien Elektronenpaare ergibt. Die Bindungen C(2)–O(2) und C(2)–O(1) zeigen Maxima bei 0.7 bzw. $0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die größere Stärke im Vergleich zu N(1)–C(1) und C(1)–C(2), sowie der Trend in den beiden C–O-Bindungen kann allerdings durch die quantitative topologische Analyse bestätigt werden. Weiterhin sichtbar sind die deutlich ausgeprägten Ladungsanhäufungen der freien Elektronenpaare an den Atomen O(1) und O(2). Hierbei wird bei O(1) eine etwas größere Elektronendichte gefunden, was durch die quantitative Analyse der nichtbindenden Ladungskonzentrationen (Abschnitt 5.4.4) bestätigt wird. In der Ebene der terminalen Aminogruppe sind die Bindungsmaxima der kovalenten Bindungen C(1)–C(3), C(3)–C(4), C(4)–O(3), C(4)–N(2), N(2)–H(7) und N(2)–H(8) zu erkennen. Für die Bindungen C(4)–N(2), C(1)–C(3) und C(3)–C(4) werden Maxima bei 0.7 , 0.6 und $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ gefunden. Der Trend in der Stärke dieser Bindungen kann quantitativ bestätigt werden. Mit einem Maximum bei $0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ wird C(4)–O(3) als stärkste Bindung gesehen, was ebenfalls in Übereinstimmung mit dem quantitativen Ergebnis ist. An O(3) ist die Ladungsdichte eines freien Elektronenpaares zu sehen. Die Deformation wird durch die intermolekularen Wechselwirkungen verursacht.

5.4 Topologische Analyse

Tabelle 5.4 auf Seite 48 zeigt die in diesem Modell erhaltenen Multipolpopulationsparameter. Wichtig sind hier vor allen Dingen die Monopolpopulationsparameter P_v aus denen sich nach Abzug der Valenzelektronenzahl die Ladung des entsprechenden Atoms im Multipolformalismus ergibt. So besitzen alle Sauerstoffatome negative Ladungen zwischen -0.22 e (O(3)) und -0.42 e (O(1)). Für die Bindung C(1)–C(2) wird ein stark polarer Charakter

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	N(1)	N(2)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)
κ	0.990(2)	0.990(2)	0.995(3)	0.992(4)	0.992(5)	1.009(5)	1.034(8)	1.010(6)	1.021(8)	1.014(7)
P_v	6.42	6.35	6.22	6.31	5.31	5.07	3.85	4.22	3.98	3.97
P_{11}	-0.05	-0.04	-0.06							
P_{1-1}	-0.02						-0.08		0.07	-0.05
P_{10}		0.03		-0.06				-0.03		
P_{20}	-0.08	-0.06	-0.07	-0.02		0.02		0.11		0.09
P_{21}	0.05	0.04					0.02			
P_{2-1}	0.03				0.02		0.05	-0.03	0.03	0.04
P_{22}	-0.04	-0.05	-0.03		-0.02		0.08	-0.27		-0.22
P_{2-2}			0.02				-0.04			
P_{30}		-0.02	-0.03	0.04	0.15	0.13	0.17	0.29	0.21	0.26
P_{31}			0.02				0.03			
P_{3-1}	0.02				-0.02		0.07	0.10	0.03	
P_{32}		0.02				0.14	0.03	0.19		0.22
P_{3-2}	0.02		-0.02		-0.02					
P_{33}	0.05	0.04	0.04		-0.04		-0.15			0.03
P_{3-3}					-0.13		-0.20		-0.15	-0.02
P_{40}		-0.03	0.02	0.02	0.06	0.05	-0.07	0.06	0.12	
P_{41}	0.02		0.03		0.02		0.04			
P_{4-1}	-0.02	0.03	-0.02		0.08	-0.07	0.06	-0.07	0.13	0.04
P_{42}	-0.04	0.06	-0.05	0.06	-0.04	-0.07	-0.06	-0.05		0.05
P_{4-2}	0.07	0.02	-0.02		-0.05		-0.04			
P_{43}	-0.04	0.07	-0.07		0.04		0.11			-0.03
P_{4-3}					0.10	0.04	0.08	-0.04		
P_{44}	-0.03	0.04	-0.03	-0.04		0.04		-0.09		0.09
P_{4-4}	-0.06	-0.03			0.02		0.04			
	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)
κ	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
P_v	0.81	0.80	0.68	0.89	0.97	0.97	0.83	0.83	0.77	0.77
P_{10}	0.07	0.15	0.13	0.15	0.21	0.21	0.18	0.18	0.05	0.05

Tabelle 5.4 Multipolpopulationen. Nur Populationen mit $|P_{lm}| > 1\sigma(P_{lm})$ sind aufgelistet.

gefunden. Die Ladungen betragen $+0.15 e$ für C(1) und $-0.22 e$ für C(2), somit ergibt sich eine Ladungsdifferenz von $0.37 e$. In der HF/6-311++G(d,p)-Rechnung findet man einen Ladungsunterschied von $0.7 e$, in der HF/6-311++G(3df,3pd) findet man für diese beiden Atome sogar den extremen Unterschied von $1.45 e$. Für die Analyse der Ladungsverteilung im Molekül ist auch die Betrachtung von Gruppenladungen aufschlußreich. Für die COO^- -Gruppe findet man eine Gruppenladung von $-0.99 e$, welche fast identisch mit der entsprechenden Formalladung ist. Für die NH_3^+ -Gruppe ergibt sich hingegen nur eine Ladung von $+0.4 e$, bezieht man das stark positivierete α -CH-Fragment mit ein, erhöht sich dieser Wert auf $+0.66 e$. Fast neutrale Fragmente mit Ladungen von jeweils $+0.08 e$ ergeben sich für CH_2 und CONH_2 , was der chemischen Erwartung entspricht. In dem betrachteten Modell wurde ein Ladungstransfer vom kokristallisierenden Wasser zugelassen, was sich natürlich auf die Gesamtverteilung der Ladung in der Elementarzelle auswirkt. Für das Wassermolekül findet man eine Ladung von $+0.15 e$. Somit hat ein gewisser Ladungstransfer auf das Asparaginsäuremolekül stattgefunden. Dies wurde bei Glutaminsäure Monohydrat nicht in diesem Ausmaß beobachtet. Eine alternative Betrachtung bestünde in der Behandlung des Asparagins und des Wassers als separate Gruppen zwischen denen kein Ladungstransfer zugelassen wird. Die κ -Parameter der Sauerstoff- und Stickstoffatome weichen kaum von ihrem Startwert 1.0 ab. Bei den Kohlenstoffen beobachtet man eine leichte Kontraktion der Valenzschale, jedoch sind auch hier die Veränderungen zum Startwert sehr gering. Mit 1.034 findet man bei C(1) die größte Abweichung.

5.4.1 Kritische Punkte der Elektronendichte

Mit den im theoretischen Teil beschriebenen Methoden ist es möglich, eine topologische Charakterisierung der Bindungen durchzuführen. Hier und bei den folgenden Aminosäuren sollen nur die Bindungen zwischen Nichtwasserstoffatomen betrachtet werden. Da die H-Atompositionen als idealisiert angenommen wurden, ist es problematischer, Aussagen über Bindungen zu machen, an denen H-Atome beteiligt sind. In einem späteren Abschnitt sollen jedoch Wasserstoffbrückenbindungen analysiert werden.

Tabelle 5.5 auf Seite 50 enthält bindungstopologische Parameter für die Bindungen zwischen Nichtwasserstoffatomen. Ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment zeigt eine relativ gute Übereinstimmung für den Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt. Hier liegen die Differenzen zwischen 3 und 12% für HF/6-311++G(d,p) und zwischen 3 und 7% (mit einer Ausnahme bis 10%) für HF/6-311++G(3df,3pd). Für den Wert der Laplacefunktion am bindungskritischen Punkt finden sich weit größere Diskrepanzen, die zwar für die HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung ebenfalls niedriger liegen, jedoch einen Bereich von 9 bis 56% umfassen. Auffällig ist, daß die Hinzunahme von Polarisationsfunktionen eine erhebliche Annäherung an den experimentellen Wert für die polaren O-C- und N-C-Bindungen ergibt, während es für die unpolaren C-C-Bindungen kaum eine Veränderung ergibt. Dies ist besonders dramatisch bei der Laplacefunktion zu beobachten. So verringert sich z. B. bei der Bindung N(2)-C(4) die Abweichung vom Experiment von 42 auf 21%, bei N(1)-C(1) von 80 auf 45% und bei O(1)-C(2) von 78 auf 53%, jeweils beim Übergang von HF/6-311++G(d,p) auf HF/6-311++G(3df,3pd). Bei den C-C-Bindungen betragen diese Werte maximal 2%. Eine Evaluierung der Wellenfunktion am Ort des experimentellen kritischen Punktes ergibt

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(2)	2.62	–7.0	0.832	0.04	N(2)–C(4)	2.30	–19.5	0.884	0.01
	2.73	–15.3	0.832	0.08		2.39	–26.8	0.879	0.08
	2.77	–33.4	0.766	0.12		2.43	–31.8	0.784	0.19
	2.90(4)	–32.5(2)	0.766	0.08		2.53(4)	–33.8(2)	0.784	0.05
O(2)–C(2)	2.55	–11.8	0.842	0.05	C(1)–C(2)	1.75	–18.3	0.848	0.05
	2.65	–19.2	0.842	0.09		1.78	–19.0	0.837	0.07
	2.69	–32.7	0.778	0.12		1.81	–18.7	0.733	0.08
	2.74(4)	–34.3(2)	0.778	0.43		1.67(3)	–8.6(1)	0.733	0.13
O(3)–C(4)	2.67	–8.6	0.827	0.04	C(1)–C(3)	1.75	–17.2	0.777	0.03
	2.78	–16.7	0.826	0.09		1.77	–17.6	0.774	0.03
	2.82	–32.8	0.772	0.12		1.76	–17.4	0.733	0.05
	2.89(4)	–38.3(3)	0.772	0.05		1.83(3)	–16.1(1)	0.773	0.10
N(1)–C(1)	1.53	–2.7	1.021	0.14	C(3)–C(4)	1.81	–18.7	0.725	0.07
	1.57	–7.5	1.013	0.10		1.83	–19.2	0.725	0.07
	1.66	–14.4	0.851	0.03		1.83	–19.1	0.750	0.06
	1.74(3)	–13.6(1)	0.851	0.06		1.75(3)	–12.0(1)	0.750	0.37

Tabelle 5.5 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.

eine weitgehende Übereinstimmung, insbesondere für die Laplacefunktion. Dies zeigt deutlich die sehr starke Veränderung der Funktion in der Umgebung des kritischen Punktes, d. h. eine nur geringe „Verschiebung“ des kritischen Punktes zieht eine erhebliche Veränderung des Funktionswertes nach sich. Dies wird von manchen Autoren kritisch gesehen, da es sich bei dieser Betrachtung nicht um den kritischen Punkt der theoretischen Dichte handelt. Es kann jedoch gesagt werden, daß der generelle Trend der Bindungsstärke, die über den Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt charakterisiert werden kann, gleichermaßen von Theorie und Experiment ermittelt wird. So wird z. B. in beiden Fällen die Bindung O(1)–C(2) stärker als die Bindung O(2)–C(2) angenommen. Interessant ist weiterhin der Vergleich der beiden N–C-Bindungen. Hierbei findet man einen Wert der Elektronendichte für die Bindung N(2)–C(4) der auf einen partiellen Doppelbindungscharakter hindeutet, was aufgrund der freien Elektronenpaare am N(2) durchaus möglich erscheint. Diese Annahme wird durch den hohen Wert der Laplacefunktion, entsprechend einer hohen Ladungskonzentration, weiter unterstützt.

In Tabelle 5.5 bezeichnet d den Abstand des kritischen Punktes vom ersten die Bindung definierenden Atom. Diese Größe sollte zu jeder Charakterisierung eines kritischen Punktes gehören, da letztendlich dieser Punkt auf der Grenze zweier *interatomic surfaces* liegt und somit ganz wesentlich die Größe integrierter Eigenschaften eines Atoms bestimmt. Hierbei fällt auf, daß in den theoretischen Rechnungen der kritische Punkt erheblich weiter von den polaren Sauerstoff- und Stickstoffatomen entfernt ist im Vergleich zum Experiment.

Besonders extrem ist dieser Unterschied für die Bindung N(2)–C(4) (0.1 Å). Für die Bindung N(1)–C(1) beträgt die Differenz sogar 0.17 Å. Die Diskussion der Elliptizitäten gestaltet sich besonders schwierig, da es sich hierbei sicherlich um die empfindlichste Größe handelt. Im Gegensatz zur Elektronendichte und Laplacefunktion sind hier keine gleichlaufenden Trends bei Theorie und Experiment zu erkennen. Insbesondere erstaunen die hohen experimentellen Werte für die Bindungen O(2)–C(2) und C(3)–C(4), wobei bei letzterer Bindung die anderen bindungstopologischen Parameter deutlich für eine Einfachbindung sprechen. Für die zu erwartende Doppelbindung C(4)–O(3) erscheint der gefundene Wert jedoch zu niedrig.

5.4.2 Laplacefunktion

In der Abbildung 5.4 auf der nächsten Seite sind exemplarisch Reliefdarstellungen der Laplacefunktion in zwei Molekülebenen zu sehen. In der Ebene der Carboxylatgruppe sind die sattelförmigen Bereiche für die Bindungen N(1)–C(1), C(1)–C(2), C(2)–O(1) sowie C(2)–O(2) deutlich sichtbar. Diese bindenden Ladungskonzentrationen sind typisch für stark kovalente Bindungen, was auch deutlich an den Werten der Laplacefunktion am bindungskritischen Punkt (s. Tabelle 5.5 auf der vorherigen Seite) ersichtlich ist. Die Verteilung der Laplacefunktion bei den Bindungen N(1)–C(1), C(2)–O(1) und C(2)–O(2) ist relativ schmal, auch im Vergleich zur Bindung C(1)–C(2). Die Bindungen C(2)–O(1) und C(2)–O(2) zeigen sehr hohe bindende Ladungskonzentrationen, was auch durch die quantitative Analyse bestätigt wird. Weiterhin sind an den Atomen O(1) und O(2) jeweils zwei deutlich ausgeprägte Maxima zu erkennen. Diese entsprechen den nichtbindenden Ladungskonzentrationen oder freien Elektronenpaaren. Die Maxima der nichtbindenden Ladungskonzentrationen sind an O(2) weiter voneinander entfernt als an O(1). In der Tat findet man bei der quantitativen Analyse der VSCC (Abschnitt 5.7) einen weitaus größeren Winkel CP_1-O-CP_2 an O(2). In der Ebene der terminalen Aminogruppe sind die bindenden Ladungskonzentrationen für die Bindungen C(1)–C(3), C(3)–C(4), O(3)–C(4), N(2)–C(4), N(2)–H(7) sowie N(2)–H(8) ebenfalls deutlich zu sehen. Die Bindungen C(3)–C(4) und C(1)–C(3) zeigen vergleichbar große bindende Ladungskonzentrationen, während diese für O(3)–C(4) und N(2)–C(4) deutlich stärker ausgeprägt sind, was auch schon bei Betrachtung der quantitativen Ergebnisse beobachtet werden konnte. Weiterhin werden die erwarteten zwei freien Elektronenpaare für O(3) gefunden, deren quantitative topologische Parameter in Abschnitt 5.4.4 diskutiert werden.

Abbildung 5.5 auf der nächsten Seite zeigt die dreidimensionale Darstellung der Nulloberfläche der Laplacefunktion. Laut Bader repräsentiert diese sogenannte reaktive Oberfläche das Molekül in seiner aktiven Konformation. Die kontinuierliche Funktion zeigt an manchen Stellen Durchbrechungen. Diese entsprechen einer Verringerung der Valenzschalenladungskonzentration. Dies sind somit die bevorzugten Orte eines nucleophilen Angriffs. Die größte Ladungsverminderung beobachtet man an den Atomen C(2) und C(4). An C(2) befindet sich die Ladungsverminderung zwischen den beiden Sauerstoffatomen O(1) und O(2), sowie ober- und unterhalb der Ebene der Carboxylatgruppe. Aus sterischen Gründen wird vermutlich ein Angriff von ober- bzw. unterhalb dieser Ebene bevorzugt. An C(4) findet man eine tetraedrische Anordnung der Orte an denen eine Ladungsverminderung auftritt. Diese liegen jeweils zwischen den Atomen N(2) O(3), N(2) C(3) bzw. C(3) O(3), sowie oberhalb einer Ebene die durch die Atome C(3) C(4) N(2) O(3) gebildet wird.

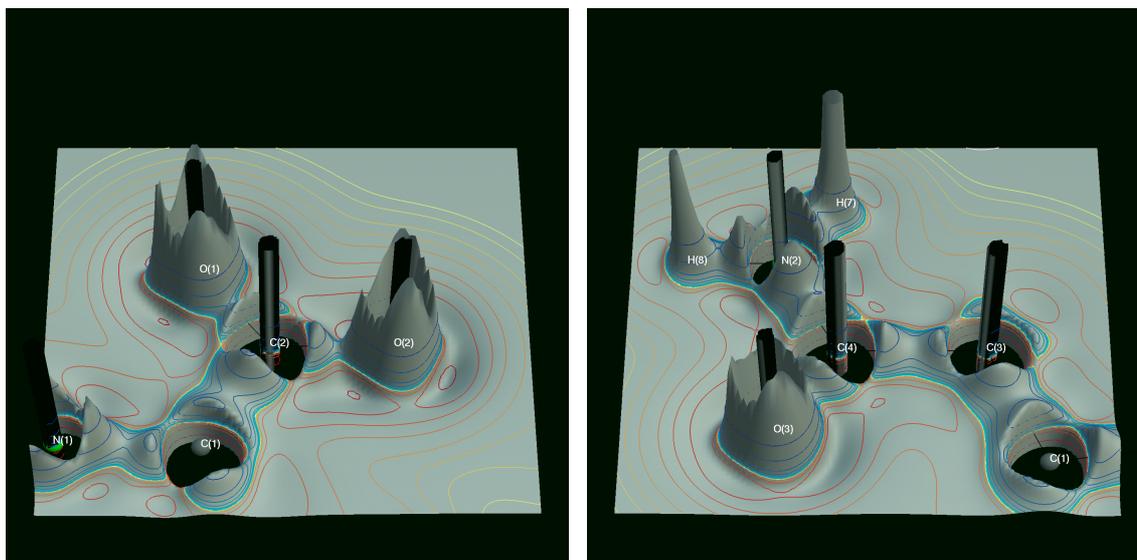


Abbildung 5.4 Reliefdarstellung der Laplacefunktion in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ebene der terminalen Aminogruppe (rechts).

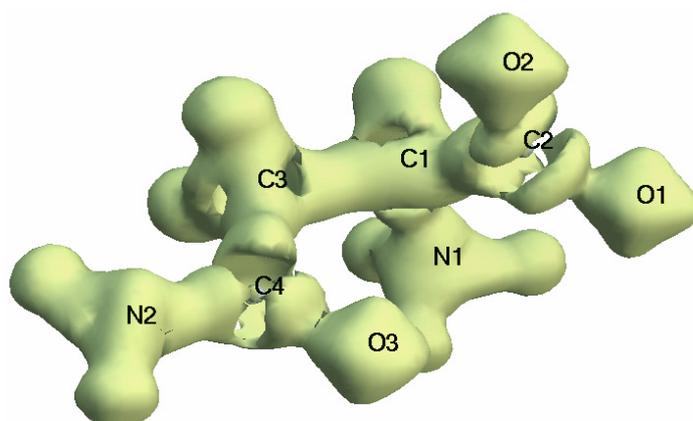


Abbildung 5.5 Nulloberfläche ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0$) der Laplacefunktion. Reaktive Oberfläche.

5.4.3 Wasserstoffbrückenbindungen

Asparagin bildet eine ganze Reihe von O–H···O, N–H···O aber auch C–H···O Wasserstoffbrückenbindungen aus, welche in Tabelle 5.6 auf Seite 53 quantitativ charakterisiert sind. Hier und bei den folgenden Aminosäuren sind nur H-Brücken mit einem Abstand $R(\text{A}\cdots\text{D}) < 3.5 \text{ \AA}$ berücksichtigt. Die Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung läßt sich nicht nur über geometrische Kriterien beschreiben, sondern zuverlässiger mittels der topologischen Parameter am bindungskritischen Punkt der entsprechenden Wasserstoffbrücke. Je größer der Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt, desto stärker ist im allgemeinen die Bindung. Bindungen mit $\rho(\mathbf{r}_c) < 0.1 \text{ e\AA}^{-3}$ sind als schwach zu bezeichnen. Dies betrifft hier, wie zu erwarten, alle C–H···O-Kontakte, aber auch zwei N–H···O-Bindungen,

A···H-D	Symm./Transl.	$R(A···D)$	$R(A···H)$	$\alpha(A···H-D)$	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$R(A-CP)$	$R(CP-Bind)$
O(1)···H(1)-N(1)	$1/2+x, 1/2-y, -z$ 0 -1 0	2.8044(4)	1.8554(276)	157.1	0.24(4)	3.3(3)	-1.41	-1.32	6.08	1.182	0.049
O(1)···H(6)-C(3)	$1/2-x, -y, 1/2+z$ -1 0 -1	3.4620(3)	2.5573(2)	140.4	0.03(1)	0.7(1)	-0.10	-0.09	0.84	1.571	0.369
O(1)···H(7)-N(2)	$1/2-x, -y, 1/2+z$ -1 0 -1	3.2673(5)	2.5347(4)	130.4	0.05(1)	0.7(1)	-0.13	-0.10	0.92	1.578	0.448
O(1)···H(7)-N(2)	$-x, 1/2+y, 1/2-z$ 0 -1 0	2.9821(3)	2.1869(3)	136.0	0.09(1)	1.6(1)	-0.42	-0.39	2.41	1.355	0.251
O(2)···H(8)-N(2)	$1/2-x, -y, 1/2+z$ 0 0 -1	2.9089(5)	1.9155(3)	176.0	0.11(2)	3.4(2)	-0.54	-0.43	4.42	1.254	0.038
O(2)···H(9)-O(4)	x, y, z 0 0 0	2.8105(5)	1.9364(3)	169.8	0.18(1)	2.6(1)	-0.99	-0.83	4.47	1.212	0.034
O(2)···H(10)-O(4)	$1/2+x, 1/2-y, -z$ -1 0 0	2.7891(4)	1.9434(3)	159.7	0.18(2)	2.6(1)	-0.99	-0.88	4.48	1.217	0.063
O(3)···H(2)-N(1)	x, y, z 1 0 0	2.7873(5)	1.7719(3)	165.4	0.19(4)	4.2(1)	-1.03	-0.94	6.21	1.153	0.063
O(3)···H(5)-C(3)	$-x, 1/2+y, 1/2-z$ 0 -1 0	3.3369(3)	2.4131(3)	142.6	0.03(1)	0.7(1)	-0.10	-0.09	0.94	1.439	0.306
O(4)···H(3)-N(1)	$-x, 1/2+y, 1/2-z$ 0 0 0	2.8306(3)	1.9353(2)	143.2	0.14(1)	2.6(1)	-0.74	-0.64	3.99	1.238	0.158
O(4)···H(4)-C(1)	x, y, z 1 0 0	3.3068(4)	2.3891(3)	142.5	0.05(1)	1.0(1)	-0.20	-0.18	1.37	1.440	0.187

Tabelle 5.6 Wasserstoffbrückenbindungen und schwache Wechselwirkungen. $R(A···D)$, $R(A···H)$ und $R(A-CP)$ [Å] bezeichnen die Abstände des Akzeptoratoms zum Donoratom, H-Atom bzw. kritischen Punkt der A···H Wechselwirkung. $\alpha(A···H-D)$ ist der Winkel, der durch die Akzeptor-, Wasserstoff- und Donoratome definiert ist. $R(CP-Bind)$ [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.

deren Akzeptor-Donorabstände sehr groß sind und deren Winkel am stärksten von 180° abweichen. Da die betrachteten Wechselwirkungen überwiegend elektrostatischer Natur sind, ist die Laplacefunktion durchweg positiv. Für die stärksten H-Brücken finden sich auch jeweils die höchsten Werte für λ_3 . Außerdem ist in diesen Fällen der Abstand des kritischen Punktes vom Akzeptoratom ebenfalls kleiner und der kritische Punkt liegt meist nahe der direkten geometrischen Verbindungslinie der beteiligten Atome. Das Atom O(1) ist zwar an vier Kontakten beteiligt, jedoch sind dabei drei als schwach anzusehen, wohingegen O(2) drei starke Wasserstoffbrücken ausbildet. Dies äußert sich auch in einer längeren Bindung C(2)–O(2) von 1.2661 Å im Vergleich zu C(2)–O(1) mit 1.2465 Å. Die Atome O(3) und O(4) sind jeweils an einer starken und an einer schwachen H-Brücke beteiligt. Bei der schwachen H-Brücke handelt es sich um eine O...H–C-Wechselwirkung von denen man eine weitere an O(1) findet. Somit können auch die lange Zeit umstrittenen schwachen intermolekularen Wechselwirkungen dieser Art [126] quantitativ analysiert und charakterisiert werden. Für die Wechselwirkung O(3)...H(2)–N(1) findet man mit $\lambda_3 = 6.21 \text{ eÅ}^{-5}$ die größte positive Krümmung und mit 0.19 eÅ^{-3} den zweithöchsten Wert der Elektronendichte. Diese Wechselwirkung zeigt auch den kürzesten Akzeptor-Donor-Abstand und die geringste Distanz des kritischen Punktes zum Akzeptoratom. Zudem liegt der kritische Punkt fast auf der direkten geometrischen Verbindungslinie zwischen Donorwasserstoff und Akzeptorsauerstoff. Für die anderen starken Wechselwirkungen wird dies ebenso beobachtet, während bei den schwachen Wechselwirkungen sich der kritische Punkt deutlich entfernt von dieser Linie befindet. Den höchsten Wert der Elektronendichte mit 0.24 eÅ^{-3} findet man für die Wechselwirkung O(1)...H(1)–N(1) die zudem mit 6.08 eÅ^{-5} die zweithöchste positive Krümmung λ_3 aufweist. Neben den 10 intermolekularen H-Brücken wird auch eine intramolekulare H-Brücke gefunden. Diese große Anzahl an Wechselwirkungen verdeutlicht in besonderem Maße die Unterschiede zwischen der Situation im Kristallfeld und derjenigen des isolierten stationären Zustandes.

5.4.4 Valenzschalenladungskonzentrationen

Die quantitative topologische Analyse der nichtbindenden Valenzschalenladungskonzentration ist in Tabelle 5.7 auf Seite 55 aufgelistet. Für die Sauerstoffe O(1), O(2), O(3) und O(4) sowie für den Stickstoff N(2) wurden entsprechende kritische Punkte gefunden. Für den Wert der Elektronendichte beobachtet man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment an diesem Punkt. Die Differenz beträgt maximal 6%. Für die Atome O(3) und N(2) findet sich nahezu Übereinstimmung. Erwartungsgemäß ergibt sich für die Laplacefunktion ein größerer Unterschied, der zwischen 3 und 34% liegt, wobei die Übereinstimmung am schlechtesten für O(1) und am besten für O(3) ist. Die Abweichungen bezüglich der Position des kritischen Punktes ist wiederum sehr gering und beträgt maximal 2%. Für die Atome O(1), O(2) und O(3) wurden die erwarteten zwei freien Elektronenpaare gefunden. Im Falle von O(4) wurden drei kritische Punkte mit vergleichbaren Funktionswerten gefunden, die sich lediglich in den geometrischen Parametern unterscheiden. Aufgrund des Winkels CP₂–O(4)–CP₃ von 108.1° , scheinen diese beiden Punkte am plausibelsten zu sein. Eine HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung an einem isolierten Wassermolekül ergibt einen entsprechenden Winkel von 112.2° . An den Winkeln macht sich der Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen besonders bemerkbar. Da bei der theoretischen

Atom (X)	$\rho(\mathbf{r}_c)$		$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$		R	At1-X-CP		At2-X-CP		At3-X-CP		CP ₁ -X-CP ₂	
O(1) ^a	6.01	6.33	-111.7	-149.3	0.348	0.341	109.2	140.4					
	6.18	6.52	-118.8	-154.8	0.345	0.339	106.8	112.8				142.5	102.5
O(2) ^b	6.09	6.29	-115.8	-146.5	0.347	0.342	108.8	104.2					
	6.18	6.31	-119.0	-143.2	0.345	0.341	106.3	92.8				144.9	162.0
O(3) ^c	6.30	6.06	-126.2	-122.4	0.343	0.343	108.7	125.9					
	6.34	6.34	-126.9	-146.1	0.343	0.340	106.3	126.3				144.4	107.5
O(4) ^d		5.85		-111.4		0.345		116.4		139.0			81.8
		5.88		-111.2		0.345		116.3		86.6			47.5 ^e
		5.89		-108.9		0.345		129.6		101.1			108.1 ^f
N(2) ^g	3.23	3.25	-38.5	-48.9	0.413	0.407	76.2	83.0	98.4	91.3	99.6	100.2	
		3.25		-48.8		0.407		83.0		91.3		90.8	165.2

^aAt1 $\hat{=}$ C(2)

^bAt1 $\hat{=}$ C(2)

^cAt1 $\hat{=}$ C(4)

^dFür O(4) wurden mehr als die erwarteten zwei kritischen Punkte gefunden. Es konnte jedoch keine eindeutige Entscheidung zugunsten zweier Punkte getroffen werden. Daher sind hier alle drei aufgeführt. At1 $\hat{=}$ H(9), At2 $\hat{=}$ H(10)

^eCP₁-X-CP₃

^fCP₂-X-CP₃

^gAt1 $\hat{=}$ C(4), At2 $\hat{=}$ H(7), At3 $\hat{=}$ H(8)

Tabelle 5.7 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. $\rho(\mathbf{r}_c)$ [eÅ⁻³] ist der Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt der Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [eÅ⁻⁵]. R [Å] bezeichnet den Abstand vom (3,+3) kritischen Punkt der Laplacefunktion zum entsprechenden Atom. At1-X-CP ist der Winkel, der durch die At1-X bzw. X-CP Vektoren gebildet wird, entsprechend für At2 und At3. CP₁-X-CP₂ entspricht dem Winkel der durch die Vektoren CP₁-X und X-CP₂ definiert wird.

Rechnung ein isoliertes Molekül (ohne Wasser) im stationären Zustand betrachtet wurde, welches keinerlei intermolekulare Wechselwirkungen besitzt, unterscheiden sich diese Werte deutlich von den experimentell gefundenen Größen. So beträgt für die Atome O(1), O(2) und O(3) der Winkel zwischen den beiden kritischen Punkten in der Theorie immer um die 144° . Somit ist also dieser Winkel größer als die Winkel C–O–CP, wie es dem Bild des VSEPR-Modells entspricht. Der Winkel C–O–CP liegt in der Theorie zwischen 106 und 109° . Im Experiment unterscheiden sich diese Werte deutlich, was sich auch auf den Winkel CP₁–X–CP₂ auswirkt. So stimmt der Winkel C(2)–O(1)···H(1) (139.5°) der stärksten H-Brücke an O(1) sehr gut mit dem Winkel C(2)–O(1)–CP von 140.4° überein. Auch der Winkel (126.6°) der sehr starken Wechselwirkung C(4)–O(3)···H(2) an O(3) stimmt hervorragend mit dem entsprechenden Winkel C(4)–O(3)–CP von 126.3° überein. Interessanterweise findet man für N(2) im Experiment, im Gegensatz zur Theorie, zwei kritische Punkte, die sich fast gegenüberliegen. Im Orbitalbild ist dieses Atom sp^2 -hybridisiert, das p_z -Orbital steht senkrecht auf der Ebene dieses Hybridorbitals, so daß es plausibel erscheint die beiden freien Elektronen mit jeweils gleicher Wahrscheinlichkeit ober- und unterhalb dieser Ebene zu finden.

5.5 Elektrostatisches Potential

In Abbildung 5.6 sind die experimentellen und theoretischen elektrostatischen Potentiale für das Asparaginmolekül zu sehen. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde das experimentelle Potential ohne das kokristallisierende Wassermolekül erzeugt. Beide Potentiale zeigen eine nierenförmige Verteilung im Bereich der Carboxylatgruppe. Dieser negative Bereich dehnt sich weiter aus über das Sauerstoffatom O(3) der Carbonylgruppe. Diese Seite des Moleküls ist somit fast komplett vom negativen elektrostatischen Potential dominiert. Am

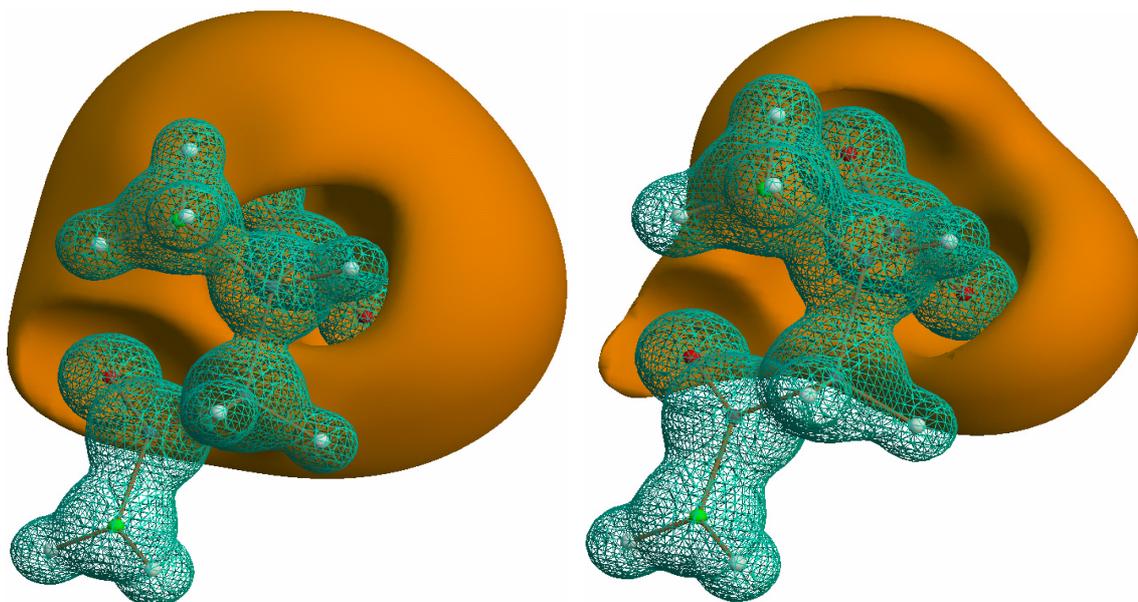


Abbildung 5.6 Dreidimensionales elektrostatisches Potential aus dem Experiment (links) und aus einer HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung (rechts). Isooberflächen: positives Potential $+0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ (blaugrün, als Netz), negatives Potential $-0.17 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ (orangerot, gefüllt).

Moleküle bei der terminalen Aminogruppe überwiegt der Einfluß der Kernbeiträge. Hier dominiert nach außen positives Potential bis zur Methylengruppe. Der Bereich des experimentellen negativen Potentials ist erheblich stärker ausgeprägt, insbesondere in der Region der Carboxylatgruppe. Hier verdeutlicht sich die sehr unterschiedliche Polarisierung im Kristallfeld, wie sie durch die zahlreichen intermolekularen Wechselwirkungen hervorgerufen wird.

