

## 9.1 Strukturbeschreibung und Messung

Serin gehört zu den Aminosäuren mit polar wirkenden Gruppen. Das Grundfragment trägt  $-\text{CH}_2\text{OH}$  als Rest. Bei der hier untersuchten Verbindung handelt es sich um die racemische Verbindung DL-Serin. Abbildung 9.1 zeigt die neutrale Form.

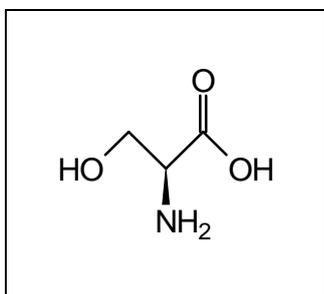


Abbildung 9.1 Serin

Von dieser Verbindung gibt es insgesamt drei Einträge in der CSD-Datenbank. Zwei davon sind Verfeinerungen der Messungen bei Raumtemperatur mit sehr guten Gütefaktoren [133, 134], darunter eine Messung mit Neutronen [134]. Die Atomparameter aus dieser Messung wurden für eine erste konventionelle Verfeinerung verwendet. Die Gütefaktoren dieser Verfeinerung sind in Tabelle 9.2 auf Seite 105 zu finden.

Abbildung 9.2 auf der nächsten Seite zeigt die Molekülkonformation im Kristall und die verwendeten Atomnamen. Die Verbindung, welche in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/a$  kristallisiert, wurde am Meßplatz D3 mit einer Wellenlänge von  $0.45 \text{ \AA}$  bis zu einer Auflösung von  $1.54 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen. Somit gehört dieser Datensatz, zusammen mit DL-Valin, zu den höchst aufgelösten Datensätzen für die Ladungsdichtebestimmung organischer Moleküle. Die etwas breiteren Reflexprofile ermöglichten die Anwendung einer größeren Schrittweite. Somit konnte dieser Datensatz, trotz der sehr hohen Auflösung, innerhalb von zwei Tagen gemessen werden. Insgesamt umfasste der Datensatz 49928 Reflexe, davon waren 11120 unabhängig. Weitere Details der Messung finden sich in Tabelle 9.1 auf Seite 104.

Die Daten der experimentellen und optimierten Geometrie sind in Tabelle A.10 auf Seite 193 zu finden. Die Analyse der Torsionswinkel ergibt eine etwas andere Konformation im Kristall. Die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe ist um ca.  $20^\circ$  gegenüber dem Aminosäuregrundfragment verdreht.

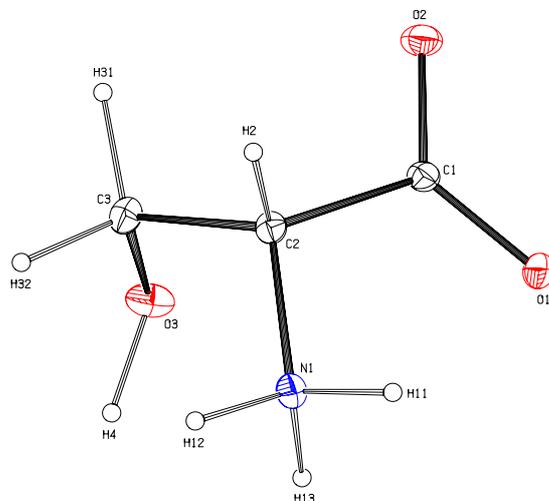


Abbildung 9.2 Thermische Schwingungsellipsoide (50% Wahrscheinlichkeit).

Formel	$C_3O_3NH_7$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$ (Nr. 14)
Z	4
a [Å]	10.7599(50)
b [Å]	9.1722(41)
c [Å]	4.7875(35)
$\beta$ [°]	106.726(30)
V [Å <sup>3</sup> ]	452.50
F(000)	224.0
$D_x$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	1.543
Kristallgröße [mm <sup>3</sup> ]	0.44 × 0.22 × 0.18
Strahlung/Meßplatz	Synchrotron/D3
$\lambda$ [Å]	0.4500
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.08
Temperatur [K]	100
Scan Typ	$\omega$
Schrittweite [°]	0.2
Belichtungszeit [s]	6
hkl-Bereich	$-28 \leq h \leq 27$ $-26 \leq k \leq 27$ $-14 \leq l \leq 7$
$(\sin \theta / \lambda)_{\max}$ [Å <sup>-1</sup> ]	1.54
d [Å]	0.33
$N_{\text{gesamt}}$	49928
$N_{\text{unique}}$	11120
$N_{\text{unique}} (3\sigma)$	7127
$R_{\text{int}}$	0.0596

Tabelle 9.1 Kristallographische Daten und experimentelle Bedingungen.

## 9.2 Multipolverfeinerung

Für die mit dem Programmpaket XD durchgeführte Multipolverfeinerung [116] wurden idealisierte Abstände zu den Wasserstoffatomen angenommen und diese dann festgehalten. Die N–H-Abstände wurden auf 1.04 Å, die C–H-Abstände auf 1.09 Å und der O–H-Abstand auf 0.98 Å fixiert. Für die Nichtwasserstoffatome wurde keine lokale atomare Symmetrie angenommen. Außerdem wurden keine chemischen *Constraints* definiert. Diese Atome wurden bis zur hexadekapolaren Expansion verfeinert. Für die Wasserstoffatome wurden bindungsgerichtete Dipole eingesetzt. Die Wasserstoffe H(12) und H(13) sind auf die selben Valenzpopulationsparameter wie H(11) der Aminogruppe beschränkt worden. Zudem wurde für die beiden Methylenwasserstoffe H(31) und H(32) die selbe Population angenommen. Als Randbedingung in dieser Verfeinerung wurde die Elektroneutralität der Elementarzelle angenommen. Für diese Verbindung wurde eine besondere Verfeinerungsstrategie, wie sie schon für DL-Asparaginsäure beschrieben wurde [85], angewendet. Eine Diskussion findet sich auch in [129]. In dieser Verfeinerung wurden die berechneten anisotropen Verschiebungsparameter aus dem harmonischen Kraftfeld einer HF/6-311++G(d,p)-Rechnung des isolierten Moleküls im stationären Zustand als Startparameter verwendet. Diese Prozedur erfordert die Transformation des *mean square displacement tensors* (MSD), der die internen Schwingungsmoden ( $U_{\text{int}}$ ) repräsentiert, vom System des optimierten Moleküls in das Kristallkoordinatensystem. Diese Transformation erfolgte in zwei Schritten. Zuerst wurden die berechneten Tensoren im lokalen System der Kugelflächenfunktionen wie es für die Multipolverfeinerung definiert wird dargestellt. Die entsprechenden Koordinatensysteme wurden unter Verwendung der optimierten geometrischen Parameter definiert. Im zweiten Schritt wurden die Tensoren in das lokale Kristallsystem transformiert, aber hierbei wurde der lokale Rahmen in Bezug auf die experimentelle Konfiguration benutzt. Dieses Verfahren erlaubt somit die internen anisotropen Verschiebungsparameter von sich entsprechenden Atomen in unterschiedlichen Molekülkonformationen zueinander in Beziehung zu setzen. Im ersten Schritt der anschließenden Verfeinerung wurden die Verschiebungen der anisotropen Temperaturparameter mittels *rigid-link type constraints* eingeschränkt [135], um die Bewegung als *rigid-body* [136] zu erfüllen. Dies wurde erreicht durch Einführung von  $6N-20$  ( $N =$  Anzahl der Atome) unabhängigen *rigid-link constraints*, d. h. durch das Gleichhalten der mittleren Verschiebungsparameter (*mean-square displacement amplitudes*, MSDA) entlang

	Modell	
	Sphärisch	Multipol
NREF	7127	
NVAR	106	295
$R(F)$	0.0469	0.0362
$R_w(F)$	0.0503	0.0309
GOF	2.37	1.40

**Tabelle 9.2** Gütefaktoren, NREF bezeichnet die Anzahl der Reflexe, NVAR die Anzahl der verfeinerten Variablen, GOF den Goodness of fit.

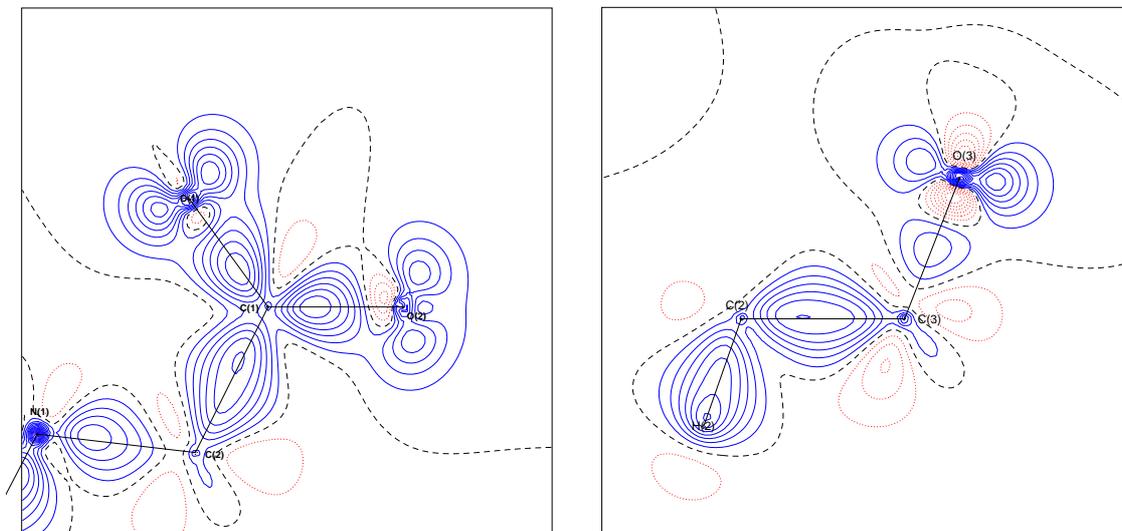
Atom A	Atom B	DMSDA
O(2)	C(1)	1
O(1)	C(1)	1
O(3)	C(3)	1
N(1)	C(2)	-1
C(3)	C(2)	-2
C(1)	C(2)	1

**Tabelle 9.3** Hirshfeld *rigid bond test*. Differenz der mittleren Verschiebungsparameter DMSDA (*different mean square displacement amplitudes*) für gebundene Atome in Einheiten von  $1 \cdot 10^4 \text{ \AA}^2$ .

interatomarer 1,3-*links* (1,3-Kontakte) für eine nötige Anzahl von Atompaaaren ( $\Delta_{ik}$  MSDA = 0). Die linear unabhängigen *links* wurden mit Hilfe der *singular value decomposition* [137] der *Constraint*-Matrix abgeleitet. Da das Verfahren einer Anpassung der  $\mathbf{T}$ ,  $\mathbf{L}$  und  $\mathbf{S}$  Tensoren des Modells der *rigid-body*-Bewegung an die Strukturfaktoren entspricht, erhält man daraus anisotrope Verschiebungsparameter, für die  $U = U_{\text{TLS}} + U_{\text{int}}$  gilt. In dem hier verfeinerten Modell wurden für folgende Fragmente *rigid-link constraints* angenommen: O(1) O(2) C(1) C(2) H(2), N(1) C(2) H(2) H(11) H(12) H(13), C(1) C(2) C(3) H(31) H(32) sowie C(3) O(3) H(4). Alle diese Fragmente wurden während der Verfeinerung also als unabhängige *rigid-bodies* betrachtet. Die beiden Carboxylatsauerstoffe O(1) und O(2) wurden mit dem selben  $\kappa$ -Parameter ausgestattet. Ansonsten bekam jedes Nichtwasserstoffatom einen eigenen  $\kappa$ -Parameter, die im Kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert wurden. Versuche mit unterschiedlichen  $\kappa$ -Parametern wurden unternommen, allerdings wurde im hier vorgestellten Modell ein konstantes  $\kappa$  von 1.2 für alle Wasserstoffatome angenommen. Eine Besonderheit dieser Verfeinerung ist, daß sowohl die Nichtwasserstoff- als auch die Wasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die anisotropen Temperaturparameter für die H-Atome konnten aus der oben genannten Frequenzrechnung ermittelt und in die Verfeinerung mit einbezogen werden. Die Verwendung anisotroper Verschiebungsparameter auch für Wasserstoff ermöglicht eine bessere Trennung (Entfaltung) thermischer und elektronischer Parameter. Das Verfahren ist jedoch schwierig und nicht ohne weiteres generell anwendbar [130]. 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. 7127 Strukturfaktoren mit  $F_{\text{obs}}(\mathbf{H}) > 3\sigma(F_{\text{obs}}(\mathbf{H}))$  wurden in die Verfeinerung mit einbezogen. In wenigen Zyklen konnten die 295 Variablen des Modells zur Konvergenz verfeinert werden. Das Reflex-/Parameterverhältnis liegt bei fast 28. Insgesamt wurde ein  $R_w(F)$  von 0.0309 erreicht. Weitere Gütefaktoren sind in Tabelle 9.2 auf der vorherigen Seite zu finden. Aufgrund der oben beschriebenen Verfeinerungsstrategie ist auch der Hirshfeld-Test (siehe Tabelle 9.3 auf der vorherigen Seite) sehr gut erfüllt.

### 9.3 Deformationselektronendichte

Abbildung 9.3 zeigt statische Deformationselektronendichtekarten in zwei Molekülebenen. In der Ebene der negativ geladenen Carboxylatgruppe sind Dichtemaxima für die kovalenten Bindungen N(1)–C(2), C(1)–C(2), C(1)–O(1) und C(1)–O(2) zu erkennen. Entsprechend der Anzahl der Konturlinien ist die Bindung N(1)–C(2) mit einem Maximum bei  $0.4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  am schwächsten. Dies wird auch durch die quantitative topologische Analyse bestätigt. Die restlichen drei Bindungen liegen mit ihrem Maximum bei  $0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und sind hier somit nicht in der Stärke unterscheidbar. Dies steht im Widerspruch zur quantitativen Betrachtung, bei der die beiden C–O-Bindungen deutlich mehr Elektronendichte auf sich vereinen als die Bindung C(1)–C(2). Eine genauere Betrachtung erfolgt in Abschnitt 9.4. Außerdem sind in dieser Molekülebene die Maxima an Elektronendichte die den freien Elektronenpaaren zugeordnet werden können, sehr deutlich zu sehen. Sie sind symmetrisch angeordnet und zeigen eine stärkere Konzentration an O(1). Dies wird durch die quantitative Analyse der nichtbindenden Valenzschalenladungskonzentration (Abschnitt 9.4.4) bestätigt. Im zweiten Teil der Abbildung ist eine Ebene, die den OH-Sauerstoff enthält, gezeichnet. Auch hier sind wieder Elektronendichtemaxima für die kovalenten Bindungen C(2)–H(2), C(2)–C(3)



**Abbildung 9.3** Experimentelle Deformationselektronendichte in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ebene der terminalen  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe (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.

und  $\text{C}(3)\text{--O}(3)$  zu sehen. Hier wird die Bindung  $\text{C}(2)\text{--C}(3)$  mit einem Maximum bei  $0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  deutlich stärker als die Bindung  $\text{C}(3)\text{--O}(3)$  mit nur  $0.2 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  gesehen, ein Befund, der allerdings in der quantitativen topologischen Analyse nicht beobachtet wird. Die unterschiedliche Stärke der freien Elektronenpaare an  $\text{O}(3)$  kann allerdings durch Analyse der nichtbindenden Valenzschalenladungskonzentration bestätigt werden. Bei Betrachtung dieser Deformationsdichtekarten wird deutlich, daß Ergebnisse, die hieraus abgeleitet werden, eher qualitativ betrachtet werden sollten.

## 9.4 Topologische Analyse

Die Ergebnisse der oben beschriebenen Multipolverfeinerung sind in Form der Populationsparameter in Tabelle 9.4 auf Seite 108 aufgelistet. Alle Nichtwasserstoffatome bekommen negative Ladungen, wobei  $\text{O}(3)$  mit  $-0.44 \text{ e}$  am stärksten negativ ist. Die beiden Sauerstoffatome der Carboxylatgruppe  $\text{O}(1)$  und  $\text{O}(2)$  erhalten mit  $-0.30 \text{ e}$  und  $-0.26 \text{ e}$  vergleichbar negative Ladungen. Auffällig ist auch die stark negative Ladung von  $-0.41 \text{ e}$  des Aminostickstoffs. Die drei Kohlenstoffatome tragen hingegen moderate negative Ladungen. Somit ergibt sich für die Carboxylatgruppe eine Gruppenladung von  $-0.65 \text{ e}$ , während der Aminogruppe eine Ladung von  $+0.46 \text{ e}$  zugeordnet wird. Beide Gruppen tragen also eine von den ganzen Formalladungen deutlich abweichende Ladungsverteilung. Die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe ist mit  $+0.03 \text{ e}$  nahezu neutral. Wird nur die  $\text{OH}$ -Gruppe betrachtet, ergibt sich aber eine negative Ladung von  $-0.15 \text{ e}$ , d. h. die Methylenwasserstoffe tragen letztendlich zum fast vollständigen Ladungsausgleich im  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Rest bei. Bei den  $\kappa$ -Parametern beobachtet man den kleinsten Wert, also die größte Expansion, am Sauerstoff  $\text{O}(3)$  gefolgt von den beiden anderen Sauerstoffatomen denen das selbe  $\kappa$  zugeordnet wurde und dem Aminostickstoff.

	O(1)	O(2)	O(3)	N(1)	C(1)	C(2)	C(3)
$\kappa$	0.984(1)	0.984(1)	0.977(1)	0.982(1)	0.991(2)	1.003(2)	0.999(2)
$P_v$	6.30	6.26	6.44	5.41	4.09	4.02	4.08
$P_{11}$	-0.04	-0.07	0.02				-0.03
$P_{1-1}$		-0.02	-0.02		0.02	-0.08	-0.09
$P_{10}$	0.02		-0.07	-0.04		0.03	
$P_{20}$	-0.06	-0.02	-0.12	-0.03	0.06		
$P_{21}$	-0.02		-0.03		0.02	0.02	-0.05
$P_{2-1}$	-0.03	0.03		0.02	0.02		0.05
$P_{22}$	-0.07	-0.04		0.03	-0.26	0.10	0.09
$P_{2-2}$							
$P_{30}$	0.02		0.09	0.18	0.28	0.22	0.26
$P_{31}$						-0.02	
$P_{3-1}$						-0.02	
$P_{32}$			0.04		0.21		0.02
$P_{3-2}$	0.02						0.03
$P_{33}$	0.05	0.04		0.17		0.03	-0.04
$P_{3-3}$			-0.03	0.02		-0.18	-0.23
$P_{40}$			0.02	0.03	0.05	0.04	0.08
$P_{41}$				0.02		0.03	
$P_{4-1}$			0.03		0.03	-0.03	
$P_{42}$					-0.02		
$P_{4-2}$		0.02		-0.02		-0.04	-0.04
$P_{43}$				-0.05	-0.03	-0.02	0.02
$P_{4-3}$	0.02	0.02	0.03			0.09	0.10
$P_{44}$		0.02			-0.02		
$P_{4-4}$							0.04
	H(11)	H(12)	H(13)	H(2)	H(31)	H(32)	H(4)
$\kappa$	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
$P_v$	0.71	0.71	0.71	0.83	0.87	0.87	0.71
$P_{10}$	0.12	0.12	0.12	0.14	0.11	0.11	0.14

**Tabelle 9.4** Multipolpopulationen. Nur Populationen mit  $|P_{lm}| > 1\sigma(P_{lm})$  sind aufgelistet.

Die  $\kappa$ -Werte der Kohlenstoffe variieren dagegen kaum in der Verfeinerung und liegen somit dem Startwert von 1.0 sehr nahe.

#### 9.4.1 Kritische Punkte der Elektronendichte

Tabelle 9.5 auf der nächsten Seite listet die quantitativen bindungstopologischen Parameter von DL-Serin auf. Die stärksten Bindungen sind erwartungsgemäß die beiden C–O-Bindungen in der Carboxylatgruppe. Als schwächste Bindung wird N(1)–C(2) gesehen. Die beiden C–C-Bindungen sind etwas stärker und liegen damit zudem vergleichbar mit der Bindung O(3)–C(3). Betrachtet man das Ergebnis der Rechnungen, so liegt der höhere Bessissatz mit Ausnahme der beiden C–C-Bindungen näher am experimentellen Wert. Dies gilt

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(2)–C(1)	2.56	–11.3	0.841	0.05	N(1)–C(2)	1.51	–0.7	1.023	0.09
	2.66	–18.9	0.840	0.10		1.55	–5.6	1.017	0.07
	2.70	–32.1	0.788	0.12		1.64	–14.1	0.860	0.01
	2.70(3)	–36.1(2)	0.788	0.11		1.69(2)	–11.4(1)	0.860	0.14
O(1)–C(1)	2.58	–7.6	0.837	0.03	C(3)–C(2)	1.79	–18.1	0.729	0.04
	2.69	–15.7	0.837	0.08		1.81	–18.6	0.733	0.04
	2.71	–30.2	0.796	0.10		1.81	–18.4	0.751	0.04
	2.74(3)	–35.7(2)	0.796	0.18		1.79(2)	–14.8(1)	0.751	0.07
O(3)–C(3)	1.71	–4.6	0.962	0.06	C(1)–C(2)	1.77	–18.5	0.691	0.05
	1.76	–9.1	0.959	0.05		1.79	–19.1	0.702	0.08
	1.84	–17.6	0.843	0.04		1.81	–18.6	0.780	0.10
	1.81(2)	–15.5(1)	0.843	0.03		1.77(2)	–13.4(1)	0.780	0.17

**Tabelle 9.5** 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.

sowohl für die Elektronendichte am kritischen Punkt als auch für den Wert der Laplacefunktion. Aber selbst bei den C–C-Bindungen liegt die Rechnung mit dem höheren Basissatz nur unwesentlich schlechter. Der Unterschied zum niedrigeren Basissatz liegt bei der Laplacefunktion bei 2% und bei der Elektronendichte lediglich bei 1%. Zudem stimmt für C(1)–C(2) und C(3)–C(2) die Theorie bei der Elektronendichte mit dem Experiment überein. Bei der Laplacefunktion ergeben sich größere Differenzen, die im ersten Fall 20% im zweiten Fall um 30% betragen. Bei der Elektronendichte der O–C-Bindungen liegt die Theorie nicht weiter als 3% vom Experiment entfernt. Bei der Laplacefunktion ist wiederum eine deutlich höhere Abweichung beobachtbar. Sie liegt für O(2)–C(1) und O(3)–C(3) bei 48% und für O(1)–C(1) sogar bei 56%, jeweils unter Berücksichtigung der HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung. Bei Verwendung der kleineren Basis verschlechtern sich diese Werte um ca. 20%. Die Bindung N(1)–C(2) liefert mit 8% Differenz bei der Elektronendichte die größte Abweichung zum Experiment. Die Differenz bei der Laplacefunktion liegt mit 50% vergleichbar mit den O–C-Bindungen. Besonders auffällig ist hier das extrem schlechte Abschneiden der kleineren Basis für diese Bindung die hier einen Übergang zur ionischen Wechselwirkung suggeriert. Die Elliptizitäten der Rechnung mit dem hohen Basissatz liegen mit Ausnahme der Bindung N(1)–C(2) näher am Experiment. Zwar kann man nur bei den Bindungen O(2)–C(1) und O(3)–C(3) von recht guter Übereinstimmung sprechen, doch stimmt der Trend in allen Fällen überein. Diese Beobachtung kann für die anderen Aminosäuren nicht generell bestätigt werden. Die Position des kritischen Punktes unterscheidet sich bei den beiden Rechnungen kaum voneinander. In allen Fällen liegt die höhere Basis etwas näher am Experiment. Für die Bindung C(3)–C(2) findet man mit 0.018  $\text{\AA}$  die geringste Differenz der Position des kritischen Punktes zum Experiment. Etwas größere Unterschiede beobachtet man für O(1)–C(1), O(2)–C(1) und C(1)–C(2). Hier liegen die Werte zwischen ca. 0.04 und

0.08 Å und sind somit vergleichbar mit entsprechenden Werten in anderen Aminosäuren. Die größte Abweichung wird bei der Bindung N(1)–C(2) beobachtet. Sie liegt bei 0.157 Å. Diese große Diskrepanz scheint, wie auch bei den anderen Aminosäuren, die relativ schlechte Übereinstimmung der bindungstopologischen Parameter, insbesondere der Laplacefunktion, zu verursachen. Auffällig ist auch die hohe Differenz von 0.116 Å, wie sie bei O(3)–C(3) gefunden wird. Dieser für eine O–C-Bindung recht ungewöhnliche Wert scheint sich allerdings nicht ganz so dramatisch auf den Vergleich zwischen Theorie und Experiment auszuwirken wie im vorgenannten Fall.

Aufgrund der kleinen Molekülgröße konnten an Serin auch umfangreiche theoretische Rechnungen auf Basis der experimentellen Geometrie durchgeführt werden. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabelle 9.6 auf Seite 111 dargestellt. Neben den bei allen Aminosäuren durchgeführten Hartree-Fock-Rechnungen (HF) [56] wurden zusätzlich Dichtefunktionalrechnungen (DFT) [7–9] mit den Austausch-Korrelations-Funktionalen B3LYP [138] und B3PW91 [139] durchgeführt. Außerdem wurden Møller-Plesset Störungsrechnungen (MP<sub>n</sub>) [56, 140, 141] zweiter bis vierter Ordnung durchgeführt. Da diese Rechnungen enorme Ressourcen beanspruchen, konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln als größte Basis 6-31G(d,p) verwendet werden.

Für den Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt der Bindung O(2)–C(1) betragen die Differenzen zwischen Theorie und Experiment zwischen 1 und 9%, wobei HF/6-311++G(3df,3pd) näher und MP2/6-311++G(d,p) weiter entfernt vom experimentellen Wert liegt. Bei der Laplacefunktion findet man deutlich größere Unterschiede die zwischen 47% (B3LYP/6-311++G(3df,3pd)) und 79% (MP4/6-31G(d,p)) liegen. Für die Bindung O(1)–C(1) sind die Abweichungen der Elektronendichte vergleichbar. Die geringste Differenz zum Experiment mit 2% zeigt wiederum die HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung, während bei der MP2-Rechnung mit kleinerem Basissatz der größte Unterschied gefunden wird. Bei der Laplacefunktion sind die MP<sub>n</sub>-Rechnungen weit vom experimentellen Wert entfernt, während die HF- und DFT-Rechnungen mit dem hohen Basissatz vergleichbare Ergebnisse liefern. Die Bindung O(3)–C(3) ist im Gegensatz zu den beiden Carboxylatbindungen nicht konjugiert, sondern es handelt sich hierbei um eine formale Einfachbindung, was an den deutlich kleineren Werten der Elektronendichte erkennbar ist. Hier liefern die beiden DFT-Rechnungen mit 6-311++G(3df,3pd)-Basis die geringsten Abweichungen vom Experiment. Etwas größer ist die Differenz für die entsprechende HF-Rechnung und die MP<sub>n</sub>-Rechnungen. Wiederum beobachtet man bei der Laplacefunktion mit 12% bei der B3LYP/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung die geringste Abweichung. Die entsprechende Rechnung mit dem B3PW91-Funktional aber auch die entsprechende MP2-, sowie die MP3- und MP4-Rechnungen liefern vergleichbare Ergebnisse. Erstaunlicherweise ergeben die beiden HF-Rechnungen für diese O–C-Bindung die größte Abweichung vom Experiment, im Gegensatz zu den Bindungen in der Carboxylatgruppe. Die Analyse der Bindung N(1)–C(2) ergibt ein sehr inhomogenes Bild. Die Abweichungen bei der Elektronendichte sind durchschnittlich höher als bei den O–C-Bindungen. Man findet eine Differenz zwischen 7 und 11%. Hierbei ergeben die beiden DFT-Rechnungen sowie die MP2-Rechnung, jeweils mit dem höchsten Basissatz, die beste Übereinstimmung mit dem Experiment, während bei HF/6-311++G(d,p) die Diskrepanz am deutlichsten ist. Bei der Laplacefunktion ist die Spanne der Werte extrem. Sie reicht von einer exakten Übereinstimmung mit dem Experiment im Fall der B3PW91/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung bis zu einer 94%-igen Abweichung bei der

Bindung	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$d$	$\epsilon$	Bindung	$\rho(\mathbf{r}_c)$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$	$d$	$\epsilon$	Methode
O(2)–C(1)	2.56	–11.3	0.841	0.05	N(1)–C(2)	1.51	–0.7	1.023	0.09	HF/6-311++G(d,p)
	2.66	–18.9	0.840	0.10		1.55	–5.6	1.017	0.07	HF/6-311++G(3df,3pd)
	2.53	–13.8	0.823	0.09		1.54	–10.2	0.959	0.05	B3LYP/6-311++G(d,p)
	2.61	–19.3	0.822	0.13		1.57	–11.8	0.954	0.04	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)
	2.52	–12.6	0.826	0.09		1.54	–9.8	0.965	0.05	B3PW91/6-311++G(d,p)
	2.60	–18.0	0.824	0.12		1.57	–11.4	0.959	0.04	B3PW91/6-311++G(3df,3pd)
	2.47	–9.4	0.831	0.11		1.53	–8.6	0.982	0.07	MP2/6-311++G(d,p)
	2.57	–16.3	0.830	0.14		1.57	–11.8	0.970	0.05	MP2/6-311++G(3df,3pd)
	2.54	–8.1	0.845	0.13		1.54	–8.9	0.994	0.09	MP3/6-31G(d,p)
	2.53	–7.6	0.844	0.12		1.54	–9.0	0.993	0.09	MP4/6-31G(d,p)
	2.70(3)	–36.1(2)	0.788	0.11		1.69(2)	–11.4(1)	0.860	0.14	Experiment
O(1)–C(1)	2.58	–7.6	0.837	0.03	C(3)–C(2)	1.79	–18.1	0.729	0.04	HF/6-311++G(d,p)
	2.69	–15.7	0.837	0.08		1.81	–18.6	0.733	0.04	HF/6-311++G(3df,3pd)
	2.56	–11.0	0.821	0.08		1.70	–14.3	0.742	0.04	B3LYP/6-311++G(d,p)
	2.65	–17.2	0.820	0.11		1.72	–15.1	0.743	0.04	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)
	2.55	–9.7	0.823	0.08		1.69	–14.2	0.742	0.04	B3PW91/6-311++G(d,p)
	2.63	–15.9	0.822	0.11		1.71	–14.8	0.743	0.04	B3PW91/6-311++G(3df,3pd)
	2.50	–6.4	0.828	0.09		1.71	–14.8	0.741	0.04	MP2/6-311++G(d,p)
	2.60	–13.9	0.827	0.12		1.72	–15.2	0.743	0.04	MP2/6-311++G(3df,3pd)
	2.56	–4.0	0.841	0.11		1.74	–15.5	0.743	0.04	MP3/6-31G(d,p)
	2.55	–3.6	0.841	0.10		1.74	–15.5	0.743	0.04	MP4/6-31G(d,p)
	2.74(3)	–35.7(2)	0.796	0.18		1.79(2)	–14.8(1)	0.751	0.07	Experiment
O(3)–C(3)	1.71	–4.6	0.962	0.06	C(1)–C(2)	1.77	–18.5	0.691	0.05	HF/6-311++G(d,p)
	1.76	–9.1	0.959	0.05		1.79	–19.1	0.702	0.08	HF/6-311++G(3df,3pd)
	1.73	–11.7	0.918	0.03		1.66	–13.8	0.714	0.07	B3LYP/6-311++G(d,p)
	1.77	–13.7	0.916	0.03		1.69	–14.7	0.719	0.08	B3LYP/6-311++G(3df,3pd)
	1.73	–11.2	0.922	0.03		1.66	–13.7	0.712	0.07	B3PW91/6-311++G(d,p)
	1.77	–13.2	0.920	0.03		1.68	–14.5	0.717	0.08	B3PW91/6-311++G(3df,3pd)
	1.71	–10.4	0.932	0.03		1.66	–14.1	0.704	0.07	MP2/6-311++G(d,p)
	1.76	–13.4	0.929	0.03		1.69	–14.8	0.714	0.09	MP2/6-311++G(3df,3pd)
	1.76	–13.2	0.937	0.03		1.70	–15.7	0.701	0.07	MP3/6-31G(d,p)
	1.76	–13.0	0.937	0.03		1.70	–15.3	0.702	0.07	MP4/6-31G(d,p)
	1.81(2)	–15.5(1)	0.843	0.03		1.77(2)	–13.4(1)	0.780	0.17	Experiment

**Tabelle 9.6** 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 Laplace-Funktion am bindungskritischen Punkt,  $\epsilon$  die Bindungselliptizität,  $d$  [ $\text{\AA}$ ] den Abstand vom ersten Atom der Bindung zum kritischen Punkt.

HF/6-311++G(d,p)-Rechnung. Sehr geringe Abweichungen (3%) liefern auch die B3LYP- und die MP2-Rechnung mit hohem Basissatz. Die beiden Bindungen C(3)–C(2) und C(1)–C(2) liefern sowohl bei der Elektronendichte als auch bei der Laplacefunktion tendenziell die beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Bei der Elektronendichte reicht der Bereich von einer exakten Übereinstimmung (HF/6-311++G(d,p) in beiden Fällen) bis zu 6% Abweichung (DFT- und MP2-Rechnungen mit kleinerem Basissatz). Für C(3)–C(2) stimmt bei B3PW91/6-311++G(3df,3pd) und MP2/6-311++G(d,p) der Wert exakt mit dem Experiment überein, wogegen man für HF/6-311++G(3df,3pd) einen Unterschied von 20% findet. Auch für C(1)–C(2) liefert diese HF-Rechnung die größte Abweichung bei der Laplacefunktion (30%), während B3PW91/6-311++G(d,p) mit 2% am nächsten beim experimentellen Wert liegt.

Interessant ist auch eine Analyse der Veränderungen, die sich beim Übergang von der 6-311++G(d,p) zur 6-311++G(3df,3pd) Basis innerhalb der selben theoretischen Methode ergeben. Für die unpolaren C–C-Bindungen liegen die Unterschiede zwischen beiden Basissätzen nur zwischen 1 und 2% bei der Elektronendichte und zwischen 3 und 6% bei der Laplacefunktion. Bei den polaren O–C- und N–C-Bindungen liegen die Unterschiede bei der Elektronendichte mit 2 bis 4% etwas höher. Somit hat die verwendete Methode und der verwendete Basissatz relativ geringen Einfluß auf den Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt. Dies trifft im wesentlichen auch bei der Laplacefunktion der C–C-Bindungen zu. Anders sieht die Situation bei der Laplacefunktion der polaren Bindungen aus. Hier findet man teilweise enorme Unterschiede bei Verwendung unterschiedlicher Basissätze. Der Extremfall stellt hier das Resultat der HF-Rechnung an der Bindung N(1)–C(2) dar. Der Unterschied zur höheren Basis liegt bei 87%. Auch für die anderen Bindungen macht sich der Wechsel der Basis bei den HF-Rechnungen am stärksten bemerkbar. Bei den DFT-Rechnungen hat dieser Wechsel die geringste Veränderung zur Folge. Sie liegt jedoch minimal bei immerhin 14% für N(1)–C(2) und 15% für O(3)–C(3).

Betrachtet man gar verschiedene Methoden und Basissätze im Vergleich, so stellt man fest, daß der Wert der Elektronendichte weitaus geringeren Schwankungen unterworfen ist, als derjenige der Laplacefunktion. Für die Bindungen in Serin findet man einen maximalen Unterschied der verschiedenen Rechnungen von 7% bei der Elektronendichte. In diesem Fall kann auch nicht zwischen den Resultaten bei polaren und unpolaren Bindungen unterschieden werden. Bei der Laplacefunktion sind hier deutlich zwei Fälle zu unterscheiden. Für die beiden C–C-Bindungen liegt der maximale Unterschied der Rechnungen zwischen 24 und 28%, für die polaren Bindungen aber zwischen 61 und 94%.

Nach etwas genauerer Analyse dieser umfangreichen Ergebnisse läßt sich zusammenfassend sagen, daß der Vergleich zwischen Theorie und Experiment mit Vorbehalt betrachtet werden muß. Dies liegt nicht nur an der unterschiedlichen Situation, d. h. der Betrachtung eines isolierten stationären Zustandes in der theoretischen Rechnung bzw. der Betrachtung eines aus dem Kristallfeld extrahierten Moleküls, was aber immer noch die dadurch hervorgerufenen Polarisierungseffekte beinhaltet. Wie die verschiedenen Rechnungen an Serin gezeigt haben, spielen auch die verwendete Methode und die Basissätze eine erhebliche Rolle. Generell erscheinen unpolare Bindungen unempfindlicher im Hinblick auf unterschiedliche Verfahren zu sein. Bei den polaren Bindungen sind die Unterschiede meist sehr groß. Unglücklicherweise gibt es kein Verfahren, welches sowohl bei der Elektronendichte als auch bei der

Laplacefunktion einer Bindung einen gleichzeitigen Vergleich mit dem Experiment sinnvoll erscheinen läßt. Was dies anbetrifft, scheinen Dichtefunktionalrechnungen mit Basisfunktionen, die einen großen Anteil an Polarisationsfunktionen enthalten tendenziell am besten geeignet zu sein.

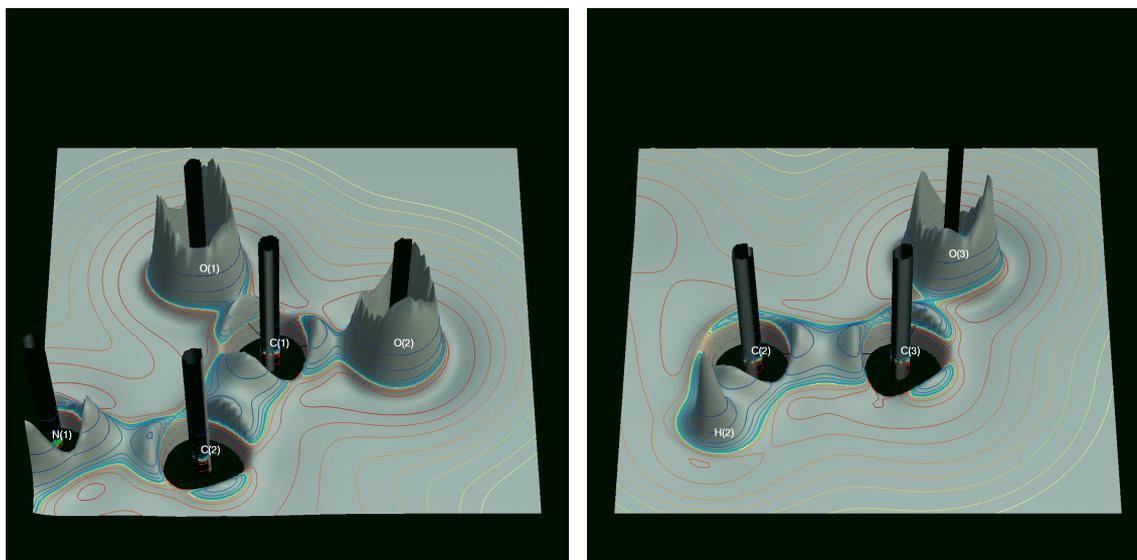
### 9.4.2 Laplacefunktion

In Abbildung 9.4 auf Seite 114 sind Reliefdarstellungen der experimentellen Laplacefunktion zu sehen. In der Ebene der Carboxylatgruppe erkennt man die sattelförmigen Bereiche mit den zwei Maxima bindender Ladungskonzentration für die kovalenten Bindungen N(1)–C(2), C(1)–C(2), C(1)–O(1) und C(1)–O(2). Die Ladungskonzentration ist etwas größer bei C(1)–C(2) als bei N(1)–C(2). Bei den beiden C–O-Bindungen sind die Maxima jedoch noch deutlich höher. Somit ist hier also mehr Ladung akkumuliert. Im Falle von O(1) ist dieses Maximum in der Valenzschale nicht ganz so deutlich abgegrenzt wie bei O(2). Die Sauerstoffatome O(1) und O(2) haben jeweils zwei zusätzliche Maxima nichtbindender Ladungskonzentration, die durch die beiden freien Elektronenpaare erzeugt werden. Diese sind nahezu symmetrisch angeordnet. Trotz des unruhigen zackigen Verlaufs der Laplacefunktion im Valenzbereich der beiden Sauerstoffe war es möglich, die Maxima zu lokalisieren und quantitativ zu analysieren (s. Abschnitt 9.4.4). In einer weiteren Ebene, die den Sauerstoff der OH-Gruppe enthält, erkennt man die sattelförmigen Bereiche bindender Ladungskonzentration für die kovalenten Bindungen C(2)–H(2), C(2)–C(3) und C(3)–O(3). Die Ladungsanhäufung bei der Bindung C(3)–O(3) ist, im Gegensatz zur Bindung C(2)–C(3), auf einen schmalen Bereich zwischen den Atomen beschränkt, jedoch sind die Maxima im Vergleich etwas höher. Auch für O(3) sind die zwei Maxima nichtbindender Ladungskonzentration leicht zu erkennen. In dieser Darstellung ist es schwer zu erkennen, daß sich diese Maxima nicht direkt gegenüberliegen, sondern vielmehr nach hinten, weg von der C–O-Bindung, verschoben sind.

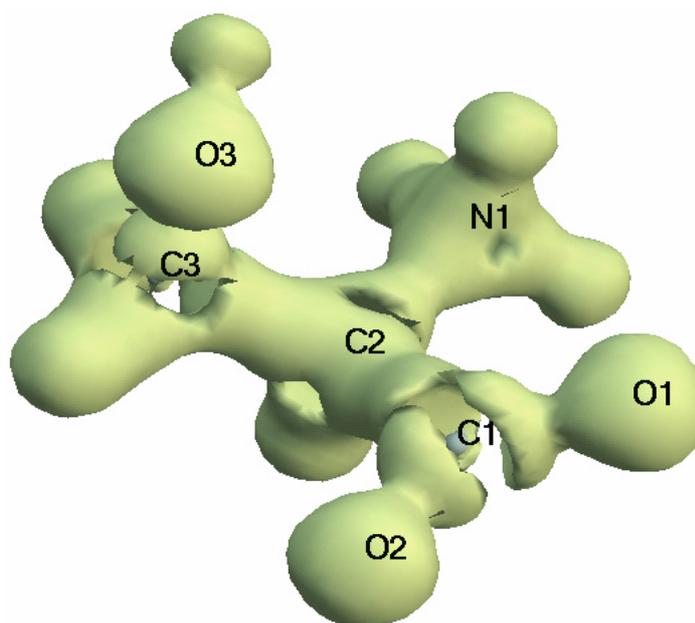
In Abbildung 9.5 auf Seite 114 ist die Nulloberfläche, die sog. reaktive Oberfläche von Serin zu sehen. Die kontinuierliche Hülle an Valenzschalenladungskonzentration zeigt Unterbrechungen an den Atomen C(1), C(2) und C(3). Am Kohlenstoff C(1) sind diese am deutlichsten zu erkennen. Mithin ist dieses Atom der bevorzugte Ort für einen nucleophilen Angriff. Dies kann von vorne zwischen den beiden Sauerstoffatomen geschehen, viel wahrscheinlicher ist allerdings eine Annäherung des Nucleophils von ober- oder unterhalb der Ebene der Carboxylatgruppe, da hierbei weniger sterische Hinderung vorherrscht. Das Atom C(2) zeigt eine Ladungsverminderung in Richtung H(2) und N(1). Eine deutliche Verminderung an Ladung ist auch beim C(3) zu beobachten. Sichtbar ist in der Abbildung nur das dem Betrachter zugewandte Gebiet. Jedoch befinden sich auch zwischen den beiden H-Atomen und davon entgegengesetzt entsprechende Lücken.

### 9.4.3 Wasserstoffbrückenbindungen

In DL-Serin wurden fünf intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gefunden. Die geometrischen und bindungstopologischen Parameter dieser Wechselwirkungen sind in Tabelle 9.7 auf Seite 115 aufgelistet. Die Atome O(1) und O(2) sind Akzeptoren von jeweils



**Abbildung 9.4** Reliefdarstellung der Laplacefunktion in der Ebene der Carboxylatgruppe (links) und in der Ebene der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe (rechts).

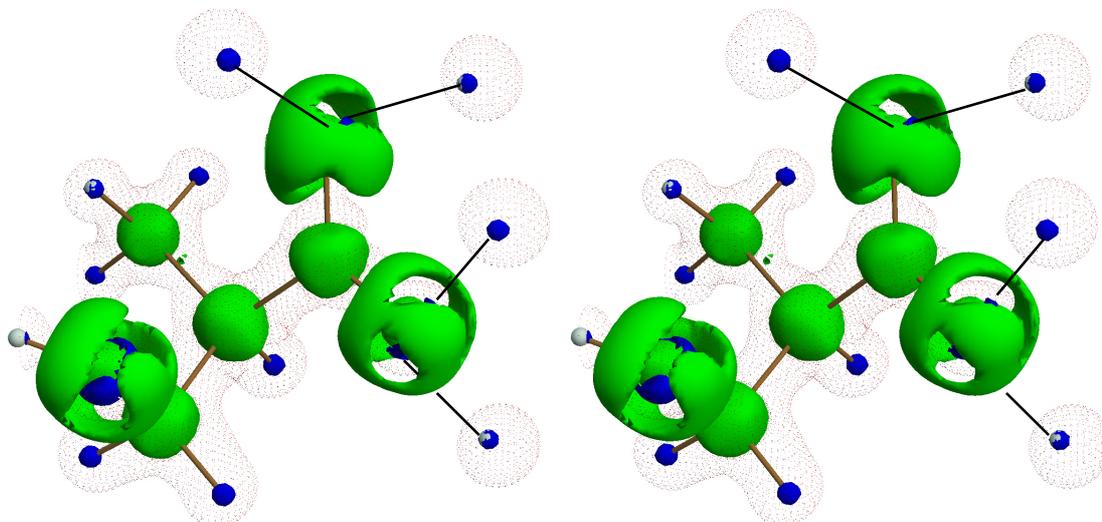


**Abbildung 9.5** Nulloberfläche ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = 0$ ) der Laplacefunktion. Reaktive Oberfläche.

zwei, O(3) von einer H-Brücke. Die stärkste Wechselwirkung findet man an O(1) mit dem höchsten Wert der Elektronendichte und der Laplacefunktion am kritischen Punkt. Letzterer wird durch die stark positive Krümmung  $\lambda_3$  von  $8.52 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  verursacht. Hier muß schon ein beträchtlicher kovalenter Charakter angenommen werden. Der Abstand zum Akzeptoratom ist der kürzeste der hier betrachteten Wechselwirkungen. Diese H-Brücke ist mit einem Winkel von  $174.6^\circ$  nahezu linear.

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(4)-O(3)	$1/2-x, 1/2+y, -z$ 0 -1 1	2.6630(3)	1.6544(2)	174.6	0.25(1)	5.5(2)	-1.55	-1.50	8.52	1.119	0.036
O(1)···H(2)-C(2)	x, y, z 0 0 1	3.2822(2)	2.2087(2)	173.0	0.06(1)	1.5(1)	-0.21	-0.21	1.91	1.374	0.033
O(2)···H(12)-N(1)	$1/2-x, 1/2+y, -z$ 0 -1 0	2.7984(3)	1.8039(2)	158.7	0.18(2)	3.6(2)	-0.94	-0.90	5.47	1.169	0.071
O(2)···H(13)-N(1)	$1/2-x, 1/2+y, -z$ 0 -1 1	2.8550(3)	1.8224(2)	170.9	0.17(2)	3.6(1)	-0.92	-0.88	5.42	1.195	0.031
O(3)···H(11)-N(1)	$1/2+x, 1/2-y, z$ -1 0 0	2.7649(3)	1.7711(2)	158.3	0.21(1)	4.1(1)	-1.10	-1.07	6.25	1.161	0.089

**Tabelle 9.7** 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.  $\rho(\mathbf{r}_c)$  [ $e\text{Å}^{-3}$ ] bezeichnet die Elektronendichte am kritischen Punkt. Neben der Laplacefunktion  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  [ $e\text{Å}^{-5}$ ] sind auch die Kurvaturen  $\lambda$  [ $e\text{Å}^{-5}$ ] aufgelistet.



**Abbildung 9.6** Stereodarstellung von drei Isooberflächen der Laplacefunktion in DL-Serin. Blau (gefüllt):  $-100 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ , rot (gepunktet):  $0 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  (Nulloberfläche), grün (gefüllt):  $12 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ . Zusätzlich zum Serinmolekül sind alle Wasserstoffatome der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet. Alle Verbindungsvektoren von den Sauerstoffatomen zu diesen Wasserstoffatomen passieren Regionen lokaler Ladungskonzentration (bzw. geringerer Ladungsverminderung), die durch die Öffnungen in der grünen Isooberfläche repräsentiert sind.

Der Sauerstoff O(2) ist in zwei vergleichbar starke H-Brücken involviert. Dies wird deutlich bei der Analyse der Elektronendichte und der Laplacefunktion. Auch die Krümmungen sind nahezu identisch. Zwar ist auch O(1) an einer zweiten allerdings schwachen C–H $\cdots$ O-Wechselwirkung beteiligt, jedoch machen sich die insgesamt stärkeren Wechselwirkungen mehr in der Geometrie und Topologie der beteiligten C–O-Bindungen bemerkbar. So weist wiederum die Bindung C(1)–O(2) mit  $1.2630 \text{ \AA}$  einen größeren Abstand auf als die Bindung C(1)–O(1) mit  $1.2533 \text{ \AA}$ . Die stärkeren Wechselwirkungen an O(2) wirken sich außerdem auf die Ladungskonzentration in diesen Bindungen aus. Für C(1)–O(2) findet man  $2.70 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  für den Wert der Elektronendichte am kritischen Punkt, während für C(1)–O(1)  $2.74 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  gefunden wird. Diese Abschwächung der C–O-Bindung wurde auch schon bei den oben besprochenen Aminosäuren beobachtet. Die mit dem Atom O(3) gebildete Wasserstoffbrücke ist etwas stärker als die beiden H-Brücken an O(2). Man findet  $0.21 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  als Wert für die Elektronendichte im Vergleich zu  $0.17/0.18 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Auch liegt der kritische Punkt noch etwas näher am Akzeptoratom. Bei allen H-Brücken liegt der kritische Punkt fast auf der direkten Verbindungslinie zwischen H-Donor und O-Akzeptor. Das positive Vorzeichen der Laplacefunktion charakterisiert die H-Brücken als Wechselwirkungen mit überwiegend elektrostatischer Natur.

Die dreidimensionale Darstellung der Laplacefunktion wie sie in Abbildung 9.6 gezeigt ist, kann als ein nützliches Werkzeug für die Analyse feiner Ladungsdichtereorganisationen aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen, wie z. B. Wasserstoffbrückenbindungen, benutzt werden. Die Öffnungen in der grünen (gefüllten) Isooberfläche ( $\nabla^2\rho(\mathbf{r}) = +12.5 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ ) zeigen Regionen geringerer Ladungsverminderung aufgrund der lokalen H-Brückenladungskonzentration an. Jeder Vektor von einem Donorwasserstoff zu einem Akzeptorsauerstoff passiert

diese Regionen. Somit macht die Verteilung der Laplacefunktion Richtungen sichtbar, wie auch schon beim Prolin beobachtet, in denen chemische Wechselwirkungen und intermolekulare Erkennungsprozesse bevorzugt sind.

#### 9.4.4 Valenzschalenladungskonzentrationen

Für die Atome O(1), O(2) und O(3) konnten nichtbindende Valenzschalenladungskonzentrationen gefunden und quantitativ analysiert werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.8 auf Seite 118 aufgelistet. Die Werte der Elektronendichte am kritischen Punkt stimmen sehr gut mit der Theorie überein. So liegt in fast allen Fällen eine Differenz von weniger als 4% vor, mit einer Ausnahme von 7% bei O(3). Die Werte der Elektronendichte und der Laplacefunktion sind bei O(1) im Experiment deutlich höher als in der Theorie. Dies wird bei den anderen Sauerstoffatomen nicht beobachtet. Eventuell ist dies auf den Einfluß der sehr starken kovalent geprägten H-Brücke an diesem Atom zurückzuführen. Mithin findet man hier auch die größte Diskrepanz der Laplacefunktion zur Theorie mit Werten von 13 bzw. 16%. Für die Atome O(2) und O(3) ergibt sich mit Abweichungen zwischen 1 und 5% eine hervorragende Übereinstimmung dieses sehr empfindlichen Wertes. Der Abstand des kritischen Punktes von den O-Atomen unterscheidet sich zwischen Theorie und Experiment praktisch nicht. Somit ergibt sich der gleiche Radius der Valenzschale. Selbst bei den Winkeln ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment geradezu verblüffend. So liegt die Differenz der C–O–CP-Winkel für O(1) zwischen 3 und 4°, für O(2) um 7° und für O(3) zwischen 2 und 4°. Diese Winkel stimmen auch gut mit den entsprechenden Winkeln C–O···H der Wasserstoffbrückenbindungen überein. Auch die Winkel zwischen den beiden kritischen Punkten zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Im Falle von O(1) sind sie fast identisch, für O(2) beträgt der Unterschied 1.6°. Nur bei O(3) ergibt sich mit 19.7° eine etwas größere Differenz. Der theoretische Wert für den CP<sub>1</sub>–O–CP<sub>2</sub>-Winkel liegt für O(1) und O(2) um die 114° und ist damit mit den Ergebnissen bei den anderen Aminosäuren in Übereinstimmung. Der Wert von ca. 130° für O(3) liegt um 14° niedriger. Dies ist vermutlich auf die unterschiedliche chemische Umgebung zurückzuführen.

Atom (X)	$\rho(\mathbf{r}_c)$		$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$		$R$	At1-X-CP		At2-X-CP		CP <sub>1</sub> -X-CP <sub>2</sub>	
O(1) <sup>a</sup>	6.03	6.20	-112.7	-133.5	0.348	0.341	108.6	105.0			
	6.21	6.25	-120.3	-137.7	0.345	0.341	108.0	111.0		143.5	143.6
O(2) <sup>b</sup>	6.13	5.94	-117.5	-114.6	0.346	0.344	108.9	102.3			
	6.19	5.95	-119.7	-121.3	0.345	0.344	106.4	113.6		144.8	143.2
O(3) <sup>c</sup>	6.48	6.05	-133.0	-129.3	0.341	0.344	103.9	99.6	103.0	123.0	
	6.51	6.31	-134.5	-141.9	0.341	0.342	104.7	106.8	105.8	107.5	129.7 110.0

<sup>a</sup>At1 $\hat{=}$ C(1)

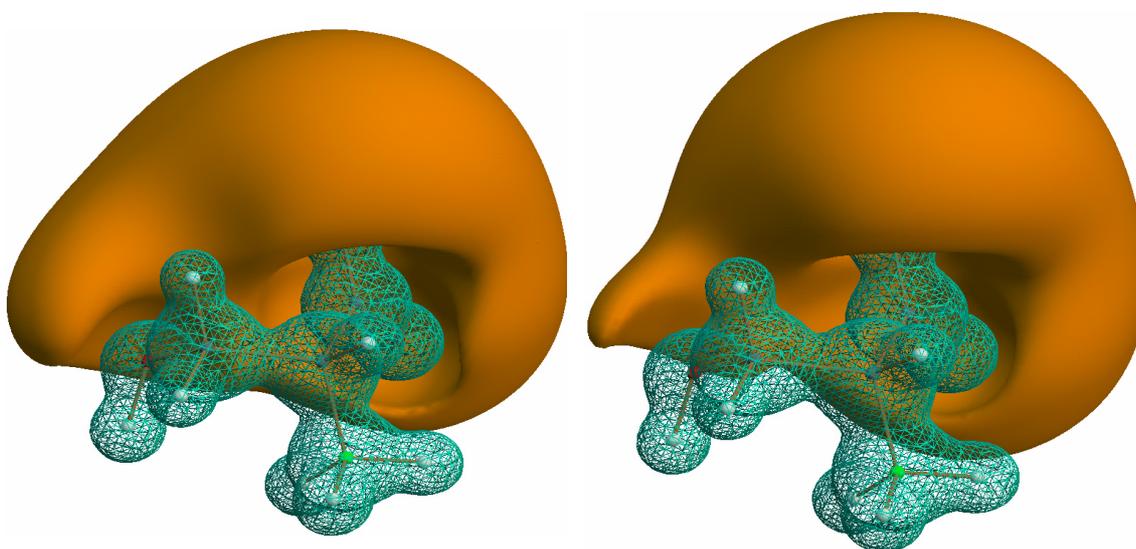
<sup>b</sup>At1 $\hat{=}$ C(1)

<sup>c</sup>At1 $\hat{=}$ C(3), At2 $\hat{=}$ H(4)

**Tabelle 9.8** 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  $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$  [ $e\text{\AA}^{-5}$ ].  $R$  [ $\text{\AA}$ ] 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. 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.

## 9.5 Elektrostatistisches Potential

Das dreidimensionale experimentelle und theoretische elektrostatistische Potential von Serin ist in Abbildung 9.7 zu sehen. In beiden Fällen erstreckt sich ein ausgedehnter Bereich negativen Potentials von der Carboxylatgruppe bis hin zur  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe. Diese Ausdehnung passiert nur auf der Seite welche den Methylenwasserstoffen abgewandt ist. Im experimentellen Potential ist gerade dieser Bereich stärker ausgeprägt. Anscheinend macht sich hier die Polarisierung durch das Kristallfeld stärker bemerkbar. Die Verteilung des negativen Potentials im Bereich der Carboxylatgruppe stimmt hingegen sehr gut zwischen Theorie und Experiment überein. Auf der Seite der Methylengruppe und der Aminogruppe überwiegt das durch den Kernbeitrag hervorgerufene positive Potential.



**Abbildung 9.7** Dreidimensionales elektrostatistisches 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  $-0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-1}$  (orangerot, gefüllt).

