

Vergleichende Diskussion der Aminosäuren

11.1 Bindungstopologische Parameter

Alle Aminosäuren besitzen eine Carboxyl- bzw. Carboxylatgruppe und eine α -Aminogruppe. Die Unterscheidungen ergeben sich durch die verschiedenen Reste am α -Kohlenstoff. Daher bietet es sich an, die bindungstopologischen Parameter vergleichbarer Bindungen in den unsubstituierten Aminosäuren näher zu betrachten. Daneben gibt es eine Reihe von Ladungsdichtestudien an Aminosäurederivaten und Oligopeptiden, bei denen jedoch in den meisten Fällen keine topologische Analyse der Elektronendichte nach dem Bader-Formalismus durchgeführt wurde [144–148]. In Tabelle 11.1 auf der nächsten Seite sind bindungstopologische Parameter für 11 Aminosäuren aufgelistet. Davon wurden die 8 Aminosäuren L-Asn·H₂O, DL-Asp, DL-Glu·H₂O, DL-Lys·HCl, DL-Pro·H₂O, DL-Ser, L-Thr und DL-Val in unserer Gruppe untersucht. Die Aminosäuren DL-Ala [149–152] und Gly [153] wurden in der Gruppe von Prof. Destro, DL-His [154] wurde in der Gruppe von Prof. Coppens untersucht. Fehlende Angaben in Tabelle 11.1 sind auf das entsprechende Fehlen von Information in den betreffenden Arbeiten zurückzuführen. Neben den beiden C–O-Bindungen in der Carboxylatgruppe, hier mit O(1)–C und O(2)–C bezeichnet, enthält das allen Aminosäuren gemeinsame Fragment noch die Bindung des Stickstoffs der Aminogruppe mit dem α -Kohlenstoff, hier mit N–C $_{\alpha}$ bezeichnet. Weiterhin gibt es die Bindung zwischen α -Kohlenstoff und Carboxylatkohlenstoff C–C $_{\alpha}$, sowie die Bindung des α -Kohlenstoffs mit dem verknüpfenden Kohlenstoff des Restes, hier mit C $_{\alpha}$ –C $_{\beta}$ bezeichnet. Diese Bindung gibt es nicht in Glycin, da hier der Rest nur aus einem Wasserstoffatom besteht. Somit sind an C $_{\alpha}$ von Glycin zwei Wasserstoffatome gebunden was auch der Grund für die optische Inaktivität von Glycin ist.

In Tabelle 11.1 sind neben den experimentellen bindungstopologischen Parametern für vergleichbare Bindungen auch die resultierenden Mittelwerte und deren Varianz aufgelistet. In allen hier untersuchten Aminosäuren findet man zwei verschieden lange C–O-Bindungen. Dies wird durch die unterschiedliche Situation der intermolekularen Wechselwirkungen an den entsprechenden Sauerstoffatomen hervorgerufen. Es gibt in allen Fällen immer einen Carboxylatsauerstoff, der Akzeptor für eine größere Zahl starker Wasserstoffbrückenbindungen ist als der zweite Carboxylatsauerstoff. Dies resultiert in einer längeren C–O-Bindung,

| Bindung | Ala | Asn | Asp | Glu | Gly | His | Lys | Pro | Ser | Thr | Val | Mittel |
|--------------------------------|-------|----------|----------|----------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| O(1)–C | 2.86 | 2.74(4) | 2.71(3) | 2.53(4) | 2.67 | 2.66(3) | 2.78(6) | 2.83(4) | 2.70(3) | 2.64(4) | 2.62(3) | 2.70(9) |
| | –29.6 | –34.3(2) | –37.6(2) | –27.3(2) | –30.5 | –34.2(2) | –41.2(4) | –39.3(3) | –36.1(1) | –30.7(3) | –31.2(2) | –33.8(42) |
| | | 0.778 | 0.800 | 0.772 | | | 0.818 | 0.787 | 0.788 | 0.814 | 0.774 | 0.791(17) |
| | 0.13 | 0.43 | 0.22 | 0.09 | 0.13 | 0.08 | 0.03 | 0.16 | 0.11 | 0.04 | 0.12 | 0.14(10) |
| O(2)–C | 3.02 | 2.90(4) | 2.87(3) | 2.77(4) | 2.77 | 2.83(5) | 3.06(5) | 2.84(4) | 2.74(3) | 2.78(4) | 2.73(3) | 2.85(10) |
| | –39.0 | –32.5(2) | –36.1(2) | –33.9(3) | –32.8 | –37.8(2) | –42.1(3) | –34.3(3) | –35.7(2) | –38.1(2) | –30.6(2) | –35.7(32) |
| | | 0.766 | 0.763 | 0.752 | | | 0.772 | 0.762 | 0.796 | 0.796 | 0.771 | 0.772(15) |
| | 0.19 | 0.08 | 0.29 | 0.03 | 0.07 | 0.12 | 0.10 | 0.10 | 0.18 | 0.08 | 0.25 | 0.14(8) |
| N–C _α | 1.70 | 1.74(3) | 1.69(2) | 1.72(3) | 1.69 | 1.61(1) | 1.54(4) | 1.68(2) | 1.69(2) | 1.72(3) | 1.66(2) | 1.68(5) |
| | –11.1 | –13.6(1) | –12.9(1) | –9.3(1) | –11.9 | –7.3(3) | –7.6(2) | –9.7(1) | –11.4(1) | –13.2(1) | –10.5(1) | –10.8(20) |
| | | 0.851 | 0.868 | 0.827 | | | 0.875 | 0.827 | 0.860 | 0.851 | 0.863 | 0.853(17) |
| | 0.30 | 0.06 | 0.09 | 0.02 | 0.04 | 0.45 | 0.14 | 0.20 | 0.14 | 0.18 | 0.09 | 0.16(12) |
| C–C _α | 1.76 | 1.67(3) | 1.69(2) | 1.86(2) | 1.78 | 1.73(1) | 1.72(4) | 1.88(2) | 1.77(2) | 1.80(3) | 1.76(2) | 1.77(6) |
| | –10.8 | –8.6(1) | –12.9(1) | –14.5(1) | –15.6 | –13.2(4) | –10.6(1) | –15.5(1) | –13.4(1) | –15.4(1) | –15.4(1) | –13.3(23) |
| | | 0.733 | 0.766 | 0.774 | | | 0.772 | 0.751 | 0.780 | 0.725 | 0.772 | 0.759(19) |
| | 0.20 | 0.13 | 0.25 | 0.15 | 0.11 | 0.21 | 0.08 | 0.19 | 0.17 | 0.25 | 0.09 | 0.17(6) |
| C _α –C _β | 1.67 | 1.83(3) | 1.61(2) | 1.68(2) | | 1.56(1) | 1.60(4) | 1.66(2) | 1.79(2) | 1.80(3) | 1.66(2) | 1.69(9) |
| | –10.1 | –16.1(1) | –12.1(1) | –10.1(1) | | –9.2(3) | –10.1(1) | –11.5(1) | –14.8(1) | –13.8(1) | –10.6(1) | –11.8(22) |
| | | 0.773 | 0.784 | 0.790 | | | 0.781 | 0.783 | 0.751 | 0.756 | 0.802 | 0.778(16) |
| | 0.04 | 0.10 | 0.04 | 0.07 | | 0.16 | 0.19 | 0.08 | 0.07 | 0.05 | 0.12 | 0.09(5) |

Tabelle 11.1 Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_c)$ [$e\text{\AA}^{-3}$] (1. Zeile), Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [$e\text{\AA}^{-5}$] (2. Zeile) an den kritischen Bindungspunkten aus experimentellen Daten. Abstand d [\AA] des ersten Atoms der Bindung zum kritischen Punkt (3. Zeile) und Elliptizität (4. Zeile). Die beiden C–O-Bindungen in der Carboxylatgruppe haben unterschiedliche Bindungslängen. O(1)–C entspricht der längeren, O(2)–C der kürzeren Bindung. Die Verwendung der Atomnamen O(1) und O(2) in dieser Tabelle dient zur Unterscheidung der beiden verschieden langen O–C-Bindungen und entspricht nicht unbedingt den Atomnamen, wie sie in den Kapiteln der einzelnen Aminosäuren verwendet wurden.

| Bindung | Asn | Asp | Glu | Lys | Pro | Ser | Val | Mittel |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| O(1)–C | 2.65 | 2.65 | 2.62 | 2.65 | 2.61 | 2.66 | 2.68 | 2.65(2) |
| | –19.2 | –16.9 | –19.7 | –17.8 | –17.4 | –18.9 | –18.0 | –18.3(9) |
| | 0.842 | 0.841 | 0.844 | 0.841 | 0.845 | 0.840 | 0.838 | 0.842(2) |
| | 0.09 | 0.08 | 0.09 | 0.09 | 0.07 | 0.10 | 0.10 | 0.09(1) |
| O(2)–C | 2.73 | 2.70 | 2.73 | 2.69 | 2.71 | 2.69 | 2.66 | 2.70(2) |
| | –15.3 | –17.6 | –14.3 | –15.2 | –17.2 | –15.7 | –16.3 | –15.9(11) |
| | 0.832 | 0.835 | 0.832 | 0.836 | 0.834 | 0.837 | 0.840 | 0.835(3) |
| | 0.08 | 0.10 | 0.08 | 0.07 | 0.10 | 0.08 | 0.08 | 0.08(1) |
| N–C _α | 1.57 | 1.58 | 1.55 | 1.59 | 1.55 | 1.55 | 1.54 | 1.56(2) |
| | –7.5 | –8.1 | –5.5 | –11.0 | –8.4 | –5.6 | –5.6 | –7.4(19) |
| | 1.013 | 1.012 | 1.016 | 1.008 | 1.018 | 1.017 | 1.018 | 1.015(3) |
| | 0.10 | 0.08 | 0.07 | 0.05 | 0.02 | 0.07 | 0.06 | 0.06(2) |
| C–C _α | 1.78 | 1.78 | 1.81 | 1.81 | 1.81 | 1.79 | 1.78 | 1.79(1) |
| | –19.0 | –18.9 | –19.3 | –19.2 | –19.4 | –19.1 | –18.6 | –19.1(2) |
| | 0.837 | 0.829 | 0.821 | 0.725 | 0.710 | 0.702 | 0.715 | 0.763(58) |
| | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08(1) |
| C _α –C _β | 1.77 | 1.75 | 1.73 | 1.73 | 1.69 | 1.81 | 1.70 | 1.74(4) |
| | –17.6 | –17.1 | –16.9 | –16.7 | –15.8 | –18.6 | –16.2 | –17.0(9) |
| | 0.774 | 0.775 | 0.805 | 0.771 | 0.808 | 0.733 | 0.819 | 0.784(27) |
| | 0.03 | 0.03 | 0.02 | 0.05 | 0.04 | 0.04 | 0.03 | 0.03(1) |

Tabelle 11.2 Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_c)$ [$e\text{\AA}^{-3}$] (1. Zeile), Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_c)$ [$e\text{\AA}^{-5}$] (2. Zeile) an den kritischen Bindungspunkten aus einer HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung mit der experimentellen Geometrie. Abstand d [\AA] des ersten Atoms der Bindung zum kritischen Punkt in (3. Zeile) und Elliptizität (4. Zeile). Die beiden C–O-Bindungen in der Carboxylatgruppe haben unterschiedliche Bindungslängen. O(1)–C entspricht der längeren, O(2)–C der kürzeren Bindung. Die Verwendung der Atomnamen O(1) und O(2) in dieser Tabelle dient zur Unterscheidung der beiden verschiedenen langen O–C-Bindungen und entspricht nicht unbedingt den Atomnamen, wie sie in den Kapiteln der einzelnen Aminosäuren verwendet wurden.

hier mit O(1)–C bezeichnet und einem meist deutlich niedrigeren Wert der Elektronendichte am bindungskritischen Punkt. Der Mittelwert der Elektronendichte der O(1)–C-Bindung liegt mit $2.70(9) e\text{\AA}^{-3}$ deutlich niedriger als der Wert $2.85(10) e\text{\AA}^{-3}$ der Bindung O(2)–C. Die Mittelwerte der Elektronendichte und der Laplacefunktion der anderen Bindungen zeigen, daß diese deutlich schwächer sind und geringere Ladungsakkumulation zeigen, als die beiden O–C-Bindungen. Die topologische Analyse ergibt eine tendenziell stärkere C–C_α-Bindung im Vergleich zur Bindung C_α–C_β. Der Wert der Elektronendichte variiert zwischen 3.0 (N–C_α) und 5.3% (C_α–C_β) um den Mittelwert, bei der Laplacefunktion liegt dieser Bereich zwischen 9.0 (O(2)–C) und 18.6% (C_α–C_β). Das bedeutet, daß insbesondere für die Elektronendichte am kritischen Punkt ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit und Transferierbarkeit gefunden wird [4]. Die größere Variation bei der Laplacefunktion ist jedoch nicht zu überraschend, da es sich um die zweite Ableitung der Elektronendichte handelt und deshalb, bezüglich der Krümmung am kritischen Punkt, viel empfindlicher ist. Dieses hohe Maß an Transferierbarkeit und Reproduzierbarkeit findet man allerdings nicht bei den

Elliptizitäten. Die ϵ -Werte zeigen eine sehr hohe Varianz. Interessant ist die Analyse der Position des kritischen Punktes, in der Tabelle dargestellt als Abstand d vom ersten Atom. Hier findet man eine äußerst geringe Variation um den Mittelwert, welche nur zwischen 1.9 (O(2)–C) und 2.5% (C–C $_{\alpha}$) liegt. Da der kritische Punkt auf der Grenze zweier interatomarer Oberflächen liegt, bedeutet die hohe Transferierbarkeit der Position auch eine hohe Transferierbarkeit integrierter atomarer Eigenschaften, was somit die Erstellung einer Datenbank transferierbarer atomarer Fragmente mit definierten Eigenschaften als Fortsetzung dieser Arbeit ermöglicht.

In Tabelle 11.2 auf der vorherigen Seite ist die Analyse vergleichbarer Bindungen im Aminosäuregrundfragment aus einer HF/6-311++G(3df,3pd)-Wellenfunktion, berechnet mit der experimentellen Geometrie, aufgelistet. Da theoretische Daten nicht für alle in Tabelle 11.1 aufgelisteten Aminosäuren zur Verfügung stehen, wurden nur die Aminosäuren Asn, Asp, Glu, Lys, Pro, Ser und Val berücksichtigt. Deshalb ist ein Vergleich nicht vorbehaltlos möglich. Für die beiden unterschiedlich langen O–C-Bindungen werden ebenfalls unterschiedliche Werte der Elektronendichte gefunden. Die Differenz der Mittelwerte beträgt allerdings nur $0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ im Vergleich zu $0.15 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ bei den experimentellen Daten. Die Varianz ist auch erheblich geringer und beträgt nur 0.8 bzw. 0.7% vom Mittelwert. Der theoretische Wert für die längere O(1)–C-Bindung von $2.65 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ liegt etwas unter dem experimentellen Wert von $2.70 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Bei der kürzeren O(2)–C-Bindung ist die Differenz etwas größer. Der theoretische Wert liegt bei $2.70 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, der experimentelle bei $2.85 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Die Differenz der experimentellen und theoretischen Mittelwerte beträgt nur 2 bzw. 5%. Die größte Differenz der Mittelwerte von 7% findet man für die Bindung N–C $_{\alpha}$. Der theoretische Wert von $1.56 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ist deutlich kleiner als der experimentelle von $1.68 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Für die Bindung C–C $_{\alpha}$ und C $_{\alpha}$ –C $_{\beta}$ ist die Differenz der beiden Mittelwerte sehr gering und liegt unter 3%.

In der theoretischen Rechnung sind für die Größen Elektronendichte und Laplacefunktion die Variationen vom Mittelwert geringer als beim Experiment. So weicht die Elektronendichte zwischen 0.6 und 2.3% vom Mittelwert ab. Bei der Laplacefunktion ist dieser Bereich mit 1.0 bis 25.7% sogar größer als beim Experiment. Läßt man allerdings die N–C $_{\alpha}$ -Bindung (25.7%) unberücksichtigt, so liegt diese Abweichung nur zwischen 1.0 und 6.9% und somit wiederum deutlich niedriger als beim Experiment. Eine ebenfalls geringe Variation zeigt die Lage des kritischen Punktes. Sie beträgt zwischen 0.2 und 7.6% und ist damit jedoch größer als bei den experimentellen Daten. Die Streuung bei den Elliptizitäten liegt in einem viel engeren Rahmen als beim Experiment.

Zwar findet man bei der hier allein betrachteten HF/6-311++G(3df,3pd)-Rechnung im Prinzip eine geringere Variation der Werte für die Elektronendichte und die Laplacefunktion, jedoch ändert sich das Bild deutlich, wenn Rechnungen mit der selben Methode und unterschiedlichen Basissätzen verwendet oder unterschiedliche quantenchemische Methoden eingesetzt werden, wie die ausführlichen Rechnungen an Serin (Abschnitt 9.4.1) gezeigt haben. Dort findet man bei Verwendung der gleichen Methode aber unterschiedlicher Basissätze Differenzen zwischen 1 und 4% bei der Elektronendichte, was in etwa der experimentellen Variation entspricht. Bei Verwendung unterschiedlicher Methoden liegt die maximale Variation mit 3 bis 7% schon über der experimentellen Streuung. Betrachtet man die Laplacefunktion so sind die Differenzen erheblich größer. Sie reichen von 3 bis 87% bei Verwendung

der gleichen Methode mit unterschiedlichen Basisätzen und erweitert sich auf bis zu 94% bei Benutzung unterschiedlicher Methoden. Somit ist hier ein klarer Vorteil des Experiments auszumachen.

In den Aminosäuren gibt es verschiedene Arten von C–O-Bindungen, die mit Hilfe der topologischen Analyse nun auch quantitativ verglichen werden können. In der allen Aminosäuren gemeinsamen Carboxylatgruppe findet man Mittelwerte für die Elektronendichte am kritischen Punkt von 2.70/2.85 eÅ⁻³. Für die C–O(H)-Bindung in DL-Serin und L-Threonin liegt $\rho(\mathbf{r}_c)$ im Bereich von 1.81–1.85 eÅ⁻³. In den Carboxylgruppen von DL-Glu·H₂O und DL-Asp beobachtet man Werte von 2.21 und 2.41 eÅ⁻³ für die C–O(H)-Bindung. Dagegen findet man für die C=O-Bindungen Werte von 3.06 und 2.96 eÅ⁻³. Für die C=O-Bindung in L-Asn·H₂O findet man 2.89 eÅ⁻³ am kritischen Punkt. Weiterhin gibt es in den Aminosäuren eine Reihe unterschiedlicher C–N-Bindungen. Für die allen Aminosäuren gemeinsame N–C_α-Bindung beobachtet man einen Mittelwert von 1.68 eÅ⁻³ für die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt. In der Ringstruktur des Prolins gibt es eine weitere N–C-Bindung für die ein Wert von 1.70 eÅ⁻³ gefunden wird. Für die N–C-Bindung in der terminalen protonierten Aminogruppe von DL-Lys·HCl ergibt sich 1.85 eÅ⁻³ für $\rho(\mathbf{r}_c)$. Der Wert von 2.53 eÅ⁻³ für die N–C-Bindung der (O=C)–NH₂-Gruppe deutet auf einen beträchtlichen Doppelbindungscharakter hin. In dem von Coppens et al. untersuchten DL-His [154] gibt es eine Reihe von N–C-Bindungen im Imidazolring. Dort werden Werte von 2.12, 2.16, 2.27 und 2.50 eÅ⁻³ an den bindungskritischen Punkten beobachtet.

Die weiter oben gefundene hohe Reproduzierbarkeit und Transferierbarkeit läßt eine gewisse Abhängigkeit der bindungstopologischen Parameter vermuten. Trägt man nun die Elektronendichte am bindungskritischen Punkt der C–O-Bindung gegen die Bindungslänge auf und legt eine Ausgleichsgerade zwischen die Meßpunkte, so liegt die Mehrzahl der Punkte relativ nahe an dieser Gerade wie Abbildung 11.1 auf der nächsten Seite zeigt. Berücksichtigt man den Fehler im Wert der Elektronendichte, so wird die Gerade in einigen Fällen erreicht. Somit ergibt sich eine schwache Abhängigkeit zwischen der Elektronendichte und der Bindungslänge in den C–O-Bindungen der Carboxylatgruppe. Roversi et al. haben in Citrinin [155] ähnliche Abhängigkeiten untersucht. Es wird jedoch keine generell gültige Korrelation zwischen der Bindungslänge und der Elektronendichte am kritischen Punkt gefunden. Innerhalb eines gewissen Bindungstyps (evtl. nur innerhalb einer Substanzklasse) scheint es jedoch eine gewisse Beziehung dieser Parameter untereinander zu geben.

Die erhaltenen quantitativen bindungstopologischen Parameter der Aminosäuren können als Grundlage für eine Datenbank elektronischer Eigenschaften dieser wichtigen Verbindungsklasse dienen, als Basis für Studien an höhermolekularen Systemen wie den Peptiden und Proteinen oder auch Penicillinderivaten [156,157]. Dort gilt es zu untersuchen inwieweit die submolekularen Eigenschaften bei der Bildung von Peptidbindungen transferierbar sind. Bader et al. haben solche Überlegungen an einem Peptid aus theoretischen Dichten unternommen [158,159]. In der Tat zeigen erste Ergebnisse experimenteller Ladungsdichtestudien an Peptiden ein hohes Maß an Transferierbarkeit elektronischer Eigenschaften vergleichbarer Bindungen [160–163].

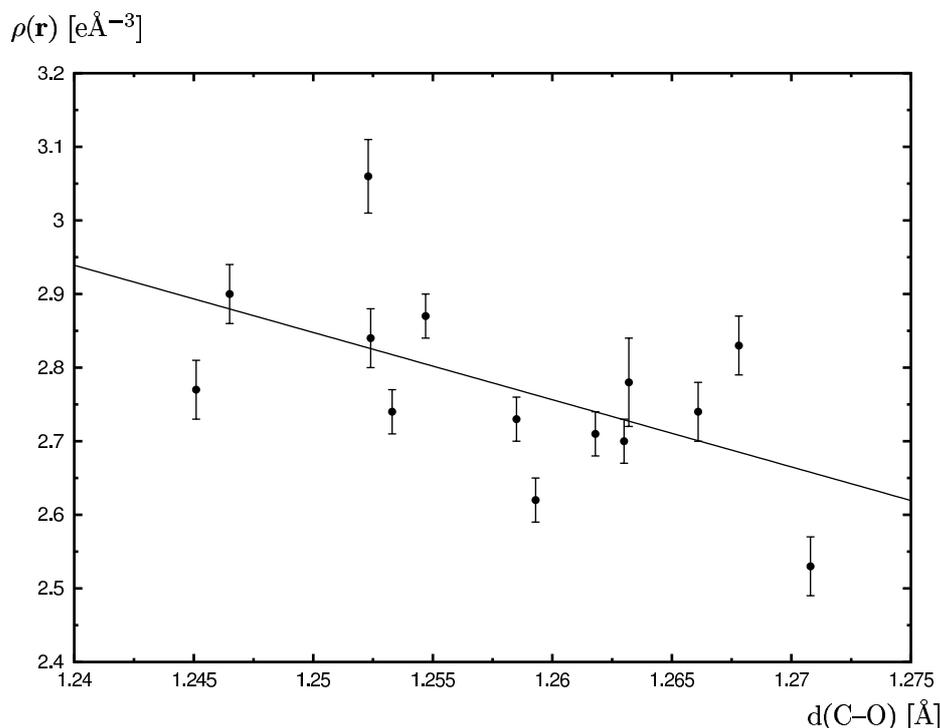


Abbildung 11.1 Auftragung der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_e)$ am bindungskritischen Punkt der O-C-Bindungen in der Carboxylatgruppe gegen die O-C-Bindungslänge.

11.2 Dipolmoment

In Tabelle 11.3 auf der nächsten Seite sind die mit verschiedenen Methoden bestimmten Dipolmomente der Aminosäuren aufgelistet. Für Asparagin, Prolin und Serin stimmt das aus der Multipolverfeinerung erhaltene Dipolmoment recht gut mit den Werten aus wässriger Lösung überein [164]. Etwas größere Unterschiede beobachtet man für Valin, Asparagin und Glutaminsäure. Oft wird für das Dipolmoment nach der Multipolmethode ein um ca. 1 bis 2 Debye höherer Wert als aus theoretischen Rechnungen gefunden [101, 165]. Die Erhöhung des Dipolmoments wird mit den Polarisierungseffekten aus dem Kristallfeld erklärt. Dies wird hier für Asparagin, Asparaginsäure und Valin bestätigt. Für Prolin fällt die Erhöhung des Dipolmomentes geringer aus [3]. Für Glutaminsäure, Serin und insbesondere für Lysin findet man jedoch einen höheren Wert in der theoretischen Rechnung. Es ist fraglich, was der Grund für diese ungewöhnliche Beobachtung ist. Das Dipolmoment von DL-Histidin nach dem Multipolmodell beträgt 16.6 D, in wässriger Lösung findet man 13.7 D. Die theoretischen Werte von 15.8 D (HF/6-311G(d,p)) und 15.7 D (HF/6-311++G(3df,3pd)) sind niedriger als der experimentelle Wert aus Beugungsdaten [154]. Für Glycin finden Destro et al. [153] einen Wert von 14.9(3) D aus der Multipolverfeinerung. Andere experimentelle Werte für Glycin in wässriger Lösung liegen zwischen 11.6 und 15.7 D. Theoretische Werte für die isolierte zwitterionische Spezies werden mit 10.8 bis 15.6 D angegeben. Für das ebenfalls von Destro et al. untersuchte Alanin [151] werden Werte von 12.7-13.1 D angegeben. Die

| Methode | Asn | Asp | Glu | Lys | Pro | Ser | Val |
|----------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Röntgenbeugung | 16.7(12) | 13.4(8) | 8.2(12) | 23.2(9) | 13.0(4) | 12.9(3) | 14.3(4) |
| aus wäßriger Lösung | 11.4 | 13.1 | 12.4 | | 12.1 | 12.3 | 12.5 |
| HF/6-311++G(d,p) | 14.7 | 11.6 | 11.4 | 46.2 | 12.9 | 14.1 | 11.9 |
| HF/6-311++G(3df,3pd) | 14.3 | 11.3 | 11.1 | 46.3 | 12.6 | 13.7 | 11.6 |

Tabelle 11.3 Dipolmomente der Aminosäuren in Debye [D] ermittelt nach verschiedenen Methoden.

Unterschiede sind durch verschiedene Multipolmodelle begründet. In dieser Arbeit wird darauf hingewiesen, daß die Standardabweichung von 0.7 D größer ist als die Streuung bei Anwendung verschiedener Modelle und somit eine sehr geringe Modellabhängigkeit des Dipolmoments vorliegt. Andere experimentelle Werte aus wäßriger Lösung werden dort mit 12.3-17.0 D angegeben, was mit theoretischen Werten, welche zwischen 12.0 und 12.9 D liegen, verglichen wird.

Die Bestimmung des Dipolmomentes mit verschiedenen experimentellen Methoden ist oft mit einer beträchtlichen Unsicherheit verbunden wie die Beispiele der Aminosäuren Glycin und Alanin, für die die umfangreichsten Daten vorliegen, zeigen. Diese Beispiele zeigen aber auch eine relativ große Streuung der Werte in verschiedenen theoretischen Verfahren. Aber auch die Anwendung verschiedener Multipolverfeinerungsmodelle kann zu relativ großen Änderungen des Dipolmomentes führen, wie Abramov et al. [102] unter anderem am Beispiel von Histidin und Prolin zeigen. Dies steht im Gegensatz zu obigen Aussagen von Destro et al. bezüglich des Alanins. Unterschiede von 4 D bei Prolin und bis zu 12 D bei Histidin werden dort angegeben. Deutliche Unterschiede von 4 bis 5 D ergeben vergleichende Rechnungen am isolierten Molekül, periodische Rechnungen und Rechnungen an kleinen Molekülclustern, die ebenfalls in der Arbeit von Abramov diskutiert werden.

11.3 Intermolekulare Wechselwirkungen und topologische Parameter

Die Untersuchung geometrischer und topologischer Parameter intermolekularer Wechselwirkungen führt zu interessanten Ergebnissen. So fanden Espinosa et al. [81, 82, 84] bei einer Untersuchung von insgesamt 82 Wasserstoffbrückenbindungen aus 15 Verbindungen Korrelationen zwischen geometrischen und topologischen Parametern. Die untersuchten Verbindungen gehören unterschiedlichen Verbindungsklassen an. Zudem kamen verschiedene experimentelle Bedingungen zur Anwendung und es wurden verschiedene Verfeinerungsmodelle mit unterschiedlichen Programmsystemen realisiert. Da in den hier untersuchten Aminosäuren aufgrund der zahlreichen polaren Gruppen und teilweise kokristallisierender Wassermoleküle eine große Anzahl von intermolekularen Wechselwirkungen vorkommt, wurde ebenfalls eine Analyse oben genannter Korrelationen vorgenommen. Die Aminosäuren L-Asn·H₂O, DL-Asp, DL-Glu·H₂O, DL-Lys·HCl, DL-Pro·H₂O, DL-Ser und DL-Val wurden in die Untersuchung einbezogen. Dabei treten insgesamt 41 intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auf.

Abbildung 11.2 auf der nächsten Seite veranschaulicht die Bindungssituation zusammen mit den geometrischen Parametern, die bei der Untersuchung der intermolekularen Wasserstoffbrücken eine Rolle spielen.

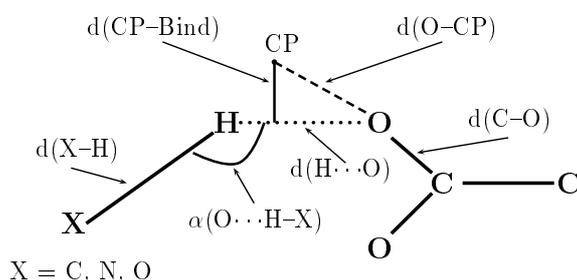


Abbildung 11.2 Bindungssituation und geometrische Parameter in intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

Abbildung 11.3 auf Seite 141 zeigt eine Auftragung des Wertes der Elektronendichte bzw. der Laplacefunktion am kritischen Punkt der Wasserstoffbrückenbindung gegen den Abstand Donorwasserstoff–Akzeptorsauerstoff. Hierbei beobachtet man für beide Funktionen eine exponentielle Abhängigkeit. Die durchgezogene Linie stellt einen Fit an eine einfache Exponentialfunktion dar. Die gefundene Anpassung stimmt sehr gut mit den Ergebnissen von [82] (gestrichelte Linie) überein. Dabei ist die Streuung bei der Laplacefunktion sogar noch geringer als bei der Elektronendichte.

Auch bei der in Abbildung 11.4 auf Seite 142 gezeigten Auftragung dieser beiden Funktionen gegen den Abstand Akzeptorsauerstoff zum kritischen Punkt, beobachtet man wiederum eine exponentielle Abhängigkeit. Somit ist also die Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung, repräsentiert durch die Elektronendichte, sowie deren Ladungskonzentration, repräsentiert durch die Laplacefunktion, korreliert mit der Position des kritischen Punktes.

Besonders interessant ist das Verhalten der positiven Krümmung λ_3 , wie es beispielhaft in Abbildung 11.5 auf Seite 143 gezeigt ist. Die gefundene exponentielle Korrelation zwischen dem Wert dieser Krümmung und dem Abstand Donorwasserstoff–Akzeptorsauerstoff stimmt sehr gut mit der Arbeit von Espinosa et al. [82] überein. Für λ_3 wird auch in allen Fällen eine sehr gute Korrelation mit anderen geometrischen Parametern der intermolekularen Wechselwirkungen gefunden. Da es sich bei λ_3 um die Krümmung entlang der Bindung handelt wurde vorgeschlagen, diese zur Klassifizierung und Charakterisierung von Wasserstoffbrückenbindungen hauptsächlich elektrostatischer Natur zu verwenden. Die in dieser Arbeit gefundenen Korrelationen zwischen geometrischen und bindungstopologischen Parametern intermolekularer Wechselwirkungen in der Verbindungsklasse der Aminosäuren unterstützen somit die in [82] gemachten Aussagen bezüglich der Beschreibung von H-Brücken mit elektrostatischer Natur. In der Tat konnten in dieser Arbeit alle Punkte die nicht in das gefundene Korrelationsschema passen, Wasserstoffbrücken mit einem erheblichen kovalenten Anteil zugeordnet werden. Leider ist die Anzahl der Datenpunkte für diese starken bis sehr starken intermolekularen Wechselwirkungen noch zu gering, um Abhängigkeiten und das Verhalten jener topologischen Parameter genauer zu untersuchen.

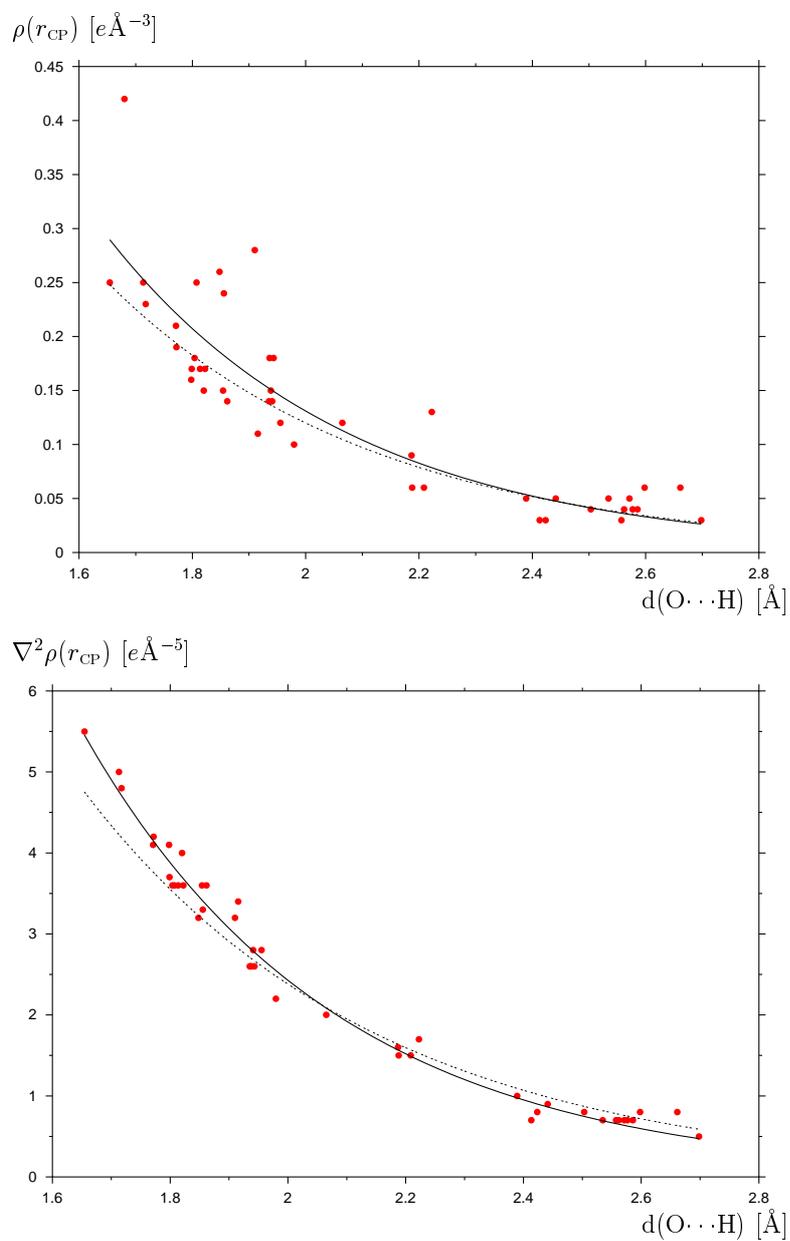


Abbildung 11.3 Abhängigkeit der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_{\text{c}})$ und der Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{c}})$ am kritischen Punkt der Wasserstoffbrückenbindung vom Abstand Donorwasserstoff–Akzeptorsauerstoff. Gestrichelte Linie nach den Angaben in [82].

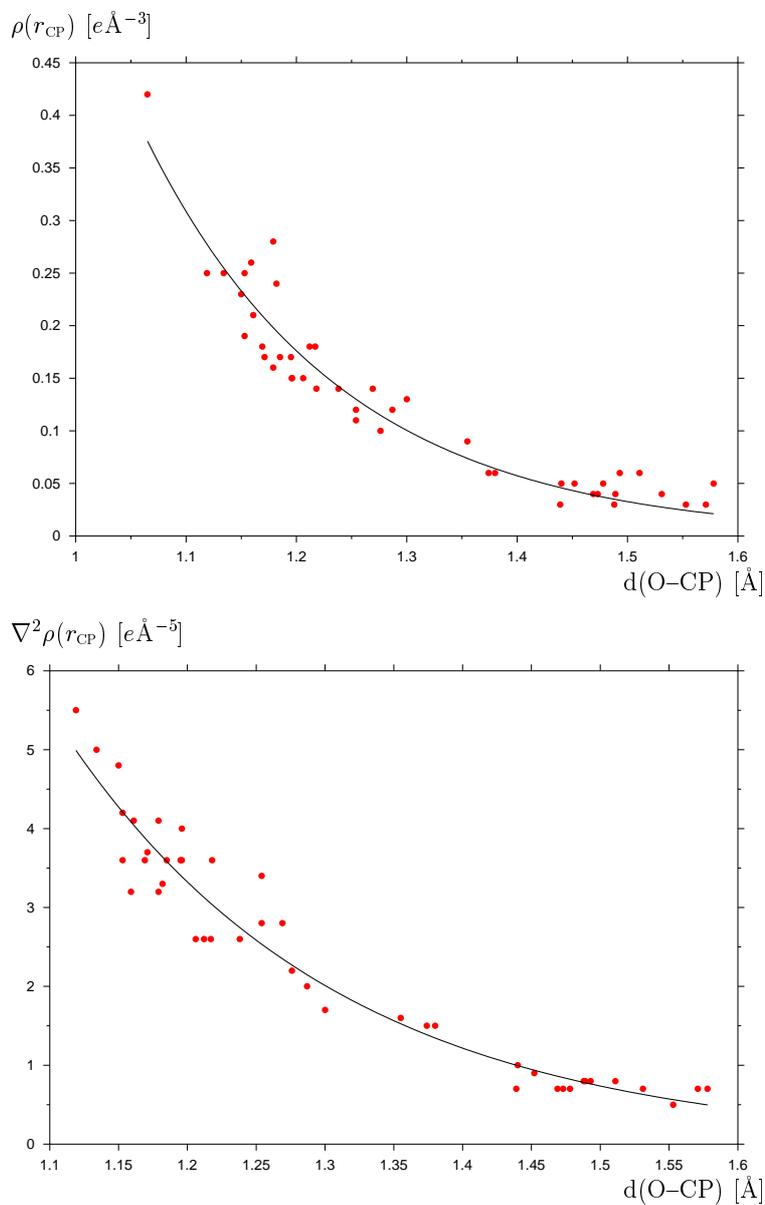


Abbildung 11.4 Abhängigkeit der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r}_{\text{c}})$ und der Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{\text{c}})$ am kritischen Punkt der Wasserstoffbrückenbindung vom Abstand Akzeptorsauerstoff zum kritischen Punkt.

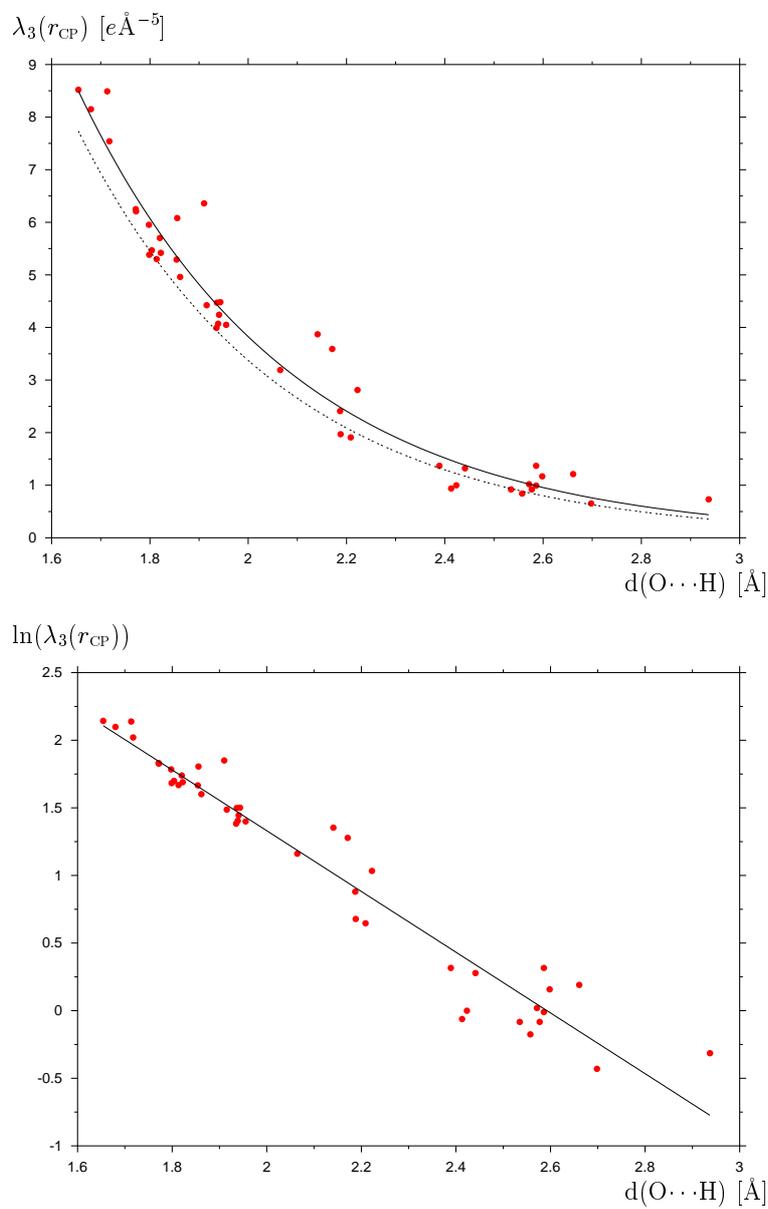


Abbildung 11.5 Abhängigkeit der Krümmung λ_3 entlang der Bindung vom Abstand Donorwasserstoff-Akzeptorsauerstoff. Gestrichelte Linie nach den Angaben in [82].

