

## 7.1 Strukturbeschreibung und Messung

Lysin gehört neben Arginin und Histidin zu den basischen Aminosäuren, da sie eine zusätzliche basisch wirkende  $\text{NH}_2$ -Gruppe enthält. Der Rest besteht aus der Gruppe  $-(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$ . Abbildung 7.1 zeigt die Neutralform.

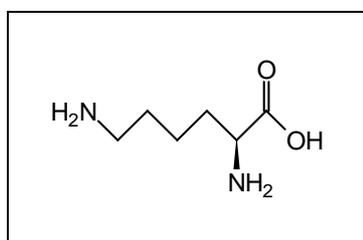


Abbildung 7.1 Lysin

Lysin gehört zu den essentiellen Aminosäuren. Bei der hier untersuchten Verbindung handelt es sich allerdings um DL-Lysin Hydrochlorid bei der die terminale Aminogruppe ebenso wie die  $\alpha$ -Aminogruppe protoniert ist. Diese Situation kommt auch häufig in Proteinen vor, so daß Lysinreste in diesen Fällen für positive Ladungen verantwortlich sind. Um die Ladungsneutralität zu wahren, muß natürlich das Chloridgegenion in der Kristallpackung kokristallisiert sein.

Von der hier untersuchten Verbindung gibt es nur zwei Einträge in der CSD-Datenbank mit mäßigen Gütefaktoren von 18 bzw. 10% [128]. Es handelt sich dabei um Raumtemperaturuntersuchungen. Die Verbindung, welche in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  kristallisiert, wurde am Meßplatz D3 bei einer Wellenlänge von  $0.5 \text{ \AA}$  bis zu einer Auflösung von  $1.38 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen. Insgesamt konnten etwas über 70000 Reflexe gemessen werden, davon gut 15000 unabhängige, so daß im Mittel eine 4-fache Überbestimmung vorliegt. Weitere Details zur Messung finden sich in Tabelle 7.1 auf Seite 74. Die zwitterionische Molekülkonformation im Kristall und die verwendeten Atomnamen sind in Abbildung 7.2 auf Seite 74 zu sehen.

Die Ergebnisse einer ersten sphärischen Verfeinerung sind in Tabelle 7.2 auf Seite 75 aufgelistet. Die Daten der Geometrieoptimierung im Vergleich zum Experiment finden sich in Tabelle A.5 auf Seite 190. Die Konformationen sind wiederum verschieden. Die Torsion  $\text{C}(2)\text{-C}(3)\text{-C}(4)\text{-C}(5)$  unterscheidet sich um  $76^\circ$ , somit ist die Kohlenstoffkette deutlich anders zum Grundfragment orientiert.

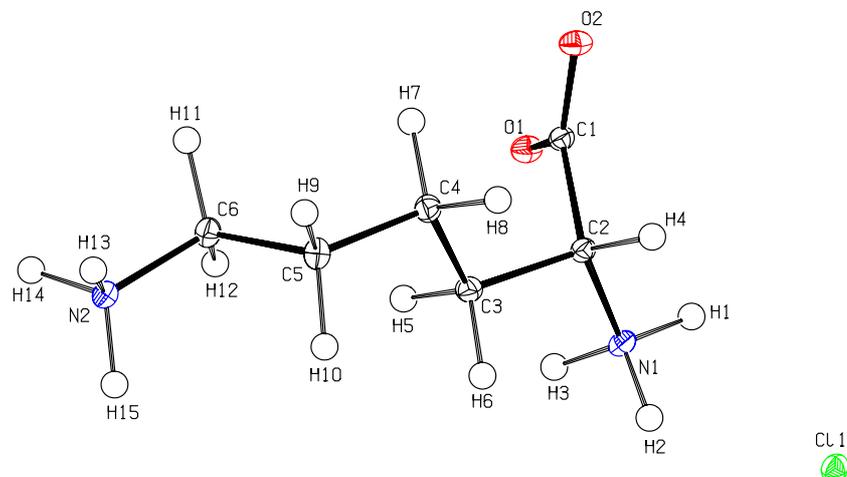


Abbildung 7.2 Thermische Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit).

Formel	$C_6O_2N_2H_{15}^+ Cl^-$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
Z	4
a [Å]	9.1566(5)
b [Å]	11.1658(4)
c [Å]	8.5465(4)
$\beta$ [°]	105.831
V [Å <sup>3</sup> ]	840.66
F(000)	392.0
$D_x$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.443
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.45 × 0.41 × 0.32
Strahlung/Meßplatz	Synchrotron/D3
$\lambda$ [Å]	0.5000
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.22
Temperatur [K]	100
Scan Typ	$\omega$
Schrittweite [°]	0.1
Belichtungszeit [s]	5
hkl-Bereich	$-13 \leq h \leq 25$ $-30 \leq k \leq 29$ $-19 \leq l \leq 23$
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ [Å <sup>-1</sup> ]	1.38
d [Å]	0.36
N <sub>gesamt</sub>	70359
N <sub>unique</sub>	15429
N <sub>unique</sub> (3 $\sigma$ )	7970
R <sub>int</sub>	0.0474

Tabelle 7.1 Kristallographische Daten und experimentelle Bedingungen.

## 7.2 Multipolverfeinerung

Für die Multipolverfeinerung von DL-Lysin Hydrochlorid wurden idealisierte Abstände zu den H-Atomen angenommen. Sie betragen 1.04 Å für N–H- und 1.08 Å für C–H-Bindungen. Diese wurden im Verlauf der Verfeinerung fixiert. Eine weitere Randbedingung war die Elektroneutralität der Elementarzelle. Ein Ladungstransfer zwischen Chloridion und dem Lysinmolekül wurde jedoch zugelassen. Für diese Verbindung wurde eine besondere Verfeinerungsstrategie angewendet. Eine Diskussion findet sich auch in [129]. Das *rigid body*-Bewegungsmodell wurde an die Verschiebungsparameter  $\mathbf{U}$  einer ersten Multipolverfeinerung angepaßt. Aus diesem Fit ist es möglich, neue  $\mathbf{U}$ -Werte zu berechnen, die einer *rigid body*-Bewegung entsprechen. Diese  $\mathbf{U}(\text{RGB})$ -Werte erfüllen den Hirshfeld-Test für alle Bindungen und 1,3-Kontakte *1,3-links*. Nun wird eine weitere Multipolverfeinerung mit diesen  $\mathbf{U}(\text{RGB})$  durchgeführt, wobei die *rigid-bond*-Bedingung nur für Bindungen und *1,3-links* beibehalten wird. Dies führt zu zuverlässigeren  $\mathbf{U}$ -Werten [130]. Für diese Bindungen und *links* wird  $\Delta(\mathbf{U})$  gleich Null. Diese Vorgehensweise ist jedoch kritischer als jene, die bei Serin beschrieben ist. Sie ist aber einfacher durchführbar. Im Endeffekt ist es das Ziel, mit Hilfe der *rigid-bond*-Bedingungen die Projektion der statischen Elektronendichte in die Verschiebungsparameter zu verhindern. Für folgende Bindungen wurden *rigid-bond*-Bedingungen angewandt: C(1)–C(2) und C(2)–N(1). Für die Fragmente C(1) O(1) O(2), C(2) C(3) C(4), C(3) C(4) C(5), C(4) C(5) C(6) und C(5) C(6) N(2) wurden *rigid-link*-Bedingungen angewandt. Für die Atome C(3) und C(6) wurde lokale *m*-Symmetrie angenommen. Bei den Atomen C(4) und C(5) wurde lokale *mm2*-Symmetrie definiert, wobei für C(5) die selben Valenzpopulationsparameter wie für C(4) angenommen wurden. Hierfür war die Definition von *Dummy*-Atomen erforderlich. Die Tabelle A.6 auf Seite 190 zeigt das lokale atomare Koordinatensystem. Sauerstoff-, Stickstoff- und Kohlenstoffatome wurden bis zum hexadekapolaren Niveau verfeinert. Für die Wasserstoffatome wurden bindungsgerichtete Dipole verwendet. Das Chloridanion wurde lediglich mit seinem sphärischen Strukturfaktor verfeinert. Versuche mit anisotropen Gram-Charlier-Expansionen [131] höherer Ordnung waren nicht erfolgreich. Der  $\kappa$ -Parameter für  $\text{Cl}^-$  wurde auf 1.0 gesetzt und nicht verfeinert. Ebenso bekamen alle Wasserstoffatome ein festes  $\kappa$  von 1.38 zugewiesen. Eigene  $\kappa$ -Parameter bekamen O(1),

Modell			Atom A	Atom B	DMSDA
	Sphärisch	Multipol			
NREF	7970		O(1)	C(1)	0
NVAR	115	310	O(2)	C(1)	0
$R(F)$	0.0407	0.0333	N(1)	C(2)	0
$R_w(F)$	0.0362	0.0261	N(2)	C(6)	0
GOF	2.32	1.69	C(1)	C(2)	0
			C(2)	C(3)	0
			C(3)	C(4)	0
			C(4)	C(5)	0
			C(5)	C(6)	0

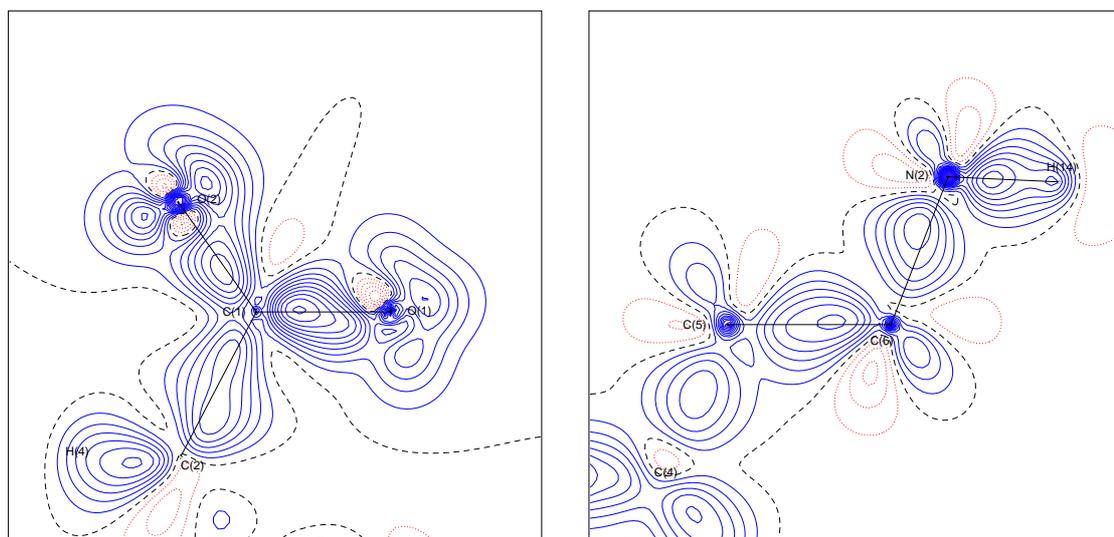
**Tabelle 7.2** Gütefaktoren, NREF bezeichnet die Anzahl der Reflexe, NVAR die Anzahl der verfeinerten Variablen, GOF den Goodness of fit.

**Tabelle 7.3** Hirshfeld *rigid bond test*. Differenz der mittleren Verschiebungsparameter DMSDA (*different mean square displacement amplitudes*) für gebundene Atome in Einheiten von  $1 \cdot 10^4 \text{ \AA}^2$ .

O(2), C(1), C(2) und C(6). Für die Atome N(1) und N(2) wurde das selbe  $\kappa$  angenommen, ebenso für die Atome C(3), C(4) und C(5). Die Valenzpopulationen von H(2) und H(3) der  $\alpha$ -Aminogruppe wurden auf diejenige von H(1) beschränkt, ebenso wie die Atome H(13), H(14) und H(15) der terminalen Aminogruppe. Weiterhin wurden die Atome H(6) bis H(12) der Methylengruppe auf das entsprechende Atom H(5) in ihrem Populationsparameter beschränkt. Die C-, N- und O-Atome wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome isotrop, obwohl das oben beschriebene Verfahren eventuell auch eine anisotrope Behandlung der Wasserstoffatome zulässt. 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. 7970 Strukturfaktoren mit  $F_{\text{obs}}(\mathbf{H}) > 3\sigma(F_{\text{obs}}(\mathbf{H}))$  wurden in die Verfeinerung mit einbezogen. Insgesamt enthielt das Modell 310 Variablen, womit ein Reflex-/Parameter-Verhältnis von 27 zustande kam. Das Modell konnte bis zu einem  $R_w(F)$  von 0.0261 verfeinert werden. Weitere Gütefaktoren sind in Tabelle 7.2 auf der vorherigen Seite verzeichnet. Aufgrund der angenommenen *Constraints* liefert der Hirshfeld-Test (Tabelle 7.3 auf der vorherigen Seite) Werte von 0 für alle Bindungen.

### 7.3 Deformationselektronendichte

In Abbildung 7.3 sind die statischen Deformationsdichten in zwei ausgewählten Molekülebenen zu sehen. Die Deformationsdichtekarte in der Ebene der Carboxylatgruppe zeigt die Bindungsdichte in den kovalenten Bindungen C(2)–C(1), C(1)–O(1) und C(1)–O(2). Wie aus der Abbildung klar erkennbar ist, ist die Bindung C(2)–C(1) deutlich schwächer als die beiden C–O-Bindungen. Diese sind nochmals deutlich in der Stärke differenziert, das Maximum liegt für C(1)–O(2) bei  $0.7 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ , für C(1)–O(1) sogar bei  $1.0 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Die quantitative topo-



**Abbildung 7.3** 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.

logische Analyse bestätigt diese Trends, insbesondere die sehr starke Bindung C(1)–O(1). Weiterhin sind an beiden Sauerstoffatomen die Dichtemaxima der freien Elektronenpaare erkennbar. Diese sind deutlich deformiert, besonders an O(1). Eventuell ist diese Deformation auf den Einfluß des Chloridgegenions zurückzuführen. Zudem ist das Maximum an O(1) mit  $0.6 \text{ eÅ}^{-3}$  geringer als an O(2) mit  $0.8 \text{ eÅ}^{-3}$ . Dies wird auch durch die quantitative Analyse der nichtbindenden Ladungskonzentrationen bestätigt. In der Ebene der terminalen Aminogruppe sind die Maxima für die kovalenten Bindungen N(2)–H(14), N(2)–C(6) und C(5)–C(6) zu erkennen, ebenso wie das Maximum für die Bindung C(4)–C(5), welche jedoch nicht exakt in der Zeichenebene liegt. Entsprechend der Anzahl der Konturlinien müßte die Bindung C(5)–C(6) ( $0.6 \text{ eÅ}^{-3}$ ) etwas stärker als N(2)–C(6) ( $0.5 \text{ eÅ}^{-3}$ ) sein. Dies wird durch die bindungstopologischen Parameter allerdings nicht bestätigt. Dieser Unterschied liegt sehr wahrscheinlich in den generellen Schwächen des Promolekülmodells begründet.

## 7.4 Topologische Analyse

In Tabelle 7.4 auf Seite 78 sind die aus der oben beschriebenen Multipolverfeinerung erhaltenen Populationsparameter aufgelistet. Die beiden Sauerstoffatome O(1) und O(2) tragen deutlich negative Ladungen von  $-0.40 \text{ e}$  und  $-0.58 \text{ e}$ , ebenso sind die beiden Stickstoffatome stark negativiert. N(1) bekommt eine Ladung von  $-0.49 \text{ e}$ , N(2) trägt mit  $-0.59 \text{ e}$  sogar die am stärksten negative Ladung aller Atome. Im Gegensatz zu den anderen Aminosäuren bekommen sowohl C(1) als auch C(2) jeweils schwach positive Ladungen. Bei Serin und Valin sind beide C-Atome jeweils leicht negativ geladen, bei Asparagin, Glutaminsäure und Prolin findet man entgegengesetzte Ladungen mit teilweise hoher Differenz. Die Ladungsdifferenz beträgt hier nur  $0.01 \text{ e}$  und somit wird die Bindung C(1)–C(2) als unpolar im Gegensatz zu den anderen Aminosäuren beschrieben. Die anderen Kohlenstoffatome tragen jedoch deutlich negative Ladungen. Die Gruppenladung der  $\text{COO}^-$ -Gruppe liegt mit  $-0.93 \text{ e}$  fast an der einfach negativen Formalladung. Auch die  $\alpha$ -Aminogruppe trägt mit  $+0.74 \text{ e}$  eine erstaunlich hohe positive Ladung. Dies ist vor allem den stark positiven H-Atomen zu verdanken. Für die terminale Aminogruppe, die ebenfalls protoniert ist, ergibt sich mit  $+0.64 \text{ e}$  auch eine recht hohe positive Ladung. Interessant ist auch die Ladungsverteilung in den verschiedenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen. So sind die Methylengruppen um C(4) und C(5) im Prinzip neutral, während jene um C(3) mit  $-0.06 \text{ e}$  eine leicht negative Ladung trägt. Erstaunlich ist die recht hohe positive Ladung von  $+0.34 \text{ e}$  an der Methylengruppe um C(6). Zusammen mit der terminalen Aminogruppe ergibt sich also an diesem Ende des Moleküls eine fast ganze positive Ladung. Im Vergleich zu den anderen Aminosäuren ergab die Verfeinerung teilweise deutlich von ihrem Startwert 1.0 verschiedene radiale *Screening*-Parameter. So wird für O(2) mit 0.970 die größte Expansion gefunden, dicht gefolgt von O(1). Auch die Kohlenstoffatome C(3), C(4) und C(5) zeigen eine vergleichbare Expansion der  $\kappa$ -Parameter. Diese ist auch sehr deutlich bei den beiden Stickstoffatomen sichtbar. Eventuell sind hiermit die großen Unterschiede zwischen Theorie und Experiment in der quantitativen topologischen Analyse (Abschnitt 7.4.1) zu erklären. Die übrigen Kohlenstoffatome zeigen nur eine geringe Kontraktion, wie sie auch bei anderen Verfeinerungen üblich ist.

	O(1)	O(2)	N(1)	N(2)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
$\kappa$	0.972	0.970	0.982	0.982	1.011	1.004	0.975	0.975	0.975	1.005
$P_v$	6.40	6.58	5.49	5.59	3.95	3.96	4.52	4.45	4.45	4.12
$P_{11}$	-0.07		-0.03	0.02	0.05	-0.05				-0.03
$P_{1-1}$	-0.02	0.03		0.03	0.04	-0.08	-0.03			-0.09
$P_{10}$	0.04	0.03	-0.04	-0.07	-0.05			0.05	0.05	
$P_{20}$	-0.07	-0.04	-0.03	-0.07	0.09	0.07	0.05	0.05	0.05	
$P_{21}$		0.03	0.05	0.02		-0.03				
$P_{2-1}$	-0.08	0.02	-0.03		-0.10	0.14				
$P_{22}$	0.02	-0.10		-0.03	-0.28	0.04	-0.09	0.03	0.03	0.06
$P_{2-2}$	-0.05	0.02	-0.03		-0.03	-0.07				0.10
$P_{30}$	-0.02		0.17	0.22	0.30	0.25		0.03	0.03	
$P_{31}$				-0.03	0.04		-0.13			-0.12
$P_{3-1}$		-0.03	0.03	0.04	0.04		-0.18			-0.24
$P_{32}$		0.02	-0.02	0.04	0.21			0.31	0.31	
$P_{3-2}$	-0.02				0.03					
$P_{33}$	0.04	0.03	-0.04	0.03			0.17			0.24
$P_{3-3}$	-0.03	0.03	-0.13	-0.18		-0.12	-0.07			-0.05
$P_{40}$	0.04	0.05	0.03			-0.05	-0.03		-0.02	0.07
$P_{41}$	-0.05	-0.04		-0.07	0.05					
$P_{4-1}$		-0.06	0.09	0.03	-0.05	0.04				
$P_{42}$		-0.06				-0.07	-0.05	0.03	0.03	
$P_{4-2}$			-0.04	-0.05	-0.05	-0.08				0.14
$P_{43}$	-0.03			-0.03	0.04	-0.03				
$P_{4-3}$	-0.05			0.14	-0.05					
$P_{44}$	0.04	0.02	-0.07				0.06	0.04	0.04	
$P_{4-4}$	-0.04	-0.02		0.07	0.10					
	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)	H(10)
$\kappa$	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38
$P_v$	0.59	0.59	0.59	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77
$P_{10}$	0.11	0.11	0.11	0.25	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
	H(11)	H(12)	H(13)	H(14)	H(15)					
$\kappa$	1.38	1.38	1.38	1.38	1.38					
$P_v$	0.77	0.77	0.59	0.59	0.59					
$P_{10}$	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11					

**Tabelle 7.4** Multipolpopulationen. Nur Populationen mit  $|P_{lm}| > 1\sigma(P_{lm})$  sind aufgelistet.

#### 7.4.1 Kritische Punkte der Elektronendichte

Eine Aufstellung der quantitativen bindungstopologischen Parameter findet sich in Tabelle 7.5 auf Seite 79. Betrachtet man die Elektronendichte am kritischen Punkt, so fallen die großen Unterschiede zwischen Theorie und Experiment bei den Bindungen O(1)–C(1) und N(2)–C(6) auf. Diese sind zwar bei Verwendung der höheren Basis etwas geringer, liegen aber immer noch bei 12 bzw. 16%. Dies liegt höher als bei den anderen Aminosäuren.

Bindung	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$d$	$\epsilon$	Bindung	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$d$	$\epsilon$
O(1)–C(1)	2.58	–6.9	0.837	0.03	C(2)–C(3)	1.72	–16.3	0.774	0.05
	2.69	–15.2	0.836	0.07		1.73	–16.7	0.771	0.05
	2.75	–33.0	0.772	0.11		1.73	–16.7	0.781	0.04
	3.06(5)	–42.1(3)	0.772	0.10		1.60(4)	–10.1(1)	0.781	0.19
O(2)–C(1)	2.55	–10.0	0.842	0.04	C(3)–C(4)	1.71	–16.3	0.766	0.02
	2.65	–17.8	0.841	0.09		1.73	–16.7	0.766	0.02
	2.65	–26.8	0.818	0.10		1.72	–16.5	0.780	0.01
	2.78(6)	–41.2(4)	0.818	0.03		1.69(3)	–9.8(1)	0.780	0.09
N(1)–C(2)	1.55	–6.45	1.017	0.07	C(4)–C(5)	1.68	–16.0	0.709	0.02
	1.59	–11.0	1.008	0.05		1.70	–16.5	0.713	0.01
	1.65	–15.2	0.875	0.01		1.71	–16.3	0.765	0.01
	1.54(4)	–7.6(2)	0.875	0.14		1.69(2)	–11.3(1)	0.765	0.01
N(2)–C(6)	1.51	–0.56	1.022	0.02	C(5)–C(6)	1.74	–17.3	0.684	0.02
	1.55	–5.4	1.015	0.02		1.76	–17.8	0.691	0.02
	1.66	–14.2	0.847	0.01		1.77	–17.3	0.738	0.02
	1.85(4)	–16.6(2)	0.847	0.24		1.79(3)	–13.7(1)	0.738	0.02
C(1)–C(2)	1.79	–18.7	0.716	0.06					
	1.81	–19.2	0.725	0.07					
	1.82	–18.8	0.772	0.09					
	1.72(4)	–10.6(1)	0.772	0.08					

**Tabelle 7.5** 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,  $\epsilon$  die Bindungselliptizität,  $d$  [ $\text{\AA}$ ] 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.

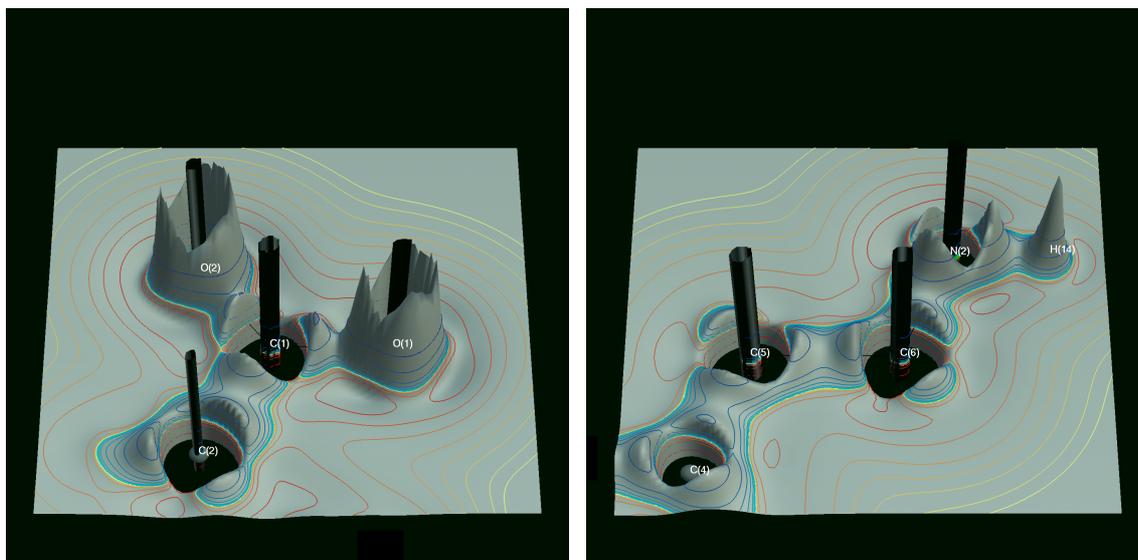
Für die Bindung O(2)–C(1) beträgt dieser Unterschied nur 5%, ebenso bei der Bindung C(1)–C(2). Eine weniger gute Übereinstimmung findet sich außerdem bei C(2)–C(3) mit 8%. Ansonsten findet man für die restlichen C–C-Bindungen sowie für N(1)–C(2) lediglich Differenzen zwischen 1 bis 3% zwischen Theorie und Experiment, wobei der niedrigere Basissatz hier sogar etwas besser abschneidet. Dies gilt für diese Bindungen auch bei der Betrachtung der Laplacefunktion. Hier sind jedoch bedeutend größere Abweichungen zu finden. Für C(2)–C(3) liegen diese bei 40%, für C(4)–C(5) um 10, für C(5)–C(6) um 20% darunter. Erstaunlich sind die im Trend unterschiedlichen Ergebnisse der beiden Basissätze bei den N–C-Bindungen. So liefert das Experiment für N(2)–C(6) einen Wert von  $-16.6 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ , die theoretischen Werte liegen sehr deutlich darunter. Der äußerst niedrige Wert von  $-0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  (HF/6-311++G(d,p)) suggeriert sogar einen Übergang zur ionischen Wechselwirkung. Bei Verwendung des höheren Basissatzes wird dieser Trend zwar nicht bestätigt, jedoch wird der Bindung immer noch eine sehr geringe Ladungskonzentration zugeordnet. Für die Bindung N(1)–C(2) hingegen liefert erstaunlicherweise der niedrigere Basissatz eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment (14% Diskrepanz), während die hohe Basis immerhin schon 31% Unterschied ergibt. Dieses Verhalten wurde bei den N–C-Bindungen anderer Aminosäuren nicht gefunden.

Die Elliptizitäten ergeben ein uneinheitliches Bild und scheinen schwer interpretierbar. Im Falle der Rechnungen kann keine eindeutige Entscheidung zugunsten eines Basissatzes gemacht werden. Für die Bindungen C(1)–C(2), C(4)–C(5) und C(5)–C(6) findet man eine gute Übereinstimmung der Rechnungen mit dem Experiment, unabhängig von der verwendeten Basis. Bei den beiden letzteren Bindungen liegen die  $\epsilon$ -Werte fast bei Null, entsprechend einer reinen Einfachbindung. Die Bindungen C(1)–C(2) und C(3)–C(4) zeigen im Experiment leicht asphärischen Charakter, der allerdings nur im ersten Fall von der Theorie bestätigt wird. Der sehr hohe Wert von 0.19 für C(2)–C(3) im Experiment scheint überbewertet, zumal es in der Theorie kaum Anzeichen für einen entsprechenden Trend gibt. Ebenso scheint es sich mit der Bindung N(2)–C(6) zu verhalten. Der experimentelle Wert erscheint problematisch, zumal durch die Protonierung des Aminstickstoffs keine Möglichkeit zur Mesomerie besteht. Auch die Bindung N(1)–C(2) der  $\alpha$ -Aminogruppe wird im Experiment deutlich asphärischer als in der Theorie gesehen, ein Befund der auch bei anderen Aminosäuren beobachtet werden kann. Die Elliptizitäten der beiden C–O-Bindungen sind ebenfalls verschieden. Dies wird bei anderen Aminosäuren auch in unterschiedlichem Ausmaß gefunden. Inwieweit dafür intermolekulare Wechselwirkungen verantwortlich sind, ist schwer einzuschätzen. Bezüglich der Positionen  $d$  der kritischen Punkte in den beiden Rechnungen gibt es kaum Unterschiede. Die HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung liegt mit einer Ausnahme (C(2)–C(3)) etwas näher an der experimentell ermittelten Position. Für die C–C-Bindungen betragen die Diskrepanzen zwischen dieser Rechnung und dem Experiment zwischen 0.010 und 0.052 Å, für O(2)–C(1) 0.023 und für O(1)–C(1) 0.064 Å. Wie schon bei den zuvor besprochenen Aminosäuren sind die Unterschiede bei den N–C-Bindungen beträchtlich höher, nämlich 0.133 Å bei N(1)–C(2) und sogar 0.168 Å für N(2)–C(6). Hier findet man auch die größten Abweichungen für die Laplacefunktion.

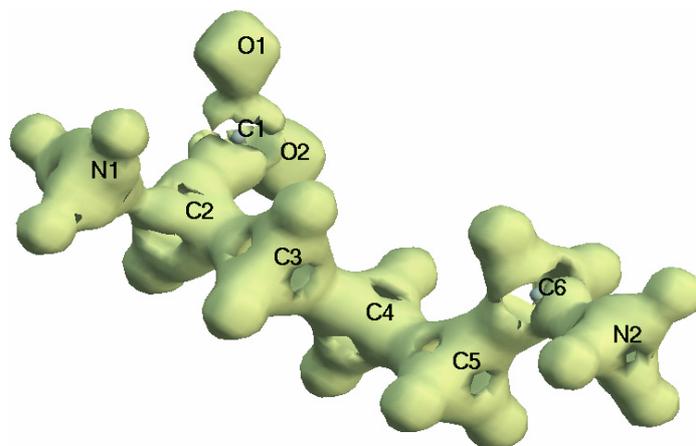
#### 7.4.2 Laplacefunktion

In Abbildung 7.4 auf Seite 81 sind Reliefdarstellungen der experimentellen Laplacefunktion zu sehen. In der Ebene der Carboxylatgruppe sind die typisch sattelförmigen Bereiche für die kovalenten Bindungen C(1)–C(2), C(1)–O(1) und C(1)–O(2) zu erkennen. Das Maximum für die C–C-Bindung ist erheblich kleiner als das für die C–O-Bindungen. Am Sauerstoff O(2) verschwimmt das Maximum der bindenden Ladungskonzentration von C(1)–O(2) mit einem der beiden Maxima, die den nichtbindenden Ladungskonzentrationen entsprechen. Am O(1) ist diese Situation besser aufgelöst, doch treten hier die nichtbindenden Ladungskonzentrationen in der Valenzschale nicht besonders deutlich hervor. Zudem zeigt die Laplacefunktion im Valenzbereich beider Sauerstoffe einen unruhigen und zackigen Verlauf. Dieser ist wesentlich kontinuierlicher in der Ebene der terminalen Aminogruppe. Die Maxima der bindenden Ladungskonzentrationen der kovalenten Bindungen C(5)–C(6), C(6)–N(2) und N(2)–H(14) sind klar zu erkennen. Desweiteren jene der Bindung C(4)–C(5), die jedoch nicht ganz in der Zeichenebene liegt. Ebenfalls sichtbar ist das etwas höhere Maximum der Bindung C(6)–N(2) im Vergleich zur Bindung C(5)–C(6).

Die reaktive Oberfläche des Lysinmoleküls ist in Abbildung 7.5 auf Seite 81 dargestellt. Die Valenzschalenladungskonzentration ist am Kohlenstoff C(1) deutlich vermindert, was dieses Atom zum bevorzugten Ort eines nucleophilen Angriffs macht. Erstaunlicherweise ist auch



**Abbildung 7.4** Reliefdarstellung der Laplacefunktion in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ebene der terminalen Aminogruppe (rechts).



**Abbildung 7.5** Nulloberfläche ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0$ ) der Laplacefunktion. Reaktive Oberfläche.

an C(6) eine sehr deutliche Ladungsverringung auszumachen, die trotz des protonierten Stickstoffs N(2) immer noch durch den relativ starken induktiven Effekt verursacht wird. Aufgrund der langgezogenen Molekülgestalt ist es nicht einfach, beide Effekte gleichzeitig darzustellen. Deshalb ist es schwierig zu erkennen, daß im Falle der Carboxylatgruppe die stärkste Ladungsverminderung einerseits zwischen den beiden Sauerstoffatomen, andererseits ober- und unterhalb der COO-Ebene auftritt. Im Falle des Atoms C(6) finden sich solche Durchbrechungen der Valenzschalenladungskonzentration auf der dem Atom N(2) entgegengesetzten Seite, sowie seitlich, jeweils unterhalb der Methylenwasserstoffe.

### 7.4.3 Wasserstoffbrückenbindungen

Die Verbindung DL-Lysin Hydrochlorid zeigt nur sechs intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, deren geometrische und topologische Analyse in Tabelle 7.6 auf Seite 83 aufgelistet ist. An drei dieser Wechselwirkungen ist das kokristallisierende Chloridion beteiligt. Darunter ist der Kontakt Cl(1)···H(2)–N(1) als der am schwächsten wirkende zu sehen, da der Wert für die Elektronendichte am kritischen Punkt mit  $0.07 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  sehr niedrig ist. Dies trifft auch für die Laplacefunktion und den Wert der positiven Krümmung  $\lambda_3$  zu. Die drei O···H–N-Brücken sind von vergleichbarer Stärke, jedoch bildet O(2) zwei, O(1) nur eine solche Wechselwirkung aus. Dies macht sich wiederum in den Bindungslängen der Carboxylatgruppe bemerkbar. Für die Bindung O(1)–C(1) findet man  $1.2523 \text{ \AA}$ , für O(2)–C(1)  $1.2632 \text{ \AA}$ . Somit wird also durch die zwei Wechselwirkungen an O(2) mehr Elektronendichte aus der Bindung abgezogen (siehe auch Tabelle 7.5 auf Seite 79) und damit die Bindung zu C(1) etwas länger als jene von O(1). Die größte Ladungskonzentration von  $4.1 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  bei O(2)···H(1)–N(1) wird durch die größte positive Krümmung  $\lambda_3 = 5.95 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  verursacht. Auch der Wert der Elektronendichte von  $0.16 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  bestätigt dies. Die gefundenen Werte der Laplacefunktion am kritischen Punkt der Wasserstoffbrückenbindung sind durchweg positiv. Dies entspricht also einer überwiegend elektrostatischen Natur der Wasserstoffbrückenbindungen. Der kritische Punkt liegt näher wenn Sauerstoff das Akzeptoratom ist und weiter entfernt von diesem im Falle von Chlor. Bei vier dieser H-Brücken befindet sich der kritische Punkt sehr nahe an der direkten geometrischen Verbindungslinie zwischen Akzeptor- und Wasserstoffatom. In diesen Fällen findet man auch die größten Winkel  $\alpha(\text{A}\cdots\text{H}-\text{D})$  von ca.  $160$  bis  $170^\circ$ . Für die schwächste Wechselwirkung ist dieser Abstand mithin am größten.

### 7.4.4 Valenzschalenladungskonzentrationen

Da bei DL-Lysin Hydrochlorid beide Aminogruppen protoniert sind, wurden erwartungsgemäß nur bei den Sauerstoffatomen der Carboxylatgruppe nichtbindende Valenzschalenladungskonzentrationen gefunden. Deren quantitative topologische Analyse ist in Tabelle 7.7 auf Seite 84 aufgelistet. Der Wert der Elektronendichte zeigt eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Unterschiede liegen lediglich zwischen 2 und 4%. Auffällig ist, daß im Fall von O(1) die Rechnung einen höheren Wert als das Experiment ergibt, wohingegen dies beim O(2) genau umgekehrt ist. Die Werte der Laplacefunktion sind jedoch in beiden Fällen beim Experiment, insbesondere bei O(2), deutlich negativer. Für O(1) beträgt die Diskrepanz zur Theorie erstaunlich niedrige 8 bis 9%, für O(2) liegt sie zwischen 16 und 21%. Dies ist vermutlich auf die höhere Anzahl intermolekularer Wechselwirkungen an diesem Atom zurückzuführen. Die Entfernung der kritischen Punkte der Laplacefunktion von den Sauerstoffatomen ist bei Theorie und Experiment nahezu identisch. Somit wird also der Radius bzw. die Ausdehnung der Valenzschale vergleichbar beschrieben. Die Winkel C(1)–O–CP liegen bei der Rechnung alle um  $109^\circ$ . Im Experiment weichen fast alle Winkel deutlich von diesem Wert ab. Dies wirkt sich auch auf die Winkel zwischen den beiden kritischen Punkten aus. So ist dieser bei O(1) auf ca.  $100^\circ$  verringert, während sich bei O(2) mit  $172.5^\circ$  schon fast eine lineare Anordnung ergibt. Die Theorie ergibt, wie bei den anderen Aminosäuren, Winkel um die  $145^\circ$ . Interessant ist auch die sehr gute Übereinstimmung des Winkels C(1)–O(1)–CP von  $146.7^\circ$  mit dem Winkel der entsprechenden

A···H–D	Symm./Transl.	$R(A···D)$	$R(A···H)$	$\alpha(A···H–D)$	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$	$R(A–CP)$	$R(CP–Bind)$
O(1)···H(3)–N(1)	$-x, -y, -z$ $-1 \ 1 \ 1$	2.8512(7)	1.8203(5)	170.4	0.15(2)	4.0(2)	–0.90	–0.82	5.70	1.196	0.048
O(2)···H(1)–N(1)	$x, 1/2-y, 1/2+z$ $0 \ 1 \ 0$	2.8128(7)	1.7980(5)	164.2	0.16(1)	4.1(2)	–1.03	–0.85	5.95	1.179	0.050
O(2)···H(14)–N(2)	$-x, -y, -z$ $-1 \ 1 \ 2$	2.8658(6)	1.8617(5)	161.3	0.14(1)	3.6(2)	–0.72	–0.66	4.96	1.218	0.104
Cl(1)···H(2)–N(1)	$-x, -y, -z$ $0 \ 1 \ 1$	3.3818(5)	2.5856(1)	133.1	0.07(1)	1.0(1)	–0.22	–0.19	1.37	1.712	0.246
Cl(1)···H(15)–N(2)	$-x, 1/2+y, 1/2-z$ $0 \ 0 \ 1$	3.1770(5)	2.1710(1)	162.1	0.14(1)	2.5(1)	–0.53	–0.52	3.59	1.483	0.090
Cl(1)···H(13)–N(2)	$-x, -y, -z$ $0 \ 1 \ 2$	3.1705(4)	2.1410(1)	170.1	0.14(1)	2.8(1)	–0.55	–0.55	3.87	1.468	0.061

**Tabelle 7.6** 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 Donoratom definiert ist.  $R(CP–Bind)$  [Å] ist der Abstand des kritischen Punktes von der Verbindungslinie Wasserstoff-Donoratom.  $\rho(\mathbf{r}_c)$  [eÅ<sup>–3</sup>] bezeichnet die Elektronendichte am kritischen Punkt. Neben der Laplacefunktion  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  [eÅ<sup>–5</sup>] sind auch die Krümmungen  $\lambda$  [eÅ<sup>–5</sup>] aufgelistet.

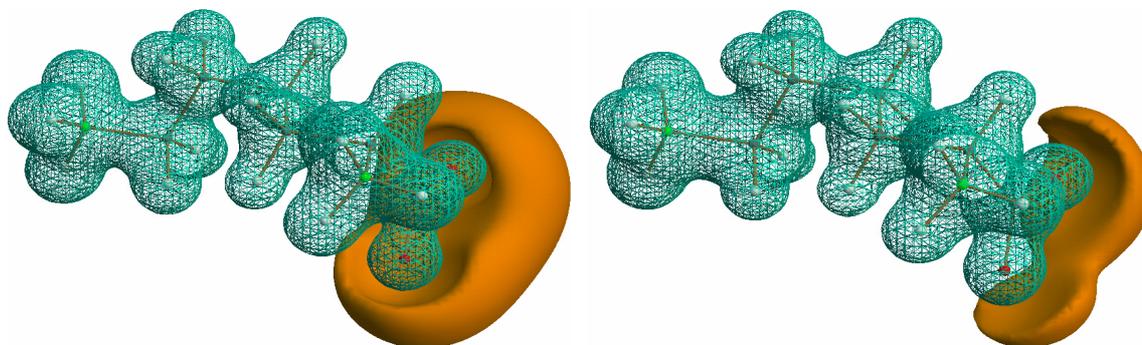
Wasserstoffbrückenbindung C(1)–O(1)···H(3) von  $143.2^\circ$ . Für den Sauerstoff O(2) findet man folgende Winkel für die H-Brücken:  $142.4^\circ$  für C(1)–O(2)···H(1) und  $100.3^\circ$  für C(1)–O(2)···H(14). Letzterer stimmt hervorragend mit dem Winkel C(1)–O(2)–CP von  $100.2^\circ$  überein. Die entsprechenden Winkel aus der theoretischen Rechnung liegen alle zwischen  $106$  und  $109^\circ$  und unterscheiden sich damit deutlich von den experimentellen Werten. Hier sieht man somit sehr klar den Einfluß intermolekularer Wechselwirkungen auf die Verteilung der Ladungskonzentration.

Atom (X)	$\rho(\mathbf{r}_c)$		$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$		$R$		C(1)–X–CP		CP <sub>1</sub> –X–CP <sub>2</sub>	
O(1)	6.20	6.09	–120.0	–131.9	0.345	0.344	107.9	146.7		
	6.03	5.84	–112.6	–122.9	0.348	0.348	109.1	110.2	143.0	99.9
O(2)	6.17	6.33	–119.4	–152.0	0.345	0.342	108.6	100.2		
	6.23	6.46	–122.1	–145.3	0.344	0.341	106.1	85.7	145.4	172.5

**Tabelle 7.7** 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.  $\rho(\mathbf{r}_c)$  [ $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ ] ist der Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt der Laplacefunktion  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  [ $\text{e}\text{\AA}^{-5}$ ].  $R$  [ $\text{\AA}$ ] bezeichnet den Abstand vom (3,+3) kritischen Punkt der Laplacefunktion zum entsprechenden Atom. C(1)–X–CP ist der Winkel, der durch die C(1)–X bzw. X–CP Vektoren gebildet wird. CP<sub>1</sub>–X–CP<sub>2</sub> entspricht dem Winkel der durch die Vektoren CP<sub>1</sub>–X und X–CP<sub>2</sub> definiert wird.

## 7.5 Elektrostatisches Potential

In Abbildung 7.6 sind das experimentelle und theoretische elektrostatische Potential dargestellt. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurden beide Potentiale am Kation, also ohne das Chloridanion, berechnet. Auffälligstes Merkmal beider Potentiale ist der nierenförmige Bereich negativen Potentials in der Region der Carboxylatgruppe. Dies ist jedoch beim experimentellen elektrostatischen Potential deutlich stärker ausgeprägt. Hier wird wiederum die starke Polarisierung durch das Kristallfeld, verstärkt durch das kokritsallisierende



**Abbildung 7.6** 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  $-0.08 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$  (orangerot, gefüllt).

Anion, sichtbar. Der Molekülrest wird dominiert von einer Hülle positiven Potentials. Somit ergibt sich ein fast linearer Dipol von der terminalen Aminogruppe zur Carboxylatgruppe. Dieser Effekt kann auch in der Kristallpackung der Verbindung beobachtet werden.

