

Glutaminsäure

6.1 Strukturbeschreibung und Messung

Bei der untersuchten Verbindung handelt es sich um DL-Glutaminsäure Monohydrat welches in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *Pbca* kristallisiert. Glutaminsäure gehört, neben Asparaginsäure, zu den sauren Aminosäuren, da sich eine zusätzliche Carbonsäuregruppe am Terminus befindet. An das Aminosäuregrundfragment ist der Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ gebunden. Abbildung 6.1 zeigt die neutrale Form.

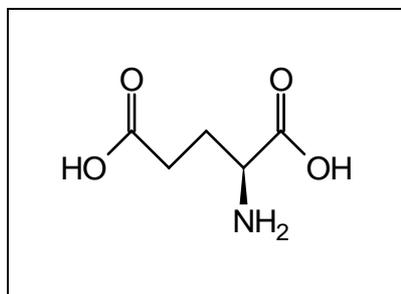


Abbildung 6.1 Glutaminsäure

Die Verbindung wurde am Meßplatz F1 bis zu einer Auflösung von 1.30 \AA^{-1} gemessen. Die Gesamtzahl der Reflexe betrug knapp 60000, davon waren etwa 14000 unabhängig, so daß eine mehr als 4-fache Überbestimmung vorlag. Weitere Strukturdaten und experimentelle Details finden sich in Tabelle 6.1 auf Seite 60. Von DL-Glutaminsäure Monohydrat wurde bisher nur eine strukturelle Arbeit bei Raumtemperatur in der CSD-Datenbank deponiert [127].

Abbildung 6.2 auf der nächsten Seite zeigt die zwitterionische Molekülkonformation im Kristall, die verwendeten Atomnamen und die thermischen Schwingungsellipsoide, wie sie aus der Multipolverfeinerung erhalten wurden. Die Daten der Geometrieoptimierung finden sich in Tabelle A.3 auf Seite 189. Die optimierte und experimentelle Konformation ist verschieden. Der Hauptunterschied ist eine Verdrehung der Kette C(3)–C(4)–C(5) um ca. 20° gegenüber dem Grundfragment.

6.2 Multipolverfeinerung

Für die Multipolverfeinerung der Glutaminsäure wurden idealisierte C–H (1.09 \AA), N–H (1.04 \AA) und O–H (0.95 \AA) Abstände angenommen und dann fixiert. Ein Ladungstransfer vom Wassermolekül auf das Glutaminsäuremolekül wurde ermöglicht, die Elementarzelle im Ganzen aber elektroneutral gehalten. Lokale *m*-Symmetrie wurde für die Atome

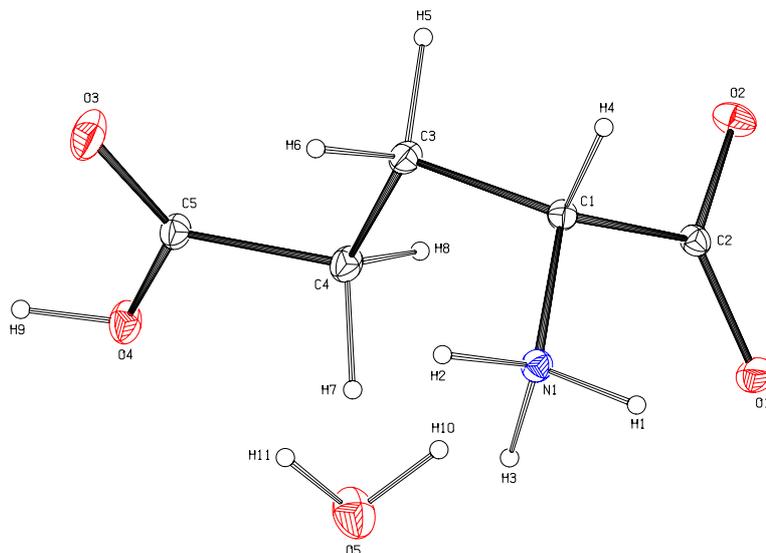


Abbildung 6.2 Thermische Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit).

Formel	$C_5O_4NH_9 \cdot H_2O$
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Z	8
a [Å]	9.0804(31)
b [Å]	15.4006(18)
c [Å]	10.6119(21)
V [Å ³]	1484.01
F(000)	704.0
D_x [g·cm ⁻³]	1.478
Kristallgröße [mm ³]	0.52 × 0.45 × 0.26
Strahlung/Meßplatz	Synchrotron/F1
λ [Å]	0.5296
μ [mm ⁻¹]	0.08
Temperatur [K]	100
Scan Typ	ϕ, ω
Schrittweite [°]	0.05
Belichtungszeit [s]	3
hkl-Bereich	$-22 \leq h \leq 13$ $-38 \leq k \leq 34$ $-20 \leq l \leq 27$
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ [Å ⁻¹]	1.30
d [Å]	0.39
N _{gesamt}	59716
N _{unique}	13940
N _{unique} (3 σ)	9246
R _{int}	0.0440

Tabelle 6.1 Kristallographische Daten und experimentelle Bedingungen.

	Modell	
	Sphärisch	Multipol
NREF	9246	
NVAR	111	337
$R(F)$	0.0559	0.0455
$R_w(F)$	0.0505	0.0347
GOF	2.73	1.89

Tabelle 6.2 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)	-1
O(2)	C(2)	1
O(3)	C(5)	-3
O(4)	C(5)	-1
N(1)	C(1)	0
C(1)	C(2)	-3
C(1)	C(3)	2
C(3)	C(4)	2
C(4)	C(5)	-1

Tabelle 6.3 Hirshfeld *rigid bond test*. Differenz der mittleren Verschiebungsparameter DMSDA (*different mean square displacement amplitudes*) für gebundene Atome in Einheiten von $1 \cdot 10^4 \text{ \AA}^2$.

C(2), C(3), C(4) und C(5) angenommen, wobei der Methylenkohlenstoff C(4) auf den entsprechenden Kohlenstoff C(3) *constrained* war, also die selben Valenzpopulationsparameter angenommen wurden. Für den Sauerstoff O(5) des Wassermoleküls wurde lokale *mm2*-Symmetrie verwendet. Hierzu wurde ein *Dummy*-Atom definiert. Das verwendete lokale Koordinatensystem ist in Tabelle A.4 auf Seite 189 aufgelistet. Es wurden weitere chemische *Constraints* angenommen und zwar in der Aminogruppe (H(2) und H(3) auf H(1)), in den beiden Methylengruppen (H(6), H(7) und H(8) auf H(5)) sowie im Wassermolekül (H(11) auf H(10)). Für die beiden Sauerstoffe der Carboxylatgruppe wurde der selbe radiale Expansionsparameter κ verwendet. Ansonsten wurde jedem Nichtwasserstoffatom ein anderes κ zugeordnet. Für die Wasserstoffe wurde jedoch nur ein κ benutzt. Dieses wurde bei 1.2 festgehalten. Die Sauerstoff- und Kohlenstoffatome sowie das Stickstoffatom wurden bis zum hexadekapolaren Niveau verfeinert. Im Falle der Wasserstoffatome wurden bindungsgerichtete Dipole verfeinert, für die Atome H(9) der Carboxylgruppe, H(10) und H(11) im Wassermolekül, zusätzlich noch ein bindungsgerichteter Quadrupol. 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. 9246 Strukturparameter mit $F_{\text{obs}}(\mathbf{H}) > 3\sigma(F_{\text{obs}}(\mathbf{H}))$ wurden in die Verfeinerung mit einbezogen. Die Verfeinerung der insgesamt 337 Variablen, bei einem Reflex-/Parameter-Verhältnis von ca. 27, konvergierte nach vier Zyklen. Die erhaltenen Gütefaktoren sind in Tabelle 6.2 aufgelistet. Ein weiteres Kriterium für die Güte der Verfeinerung ist der sehr gut erfüllte Hirshfeld-Test dessen Resultate in Tabelle 6.3 verzeichnet sind.

6.3 Deformationselektronendichte

Abbildung 6.3 zeigt statische Deformationsdichten in zwei Molekülebenen. In der Ebene der Carboxylatgruppe ist die Bindungselektronendichte der kovalenten Bindungen C(2)–O(1), C(2)–O(2), C(1)–C(2) und C(1)–C(3) sehr gut zu erkennen. Desweiteren sind die freien Elektronenpaare sehr intensiv ausgeprägt und nahezu symmetrisch; ein Sachverhalt der normalerweise nur in theoretischen Deformationsdichtekarten sichtbar ist. Dies spricht sehr für die

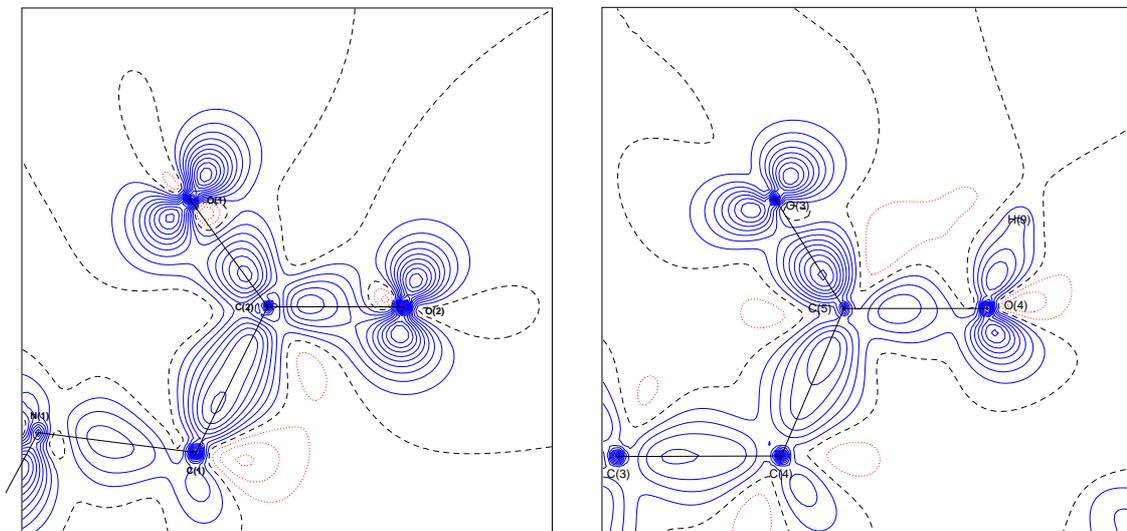


Abbildung 6.3 Experimentelle Deformationselektronendichte in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ebene der terminalen Carboxylgruppe (rechts). Konturlinien im Abstand von $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Durchgezogene bzw. gepunktete Linien entsprechen positiven bzw. negativen Konturen. Die Nullkontur ist gestrichelt dargestellt.

Güte des verfeinerten Modells. Am Sauerstoff O(1) wird mit $1.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ eine geringfügig höhere Ladungsdichte im Vergleich zu O(2) ($0.9 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) gefunden. Dies ist in Übereinstimmung mit der quantitativen Analyse der nichtbindenden Valenzschalenladungskonzentration. Interessant ist zudem, daß in der Bindung C(1)–C(2) mit einem Maximum bei $0.7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ erheblich mehr Elektronendichte konzentriert ist als in der Bindung C(1)–N(1), wo maximal $0.3 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ beobachtet wird. Dieser Befund kann quantitativ mittels der bindungstopologischen Parameter bestätigt werden. Die Bindung C(2)–O(1) wird mit einem Maximum bei $0.7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ stärker als die Bindung C(2)–O(2) mit $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ gesehen, was ebenfalls quantitativ bestätigt wird. In der Ebene der terminalen Carboxylgruppe lassen sich Dichtemaxima für die Bindungen C(3)–C(4), C(4)–C(5), C(5)–O(3) und C(5)–O(4) erkennen. Auch hier ist das freie Elektronenpaar an O(3) sehr stark ausgeprägt. Das Dichtemaximum ist etwas geringer als bei O(1) und O(2), was in Übereinstimmung mit der quantitativen Analyse ist. An O(4) läßt sich ein weiteres freies Elektronenpaar, das allerdings nicht in der Zeichenebene liegt, erkennen. Deutlich sichtbar ist auch die größere Dichte in der formalen Doppelbindung der Carbonylgruppe C(5)–O(3). Die formale Einfachbindung C(5)–O(4) weist erheblich weniger Konturlinien auf. In der Tat findet man bei der Bindung C(5)–O(3) die höchste Elektronendichte am bindungskritischen Punkt. Für C(4)–C(5) findet man mit $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ etwas mehr Ladungsdichte als bei C(3)–C(4) ($0.4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$). Auch dies wird quantitativ bestätigt.

6.4 Topologische Analyse

In Tabelle 6.4 auf Seite 63 sind die aus der Multipolverfeinerung erhaltenen Multipolpopulationen aufgelistet. Die Sauerstoffatome erhalten negative Ladungen von $-0.1 e$ (O(3)) bis $-0.3 e$ (O(2)). Auch das Stickstoffatom und die Kohlenstoffe, mit Ausnahme von C(2),

	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	N(1)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
κ	0.996(2)	0.996(2)	1.002(4)	1.001(4)	0.987(5)	0.990(5)	1.007(7)	1.025(7)	1.014(6)	1.012(6)	1.005(7)
P_v	6.22	6.30	6.10	6.17	6.25	5.38	4.19	3.87	4.11	4.11	4.08
P_{11}	-0.04	-0.05	-0.02	0.03							
P_{1-1}		-0.03	-0.03	0.05				0.05			-0.06
P_{10}			-0.11	0.03	-0.05	-0.05		-0.02	-0.02	-0.02	0.10
P_{20}	-0.06	-0.06	-0.06	0.10	-0.10	-0.09	0.09	0.11	-0.02	-0.02	0.23
P_{21}	0.03		0.09	0.04		-0.05	0.03				
P_{2-1}		0.02	0.04	-0.02			0.04		0.02	0.02	0.03
P_{22}	-0.10	-0.09		0.02	0.03	-0.02	0.09	-0.22			-0.16
P_{2-2}	-0.05	-0.06	-0.08	0.05		-0.04	0.02				
P_{30}	-0.02		-0.07	0.04	-0.09	0.19	0.23	0.25	0.21	0.21	0.26
P_{31}		-0.03	0.07								
P_{3-1}				0.02		0.02					
P_{32}				-0.04			0.03	0.21	0.03	0.03	0.20
P_{3-2}				-0.02		-0.02	-0.03				
P_{33}	0.03	0.03		-0.02							
P_{3-3}			0.04	-0.04		-0.14	-0.17	-0.02	-0.15	-0.15	-0.05
P_{40}	0.02	0.02	-0.03	0.02	0.02		0.08	0.03	0.02	0.02	0.03
P_{41}	0.02	0.03		0.03		0.02	0.02				
P_{4-1}	0.04		-0.02				0.02	-0.02	-0.04	-0.04	
P_{42}			0.03	0.03	0.03	0.02			-0.03	-0.03	
P_{4-2}							-0.02				
P_{43}			0.02			0.05	0.03				
P_{4-3}						0.08	0.08	0.03	0.06	0.06	0.04
P_{44}					0.04			0.02			
P_{4-4}	0.03		0.02	0.03							
	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)	H(11)
κ	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
P_v	0.70	0.70	0.70	1.00	0.92	0.92	0.92	0.92	0.71	0.87	0.87
P_{10}	0.13	0.13	0.13	0.18	0.16	0.16	0.16	0.16	0.02	0.12	0.12
P_{20}									0.11	0.02	0.02

Tabelle 6.4 Multipolpopulationen. Nur Populationen mit $|P_{lm}| > 1\sigma(P_{lm})$ sind aufgelistet.

bekommen negative Ladungen. Der Stickstoff N(1) ist mit $-0.38e$ sogar das am stärksten negative Atom. Bei den Kohlenstoffen findet man an C(1) mit $-0.19e$ die am stärksten negative Ladung. An den Wasserstoffatomen findet man durchweg positive Ladungen. Sehr auffällig ist die deutliche Polarisierung der Bindung C(1)–C(2) auch im Experiment. Der Ladungsunterschied zwischen den beteiligten Atomen beträgt hier $0.32e$. Die Betrachtung der theoretischen Werte ist besonders interessant. Bei der HF/6-311++G(d,p)-Rechnung beträgt der Ladungsunterschied für diese Bindung nur $0.04e$. Zudem haben die Ladungen der Atome C(1) und C(2) beide positives Vorzeichen. Die HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung ergibt, wie die Multipolverfeinerung, unterschiedliche Vorzeichen mit dem selben Trend, jedoch beträgt hier die gefundene Ladungsdifferenz $1.55e$ und liegt somit weit über dem experimentellen Wert. Für die Carboxylatgruppe ergibt sich eine Gruppenladung von $-0.39e$. Diese ist damit die am schwächsten negativ geladene Carboxylatgruppe im Vergleich zu den in dieser Arbeit untersuchten Aminosäuren. Für die NH_3^+ -Gruppe findet man eine Ladung von $+0.52e$. Die Betrachtung der Monopolpopulationen für das Wassermolekül zeigt, daß es so gut wie keinen Ladungstransfer zwischen diesem und dem Glutaminsäuremolekül gegeben hat. Mit $+0.01e$ ist das Wassermolekül als neutral anzusehen. Damit einher geht auch die Neutralität der Glutaminsäureeinheit. Man kann einen solchen Ladungstransfer auch in der Verfeinerung verhindern, indem man dies als Randbedingung vorgibt. Für die terminale COOH-Gruppe ergibt sich eine Ladung von $-0.06e$. Somit wird diese Gruppe fast neutral, was plausibel ist. Die beiden CH_2 -Gruppen sind hingegen, mit einer Ladung von $+0.05e$, leicht positiviert. Die erhaltenen κ -Parameter sind kaum von ihrem Startwert 1.0 verschieden. Die größte Kontraktion findet man für C(2) mit einem κ von 1.025, die größte Expansion für O(5) bei dem 0.987 für den κ -Parameter gefunden wird.

6.4.1 Kritische Punkte der Elektronendichte

In Tabelle 6.5 auf der nächsten Seite finden sich die quantitativen bindungstopologischen Parameter für Glutaminsäure. Diese sollen nun im folgenden näher betrachtet werden. Für die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt ergibt sich für die polaren Bindungen O–C und N–C eine bessere Übereinstimmung mit dem Experiment bei Verwendung des höheren Basissatzes. Die Verbesserungen betragen dabei zwischen 2 und 4%. Die Abweichungen liegen im Falle des höheren Basissatzes bei 1–5% für die O–C-Bindungen und bei 10% für die N–C-Bindung. Für die C–C-Bindungen ist hierbei jedoch keine generelle Bevorzugung der höheren Basis erkennbar. Die theoretischen Werte stimmen untereinander sehr gut überein. Auch fällt die Abweichung mit 2–9% zum Experiment unterschiedlich aus. Die Laplacefunktion zeigt hier deutlich größere Diskrepanzen, wie auch schon beim Asparagin zu sehen war, so daß hier eigentlich nicht mehr von einer Übereinstimmung gesprochen werden kann. Für die polaren Bindungen gilt allerdings, daß sich die Diskrepanz zum Experiment bei Verwendung einer höheren Basis deutlich verringert, für die O–C-Bindungen liegt die Verbesserung zwischen 22 und 32%, für die Bindung N(1)–C(1) sogar bei 51%. Dies kann für die C–C-Bindungen nicht bestätigt werden; meist liegt der Wert der höheren Basis um 1 bis 2 Prozentpunkte über dem der Rechnung mit der niedrigeren Basis. Allerdings sind hier die Unterschiede zur Theorie deutlich geringer, betragen minimal jedoch immer noch 23%, maximal immerhin 48%. Die entsprechenden Werte für die polaren Bindungen lauten 28 bzw. 92%.

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	–5.9	0.832	0.03	C(1)–C(2)	1.79	–18.8	0.831	0.06
	2.73	–14.3	0.832	0.08		1.81	–19.3	0.821	0.08
	2.81	–34.2	0.752	0.11		1.82	–18.8	0.774	0.10
	2.77(4)	–33.9(2)	0.752	0.03		1.86(2)	–14.5(1)	0.774	0.15
O(2)–C(2)	2.53	–12.3	0.845	0.05	C(1)–C(3)	1.71	–16.5	0.810	0.03
	2.62	–19.7	0.844	0.09		1.73	–16.9	0.805	0.02
	2.68	–32.5	0.772	0.12		1.73	–16.7	0.790	0.02
	2.53(4)	–27.3(2)	0.772	0.09		1.68(2)	–10.1(1)	0.790	0.07
O(3)–C(5)	2.80	–3.3	0.812	0.07	C(3)–C(4)	1.72	–16.5	0.749	0.03
	2.92	–12.3	0.811	0.12		1.74	–17.0	0.750	0.02
	2.99	–35.2	0.744	0.15		1.74	–17.0	0.769	0.02
	3.06(4)	–41.4(2)	0.744	0.22		1.60(2)	–8.8(1)	0.769	0.05
O(4)–C(5)	2.07	–3.3	0.902	0.14	C(4)–C(5)	1.84	–19.7	0.684	0.08
	2.16	–10.7	0.901	0.06		1.87	–20.2	0.684	0.08
	2.26	–26.1	0.800	0.07		1.88	–20.0	0.731	0.08
	2.21(4)	–23.2(2)	0.800	0.03		1.74(2)	–10.4(1)	0.731	0.07
N(1)–C(1)	1.51	–0.7	1.022	0.10					
	1.55	–5.5	1.016	0.07					
	1.69	–13.8	0.827	0.02					
	1.72(3)	–9.3(1)	0.827	0.02					

Tabelle 6.5 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.

Interessant ist auch eine Betrachtung der Elliptizitäten, wobei man sich der hohen Empfindlichkeit dieser Größe stets bewußt sein sollte. Mit Ausnahme der Bindung O(1)–C(2) stimmen die Elliptizitäten der hohen Basis für die polaren Bindungen besser mit dem Experiment überein. Hier bestätigt sich also der Befund für die Laplacefunktion. Für die C–C-Bindungen ähneln sich die beiden theoretischen Werte und stimmen einigermaßen mit dem Experiment überein. Der größte Unterechied ergibt sich in der Tat für die sehr polare Bindung C(1)–C(2). Dies ist nicht weiter verwunderlich, da ja in solchen Fällen die Krümmungen besonders stark verändert werden. Es ist wichtig, auch die Lage des kritischen Punktes nicht außer Acht zu lassen. Für die beiden Wellenfunktionen ergibt sich nahezu eine übereinstimmende Position des kritischen Punktes. Diese unterscheidet sich jedoch verschieden stark von dem experimentell ermittelten Ort. Die geringsten Unterschiede von ca. 0.02 \AA findet man für die Bindungen C(1)–C(3) und C(3)–C(4). Für die polare Bindung C(1)–C(2) beträgt der Unterschied 0.047 bzw. 0.057 \AA bei Verwendung des höheren bzw. niedrigeren Basissatzes. Für die polaren Bindungen liegen die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment bei über 0.07 \AA , für die Bindung O(4)–C(5) bei 0.101 \AA , für die Bindung N(1)–C(1) sogar bei 0.189 \AA . Diese Analyse zeigt deutlich, daß die Position des kritischen Punktes besonders für die extrem steil verlaufende Laplacefunktion sehr sensitiv den entsprechenden

Funktionswert beeinflusst. Polare Bindungen werden durch Hinzunahme von Polarisationsfunktionen eindeutig besser beschrieben. Allerdings fällt das Urteil für die weniger polaren Bindungen eher ambivalent aus. Die experimentelle Laplacefunktion der polaren Bindungen erscheint überbewertet.

6.4.2 Laplacefunktion

Die Reliefdarstellung der Laplacefunktion in Abbildung 6.4 weist in der Ebene der Carboxylatgruppe für die Bindungen C(1)–N(1), C(1)–C(2), C(2)–O(1) und C(2)–O(2) sattelförmige Bereiche bindender Ladungskonzentration auf und bestätigt somit den eindeutig

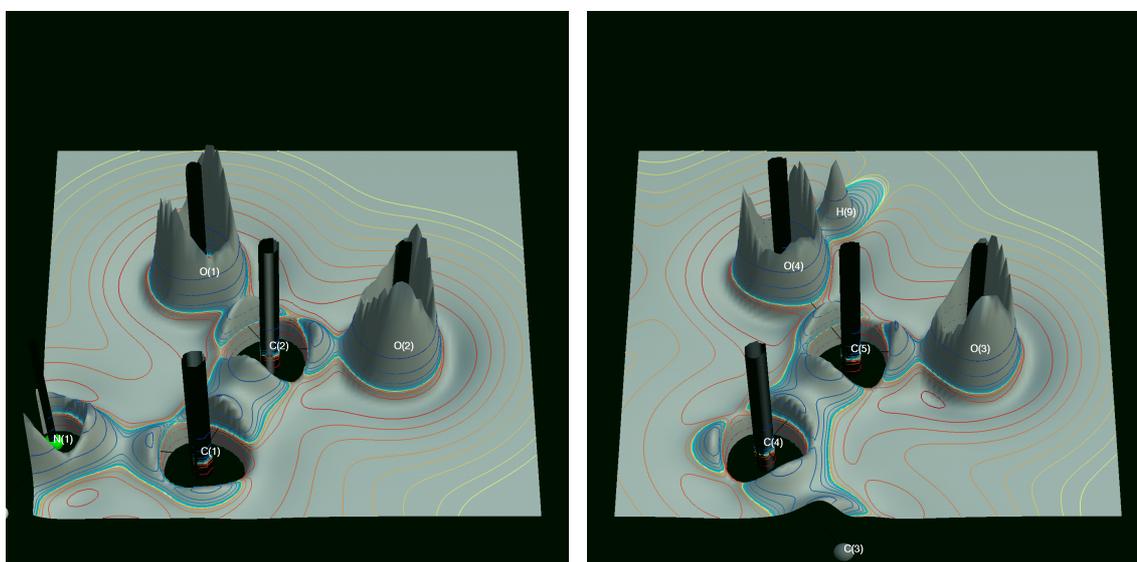


Abbildung 6.4 Reliefdarstellung der Laplacefunktion in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ebene der terminalen Carboxylgruppe (rechts).

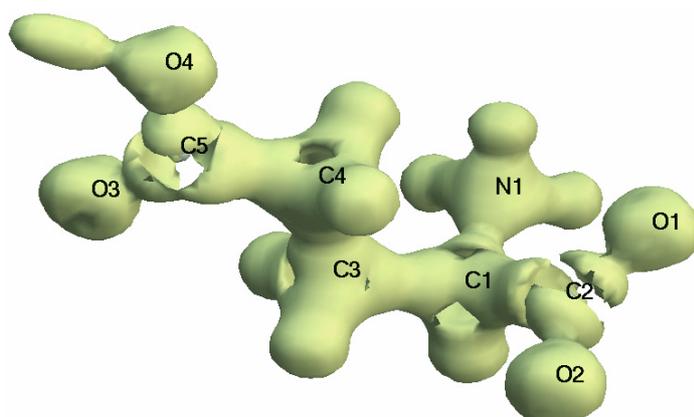


Abbildung 6.5 Nulloberfläche ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0$) der Laplacefunktion. Reaktive Oberfläche.

kovalenten Charakter dieser Bindungen. Bei den beiden C–O-Bindungen ist die Ladungsakkumulation auf einen schmalen Bereich zwischen den Atomen konzentriert als bei den Bindungen C(1)–N(1) und C(1)–C(2). Dafür sind aber die Maxima deutlich höher. Bei der Bindung C(1)–C(2) ist eine etwas größere Ladungskonzentration im Vergleich zu C(1)–N(1) zu sehen, was quantitativ bestätigt wird. Die Ausprägung der beiden Maxima an den Sauerstoffatomen O(1) und O(2), also den nichtbindenden Ladungskonzentrationen oder *lone pairs*, ist vergleichbar mit derjenigen in den meisten anderen Aminosäuren. Zudem ist der Verlauf der Funktion relativ rauscharm. Auch die geometrische Anordnung untermauert den qualitativen Befund der Deformationsdichtekarten. Im Falle der terminalen Carboxylgruppe sehen wir die typischen sattelförmigen Bereiche bindender Ladungskonzentration für die kovalenten Bindungen C(3)–C(4), C(4)–C(5), C(5)–O(3) und C(5)–O(4). Deutlich sichtbar ist insbesondere die höhere Ladungsanhäufung der Bindung C(5)–O(3) (Carbonylbindung) im Vergleich zu C(5)–O(4). In der gewählten Zeichenebene sind wiederum zwei Maxima an O(3) und ein Maximum an O(4), entsprechend den freien Elektronenpaaren zu sehen. Das zweite sehr hohe Maximum an O(4) entspricht der bindenden Ladungskonzentration. Der Verlauf der VSCC ist hier ähnlich glatt wie in der Ebene der Carboxylatgruppe.

In Abbildung 6.5 auf der vorherigen Seite ist die reaktive Oberfläche des Moleküls ohne Wasser zu sehen. Deutlich sichtbar sind hier die Durchbrechungen der Valenzschalenladungskonzentration an den Atomen C(2) und C(5), den bevorzugten Orten eines nucleophilen Angriffs. In dieser Darstellung ist auch sehr schön die mögliche Reaktionsgeometrie zu sehen. So befinden sich die Löcher in der VSCC, sowohl für die Carboxylat- als auch für die Carboxylgruppe, jeweils ober- und unterhalb dieser Ebenen bzw. zwischen den Sauerstoffatomen. Letztere Stelle wird wahrscheinlich aufgrund sterischer Kriterien benachteiligt sein, so daß als bevorzugte Angriffspunkte die Verminderung der Ladungskonzentration ober- bzw. unterhalb der COO⁻/COOH-Ebenen anzusehen sind.

6.4.3 Wasserstoffbrückenbindungen

Für DL-Glutaminsäure Monohydrat wurden insgesamt zehn Wasserstoffbrückenbindungen gefunden und topologisch charakterisiert. Diese sind in Tabelle 6.6 auf Seite 68 aufgelistet. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) sind in jeweils drei solcher H-Brücken involviert, O(1) allerdings nur in einer starken und in zwei schwachen Wechselwirkungen. O(2) ist Akzeptor für nur eine schwache und zwei starke Wechselwirkungen, wovon eine als sehr stark anzusehen ist. Dieser Sachverhalt manifestiert sich deutlich in den entsprechenden Bindungslängen. Die Bindung O(2)–C(2) ist mit 1.2708 Å deutlich länger als die Bindung O(1)–C(2) mit 1.2451 Å. Dieser Effekt wurde ebenfalls bei den anderen Aminosäuren beobachtet. Die starken H-Brücken ziehen also Elektronendichte aus der kovalenten C–O-Bindung ab. Dies ist auch bei der Betrachtung der entsprechenden bindungstopologischen Parameter (s. Tabelle 6.5 auf Seite 65) zu sehen. Die Wechselwirkung O(2)···H(9)–O(4) zeigt mit 8.15 eÅ⁻⁵ den höchsten Wert für die positive Krümmung λ_3 und den kürzesten Abstand des kritischen Punktes vom Akzeptoratom, beides Hinweise auf einen stark kovalenten Anteil dieser H-Brücke. Der Wert von 0.42 eÅ⁻³ ist auch mit Abstand der höchste Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt im Vergleich mit den anderen Wechselwirkungen. Zweitstärkste H-Brücke ist die Wechselwirkung O(1)···H(2)–N(1). Der Wert der Elektronendichte ist mit 0.23 eÅ⁻³

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(2)-N(1)	x, 1/2-y, 1/2+z 0 -1 0	2.7487(4)	1.7175(3)	170.7	0.23(1)	4.8(1)	-1.40	-1.35	7.54	1.150	0.028
O(1)...H(4)-C(1)	1/2+x, y, 1/2-z -1 0 -1	3.3038(4)	2.5713(4)	124.4	0.05(1)	0.7(1)	-0.15	-0.13	1.02	1.478	0.271
O(1)...H(5)-C(3)	1/2+x, y, 1/2-z -1 0 -1	3.2733(5)	2.5769(4)	121.0	0.04(1)	0.7(1)	-0.14	-0.09	0.92	1.473	0.277
O(2)...H(3)-N(1)	1/2+x, y, 1/2-z 0 0 -1	2.8020(4)	1.7988(4)	160.9	0.17(1)	3.7(1)	-0.88	-0.83	5.38	1.171	0.072
O(2)...H(7)-C(4)	1/2+x, y, 1/2-z 0 0 -1	3.4794(4)	2.4234(3)	162.9	0.03(1)	0.8(1)	-0.11	-0.06	1.00	1.488	0.242
O(2)...H(9)-O(4)	1/2-x, -y, 1/2+z -1 -1 0	2.5629(4)	1.6800(3)	171.3	0.42(2)	2.6(1)	-2.87	-2.68	8.15	1.065	0.025
O(3)...H(10)-O(5)	1/2-x, -y, 1/2+z -1 -1 -1	2.8271(5)	1.9387(4)	175.4	0.15(1)	2.6(1)	-0.76	-0.72	4.07	1.206	0.010
O(4)...H(4)-C(1)	1/2-x, 1/2+y, z -1 -1 0	3.4614(5)	2.6981(4)	127.4	0.03(1)	0.5(1)	-0.09	-0.03	0.65	1.553	0.405
O(4)...H(11)-O(5)	x, y, z 0 0 0	2.9546(5)	2.0649(3)	177.6	0.12(1)	2.0(1)	-0.59	-0.55	3.19	1.287	0.030
O(5)...H(1)-N(1)	-x, 1/2+y, 1/2-z -1 -1 -1	2.8192(5)	1.8135(4)	161.6	0.17(1)	3.6(1)	-0.90	-0.84	5.30	1.185	0.069

Tabelle 6.6 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.

nur etwa halb so hoch wie bei der oben besprochenen Wasserstoffbrückenbindung, jedoch ist auch hier eine relativ hohe positive Krümmung ($\lambda_3 = 7.54 \text{ e\AA}^{-5}$) zu finden, was ebenfalls auf einen nicht zu vernachlässigenden kovalenten Charakter schließen läßt. Die Sauerstoffatome O(3) und O(4) bilden zwei fast gleich starke und fast lineare H-Brücken zum Wassermolekül aus. Zudem ist O(4) noch an einer schwachen C-H...O-Wechselwirkung beteiligt. Für das Atom O(5) wurde ebenso wie für O(3) nur eine mäßig starke H-Brücke gefunden. Alle C-H...O-Wechselwirkungen weisen einen deutlichen Abstand des kritischen Punktes von der direkten geometrischen Verbindungslinie der Brückenatome auf. Hier findet man außerdem die größten Abstände des kritischen Punktes vom Akzeptoratom. Die Laplacefunktionen aller H-Brücken haben durchweg positives Vorzeichen und liegen betragsmäßig zwischen 0.5 und 4.8 e\AA^{-5} . Somit können alle diese Wechselwirkungen als schwach im Vergleich zu rein kovalenten Bindungen und überwiegend elektrostatisch eingestuft werden.

6.4.4 Valenzschalenladungskonzentrationen

Die Analyse der nichtbindenden Valenzschalenladungskonzentration (s. Tabelle 6.7 auf Seite 70) bietet eine weitere Charakterisierungsmöglichkeit der intermolekularen Wechselwirkungen. Für die Sauerstoffatome O(1), O(2) und O(3) wurden die erwarteten zwei Maxima sowohl theoretisch als auch experimentell gefunden. Erstaunlicherweise wurde für O(4) in beiden Fällen statt der ebenfalls erwarteten zwei Maxima nur ein Maximum gefunden. Eine Erklärungsmöglichkeit hierfür kann bisher nicht gegeben werden. Für das Sauerstoffatom O(5) hingegen wurden drei Maxima gefunden. Bezüglich der numerischen Werte scheinen die ersten beiden Punkte die plausibelsten Lösungen zu sein, da sie am ehesten mit Werten aus einer HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung eines isolierten Wassermoleküls übereinstimmen. Dort ergibt sich für die Elektronendichte 6.13 e\AA^{-3} , für die Laplacefunktion -127.1 e\AA^{-5} und für den Abstand des kritischen Punktes vom Sauerstoff 0.342 \AA , in hervorragender Übereinstimmung mit dem hier gefundenen experimentellen Ergebnis. Lediglich der sehr große Winkel von 150.8° weicht deutlich vom theoretischen Wert von 112.2° ab. Für O(3) stimmen die Winkel innerhalb von 4° überein. Dies rührt daher, daß dieses Atom in nur eine Wasserstoffbrückenbindung involviert ist. Somit ist der Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen auf die VSCC dieses Atoms relativ gering und stimmt daher am besten mit den theoretischen Ergebnissen überein. So weichen die Werte für die Elektronendichte nur um 1% voneinander ab, die der Laplacefunktion um 4 bzw. 10%. Für die anderen Atome liegen die Abweichungen deutlich höher. So findet man Diskrepanzen zwischen 6 und 7% für die Elektronendichte und zwischen 16 und 27% für die Laplacefunktion. Angesichts der starken intermolekularen Wechselwirkungen, insbesondere für O(1) und O(2), kann man hier von einer erstaunlich guten Übereinstimmung sprechen. Interessant ist auch eine Analyse der geometrischen Lage des Maximums der VSCC im Vergleich zu den beteiligten H-Brücken. Für O(1) findet man folgende Winkel: C(2)-O(1)...H(2) 112.3° , C(2)-O(1)...H(4) 149.9° und C(2)-O(1)...H(5) 121.6° . Die Reihenfolge der aufgelisteten Bindungen erfolgte in abnehmender Stärke. Für den Winkel C(2)-O(1)-CP findet man 113.4° . Für O(2) findet man folgende Winkel: C(2)-O(2)...H(9) 120.6° , C(2)-O(2)...H(3) 121.9° und C(2)-O(2)...H(7) 152.8° . Die Reihenfolge der aufgelisteten Bindungen erfolgte wiederum in abnehmender Stärke. Für den Winkel C(2)-O(2)-CP findet man 115.4° . In beiden Fällen sieht es so aus, daß die starken Wechselwirkungen die geometrische Position (des Maximums) der VSCC

Atom (X)	$\rho(\mathbf{r}_c)$		$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$		R	At1-X-CP		At2-X-CP		CP ₁ -X-CP ₂	
O(1) ^a	6.04	6.51	-113.1	-142.2	0.348	0.338	108.7	82.1			
	6.22	6.67	-120.6	-164.8	0.345	0.337	108.4	113.4		142.9	163.8
O(2) ^b	6.19	6.57	-120.2	-142.4	0.345	0.338	106.2	81.8			
	6.14	6.50	-118.1	-149.8	0.346	0.338	108.4	115.4		145.4	162.3
O(3) ^c	6.28	6.25	-125.0	-130.3	0.344	0.340	109.4	104.8			
	6.33	6.38	-126.7	-141.3	0.343	0.338	109.1	110.0		141.5	145.1
O(4) ^d	6.30	6.70	-122.1	-161.6	0.344	0.336	117.9	108.4	121.6	134.5	
O(5) ^e		6.16		-129.8		0.343		80.0		81.7	150.8 ^f
		6.15		-129.8		0.343		80.0		80.9	104.6 ^g
		5.46		-116.0		0.347		133.2		127.3	104.6 ^h

^aAt1 $\hat{=}$ C(2)^bAt1 $\hat{=}$ C(2)^cAt1 $\hat{=}$ C(5)^dFür O(4) wurde nur ein kritischer Punkt gefunden. At1 $\hat{=}$ C(5), At2 $\hat{=}$ H(9)^eFür O(5) 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(10), At2 $\hat{=}$ H(11)^fCP₁-X-CP₂^gCP₁-X-CP₃^hCP₂-X-CP₃

Tabelle 6.7 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. CP₁-X-CP₂ entspricht dem Winkel der durch die Vektoren CP₁-X und X-CP₂ definiert wird.

entscheidend beeinflussen. Der Unterschied zwischen den entsprechenden Winkeln beträgt maximal 5° .

6.5 Elektrostatisches Potential

In der Abbildung 6.6 ist das experimentell ermittelte elektrostatische Potential sowie verschiedene, mit unterschiedlichen Basissätzen berechnete, theoretische Potentiale zu sehen. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde das experimentelle Potential ohne Hinzunahme des Wassermoleküls generiert. Die Potentiale aus der HF/6-311++G(d,p) und HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung unterscheiden sich in diesem Fall kaum voneinander. Das Potential aus der HF/3-21G(d)-Rechnung weist jedoch eine ausgedehntere Region negativen Potentials in der Umgebung der Carboxylatgruppe auf. Zudem findet man etwas negatives Potential in der Umgebung des Sauerstoffs der C–OH-Gruppe, was in den übrigen drei Fällen nicht vorhanden ist. Das experimentelle Potential ist beim Sauerstoff O(3) der Carboxylgruppe am stärksten ausgeprägt. Die Verteilung des negativen Potentials in der Umgebung der Carboxylatgruppe ist in allen theoretischen Rechnungen symmetrisch und nierenförmig ausgeprägt. Zwar findet man auch im Experiment eine nierenförmige Verteilung, jedoch ist diese stärker in der Umgebung von O(2). D. h. im Experiment ist die Seite mit den Atomen O(2) und O(3) stärker negativ polarisiert, was auch durch das kleine „Band“ durchgängigen negativen Potentials zwischen diesen Atomen angedeutet wird. Für

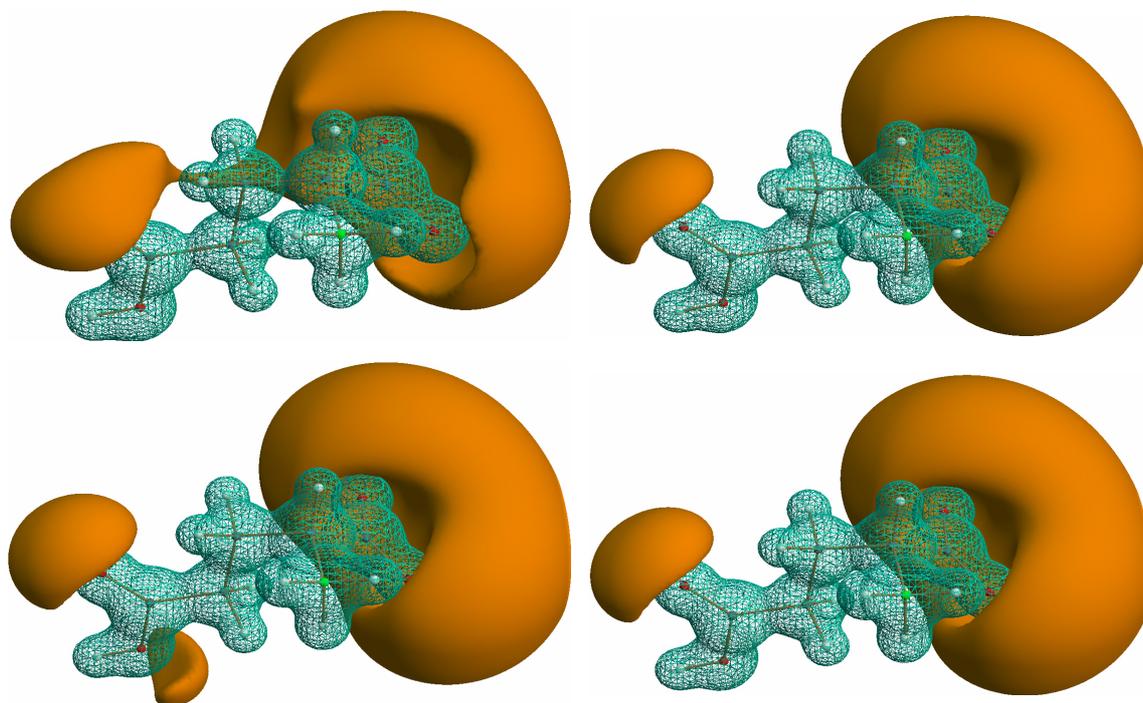


Abbildung 6.6 Dreidimensionales elektrostatisches Potential: Experiment (links oben), HF/6-311++G(3df,3pd) (rechts oben), HF/3-21G(d) (links unten), HF/6-311++G(d,p) (rechts unten). Isooberflächen: positives Potential $+0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ (blaugrün, als Netz), negatives Potential $-0.08 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ (orangerot, gefüllt).

O(2) findet man zudem eine größere Monopolpopulation als für O(1). Somit läßt sich die Asymmetrie des Potentials in der Carboxylatgruppe erklären. Die theoretischen Potentiale auf unterschiedlichem Niveau zeigen die Variation bei Verwendung verschiedener Basissätze und belegen zugleich, daß eine kleine Basis ungeeignet ist für einen Vergleich mit dem aus dem Kristallfeld extrahierten experimentellen elektrostatischen Potential.