

8.1 Strukturbeschreibung und Messung

Bei der hier untersuchten Verbindung handelt es sich um DL-Prolin Monohydrat. An dieser Verbindung gelang uns im Februar 1997 erstmals der Nachweis, daß genaue elektronische Eigenschaften experimentell innerhalb eines Tages unter Verwendung der Kombination Synchrotronprimärstrahlung/CCD-Flächendetektion erhalten werden können [3]. Prolin gehört zu den unpolaren Aminosäuren mit reinem Kohlenwasserstoffrest und ist zugleich die einzige zyklische Aminosäure. Abbildung 8.1 zeigt die neutrale Form.

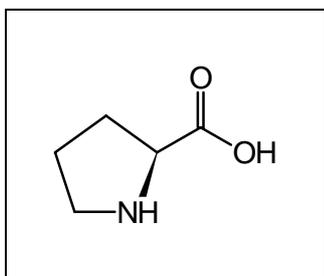


Abbildung 8.1 Prolin

Die Verbindung wurde am Meßplatz D3 mit einer Wellenlänge von 0.496 Å bis zu einer Auflösung von 1.12 Å⁻¹ gemessen. Von den über 33000 innerhalb eines Tages gemessenen Reflexen waren über 6700 unabhängig, so daß eine ca. 5-fache Überbestimmung vorliegt. Weitere Einzelheiten finden sich in Tabelle 8.1 auf Seite 88. Von DL-Prolin Monohydrat gibt es zwei Einträge in der CSD-Datenbank. In [132] wird die Struktur und deren Packung genauer beschrieben. Die Atomkoordinaten dieser Autoren konnten als Startmodell für die konventionelle Verfeinerung mit verwendet werden. Die Gütefaktoren finden sich in Tabelle 8.3 auf Seite 91. An dieser Verbindung wurde noch eine

zweite Messung ebenfalls mit Synchrotronstrahlung, jedoch mit einem punktförmigen Szintillationszähler zur Registrierung der Beugungsintensitäten durchgeführt. Nähere Details zu dieser Messung finden sich im Anhang in Tabelle A.9 auf Seite 192.

Abbildung 8.2 auf der nächsten Seite zeigt eine ORTEP-Darstellung [123] der zwitterionischen Konfiguration im Kristall. Der Fünfring ist nicht planar, sondern liegt in einer *envelope*-Konformation vor.

Auch für Prolin wurde eine Geometrieoptimierung mit anschließender Frequenzberechnung auf dem HF/6-311++G(d,p)-Niveau durchgeführt (siehe Tabelle A.7 auf Seite 191). Die Analyse der Torsionswinkel zeigt, daß das Molekül in der Geometrieoptimierung im wesent-

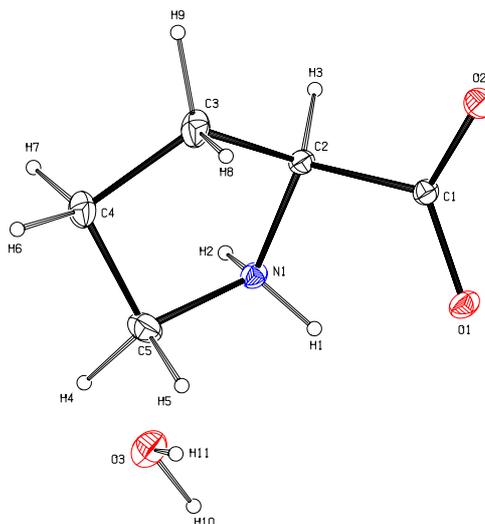


Abbildung 8.2 Thermische Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit).

Formel	$C_5O_2NH_9 \cdot H_2O$
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i> (Nr. 61)
Z	8
a [Å]	5.2534(34)
b [Å]	11.9866(53)
c [Å]	19.8639(10)
V [Å ³]	1250.84
F(000)	576.0
D_x [g·cm ⁻³]	1.414
Kristallgröße [mm ³]	0.52 × 0.35 × 0.20
Strahlung/Meßplatz	Synchrotron/D3
λ [Å]	0.496
μ [mm ⁻¹]	0.07
Temperatur [K]	100
Scan Typ	ω
Schrittweite [°]	0.1
Belichtungszeit [s]	5
hkl-Bereich	$-11 \leq h \leq 11$ $-26 \leq k \leq 26$ $-30 \leq l \leq 44$
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ [Å ⁻¹]	1.12
d [Å]	0.45
N_{gesamt}	33742
N_{unique}	6758
$N_{\text{unique}} (3\sigma)$	5238
R_{int}	0.0430

Tabelle 8.1 Kristallographische Daten und experimentelle Bedingungen.

lichen die gleiche Konformation einnimmt wie im Kristall. Dies ist aufgrund der starren Ringstruktur auch nicht überraschend. Die Differenzen liegen meist unter 4° , den größten Unterschied von 13° findet man in der Torsion C(5)–N(1)–C(2)–C(1).

8.2 Vergleich von CCD- und Szintillationsdetektion

Aus den beiden Messungen mit CCD-Flächendetektion und Szintillationsdetektion wurde eine Schnittmenge von Intensitätsdaten mit identischen hkl -Indices gebildet und eine Multipolverfeinerung mit dem nachfolgend in Abschnitt 8.3 beschriebenen Multipolmodell durchgeführt. Zwar konnte in beiden Verfeinerungen problemlose Konvergenz erzielt werden, es zeigen sich jedoch unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Güterwerte. Bei den in Abbildung 8.3 dargestellten Restelektronendichtekarten findet man eine erheblich rauschärmere Darstellung im Falle der CCD-Messung. Zudem treten bei der Messung mit Szintillationszähler sehr hohe Maxima und Minima im Bereich der Kerne und Bindungen als auch in deren Umgebung auf. Somit ist im Vergleich eine Modellierung der Elektronendichte, d. h. eine Anpassung der beobachteten Intensitätsdaten an das Modell, viel schwieriger im Falle der Szintillationsmessung und führt insgesamt zu einem schlechteren Ergebnis. Dies belegen auch die in der Tabelle 8.2 aufgeführten Gütefaktoren. Hierbei ist zu beachten, daß in die Verfeinerung die selbe Zahl von 6714 Reflexen Eingang fand, die Anzahl der beobachteten Reflexe bei den beiden Detektionsarten jedoch unterschiedlich ist. Erstaunlich ist die Beobachtung, daß trotz der höheren Anzahl beobachteter Reflexe mit Szintillationsdetektion die resultierenden Gütefaktoren deutlich schlechter sind als jene die mit den CCD-Daten erhalten werden. Dies deutet zum einen auf eine verbesserungswürdige flächenhafte Detek-

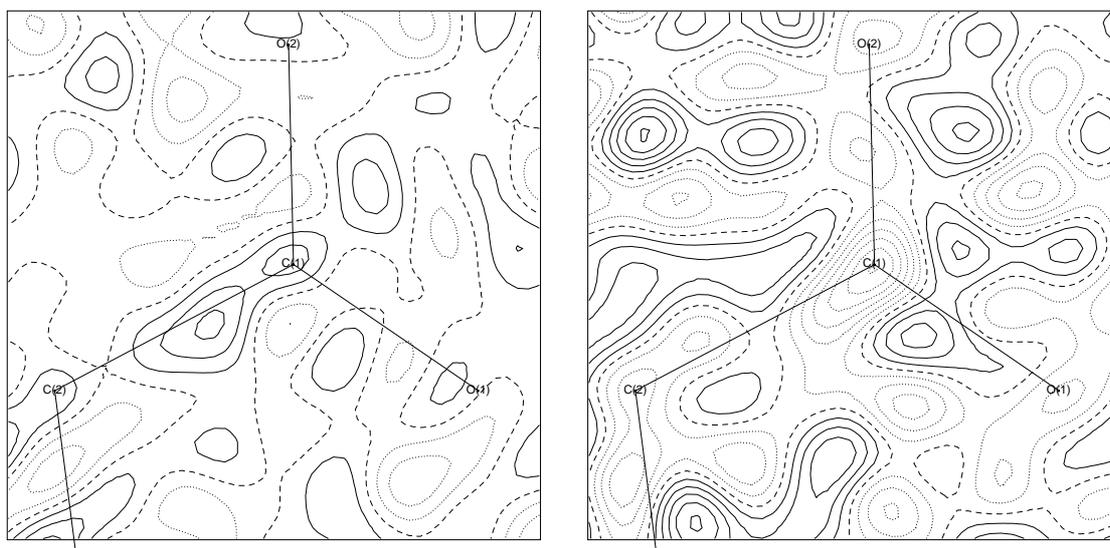


Abbildung 8.3 Restelektronendichte in der Ebene der Carboxylatgruppe. Messung mit CCD-Flächendetektion (links), Messung mit Szintillationszähler (rechts). Konturlinien im Abstand von $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Durchgezogene bzw. gepunktete Linien entsprechen positiven bzw. negativen Konturen. Die Nullkontur ist gestrichelt dargestellt.

tion hin, zum anderen scheinen aber die beobachteten Beugungsintensitäten, vermutlich aufgrund der hohen Redundanz, zuverlässiger gemessen zu sein.

	Detektion	
	CCD	Szinti
NREF	6714	
NVAR	310	
NREF (2σ)	5641	5825
$R(F)$	0.0358	0.0517
$R_w(F)$	0.0213	0.0452
GOF	1.32	3.98

Tabelle 8.2 Gütefaktoren der vergleichenden Multipolverfeinerung, mit CCD-Messung und Messung mit Szintillationszähler. NREF bezeichnet die Anzahl der Reflexe, NREF (2σ) die der beobachteten Reflexe, NVAR die Anzahl der verfeinerten Variablen, GOF den Goodness of fit.

8.3 Multipolverfeinerung

Als Randbedingung für die Multipolverfeinerung von DL-Prolin Monohydrat wurde die Elektroneutralität der Elementarzelle eingeführt. Desweiteren wurden zwei Gruppen definiert, die eine beinhaltete das Prolin- die andere das Wassermolekül. Zwischen diesen Gruppen wurde kein Ladungstransfer zugelassen. Alle Positionsparameter wurden für die Verfeinerung freigegeben. Die Wasserstoffatome wurden isotrop, die Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Um die Anzahl der Parameter zu verringern wurde lokale m -Symmetrie für die Atome N(1), C(3), C(4) und C(5) angewandt. Für den Sauerstoff O(3) des Wassermoleküls wurde lokale $mm2$ -Symmetrie angenommen. Ein *Dummy*-Atom mußte hierfür definiert werden. Das verwendete lokale Koordinatensystem zeigt Tabelle A.8 auf Seite 191. Die Nichtwasserstoffatome wurden bis zur hexadekapolaren Expansion verfeinert. Bei den Wasserstoffen kamen bindungsgerichtete Dipole zum Einsatz. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) der Carboxylatgruppe wurden mit dem gleichen κ -Parameter versehen. Ebenso die Atome C(3) und C(5) im Ring. Die anderen Atome wurden mit einem eigenen κ verfeinert. Der Startwert betrug 1.0 in allen Fällen. Für alle Wasserstoffe wurde ein fixiertes κ von 1.2 angenommen. Weiterhin wurden für die Wasserstoffatome chemische *Constraints* eingeführt. Für den Wasserstoff H(2) am Aminstickstoff wurde die selbe Population wie für H(1) angenommen. Die Methylenwasserstoffe H(5) bis H(9) wurden auf H(4) *constrained*, H(11) im Wassermolekül auf das entsprechende Atom H(10). 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. 5238 Strukturfaktoren mit $F_{\text{obs}}(\mathbf{H}) > 3\sigma(F_{\text{obs}}(\mathbf{H}))$ wurden in die Verfeinerung mit einbezogen. Insgesamt wurden 310 Variablen verfeinert, was zu einem Reflex-/Parameter-Verhältnis von ca. 17 führte. Konvergenz wurde nach drei Verfeinerungszyklen erreicht. Die Gütefaktoren sind in Tabelle 8.3 auf der nächsten Seite aufgelistet. Tabelle 8.4 auf der nächsten Seite zeigt, daß der Hirshfeld-Test sehr gut erfüllt wird.

	Modell	
	Sphärisch	Multipol
NREF	5238	
NVAR	126	310
$R(F)$	0.0460	0.0307
$R_w(F)$	0.0400	0.0208
GOF	2.55	1.34

Tabelle 8.3 Gütefaktoren, NREF bezeichnet die Anzahl der Reflexe, NVAR die Anzahl der verfeinerten Variablen, GOF den Goodness of fit.

Atom A	Atom B	DMSDA
O(1)	C(1)	0
O(2)	C(1)	1
N(1)	C(2)	3
N(1)	C(5)	0
C(1)	C(2)	1
C(2)	C(3)	-1
C(3)	C(4)	3
C(4)	C(5)	5

Tabelle 8.4 Hirshfeld *rigid bond test*. Differenz der mittleren Verschiebungsparameter DMSDA (*different mean square displacement amplitudes*) für gebundene Atome in Einheiten von $1 \cdot 10^4 \text{ \AA}^2$.

8.4 Deformationselektronendichte

In Abbildung 8.4 sind ausgewählte statische Deformationsdichtekarten für das Prolinmolekül zu sehen. In der Ebene der Carboxylatgruppe erscheinen Elektronendichtemaxima für die kovalenten Bindungen N(1)–C(2), C(2)–C(1), C(1)–O(1) und C(1)–O(2). Auffällig ist hier die sehr große Dichte von 0.7 e\AA^{-3} für die formale Einfachbindung C(2)–C(1). Sie liegt fast so hoch wie die C–O-Bindungen in der Carboxylatgruppe für die formal anderthalbfache Bindungsordnung angenommen wird. Die Deformationsdichte liefert hier 0.8 e\AA^{-3} . Deutlich schwächer ist die Bindung N(1)–C(2) was quantitativ durch die topologische Ana-

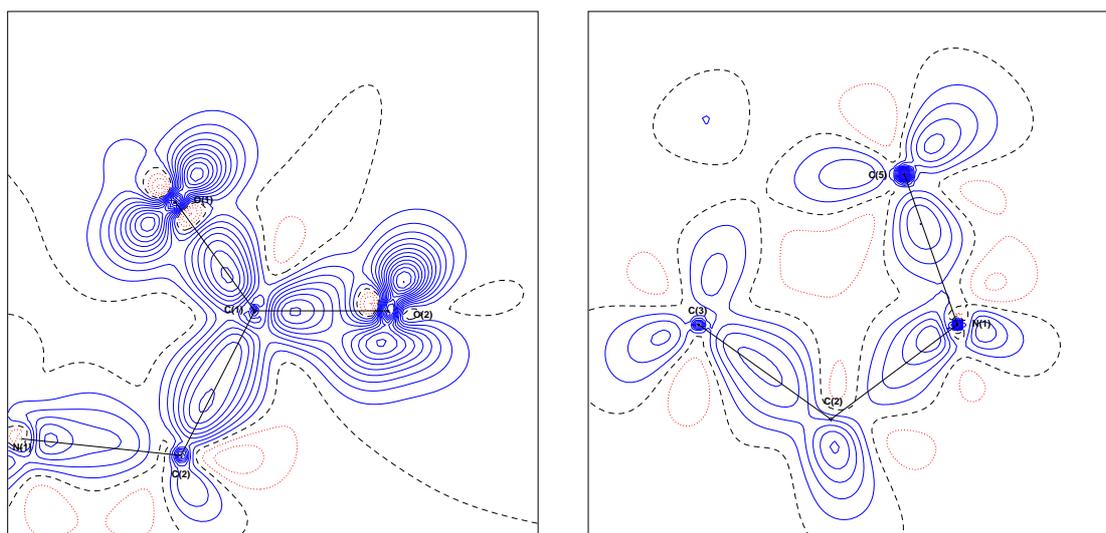


Abbildung 8.4 Experimentelle Deformationselektronendichte in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ringebene die die Atome C(3) N(1) und C(5) enthält (rechts). Konturlinien im Abstand von 0.1 e\AA^{-3} . Durchgezogene bzw. gepunktete Linien entsprechen positiven bzw. negativen Konturen. Die Nullkontur ist gestrichelt dargestellt.

lyse (Abschnitt 8.5.1) bestätigt werden kann. Sehr stark ausgeprägt sind jeweils auch die beiden Maxima an den Sauerstoffatomen O(1) und O(2), die den freien Elektronenpaaren zugeordnet werden können. Das freie Elektronenpaar an O(1) ist sehr symmetrisch, während an O(2) eine leichte Asymmetrie beobachtet werden kann. Dies wird auch durch die Analyse der VSCC (siehe Abschnitt 8.5.4) bestätigt. Allerdings kann eine bestimmte intermolekulare Wechselwirkung nicht direkt diesen Befund erklären. In der zweiten Deformationsdichtekarte ist die Ringebeine zu sehen, jedoch fehlt hier das Atom C(4), welches aufgrund der *envelope*-Konformation abgewinkelt ist. Die Bindungsmaxima für die kovalenten Bindungen C(3)–C(2), C(2)–N(1) und N(1)–C(5) sind zu erkennen. Sie sind mit 0.3–0.4 eÅ⁻³ deutlich schwächer als z. B. die Bindung C(1)–C(2). Bei den nach außen zeigenden Konturlinien handelt es sich um die C–H- und N–H-Bindungen, die jedoch nicht in der Zeichenebene liegen.

8.5 Topologische Analyse

In Tabelle 8.5 auf Seite 93 finden sich die Populationsparameter aus der Multipolverfeinerung. Die Sauerstoffatome tragen relativ große negative Ladungen, besonders O(1) mit $-0.46 e$ und O(2) mit $-0.53 e$. Die Kohlenstoffe C(2) und C(5) tragen ebenfalls deutlich negative Ladungen. Auch hier fällt wieder der große Ladungsunterschied in der Bindung C(1)–C(2) von $0.38 e$ auf. Eine HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung liefert hier sogar einen Unterschied von $1.29 e$, sicherlich eine extreme Auswirkung der zahlreichen Polarisationsfunktionen. Eine HF/6-311++G(2d,2p)-Rechnung ergibt lediglich $0.19 e$, eine HF/6-311++G(d,p)-Rechnung sogar nur $0.15 e$ als Ladungsunterschied. Für die Carboxylatgruppe beobachtet man eine Ladung von $-0.86 e$, welche relativ wenig von der formalen Ladung $-1.0 e$ abweicht. Die protonierte NH₂⁺-Gruppe im Ring trägt lediglich $+0.33 e$ als Ladung. Im Gegensatz zu den anderen Aminosäuren ist der Stickstoff hier jedoch positiviert. Die beiden Methylengruppen an C(3) und C(4) tragen eine deutlich positive Ladung von $+0.18$ bzw. $+0.15$, nur die Methylengruppe an C(5) ist exakt neutral. Ein Ladungstransfer zwischen Prolin und Wassermolekül wurde bei der Verfeinerung nicht zugelassen. Während der Verfeinerung veränderte sich das κ für O(1) und O(2) am stärksten auf 0.972 , die größte Kontraktion wurde für N(1) mit einem κ von 1.025 festgestellt.

8.5.1 Kritische Punkte der Elektronendichte

In Tabelle 8.6 ist der Vergleich theoretischer und experimenteller bindungstopologischer Parameter dargestellt. Generell ergibt sich für die polaren O–C- und N–C-Bindungen eine bessere Übereinstimmung bei Verwendung des höheren Basissatzes. Dies trifft sowohl für die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt, die Laplacefunktion und im Falle der O–C-Bindungen auch für die Elliptizitäten zu. Bei den beiden N–C-Bindungen unterscheiden sich die Elliptizitäten der beiden theoretischen Rechnungen kaum voneinander. Die Abweichungen der Elektronendichte vom Experiment betragen zwischen 5 und 8% bei der HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung und zwischen 7 und 11% bei der HF/6-311++G(d,p)-Rechnung. Bei der Laplacefunktion sind die Diskrepanzen wiederum sehr deutlich. Allerdings ergibt sich auch hier bei Verwendung des höheren Basissatzes eine deutliche Verbes-

	O(1)	O(2)	O(3)	N(1)	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)
κ	0.972(2)	0.972(2)	0.986(4)	1.025(5)	1.020(6)	1.001(6)	1.015(5)	1.010(6)	1.015(5)
P_v	6.46	6.53	6.37	4.85	3.87	4.25	3.97	4.03	4.18
P_{11}	-0.04	-0.07			-0.06	-0.03			
P_{1-1}				0.03		-0.05	0.03		0.03
P_{10}	-0.02		-0.03		-0.05			0.04	0.06
P_{20}	-0.08	-0.12	0.05	0.02	0.08	0.07	-0.03	0.04	0.07
P_{21}	0.03	-0.03			0.06	0.04			
P_{2-1}	-0.04	0.02		0.05	0.02	0.07	0.04		-0.05
P_{22}	-0.10	-0.09		0.02	-0.29	0.06	-0.06	-0.09	-0.03
P_{2-2}	-0.04	-0.06			-0.06	0.02			
P_{30}			-0.05	0.10	0.29	0.28	0.19	0.22	0.26
P_{31}					-0.02				
P_{3-1}								-0.02	0.03
P_{32}	0.02		-0.05		0.18		-0.09	-0.07	
P_{3-2}		0.03			0.03	0.04			
P_{33}	0.04	0.06				0.08			
P_{3-3}	0.02					-0.19	-0.16	-0.21	-0.25
P_{40}	0.04	0.03	-0.04			0.07		0.09	0.04
P_{41}		0.10			0.06	0.05			
P_{4-1}	0.07	-0.03					-0.03		
P_{42}		0.03	-0.05	0.03	0.03	0.04	-0.06	0.07	-0.08
P_{4-2}		0.02				0.05			
P_{43}		0.04			-0.03				
P_{4-3}		-0.03		-0.09		0.04	0.09	0.11	0.19
P_{44}	0.05	-0.04			0.04	0.08		0.05	
P_{4-4}	0.05	0.05				0.06			
	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)	H(5)	H(6)	H(7)	H(8)	H(9)
κ	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
P_v	0.91	0.91	0.86	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91	0.91
P_{10}				0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	H(10)	H(11)							
κ	1.20	1.20							
P_v	0.68	0.68							
P_{10}	0.10	0.10							

Tabelle 8.5 Multipolpopulationen. Nur Populationen mit $|P_{lm}| > 1\sigma(P_{lm})$ sind aufgelistet.

serung um über 20%, bei der Bindung N(1)–C(2) sogar um 45%. Trotzdem liegen selbst bei Verwendung umfangreicher Polarisationsfunktionen die Abweichungen für die beiden O–C-Bindungen bei 56 bzw. 50%. Etwas geringer liegt sie bei N(1)–C(2) mit 13%. Bei der Bindung N(1)–C(5) liegt die Abweichung zum Experiment beim hohen Basissatz sogar deutlich höher als beim moderaten Basissatz. Im Falle der C–C-Bindungen verhalten sich beide Basissätze sehr ähnlich, sogar mit leicht besserer Performanz des niedrigeren. Die Differenzen zum Experiment liegen bei 1 bis 5% für die Elektronendichte und immerhin zwischen 6

Bindung	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	d	ϵ	Bindung	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	d	ϵ
O(1)–C(1)	2.51	–9.6	0.846	0.03	C(1)–C(2)	1.78	–18.7	0.701	0.06
	2.61	–17.4	0.845	0.07		1.81	–19.4	0.710	0.08
	2.65	–31.8	0.787	0.11		1.82	–18.9	0.751	0.09
	2.83(4)	–39.3(3)	0.787	0.16		1.88(2)	–15.5(1)	0.751	0.19
O(2)–C(1)	2.61	–9.3	0.834	0.05	C(2)–C(3)	1.67	–15.5	0.812	0.05
	2.71	–17.2	0.834	0.10		1.69	–15.8	0.808	0.04
	2.78	–33.8	0.762	0.13		1.69	–15.7	0.783	0.05
	2.84(4)	–34.3(3)	0.762	0.10		1.66(2)	–11.5(1)	0.783	0.08
N(1)–C(2)	1.51	–4.1	1.025	0.03	C(3)–C(4)	1.69	–15.8	0.750	0.00
	1.55	–8.4	1.018	0.02		1.71	–16.2	0.751	0.00
	1.66	–13.3	0.827	0.02		1.71	–16.1	0.774	0.00
	1.68(3)	–9.7(1)	0.827	0.20		1.65(2)	–12.1(1)	0.774	0.09
N(1)–C(5)	1.58	–9.0	1.009	0.05	C(4)–C(5)	1.75	–17.1	0.716	0.03
	1.62	–13.0	0.998	0.04		1.77	–17.6	0.719	0.02
	1.77	–14.0	0.778	0.01		1.77	–17.4	0.746	0.02
	1.70(2)	–8.1(1)	0.778	0.08		1.76(2)	–16.1(1)	0.746	0.03

Tabelle 8.6 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.

	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	Methode
Ring	0.27	6.3	HF/6-311++G(d,p)
	0.28	6.0	HF/6-311++G(3df,3pd)
	0.30	4.8	Experiment

Tabelle 8.7 Bindungstopologische Parameter für den ringkritischen Punkt. $\rho(\mathbf{r}_c)$ [$\text{e}\text{\AA}^{-3}$] und $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [$\text{e}\text{\AA}^{-5}$] bezeichnen die Elektronendichte und Laplacefunktion am kritischen Punkt.

bis 27% für die Laplacefunktion. Hierbei findet man für die Bindung C(4)–C(5) die beste, für C(2)–C(3) die schlechteste Übereinstimmung. Offenbar wird letztere Bindung besonders stark von der polaren COO^- -Gruppe beeinflusst. Die theoretisch gefundene Elliptizität stimmt für C(4)–C(5) mit dem Experiment überein. Für die anderen Bindungen findet man im Experiment deutlich von Null verschiedene Werte. Dies könnte weniger eine Tendenz zu höherer Bindungsordnung als vielmehr eine veränderte Dichteaspherizität aufgrund von geringen Ringspannungseffekten sein. Weiteren Aufschluß bietet die Position d des kritischen Punktes. Für die C–C-Bindungen ist die Abweichung zum Experiment deutlich geringer als für die O–C- und N–C-Bindungen. Sie beträgt um die 0.03 \AA bzw. 0.04 \AA für C(1)–C(2) und liegt bei beiden Basissätzen etwa gleich. Dies ist auch für die O–C-Bindungen der Fall, allerdings beträgt hier der Unterschied zum Experiment schon 0.058 bzw. 0.072 \AA . Eine

sehr deutliche Abweichung findet man wiederum für die beiden N–C-Bindungen. Sie fällt bei Verwendung des hohen Basissatzes zwar etwas geringer aus liegt aber mit 0.191 für N(1)–C(2) bzw. 0.220 Å für N(1)–C(5) immer noch sehr hoch. Da es sich beim Prolinmolekül um eine ringförmige Struktur handelt, findet man zusätzlich noch einen ringkritischen Punkt (RCP, s. Abschnitt 2.6.2 auf Seite 20). Die topologischen Eigenschaften dieses Punktes sind in Tabelle 8.7 aufgelistet. In Anbetracht der Tatsache, daß es sich bei einem solchen Punkt um ein Gebiet sehr niedriger Dichte handelt ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erstaunlich gut, wobei der höhere Basissatz noch etwas besser abschneidet. Die Diskrepanz im Wert der Elektronendichte liegt hier bei 7%, für die Laplacefunktion bei 20% und ist damit sogar mit den meisten C–C-Bindungen vergleichbar.

8.5.2 Laplacefunktion

Die Abbildung 8.5 auf der nächsten Seite zeigt Reliefdarstellungen der Laplacefunktion für zwei Ebenen des Prolinmoleküls. In der Ebene der negativ geladenen Carboxylatgruppe sind die sattelförmigen Bereiche mit den zwei Maxima für die bindenden Ladungskonzentrationen für die Bindungen N(1)–C(2), C(2)–C(1), C(1)–O(1) und C(1)–O(2) zu sehen. Dabei findet man für die beiden C–O-Bindungen die höchsten Maxima, respektive Ladungskonzentrationen, für N(1)–C(2) die geringste Ladungsanhäufung. Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) zeigen deutlich jeweils zwei Maxima für die nichtbindenden Ladungskonzentrationen oder freien Elektronenpaare. Diese Maxima sind äußerst stark ausgeprägt, wie die quantitative Analyse der VSCC noch zeigen wird (Abschnitt 8.5.4). Wie schon in der entsprechenden Deformationsdichte zu sehen war, ist die nichtbindende Ladungskonzentration um O(1) symmetrisch verteilt, wohingegen eine verzerrte Verteilung an O(2) sichtbar wird. Die Reliefdarstellung in der ausgewählten Ringebeine (C(3)N(1)C(4)) zeigt bindende VSCC für die kovalenten Bindungen C(4)–C(3), C(3)–C(2) und C(2)–N(1). Diese Ladungsanhäufungen sind in etwa gleich groß, jedoch deutlich kleiner als jene, die in der nebenstehenden Abbildung für die C–O-Bindungen zu sehen ist. Für die Bindungen C(4)–C(5) und C(5)–N(1), die sich auch im Ring befinden (in Abbildung 8.5 nicht dargestellt), wird ebenfalls die für kovalente Bindungen typische Ladungskonzentration gefunden.

In der Darstellung der Nulloberfläche der Laplacefunktion in Abbildung 8.6 auf der nächsten Seite ist die Unterbrechung der Valenzschalenladungskonzentration an C(1) deutlich zu sehen. Sie findet sich einerseits zwischen den beiden Sauerstoffatomen, andererseits jeweils ober- und unterhalb der Ebene der Carboxylatgruppe. Dies sind auch die bevorzugten Orte für einen nucleophilen Angriff an diesem Kohlenstoff. Auffällig in dieser Abbildung der reaktiven Oberfläche des Prolinmoleküls ist weiterhin die relativ hohe Ladungsverminderung an den Kohlenstoffatomen C(2) und C(3). Ursache hierfür können starke induktive Einflüsse der Carboxylatgruppe sein die ja, wie schon erwähnt, äußerst hohe nichtbindende Ladungskonzentrationen aufweist.

8.5.3 Wasserstoffbrückenbindungen

Die untersuchte Verbindung weist aufgrund des kokristallisierenden Wassermoleküls ein umfangreiches Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen auf. Dessen geometrische und quan-

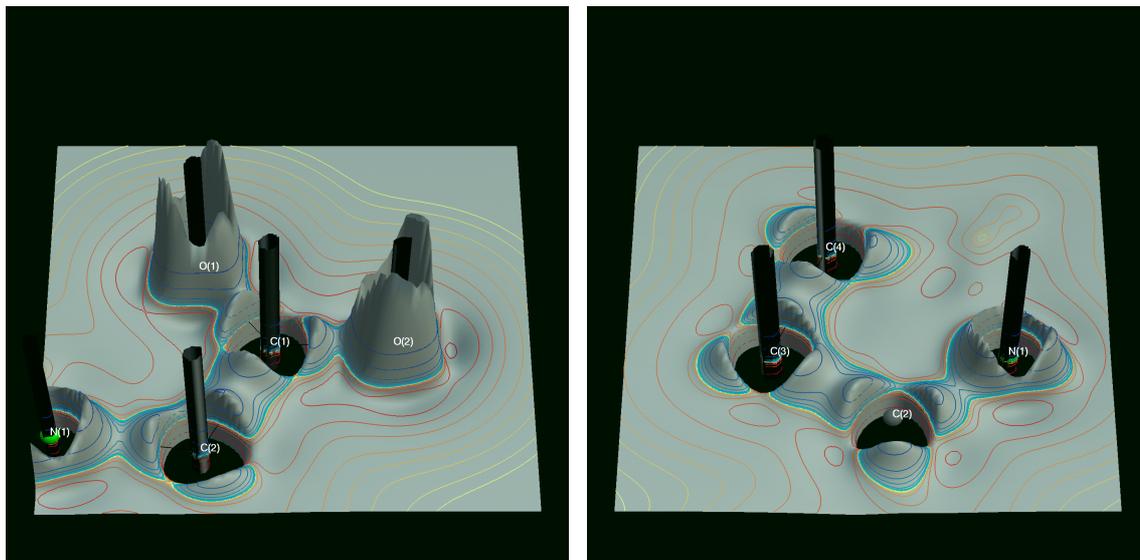


Abbildung 8.5 Reliefdarstellung der Laplacefunktion in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der C(3)N(1)C(4)-Ebene des Ringes (rechts).

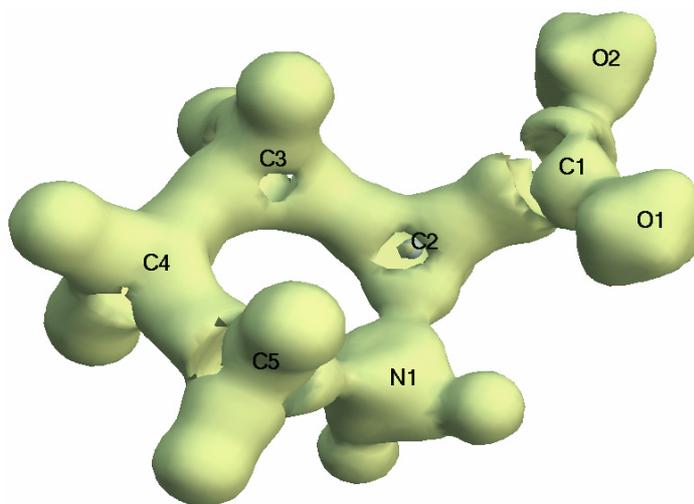


Abbildung 8.6 Nulloberfläche ($\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0$) der Laplacefunktion. Reaktive Oberfläche.

titative topologische Charakterisierung ist in Tabelle 8.8 auf Seite 97 aufgelistet. Das Sauerstoffatom O(1) ist Akzeptor zweier starker und einer schwachen H-Brücke. O(2) ist an nur zwei H-Brücken beteiligt, wovon eine ebenfalls eine schwache C–H \cdots O-Wechselwirkung ist. Auch hier wirkt sich dieser Sachverhalt wieder in den Bindungslängen der beteiligten C–O-Bindungen aus. So findet man für C(1)–O(1) eine Bindungslänge von 1.2678 Å, für C(1)–O(2) 1.2524 Å. Auch die topologische Analyse dieser Bindungen zeigt eine etwas geringere Dichte, aufgrund der stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen, wobei dieser Effekt hier nicht so stark zum Vorschein kommt im Vergleich zu anderen Aminosäuren. Der Sauerstoff des Wassermoleküls O(3) ist an drei H-Brücken beteiligt, die aber allesamt als eher schwach anzusehen sind. Die stärkste Wechselwirkung ist die H-Brücke O(1) \cdots H(2)–N(1)

A···H–D	Symm./Transl.	$R(\text{A}···\text{D})$	$R(\text{A}···\text{H})$	$\alpha(\text{A}···\text{H}–\text{D})$	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	λ_1	λ_2	λ_3	$R(\text{A}–\text{CP})$	$R(\text{CP}–\text{Bind})$
O(1)···H(2)–N(1)	x, y, z 1 0 0	2.7346(5)	1.9102(7)	164.7	0.28(2)	3.2(1)	–1.58	–1.54	6.36	1.179	0.012
O(1)···H(1)–N(1)	–x, –y, –z 0 1 0	2.8520(6)	2.2225(8)	130.7	0.13(1)	1.7(1)	–0.56	–0.52	2.81	1.300	0.065
O(1)···H(3)–C(2)	1/2+x, 1/2–y, –z 0 1 0	3.4554(7)	2.5981(4)	143.8	0.06(1)	0.8(1)	–0.22	–0.13	1.17	1.493	0.114
O(2)···H(10)–O(3)	1/2–x, 1/2+y, z 0 0 0	2.8422(7)	1.9408(6)	175.7	0.14(2)	2.8(1)	–0.74	–0.70	4.24	1.269	0.043
O(2)···H(3)–C(2)	x, y, z 1 0 0	3.3025(6)	2.6611(6)	122.1	0.06(1)	0.8(1)	–0.22	–0.16	1.21	1.511	0.113
O(3)···H(11)–O(3)	1/2+x, y, 1/2–z –1 0 0	3.0730(4)	2.1880(5)	170.6	0.06(1)	1.5(1)	–0.24	–0.23	1.97	1.380	0.045
O(3)···H(9)–C(3)	–x, 1/2+y, 1/2–z 0 –1 0	3.4612(6)	2.5857(7)	143.2	0.04(1)	0.7(1)	–0.15	–0.12	0.99	1.531	0.092
O(3)···H(6)–C(4)	1/2+x, y, 1/2–z 0 0 0	3.4258(7)	2.4413(6)	153.2	0.05(1)	0.9(1)	–0.20	–0.19	1.32	1.452	0.099

Tabelle 8.8 Wasserstoffbrückenbindungen und schwache Wechselwirkungen. $R(\text{A}···\text{D})$, $R(\text{A}···\text{H})$ und $R(\text{A}–\text{CP})$ [Å] bezeichnen die Abstände des Akzeptoratoms zum Donoratom, H-Atom bzw. kritischen Punkt der A···H Wechselwirkung. $\alpha(\text{A}···\text{H}–\text{D})$ ist der Winkel, der durch die Akzeptor-, Wasserstoff- und Donoratom definiert ist. $R(\text{CP}–\text{Bind})$ [Å] ist der Abstand des kritischen Punktes von der Verbindungslinie Wasserstoff-Donoratom. $\rho(\mathbf{r}_c)$ [$\text{e}\text{Å}^{-3}$] bezeichnet die Elektronendichte am kritischen Punkt. Neben der Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [$\text{e}\text{Å}^{-5}$] sind auch die Krümmungen λ [$\text{e}\text{Å}^{-5}$] aufgelistet.

dungsverminderung aufgrund der lokalen H-Brückenladungskonzentration an. Jeder Vektor von einem Donorwasserstoff zu einem Akzeptorsauerstoff passiert diese Regionen und trifft auf die Ladungskonzentration der freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen (blaue, gefüllte Isooberfläche). Somit macht die Verteilung der Laplacefunktion Richtungen sichtbar, in denen chemische Wechselwirkungen und intermolekulare Erkennungsprozesse bevorzugt sind.

8.5.4 Valenzschalenladungskonzentrationen

Eine Auflistung der gefundenen nichtbindenden Ladungskonzentrationen sowie ein Vergleich mit der Theorie ist in Tabelle 8.9 auf Seite 100 zu finden. Für die Sauerstoffatome O(1) und O(2) konnten jeweils die zwei erwarteten kritischen Punkte der Laplacefunktion lokalisiert und charakterisiert werden. Dabei sind die experimentellen Werte der Elektronendichte sehr hoch und mithin die höchsten gefundenen aller in dieser Arbeit untersuchten Aminosäuren. Lediglich bei der Glutaminsäure beobachtet man ebenfalls durchgehend eine sehr hohe Elektronendichte. Jedoch ergeben sich auch aus der HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung relativ hohe Werte, die aber kleiner als die experimentellen sind. Die Diskrepanz liegt für O(1) bei 8%, für O(2) zwischen 7 und 11%. Auch der Wert der Laplacefunktion ist beim Prolinmolekül äußerst hoch, was schon qualitativ bei den Reliefdarstellungen in Abbildung 8.5 zu sehen ist. Bei O(2) findet man sogar einen Wert von $-204.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$. Der Unterschied zwischen Theorie und Experiment liegt hier naturgemäß höher. Für O(1) betragen die Unterschiede 32 bzw. 34%, für O(2) liegen sie bei 28 bzw. 41%. Zudem unterscheiden sich die Abstände des kritischen Punktes vom Sauerstoffatom um 0.007–0.008 Å. Zwar ist im Vergleich ist diese Differenz relativ hoch, jedoch handelt es sich hier nach wie vor um eine sehr gute Übereinstimmung. Der Winkel zwischen den beiden kritischen Punkten von O(1) und O(2) ist im Experiment deutlich größer und beträgt in einem Fall nahezu 180°. Die Rechnung liefert in beiden Fällen einen Wert um 144°, gemäß den Vorstellungen des VSEPR-Modells. Die unterschiedliche geometrische Position wird auch deutlich bei der Betrachtung der zugehörigen Winkel. Die Rechnung liefert Winkel um 109° in allen Fällen, entsprechend einer ungestörten Umgebung der Sauerstoffatome. Der Winkel C(1)–O(2)–CP von 116.0° kann evtl. mit der an diesem Atom vorliegenden H-Brückengeometrie erklärt werden, da die entsprechenden Winkel sehr ähnlich sind. Auch für O(1) sind zwei der gefundenen Winkel bei den H-Brücken fast identisch mit der Geometrie der VSCC. Allerdings handelt es sich in einem Fall um eine schwache Wechselwirkung, so daß hier eher vorsichtig interpretiert werden sollte.

8.6 Elektrostatistisches Potential

Die starke Polarisierung des Prolinmoleküls im Kristallfeld wird beim Vergleich des experimentellen und theoretischen elektrostatistischen Potentials in Abbildung 8.8 auf Seite 101 deutlich. Für den Vergleich wurde das experimentelle Potential ohne das Wassermolekül, jedoch mit dem Einfluß des Kristallfeldes, berechnet. Hervorragende Eigenschaft ist die nierenförmige Verteilung negativen Potentials in der Region der Carboxylatgruppe. Diese ist beim Experiment deutlich ausgeprägter und umfaßt somit einen größeren Bereich um diese

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	6.03	6.56	-112.8	-165.4	0.348	0.340	108.0	84.9		
	6.20	6.71	-120.2	-183.2	0.345	0.338	107.7	105.8	144.3	168.6
O(2) ^b	6.13	6.60	-117.4	-163.7	0.346	0.340	109.1	63.6		
	6.19	6.98	-119.8	-204.5	0.345	0.336	107.0	116.0	143.9	174.7
O(3) ^c	6.17		-124.1		0.341	127.7		129.4		

^aAt1 $\hat{=}$ C(1)

^bAt1 $\hat{=}$ C(1)

^cAt1 $\hat{=}$ H(10), At2 $\hat{=}$ H(11)

Tabelle 8.9 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. $\rho(\mathbf{r}_c)$ [$e\text{\AA}^{-3}$] ist der Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt der Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [$e\text{\AA}^{-5}$]. R [\AA] 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.

Gruppe. Damit sind beim Prolinmolekül eine deutlich negative und eine entsprechend positive Molekülhälfte auszumachen. Diese dipolare Verteilung manifestiert sich auch in der Kristallpackung, in der Schichten aus Prolindimeren durch unendliche Kanäle von Wassermolekülen, die sich zwischen diesen Schichten befinden, stabilisiert werden.

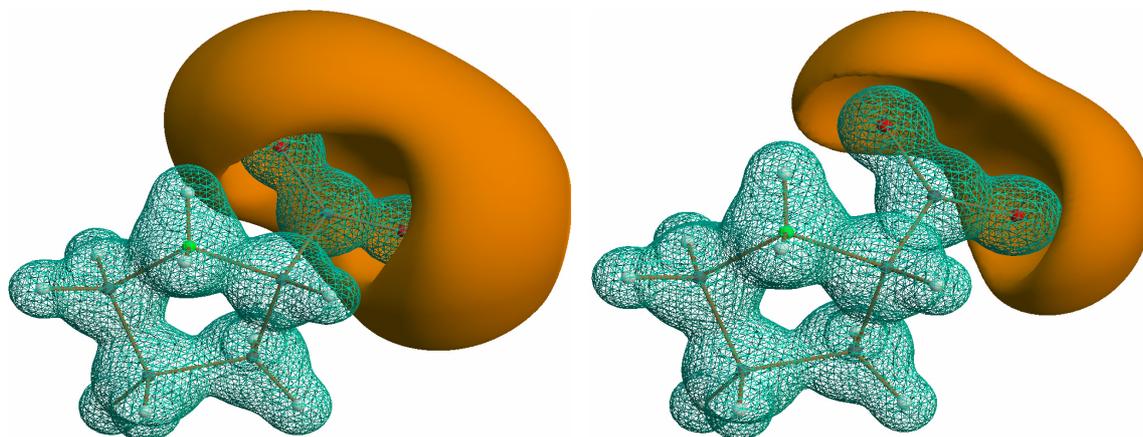


Abbildung 8.8 Dreidimensionales elektrostatisches Potential: Experiment (links), HF/6-311++G(3df,3pd) (rechts). Isooberflächen: positives Potential $+0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ (blaugrün, als Netz), negatives Potential $-0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$ (orangerot, gefüllt).

