
Elektronendichteuntersuchungen an
Boranen, Boraten und Boranaten
zur Analyse von
Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen
und
Lewis-Säure-Base-Wechselwirkungen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
eingereicht am Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Diana Förster
aus Berlin

Juni 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Luger

2. Gutachter: Prof. Dr. Dieter Lentz

Disputation am: 11.August 2008

*meinen Eltern
meinem Bruder
und Matthias*

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
I Grundlagen	3
1 Theoretische Grundlagen	5
1.1 Beugung	5
1.1.1 Strukturanalyse	6
1.1.2 Ladungsdichteanalyse	8
1.1.3 Kristallographische R-Werte und Restelektronendichte	10
1.1.4 Elektrostatisches Potential	10
1.2 Atome in Molekülen: der BADER-Formalismus	11
1.2.1 Interpretation der Laplaceverteilung	13
1.2.2 Atomare Eigenschaften	15
1.3 Bor	16
1.3.1 Borane, Borate und Boranate	17
1.3.2 Dative Bindungen	20
2 Allgemeine Vorgehensweise	23
2.1 Datensammlung	23
2.1.1 Synchrotronmessungen	23
2.1.2 Konventionelle Messungen	24
2.2 Multipolmodell	25
2.2.1 Das Programmpaket XD	25
2.2.2 Theoretische Expansionsparameter	26
2.3 Quantenchemische Rechnungen	27

II	Die Moleküle	29
3	Modellverbindungen zur Untersuchung der dativen N-B-Bindung	31
3.1	Datensammlung	32
3.2	Ergebnisse der Multipolverfeinerung	35
3.3	AIM-Analyse	36
3.3.1	Bindungstopologische Analyse	36
3.3.2	Die dativen Bindungen	41
3.3.3	Atomare Eigenschaften	41
3.4	Intermolekulare Wechselwirkungen	47
4	Dodecahydrido-Decaboran-<i>bis</i>-Acetonitril: B₁₀H₁₂-<i>bis</i>-Acetonitril	51
4.1	Datensammlung	51
4.2	Ergebnisse der Multipolverfeinerung	52
4.3	AIM-Analyse	54
4.3.1	Bindungstopologische Analyse	54
4.3.2	Die dative Bindung in B ₁₀ H ₁₂ - <i>bis</i> -Acetonitril	56
4.3.3	Atomare Eigenschaften	57
4.4	Intermolekulare Wechselwirkungen	59
5	Decahydrido-Tetraboran: B₄H₁₀	63
5.1	Datensammlung	63
5.2	Ergebnisse der Multipolverfeinerung	64
5.3	AIM-Analyse	66
5.3.1	Bindungstopologische Analyse	66
5.3.2	Elektrostatistisches Potential	71
5.3.3	Atomare Eigenschaften	72
5.4	Schlussfolgerung	74
6	Heptahydrido-Hexaborat: B₆H₇⁻	77
6.1	Datensammlung	77
6.2	Ergebnisse der Multipolverfeinerung	81
6.3	AIM-Analyse	81
6.3.1	Bindungstopologische Analyse	81
6.3.2	Der überkappte Dreiring in B ₆ H ₇ ⁻	84
6.3.3	Elektrostatistisches Potential	84
6.3.4	Atomare Eigenschaften	85
6.4	Schlussfolgerung	87

6.5	Intermolekulare Wechselwirkungen	87
7	<i>closo</i>-Boranate	
	Decahydrido-Decaboranat: $B_{10}H_{10}^{2-}$ Dodecahydrido-Dodecaboranat): $B_{12}H_{12}^{2-}$	89
7.1	Datensammlung	90
7.2	Ergebnisse der Multipolverfeinerung	93
7.3	AIM-Analyse	93
7.3.1	Bindungstopologische Analyse	93
7.3.2	Die Delokalisierung der Elektronen	101
7.3.3	Elektrostatisches Potential	102
7.3.4	Atomare Eigenschaften	103
7.4	Intermolekulare Wechselwirkungen: H-H-Kontakte	106
III	Diskussion und allgemeine Erkenntnisse	113
8	Zwei-Elektronen-Mehrzentrenbindungen	115
9	Dative Bindungen in Boranamin- Addukten	121
10	H-H Kontakte	127
	Kritische Würdigung	135
	Zusammenfassung	137
	Summary	139
	Danksagung	141
	Publikationen	143
	Anhang	155

Tabellenverzeichnis

1.1	Klassifizierung kritischer Punkte	12
1.2	Allgemeine Wade-Regeln der Borane.	19
3.1	Kristallographische Daten der drei Modellverbindungen.	34
3.2	Gütefaktoren der Multipolverfeinerungen.	35
3.3	Bindungstopologische Eigenschaften von Hydrazinboran.	36
3.4	Topologische Eigenschaften der Bindungen in Hydrazin- <i>bis</i> -boran	38
3.5	Bindungstopologische Parameter von Trifluoroboramin	39
3.6	Atomare Eigenschaften von Hydrazinboran	43
3.7	Atomare Eigenschaften von Hydrazin- <i>bis</i> -boran	44
3.8	Atomare Eigenschaften von Trifluoroboramin	44
3.9	Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte im Hydrazinboran	47
3.10	Topologische Eigenschaften der Fluor-Wasserstoff-Kontakte im NH_3BF_3	48
4.1	Kristallographische Daten von $B_{10}H_{12}$ - <i>bis</i> -Acetonitril	53
4.2	Gütefaktoren der Multipolverfeinerung.	54
4.3	Topologische Eigenschaften von $B_{10}H_{12}$ - <i>bis</i> -acetonitril	55
4.4	Atomare Eigenschaften von $B_{10}H_{12}$ - <i>bis</i> -Acetonitril	58
4.5	Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte im $B_{10}H_{12}$ - <i>bis</i> -acetonitril.	61
5.1	Kristallographische Daten von Tetraboran	65
5.2	Gütefaktoren der Multipolverfeinerung.	66
5.3	Topologische Eigenschaften von B_4H_{10}	68
5.4	Atomare Eigenschaften von B_4H_{10}	73
6.1	Kristallographische Daten von Tetrabutylammonium- $B_6H_7^-$	79
6.2	Gütefaktoren der Multipolverfeinerung.	81

6.3	Topologische Eigenschaften von $B_6H_7^-$	83
6.4	Atomare Eigenschaften von $B_6H_7^-$	86
6.5	Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte im $B_{10}H_{12}$ - <i>bis</i> -acetonitril.	88
7.1	Kristallographische Daten von Bipyridilium- $B_{10}H_{10}^{2-}$ und Lutidinium- $B_{12}H_{12}^{2-}$ 92	
7.2	Gütefaktoren der Multipolverfeinerung.	93
7.3	Topologische Eigenschaften von $B_{10}H_{10}^{2-}$	95
7.4	Topologische Eigenschaften von $B_{12}H_{12}^{2-}$	96
7.5	Atomare Eigenschaften von Bipyridilium- $B_{10}H_{10}^{2-}$	107
7.6	Atomare Eigenschaften von $B_{12}H_{12}^{2-}$	108
7.7	Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte in Bipyridilium- $B_{10}H_{10}$	110
7.8	Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte in Lutidinium- $B_{12}H_{12}$	111
9.1	Bindungstopologische Eigenschaften der dativen Bindungen	122
9.2	Experimentelle Ergebnisse der Analyse submolekularer Eigenschaften der vier untersuchten Moleküle	124
9.3	Theoretische bindungstopologische Eigenschaften der untersuchten dati- ven Bindungen	126
10.1	Topologische Eigenschaften der H-H-Kontakte	128

Abbildungsverzeichnis

1.1	Gradientenvektorfeld von N_2O_4	12
1.2	Exemplarische Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung	14
1.3	Schematische Darstellung der Ableitung von <i>arachno</i> -Tetraboran aus der entsprechenden geschlossenen Verbindung, dem Oktaeder.	19
2.1	Schematische Darstellung der <i>oblique correction</i>	24
3.1	Modellverbindungen für B-N-Bindungen	33
3.2	Bindungspfad der dativen Bindung in Hydrazinboran.	37
3.3	Bindungspfad der dativen Bindung in Hydrazin- <i>bis</i> -boran.	38
3.4	Bindungspfad der dativen Bindung und einer B-F-Bindung in NH_3BF_3	40
3.5	Deformationsdichte und Laplaceverteilung der dativen Bindungen.	42
3.6	Ladungsverteilung	45
3.7	Packungsbilder	49
4.1	Stereobild von $B_{10}H_{12}$ - <i>bis</i> -Acetonitril	52
4.2	Verteilung der Laplacefunktion in der Ebene der B-H-B-Bindung in Dodecahydrido-Decaboran- <i>bis</i> -Acetonitril.	56
4.3	Bindungspfad der dativen Bindung in Dodecahydrido-Decaboran- <i>bis</i> -Acetonitril	57
4.4	Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung und Deformationsdichte der dativen Bindung in Dodecahydrido-Decaboran- <i>bis</i> -Acetonitril	59
4.5	Ladungsverteilung in der asymmetrischen Einheit von <i>bis</i> -Acetonitril- $B_{10}H_{12}$	60
5.1	DIAMOND-Darstellung des Tetraboran(10)	63
5.2	Statische Deformationsdichte der 2e-3c-Bindung B1-H3-B4.	67
5.3	Bindungspfade im Tetraboran(10).	69
5.4	Laplaceverteilung einer 2e-3c-Bindung (B1-H3-B4) in Tetraboran.	70
5.5	Laplacefunktion entlang der Bindungspfade	71
5.6	Elektrostatistisches Potential von Tetraboran(10).	72

5.7	Schematische Darstellung der Separation von Tetraboran(10)	75
6.1	Struktur und Atomnummerierung von $B_6H_7^-$	78
6.2	B-H7-Bindungsabstände als Ergebnis der Geometrieoptimierung schematisch.	80
6.3	Bindungspfade im $B_6H_7^-$	82
6.4	Konturliniendarstellung der Laplacefunktion gegenüberliegender Dreiringe in $B_6H_7^-$	84
6.5	Elektrostatisches Potential von $B_6H_7^-$	85
7.1	Stereobilder	91
7.2	Deformationsdichtekarte eines Bor-Dreirings des Dodecaboranat(12). . .	97
7.3	Elliptizitäten in C-C-Bindungen.	99
7.4	Elliptizitäten in B-H-Bindungen.	99
7.5	Elliptizitäten in B-B-Bindungen.	100
7.6	Schematischer Vergleich von zwei- und Dreizentrenbindung	100
7.7	Schematische Darstellung der Elliptizitäten	101
7.8	Dreidimensionale Darstellung der Deformationsdichte der Boranate. . . .	102
7.9	Konturliniendarstellung der Laplacefunktion eines exemplarischen Dreirings	103
7.10	Elektrostatisches Potential von Decaboranat(10).	104
7.11	Elektrostatisches Potential von Dodecaboranat(12)	105
7.12	Wasserstoffbrückennetzwerk der Boranate.	112
8.1	Strukturen von 3c-Systemen	115
8.2	Schematische Darstellung der Krümmung der Bindungspfade in B-H-B-Bindungen bzw. B-B-B-Dreiringen.	116
8.3	Graphik der Ladungsdichten und der Werte der Laplacefunktion auf den bindungskritischen Punkten aller in dieser Arbeit untersuchten B-B-Bindungen (oben) und der überbrückenden B-H-Bindungen (unten).	118
8.4	Schematische Darstellung einer geschlossenen bzw. offenen Hydridbrücke. . .	119
8.5	Reaktionsschema der Koordination von hydridischen Wasserstoffatomen an eine B-B-Bindung (oben) und von protischen Wasserstoffatomen an eine B-B-B-Dreiecksfläche.	119
8.6	Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung der symmetrischen Hydridbrücke in Dodecahydridodecaboran- <i>bis</i> -Acetonitril und der unsymmetrischen in Tetraboran(10)	120

9.1	Laplacians entlang des Bindungspfad der vier Moleküle mit einer dativen Bindung.	123
9.2	Ladungstransfer in Hydrazinboran und NH_3BF_3	125
10.1	Gradientenvektorfelder von H-H-Kontakten.	131
10.2	Schematische Darstellung des Ladungstransfers über H-H-Kontakte . . .	132

Verwendete Abkürzungen:

AIM	Atome in Molekülen
ADP	engl.: atomic displacement parameters (atomare Verschiebungsparameter)
B3LYP	Becke 3 Lee Yang Parr (Basissatz für DFT-Rechnungen)
BCP	engl.: bond critical point (bindungskritischer Punkt)
CCD	engl.: charge coupled device (Flächenzähler)
CCP	engl.: cage critical point (käfigkritischer Punkt)
CD	engl.: charge depletion (Ladungsverarmung)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSDA	engl.: differences of mean-squares displacement amplitudes (Differenz der mittleren Verschiebungsamplituden)
EN	Elektronegativität
ESP	Elektrostatistisches Potential
GoF	engl.: Goodness of fit (Gütefaktor)
HF	Hartree Fock
IAM	engl.: independent atom model (Modell unabhängiger Atome)
IAS	engl.: interatomic surface (atombegrenzende Oberfläche)
LT	Ladungstransfer
MP	Møller Plesset
NCP	engl.: nuclear critical point (kernkritischer Punkt)
RCP	engl.: ring critical point (ringkritischer Punkt)
VSCC	engl.: valence shell charge concentration (Valenzschalenladungskonzentration)
ZFS	engl.: zero flux surface (Nullflussoberflächen)
3c	engl.: 3 center (3 Zentren, z.B. in 3c-Systemen)
2e-2c	engl.: 2-electron-2-center (2-Elektronen-2-Zentrenbindungen)
2e-3c	engl.: 2-electron-3-center (2-Elektronen-3-Zentrenbindungen)

Konventionen:

In dieser Arbeit werden

- Programme in Großbuchstaben wie beispielsweise XDLSM
- englische Fachbegriffe kursiv, wie *charge density* und
- vektorielle Größen mit dem Vektorsymbol (z.B.: $\rho(\vec{r})$) versehen geschrieben.

Folgende physikalische Größen und Einheiten werden verwendet:

- Winkel in Grad [°]
- Temperatur in Kelvin [K]
- Zeit in Sekunden [s]
- Ladung in Elektronen [e] ($1 e = 1.6021773 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
- Abstand r in Ångström [Å]
- Volumen in Å³
- Ladungsdichte in Ladung pro Fläche [e/ Å³]
- Laplacian, zweite Ableitung der Ladungsdichte in e/ Å⁵
- elektrostatisches Potential in e/ Å
- Dichte in g/cm³
- Absorptionskoeffizient μ in mm⁻¹
- Auflösung eines Beugungsexperiments d in Å oder $\sin\theta/\lambda$ in Å⁻¹

Einleitung

“Von einer chemischen Bindung wollen wir dann sprechen, wenn zwei Atome oder Atomgruppen durch irgendwelche Kräfte so fest zusammengehalten werden, dass es dem Chemiker angebracht erscheint, sie als ganzes, als selbständiges Molekel, zu betrachten.“ So definierte Linus Pauling 1976 in der dritten Auflage seines Werkes *“Die Natur der chemischen Bindung“* ein zentrales Konzept der Chemie. Er unterscheidet zwischen drei Grenztypen: elektrostatischen Bindungen, kovalenten Bindungen und metallischen Bindungen. Diese Unterteilung soll aber nicht bedeuten, dass sich jede vorkommende Bindung einer dieser Klassen zuordnen läßt, vielmehr sind die meisten Bindungen Übergänge zwischen diesen Grenztypen bzw. Mischungen davon.[1]

Die experimentelle Untersuchung und Darstellung chemischer Bindungen stellt auch 40 Jahre später noch eine große Herausforderung dar. Eine Methode, mit der dazu eine qualitative und quantitative Beschreibung gegeben werden kann, ist die Analyse der experimentellen Elektronendichte, deren Grundlage das 1912 von Max von Laue entwickelte Röntgenbeugungsexperiment [2] darstellt. Letzteres wurde zur Strukturbestimmung herangezogen, wobei durch die sphärische Betrachtung der Atome a priori die Bindungseigenschaften vernachlässigt werden. Die Einführung des 1978 von Hansen und Coppens entwickelten Multipolmodells [3] erlaubt eine asphärische Beschreibung der Atome. Die experimentellen Anforderungen einer Multipolverfeinerung sind im Vergleich zur Strukturaufklärung um ein vielfaches größer und daher erst in den 90er Jahren u. a. durch die Entwicklung von CCD-Flächendetektoren systematisch nutzbar geworden. In Kombination mit Synchrotronstrahlung konnte die Messzeit von mehreren Monaten auf 24 h reduziert werden.[4] Durch die zusätzlich rasante Entwicklung im IT-Bereich und die Anwendung des 'Atome in Molekülen'-Formalismus von R. F. W. Bader [5] konnte sich die Elektronendichteanalyse etablieren.[6] So wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) das Schwerpunktprogramm 1178 *“, mit dem Titel Experimentelle Elektronendichte als Schlüssel zum Verständnis chemischer Wechselwirkungen“* im Frühjahr 2004 etabliert.

In dieser Arbeit soll ein tieferer Einblick in die Bindungseigenschaften der Verbin-

dungsklasse der Borane gegeben werden. Dies beinhaltet die Studie von Drei-Zentren-Bindungen, delokalisierten Bindungen (sphärischer Aromatizität), Donor-Akzeptor-Bindungen sowie Betrachtung der Bindungsverhältnisse in Bor-Fluor-Bindungen.

Elektronenmangel kann zu besonderen Bindungen führen, da die beteiligten Atome in der Valenzschale mehr stabile Orbitale als Elektronen haben. Das Boratom beispielsweise hat vier Orbitale aber nur drei Elektronen. Atome mit Elektronenmangel induzieren bei direkt benachbarten Atomen eine höhere Bindigkeit, dies führt bei Boranen zu zweifach gebundenen Wasserstoffatomen. Bor bildet auf diese Weise eine Reihe von Hydriden, deren Bildung und Zusammensetzung nicht allein mit dem Knüpfen von Elektronenpaarbindungen zu erklären ist.

Eine Vielzahl von Reaktionen basieren auf dem nukleophilen Angriff eines Elektronenpaars. Dabei ist die Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts oft der erste Schritt. Boran-Amin-Addukte als Modellverbindungen bieten die Möglichkeit, die bei ihrer Bildung entstehenden dativen Bindungen zu untersuchen. Dative Bindungen sind - gemessen an ihren strukturellen Eigenschaften - zwischen kovalenten und ionischen Bindungen einzuordnen. Da bislang kaum Erkenntnisse über ihre Topologie vorliegen, ist die Studie dativer Bindungen in der vorliegenden Arbeit zunächst auf einfache Moleküle, wie $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $\text{BH}_3\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ und NH_3BF_3 , fokussiert.

Über die Untersuchung von dativen Bindungen hinaus stellt diese Arbeit 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen topologisch vor. Ein besonderer Fokus liegt hierbei auf μ -B-H-B Bindungen. Es wird gezeigt, dass die Koordination eines Wasserstoffatoms zu B-B-Bindungsspaltung führt. Zur Analyse wurden die Moleküle B_4H_{10} , B_6H_7^- und $\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ -*bis*-Acetonitril untersucht.

Aufgrund der im Vergleich zu Bor höheren Elektronegativität haben die Wasserstoffatome in Boranen hybridischen Charakter. Die Anwesenheit von positiv polarisierten Wasserstoffatomen im Bereich der Lewis-Base bzw. des Gegenions führt zusätzlich dazu, dass in den Molekülen $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, $[\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2]_2^+[\text{B}_{10}\text{H}_{10}]^{2-}$ und $[\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}]_2^+[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ H-H-Kontakte beobachtet und erstmalig hinsichtlich der Elektronendichte experimentell untersucht werden können. Diese intermolekularen Wechselwirkungen bedingen Kristalleffekte, die durch induzierten Ladungstransfer einen großen Einfluss auf die submolekularen Eigenschaften, wie z.B. Ladung und Bindungseigenschaften der dativen Bindungen, haben.

Teil I

Grundlagen

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

1.1 Beugung

Beugung tritt immer dann auf, wenn eine elektromagnetische Welle auf ein periodisches Gitter trifft, dessen Gitterabstände in der Größenordnung der Wellenlänge der eintreffenden Strahlung liegen. Die an den einzelnen Gitterpunkten abgelenkten Wellen treten in Wechselwirkung miteinander und überlagern sich gegenseitig. Dabei kommt es zu konstruktiver Interferenz (Verstärkung) und destruktiver Interferenz (Auslöschung) der Sekundärwelle. In dreidimensionalen Gittern wird die Primärwelle auch an tieferliegenden Ebenen (sog. Netzebenen) gebeugt, die Überlagerung der Sekundärwellen erzeugt dann ein diskretes Beugungsbild, welches einzelne wohl angeordnete Reflexe zeigt. In Abhängigkeit vom Abstand der Gitterebenen (d), der Wellenlänge λ und des Winkels der einfallenden bzw. austretenden Strahlung (θ) beschreibt die Bragg-Gleichung die allgemeinen Reflexionsbedingung.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1.1)$$

Dreidimensionale Gitter sind beispielsweise Einkristalle guter Qualität. Gitterabstände in Einkristallen liegen im Bereich von \AA , daher stehen zur Beugung Röntgenstrahlung, aber auch Neutronen- und Elektronenstrahlung zur Verfügung. Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen interagieren mit den Elektronen in der Materie, dabei ist die Interaktion der Röntgenstrahlung elektromagnetischer Natur, wohingegen die mit den Elektronenstrahlen elektrostatisch ist. Neutronen hingegen interagieren mit den Atomkernen, dadurch können sie die Materie tiefer durchdringen als Röntgenstrahlen. Befinden sich ungepaarte Elektronen in der Substanz, können Neutronen über einen zweiten Mechanismus auch mit diesen wechselwirken, dabei handelt es sich um eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem magnetischem Moment der Neutronen und dem unge-

paarten Elektron.[7]

1.1.1 Strukturanalyse

Im Folgenden sollen kurz die allgemeinen Prinzipien der Strukturanalyse umrissen und Unterschiede der Röntgen- und Neutronenbeugung herausgestellt werden. Zu ausführlicheren Erklärungen wird auf die einschlägige Literatur verwiesen.[8, 9, 10, 11]

Zur Strukturanalyse wird Röntgen- und Neutronenstrahlung genutzt. Durch die Beugung der Strahlung am Kristallgitter entsteht ein Beugungsbild, welches hinsichtlich der Lage einzelner Reflexe und deren Intensität interpretiert wird. Die Lage beinhaltet nach Braggs Gesetz die Information über das Kristallgitter, während die Intensität Informationen über den Strukturfaktor F und damit über Atomsorten und Molekülgestalt (Gleichung 1.2) enthält. F setzt sich zudem additiv aus den atomaren Streubeiträgen (Atomformfaktoren f) (Gleichung 1.6) zusammen.

$$I \propto F(\vec{h})F(\vec{h})^* = |F(\vec{h})|^2 \quad (1.2)$$

f wiederum hängt von der Ladung und dem Beugungswinkel ab, er wird mit zunehmendem Beugungswinkel (2θ) kleiner. Eine quantenchemische Berechnung von f in Abhängigkeit von $\sin \theta/\lambda$ aller Atomsorten ist in einem Tabellenwerk zusammengestellt. Zur Berücksichtigung der Atombewegungen im Kristallgitter muss f durch den Debye-Waller-Faktor (B) ergänzt werden:

$$f_T = f \exp\left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) \quad (1.3)$$

Der Debye-Waller-Faktor berücksichtigt dabei die thermischen Bewegungen der Atome und ist definiert als:

$$B = 8\pi^2 U \quad (1.4)$$

Anschaulich interpretierbar ist

$$\bar{u} = +\sqrt{U} \quad (1.5)$$

als mittlere Amplitude der Bewegung des zugehörigen Atoms um seine Ruhelage im Kristall. Damit ergibt sich für F :

$$F(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N f_j(\vec{h}) \exp\left(-B \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2}\right) \cdot \exp[2\pi i(hX_j + kY_j + lZ_j)] \quad (1.6)$$

Der Atomformfaktor f (in der Neutronenbeugung Streulänge genannt) ist ein essentieller Faktor bei der Beschreibung von gebeugter Strahlung. Im Fall von Röntgenstrahlung steigt f mit zunehmender Kernladungszahl Z an, wohingegen die Neutronenlänge keinen regulären Zusammenhang zu Z zeigt. Sie variiert sogar innerhalb der Isotope. So besitzt im Beispiel Wasserstoff das Isotop ^1H eine dem Betrag nach kleinere negative Streulänge, wohingegen das Isotop ^2H eine größere positive Streulänge hat. Deuterium hat seinerseits eine größere Streulänge als Sauerstoff oder Titan und ist somit auch neben diesen Atomen gut detektierbar. Diese Eigenschaften machen die Neutronenbeugung zu einem wertvollen Hilfsmittel bei der genauen R-H-Abstandsbestimmung. Das natürlich vorkommende ^{10}B -Isotop des Bors wiederum hat einen so hohen Einfangquerschnitt für Neutronen, dass es zur Neutronenbeugung nahezu unbrauchbar ist und borhaltige Proben bei Analyse mittels Neutronenbeugung ausschließlich das Isotop ^{11}B beinhalten sollten.

Röntgenstrahlen treten mit der Elektronenhülle der Atome in Wechselwirkung. Als Folge daraus ist die Effizienz proportional zur Kernladungszahl, schwere Atome streuen besser als leichte. Röntgenstrahlen durchdringen leichte Materie ohne wesentlich abgelenkt oder abgeschwächt zu werden. Im Fall von Wasserstoffatomen ist dieser Effekt am gravierendsten. Da Wasserstoffatome in ihrer Atomhülle nur ein Elektron besitzen, das sich mit Röntgenstrahlen wechselseitig beeinflusst, ist der Effekt auf diese sehr gering. Des Weiteren ist dieses Elektron meist an einer Bindung beteiligt. Dies führt dazu, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Bindungsbereich mindestens genauso hoch ist wie am Kern. Wird der Atomkern nun wie bei allen anderen Atomen im Zentrum der Elektronenwolke angenommen, verkürzt sich der R-H-Abstand. Diese Bindungsverkürzung ist umso deutlicher, je polarer die Bindung ist. Der Effekt kann abgemildert werden, wenn man ausschließlich die Informationen zu hohen Beugungswinkeln ($d < 0.8 \text{ \AA}$) zur Bestimmung der Atomkoordinaten heranzieht. Um diese Fehlerquelle jedoch vollständig zu umgehen, sollten genaue R-H Abstände mittels Neutronenbeugung ermittelt werden.

Neutronen treten mit dem Atomkern in Wechselwirkung. Sie sind ungeladen und ihr elektrisches Dipolmoment ist entweder null oder zu klein, um detektiert zu werden, daher können sie Materie besser durchdringen als geladene Teilchen.

Beide Beugungsmethoden sind technisch auf zweierlei Art und Weise nutzbar: Eine Methode ist die Einkristalldiffraktometrie, bei der ein periodischer Kristall der fraglichen Substanz vermessen wird. Hierbei wird seine Position relativ zur Primärstrahlung verändert und somit bei konstantem d und λ die einzelnen Gitterebenen die die Bragg-Gleichung erfüllen in Reflexion gebracht. Bei der Pulverdiffraktometrie werden Lage und

relative Intensität von so genannten Debye-Scherrer-Ringen interpretiert. Diese entstehen durch die Aneinanderreihung von Beugungsreflexen einzelner Kristalle, da in einem Pulver Kristalle jeder Orientierung im Raum zu finden sind. Üblicher für die Neutronenbeugung ist die Durchführung der Pulverdiffraktometrie, da die Intensität von Neutronenquellen und damit auch die der gebeugten Strahlung sehr gering ist, was wiederum eine große Menge Substanz bzw. große Kristalle nötig macht. Die Voraussetzungen von mehreren mm^3 Größe für einen guten Einkristall sind mit den wenigsten Substanzen erfüllbar. Zudem spielt in der Praxis die Kristallstrukturanalyse mit Röntgenstrahlung eine viel größere Rolle, da eine Röntgenquelle nahezu in jedem Labor eingerichtet werden kann, wohingegen Neutronenquellen ausreichender Primärintensität nur an wenigen Standorten zur Verfügung stehen. Ein weiterer Vorteil von Röntgenbeugungsexperimenten ist die hohe Intensität der gebeugten Strahlung. Diese ermöglicht die Sammlung hochaufgelöster Datensätze von bis zu $d = 0.34 \text{ \AA}$. Mittels Ladungsdichteanalyse werden dann über die Atompositionen hinaus auch Bindungsinformationen zugänglich.

1.1.2 Ladungsdichteanalyse

Mittels Fouriertransformation wird aus dem Strukturfaktor $F(\vec{h})$ (siehe Gl.: 1.6) die Elektronendichte $\rho(\vec{r})$ berechnet:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{h}} F(\vec{h}) \cdot e^{-2\pi i \vec{h} \vec{r}} \quad (1.7)$$

Der Hauptanteil der Elektronendichte ist kugelsymmetrisch um die Kernorte der Atome konzentriert. Deshalb werden Bindungseffekte sowie freie Elektronenpaare zunächst nicht berücksichtigt. Man kann in guter Näherung kugelsymmetrische atomare Elektronendichteverteilungen annehmen, woraus durch Fouriertransformation ebenfalls kugelsymmetrische und damit einfach zu formulierende Atomformfaktoren resultieren, die in den Strukturfaktor eingehen. Dieses Modell wird sphärisches Modell (IAM, engl.: *independent atom model*) genannt.

Im Gegensatz zur Struktur ist die Ladungsdichte schwerer zugänglich. Bei ihrer Bestimmung macht man sich zunutze, dass Reflexe kleiner Beugungswinkel überwiegend von den Valenzelektronen beschrieben werden, während die kernnahen Elektronen Beugungswinkel höherer Ordnung beeinflussen. Die Differenz der Fouriersynthese der gesamten Daten und der Information des sphärischen Modells liefert die dynamische Deformationsdichte.

$$\rho_{Def}(\vec{r}) = \rho_{ges}(\vec{r}) - \rho_{IAM}(\vec{r}) \quad (1.8)$$

Hier ist $\rho_{IAM}(\vec{r})$ die Elektronendichte des *independent atom models*. Durch eine chemische Bindung wird ein Teil der atomaren Elektronendichte in Bindungs- und andere Vorzugsregionen deformiert. Das sphärische Modell liefert keine Betrachtung der Bindungen. Eine weitere Deformation der Elektronendichte erfolgt u. a. durch die thermischen Schwingungen der Atome. Mit höherer Temperatur steigt der Anteil der thermischen Effekte, der dafür sorgt, dass zusätzlich Ladungsdichte in Bindungsregionen verschmiert wird, ohne physikalisch einen Zusammenhang mit dieser zu haben. Es kommt zur Vermischung von thermischen und Bindungseffekten. Um den entstehenden Fehler so klein wie möglich zu halten, werden Ladungsdichtemessungen bei möglichst niedrigen Temperaturen (<100 K) durchgeführt.

Multipolformalismus

Zur Beschreibung chemischer Effekte wurde von Stewart [12] ein Modell aus starren asphärischen Pseudoatomen eingeführt, bei denen die atomare Dichte durch Kugelflächenfunktionen Y_{lm} asphärisch modelliert wird. Im fortführenden Ansatz von Hansen und Coppens[13] wird die atomare Elektronendichte in drei Komponenten geteilt.

$$\rho_{atom}(\vec{r}) = \underbrace{\rho_{Kern}(r)}_A + \underbrace{P_{Valenz}\kappa^3 \rho_{Valenz}(\kappa r)}_B + \underbrace{\rho_{def}(\kappa'\vec{r})}_C \quad (1.9)$$

A = sphärischer Kernanteil

B = sphärischer Valenzanteil

C = asphärische Deformation der Valenzdichte

Bei der Berechnung der Multipole werden Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\theta, \phi)$ benutzt:

$$\rho_{def}(\kappa'\vec{r}) = \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa'\vec{r}) \cdot \sum_{m=-l}^l P_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1.10)$$

Dabei ist κ ein Maß für die Expansion bzw. Kontraktion des sphärischen Monopols κ' für die Multipole höherer Niveaus. Die Populationen der einzelnen Multipole werden durch P_{lm} beschrieben. Für die Radialfunktionen R_l werden *Slater*-Funktionen aus atomaren Hartree-Fock-Berechnungen verwendet.[14], [15] In Abhängigkeit von der Güte des Datensatzes ist eine frei verfeinerte Rechnung oft nicht möglich. Aus diesem Grund werden anhand chemischen Verständnisses bestimmte Annahmen zu Symmetrie und Ähnlichkeit gemacht (engl. *chemical constrains*). Damit soll sich die Parameterzahl reduzieren.

Um ein gewünschtes Verhältnis $N_{\text{Reflexe}}/N_{\text{Parameter}}$ von deutlich größer zehn zu erhalten, müssen im Vergleich zu konventionellen Messungen deutlich mehr Reflexe gemessen werden. Dies ist gewährleistet, wenn $\sin\theta/\lambda > 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ erreicht wird.

Zur Anwendung des Multipolmodells wurde im Rahmen dieser Arbeit das von T. Kóritsányi et al. entwickelte Programmpaket XD verwendet.[16]

1.1.3 Kristallographische R-Werte und Restelektronendichte

Zur Beurteilung des letztlich gefundenen Strukturmodells berechnet man Gütefaktoren wie R-Werte (engl. *residuals*). Der konventionelle R-Wert ist durch

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (1.11)$$

definiert. Neben einigen gewichteten R-Werten ist auch der *Goodness of fit* (S) ein wichtiges Qualitätsmerkmal.

$$S = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{(n - p)}} \quad (1.12)$$

mit n = Anzahl der Reflexe, w = Wichtungsschema und p = Anzahl der Parameter. S soll bei richtiger Struktur und korrekter Gewichtung den Wert eins annehmen.

Die Restelektronendichte ist über die R-Werte hinaus ein weiterer Indikator für die Qualität des gewählten Multipolmodells. Sie stellt die Differenz aus modellierter und beobachteter Elektronendichte dar. Je kleiner diese Differenz ist, desto besser ist das Modell. Fehler im Modell werden dabei eher durch Restelektronendichte im kernnahen Bereich sichtbar, wohingegen Restelektronendichte in größerem Abstand zu Kernpositionen häufig auf mindere Datenqualität hinweist

1.1.4 Elektrostatisches Potential

Ebenso wie die Elektronendichte ist auch das Elektrostatische Potential (ESP) eine Observable. Es ist ein Maß für die potentielle Energie einer gedachten positiven Punktladung, welche um das Molekül herum bewegt wird. Sie kann unabhängig von Kristalleffekten aus der Elektronendichte berechnet werden. Hierzu wird der von Su und Coppens

entwickelte Formalismus verwendet.[17]

$$V(\vec{r}) = \sum_n \frac{Z_n}{|\vec{r} - \vec{R}_n|} - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (1.13)$$

R_n und Z_n sind Ort und Kernladungszahl des n-ten Atoms, $\rho(\vec{r})$ ist die Elektronendichte am Ort \vec{r} . Mit Hilfe des Elektrostatischen Potentials ist es möglich, elektrophile und nukleophile Bereiche des Moleküls sichtbar zu machen.

1.2 Atome in Molekülen: der BADER-Formalismus

Im Gegensatz zur Elektronendichte ist die Wellenfunktion abstrakt und keine physikalische Observable. Als Quadrat der Wellenfunktion liefert die Elektronendichte wichtige Informationen über das Molekül. Dies machte sich auch R.F.W. Bader in seiner Theorie über *Atoms In Molecules* (AIM) zunutze.[5] Er beschreibt die Atome in den Molekülen durch die Topologie der Gesamtelektronendichte. Die Theorie wurde ursprünglich für theoretische Elektronendichten entwickelt, sie erlaubt jedoch auch die Analyse experimenteller Ladungsdichten. Dadurch ist es möglich, theoretische Rechnungen mit experimentellen Daten zu vergleichen.

Bader zufolge besteht die topologische Analyse in der Untersuchung der Gesamtelektronendichte auf Extrema, so genannte kritische Punkte. Diese kritischen Punkte lassen sich in kern-, bindungs-, ring- und käfigkritische Punkte unterteilen. Sie sind mathematisch über die Nullstellen der ersten Ableitung, also des Gradientenvektorfeldes, zugänglich. Der Gradient ist definiert als:

$$\nabla \rho(\vec{r}) = \vec{i} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial \rho}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad (1.14)$$

Abbildung 1.1 zeigt ein Gradientenvektorfeld am Beispiel des N_2O_4 Moleküls. Zur genauen Klassifizierung der gefundenen kritischen Punkte muss die Umgebung auf Maxima bzw. Minima untersucht werden. Dies erfolgt durch die zweite partielle Ortsableitung der Elektronendichte. Die Gesamtheit der zweiten Ortsableitungen bildet die Hesse-Matrix.

$$H(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z \partial x} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z \partial y} & \frac{\partial^2 \rho(\vec{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (1.15)$$

Nach der Diagonalisierung der Hesse-Matrix erhält man die Eigenwerte λ_1, λ_2 und λ_3 .

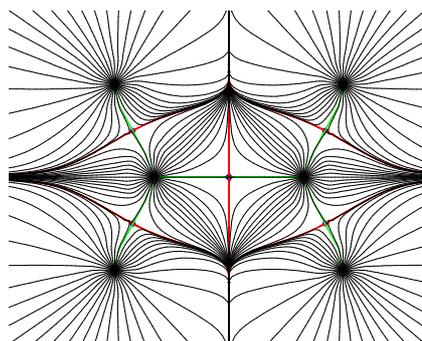


Abbildung 1.1: Gradientenvektorfeld von N_2O_4 ; die Bindungspfade sind grün gekennzeichnet. Auf ihnen liegen kreisförmig markiert die bindungskritischen Punkte.

Pro kritischem Punkt bildet die Anzahl der von Null verschiedenen Einheitsvektoren der Hesse-Matrix (λ) den Rang der Hesse-Matrix (ω). Die Summe der von λ getragenen Vorzeichen spiegelt sich wie in Tabelle 1.1 angegeben in der Signatur σ wider.

Alle Trajektorien des Gradientenvektorfeldes enden in einem *nuclear attractor*, also der

Tabelle 1.1: Klassifizierung kritischer Punkte

(ω, σ)	λ_i	Typ
(3;-3)	alle $\lambda_i < 0$	Atomkritischer Punkt (NCP)
(3;-1)	ein $\lambda_i > 0$	Bindungskritischer Punkt (BCP)
(3;+1)	zwei $\lambda_i > 0$	Ringkritischer Punkt (RCP)
(3;+3)	alle $\lambda_i > 0$	Käfigkritischer Punkt (CCP)

Position eines Atomkerns. Der Bereich um einen Atomkern, in dem alle Trajektorien dieses Gebiets enden, gehört genau zu diesem Atom. Die einzelnen Atomen zugehörigen Bereiche werden durch flusslose Oberflächen (engl. *zero flux surfaces*- ZFS) begrenzt, wobei diese Systeme Regionen im realen Raum darstellen, die durch die interatomaren Oberflächen (engl. *interatomic surfaces* IAS) begrenzt werden. Für diese Grenzoberflächen gilt:

$$\nabla \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0 \quad (1.16)$$

wobei $\vec{n}(\vec{r})$ einem Normalvektor auf der flusslosen Fläche entspricht. Diese Flächen werden nie von Trajektorien durchstoßen. Die IAS unterteilen daher die Gesamtelektronendichte in atomare Bereiche (engl. *atomic basins*).

Verbindungslinien maximaler Elektronendichte zwischen zwei atomkritischen Punkten stellen die Bindungspfade dar. Sie bilden in ihrer Gesamtheit die Molekülstruktur aus. Am Minimum des Bindungspfades liegt der bindungskritische Punkt (BCP). Die Form einer Bindung kann durch die Elliptizität ϵ beschrieben werden:

$$\epsilon = \frac{\lambda_j}{\lambda_k} - 1. \quad (1.17)$$

Eine C-C-Einfachbindung ist im Idealfall zylindrisch und hat eine Elliptizität von Null. Sowohl λ_j als auch λ_k stehen senkrecht auf der Bindungsachse und sind die beiden negativen Eigenwerte der Hesse-Matrix. Weicht die Form der Bindung durch Mehrfachbindungen oder Elektronenmangel (z.B. 2e-3c Bindungen, siehe dazu Kapitel 7 - 10) von der idealen Zylinderform ab, ist die Elliptizität von Null verschieden.

Wie die erste kann auch die zweite Ableitung der Elektronendichte zur Charakterisierung herangezogen werden. Die so genannte Laplacefunktion $\nabla^2\rho(\vec{r})$ ist die Spur der diagonalisierten Hesse-Matrix.

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (1.18)$$

Sie spiegelt die Krümmungen λ_i ($i = 1, 2, 3$) wider. Die Krümmung λ_1 in Bindungsrichtung ist stets positiv, da $\rho(\vec{r})$ dort ein Minimum hat. Entsprechend einer Zunahme von $\rho(\vec{r})$ zur Bindungsachse hin, sind die Krümmungen λ_2 und λ_3 senkrecht zur Bindungsachse negativ. [19] Für kovalente Bindungen (*shared interactions*) charakteristisch ist eine hohe Ladungsakkumulation am BCP, dadurch nimmt $\rho(\vec{r})$ entlang des Bindungspfades nur langsam ab (kleines $|\lambda_1|$). Dadurch resultiert ein negativer Wert für $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($|\lambda_2| + |\lambda_3| > |\lambda_1|$). Der umgekehrte Fall trifft für ionische Bindungen oder *closed Shell Interaktion* zu: Als Folge der Ladungsdichtekontraktion in Richtung der Kerne kommt es zu einer Ladungsverarmung am BCP. Daraus folgt, dass die positive Krümmung λ_1 dominant über die Summe $|\lambda_2| + |\lambda_3|$ ist; $\nabla^2\rho_{BCP}$ ($|\lambda_2| + |\lambda_3| < |\lambda_1|$) ist damit positiv. Nach Bader kann die Laplacefunktion demzufolge der besseren Unterscheidung zwischen kovalenten und ionischen bzw. *closed shell* Wechselwirkungen dienen. Stark negative Werte in $\nabla^2\rho(\vec{r})$ stehen dann für kovalente, positive für ionische Bindungen.

1.2.1 Interpretation der Laplaceverteilung

Die Charakterisierung von Bindungen kann allerdings nicht immer eindeutig anhand des Vorzeichens der Laplacefunktion am BCP erfolgen. Dies ist vor allem bei schwachen Bindungen der Fall. Ein Grund dafür ist der sehr flache Verlauf der Ladungsdichtefunktion

entlang des Bindungspfades. Dieser führt dazu, dass das Minimum in $\rho(\vec{r})$, welches den Ort des BCP definiert, nur mit einer gewissen Fehlertoleranz bestimmt werden kann. Der Fehler bei der experimentellen Bestimmung von $\rho(\vec{r})$ fließt zusätzlich mit ein. Der bindungskritische Punkt weist also eine Unsicherheit in den zugehörigen Ortskoordinaten auf. Betrachtet man nun den Wert der Laplacefunktion an genau diesem Punkt und lässt die Umgebung außer Acht, so sind Interpretationsfehler nicht ausgeschlossen. Gerade bei (stark) polaren Bindungen, bei denen der BCP nicht mittig auf dem Bindungspfad liegt, sondern in Richtung des Bassins des weniger elektronegativen Atoms verschoben ist, kann die Laplacefunktion im Bereich des BCP eine Nullstelle besitzen. Sie wechselt vom Bereich der Ladungsakkumulation der Valenzdichte in den Bereich der Ladungsverarmung der jeweiligen Kernregion. Dies beinhaltet einen Vorzeichenwechsel. Ist der Wert der Laplacefunktion am BCP bei solchen polaren Bindungen nahe Null, so ist anhand des Vorzeichens keine eindeutige Charakterisierung der Bindung möglich. Zur Charakterisierung sollte die Laplaceverteilung auf dem gesamten Bindungspfad und dessen unmittelbarer Umgebung betrachtet werden. Hierzu eignet sich besonders gut eine zweidimensionale Konturliniendarstellung des Laplacefunktion. (s. Abb.: 1.2)

Wie es die Schalenstruktur der Atome voraussagt, besitzt jedes Atom so genannte *va-*

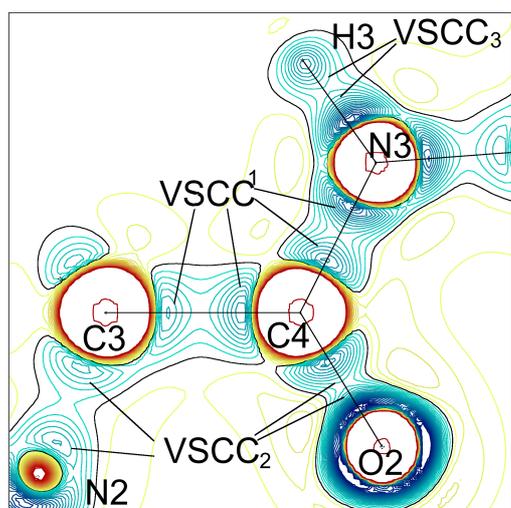


Abbildung 1.2: Zweidimensionale Darstellung der Laplaceverteilung einer Peptidbindung in L-Alanyl-L-glycyl-L-alanin. [18]

lence shell charge concentrations (VSCCs). Die Ladungskonzentrationen sind durch negative Bereiche in $\nabla^2\rho$ sichtbar. Bei dem Ausbilden einer Bindung richten sich die VSCCs der an der Bindung beteiligten Atome zueinander aus. Kovalente Bindungen zeichnen

sich durch das Überlappen der äußersten Schalen der Bindungspartner aus. Teile der VSCCs und damit die Negativbereiche von $\nabla^2\rho$ überlappen. Dadurch kommt es zu einer Akkumulation negativer Laplacedichte im Bindungsbereich und am Ort des BCP. Durch diese Interaktion der äußeren Schalen können kovalente Bindungen auch *open shell interactions* genannt werden. Die C3-C4-Bindung in Abbildung 1.2 ist ein Beispiel für eine unpolare kovalente Bindung. Deutlich zu sehen sind die mit VSCC¹ bezeichneten Valenzdichtekonzentrationen, welche zueinander ausgerichtet sind. Sie interagieren innerhalb zweier Konturlinien miteinander, wodurch sich negative Laplacedichte in der Region des BCP ansammelt, $\nabla^2\rho_{BCP} < 0$.

Bilden sich ionische Bindungen, so kommt es nicht nur zu einer Ausrichtung der VSCCs, vielmehr kommt es zu einer Ladungsverarmung am elektropositiven Atom (engl. *charge depletion*; CD) und einer einzigen Ladungskonzentration (engl. *charge concentration*) am elektronegativeren Atom. Der BCP verschiebt sich ganz in den Bereich der CD am elektropositiven Atom, demzufolge ist $\nabla^2\rho_{BCP} > 0$. Graphisch ist also nur eine VSCC zu sehen, die dem elektronegativen Atom zugeschrieben wird. Durch die fehlende Überlappung der getrennten Valenzdichten spricht man von *closed shell interactions*.

Im Fall einer kovalenten, aber stark polaren Bindung ist der BCP in Richtung des weniger elektronegativen Atoms verschoben. Beide VSCCs sind erkennbar, es zeichnet sich jedoch je nach Polarisierung ein mehr oder weniger starkes Ineinanderfließen der VSCCs ab. Die polare N3-H3-Bindung im Beispiel des Peptids in Abbildung 1.2 ist solch ein Fall. Die am Wasserstoffatom lokalisierte VSCC ist nur noch durch eine Konturlinie erkennbar.

1.2.2 Atomare Eigenschaften

Die oben beschriebenen IAS begrenzen einzelne Atombereiche. Diese *atomic basins* Ω beschreiben die Ausdehnung des betreffenden Atoms. Durch Integration können nun atomare Eigenschaften wie Volumen und Ladung berechnet werden.

Atomares Volumen:

$$V(\Omega) = \int d\vec{r} \quad (1.19)$$

mittlere Elektronenpopulation:

$$N(\Omega) = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.20)$$

und Ladung:

$$q(\Omega) = (Z - N(\Omega))e. \quad (1.21)$$

Dabei beschreibt Ω den Bereich eines Atoms. Atome desselben Elements haben abhängig von der molekularen Umgebung unterschiedliche atomare Eigenschaften. Diese verhalten sich innerhalb eines Moleküls additiv. Die Summation der einzelnen submolekularen Bereiche sollte demnach das berechnete Gesamtvolumen des Moleküls ergeben.

1.3 Bor

1808 wurde das Element Bor unabhängig voneinander von L.-J. Gay-Lussac und L. J. Thenard in Frankreich und Sir H. Davy in England entdeckt. Der englische Name *boron* deutet auf das Vorkommen in Borax hin, welches seit der Antike bekannt ist, und seine chemische Ähnlichkeit mit Kohlenstoff (engl. *carbon*).[20]

Als Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems besitzt Bor drei Valenzelektronen. Verbindungen mit einwertigen Elementen (R) haben demzufolge die Zusammensetzung BR_3 . Dabei handelt es sich um planare Moleküle mit sp^2 -hybridisiertem Bor und R-B-R-Winkeln von 120° . Hierbei kommt es am Boratom nicht zur Ausbildung eines Elektronenoktetts. Die Valenzsättigung erfolgt auf dreierlei Weise: durch $p_\pi p_\pi$ -Bindungsbildung, durch 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen und durch Aduktbildung.

1. Zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$ -Bindungen kommt es beispielsweise bei Borhalogeniden, also BX_3 -Verbindungen, welche über freie Elektronenpaare am X-Atom verfügen. Dieses freie p-Elektronenpaar dient dann zur Auffüllung des noch unbesetzten p-Orbitals am Boratom. Alle Substituenten beteiligen sich in Resonanz an dieser Bindungsbildung, somit kommt es im Mittel zu einem Bindungsgrad von $1\frac{1}{3}$ zwischen sp^2 -hybridisiertem Bor und X.
2. Im Fall des BR_3 -Moleküls BH_3 , in welchem im Unterschied zum BF_3 keine Valenzstabilisierung durch freie Elektronenpaare möglich ist, kommt es zur Bildung von 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen (2e-3c). Hierbei teilt je ein Wasserstoffatom sein Elektron nicht nur mit einem, sondern zwei Boratomen und dient damit als Brücke zwischen ihnen. Solche 2e-3c-Bindungen sind ebenfalls zwischen drei Boratomen bekannt und führen u.a. zur Bildung von Boranen, Boraten und Boranaten (siehe 1.3.1).
3. Statt durch intramolekularen Valenzausgleich kann die Achterschale für das Boratom in BX_3 -Molekülen auch intermolekular durch Anlagerung von Donormolekülen mit freiem Elektronenpaar und Ausbildung einer σ -Bindung erreicht werden. Hierbei ist eine sp^3 -Hybridisierung am Boratom erforderlich. Bei der Bildung

solcher Addukte fungieren die BX_3 -Verbindungen als Lewis-Säuren. Die Lewis-Azidität der Halogenide BX_3 gegenüber harten Basen nimmt in der Richtung $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$ zu. In gleicher Richtung nimmt die Neigung der Halogenatome zur Ausbildung von π -Bindungen mit dem Boratom ab, so dass die Elektronenpaarlücke am Bor im Falle des Borfluorids durch die in (1.) erwähnte π -Rückbindung am stärksten ausgefüllt wird. Darüber und über den Einfluss der Base publizieren Anane [21] und Loschen [22] in ihren Studien 1998 und 2002.

1.3.1 Borane, Borate und Boranate

Bor-Wasserstoff-Verbindungen zählen zu den Elektronenmangelverbindungen (engl. *electron deficient compounds*). Es sind mehr Atome kovalent miteinander verknüpft, als Elektronenpaare vorhanden sind. Atome mit Elektronenmangel veranlassen unmittelbar benachbarte Atome dazu, mehr Bindungen einzugehen, als es ihrer Stellung im Periodensystem entspricht. Sie induzieren bei benachbarten Atomen eine höhere Bindigkeit bzw. Koordinationszahl. In Boranen beispielsweise sind daher einige Wasserstoffatome zweifach gebunden.[1] Nach W. N. Lipscomb [23] sind die Bindungsverhältnisse durch B-H- bzw. B-B-2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen (2e-2c) (überwiegend terminale Bindungen) sowie durch BHB- und BBB- 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen (2e-3c) beschreibbar. Dabei resultieren die 2-Zentrenbindungen nach der MO-Theorie aus der Kombination von einem sp^3 -Hybridorbital eines Boratoms mit einem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms (BH-Einfachbindung) oder dem sp^3 -Hybridorbital eines zweiten Boratoms (BB-Einfachbindung). Die 3-Zentrenbindungen gehen aus der Überlappung je eines sp^3 -Hybridorbitals zweier Boratome untereinander und gleichzeitig mit einem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms (BHB-2e-3c-Bindung) bzw. mit einem weiteren sp^3 -Hybridorbital eines dritten Boratoms (BBB-2e-3c-Bindung) hervor.

Der kleinste Vertreter der Borwasserstoffe ist das Diboran (B_2H_6). Hierbei handelt es sich um das dimere BH_3 , bei dem die Boratome über zwei BHB-Bindungen verbrückt sind. Longuet-Higgins und Bell beschrieben schon 1943 dessen Struktur durch zwei H-Brücken und widersprachen der Ähnlichkeit zu Ethan.[24] Strukturell besteht das Diboran aus zwei verzerrten BH_4 -Tetraedern, die über eine gemeinsame Kante zu einem Doppeltetraeder verknüpft sind. Demzufolge liegen die end- und brückenständigen Wasserstoffatome von B_2H_6 in verschiedenen, zueinander senkrechten Ebenen. In einer Ladungsdichtestudie von Hübschle et al. wurde bestätigt, dass es, wie von Higgins vermutet, keine direkte B-B-Verbindung gibt.[25]

Die Natur der chemischen Bindungen in den polyedrischen *closo*-Boranen und iso-

elektronischen Carboranen zieht das Interesse durch Elektronenmangel und daraus hervorgehende Mehrzentrenbindungen auf sich. [26] Die Bindungssituation in dieser Substanzklasse konnte als erste nicht mit dem Elektronenpaarmodell von Lewis beschrieben werden. Um sie dennoch zu erklären, folgten Lybscombs Styx-Formalismus [27], die Regeln von Wade [28, 29] sowie Williams Klassifizierung von *closo*-Boranen und Carboranen [30]. Sie ermöglichten es, nicht nur Vorhersagen über die Struktur der Borane, sondern darüber hinaus Aussagen über deren Stabilität und das Vorkommen möglicher Isomere zu treffen. Morrison beschrieb die besondere Stabilität der *closo*-Borane und erklärte dies mit der "magischen Zahl" $2n+2$ als "anorganische Hückel-Regel". [31] Später folgten tiefere theoretische Betrachtungen [32] insbesondere niedriger Borane, wie beispielsweise die *tensor surface harmonics* von Stone [33, 34] oder die Sechs-Elektronen-Regel von Jemis [35]. Nicht zuletzt führten die Analyse auf Basis der Graph-Theorie [36, 37] und die Betrachtungen dreidimensionaler Aromatizität von King [38, 39] zu einem detaillierten Verständnis der Bindungssituation in diesen Deltaedermolekülen. Die Thematik der dreidimensionalen Aromatizität wurde später von Aihara wieder aufgegriffen [40] und mit Ansätzen von Schleyer [41, 42], der sie auf der Basis von *nuclear independent chemical shift* (NICS) untersuchte, und Gutman [43] ergänzt. All diese Ansätze basieren auf der Betrachtung von Molekülorbitalen. Auf Basis der Elektronendichte gibt es bislang nur wenige Publikationen. [44, 45, 25]

Die Wade-Regeln

Werden einem elektronenpräzisen Cluster Elektronen hinzugefügt, kommt es zum Bruch von Bindungen. Bei Elektronenmangelverbindungen wie den Boranen jedoch kann ein weiteres Elektronenpaar sogar zu erhöhter Stabilität führen. In der Grundstruktur eines B_6 -Oktaeders beispielsweise übernimmt ein zusätzliches Elektronenpaar eine bindende Funktion als 6-Zentrenbindung im Innern des Oktaeders. Von K. Wade wurden Regeln hergeleitet, die für Cluster einen Zusammenhang zwischen der Zahl der Valenzelektronen und der Struktur erkennen lassen [29].

Wade formulierte: Ein stabiler *closo*-Cluster benötigt $2n+2$ Gerüstelektronen. Das sind weniger, als für elektronenpräzise oder durch 2e-3c-Bindungen stabilisierte Cluster benötigt werden. Ausgehend von dieser ersten und grundlegenden Regel formulierte Wade weitere, um auch offene Cluster beschreiben zu können. Dabei geht er stets von der jeweiligen *closo*-Struktur ($B_nH_n^{2-}$ oder B_nH_{n+2}) aus, an der einige Ecken fehlen. Demzufolge führt der Verlust einer Ecke zu einer *nido*-Struktur mit $2n+4$ Gerüstelektronen und der allgemeinen Summenformel B_nH_{n+4} (bzw. $B_nH_{n+2}^{2-}$). Analog ergeben zwei fehlende Ecken eine allgemeine Summenformel von B_nH_{n+6} (bzw. $B_nH_{n+4}^{2-}$) und $2n+6$

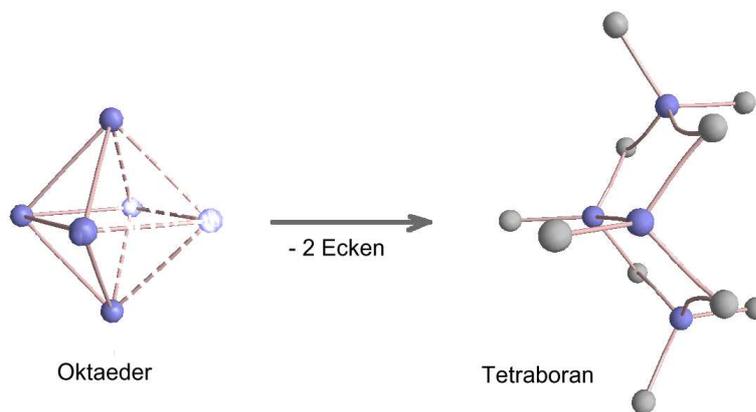


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung der Ableitung von *arachno*-Tetraboran aus der entsprechenden geschlossenen Verbindung, dem Oktaeder.

Gerüstelektronen. In Abbildung 1.3 ist dies am Beispiel des *arachno*-Tetraboran gezeigt. Vertreter dieses Clustertyps werden durch den Zusatz *arachno* charakterisiert. Die selteneren *hypho*-Strukturen ergeben sich aus dem Verlust dreier Ecken und sind durch $2n+8$ Gerüstelektronen gekennzeichnet.

Die Anzahl der Gerüstelektronen muss sich nicht zwangsläufig aus der jeweiligen Summenformel der Borane (B_nH_{n+m}) ergeben. Durch einfachen oder mehrfachen (p -fachen) Protonenabzug entstehen negativ geladene Cluster der Summenformel $B_nH_{n+m-p}^-$. Einfach negativ geladene Borcluster werden der Systematik folgend dann Borate ($B_nH_{n+m-1}^-$, z.B.: $B_6H_7^-$ heißt *closo*-Heptahydrohexaborat), zweifach negativ geladene Boranate ($B_nH_{n+m-2}^{2-}$, z. B.: $B_{12}H_{12}^{2-}$ mit systematischem Namen *closo*-Dodecahydrododecaboranat) genannt.

Tabelle 1.2: Allgemeine Wade-Regeln der Borane.

Gerüstelektronen	Summenformel	Struktur nach Wade
$2n$	B_nH_n	hypercloso
$2n+2$	B_nH_{n+2}	closo
$2n+4$	B_nH_{n+4}	nido
$2n+6$	B_nH_{n+6}	arachno
$2n+8$	B_nH_{n+8}	hypho

Die Anzahl der Gerüstelektronen ($e_{Gerüst}$) setzt sich zusammen aus der Summe der Valenzelektronen der (Bor-)Gerüstatome ($e(B)_V$) addiert mit der Anzahl der Valenzelek-

tronen der H-Atome ($e(H)_V$) sowie der Anzahl der Elektronenladungen (q_e) abzüglich zwei Elektronen pro Hauptgruppen-Gerüstatom (n).

$$e_{Gerüst} = e(B)_V \cdot n + e(H)_V + q_e - 2 \cdot n \quad (1.22)$$

Am Beispiel von B_5H_{11} ($n = 5$) bedeutet dies:

$$e_{Gerüst} = 3 \cdot 5 + 11 + 0 - 2 \cdot 5 = 16 \quad (1.23)$$

$16 = 2n + 6$, es ergibt sich hier die arachno-Struktur.

1.3.2 Dative Bindungen

In seinem Buch “ Die Natur der Chemischen Bindung“[1] klassifizierte Pauling chemische Bindungen als elektrostatisch, kovalent oder metallisch. Er berichtete dort auch über Aminoboran und schlug zwei Strukturen vor. Aufgrund eines hohen experimentell gefundenen Dipolmoments gab er der ionischen Form den Vorzug.

Andere Chemiker, wie beispielsweise Guyanova et al. [46], R. G. Pearson [47] und Gutman [48], haben später ganze Bücher über Elektronen-Donor-Akzeptor-Addukte geschrieben. Die Klasse der Donor-Akzeptor-Komplexe umfasst alle Moleküle, die durch elektrostatische, kovalente oder van-der-Waals Wechselwirkungen gebunden sind. Das heutige Verständnis basiert zu einem großen Teil auf den Arbeiten von Lewis [49], der das Konzept der Elektronen-Paar Donor-Akzeptor-Komplexe vorstellte.

Ein Modell zur qualitativen Interpretation der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung lieferte Pearson mit der Theorie von harten und weichen Säuren und Basen (HSAB).[50]

Lewis-Donor-Akzeptor-Bindungen unterscheiden sich von den klassischen kovalenten Bindungen in erster Linie in der Art der Dissoziation. Während Erstere in zwei *closed shell* Fragmente, einen Elektronen-Paar-Donor und einen Elektronen-Paar-Akzeptor, zerfallen, dissoziieren kovalente Bindungen unter der Bildung von zwei *open shell* Fragmenten.[51]

Haaland definierte dative Bindungen als Bindungstyp auf der Basis ihres Verhaltens beim Bindungsbruch, der sich von dem kovalenter Bindungen unterscheidet.[52] Im kovalenten Bindungsmodell wird ein bindendes Elektronenpaar beiden beteiligten Atomen gleichermaßen zugeschrieben. Bei der Bindungstrennung entstehen Radikale. Dative Bindungen hingegen bilden beim Bindungsbruch ein Kation-Anionen-Paar. Ein weiterer Unterschied ist, dass die Bindungslänge von normal kovalenten Bindungen innerhalb der Aggregatzustände kaum variiert, wohingegen sie in Donor-Akzeptor-Komplexen in der Gasphase häufig deutlich längere interatomare Abstände zeigen als im festen Zustand.[53]

Seit über 40 Jahren steht die dative Bindung solcher Donor-Akzeptor-Komplexe im Mittelpunkt des Interesses von Theoretikern und Experimentatoren, dennoch gibt es bislang Unklarheiten bei dem Versuch der eindeutigen Charakterisierung solcher Bindungen.

Die typische Klasse Donor-Akzeptor-Verbindungen stellt Komplexe dar, die aus Boranen mit Elektronenmangel als Lewis-Säure und elektronenreichen Aminen als Lewis-Base aufgebaut sind. Die entstehende B-N-Bindung ist das klassische Beispiel für dative Bindungen und um den Elektronentransfer vom freien Elektronenpaar am Stickstoffatom in das freie Orbital am Boratom zu beschreiben. Dabei ergeben sich wichtige physiologische Aktivitäten. [54] Besonderes Augenmerk auf den Elektronentransfer legten Jonas et al. [51] und Mo et al. bei ihren theoretischen Studien. Das einfachste Beispiel in dieser Kategorie ist wiederum Aminoboran. Aminoboran wurde vielfach experimentell [55, 56, 57] und theoretisch [58] untersucht. Über solch klassische Verbindungen hinaus wurden dative Bindungen zudem in Silizium-Verbindungen [59] unter anderem auch mit Mitteln der Ladungsdichte untersucht. [60]

Kapitel 2

Allgemeine Vorgehensweise

Insgesamt wurden an den acht in der Einleitung vorgestellten Verbindungen hochaufgelöste Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt.

2.1 Datensammlung

Die Datensammlung erfolgte auf unterschiedliche Art. Fünf Verbindungen wurden am Institut für Anorganische Chemie mit herkömmlicher Mo-K α -Strahlung vermessen, wohingegen die Qualität der Kristalle dreier weiterer Verbindungen die Verwendung von Synchrotron-Strahlung erforderte.

2.1.1 Synchrotronmessungen

Die Synchrotron-Experimente von $\text{BH}_3\text{-N}_2\text{H}_4\text{-BH}_3$, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ und $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ fanden im Hasylab (Hamburger Synchrotron Labor) am DESY (Deutsches Synchrotron) in Hamburg statt. Die Datensammlungen wurden am Messplatz D3 durchgeführt. Dieser verfügt über ein Huber-Vierkreisdiffraktometer, Typ 512, und eine Heliumkühlung. Dieser *open flow*-Heliumkryostat ermöglicht die Vermessung der Kristalle bei 9 K. Jedoch führt die relativ raumgreifende starre Apparatur zu hohen geometrischen Restriktionen beim Anfahren einzelner Winkelbereiche. Dies erschwert vor allem bei monoklinen und triklinen Systemen eine redundante und hoch aufgelöste Datensammlung. Die Detektion der Reflexe erfolgte mit einem MarCCD-165 Flächendetektor (*charge coupled device*, CCD). Dieser hat einen Durchmesser von 16.5 cm. Das bekannte Problem der *oblique correction*, oder auch Phosphor-Korrektur genannt, ist dadurch besonders ausgeprägt. Abbildung 2.1 veranschaulicht das Problem der sogenannten 'Phosphor-Korrektur'. Reflexe, die am Rand des Detektors detektiert werden (Reflex b), erfahren im Vergleich zu Reflexen kleinerer

Beugungswinkel (Reflex a) zum einen eine Ortsverschiebung x , zum anderen durchdringen sie eine längere Strecke der phosphoreszierenden Schicht und regen somit einen größeren Bereich an. Dies führt bei außen gemessenen Reflexen zu einer höher gemessenen Intensität des Reflexes. Die Ortsabhängigkeit der Reflexe ist linear beschreibbar und im Bruker Programm SMART implementiert. Die Intensitätsabhängigkeit hingegen erfordert eine sogenannte *oblique correction*, die wiederum von der Intensität und der Wellenlänge λ der emittierten Strahlung abhängt. Mit einem Programm von S. Johnas [61] konnte diese Korrektur für die *closo*-Boranate $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ durchgeführt werden. Die Datenreduktion bei den am Hasylab gemessenen Datensätzen erfolgte mit

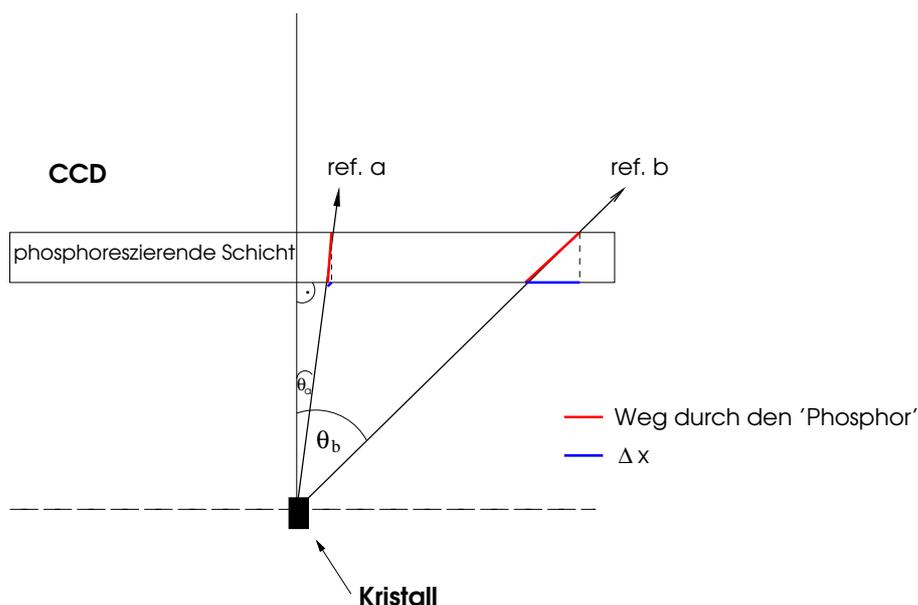


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der *oblique correction*.

dem Programm XDS [62]. Die erhaltene hkl-Datei wurde gegebenenfalls mittels oben genannter *oblique correction* korrigiert und anschließend zur Strukturlösung in SHELXS/L [63] eingelesen.

2.1.2 Konventionelle Messungen

Die Datensammlung mit herkömmlicher Mo- $K\alpha$ -Strahlung erfolgte mit dem Dreikreis-Diffraktometer am Institut für Anorganische Chemie/ FU. Die Apparatur verfügt über einen *open flow*- Stickstoff- Kryostaten und ermöglicht somit die Messung bei Temperaturen bis zu 92 K. Zur Detektion der Reflexe wurde ein SMART-1000 CCD-Flächenzähler der Firma BRUKER verwendet. Die Integration der Daten erfolgte mit der SAINT-

Software. Im Bereich hoher Beugungswinkel gestaltet sich die Integration etwas schwieriger, da es zu einer Aufspaltung der Reflexe hinsichtlich $K_{\alpha 1}$ und $K_{\alpha 2}$ Strahlung kommt und beide Reflexe in die Integration mit eingehen müssen. Die erhaltenen Intensitäten wurden mittels SORTAV skaliert und gemittelt. Eine *oblique correction* ist aufgrund der geringen Größe des Detektors nicht nötig. Die eigentliche Strukturlösung erfolgt ebenso wie bei Verwendung von Synchrotronstrahlung mit dem Programm SHELXS/L.

2.2 Multipolmodell

2.2.1 Das Programmpaket XD

Für die Multipolverfeinerung und -auswertung wurde das Programmpaket XD verwendet. [16] Es besteht aus mehreren Teilprogrammen, von denen einige Funktionen im Folgenden kurz erläutert werden.

XDLSM - Multipolverfeinerung

Die eigentliche Multipolverfeinerung geschieht im Programmteil XDLSM. Hier wird zunächst die von SHELXL verfeinerte Struktur eingelesen. Im Anschluss erfolgt die Entwicklung des Multipolmodells durch Festlegung von lokalen atomaren Koordinatensystemen, *chemical constraints* und Symmetrie sowie weiterer Verfeinerungsparameter. Die Molekülladung wurde auf Null fixiert. Handelte es sich um Ionenpaare, so wurden zwischen ihnen Ladungstransfer zugelassen. Indizieren die im Anschluss an die Verfeinerung ausgegebenen Gütefaktoren das Auffinden des endgültigen Modells, wird dieses mittels XDPROP, XDGEOM, XDFFT und TOPXD ausgewertet. Die Berechnung geometrischer Größen geschieht im Programmteil XDGEOM, während die Lokalisierung und Mittelung der nicht modellierten Dichte (Restdichte) von XDFFT vorgenommen wird.

XDPROP - topologische Auswertung

XDPROP führt unter Einlesung der Ausgabedatei der Multipolverfeinerung die topologische Analyse nach dem AIM-Formalismus durch. Es werden kritische Punkte und deren Eigenschaften ermittelt. Des Weiteren werden *tools* zur Berechnung von *Gridfiles* (z.B. von Ladungsdichte, Deformationsdichte, Laplacian, elektrostatischem Potential, Bindungspfaden etc.) bereitgestellt, die im Anschluss von XDGRAPH visualisiert werden.

TOPXD - experimentelle Integration

Als abschließender Programmteil ermöglicht TOPXD die Berechnung atomarer Eigenschaften. Hier erfolgt die Integration über die atomaren Bassins zur Berechnung atomarer Ladungen und Volumina.

2.2.2 Theoretische Expansionsparameter

Borane sind Bor-Wasserstoffverbindungen, die durch eine Elektronegativitätsdifferenz von 0.19 polarisiert sind. Dabei ist das Wasserstoffatom partiell negativ geladen. Da es sich bei Boranen um klassische Elektronenmangelverbindungen handelt, ist die genannte Polarisierung vom Delokalisationsgrad abhängig.

In herkömmlich betrachteten Kohlenwasserstoffbindungen der organischen Chemie finden sich schwach positiv geladene oder neutrale Wasserstoffatome. Die röntgenographische Untersuchung von Wasserstoffatomen ist durch nur ein Elektron in der Atomhülle problematisch. Dies zeigt sich ebenfalls und deutlicher bei der Verfeinerung der Elektronendichte. Sämtliche Parameter von Wasserstoffatomen sind unzureichend oder physikalisch nicht sinnvoll verfeinerbar. Um dennoch stabile und aussagekräftige Verfeinerungen durchführen zu können wird die Lage der Wasserstoffatome meist auf Neutronendaten festgelegt. Bei der anschließenden Multipolverfeinerung werden nur bindungsgerichtete Pole verfeinert. Ein weiterer wichtiger Parameter in diesem Zusammenhang ist der Expansionsparameter. Im Hansen-Coppens-Modell [13] der Multipolexpansion findet sich ein als κ bezeichneter sphärischer Expansionsparameter. Dieser korreliert mit dem Transfer der reinen atomaren Ladung [64] derart, dass eine negative Ladung mit einer Expansion der Valenzschale einhergeht ($\kappa \leq 1$). Ein $\kappa > 1$ hingegen meint eine Kontraktion der Valenzschale, was wiederum ein positiv geladenes Atom beschreibt.

Eine freie Verfeinerung der Expansionsparameter von Wasserstoff ist im Allgemeinen nicht möglich. Im XD-Programmpaket ist daher standardmäßig ein Expansionsparameter für Wasserstoffe von $\kappa = \kappa' = 1.2$ angenommen. Volkov et al. diskutieren in ihrer Arbeit $\kappa = 1.13$ und $\kappa' = 1.29$. [65] Von $\kappa = 1$ ausgehend, bedeutet diese Valenzschalenkontraktion eine von vornherein als positiv angenommene Punktladung der Wasserstoffatome. Für die in dieser Arbeit betrachteten B-H-Bindungen ist diese Annahme nicht zutreffend. In Anlehnung an die Arbeit von Volkov et al. wurden daher neue theoretische Expansionsparameter (κ) für die Wasserstoffe in Boranen ermittelt. Dazu wurde zunächst je untersuchtem Molekül mit GAUSSIAN98 [68] eine *single-point*-Rechnung zur Erstellung einer *wave function*-Datei durchgeführt. Aus der Wellenfunktion wurden unter Nutzung des Programms TONTO theoretische Strukturfaktoren ermittelt. Diese wurden

mit dem Programmpaket XD verfeinert. Die aus der Verfeinerung resultierenden Expansionsparameter wurden später in die experimentelle Verfeinerung implementiert und fixiert. Es ergaben sich Expansionsparameter für Wasserstoffe in Boranen von $\bar{\kappa}_{bridge} = 0.97(5)$ für überbrückende Wasserstoffatome und $\bar{\kappa}_{term} = 1.11(5)$ für terminale Wasserstoffatome.

Der zweite Expansionsparameter κ' wird mit dem asphärischen Teil der Elektronendichte verfeinert und korreliert mit dem *single- ζ* -Exponenten. Im Gegensatz zum sphärischen κ korreliert dieser nicht mit dem Ladungstransfer, sondern vielmehr mit der Bindungsumgebung. Ein Kernthema der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung dativer Bindungen zwischen Bor und Stickstoff. Da die Bindungsordnung einer dativen Bindung erwartungsgemäß ≤ 1 ist und der Bindungscharakter sowohl ionische als auch kovalente Anteile aufweist, wurden ebenfalls theoretische κ - und κ' -Werte für diese speziellen Bindungen bestimmt. Dabei wurde ebenso verfahren, wie oben beschrieben. Die theoretischen Berechnungen der $\kappa_{B/N}$ und $\kappa'_{B/N}$ konnten die Annahme stark von $\kappa = 1$ abweichender Expansionsparameter untermauern.

2.3 Quantenchemische Rechnungen

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle wurden sowohl experimentell als auch theoretisch untersucht. Zur besseren Vergleichbarkeit erfolgte eine theoretische Rechnung bei experimenteller Geometrie. Für diese *single-point* Rechnungen wurde in Anlehnung an Volkov und Coppens [69] der Basissatz B3LYP/6-31G** genutzt. Die aus den erhaltenen Wellenfunktionen bestimmten theoretischen Elektronendichten wurden dann mittels EXT94B [70] topologisch analysiert und durch MORPHY [71] integriert. Diese Integration liefert atomare Ladungen sowie atomare Volumina der einzelnen Atome. Wie bei der experimentellen Bestimmung der Volumina wird zwischen V_{tot} und V_{001} unterschieden. Dabei stellt V_{tot} das Volumen dar, welches durch die IAS begrenzt wird. Das Volumen ist also durch die Bindungspartner definiert. Für endständige Atome zeigt sich hier ein Problem. Da den theoretischen Rechnungen nur ein Molekül in der Gasphase bei 0 K zugrundeliegt, gibt es keine intermolekularen Kontakte und damit keine Begrenzungen der endständigen Atome (meist Wasserstoffatome). Das totale Volumen reicht u. U. bis ins Unendliche und ist damit physikalisch nicht sinnvoll. Um dennoch Vergleiche zwischen Theorie und Experiment anstellen zu können, wird V_{001} definiert. Dieses ist nicht durch die IAS begrenzt, sondern durch den Bereich, bei dem der Wert der Ladungsdichte 0.001 au, also $0.0067 \text{ e}/\text{\AA}^3$ beträgt. Vergleiche theoretischer und experimenteller atomarer Volumina werden sich im Folgenden nur auf die Volumina bei

0.001 au beziehen.

Teil II

Die Moleküle

Kapitel 3

Modellverbindungen zur Untersuchung der dativen N-B-Bindung

**Hydrazinboran: $\text{N}_2\text{H}_4\text{-BH}_3$, Hydrazin-*bis*-boran: $\text{BH}_3\text{-N}_2\text{H}_4\text{-BH}_3$
und Trifluoroboramin: NH_3BF_3**

1955 und 1956 bestimmten Shore et al. [72] und Hudges et al. [73] ebenso wie Lippert und Lipscomb 1958 [74] den B-N-Abstand in NH_3BH_3 , dem kleinsten Boran-Amin-Addukt. 1991 wiederholte Boese [75] die Röntgenstrukturanalyse und bestätigte den mit 1.564 Å überraschend kurzen B-N-Bindungsabstand. 1999 gelang es Kloster et al., NH_3BH_3 mittels Neutronenstrahlung zu untersuchen [56]. Neben der Bildung einer dativen Bindung kommt es im Kristallverbund zu Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakten zwischen borgebundenen (negativierten) und stickstoffgebundenen (positivierten) Wasserstoffatomen.[31] NH_3BH_3 unterliegt in der orthorhombischen Kristallstruktur unter 200K einer Phasenumwandlung.[75] Daher war bislang keine Ladungsdichteuntersuchung möglich. Auch die Kristallisation aus anderen Lösungsmitteln und unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur brachte keine Erfolge. Hydrazinboran unterliegt keiner Phasenumwandlung und wurde als Modellverbindung zur topologischen Analyse von dativen Bindungen gewählt. Um den Einfluss intermolekularer Effekte und Substituenteneffekte auf die dative Bindung untersuchen zu können, wurden des Weiteren Hydrazin-*bis*-boran und Trifluoroboramin untersucht. In Abbildung 3.1 sind die Strukturen sowie die Nummerierung der Moleküle in Form von DIAMOND-Abbildungen dargestellt. Hydrazin-*bis*-boran zeichnet sich durch ein Inversionszentrum auf der N-N-Bindung aus. In der hier untersuchten Modifikation gelang es, Hydrazin-*bis*-boran

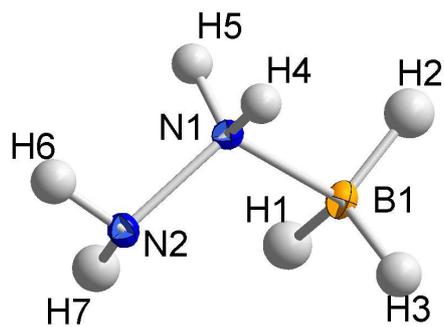
mit zwei Äquivalenten 1,4-Dioxan zu kristallisieren. Dabei ordneten sich die Lösungsmittelmoleküle so in Schichten an, dass keine Wechselwirkung zwischen Hydrazin-*bis*-boran-Molekülen zustande kommen konnte. Als dritte der Modellverbindungen wurde Trifluoroboramin untersucht, um durch die stark elektronenziehenden Fluoratome einen Eindruck von Substituenteneffekten auf die dative Bindung zu gewinnen.

3.1 Datensammlung

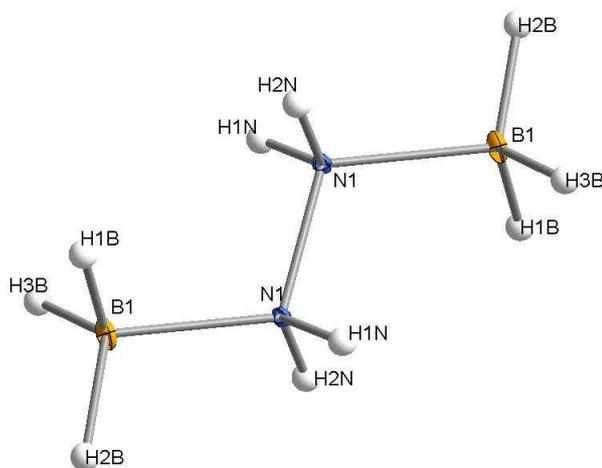
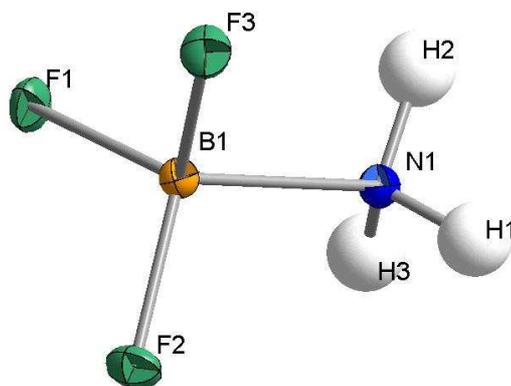
Die Kristallisation wurde von Rainer Kickbusch durchgeführt und erfolgte bei den drei Verbindungen direkt aus der Lösung. Bei dem Lösungsmittel handelte es sich um ein Gemisch aus 1,4-Dioxan und Diethylether. Die Kristalle der Verbindungen Hydrazinboran und Trifluoroboramin waren hinreichend groß, um am Diffraktometer des Instituts für Chemie (FU) vermessen zu werden. Es konnte in beiden Fällen bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 1.31 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. 1.33 \AA^{-1} gemessen werden (Durchführung von Prof. Dr. D. Lentz). Beide Messungen wurden bei 98(2) K durchgeführt. Die Kristalle von Hydrazin-*bis*-boran erreichten eine maximale Größe von 0.2x0.2x0.1 mm und wurden daher am Synchrotronmessplatz D3 des Hasylab röntgenographisch untersucht. Die dort montierte Heliumkühlung ermöglichte konstant eine Messtemperatur von 9 K, schränkte jedoch die Möglichkeiten der Messgeometrie ein. Die Nutzung einer sehr kurzen Wellenlänge von $\lambda = 0.45 \text{ \AA}$ ermöglichte dennoch die Messung eines kompletten Datensatzes bis zu einer Auflösung von $(\sin\theta/\lambda)_{max} = 1.25 \text{ \AA}^{-1}$. Tabelle 3.1 stellt weitere kristallographische Daten zusammen.

Über die röntgenographischen Untersuchungen hinaus konnte das deuterierte ^{11}B -Isotopomer des Hydrazinborans dargestellt und am LANSCE (Los Alamos, NM, USA) von Dr. M. Hartl mit Neutronenstrahlen vermessen werden. Die Ergebnisse der Pulverdiffraktometrie wurden mit dem Programm GSAS [76] ausgewertet und die Struktur verfeinert. Sowohl die Neutronen- als auch die Röntgenmessung wurden bei 98K durchgeführt. Die Positionen der Bor- und Stickstoffatome unterschieden sich nur marginal, daher war es möglich, für die Multipolverfeinerung eine X-N-Kombination zu nutzen. Dabei wurden die Atomkoordinaten der Neutronenbeugung als Ausgangspunkt der Multipolverfeinerung verwendet. Ferner wurden die Wasserstoffatome nicht mehr isotrop verfeinert, sondern die aus der Neutronenbeugung gewonnenen Atomkoordinaten und die anisotropen Schwingungsparameter festgehalten.

Für Hydrazin-*bis*-boran gelang es bislang nicht, ein deuteriertes ^{11}B -Isotopomer der Verbindung darzustellen und mittels Neutronenbeugung zu untersuchen. Daher wurden die röntgenographisch zu kurzen N-H- und B-H-Abstände auf gemittelte Neutronen-



Hydrazinboran

Hydrazin-*bis*-boran

Trifluoroboramin

Abbildung 3.1: Modellverbindungen zur Untersuchung der dativen B-N-Bindung. DIAMOND-Darstellung.[77]

Tabelle 3.1: Kristallographische Daten der drei Modellverbindungen.

Summenformel	BN_2H_7	$B_2N_2H_{10} \cdot 2 (C_4O_2H_8)$	NH_3BF_3
Formelmasse / [$g \cdot mol^{-1}$]	45.89	117.96	84.84
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	Pbcn(Nr. 60)	P2 ₁ /n(Nr. 14)	Pbca(Nr. 61)
Z	8	4	8
Messtemperatur / [K]	98	9	98
Gitterkonstanten:			
a / [Å]	12.948(3)	8.272(1)	8.003(2)
b / [Å]	5.044(1)	8.359(1)	7.951(2)
c / [Å]	9.465(2)	10.413(2)	9.207(2)
β / [°]		94.661(3)	
V / [Å ³]	618.2(2)	717.61(18)	585.9(2)
Dichte / [$g \cdot cm^{-3}$]	0.986(3)	1.0932(3)	1.924(7)
$F(000)$	208.0	260.0	336.0
μ / [mm^{-1}]	0.064	0.01	0.249
Kristallgröße / [mm]	0.3 · 0.3 · 0.2	0.2 · 0.2 · 0.1	0.5 · 0.4 · 0.3
Wellenlänge λ / [Å]	0.71073	0.45	0.71073
max. 2θ / [°]	135.84	68.38	141.39
$(\sin \theta / \lambda)_{max}$ / [Å ⁻¹]	1.31	1.25	1.33
Grenzreflexe	-33 ≤ h ≤ 33, -13 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 24	-20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -25 ≤ l ≤ 24	-21 ≤ h ≤ 20, -18 ≤ k ≤ 20, -23 ≤ l ≤ 24
Anzahl gemessener Reflexe	74901	219372	54848
davon symmetrieunabhängig	5679	11150	5591
davon mit $F_o > 3.0 \sigma (F_o)$	3606	5541	4003
Abdeckungsgrad	97.0%	100%	97.0%
Redundanz nach Integration	13.2	19.1	9.8
$R_{int}(F^2)$	0.0349	0.1225	0.0265

abstände gesetzt. Für die N-H Bindungen wurden Referenzwerte aus den kristallographischen Tabellen [78] verwendet. Da diese keine Daten für Borverbindungen enthalten, wurde auf eine Betrachtung der Neutronendaten terminaler B-H-Abstände zurückgegriffen.[79] Im Falle des Trifluoroboramins konnten bei der Festlegung der N-H-Abstände Neutronendaten einer Pulverstudie von Penner et al. [80] genutzt werden.

Die Multipolverfeinerung wurde in allen drei Fällen, wie in 2.3 erläutert, durchgeführt. Die große Zahl an Reflexen ermöglichte jeweils eine völlig freie Verfeinerung, d.h. es wurden weder Symmetrien noch *chemical constraints* gesetzt. Die Ermittlung der Expansionsparameter erfolgte wie unter 2.3.2 beschrieben.

3.2 Ergebnisse der Multipolverfeinerung

Im Zuge der Multipolverfeinerung wurden Stickstoff und Bor auf Hexadecapolniveau verfeinert, wohingegen für die Wasserstoffatome nur Monopole, Dipole und bindungsgerichtete Quadrupole betrachtet wurden. In Tabelle 3.2 sind die Gütefaktoren der einzelnen Multipolverfeinerungen aufgeführt. Die mit herkömmlicher Strahlung gemessenen Verbindungen weisen $R_1(F)$ -Werte von 1.2 und 1.5 % auf. Die Gütefaktoren des Synchrotrondatensatzes zeigen insgesamt etwas schlechtere, aber dennoch sehr zufriedenstellende Ergebnisse.

Tabelle 3.2: Gütefaktoren der Multipolverfeinerungen.

	Hydrazinboran	Hydrazin- <i>bis</i> -boran	Trifluoroboramin
Reflexe	3606	5541	4003
Parameter	116	221	131
Refl./Par.	31	25	30.6
$R_w(F)$	0.0188	0.0240	0.0135
$R_1(F)$	0.0152	0.0217	0.0120
$R_{all}(F)$	0.0315	0.0703	0.0193
Goodness of fit, S	0.7338	0.4525	0.6232
Restelektronendichte			
min	-0.093	-0.260	-0.119
max	0.177	0.216	0.193
rms	0.029	0.044	0.030

Tabelle 3.3: Bindungstopologische Eigenschaften von Hydrazinboran.

Bindung	Länge r[Å]	$\rho[e/\text{Å}^3]$		$\nabla^2\rho[e/\text{Å}^5]$	
		exp.	theo.	exp.	theo.
dativ Bindung					
N1-B1	1.5939	1.04(2)	0.84	-2.7(1)	10.3
N1-N2	1.4477	2.13(2)	2.01	-4.8(1)	-11.1
N1-H4	1.0180	2.38(5)	2.43	-27.4(3)	-46.6
N1-H5	1.0198	2.39(1)	2.44	-27.8(1)	-45.3
N2-H6	1.0387	2.34(6)	2.42	-22.1(2)	-42.2
N2-H7	1.0060	2.40(2)	2.40	-21.8(1)	-44.4
B1-H1	1.2281	1.07(1)	1.21	-11.7(1)	-5.9
B1-H2	1.2254	1.03(1)	1.21	-9.9(1)	-6.0
B1-H3	1.1948	1.10(1)	1.24	-10.6(1)	-6.8

3.3 AIM-Analyse

Die AIM-Analyse nach Bader soll Auskunft über den Charakter von Bindungen und die Eigenschaften einzelner Atome oder submolekularer Einheiten geben. Im Fall der in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen liegt ein besonderes Augenmerk auf der dativen Bindung. Dementsprechend sollen im Folgenden vor allem die Topologie der N-B-Bindung sowie die Eigenschaften der beteiligten Atome diskutiert werden.

3.3.1 Bindungstopologische Analyse

Wie bereits in Abschnitt 1.4.2 beschrieben, sind die stabilisierenden Kräfte einer dativen Bindung zwischen denen einer klassischen kovalenten Bindung und denen einer ionischen Wechselwirkung einzuordnen. Um eine eindeutige Charakterisierung vornehmen zu können, sind Vergleiche notwendig. Daher soll in diesem Abschnitt zunächst eine Sammlung von Eigenschaften stattfinden, bevor in Kapitel 12 eine Einordnung der einzelnen untersuchten dativen Bindungen erfolgt.

Die Tabellen 3.3, 3.4 und 3.5 zeigen die bindungstopologischen Parameter aller in den Molekülen vorkommenden Bindungen. Anhand der negativen Werte der Laplacefunktionen am BCP sind alle Bindungen im Hydrazinboran als kovalent stabilisiert zu betrachten. Die terminalen N-H-Bindungen sind mit $\bar{\rho}_{BCP}=2.38(2) e/\text{Å}^3$ am BCP am stärksten populiert. Im Vergleich mit anderen N-H-Bindungen ist $\bar{\rho}_{BCP}$ sowohl größer als $\bar{\rho}_{BCP}(\text{N}^+-\text{H})=1.95 e/\text{Å}^3$ als auch größer als $\bar{\rho}_{BCP}(\text{N}_{aromat}-\text{H})=2.1 e/\text{Å}^3$. Gleiches gilt für

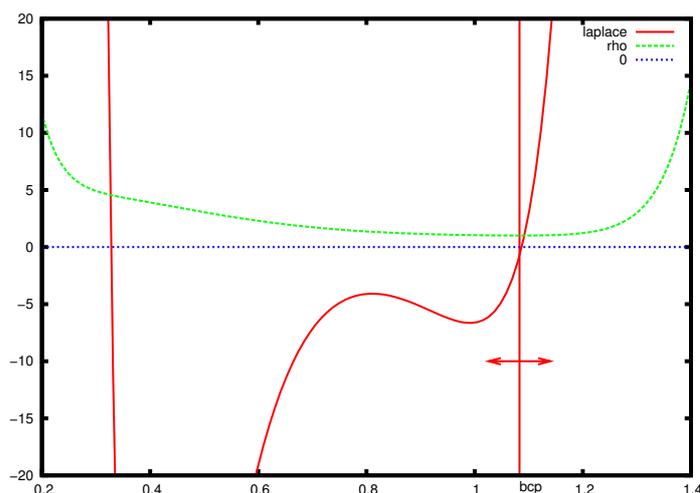


Abbildung 3.2: Verlauf der Ladungsdichte (grün) und der Laplacefunktion (rot) entlang des Bindungspfades der N-B-Bindung in Hydrazinboran. Zusätzlich ist der Ort des BCP (vertikale Linie) angegeben mit dessen Ungenauigkeit (horizontaler Pfeil).

den Wert der Laplacefunktion ($\bar{\nabla}^2(\rho_{BCP})(N^+-H_3)=-17 \text{ e}/\text{\AA}^5$, $\bar{\nabla}^2(\rho_{BCP})(N_{aromat}-H)=-25 \text{ e}/\text{\AA}^5$) [104]. Der sehr hohe Wert der Laplacefunktion $\bar{\nabla}^2(\rho_{BCP})=-25(3) \text{ e}/\text{\AA}^5$ spricht für einen hohen kovalenten Anteil an der Stabilisierung. Die B-H-Bindungen, welche ebenfalls über ein hohes Maß an kovalentem Charakter verfügen, weisen am BCP eine um 50 % kleinere Elektronendichte auf als die N-H-Bindungen. Die dative Bindung (N1-B1) weist am bindungskritischen Punkt eine Ladungsdichte auf, die mit $1.04 \text{ e}/\text{\AA}^3$ mit der Ladungsdichte der B-H-Bindungen vergleichbar ist. Der Laplacian ist leicht negativ, bewegt sich aber innerhalb der Fehlergrenzen nahe Null. Da die Position des BCP durch das Minimum in ρ definiert ist, ist es ein in einigen Fällen bekanntes Problem in der topologischen Elektronendichteanalyse, den genauen Ort des BCP zu bestimmen. Dies hat kaum Auswirkungen auf die Elektronendichteakkumulation am BCP, jedoch, vor allem bei sehr polaren Bindungen, auf den Laplacian. Dies verdeutlicht Abbildung 3.2. Wenn ausschließlich der Laplacian zur Bindungscharakterisierung herangezogen wird, kann es leicht zu Fehlinterpretationen kommen. Wie Abb. 3.2 zeigt, findet im Falle des Hydrazinboran der Vorzeichenwechsel der Laplacefunktion in unmittelbarer Nähe zum BCP statt. Berücksichtigt man den Fehler von \vec{r}_{BCP} , müsste man ein Intervall von $\bar{\nabla}^2(\rho_{BCP}) = -7$ bis $15 \text{ e}/\text{\AA}^5$ in Betracht ziehen. Damit kann die dative Bindung an dieser Stelle noch nicht hinreichend charakterisiert werden.

Ein Vergleich der theoretisch berechneten topologischen mit den experimentellen Eigenschaften zeigt eine durchschnittliche Abweichung von $0.11(6) \text{ e}/\text{\AA}^3$ in ρ .

Tabelle 3.4: Topologische Eigenschaften der Bindungen in Hydrazin-*bis*-boran

Bindung	Länge r[Å]	ρ [e/Å ³]		$\nabla^2\rho$ [e/Å ⁵]	
		exp.	theo.	exp.	theo.
dative Bindung					
N1-B1	1.6123(2)	0.71(3)	0.80	10.5(1)	10.0
N1-N1s	1.4666(2)	1.94(1)	1.95	-6.9(1)	-10.5
N1-H1N	1.009	2.04(3)	2.43	-29.3(2)	-48.8
N1-H2N	1.009	2.01(1)	2.43	-28.3(4)	-48.8
B1-H1N	1.18	1.05(2)	1.22	-1.9(1)	-6.3
B1-H2B	1.18	1.06(2)	1.22	-2.9(1)	-6.3
B1-H3B	1.18	1.07(2)	1.22	-3.7(2)	-6.3

Terminale N-H und B-H-Bindungen wurden auf Neutronenabstände gesetzt und nicht verfeinert. s bedeutet symmetrierzeugt.

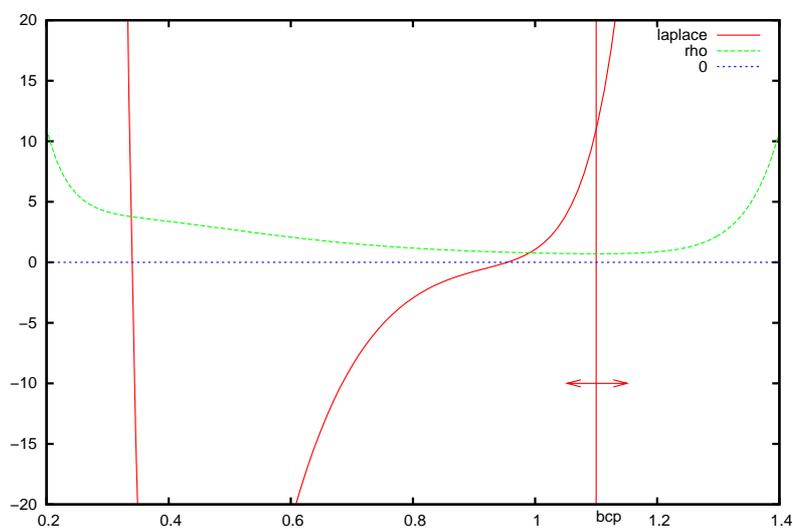


Abbildung 3.3: Verlauf der Ladungsdichte (grün) und der Laplacefunktion (rot) entlang des Bindungspfadcs der N-B-Bindung in Hydrazin-*bis*-boran. Zusätzlich ist der Ort des BCP (vertikale Linie) angegeben mit dessen Ungenauigkeit (horizontaler Pfeil).

Tabelle 3.5: Bindungstopologische Parameter von Trifluoroboramin

Bindung	Länge $r[\text{\AA}]$	$\rho[e/\text{\AA}^3]$		$\nabla^2\rho[e/\text{\AA}^5]$	
		exp.	theo.	exp.	theo.
dative Bindung					
N1-B1	1.5795(2)	1.11(2)	0.75	-11.9(1)	2.5
B1-F1	1.3930(1)	1.42(2)	1.27	-4.6(1)	18.7
B1-F2	1.3883(1)	1.46(1)	1.27	-5.8(1)	18.8
B1-F3	1.3922(2)	1.41(2)	1.27	-4.3(1)	18.7
N1-H1	1.0095	2.15(1)	2.34	-31.1(1)	-43.2
N1-H2	1.0089	2.23(2)	2.34	-35.0(1)	-43.2
N1-H3	1.0090	2.21(1)	2.34	-33.8(1)	-43.2

Auch im Hydrazin-*bis*-boran konnten alle erwarteten Bindungen durch das Vorliegen eines bindungskritischen Punktes (BCP) bestätigt werden. Dabei weisen die Bindungen innerhalb des Säure- und Basefragments negative Werte der Laplacefunktion am BCP auf. Die B-H-Bindungen sind ähnlich hoch mit Ladungsdichte populiert wie im Hydrazinboran, obwohl die Werte der Laplacefunktion am BCP im Hydrazin-*bis*-boran um $7.9 e/\text{\AA}^5$ vom Betrag her geringer sind. Die N-H-Bindungen wiederum sind im Laplacian als gleich anzusehen. Verglichen werden dabei die N-H-Bindungen aus Hydrazin-*bis*-boran mit den N1-H Bindungen aus Hydrazinboran, also je die des borgebundenen Stickstoffatoms. Die theoretischen Werte der N-H-Bindungen stimmen tendenziell mit den experimentellen gut überein. Im Gegensatz zu denen aus Hydrazinboran trifft dies auch für die dative Bindung zu. Sowohl die Theorie als auch das Experiment zeigen einen relativ kleinen Wert in $\bar{\rho}_{BCP}$ von um $0.76(5) e/\text{\AA}^3$ an. Des Weiteren stimmt $\bar{\nabla}^2(\rho_{BCP})$ mit $+10.3(3) e/\text{\AA}^5$ nahezu überein. Beide Werte tendieren in Richtung überwiegend ionischer Stabilisierung. Zur Unterstützung dieser Aussage wird in Abbildung 3.3 wie schon bei der Diskussion des Hydrazinborans der Verlauf der Laplacefunktion entlang der dativen Bindung gezeigt. Der Laplacian wechselt im Bereich des Fehlers (waagerechter Pfeil) nicht das Vorzeichen, sondern ist im gesamten Bereich positiv. Des Weiteren geht die Laplacefunktion vom Bereich des Stickstoffbassins (linker Bildrand, tiefes Minimum) in das Borbassin über, ohne eine deutlich sattelförmige Region auszubilden. Beides spricht für eine überwiegend elektrostatische Stabilisierung der dativen Bindung.

In Trifluoroboramin sind ebenfalls die terminalen N-H-Bindungen mit $\bar{\rho}_{BCP}=2.19(2) e/\text{\AA}^3$ am BCP am stärksten populiert. Sie liegen um $0.19 e/\text{\AA}^3$ unter den Werten für

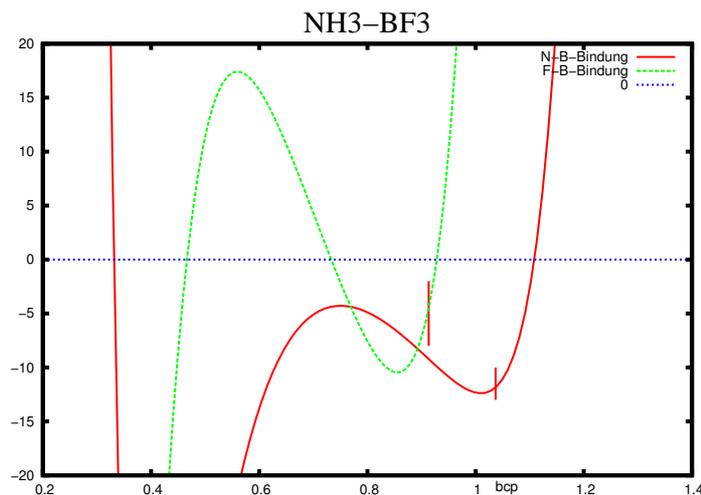


Abbildung 3.4: Verlauf des Laplacians entlang des Bindungspfades der N-B-Bindung (rot) und einer F-B-Bindung (grün) in NH_3BF_3 . Zusätzlich ist der Ort des BCP (vertikale rote Linie) angegeben.

Hydrazinboran, damit aber immer noch im Vergleich zu anderen N-H-Bindungen sowohl höher als $\bar{\rho}_{BCP}(\text{N}^+-\text{H}_3)=1.95 \text{ e}/\text{\AA}^3$ als auch über den Werten für $\bar{\rho}_{BCP}(\text{N}_{\text{aromat}}-\text{H})=2.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$, gleiches gilt für den Laplacian ($\bar{\nabla}^2(\rho_{BCP})(\text{N}^+-\text{H}_3)=-17 \text{ e}/\text{\AA}^5$, $\bar{\nabla}^2(\rho_{BCP})(\text{N}_{\text{aromat}}-\text{H})=-25 \text{ e}/\text{\AA}^5$). [18] Der sehr hohe negative Wert der Laplacefunktion am BCP ($\bar{\nabla}^2(\rho_{BCP})=-33(1) \text{ e}/\text{\AA}^5$) spricht für einen hohen kovalenten Anteil. Die dative Bindung weist am bindungskritischen Punkt eine Ladungsdichte von $1.11(2) \text{ e}/\text{\AA}^3$ auf. Der Laplacian ist deutlich negativ, was ebenfalls auf einen hohen kovalenten Anteil der Bindung schließen lässt. Dieser ist in Abbildung 3.4 durch die deutlich ausgeprägte sattelförmige Region der Laplacefunktion entlang des N-B-Bindungspfades (rot) zu sehen. Eine deutlicher sattelförmige Ausprägung und einen höheren kovalenten Charakter zeigen die F-B-Bindungen (ebenfalls Abb. 3.4). Diesen Befund stützen jedoch weder die Werte der Laplacefunktion am BCP der F-B-Bindungen, der mit durchschnittlich $-4.9(6) \text{ e}/\text{\AA}^5$ nur halb so groß ist wie für die dative Bindung in Trifluorboramin, noch die in Abbildung 3.5 dargestellte Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung. Die Interpretation des Letzteren führt zu einer stark polaren Bindung. Die hohe Verarmung an Laplacedichte und die fehlende VSCC im Bereich des Fluoratoms weisen sogar auf ionische Bindungsverhältnisse hin. Die deutliche Ausprägung einer VSCC am Boratom schwächt diesen Befund jedoch ab. Grund für diese teilweise widersprüchlichen Befunde ist die hohe Elektronegativität von Fluor. Cremer und Kraka [19] beschreiben dieses Phänomen am Beispiel der F-F-Bindung in F_2 . Sie fanden positive Laplacewerte und Konturliniendia-

gramme mit Ladungsverarmung im Bindungsbereich für die dennoch kovalente Bindung.

3.3.2 Die dativen Bindungen

Wie oben dargelegt, genügt die Betrachtung des Laplacians nicht, um Aussagen über die Charakterisierung der dativen Bindung zu treffen. Die von Tsirelson vorgeschlagene Betrachtung der Bindungsenergien [66] erscheint ebenfalls fraglich, da ihre Berechnung auf den Werten der Ladungsdichte und eben des Laplacians am BCP beruhen.[67]

Deutlichere Aussagen über die Art der Ladungsverteilung liefern Darstellungen der Deformationsdichte und der Laplacefunktion im Bereich der dativen Bindung. Abbildung 3.5 zeigt jeweils links die Deformationsdichten der dativen Bindungen der drei Moleküle. In allen drei Fällen ist eine starke Deformationsdichteakkumulation nahe des Stickstoffatoms zu sehen. Dies ist beim Trifluoroboramin am deutlichsten ausgeprägt. Das Maximum der Deformationsdichte befindet sich jeweils auf der N-B-Kern-Kern-Verbindungsachse und ist stark zum Stickstoffatom verlagert.

Die vom Stickstoffatom ausgehende, zum Boratom hin ausgerichtete Ladungskonzentration ist ebenfalls in den Darstellungen der Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung (Abb. 3.5, rechts) anhand von VSCCs zu erkennen. Eine von beiden Atomen induzierte Ladungskonzentration (engl. *shared charge concentration* (scc)), wie sie typisch für kovalente Bindungen (auf der N-N-Bindung in Abb. 3.5 zu sehen) ist, ist auf den dativen Bindungen nicht zu finden. Für Hydrazinboran und Trifluoroboramin reicht dennoch die Nulllinie der Laplacefunktion weit in das Bassin des Boratoms hinein. Die dative Bindung in Hydrazin-*bis*-boran bildet keine dem Boratom zuzuschreibende VSCC aus, wie es für die anderen beiden Verbindungen der Fall ist. Für Hydrazinboran umfasst diese eine Konturlinie, wohingegen die VSCC des Boratoms in Trifluoroboramin bei gleicher Skalierung zwei Konturlinien umfasst und damit stärker ausgeprägt ist.

Sowohl die Deformationsdichte als auch die Darstellung der Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung zeigen in allen drei Fällen deutlich die Koordination der einsamen Elektronenpaare des Stickstoffatoms hin zum Boratom.

3.3.3 Atomare Eigenschaften

Die Integration der durch ihre IAS definierten atomaren Bassins wurde experimentell mit dem Programm TOPXD durchgeführt. In den Tabellen 3.6, 3.7 und 3.8 werden den experimentell bestimmten atomaren Eigenschaften die mit MORPHY98 bei experimenteller Geometrie berechneten theoretischen Werte gegenübergestellt. Als Zeichen einer zuverlässigen Integration wird die Summe der berechneten Volumina mit der Zahl

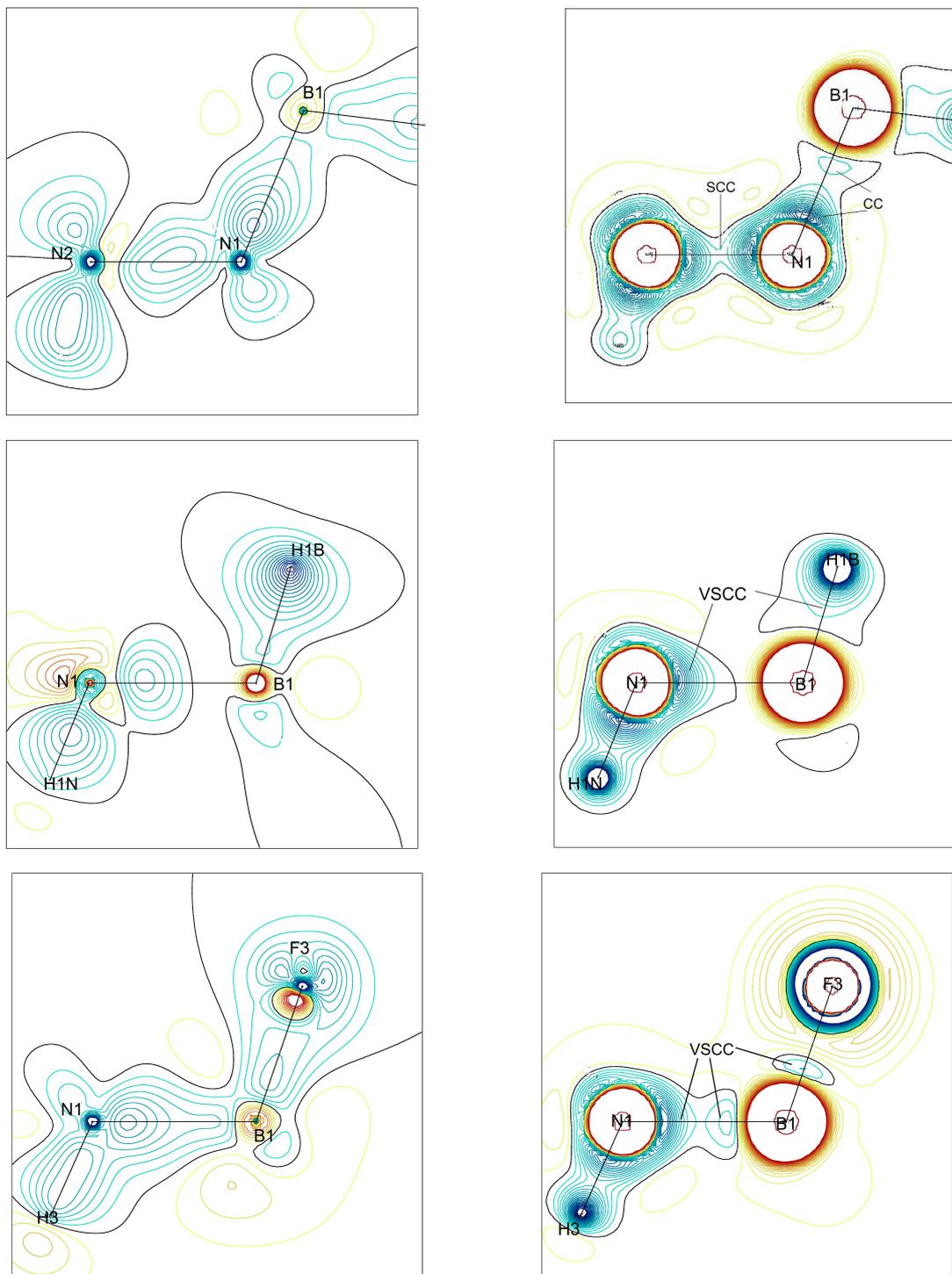


Abbildung 3.5: links: Deformationsdichte der dativen Bindungen. Intervallabstände: $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$; rechts: Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung der dativen Bindungen. Intervallabstände: $2.5 \text{ e}/\text{\AA}^5$. Von oben: Hydrazinboran (N2-N1-B1-Ebene), Hydrazin-bisboran (N1-B1-H1B-Ebene) und Trifluoroboramin (N1-B1-F3-Ebene).

Tabelle 3.6: Atomare Eigenschaften von Hydrazinboran

Atomname	V_{tot}		V_{001}		Q	
	exp.	theo.	exp.	theo.	exp.	theo.
N(1)	11.55	11.52	11.13	11.13	-1.11	-0.78
N(2)	14.27	14.06	16.26	16.26	-0.88	-0.60
B(1)	5.11	5.09	3.40	3.40	1.52	1.86
H(1)	10.44	10.40	12.36	12.36	-0.33	-0.64
H(2)	10.76	10.55	12.48	12.48	-0.33	-0.64
H(3)	11.05	10.83	12.43	12.43	-0.35	-0.64
H(4)	3.12	3.11	4.44	4.44	0.45	0.38
H(5)	3.12	3.12	4.62	4.62	0.46	0.36
H(6)	3.95	3.89	4.99	4.99	0.29	0.32
H(7)	4.26	4.25	4.69	4.69	0.30	0.36
Summe	77.61	76.83	86.80	86.80	0.02	-0.02

Einheiten in \AA^3 und e.

der Moleküle je Elementarzelle multipliziert und mit dem Zellvolumen verglichen. Die Differenz zwischen dem Volumen der Elementarzelle und der Summe der atomaren Volumina beträgt in keinem der drei Fälle mehr als 0.3 %. Ein weiteres Gütekriterium ist die Gesamtladung. Sie sollte innerhalb der Fehlergrenzen mit der Molekülladung übereinstimmen. Für die mit konventioneller Strahlung gemessenen Datensätze beträgt die Abweichung von der Neutralladung 0.01 und 0.02 e, der Synchrotrondatensatz weicht um 0.08 e ab.

In den Tabellen 3.6, 3.7 und 3.8 sind sowohl die atomaren Volumina als auch die resultierenden atomaren Ladungen angegeben. Die erste Spalte entspricht jeweils den experimentell gewonnenen Eigenschaften, während die zweite Spalte die theoretisch berechneten Werte angibt. Für den Vergleich Experiment vs. Theorie werden die Volumina bis zu einer Ladungsdichte 0.001 au gegenübergestellt, da die theoretischen totalen Volumina physikalisch nicht sinnvoll sind.

Im Vergleich mit der Theorie zeigen sowohl die Volumina als auch die atomaren Ladungen der Atome in Hydrazinboran Diskrepanzen. Die Wasserstoffatome sind experimentell durchschnittlich 18 % kleiner, die Nicht-Wasserstoffatome größer als die theoretischen Werte. Die Diskrepanzen im Volumen haben direkte Auswirkungen auf die atomaren Ladungen.

Tabelle 3.7: Atomare Eigenschaften von Hydrazin-*bis*-boran

Atomname	V_{tot}		V_{001}		Q	
	exp.	exp.	theo.	exp	theo	
N(1)	12.56	12.20	11.12	-0.92	-0.78	
B(1)	3.34	3.34	3.47	1.86	1.85	
H(1N)	2.89	2.79	4.28	0.50	0.41	
H(2N)	2.87	2.80	4.28	0.50	0.41	
H(3B)	12.77	12.07	12.30	-0.69	-0.64	
H(1B)	11.97	11.36	12.37	-0.66	-0.62	
H(2B)	13.11	12.36	12.32	-0.66	-0.64	
Summe	59.51	56.93	60.14	-0.08	-0.01	

Die Werte sind in \AA^3 bzw. e.

Tabelle 3.8: Atomare Eigenschaften von Trifluoroboramin

Atomname	V_{tot}		V_{001}		Q	
	exp.	exp.	theo.	exp	theo	
F(1)	15.93	15.28	17.31	-0.88	-0.85	
F(2)	16.71	15.61	17.31	-0.89	-0.85	
F(3)	16.07	15.45	17.31	-0.87	-0.85	
N(1)	14.96	14.69	13.98	-1.35	-1.06	
B(1)	1.26	1.26	1.25	2.34	2.41	
H(1)	2.87	2.82	4.45	0.55	0.39	
H(2)	2.51	2.46	4.46	0.56	0.39	
H(3)	2.79	2.72	4.45	0.55	0.39	
Summe	73.10	70.27	80.52	0.01	-0.03	

Die Werte sind in \AA^3 bzw e angegeben.

Prozentual sind die stärksten Abweichungen bei den hydridischen Wasserstoffatomen zu finden. Sie sind im Mittel im Experiment $1.8(2) \text{ \AA}^3$ kleiner und um 0.3 e weniger negativ geladen als in der Theorie. Untereinander sind sie jedoch sehr ähnlich. Gleiches gilt für die Wasserstoffatome, die an Stickstoffatome gebunden und damit positiv geladen sind. Sie sind experimentell kleiner und stärker positiv als die theoretischen Vergleichswerte. Das Boratom ist sowohl im Experiment als auch theoretisch mit 1.52 e und 1.86 e das am stärksten positiv geladene Atom im Molekül, da Bor die Atomsorte mit dem kleinsten EN-Wert im Molekül ist ($\text{EN} = 2.0$ nach Allred & Rochow). Dieser Befund wird ebenfalls in den anderen beiden Studien gemacht. Im Gegensatz zu den atomaren Eigenschaften von Hydrazinboran ähneln sich die theoretischen und experimentell gewonnenen Werte im Hydrazin-*bis*-boran sehr gut. Sogar im Bereich der atomaren Ladungen beträgt der größte Unterschied gerade 0.14 e am Stickstoffatom.

Im Vergleich mit der Theorie zeigen im Trifluoroboramin sowohl die Volumina als auch die atomaren Ladungen Diskrepanzen. Im Mittel ist das experimentelle Volumen der Wasserstoffatome, wie auch bei Hydrazinboran zu beobachten, kleiner als das theoretisch bestimmte Volumen. Prozentual sind die stärksten Abweichungen beim Stickstoffatom zu finden. Die Atome der Lewis-Säure sowie das Stickstoffatom der Lewis-Base sind experimentell alle stärker negativ geladen, als die theoretischen Werte zeigen. Dieser Überschuss an negativer Ladung wird durch die durchschnittlich 0.16 e stärker positiven Wasserstoffatome in der Lewis-Base ausgeglichen.

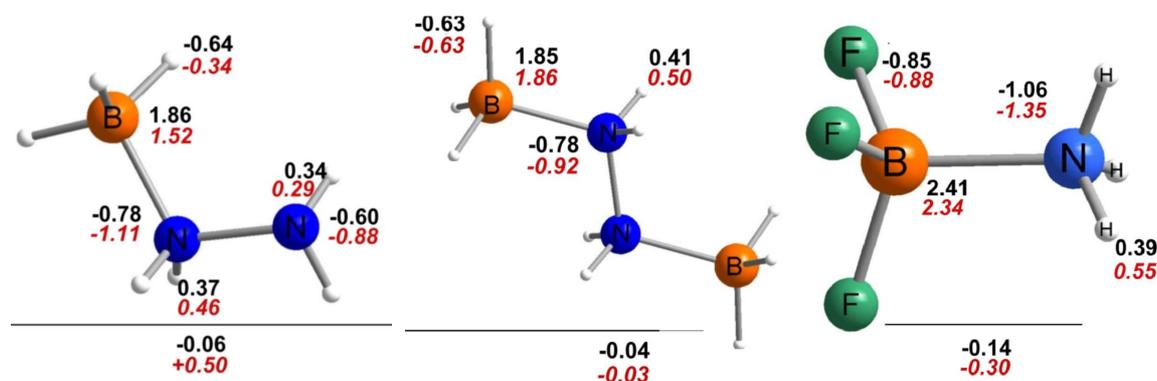


Abbildung 3.6: Ladungsverteilung in den drei Molekülen. Schwarz: theoretische Berechnungen bei experimenteller Geometrie (MORPHY98); Rot: experimentelle Ergebnisse (TOPXD). Von links: Hydrazinboran, Hydrazin-*bis*-boran und Trifluoroboramin. Unterhalb der waagerechten Linie ist jeweils die Summe der atomaren Ladungen des Lewis-Säure-Fragments angegeben.

Da es sich bei den in diesem Kapitel vorgestellten Molekülen um Lewis-Säure-Base-Addukte handelt, ist eine Betrachtung der einzelnen Fragmente von Interesse. Im wechselwirkungsfreien Zustand sind beide Fragmente neutral. Jonas et al. [51] schlugen vor, die Änderungen der Ladungen beider Fragmente als Maß für einen Ladungstransfer heranzuziehen. Bei einer Lewis-Säure-Base-Reaktion ist dann ein Ladungstransfer von der Base auf die Säure zu erwarten. Hier könnte durch die Koordination des freien Elektronenpaares des N1 in das leere p - π -Orbital des B1 ein Ladungstransfer von N1 nach B1 stattfinden. Addiert man die atomaren Ladungen der Atome des Hydrazinborans N1, N2, H4, H5, H6 und H7 auf, so erhält man theoretisch eine Ladung des Lewis-Basefragments von +0.02 e. Das Lewis-Säurefragment (B1, H1, H2 und H3) ist mit -0.06 e leicht negativ geladen. Wenn anhand der sehr geringen Werte eine Aussage getroffen werden soll, dann ist mit theoretischen Methoden ein minimaler Ladungstransfer in der erwarteten Weise zu finden. Experimentell findet man eine entgegengesetzte Ladungsverschiebung von der Lewis-Säure auf die Base von 0.50 e, d.h., die Summe der atomaren Ladungen der Atome B1, H1, H2 und H3 beträgt +0.50 e und die der Atome N1, N2, H4, H5, H6 und H7 -0.51 e. Um dies erklären zu können, müssen die intermolekularen Wechselwirkungen des Hydrazinborans im Kristallverbund genauer betrachtet werden.

Die Summation sowohl der atomaren Ladungen für die Atome der Säure als auch die der Base führen im Hydrazin-*bis*-boran zu einer Differenz von 0.08 e ($\Sigma q_{Base} = q_{B10} + q_{H1N} + q_{H2N}$) zu den jeweiligen Neutramolekülen. Da auch der Fehler (Differenz der Summe aller Atome zu Null (Neutramolekül)) des gesamten Moleküls 0.08 e beträgt, ist kein bzw. nur ein sehr kleiner Ladungstransfer von der Base auf die Säure zu verzeichnen.

Die Addition der atomaren Ladungen des Lewis-Base-Fragments in Trifluoroboramin (N1, H1, H2 und H3) führt theoretisch zu einer Ladung von +0.11 e. Das Säurefragment (B1, F1, F2 und F3) ist mit -0.14 e leicht negativ geladen. Anhand der theoretischen Werte ist ein kleiner Ladungstransfer in der erwarteten Weise nachzuweisen. Experimentell findet man ebenfalls eine Ladungsverschiebung von der Base auf die Säure von 0.3 e, d.h., die Summe der atomaren Ladungen der Atome B1, F1, F2 und F3 beträgt -0.30 e. Um die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment erklären zu können, müssen die intermolekularen Wechselwirkungen des NH_3BF_3 im Kristallverbund genauer betrachtet werden.

Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes sind in Abbildung 3.6 die atomaren Ladungen und die jeweils resultierende Ladung der Lewis-Säure dargestellt.

3.4 Intermolekulare Wechselwirkungen

In Hydrazinboran und Hydrazin-*bis*-boran gibt es zwei Sorten von Wasserstoffatomen, solche mit hydridischem Charakter und positiv polarisierte Wasserstoffatome. Hydrazinboran bildet im Kristallverbund starke intermolekulare Wechselwirkungen aus (Abb. 3.7). Im Vergleich zu den meisten anderen Kristallstrukturen handelt es sich hierbei aber nicht um klassische Wasserstoffbrückenbindungen, wie sie beispielsweise zwischen N-H...O entstehen, sondern um Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte. Diese bilden sich durch die Wechselwirkung der B-gebundenen und damit negativ polarisierten und der N-gebundenen und damit positiv polarisierten Wasserstoffatome aus. Abbildung 3.7 (oben) zeigt die dadurch entstehenden H-H-Kontakte. Pro Molekül entstehen sieben solcher intermolekularen Wechselwirkungen. In der a-c-Ebene kommt es zu leiterartigen Verknüpfungen. Diese Verbindungen erzeugen eine große Stabilität. Hydrazin-*bis*-boran besitzt ebenfalls zwei Sorten H-Atome, im Packungsbild (Abb.: 3.7, Mitte) wird jedoch deutlich, dass die Moleküle durch Dioxanschichten voneinander separiert sind und es somit nicht zur Ausbildung von H-H-Kontakten kommen kann.

Alle durch geometrische Kriterien gefundenen H-H-Kontakte konnten durch die topologische Analyse bestätigt werden. Wie Tabelle 3.9 zeigt, sind die BCP relativ niedrig populiert. Um ausschließen zu können, dass es sich um Fehler im Multipolmodell oder schlicht um Artefakte handelt, wurde gezielt nach ringkritischen Punkten gesucht. Die in Tabelle 3.9 aufgeführten Bindungen konnten so verifiziert werden.

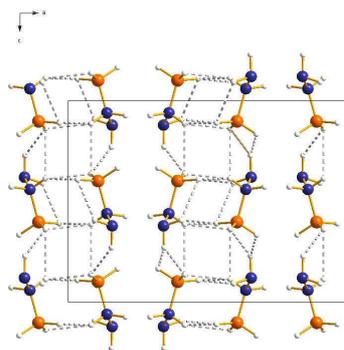
Im Kristallverbund von Trifluoroboramin konnten pro Molekül sechs intermolekulare H-F-Kontakte geometrisch und topologisch gefunden werden (Tab. 3.10).

Tabelle 3.9: Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte im Hydrazinboran

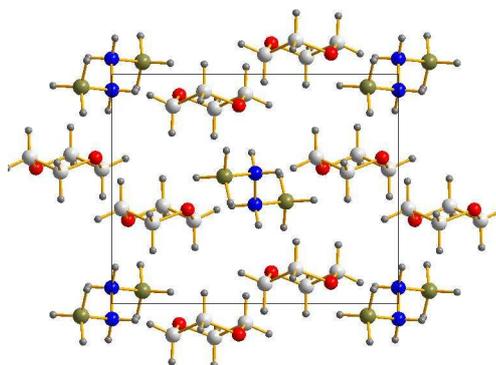
D-H...H-A	H-H-Abstand	Symm.-op.	ρ_{BCP}	$\nabla^2(\rho_{BCP})$
B1-H1...H7-N2	2.012	1-x, 1-y, 1-z	0.05	0.5
B1-H1...H5-N1	2.136	1-x, -y, 1-z	0.06	0.7
B1-H2...H6-N2	2.087	x, -y, -1/2+z	0.05	0.6
B1-H2...H5-N1	2.162	1-x, -y, 1-z	0.06	0.6
B1-H2...H5-N1	2.390	x, -y, -1/2+z	0.04	0.4
B1-H3...H6-N2	2.358	x, 1-y, -1/2+z	0.04	0.4
B1-H3...H6-N2	2.399	1/2-x, 1/2-y, -1/2+z	0.03	0.3

Tabelle 3.10: Topologische Eigenschaften der Fluor-Wasserstoff-Kontakte im NH_3BF_3

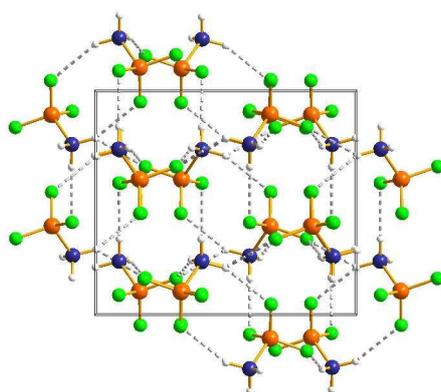
D-H...F	H-H-Abstand	Symm.-op.	ρ_{BCP}	$\nabla^2(\rho_{BCP})$
N1-H1...F3	2.012	$3/2-x, 1/2-y, z$	0.03	2.2
N1-H2...F3	2.493	$1/2+x, 3/2-y, 1-z$	0.06	1.1
N1-H2...F1	2.181	$2-x, 2-y, 1-z$	0.06	1.1
N1-H2...F2	2.352	$x, 3/2-y, 1/2+z$	0.06	1.1
N1-H3...F1	2.411	$2-x, -1/2+y, 1/2-z$	0.06	1.1
N1-H3...F2	2.074	$1/2+x, y, 1/2-z$	0.04	1.5



Packungsbild von Hydrazinboran in der a-c-Ebene.



Packungsbild von Hydrazin-*bis*-boran in der b-c-Ebene.



Packungsbild von Trifluoroboramin in der c-b-Ebene.

Abbildung 3.7: Packungsbilder von Hydrazinboran (oben, a-c-Ebene), Hydrazin-*bis*-boran (mitte, b-c-Ebene) und Trifluoroboramin (unten, c-b-Ebene). DIAMOND-Darstellung [77].

Kapitel 4

Dodecahydrido-Decaboran-*bis*- Acetonitril: $B_{10}H_{12}$ -*bis*-Acetonitril

Die *closo*-Form des Decaboran(12) ist nicht bekannt. Zur Stabilisierung benötigt es zwei Äquivalente Donatoren (D). Derartige Addukte $B_{10}H_{12}D_2$ des Decaboran(12) entstehen durch Einwirkung von D auf $B_{10}H_{14}$. Das entstehende $B_{10}H_{12}$ -*bis*-Acetonitril eröffnet sowohl die Möglichkeit der Ladungsdichte-Untersuchung einer dativen Bindung als auch eines Wade-Clusters. Mit seinen $2n+6$ ($n = 10$) Gerüstelektronen handelt es sich bei $B_{10}H_{12}$ -*bis*-Acetonitril um ein *arachno* - Boran.

Im Vordergrund der Untersuchungen steht die dative Bindung B-N, die in Kapitel 9 in Hinblick auf Substituenten- und Kristalleffekte mit den B-N-Bindungen in Trifluoroboramin, Hydrazin-*bis*-boran und Hydrazinboran verglichen werden wird. Das Borangerüst soll Aufschluss über die Topologie von 2e-3c-Bindungen in Form überbrückender Wasserstoffatome geben. Abbildung 4.1 zeigt die Struktur von $B_{10}H_{12}$ -*bis*-acetonitril in der Darstellung eines Stereobildes.

4.1 Datensammlung

Es gelang, Decaboran(12)-*bis*-Acetonitril lösungsmittelfrei zu kristallisieren. Die gelblichen Kristalle sind luft- und hydrolyseunempfindlich und konnten somit ohne weitere Vorsichtsmaßnahmen röntgenographisch untersucht werden. Die Datensammlung erfolgte mit herkömmlicher Röntgenstrahlung mit einem SMART CCD der Firma Bruker. Aufgrund der guten Streukraft des Kristalls wurde eine Auflösung von 1.25 \AA^{-1} erreicht. Dieser hochaufgelöste Datensatz ist mit 44310 Reflexen zu 88 % komplett. Weitere kri-

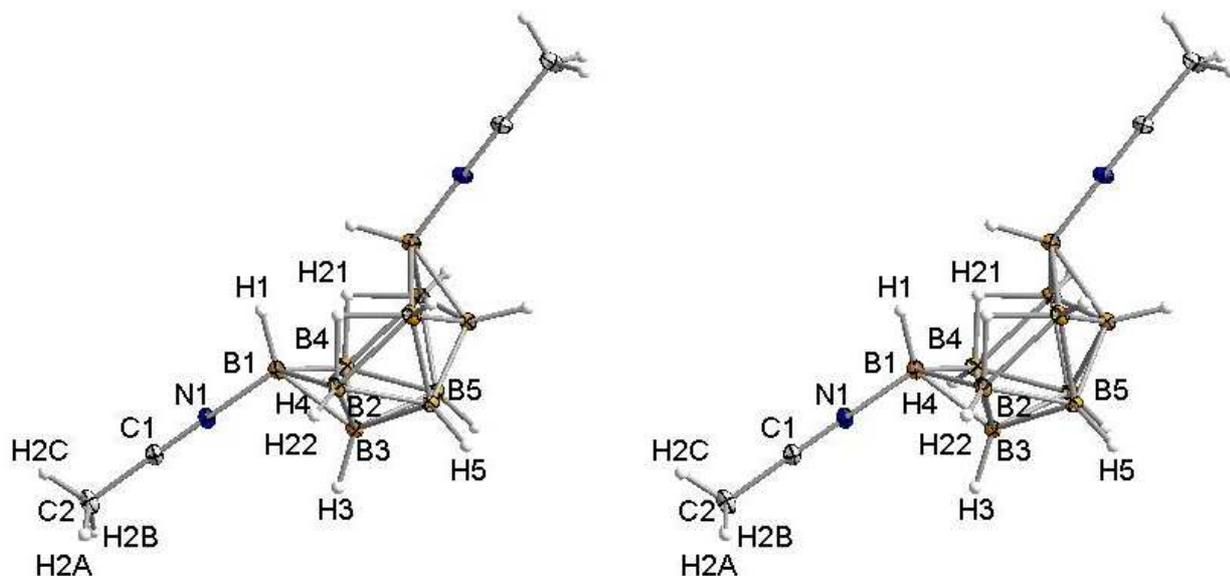


Abbildung 4.1: Stereobild von $B_{10}H_{12}$ -bis-Acetonitril DIAMOND-Darstellung [77].

stallographische Daten finden sich in Tabelle 4.1.

Die Multipolverfeinerung wurde wie eingangs beschrieben durchgeführt. Die Abstände der Methyl-Wasserstoffatome wurden auf gemittelte Neutronenabstände gesetzt.[78] Für borgebundene Wasserstoffatome stehen keine Neutronendaten in Datensammlungen bereit, daher wurden Abstände der terminalen $B-H_{term}$ und der überbrückenden $B-H_{bridge}$ Bindungen aus Neutronendaten einer Messung des Decaboran(14) übernommen ($r(B-H)_{term} = 1.18 \text{ \AA}$, $r(B-H)_{bridge} = 1.32 \text{ \AA}$).[85] Im Laufe der Multipolverfeinerung wurden diese Abstände nicht weiter verfeinert. In der asymmetrischen Einheit befindet sich ein halbes Molekül das über die kristallographische zweizählige Achse vervollständigt wird.

4.2 Ergebnisse der Multipolverfeinerung

Stickstoff und Bor wurden bis auf Hexadecapolniveau verfeinert, wohingegen für die Wasserstoffatome nur Monopole, Dipole und bindungsgerichtete Quadrupole betrachtet wurden. Die in Tabelle 4.2 aufgeführten Gütefaktoren der Multipolverfeinerung zeigen eine zuverlässige Verfeinerung an. Der Verfeinerungs-R-Wert liegt unter 2%, die Restdichte bewegt sich im Bereich von -0.119 e/\AA^3 und 0.154 e/\AA^3 . Beide Parameter zeigen eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Modell.

Tabelle 4.1: Kristallographische Daten von $B_{10}H_{12}$ -bis-Acetonitril

Summenformel	$B_{10}H_{12} - (NCCH_3)_2$
Formelmasse / [$g \cdot mol^{-1}$]	202.30
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c(Nr. 15)
Z	4
Messtemperatur / [K]	98
Gitterkonstanten:	
a / [Å]	15.187(3)
b / [Å]	11.127(2)
c / [Å]	7.762(1)
β / [°]	112.662(3)
V / [Å ³]	1210.27(2)
Dichte / [$g \cdot cm^{-3}$]	1.1103(4)
$F(000)$	424.0
Absorptionskoeffizient μ / [mm^{-1}]	0.05
Kristallgröße / [mm]	0.5 · 0.35 · 0.35
Wellenlänge λ / [Å]	0.71073
max. 2θ / [°]	125.03
$(\sin \theta / \lambda)_{max}$ / [Å ⁻¹]	1.25
Grenzreflexe (nach Mittelung)	-37 ≤ h ≤ 34, 0 ≤ k ≤ 27, 0 ≤ l ≤ 19
Anzahl gemessener Reflexe	44310
davon symmetrieunabhängig	8677
davon mit $F_o > 3.0 \sigma(F_o)$	5480
Abdeckungsgrad	87.9%
Redundanz nach Integration	5.1
$R_{int}(F^2)$	0.0271

Tabelle 4.2: Gütefaktoren der Multipolverfeinerung.

	Multipol
Reflexe	8631
Parameter	360
Refl./Par.	24
$R_w(F)$	0.0191
$R_1(F)$	0.0194
$R_{all}(F)$	0.0361
Goodness of fit, S	0.7537
Restelektronendichte (min/max/rms)	-0.119/0.154/0.028

4.3 AIM-Analyse

Dodecahydrido-Decaboran-*bis*-Acetonitril zeichnet sich durch eine dative Bindung und 2e-3c-Bindungen der überbrückenden Wasserstoffatome aus. Bei der topologischen Untersuchung werden im Folgenden vor allem die Topologie der N-B-Bindung bzw. der B-H-B-Bindung als auch die Eigenschaften der beteiligten Atome diskutiert werden.

4.3.1 Bindungstopologische Analyse

Tabelle 4.3 stellt die bindungstopologischen Eigenschaften von $B_{10}H_{12}$ -*bis*-Acetonitril zusammen. Vergleiche zwischen Theorie und Experiment führen im Decaboran(12)-Käfig zu sehr guten Übereinstimmungen. Wie schon des Öfteren zu beobachten war, ist die Abweichung zwischen experimentellen und theoretischen topologischen Eigenschaften für die den Borkäfig bildenden B-B-Bindungen kleiner als innerhalb der topologischen Eigenschaften der B-H-Bindungen ($\delta\bar{\rho}_{B-B} = 0.03(1) \text{ e}/\text{\AA}^3$ vs. $\delta\bar{\rho}_{B-H} = 0.18(7)\text{e}/\text{\AA}^3$). Mit Ausnahme der dativen Bindung sind alle Bindungen allein anhand des Laplacians als kovalent zu beschreiben. Dies gilt sowohl für Bindungen zu terminalen als auch zu überbrückenden Wasserstoffatomen.

Aufgrund der hohen Molekülsymmetrie ist auch die B-H-B-Brücke in Dodecahydrido-Decaboran-*bis*-Acetonitril symmetrisch. Der zweite Bor-Bindungspartner wird direkt durch die Symmetrieoperation erzeugt. Demzufolge ist auch die Topologie der Brücke symmetrisch. Dies veranschaulicht Abbildung 4.2. Beide B-H_{bridge}-Bindungen zeigen das gleiche Muster einer stark polaren Bindung mit hohem kovalenten Anteil. Eine Akkumulation von Laplacedichte ist überwiegend im Bereich des elektronegativen Bindungs-

Tabelle 4.3: Topologische Eigenschaften von $B_{10}H_{12}$ -*bis*-acetonitril

Bindung	Länge r[Å]	$\rho[e/\text{Å}^3]$		$\nabla^2\rho[e/\text{Å}^5]$	
		exp.	theo.	exp.	theo.
dative Bindung					
N1-B1	1.5259	1.106(2)	0.87	1.4(1)	15.3
Borkäfig					
B1-B2	1.8930(2)	0.80(1)	0.77	-2.4(1)	-2.9
B1-B3	1.7508(2)	0.85(1)	0.80	-3.1(1)	-3.0
B1-B4	1.8950(3)	0.79(1)	0.76	-2.6(1)	-2.6
B2-B3	1.7624(2)	0.83(1)	0.79	-2.0(2)	-2.7
B3-B4	1.7763(2)	0.81(1)	0.79	-1.6(1)	-2.7
B3-B5	1.7693(4)	0.83(1)	0.81	-2.6(1)	-3.1
B3-B5s	1.7657(3)	0.83(1)	0.81	-2.2(1)	-3.1
B4-B5	1.7864(2)	0.83(1)	0.80	-2.1(1)	-3.0
B5-B2s	1.7844(2)	0.85(1)	0.81	-2.4(1)	-3.1
B5-B5s	1.8264(4)	0.75(1)	0.75	-1.1(1)	-2.2
Bindungen zu terminalen Wasserstoffatomen					
B1-H1	1.18	1.33(2)	1.30	-14.4(1)	-5.2
B2-H22	1.18	1.30(1)	1.08	-15.8(1)	-7.0
B3-H3	1.18	1.28(1)	1.08	-15.8(1)	-6.6
B4-H4	1.18	1.31(1)	1.07	-15.7(1)	-6.6
B5-H5	1.18	1.27(1)	1.06	-15.9(1)	-6.6
Bindungen zu überbrückenden Wasserstoffatomen					
B2-H21	1.32	0.92(1)	0.72	-6.0(1)	-0.7
B4-H21s	1.32	0.94(1)	0.91	-6.1(1)	2.3
Ringkritischer Punkt auf der überbrückten B-B-Verbindungsachse					
B2-B4s		0.71(1)		0.3(1)	
<i>bis</i> -Acetonitril					
N1-C1	1.1484(4)	3.71(2)	3.13	-51.2(1)	0.7
C1-C2	1.4455(2)	1.91(1)	1.79	-15.6(1)	-16.8

Boratome mit dem Zusatz s entsprechen symmetrierzeugten Boratomen zur Komplettierung des Clusters.

partners, dem Wasserstoffatom, zu sehen. Es bildet sich eine VSCC, die zunehmend dem Wasserstoffatom zuzuordnen ist.

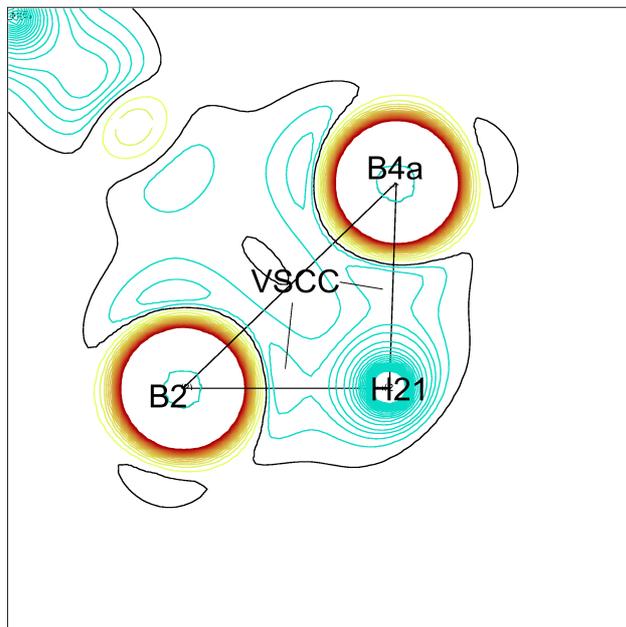


Abbildung 4.2: Verteilung der Laplacefunktion in der Ebene der B-H-B-Bindung in Dodecahydrido-Decaboran-*bis*-Acetonitril. Konturlinienintervalle: $2.5 \text{ e}/\text{\AA}^5$.

4.3.2 Die dative Bindung in $B_{10}H_{12}$ -*bis*-Acetonitril

Wie die Diskussion in Kapitel 3 zeigte, ermöglicht die Betrachtung des Laplacians am BCP keine eindeutige Charakterisierung der dativen Bindung. Abbildung 4.3 verdeutlicht anhand des Verlaufs des Laplacians entlang des Bindungspfad es die Fehlerspanne im Bereich des BCPs der dativen Bindung in $B_{10}H_{12}$ -*bis*-Acetonitril. Die Laplacefunktion durchläuft am BCP einen Vorzeichenwechsel. Da die Kurve im Bereich des elektronegativen Bindungspartners steiler ansteigt, ergibt der Lokalisierungsfehler des BCP eine Spanne von -8 bis $+20 \text{ e}/\text{\AA}^5$. Der Verlauf an sich zeigt hingegen deutlich die Ausbildung einer sattelförmigen Region, was für einen hohen kovalenten Anteil an der Stabilisierung der Bindung spricht. Deutlichere Erkenntnisse über die Eigenschaften der dativen Bindung liefert eine zusätzliche Beobachtung der zweidimensionalen Laplaceverteilung, wie sie in Abbildung 4.4 links dargestellt ist. Deutlich zu erkennen ist die Ausrichtung des *lone pairs* des Stickstoffatoms in Richtung des Boratoms. Dies zeichnet sich schon bei

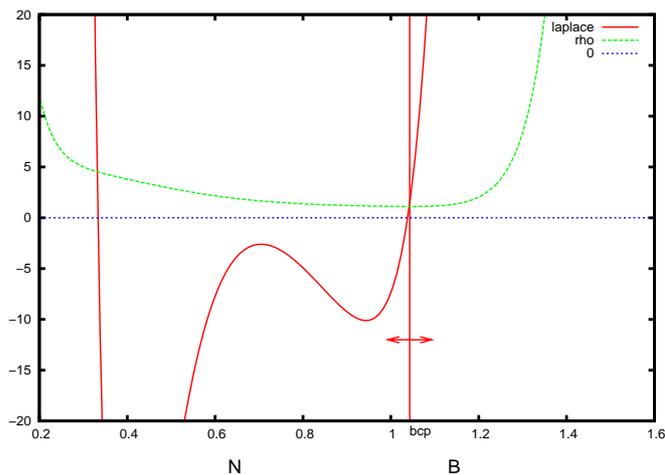


Abbildung 4.3: Verlauf der Ladungsdichte (grün) und der Laplacefunktion (rot) entlang des Bindungspfades des N-B-Bindung in $B_{10}H_{12}$ bis-acetonitril.

der Deformationsdichte ab (Abb.: 4.4 rechts), es sind jedoch keine Aussagen über Anteile aus Bor bzw. Stickstoff zur Bindungsdichte möglich. Die Darstellung der Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung zeigt hingegen eine deutlich dem Boratom zuzuschreibende VSCC. Danach handelt es sich zwar um eine stark polare, aber zu großen Teilen kovalent stabilisierte Bindung. Eine quantitative Einschätzung der dativen Bindung in Dodecahydrido-Decaboran-bis-Acetonitril ist dennoch nicht möglich. Eine vergleichende Diskussion aller dativer Bindungen erfolgt in Kapitel 9.

4.3.3 Atomare Eigenschaften

Die Integration der durch ihre IAS definierten *atomic basins* wurde experimentell mit dem Programm TOPXD durchgeführt. In Tabelle 4.4 werden ihnen die mit MORPHY98 berechneten theoretischen Werte gegenübergestellt. Die vorliegende Messung des Volumens weicht um gerade 1.07 \AA^3 vom theoretisch ermittelten ab, das entspricht 0.09%. Die Addition der atomaren Ladungen entspricht mit 0.06 e der Molekülladung. Anhand der genannten Kriterien kann die Integration als zuverlässig angesehen werden.

Bei Betrachtung der an der dativen Bindung beteiligten Atome fällt auf, dass das Stickstoffatom deutlich negativer geladen ist als theoretisch berechnet. Im Vergleich mit den anderen Boratomen ist B1 nahezu doppelt so stark positiv geladen wie die anderen Käfigatome, welche innerhalb ihrer Fehlergrenzen gleich geladen sind. Die borgebundenen Wasserstoffatome sind innerhalb ihrer Fehlergrenzen als gleich anzusehen. Um 0.05 e stärker positiv geladen ist dabei das H1. Dies ist mit der starken Polarisierung durch

Tabelle 4.4: Atomare Eigenschaften von $B_{10}H_{12}$ -*bis*-Acetonitril

Atomname	V_{tot}		V_{001}		Q	
	exp.	exp.	theo.	exp.	theo.	
Dative Bindung						
N(1)	15.85	13.73	17.99	-1.58	-1.35	
B(1)	5.82	5.77	6.49	0.77	0.82	
Borkäfig						
B(2)	7.40	7.18	7.07	0.38	0.73	
B(3)	6.25	6.16	6.55	0.41	0.52	
B(4)	7.52	7.34	7.35	0.38	0.80	
B(5)	6.61	6.50	6.65	0.40	0.49	
terminale Wasserstoffatome						
H(1)	9.64	8.38	9.82	-0.41	-0.58	
H(3)	11.33	7.99	11.97	-0.34	-0.53	
H(4)	9.90	8.93	12.71	-0.35	-0.54	
H(5)	11.54	8.18	12.64	-0.36	-0.53	
H(22)	11.22	7.79	12.73	-0.31	-0.54	
überbrückendes Wasserstoffatom						
H(21)	5.70	5.19	7.03	-0.31	-0.58	
<i>bis</i> -Acetonitril						
C(1)	8.43	7.12	11.00	0.99	0.90	
C(2)	9.00	7.84	10.18	0.55	0.16	
H(2A)	7.93	6.15	6.65	-0.07	0.07	
H(2B)	9.73	6.94	6.65	-0.14	0.07	
H(2C)	7.29	6.14	6.65	-0.08	0.07	
Sum	151.15	127.33	160.13	-0.06	0.01	

Einheiten in \AA^3 und e.

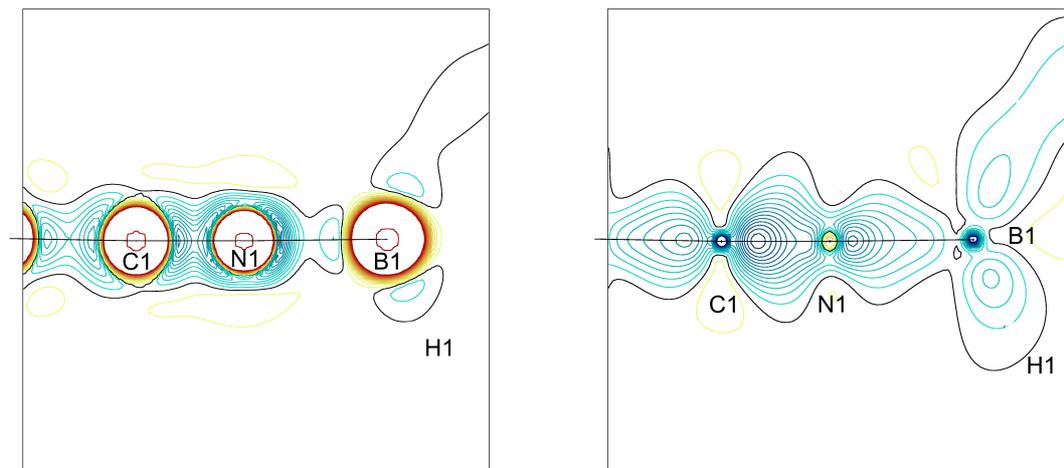


Abbildung 4.4: links: Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung der dativen Bindung in der N1-B1-H1-Ebene. Intervallabstände: $2.5 \text{ e}/\text{\AA}^5$; rechts: Deformationsdichte der dativen Bindung. Intervallabstände: $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

den Bindungspartner B1 zu erklären. Abbildung 4.5 veranschaulicht die Ladungsverteilung im Decaboran(12)-*bis*-Acetonitril graphisch anhand einer modifizierten DIAMOND-Darstellung.

4.4 Intermolekulare Wechselwirkungen

In der hier untersuchten Struktur kristallisiert Decaboran(12)-*bis*-Acetonitril lösungsmittelfrei. Stark polare Positionen im Molekül stellen die Stickstoff- und Wasserstoffatome dar. Beide sind negativ polarisiert und daher nicht zur Bindungsknüpfung untereinander in der Lage. Eine Kristallstabilisierung ist über Kontakte zwischen $\text{H}_C^{\delta+}$ und $\text{H}_B^{\delta-}$ möglich. Es konnten insgesamt neun schwache Kontakte je asymmetrischer Einheit bindungstopologisch gefunden werden. Aufgrund der sehr geringen Ladungsdichtepopulation spielen sie für Fragen des Ladungstransfers jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Tabelle 4.5 zeigt die topologischen Eigenschaften der $\text{H}_C^{\delta+}$ - $\text{H}_B^{\delta-}$ Kontakte.

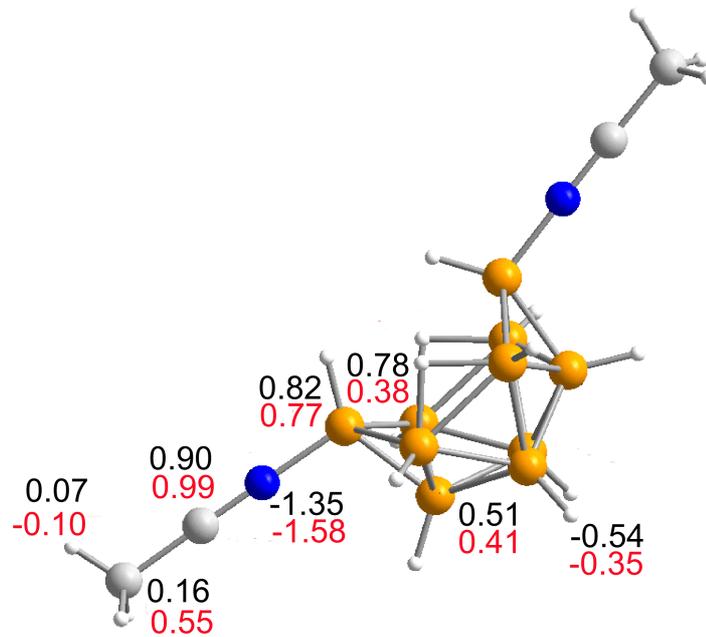


Abbildung 4.5: Ladungsverteilung in der asymmetrischen Einheit von $B_{10}H_{12}$ -bis-Acetonitril. Schwarz: theoretische Berechnungen bei experimenteller Geometrie (MORPHY98); Rot: experimentelle Ergebnisse (TOPXD); terminale Wasserstoffe gemittelt ebenso B3/B5 und B2/B4.

Tabelle 4.5: Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte im $B_{10}H_{12}$ -bis-acetonitril.

D-H...H-A	H-H-Abstand	Symm.-op.	ρ_{BCP}	$\nabla^2(\rho_{BCP})$
B2-H22...H2a-C2	2.93	1-x, y, 3/2-z	0.02	0.2
B2-H22...H2b-C2	2.28	-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z	0.02	0.4
B3-H3...H2a-C2	2.64	1/2-x, 1/2-y, 1-z	0.02	0.2
B3-H3...H2b-C2	2.99	1/2-x, 1/2-y, 1-z	0.01	0.2
B3-H3...H2c-C2	2.46	1/2-x, -1/2+y, 3/2-z	0.02	0.3
B4-H4...H2a-C2	2.36	x, y, -1+z	0.02	0.4
B4-H4...H2c-C2	2.79	x, -y, -1/2+z	0.01	0.2
B5-H5...H2b-C2	2.45	1/2-x, 1/2-y, 2-z	0.03	0.4
B5-H5...H2c-C2	2.48	1/2-x, -1/2+y, 3/2-z	0.02	0.3

Kapitel 5

Decahydrido-Tetraboran: B_4H_{10}

Nach Diboran ist Decahydrido-Tetraboran (Tetraboran(10)) das zweitkleinste stabile Boran. Mit seinen 14 Gerüstelektronen zählt es nach den Wade-Regeln zur Gruppe der *arachno*-Borane. Ausgehend von einem oktaedrischen Käfig fehlen zwei benachbarte Ecken, welche durch je zwei 2e-3c-Bindungen ersetzt sind. Die Struktur des Tetraboran(10) wurde erstmals im Rahmen der Pionierarbeiten von Lipscomb et al. gelöst. [81] Es ist das kleinste Boran, welches eine nicht überbrückte B-B-Bindung enthält. Sechs der zehn Wasserstoffatome sind terminal an die Boratome gebunden, während die verbleibenden vier 2e-3c-Bindungen eingehen. Topologisch sind besonders diese μ -H-Brücken interessant. Im Gegensatz zu hoch symmetrischen μ -Brücken sind die im Tetraboran vorkommenden strukturell unsymmetrisch. Die Darstellung erfolgte von Thomas Hügler, nach der Vorschrift von Toft et al. [82]

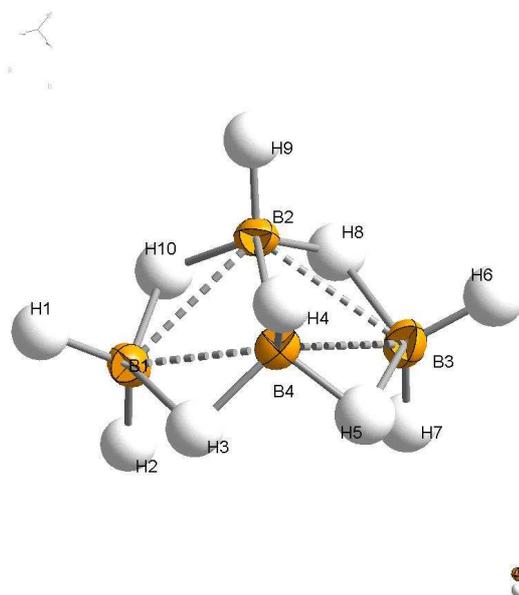


Abbildung 5.1: Tetraboran(10)

5.1 Datensammlung

Tetraboran(10) ist hydrolyse- und sauerstoffempfindlich. Um die Substanz dennoch mittels Röntgenstrahlung vermessen zu können, wurden geeignete Kristalle direkt am Diffraktometer gezüchtet. Dazu wurde zunächst etwas Substanz über eine Vakuumapparatur in eine Kapillare ($d = 0.5 \text{ mm}$) kondensiert und diese abgeschmolzen. Die Montage

auf dem BRUKER AXS CCD-Diffraktometer erfolgte direkt im N₂-Kaltgasstrom. Die Substanz wurde schnell auf eine Temperatur unter ihrem Schmelzpunkt von -120 °C abgekühlt. Im Anschluss wurde sie wieder langsam bis knapp über den Schmelzpunkt erwärmt, um erneut bis auf -122 °C abgekühlt zu werden. Hierbei entstand ein polykristallines Material, welches sich durch klassische Pulverringe bei der Röntgenbeugung identifizieren ließ. Um den für die Ladungsdichte notwendigen Einkristall zu erhalten, wurde nun ein Temperaturgradient um den Schmelzpunkt (± 1 K) erzeugt. Das Rotieren der Kapillare um eine zum Gasstrom nicht parallele Achse führte nach einiger Zeit zum Erhalt eines Einkristalls. Die Qualität des Einkristalls und der Fortgang der Kristallisation wurde anhand von Reflexprofilen verfolgt.

Die eigentliche Messung der Substanz erfolgte bei einer Temperatur von 98 K. Die bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $2\theta = 104.61^\circ$ detektierten Reflexe ergaben nach Integration mit dem Programm SAINT einen internen R-Wert von 5 %. Weitere kristallographische Daten zeigt Tabelle 5.1.

Leider gelang es bislang nicht, ein ¹¹B-Isotopomer des B₄H₁₀ darzustellen und mittels Neutronenbeugung zu vermessen. Um dennoch keine verkürzten Wasserstoff-Bor-Abstände zu verfeinern, wurde Tetraboran(10) im Zuge einer theoretischen Rechnung (GAUSSIAN, B3LYP/6-311G**) geometrieoptimiert. Die resultierenden Abstände (siehe Tab. 5.3) stimmen sehr gut mit den theoretischen Rechnungen von Bühl et al. [83] und Brain et al. [84] überein. In die Verfeinerung gingen nach Fixierung der B-H-Abstände auf die theoretischen Werte sphärische Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome und Mono-, Di- und Quadrupole der Wasserstoffatome mit ein. Um dennoch keine Überparametrisierung zu erzeugen, wurde für das gesamte Molekül C_{2v}-Symmetrie angenommen. Die Boratome wurden asphärisch bis auf Hexadecapolniveau verfeinert. Die lokalen Koordinatensysteme finden sich im Anhang.

5.2 Ergebnisse der Multipolverfeinerung

Der R₁-Wert liegt nach der Multipolverfeinerung bei 3.1 % und die Restdichte bewegt sich im Bereich von -0.23 e/Å³ und 0.13 e/Å³. Beide Parameter zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Modell. Weitere Gütefaktoren zeigt Tabelle 5.2

Exemplarisch ist in Abbildung 5.2 die Deformationsdichte der 2e-3c-Bindung B1-H3-B4 dargestellt. Ein Vergleich der an der strukturell asymmetrischen μ -Brücke beteiligten B-H-Bindungen B1-H3 und B4-H3 zeigt auch hier eine unsymmetrische Verteilung der Dichte. Qualitativ ist zu erkennen, dass keine Unstimmigkeiten, wie z. B. Doppelmaxima,

Tabelle 5.1: Kristallographische Daten von Tetraboran

Summenformel	B_4H_{10}
Formelmasse / [$g \cdot mol^{-1}$]	53.32
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	4
Messtemperatur /[K]	98
Gitterkonstanten:	
a /[Å]	5.789(2)
b /[Å]	10.135(3)
c /[Å]	8.690(2)
β /[°]	106.037(6)
V / [Å ³]	490.0(2)
Dichte / [$g \cdot cm^{-3}$]	0.7228(3)
$F(000)$	120.0
Absorptionskoeffizient μ / [mm^{-1}]	0.027
Kristallgröße / [mm]	0.5 · 1.0 (Kapillare)
Wellenlänge λ / [Å]	0.71073
max. 2θ /[°]	104.61
$(\sin \theta / \lambda)_{max}$ / [Å ⁻¹]	1.11
Grenzreflexe (nach Mittlung)	-12 ≤ h ≤ 12, 0 ≤ k ≤ 21, 0 ≤ l ≤ 19
Anzahl gemessener Reflexe	26256
davon symmetrieunabhängig	5320
davon mit $F_o > 3.0 \sigma(F_o)$	3251
Abdeckungsgrad	94.6%
Redundanz nach Integration	4.5
$R_{int}(F^2)$	0.0504

Tabelle 5.2: Gütefaktoren der Multipolverfeinerung.

	Multipol
Reflexe	3251
Parameter	101
Refl./Par.	32.2
$R_w(F)$	0.0343
$R_1(F)$	0.0314
$R_{all}(F)$	0.0543
Goodness of fit, S	1.1316
Restelektronendichte (min/max/rms)	-0.227/0.131/0.032

im Dichtebild auftauchen, welche auf Fehler im Multipolmodell oder einen schlechten Datensatz hindeuten könnten.

5.3 AIM-Analyse

Wie oben beschrieben, weist Tetraboran vier durch C_{2v} -Symmetrie des Moleküls gleich geartete μ -B-H-B-Brücken auf. Auf diese soll in den folgenden Abschnitten verstärkt eingegangen werden. Des Weiteren soll diskutiert werden, ob sich die in der Strukturlösung gezeigte Verschiedenheit der beiden B-H-Bindungen auch topologisch niederschlägt.

5.3.1 Bindungstopologische Analyse

Im Rahmen der topologischen Analyse von Tetraboran(10) wurden 15 BCPs gefunden, wovon einer die Bindung B2-B4 beschreibt, sechs auf terminalen B-H-Bindungen liegen und acht BCPs zu den B-H-B-Brücken gehören. Darüber hinaus wurden zwei RCPs gefunden, welche jeweils im Innern der beiden B-B-B-Ebenen liegen. Das Vorhandensein von einem BCP auf nur einer B-B-Verbindungsachse stützt die These, dass die Bildung einer H-Brücke eine B-B-Wechselwirkung unterbindet. In Tabelle 5.3 sind die bindungstopologischen Parameter aller im Molekül vorkommenden Bindungen zusammengestellt. Die experimentellen Ergebnisse (exp.) sind dabei einer theoretischen Rechnung (GAUSSIAN B3LYP/6-311g**) bei experimenteller Geometrie (theo.) gegenübergestellt. Experimentell weisen alle Bindungen einen negativen Laplacian auf. Innerhalb der Methoden (exp./theo.) sind die topologischen Eigenschaften von Bindungen gleichen Bindungstyps sehr ähnlich. Die terminalen B-H-Bindungen sind mit $\rho_{BCP}=1.40(4) \text{ e}/\text{\AA}^3$ am stärksten

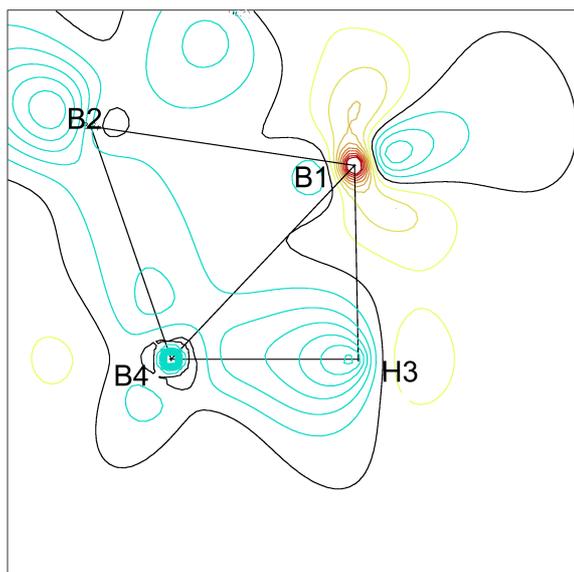


Abbildung 5.2: Statische Deformationsdichte einer 2e-3c-Bindung B1-H3-B4. Konturlinienabstand: $0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

populiert. Da diese Bindungen im Gegensatz zu allen anderen nicht in die Elektronendelokalisierung involviert sind, ist diese Beobachtung keineswegs überraschend.

Die Betrachtung der an B-H-B-Brücken beteiligten Bindungen macht deutlich, dass der unsymmetrische Charakter ebenfalls in der Topologie zu finden ist. Die längeren Bindungen ($r = 1.41 \text{ \AA}$) sind um 32 % weniger populiert als die kürzeren B-H-Bindungen ($r = 1.25 \text{ \AA}$).

Für die B-B-Bindung sind Vergleichswerte innerhalb dieser Untersuchung leider nicht vorhanden, so dass hier nur zwischen Experiment und Theorie verglichen werden kann. Zieht man die in diversen Arbeiten [86] akzeptierte Fehlertoleranz von $\Delta\rho(BCP) = 0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ bzw. $\Delta\nabla^2\rho(BCP) = 5 \text{ e}/\text{\AA}^5$ heran, so sind die jeweiligen Werte als vergleichbar zu beschreiben.

Ein Vergleich der theoretisch ermittelten topologischen Eigenschaften mit den experimentellen zeigt eine durchschnittliche Übereinstimmung in ρ_{BCP} von $0.09(6) \text{ e}/\text{\AA}^3$ und in $\nabla^2(\rho_{BCP})$ von $5(3) \text{ e}/\text{\AA}^5$. Diese Werte relativieren sich, wenn die einzelnen Bindungstypen getrennt betrachtet werden. Die größten Diskrepanzen in ρ finden sich für die terminalen B-H_{term}-Bindungen. Sowohl qualitativ als auch quantitativ ähnliche Ergebnisse zeigten die bereits besprochenen Verbindungen.

Die im unteren Teil der Tabelle aufgeführten RCPs weisen eine untypisch hohe Ladungsdichtekonzentration auf. Dieser Befund und der negative Laplacian können durch die

Tabelle 5.3: Topologische Eigenschaften von B_4H_{10}

Bindung	Länge r[Å]		ρ [e/Å ³]		$\nabla^2\rho$ [e/Å ⁵]	
	Bindung	Bindungspfad	exp.	theo.	exp.	theo.
Borkäfig						
B2-B4	1.7251(4)	1.7296	0.87(1)	0.90	-2.9(1)	-5.3
Bindungen zu terminalen Wasserstoffatomen						
B1-H1	1.18	1.18	1.34(8)	1.26	-12.1(4)	-7.9
B1-H2	1.18	1.18	1.44(5)	1.25	-10.3(2)	-7.5
B2-H9	1.18	1.18	1.42(3)	1.24	-14.2(1)	-6.7
B3-H6	1.18	1.18	1.34(1)	1.26	-12.2(1)	-7.9
B3-H7	1.18	1.18	1.44(1)	1.25	-10.3(1)	-7.5
B4-H4	1.18	1.18	1.42(3)	1.23	-14.2(1)	-6.7
Bindungen zu überbrückenden Wasserstoffatomen						
B1-H10	1.41	1.47	0.70(5)	0.70	-1(1)	0.2
B2-H10	1.25	1.27	1.06(2)	0.94	-7.2(1)	1.8
B3-H8	1.41	1.47	0.70(5)	0.70	-1(1)	0.3
B2-H8	1.25	1.27	1.06(2)	0.94	-7.2(1)	1.9
B3-H5	1.41	1.47	0.70(5)	0.70	-1(1)	0.4
B4-H5	1.25	1.27	1.06(2)	0.94	-7.2(1)	1.9
B1-H3	1.41	1.47	0.71(5)	0.71	-1(2)	0.2
B4-H3	1.25	1.27	1.06(3)	0.94	-7.2(1)	1.9
Ringkritische Punkte						
B1-H10-B2-B4-H3			0.61(3)	0.64	0.6(1)	-1.0
B3-H8-B2-B4-H5			0.61(3)	0.64	0.6(1)	-0.8

Sämtliche B-H-Abstände sind auf Abstände aus theoretischen Rechnungen gesetzt [83, 84] und daher ohne Fehlerangabe.

starke Delokalisierung der Ladungsdichte ins Ringinnere erklärt werden. Die Eigenschaft der Borane, die Ladungsdichte über den gesamten Käfig zu delokalisieren und damit den typischen Elektronenmangel auszugleichen, spiegelt sich auch in den Bindungspfaden wider. Tabelle 5.3 stellt den Abstand der interatomaren Verbindungslinie der Länge des Bindungspfades gegenüber. Sowohl im Fall der B-B-Bindung als auch bei den terminalen B-H_{term}-Bindungen unterscheiden sich beide Werte nur marginal. Werden aber die Längen der überbrückenden B-H_{bridge}-Bindungen verglichen, so wird deutlich, dass der Bindungspfad der längeren Bindungen um 0.06 Å länger ist. Zur besseren Übersicht zeigt Abbildung 5.3 eine graphische Darstellung der Bindungspfade in Tetraboran. Die terminalen B-H_{term}-Bindungen sind geradlinig, ebenso die kurzen B-H_{bridge}-Bindungen. Die kovalente B-B-Bindung zeigt eine leicht konkave Krümmung, welche durch die repulsive Wirkung der terminalen Wasserstoffatome beschrieben werden kann. Die längeren Bindungen der B-H-B-Brücken jedoch zeigen eine deutliche Krümmung ins Ringinnere.

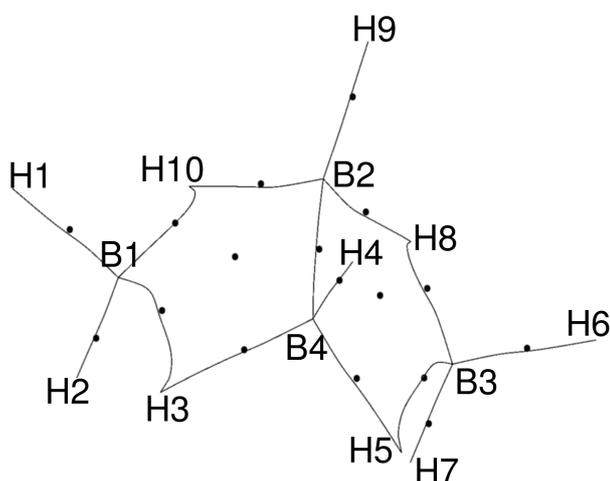


Abbildung 5.3: Bindungspfade im Tetraboran(10), kleine Punkte stellen die Orte der BCPs bzw. RCPs dar.

2e-3c-Bindungen kommen in Di-Wasserstoff-Komplexen, in agostischen Wechselwirkungen und, wie hier beschrieben, in Hydridbrücken vor. Abhängig von der Art der Wechselwirkung bilden diese Dreizentrenbindungen nicht zwangsläufig gleichmäßige Dreiringe aus. Wie im Fall des Tetraboran(10) sind Hydridbrücken häufig unsymmetrisch. Diese Asymmetrie ist sowohl strukturell als auch topologisch zu finden (s. Tabelle 5.3). Nun ist es interessant, inwieweit die beiden beteiligten B-H_{bridge}-Bindungen unterschied-

lich stabilisiert sind und damit unterschiedlich charakterisiert werden müssen. Wie schon bei den dativen Bindungen beschrieben, ist das Vorzeichen des Laplacians ein übliches Merkmal zur Charakterisierung von Bindung, doch wie ebenfalls erläutert und im Falle der Moleküle mit dativen Bindungen bereits diskutiert, ist es in den wenigsten Fällen ein eindeutiges Kriterium.

Die kürzere der beiden B-H_{bridge}-Bindungen hat einen relativ großen negativen Wert in $\nabla^2\rho(BCP)$ ($-7.2(2) \text{ e}/\text{\AA}^5$), die längere einen schwach negativen ($-1(1) \text{ e}/\text{\AA}^5$). Theoretische Studien an verschiedenen Boranen von Bader und Legare führten zu Laplacewerten für Hydridbrücken beiderseits von Null. [87] Um dennoch einen aussagekräftigen Vergleich der beiden Bindungen anstellen zu können, wurde die zweidimensionale Laplaceverteilung interpretiert (Abb.: 5.4).

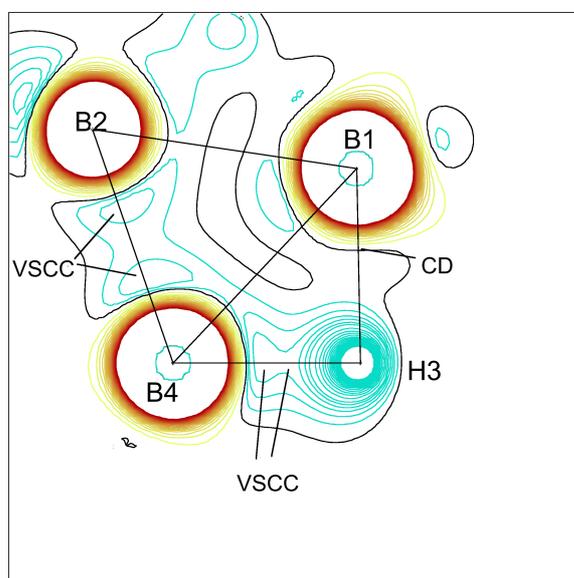


Abbildung 5.4: Zweidimensionale Darstellung der Laplaceverteilung einer 2e-3c-Bindung (B1-H3-B4) in Tetraboran. Konturlinienabstand: $2.5 \text{ e}/\text{\AA}^5$.

Die Interpretation erfolgt dabei wie in Abschnitt 1.2.1 beschrieben. Abbildung 5.4 zeigt eine kovalente Bindung zwischen den Atomen B2 und B4. Deutlich zu erkennen sind die klar zu einander ausgerichteten VSCCs der einzelnen Atome, deren innere Bereiche ($>5 \text{ e}/\text{\AA}^5$) klar separiert sind, wohingegen die Bereiche $<5 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ineinander übergehen, also überlappen.

Bei der Interpretation der B-H_{bridge}-Bindung fällt zunächst auf, dass die beiden Bindungen unterschiedlich sind. Ein Grund dafür ist die unterschiedliche Umgebung des jeweili-

gen Boratoms. Dies deutete sich bereits bei der Betrachtung der Deformationsdichte an (Abb.: 5.2). B4 hat eine deutlich ausgeprägte VSCC, welche zum Bindungspartner H3 hin ausgerichtet ist und sich mit der dominanteren VSCC des elektronegativen Wasserstoffatoms mischt. Diese Bindung kann demnach im Gegensatz zur längeren und schwächer populierte B-H_{bridge}-Bindung als stark polare kovalente Bindung beschrieben werden. Hier ist in der Region des Boratoms (B1) keinerlei zum H3 ausgerichtete Laplacedichte zu finden. Des Weiteren ist die Laplaceakkumulation im Bereich des Wasserstoffatoms nicht zum B1 ausgerichtet, lediglich die Nulllinie des Laplacian reicht noch in die Region des B1 herein. Dieser Argumentation folgend ist die längere der an einer B-H-B-Brücke beteiligten B-H-Bindungen als weniger stark kovalent stabilisiert zu betrachten. Dies wird durch den in Abbildung 5.5 dargestellten Verlauf der Laplacefunktion entlang des Bindungspfades der kurzen (grün) und langen (rot) B-H_{bridge} sowie einer terminalen B-H_{term}-Bindung noch deutlicher.

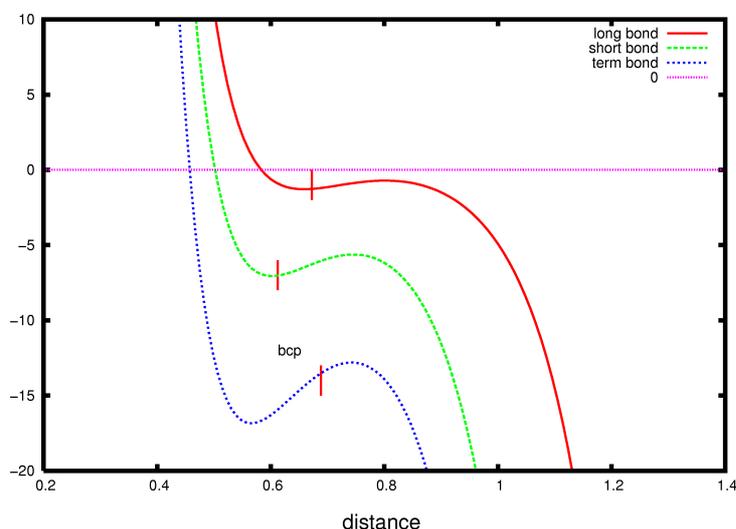


Abbildung 5.5: Laplacefunktion entlang der Bindungspfade der in Tetraboran vorliegenden B-H-Bindungen. rot: lange B-H_{bridge}, grün: kurze B-H_{bridge}, blau: terminale B-H_{term}-Bindung. Rote vertikale Striche im Kurvenverlauf zeigen die jeweiligen Positionen der BCPs.

5.3.2 Elektrostatisches Potential

Das elektrostatische Potential (ESP) von Tetraboran(10) ist in Abbildung 5.6 graphisch dargestellt. Dabei ist das ESP mittels eines Farbverlaufs von rot (negativ) nach blau (positiv) auf eine Isooberfläche der Ladungsdichte bei $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ aufgetragen. Die Darstellung

zeigt positive Bereiche in den Regionen der Boratome. Toroidal um die Wasserstoffatome verteilt finden sich negative Potentiale (orange). Die leicht positiven Spitzen der Wasserstoffatome sind damit zu erklären, dass die Elektronendichte der Wasserstoffatome im Gegensatz zu schwereren Atomen nur aus einem Elektron besteht, das zugleich Valenzelektron ist. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit dieses Elektrons ist im Bindungsbereich höher.

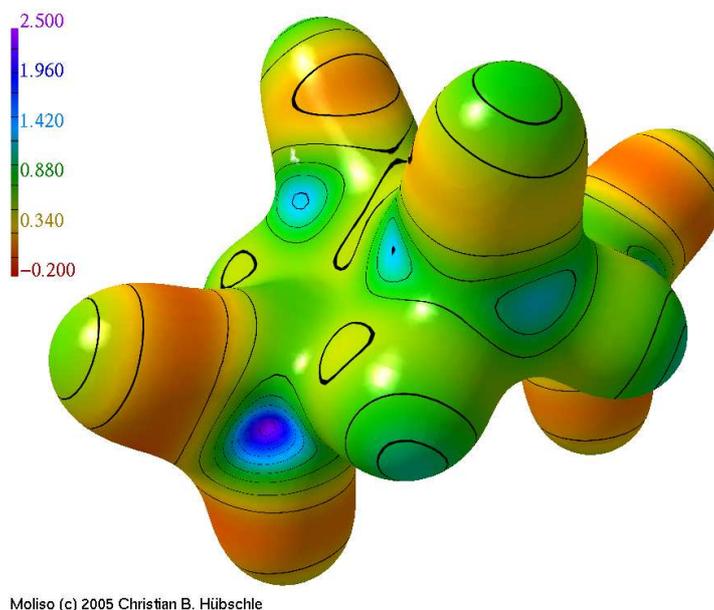


Abbildung 5.6: Darstellung des Elektrostatischen Potentials, abgebildet auf der Isooberfläche der Elektronendichte bei $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Farbgradient blau: positiv bis rot: negativ. MOLISO- Darstellung.[88]

5.3.3 Atomare Eigenschaften

Die bei der Diskussion des ESP gefundene Polarisierung des Tetraboran(10) in positive Boratome und negative Wasserstoffatome werden auch bei den atomaren Ladungen beobachtet. Die Ladungen der Wasserstoffatome mitteln sich zu $-0.31(9) \text{ e}$ während die Boratome mit $0.79(6) \text{ e}$ positiv geladen sind. Dies führt zu einer durchschnittlichen Separation der Ladung von 1.1 e .

Tabelle 5.4 führt die atomaren Volumina und Ladungen von Tetraboran auf. Die Summe der einzelnen Ladungen liegt in der Fehlergrenze bei Null, wie es für das neutrale Tetraboran zu erwarten ist. Das Vierfache ($Z = 4$) der Summe der Volumina aller Atome ($4 \cdot 123.56 \text{ \AA}^3 = 494.24 \text{ \AA}^3$), verglichen mit dem experimentell bestimmten Volumen

Tabelle 5.4: Atomare Eigenschaften von B_4H_{10}

Atomname	V_{tot}	V_{001}		Q	
	exp.	exp.	theo.	exp	theo
Borkäfig					
B(1)	8.24	8.20	3.99	0.85	1.66
B(2)	6.84	6.73	5.18	0.73	1.18
B(3)	8.09	8.04	3.94	0.85	1.66
B(4)	6.81	6.69	5.20	0.73	1.18
terminale Wasserstoffatome					
H(1)	11.69	10.84	11.71	-0.45	-0.57
H(2)	9.80	9.52	11.45	-0.18	-0.57
H(4)	10.58	10.21	11.60	-0.24	-0.54
H(6)	11.69	10.76	11.73	-0.45	-0.57
H(7)	10.09	10.05	11.42	-0.19	-0.57
H(9)	10.21	9.94	11.62	-0.23	-0.54
überbrückende Wasserstoffatome					
H(3)	7.32	7.24	7.93	-0.35	-0.58
H(5)	7.14	7.01	7.97	-0.35	-0.58
H(8)	7.58	7.37	7.93	-0.35	-0.58
H(10)	7.48	7.25	7.91	-0.35	-0.57
Sum	123.56	119.84	119.57	+0.02	+0.01

Werte angegeben in \AA^3 bzw e.

(Tab.: 5.1) von 490.0 \AA^3 , stimmt mit weniger als 1 % Abweichung in hohem Maße überein. Die Integration kann also als zuverlässig angesehen werden.

5.4 Schlussfolgerung

Betrachtet man das Tetraboran(10) Molekül rein formal, so ist eine Separierung in zwei einfach positiv geladene BH_2 -Einheiten und eine zweifach negativ geladene B_2H_6 -Einheit möglich. Dies ist in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt. Dabei ist die gestrichelt dargestellte Wechselwirkung zwischen den submolekularen Fragmenten zu einem größeren Teil elektrostatischer Natur.

Werden die oben beobachteten Befunde dahingehend diskutiert, so lässt sich zum Beispiel die in Deformationsdichte und Laplacian gefundene stark differierende Umgebung zweier hydridisch überbrückter Boratome erklären. Die Deformationsdichte (Abb.: 5.2) zeigt, dass die Modellierung des Datensatzes zu einer Ladungsverarmung an den Boratomen führt, die formal zur BH_2^+ -Einheit gehören (in Abb.: 5.2 Atom B1). Diese Verarmung ist ebenso in Abbildung 5.4 als *charge depletion* (CD) zu erkennen. Da in Bor-Wasserstoff Verbindungen die Boratome elektropositiver und somit weniger elektrophil sind, geht der Ladungsverlust in einem Boran (bzw. in einer submolekularen Boraneinheit) mit einer Ladungsverarmung an den Boratomen einher. Die Befunde der topologischen Analyse stützen also die Vorstellung der dargestellten Tetraboranseparierung. Nicht zuletzt zeigen die atomaren Ladungen eine Ladungsseparation der submolekularen Fragmente (ebenfalls in Abb.: 5.7 aufgeführt). Obschon experimentell die Trennung nicht exakt formal erfolgt ($q(\text{BH}_2) = +0.22 \text{ e}$, $q(\text{B}_2\text{H}_6) = -0.41 \text{ e}$), ist die Tendenz deutlich zu sehen. Da die bei experimenteller Geometrie durchgeführte Rechnung eine deutlichere Differenzierung vorlegt ($q(\text{BH}_2) = +0.52 \text{ e}$, $q(\text{B}_2\text{H}_6) = -1.07 \text{ e}$), liegt der Schluss nahe, dass Effekte im Kristallverband die Ladungstrennung abmildern.

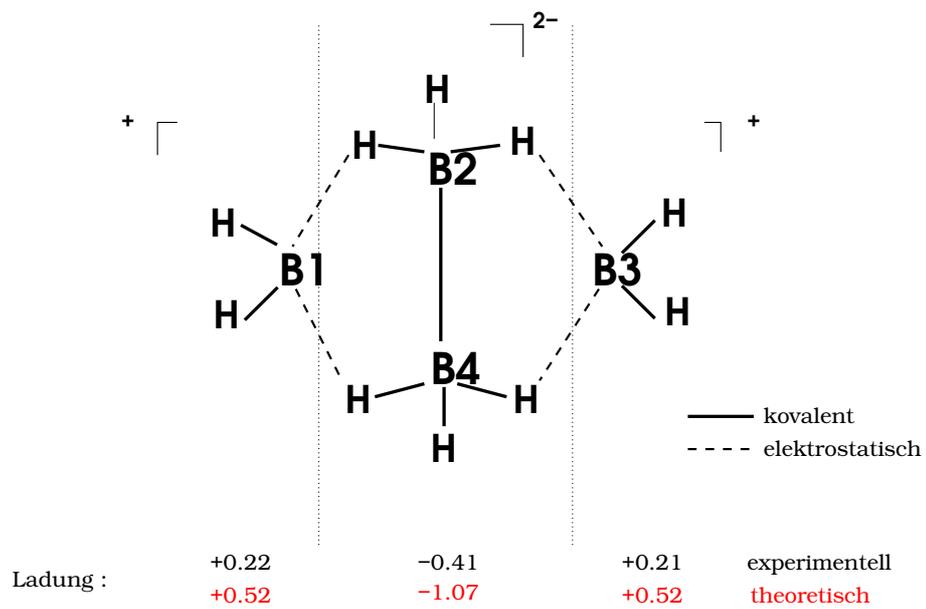


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung der Separation von Tetraboran(10)

Kapitel 6

Heptahydrido-Hexaborat: $B_6H_7^-$

Die sehr stabilen $B_nH_n^{2-}$ -Anionen bilden *closo*-Cluster mit sphärischer Aromatizität.[38] Von den Verbindungen $B_6H_6^{2-}$, $B_7H_7^{2-}$, $B_8H_8^{2-}$ und $B_{10}H_{10}^{2-}$ ist bekannt, dass sie durch Protonierung stabile Monoanionen bilden, die ein Wasserstoffatom über einer B_3 -Dreiecksfläche tragen. Dieses fluktuiert bei Raumtemperatur über verschiedene Positionen. [89] Im Rahmen dieser Arbeit steht die Frage nach der Topologie von 2e-Mehrzentren-Bindungen im Vordergrund. Zu den schon besprochenen 2e-3c-Bindungen kommt mit der Untersuchung des $B_6H_7^-$ die topologische Untersuchung von 2e-4c-Bindungen hinzu.

6.1 Datensammlung

Da es sich bei $B_6H_7^-$ um ein Monoanion handelt, muss zur Kristallisation ein geeignetes Gegenion gefunden werden. Um einen möglichst hoch aufgelösten Datensatz zu erhalten, eignen sich eher kleine starre Moleküle. Einkristalle guter Qualität konnten jedoch nur aus einer Verbindung mit Tetrabutylammonium als Gegenion gezüchtet werden.

An der Luft sehr stabile Kristalle konnten durch Evaporieren einer methanolischen Lösung des Komplexes $NBu_4^+ B_6H_7^-$ gewonnen werden. Diese wurden auf einem BRUKER AXS CCD Diffraktometer bei 98 K röntgenographisch vermessen. Aufgrund des schlecht streuenden aber dominanten Kations wurde eine Auflösung von $(\sin \theta / \lambda)_{max} = 1.10 \text{ \AA}^{-1}$ erreicht. Ein interner R_{int} -Wert von unter 4 % zeigt eine zuverlässige Messung an. Weitere kristallographische Daten finden sich in Tabelle 6.1.

Leider gelang es bislang nicht, die ^{11}B -Spezies des $B_6H_7^-$ zu synthetisieren, sodass keine Neutronenbeugungsmessungen möglich waren. Die Bindungen zu terminalen Wasserstoffatomen wurden wie bei den anderen Messungen auf gemittelten Neutronenabständen festgehalten (1.19 Å). Für die Position des überkappenden Protons war dies nicht möglich. Mebel et al. publizierten eine theoretische Studie über “... *the structure*

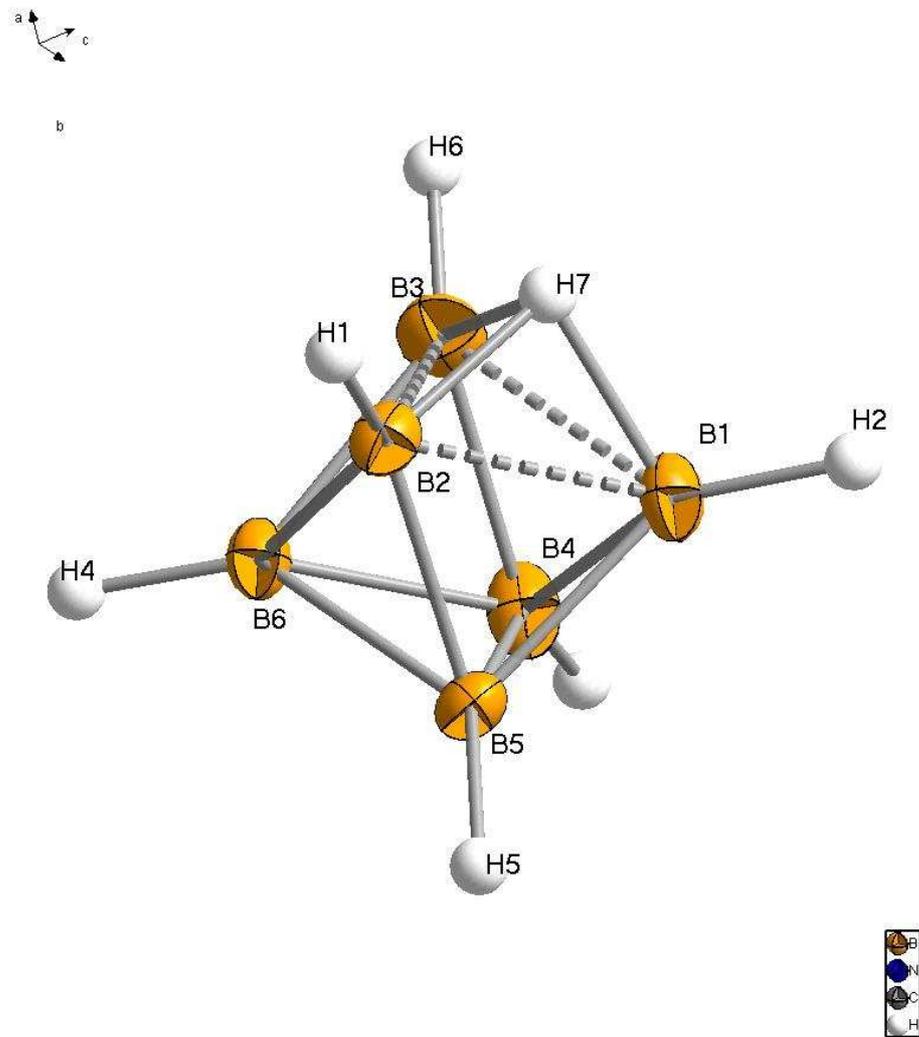


Abbildung 6.1: Struktur und Atomnummerierung von $B_6H_7^-$.

Tabelle 6.1: Kristallographische Daten von Tetrabutylammonium- $B_6H_7^-$

Summenformel	$B_6H_7^- N(C_4H_9)_4^+$
Formelmasse / [$g \cdot mol^{-1}$]	314.37
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n(Nr. 14)
Z	4
Messtemperatur / [K]	98
Gitterkonstanten:	
a / [Å]	8.611(1)
b / [Å]	17.112(2)
c / [Å]	15.151(2)
β / [°]	99.309(5)
V / [Å ³]	2203.1(5)
Dichte / [$g \cdot cm^{-3}$]	0.9478(2)
$F(000)$	704.0
Absorptionskoeffizient μ / [mm^{-1}]	0.049
Kristallgröße / [mm]	0.4 · 0.25 · 0.20
Wellenlänge λ / [Å]	0.71073
max. 2θ / [°]	102.85
$(\sin \theta / \lambda)_{max}$ / [Å ⁻¹]	1.10
Grenzreflexe (nach Mittelung)	-15 ≤ h ≤ 17, 0 ≤ k ≤ 37, 0 ≤ l ≤ 31
Anzahl gemessener Reflexe	162395
davon symmetrieunabhängig	23027
davon mit $F_o > 3.0 \sigma(F_o)$	13490
Vollständigkeit	92.0%
Redundanz nach Integration	7.0
$R_{int}(F^2)$	0.0387

and migrational non - rigidity of $B_6H_7^-$ “. [90] Sie fanden fünf stabile Zustände, die energetisch sehr nahe beieinander liegen (Energiedifferenz ~ 10 kcal). Das globale Minimum weist C_{3v} -Symmetrie auf. Lokale Minima zeigen ein Proton, welches eher zwei benachbarte Boratome überbrückt oder als zweites terminales Wasserstoffatom nur an ein Boratom gebunden ist. Die röntgenographische Strukturaufklärung des $B_6H_7^-(C_4H_9)_4^+$ ergab keine C_{3v} -Symmetrie. Es deutete sich eine C_s -Symmetrie an, bei der eine Bindung zum überkappenden Wasserstoffatom H7 (B-H_{cap}) länger ist als die anderen beiden. Um zuverlässige B-H_{cap}-Bindungsabstände für die Multipolverfeinerung zu erhalten, wurde, ausgehend von der Strukturlösung eine Geometrieoptimierung durchgeführt (GAUSSIAN98 B3LYP/6-311g**). Diese Rechnung konvergierte mit einer Spiegelebene in der erwarteten Weise. Abbildung 6.2 stellt die erhaltene Geometrie schematisch dar. Die Bindungen B2-H7 und B3-H7 optimieren sich zu 1.41 Å, wohingegen der Bindungsabstand B1-H7 1.43 Å beträgt. Die Abstände der terminalen B-H-Bindungen (B-H_{term}) optimieren sich zu den gemittelten Neutronenabständen. Dies unterstützt die Zuverlässigkeit der Daten. Die durch die Geometrieoptimierung erhaltenen B-H7-Abstände wurden in die

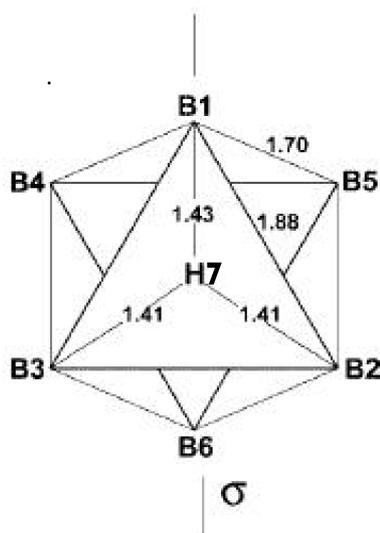


Abbildung 6.2: B-H7-Bindungsabstände als Ergebnis der Geometrieoptimierung schematisch.

Multipolverfeinerung übernommen und nicht verfeinert.

6.2 Ergebnisse der Multipolverfeinerung

Die in Tabelle 6.2 aufgeführten Gütefaktoren der Multipolverfeinerung zeigen eine zuverlässige Verfeinerung. Der R-Wert liegt bei 2.6% nach der Multipolverfeinerung und die Restdichte bewegt sich im Bereich von $-0.16 \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $0.21 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Beide Parameter zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen berechnetem und beobachtetem Modell.

Tabelle 6.2: Gütefaktoren der Multipolverfeinerung.

	Multipol
Reflexe	13490
Parameter	793
Refl./Par.	17
$R_w(F)$	0.0272
$R_1(F)$	0.0262
$R_{all}(F)$	0.0536
Goodness of fit, S	0.9649
Restelektronendichte (min/max/rms)	-0.162/ 0.214/ 0.028

Die Studie an Heptahydridohexaborat dient unter anderem zur Untersuchung des Einflusses eines dreifach koordinierenden Protons über einer Dreiecksfläche auf Struktur und Topologie eines regelmäßigen Oktaeders.

6.3 AIM-Analyse

6.3.1 Bindungstopologische Analyse

Im Rahmen der topologischen Analyse von B_6H_7^- konnten 18 BCPs gefunden werden. Neun davon beschreiben B-B-Bindungen, sechs weitere die terminalen B-H_{term}-Bindungen. Des Weiteren konnten BCPs jeweils auf den Bindungen zum überkappenden Wasserstoffatom H7 gefunden werden. Innerhalb der überkappten Dreiecksfläche wurden keine Bindungen zwischen Boratomen anhand von BCPs detektiert. Stattdessen konnten RCPs gefunden werden, die die entstehenden rhomboidalen B-H7-B-B-Vierringe charakterisieren. Im symmetrischen Fall des unüberkappten $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ sind alle B-B-Kontakte durch BCPs als Bindungen beschreibbar, demfolgend kann man formulieren, dass die Bildung eines dreiseitigen Prismas auf einer der Bordreiecksflächen zu einem Verlust von drei kovalenten B-B-Bindungen und dem Aufweiten der betreffenden B-B-Abstände

führt. Im Vergleich sind die B-B-Abstände des überkappten Dreiecks $1.87(1) \text{ \AA}$ lang, die des gegenüberliegenden Dreiecks $1.71(1) \text{ \AA}$. Letztere bewegen sich damit im Bereich der Bindungen, wie sie im $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ gefunden wurden [91].

Tabelle 6.3 stellt die Ergebnisse der experimentellen topologischen Analyse denen der theoretischen Rechnung gegenüber. Die experimentell bestimmten topologischen Eigenschaften stimmen gut mit den Ergebnissen der theoretischen Rechnung überein. Für die B-B-Bindungen ergibt sich im Durchschnitt eine Differenz zwischen Experiment und Theorie von $0.05(2) \text{ e/\AA}^3$ für $\rho_{(BCP)}$ und 0.5 e/\AA^5 für $\nabla^2\rho_{(BCP)}$. Sogar für die ringkritischen Punkte ist die Differenz mit $0.05(1) \text{ e/\AA}^3$ bzw. $0.17(2) \text{ e/\AA}^5$ 50 % kleiner als die üblich angegebene Fehlerspanne von 0.1 e/\AA^3 und 5 e/\AA^5 [92]. Für die B-H-Bindungen sind die gefundenen Unterschiede etwas größer. Im Falle der B-H_{term} -Bindungen liegt die durchschnittliche Differenz in $\rho_{(BCP)}$ bei $0.05(3) \text{ e/\AA}^3$ und $7.0(8) \text{ e/\AA}^5$ im Laplacian, wohingegen sich die $\rho_{(BCP)}$ und Laplacewerte der B-H_{cap} -Bindungen im Mittel um $0.10(2) \text{ e/\AA}^3$ bzw. $1.6(8) \text{ e/\AA}^5$ unterscheiden.

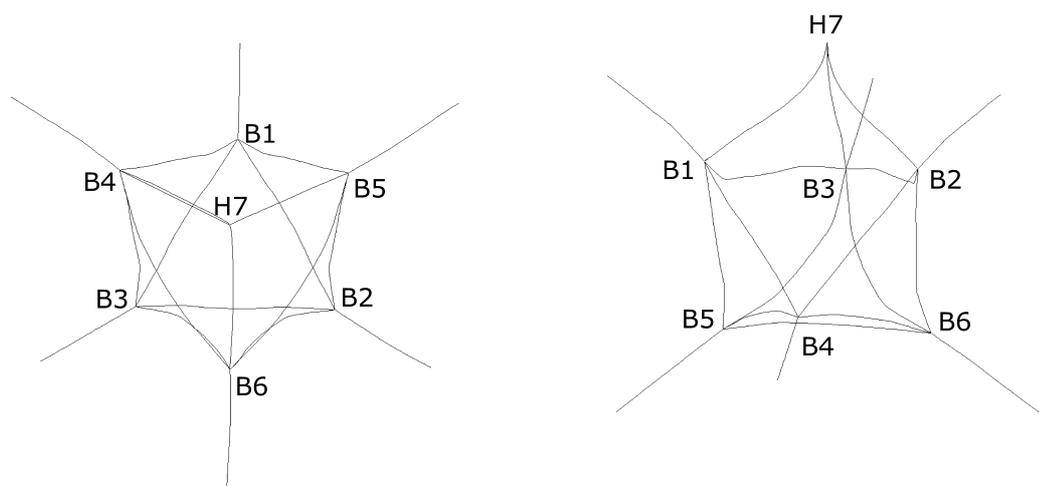


Abbildung 6.3: Bindungspfade im B_6H_7^- , links: Blick von oberhalb des überkappten Wasserstoffatoms H7; rechts: seitlicher Blick auf das Molekül, H7 als obere Spitze.

Abbildung 6.3 zeigt eine Krümmung der Bindungspfade. Am deutlichsten ausgeprägt ist dies bei den B-H-Bindungen zum überkappten Wasserstoffatom H7. Dies führt zu Bindungspfaden, die länger sind als die atomaren Abstände. Für B-B-Bindungen beträgt die Differenz 0.002 \AA , wohingegen im Falle der B-H_{cap} -Bindungen die Bindungspfade um 0.02 \AA länger sind als deren Bindungslängen.

Tabelle 6.3: Topologische Eigenschaften von $B_6H_7^-$

Bindung	Länge r[Å]	$\rho[e/\text{Å}^3]$		$\nabla^2\rho[e/\text{Å}^5]$	
		exp.	theo.	exp.	theo.
B-B Bindungen;					
B1-B4	1.7066(6)	0.93(2)	0.90	-4.3(2)	-3.9
B1-B5	1.7037(7)	0.93(2)	0.90	-3.9(3)	-4.1
B2-B5	1.7071(6)	0.97(2)	0.90	-4.9(2)	-3.9
B2-B6	1.7081(6)	0.92(3)	0.89	-3.6(4)	-3.8
B3-B4	1.7112(9)	1.00(3)	0.90	-4.6(3)	-3.9
B3-B6	1.7098(7)	0.95(3)	0.89	-4.5(3)	-3.8
B4-B5	1.7284(7)	0.90(3)	0.86	-3.5(4)	-2.8
B4-B6	1.7276(6)	0.94(3)	0.86	-3.8(3)	-2.9
B5-B6	1.7224(6)	0.91(4)	0.87	-3.7(3)	-3.0
<i>Mittel</i>	<i>1.714(9)</i>	<i>0.94(3)</i>	<i>0.89(2)</i>	<i>-4.1(5)</i>	<i>-3.6(5)</i>
Bindungen zu terminalen Wasserstoffatomen; 2e-2c-Bindungen					
B1-H1	1.19	1.13(1)	1.15	-9.8(2)	-3.5
B2-H2	1.19	1.16(1)	1.15	-9.6(2)	-3.5
B3-H3	1.19	1.16(1)	1.15	-9.5(2)	-3.4
B4-H4	1.19	1.21(2)	1.13	-10.4(2)	-2.6
B5-H5	1.19	1.21(2)	1.13	-10.5(2)	-2.6
B6-H6	1.19	1.19(2)	1.13	-10.4(2)	-2.6
<i>Mittel</i>		<i>1.18(6)</i>	<i>1.14(1)</i>	<i>-10.0(4)</i>	<i>-3(4)</i>
Bindungen zum überkappenden Wasserstoffatom H7; 2e-4c-Bindungen					
B1-H7	1.43	0.70(1)	0.63	0.2(3)	-0.2
B2-H7	1.41	0.75(2)	0.63	-2.5(3)	-0.3
B3-H7	1.41	0.75(1)	0.63	-2.5(2)	-0.3
<i>Mittel</i>		<i>0.73(2)</i>	<i>0.63(0)</i>	<i>-1.7(10)</i>	<i>-0.3(1)</i>
Ringkritische Punkte im B-B-B-H-Rhomboeder					
B1-H7-B2-B5		0.66(2)	0.61	0.8(2)	0.8
B1-H7-B3-B4		0.64(2)	0.60	1.3(2)	0.8
B2-H7-B3-B6		0.68(2)	0.61	0.7(2)	0.7

6.3.2 Der überkappte Dreiring in $B_6H_7^-$

Abbildung 6.4 zeigt Diagramme der Konturlinienlaplacians in der Ebene des überkappten Bordreiecks (links) und der des gegenüberliegenden nicht überkappten Dreirings (rechts). Beide Darstellungen zeigen unterschiedliche Eigenschaften. Im Gegensatz zur überkappten Ebene zeigt die rechte Darstellung von der Laplace-Nulllinie ungeschlossene *valence shell charge concentrations* der einzelnen Boratome. Diese sind leicht nach außen gebogen. Im Ringinnern findet sich ebenso wie auf den Bindungen eine geringe negative Laplaceakkumulation. Dies zeigt die Delokalisierung der Ladung durch den Elektronenmangel der Verbindung an. Wie oben anhand der topologischen Parameter bereits beschrieben, bewirkt die Überkappung durch ein Proton einen Bindungsbruch der B-B-Bindungen in der betreffenden Ebene, dies ist in Abbildung 6.4 links gut zu erkennen. Die Bereiche der einzelnen Boratome sind durch die Nulllinie der Laplacefunktion separiert und zeigen keinerlei Wechselwirkung miteinander.

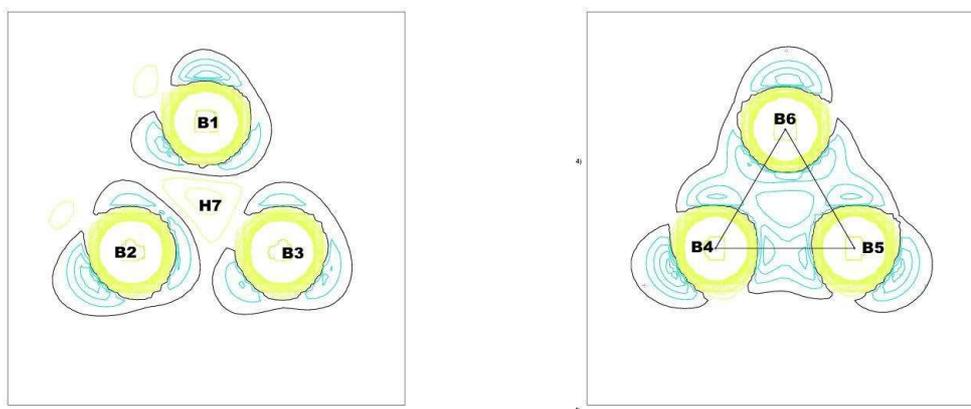


Abbildung 6.4: Konturliniendarstellung der Laplacefunktion (gelb positiv, grün negativ, schwarz Nulllinie) der überkappten B1-B2-B3-Ebene (links) und der gegenüberliegenden nicht überkappten B4-B5-B6-Ebene (rechts).

6.3.3 Elektrostatisches Potential

Das Elektrostatische Potential (ESP) wurde auf der Basis experimenteller Daten generiert. Der Berechnung liegt ein $B_6H_7^-$ -Molekül zugrunde, welches aus dem Kristallverband gelöst wurde, aber dennoch über die Polarisierungseffekte verfügt, die durch intermolekulare Wechselwirkungen induziert werden. Abbildung 6.5 zeigt das ESP von $B_6H_7^-$, aufgetragen auf der Isooberfläche der Ladungsdichte bei $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Wie erwartet, sind Bereiche positiven (grün-rot) Potentials um die Boratome konzentriert, während negative Bereiche (blau) in den Regionen der terminalen Wasserstoffatome zu finden sind. Das

überkappende Wasserstoffatom H7 zeigt im Gegensatz zu den terminalen Wasserstoffatomen kein negatives Potential, sondern, induziert durch die rote Färbung in Abbildung 6.5, ein positives Potential.

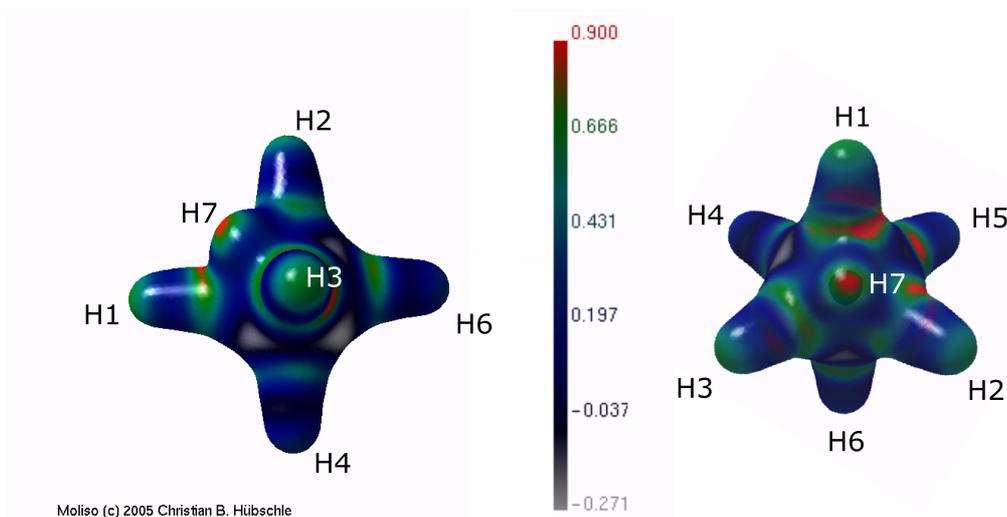


Abbildung 6.5: Darstellung des Elektrostatischen Potentials, abgebildet auf der Isooberfläche der Elektronendichte bei $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Farbgradient: blau= positiv, rot= negativ. MOLISO-Darstellung. Links: Blick von einem terminalen Wasserstoffatom, welches nicht an die überkappede Borebene gebunden ist; das überkappende H-Atom befindet sich an der oberen Spitze des Moleküls. Rechts: Blick auf das Molekül von oberhalb des überkappenden Wasserstoffatoms.

6.3.4 Atomare Eigenschaften

Die bei der Diskussion des ESP gefundene Polarisierung im B_6H_7^- -Molekül in positive Boratome und negative Wasserstoffatome wird auch bei den atomaren Ladungen beobachtet. Es entsteht eine Polarisierung von durchschnittlich 0.41 e . Diese ist zwar nicht so stark ausgeprägt wie in der Theorie (1.27 e), aber dennoch deutlich. Insgesamt sind die experimentell erhaltenen Werte dem Betrag nach kleiner als die theoretischen Werte. Die Betrachtung des ESP ergab das Vorliegen positiven Potentials am H7. Dies entspricht im Vergleich zu den terminalen B-H-Bindungen einer weniger stark ausgeprägten Polarisierung der B-H7-Bindungen. Obwohl das überkappende Wasserstoffatom nicht positiv geladen ist, zeigt es mit -0.09 e nur 33 % der negativen Ladung der terminalen Wasserstoffatome.

Tabelle 6.4: Atomare Eigenschaften von $B_6H_7^-$.

Atomname	V_{tot}		V_{001}		Q	
	exp.	exp.	theo.	exp	theo	
Borkäfig						
B(1)	10.75	10.04	9.20	0.16	0.53	
B(2)	11.04	10.49	9.05	0.10	0.56	
B(3)	11.24	10.72	9.06	0.10	0.56	
B(4)	12.32	12.12	8.67	0.19	0.64	
B(5)	12.33	12.03	8.68	0.16	0.64	
B(6)	11.51	11.13	8.63	0.13	0.64	
terminale Wasserstoffatome						
H(1)	10.20	9.63	12.88	-0.25	-0.67	
H(2)	11.96	10.97	13.10	-0.30	-0.67	
H(3)	12.65	10.61	12.90	-0.21	-0.67	
H(4)	10.63	10.28	13.10	-0.29	-0.67	
H(5)	10.10	9.81	13.10	-0.28	-0.67	
H(6)	11.94	11.07	12.88	-0.28	-0.67	
überbrückendes Wasserstoffatom						
H(7)	5.16	4.71	6.96	-0.09	-0.55	
Summe	140.2	132.74	138.21	-0.86	-1.00	

Einheiten in \AA^3 und e.

Die Summe der atomaren Ladungen des $B_6H_7^-$ -Moleküls beträgt -0.86 e. Die asymmetrische Einheit ist neutral geladen, beinhaltet aber zusätzlich ein Tetrabutylammonium-Molekül. Die Summe der Ladungen aller zur asymmetrischen Einheit zählenden Atome beträgt 0.02 e. Für den B_6 -Käfig wird theoretisch eine Ladung von -1 e erwartet. Die gefundene Diskrepanz ist wahrscheinlich auf Kristalleffekte zurückzuführen. Das Gesamtvolumen der asymmetrischen Einheit beträgt 544.17 \AA^3 . Das Zellvolumen weicht somit gerade 1.2% vom erwarteten Volumen ab.

6.4 Schlussfolgerung

Die Ladungsdichteuntersuchungen am Tetrabutylammonium $B_6H_7^-$ haben gezeigt, dass im B_6 -Käfig zwei Sorten Wasserstoffatome auftreten. Dabei besitzen terminale Wasserstoffatome hydridischen Charakter. Das überkappende Wasserstoffatom hingegen weist eher neutralen bis protischen Charakter auf. Wie speziell in der Darstellung des elektrostatischen Potentials deutlich gemacht werden konnte, ist dieses Wasserstoffatom gegenüber nukleophilen Angriffen besonders reaktiv. Dies kann die Empfindlichkeit der Substanz gegenüber leicht basischem Medium erklären. Es wurde beobachtet, dass $B_6H_7^-$ in basischem Medium sofort zu B_6H_6 zerfällt. Der Angriff der Base erfolgt dann am überkappenden Wasserstoffatom, welches durch seinen protischen Charakter azide Eigenschaften aufweist.

6.5 Intermolekulare Wechselwirkungen

Im Kristallverband befindet sich neben Hexaborat(7) je ein Molekül Tetrabutylammonium als Gegenion. Zwischen den Ionenpaaren bildeten sich, wie schon beim Hydrazinboran und $B_{10}H_{12}$ -bis-acetonitril beobachtet, Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte zwischen borgebundenen hydridischen Wasserstoffatomen und N- bzw. C-gebundenen Wasserstoffatomen protischen Charakters. In Tabelle 6.5 sind die topologischen Eigenschaften der H-H-Kontakte in Hexaborat(7) angegeben. Es konnten insgesamt acht solcher Wechselwirkungen durch geometrische Kriterien und das Vorliegen bindungskritischer Punkte identifiziert werden.

Tabelle 6.5: Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte im $B_{10}H_{12}$ -*bis*-acetonitril.

D-H...H-A	H-H Abstand	Symm.-op.	ρ_{BCP}	$\nabla^2(\rho_{BCP})$
B3-H3...H13a-C13	2.43	1/2+x, 1/2-y, 1/2+z	0.06	0.5
B4-H4...H7a-C7	2.47	3/2-x, 1/2+y, 3/2-z	0.05	0.5
B4-H4...H9b-C9	2.47	1+x, y, z	0.03	0.3
B4-H4...H11a-C1	2.55	1+x, y, z	0.04	0.4
B5-H5...H1a-C1	2.35	1/2-x, 1/2+y, 3/2-z	0.05	0.5
B5-H5...H6b-C2	2.46	1/2-x, 1/2+y, 3/2-z	0.04	0.4
B6-H6...H3a-C3	2.54	1+x, y, z	0.04	0.3
B6-H6...H16b-C16	2.29	3/2+x, 1/2-y, 1/2+z	0.06	0.6

Kapitel 7

closo-Boranate

Decahydrido-Decaboranat: $B_{10}H_{10}^{2-}$

Dodecahydrido-Dodecaboranat):

$B_{12}H_{12}^{2-}$

Die Verbindungen Decahydrido-Decaboranat (Decaboranat(10)) und Dodecahydrido-Dodecaboranat (Dodecaboranat(12)) sind den Regeln Wades zufolge *closo*-Boranate. Die Stabilisierung des quadratischen zweifach überkappten Antiprismas ($B_{10}H_{10}^{2-}$) und des Ikosaeders ($B_{12}H_{12}^{2-}$) erfolgt zum einen über 2e-3c-Bindungen innerhalb der Bordreiecke und zum anderen durch ein freies Elektronenpaar, welches formal eine Zehn- bzw. Zwölf-Zentrenbindung eingeht.[93] 1997 und 1998 führten Antipin et al. [44] bzw. Lysenko et al. [45] experimentelle Ladungsdichtestudien an *closo*-Carboranen durch. Letztere an einer fluorierten C_2B_{10} -Spezies, deren Struktur in den Grundzügen ikosaedrisch aufgebaut ist. Abbildung 7.1 zeigt die Stereobilder von Decaboranat(10) und Dodecaboranat(12) einschließlich der Nummerierung der Atome. Besonders interessant aus Sicht der Ladungsdichteanalyse sind die 2e-3c-Bindungen und die Lokalisierung bzw. Delokalisierung der Elektronen. Es handelt sich bei beiden Verbindungen um Dianionen. Somit werden zur Kristallisation zwei positive Ladungen in Form von Gegenionen benötigt. Als Gegenionen wurden für den Multipolformalismus gut zugängliche organische Verbindungen gewählt. Durch die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen und Boranen treffen hier zwei unterschiedliche Typen von Wasserstoffatomen aufeinander: hydridische und protische. Dies führt dazu, dass sich in den Boranat-Kristallen H-H-Kontakte ausbilden. 1989 fanden Chantler und Maslen, dass sich zwischen Decaboranat(10) und *bi*-Pyridilium H-H-Kontakte ausbilden, über die ein Ladungstransfer stattfinden kann.[96] Die Ausbil-

dung dieser H-H-Kontakte ermöglicht eine Fixierung des Anions im Kristall. Die Wahl eines geeigneten Kations verhindert damit vor allem im Fall des hochsymmetrischen Ikosaeders, dass das Boranat in unzähligen Positionen einfriert, wie es vom C_{60} -Fulleren bekannt ist. Die vielen Fehlordnungen des frei rotierenden Fulleren führten bislang dazu, dass keine Ladungsdichtestudie möglich war.[97]

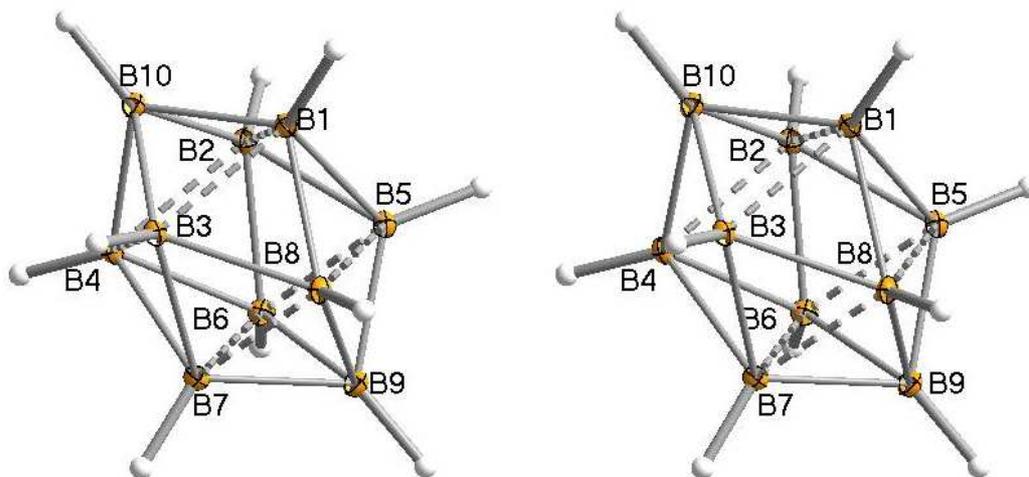
7.1 Datensammlung

Es gelang Rainer Kickbusch (AG-Lentz, FU-Berlin), Decaboranat(10) mit zwei Äquivalenten *bi*-pyridilium darzustellen und zu kristallisieren. Die entstandenen blassgelben Kristalle sind lediglich luftstabil. Ein Kristall guter Qualität konnte am Messplatz D3 (Hasylab/DESY, Hamburg) vermessen werden. Trotz der dort herrschenden Limitierungen der Gerätegeometrie und der triklinen Raumgruppe $P-1$ wurde ein bis zu einer Auflösung von 1.16 \AA^{-1} zu 81 % kompletter Datensatz gemessen.

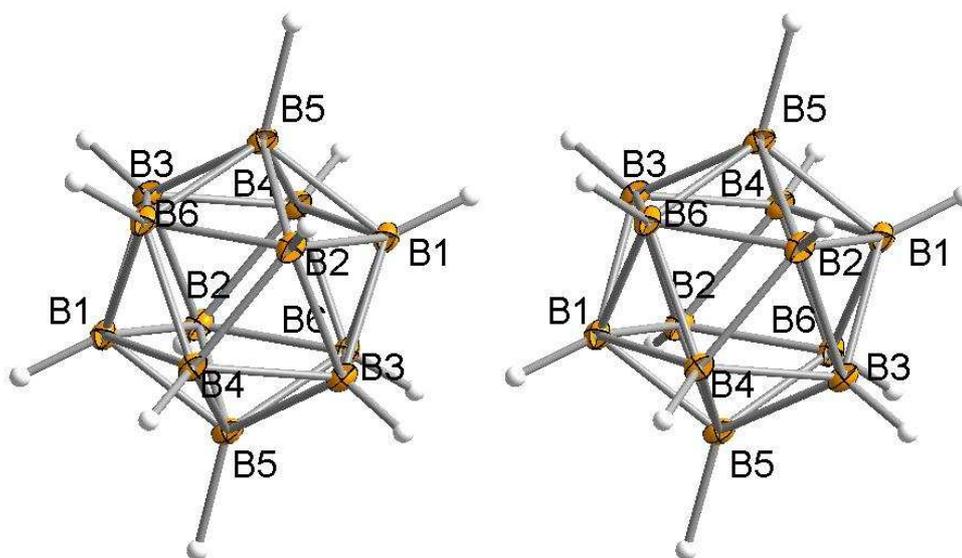
Die Kristallisation von Dodecaboranat(12) gelang in der Arbeitsgruppe Gabel aus Bremen mit zwei Äquivalenten des sehr starren 1,3-Lutidiniums. Kristalle guter Qualität konnten aus der Syntheselösung gezüchtet werden. Ein Exemplar wurde am Synchrotronmessplatz F1 (Hasylab/DESY, Hamburg) vermessen. Mit einem dort installierten Stickstoff-Kaltgasstrom wurde eine dauerhafte Messtemperatur von 100 K erreicht. Die Gerätegeometrie und die Symmetrie der in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ kristallisierenden Substanz ermöglichten eine redundante Messung, welche bei einer Auflösung von 1.16 \AA^{-1} in $\sin\theta/\lambda$ zu 99% vollständig war.

Die folgenden Diskussionen werden sich auf die ausführliche Beschreibung der Anionen beschränken. Tabelle 7.1 führt kristallographische Eigenschaften der beiden *closo*-Boranate auf.

Die Integration und strukturelle Verfeinerung des Datensatzes erfolgte, wie im Abschnitt "allgemeine Herangehensweise" beschrieben. Für die Multipolverfeinerung wurden die Abstände zu Wasserstoffatomen auf gemittelte Neutronendaten gesetzt.[79] Die Boratome wurden bis auf Hexadecapolniveau verfeinert, wohingegen die Wasserstoffatome, da es sich um terminale handelt, nur bis auf den zylindrischen Dipol in Bindungsrichtung verfeinert wurden. Für das Decaboranat(10) wurde $mm2$ -Symmetrie angenommen. Diese konnte im Multipolmodell verankert werden, indem die das Antiprisma bildenden Boratome (B1- B8) frei verfeinert, aber unter Beachtung der lokalen Symmetrie aufeinander *constraint* und zusätzlich für die überkappenden Atome (B9 und B10) nur die Multipole verfeinert wurden, die dem $mm2$ -Kriterium entsprechen. Im Kristallverband des Dodecaboranat(12) befindet sich nur ein halbes Ikosaedermolekül mit einem Gege-



Stereobild von Decaboran(10).



Stereobild von Dodecaboran(12).

Abbildung 7.1: Stereobilder der *closo*-Boranate mit Nummerierung und anisotropen Schwingungsellipsoiden der Boratome. DIAMOND-Darstellung [77].

Tabelle 7.1: Kristallographische Daten von Bipyridilium- $B_{10}H_{10}^{2-}$ und Lutidinium- $B_{12}H_{12}^{2-}$

Summenformel	$[(C_{10}H_9N_2)_2^+][B_{10}H_{10}^{2-}]$	$[(NC_7H_{10})_2^+][B_{12}H_{12}^{2-}]$
Formelmasse / $[g \cdot mol^{-1}]$	450.58	358.14
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	P2 ₁ /n(Nr. 14)
Z	2	2
Messtemperatur / [K]	9	100
Gitterkonstanten:		
a / [Å]	9.232(2)	9.916(2)
b / [Å]	9.437(2)	9.188(2)
c / [Å]	14.613(1)	11.840(2)
α / [°]	86.66(3)	90
β / [°]	83.88(3)	95.89(3)
γ / [°]	72.83(3)	90
V / [Å ³]	120.0(5)	1073.0(4)
Dichte / $[g \cdot cm^{-3}]$	1.2377(4)	1.1085(4)
$F(000)$	472.0	380.0
Absorptionskoeffizient μ / $[mm^{-1}]$	0.070	0.038
Kristallgröße / $[mm^3]$	0.2 · 0.15 · 0.20	0.3 · 0.25 · 0.20
Wellenlänge λ / [Å]	0.5166	0.56
max. 2θ / [°]	63.62	81.26
$(\sin \theta / \lambda)_{max}$ / [Å ⁻¹]	1.157	1.16
Grenzreflexe (nach Mittelung)	-18 ≤ h ≤ 18, -19 ≤ k ≤ 19 -29 ≤ l ≤ 29	-23 ≤ h ≤ 22, 0 ≤ k ≤ 21, 0 ≤ l ≤ 27
Anzahl gemessener Reflexe	167817	141723
davon symmetrieunabhängig	25453	14054
davon mit $F_o > 3.0 \sigma(F_o)$	12565	13814
Vollständigkeit	81.1%	99.4%
Redundanz nach Integration	6.6	10.1
$R_{int}(F^2)$	0.0628	0.0767

nion in der asymmetrischen Einheit. Als Molekülsymmetrie wurde hier m-Symmetrie angenommen, da das Programm XD keine Verfeinerung mit fünfzähliger Symmetrie ermöglicht. Hierzu wurde das auf der Spitze des halben Ikosaeders sitzende Boratom (B1), dessen H-Atom H1 zusätzlich einen sehr kurzen H-H-Kontakt ausbildet, mit den der Symmetrie m entsprechenden Restriktionen für die Multipolverfeinerung versehen, während die anderen Boratome jeweils aufeinander *constraint* und in ihren Multipolen frei verfeinert wurden.

7.2 Ergebnisse der Multipolverfeinerung

Die in Tabelle 7.2 aufgeführten Gütefaktoren der Multipolverfeinerung zeigen eine zuverlässige Verfeinerung an.

Tabelle 7.2: Gütefaktoren der Multipolverfeinerung.

	Decaboranat(10)	Dodecaboranat(12)
Reflexe	12565	13814
Parameter	879	909
Refl./Par.	14.4	15.2
$R_w(F)$	0.0262	0.0297
$R_1(F)$	0.0230	0.0220
$R_{all}(F)$	0.0561	0.0535
Goodness of fit, S	0.8284	0.6578
Restelektronendichte (min/max/rms)	-0.331/ 0.341/ 0.071	-0.083 / 0.302/ 0.014

7.3 AIM-Analyse

7.3.1 Bindungstopologische Analyse

Die Suche nach bindungskritischen Punkten ergab für Decaboranat(10) zehn BCPs auf erwarteten B-H-Bindungen, acht BCPs zu apicalen Boratomen und acht BCPs innerhalb des Antiprismas. Zur vollständigen Generierung eines quadratischen Antiprismas sind 16 Bindungen erforderlich. Die fehlenden acht würden auf den B-B-Verbindungsachsen

der in den zwei gegenüberliegenden Vierringen (B1-B2-B3-B4 und B5-B6-B7-B8) liegenden Bindungen erwartet. Die vier jeweils in einer Ebene liegenden Atome werden durch die apicalen Atome B9 bzw. B10 überkappt. Aus anderen Verbindungen, die über überbrückende ($B_{10}H_{12}$ und B_4H_{10}) und überkappende ($B_6H_7^-$) Wasserstoffatome verfügen, ist bekannt, dass die jeweiligen überbrückenden bzw. überkappenden Bindungen bei Vergrößerung der Bindungsabstände verschwinden. Ein ähnliches Phänomen könnte hier stattfinden, wenn die Atome B9 und B10 als solche überkappenden Atome beschrieben werden. Alle topologischen Eigenschaften der gefundenen BCPs des Decaboranat(10) sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt.

Im Dodecaboranat(12) liegen BCPs auf den terminalen B-H-Bindungen vor und je Boratom fünf weitere Bindungen innerhalb des Ikosaeders. Tabelle 7.4 führt die topologischen Eigenschaften der BCPs der asymmetrischen Einheit sowie der Verbindung mit dem symmetrieeerzeugten Teil des Moleküls auf. Die Länge der Bindungspfade unterscheidet sich in beiden Verbindungen nur marginal von den direkten Verbindungslinien zwischen den Atomen. Trotz vorhandener 2e-3c-Bindungen kommt es auch innerhalb des Borkäfigs zu keiner wesentlichen Krümmung der Bindungspfade.

Die Bindungsabstände innerhalb des Antiprismas von Decaboranat(10) mitteln sich auf $1.812(6) \text{ \AA}$ und sind somit im Durchschnitt 0.11 \AA länger als die $1.702(3) \text{ \AA}$ langen B-B-Bindungen zu den Atomen B9 und B10. Die experimentellen Werte der BCPs stimmen sehr gut mit den theoretisch erwarteten überein. Innerhalb der für die einzelnen experimentellen Werte angegebenen Fehler sind sie als gleich anzusehen. Eine Ausnahme macht der Laplacian am BCP der B-H-Bindungen. Die Durchschnittswerte differieren hier um $3 e/\text{\AA}^5$.

Die kürzeren Bindungen sind mit $0.86(2) e/\text{\AA}^3$ höher mit Ladungsdichte populiert als die längeren (im Mittel $\rho_{BCP} = 0.72(1) e/\text{\AA}^3$). Gleiches wurde für die Theorie beobachtet. Die kürzeren Bindungen zwischen Boratomen des Antiprismas zu den apicalen Boratomen B_{prism} - B_{apical} liegen mit ihren topologischen Eigenschaften im Bereich der kovalenten B-B-Bindung in Tetraboran(10). Die längeren Bindungen hingegen ähneln in ihren Eigenschaften den B-B-Käfigbindungen in anderen aromatischen *closo* Clustern (Hexaborat(7), Dodecaboranat(12)). Trotz vorhandener 2e-3c-Bindungen kommt es auch innerhalb des Borkäfigs zu keiner wesentlichen Krümmung der Bindungspfade.

In Dodecaboranat liegt die durchschnittliche Länge der B-B-Bindungen im Ikosaeder mit $1.785(3) \text{ \AA}$ zwischen den beiden B-B-Bindungstypen des Decaboranat(10). Die topologischen Eigenschaften ähneln sehr den Bindungen innerhalb des Antiprismas.

Borane bilden im Allgemeinen elektronenarme Cluster. Die daraus resultierende Elektronendelokalisierung spiegelt sich unter anderem in Deformationsdichten der Dreiringe

Tabelle 7.3: Topologische Eigenschaften von $B_{10}H_{10}^{2-}$

Bindung	Länge r[Å]	$\rho[e/\text{Å}^3]$		$\nabla^2\rho[e/\text{Å}^5]$		ellip.
		exp.	theo.	exp.	theo.	
Bindungen innerhalb des Antiprismas						
B1-B5	1.8181(6)	0.72(1)	0.74	-1.5(1)	-2.5	1.46
B1-B8	1.8111(5)	0.71(1)	0.75	-1.2(1)	-2.5	1.64
B2-B5	1.8131(5)	0.71(1)	0.75	-1.2(1)	-2.5	1.59
B2-B6	1.8104(5)	0.73(1)	0.74	-1.6(1)	-2.5	1.42
B3-B6	1.8165(6)	0.71(1)	0.74	-1.2(1)	-2.5	1.64
B3-B7	1.8030(6)	0.73(1)	0.74	-1.7(1)	-2.5	1.38
B4-B7	1.8216(6)	0.70(1)	0.75	-1.1(1)	-2.5	1.67
B4-B8	1.8031(6)	0.73(1)	-0.74	-1.594	-2.5	1.44
Mittel	<i>1.812(6)</i>	<i>0.72(1)</i>	<i>0.74(1)</i>	<i>-1.4(2)</i>	<i>-2.5</i>	<i>1.5(1)</i>
Bindungen zu überkappenden Boratomen						
B1-B10	1.7055(5)	0.85(1)	0.89	-2.3(1)	-3.9	1.68
B2-B10	1.7002(5)	0.87(1)	0.89	-2.7(1)	-3.9	1.37
B3-B10	1.7043(5)	0.85(1)	0.89	-2.3(1)	-3.9	1.64
B4-B10	1.6984(5)	0.87(1)	0.89	-2.8(1)	-3.9	1.39
B5-B9	1.7042(5)	0.84(1)	0.89	-2.1(1)	-3.9	1.32
B6-B9	1.7004(6)	0.88(1)	0.89	-2.8(1)	-3.9	0.86
B7-B9	1.6975(5)	0.84(1)	0.89	-2.1(1)	-3.9	1.31
B8-B9	1.7018(5)	0.88(1)	0.89	-2.9(1)	-3.9	0.89
Mittel	<i>1.702(3)</i>	<i>0.86(2)</i>	<i>0.89(1)</i>	<i>-2.5(3)</i>	<i>-3.9</i>	<i>1.3(3)</i>
Bindungen zu den terminalen Wasserstoffatomen						
B1-H1	1.19	1.11(1)	1.09	-8.9(2)	-3.6	0.07
B2-H2	1.19	1.13(1)	1.09	-8.0(1)	-3.6	0.08
B3-H3	1.19	1.12(1)	1.09	-8.3(1)	-3.6	0.08
B4-H4	1.19	1.10(1)	1.09	-9.2(1)	-3.6	0.07
B5-H5	1.19	1.13(1)	1.09	-7.1(2)	-3.6	0.11
B6-H6	1.19	1.12(1)	1.09	-7.5(1)	-3.6	0.11
B7-H7	1.19	1.12(1)	1.09	-7.4(1)	-3.6	0.11
B8-H8	1.19	1.11(1)	1.09	-8.1(1)	-3.6	0.11
B9-H9	1.19	1.12(1)	1.09	-4.5(1)	-3.6	0.08
B10-B10	1.19	1.12(1)	1.09	-7.0(1)	-3.6	0.06
Mittel	<i>1.19*</i>	<i>1.12(1)</i>	<i>1.09</i>	<i>-8(1)</i>	<i>-3.6</i>	<i>0.09(2)</i>

*Die B-H-Abstände wurden auf gemittelte Neutronenabstände [79] gesetzt, nicht verfeinert und besitzen damit keinen Fehler. Die im Mittel angegebenen Fehler (runde Klammern) enthalten die Streuung der einzelnen Werte.

Tabelle 7.4: Topologische Eigenschaften von $B_{12}H_{12}^{2-}$

Bindung	Länge r[Å]	ρ [e/Å ³]		$\nabla^2\rho$ [e/Å ⁵]		ellip.
		exp.	theo.	exp.	theo.	
B1-B2	1.7820(5)	0.73(1)	0.74	-1.7(2)	-1.8	3.83
B1-B3	1.7808(5)	0.73(1)	0.74	-2.7(3)	-1.8	2.41
B1-B4	1.7852(5)	0.73(1)	0.78	-2.7(2)	-1.8	2.49
B1-B5	1.7892(5)	0.73(1)	0.74	-1.7(2)	-1.8	3.54
B1-B6	1.7869(5)	0.73(1)	0.74	-1.3(2)	-1.8	5.89
B2-B4	1.7836(5)	0.75(1)	0.74	-1.8(2)	-1.8	2.94
B2-B6	1.7865(5)	0.74(1)	0.74	-1.8(2)	-1.8	2.86
B2-B3s	1.7870(5)	0.76(1)	0.74	-1.9(3)	-1.8	2.68
B2-B5s	1.7839(5)	0.76(1)	0.74	-1.9(3)	-1.8	2.66
B3-B4	1.7916(5)	0.75(1)	0.74	-1.7(2)	-1.8	3.49
B3-B5	1.7815(5)	0.75(1)	0.74	-1.9(2)	-1.8	2.86
B3-B2s	1.7871(5)	0.76(1)	0.74	-1.9(3)	-1.8	2.73
B3-B6s	1.7822(5)	0.76(1)	0.74	-2.0(2)	-1.8	2.60
B4-B5s	1.7860(5)	0.76(1)	0.74	-1.9(2)	-1.8	2.65
B4-B6s	1.7830(5)	0.76(1)	0.74	-1.9(2)	-1.8	2.62
B5-B6	1.7813(5)	0.74(1)	0.74	-1.8(2)	-1.8	2.86
B5-B2s	1.7841(5)	0.76(1)	0.74	-2.0(3)	-1.8	2.72
B5-B4s	1.7860(5)	0.76(1)	0.74	-1.9(2)	-1.8	2.63
B6-B3s	1.7823(5)	0.76(1)	0.74	-1.9(2)	-1.8	2.62
B6-B3s	1.7830(5)	0.76(0)	0.74	-1.9(2)	-1.8	2.62
Mittel	<i>1.785(3)</i>	<i>0.75(1)</i>	<i>0.74</i>	<i>-1.9(3)</i>	<i>-1.8</i>	<i>2.9(8)</i>
Bindungen zu terminalen Wasserstoffatomen						
B1-H1	1.19	1.08(2)	1.07	-6.3(2)	-3.9	0.06
B2-H2	1.19	1.09(2)	1.07	-6.4(3)	-3.9	0.06
B3-H3	1.19	1.09(2)	1.07	-6.6(3)	-3.9	0.05
B4-H4	1.19	1.09(2)	1.07	-6.6(3)	-3.9	0.05
B5-H5	1.19	1.09(2)	1.07	-6.4(3)	-3.9	0.05
B6-H6	1.19	1.09(2)	1.07	-6.3(2)	-3.9	0.05
Mittel	<i>1.19*</i>	<i>1.09(1)</i>	<i>1.07</i>	<i>-6.4(1)</i>	<i>-3.9</i>	<i>0.05(1)</i>

*Die B-H-Abstände wurden auf gemittelte Neutronenabstände [79] gesetzt, nicht verfeinert und besitzen damit keinen Fehler. Die im Mittel angegebenen Fehler (runde Klammern) enthalten die Streuung der einzelnen Werte. s bedeutet symmetrierzeugt.

und den Elliptizitäten der beteiligten Bindungen wider. Die Deformationsdichten der Bor-Drei- bzw. Fünfringe zeigen sehr große Ähnlichkeit zu den Dichten des von Lysenko et al. vorgestellten Carborans.[45] Auch sie beschreiben damit eindeutig die Delokalisierung und damit einhergehende Verschmierung von Elektronendichte über B-B-B-Dreiringe. Abbildung 7.2 stellt die Deformationsdichte eines Bor-Drei- und Fünfrings dar. Die Deformationsdichte des Dreirings zeigt eine für 2e-3c-Bindungen zu erwartende



Abbildung 7.2: Deformationsdichtekarte eines Bor-Dreirings (links) und eines Bor-Fünfrings (rechts) des $B_{12}H_{12}$ Dianions. Darstellungsprogramm: MOLISO.

Verschmierung der Dichte. Die Abbildung des Fünfrings zeigt eine kreisförmige Deformationsdichteakkumulation.

Wie oben erwähnt, zeigt sich die Delokalisierung von Elektronendichte ebenfalls in den Werten der Bindungselliptizitäten. Die Bindungen innerhalb des Antiprismas von Decaboranat(10) erreichen Werte um $\varepsilon = 1.5(1)$. Die Bindungselliptizität der kürzeren B-B-Bindungen ist zwar kleiner, aber dennoch deutlich größer als die aromatischer C-C-Bindungen ($\varepsilon = 0.2$). Nahezu perfekte Zylindersymmetrie zeigen dagegen die B- H_{term} -Bindungen, welche klassische 2e-2c-Bindungen sind ($\varepsilon_{B-H} = 0.09$). Die Bindungen innerhalb des Ikosaeders des Dodecaboranat(12) sind mit Werten um $\varepsilon = 2.9(8)$ größer als in Decaboranat(10). Die B- H_{term} -Bindungen zeigen wieder nahezu perfekte Zylindersymmetrie ($\varepsilon_{B-H} = 0.05(1)$).

Auch Lysenko et al. beschrieben Elliptizitäten im Bereich von $\varepsilon = 0.82$ - 5.38, ebenso wie Bader und Legare [87] in ihren theoretischen Studien. Die Höhe beschreiben sie als Spiegel der starken Elektronendelokalisierung, wie man sie auch bei Cyclopropan findet. Die Autoren gehen jedoch nur auf qualitative, nicht auf quantitative Unterschiede zwischen der Elektronendelokalisierung der elektronenreichen Kohlenwasserstoffe und der Elektronenmangelverbindungen der Borane genauer ein.

Aihara bietet einen Vergleich auf Basis der MO-Theorie.[40] Er beschreibt jeden B-B-B-Dreiring als äquivalent zum π -Elektronensystem im Cyclopropenium-Ion, welches

seinerseits aromatisch mit 2π -Elektronen ist. Alle niedrigen unbesetzten MO's (LUMO's) sind notwendigerweise antibindend. Er vergleicht auf dieser Basis die Aromatizität von *closo*-Boranen (mit $n = 6, 10, 12$ und 14) mit der ihrer Homologen und stellt fest, dass sie bei Boranen stärker ausgeprägt ist. Seine Untersuchungen stützt er auf TRE (*topological resonance energy*) und NICS (*nuclear independent chemical shift*) Berechnungen. Beide Untersuchungen haben ihre Ursache in der zyklischen Konjugation der Gerüstelektronen, die sich wiederum in Elliptizitäten > 0 widerspiegelt. ε in Boranaten können bis zu ein 20faches derer von C-C-Bindungen erreichen. Ein Grund dafür ist die von King beschriebene sphärische Aromatizität [38, 39], bei der die einzelnen Ringsysteme zusätzlich miteinander in Konjugation treten. Diese sphärische Aromatizität kann anhand von NICS-Werten quantifiziert werden. Schleyer et al. [94] führten dies fort und fanden, dass der Trend der NICS-Berechnungen ein ähnliches Verhalten zeigt, wie der der LBLD's (*largest bond length differences*). Beide Methoden zeigen für den hochsymmetrischen Ikosaeder des $B_{12}H_{12}^{2-}$ -Anions die größte sphärische Aromatizität unter den Boranen. Diesen Trend bestätigen auch die Elliptizitäten der B-B-Bindungen in Decaboranat(10) und Dodecaboranat(12). Letzters zeigt mit $\bar{\varepsilon} = 2.5(7)$ nahezu doppelt so hohe Werte wie das niedersymmetrische Decaboranat(10).

Über den quantitativen Vergleich der Elliptizitäten von Kohlenwasserstoffen und Boranen hinaus, stellt sich die Frage nach der Form der Bindungen bzw. der Delokalisierung. Die Elliptizität beschreibt die Abweichung einer Bindung von der Zylinderform. Abbildung 7.3 zeigt den Querschnitt einer C-C-Einfach- und aromatischen Doppelbindung anhand der Deformationsdichte am BCP senkrecht zum Bindungspfad. Abbildung 7.4 stellt dem zylindrische B-H-Bindungen und Abbildung 7.5 delokalisierte B-B-Bindungen des Decaboranat(10) und des Dodecaboranat(12) gegenüber. Deutlich erkennbar ist das stärkere Abweichen von der Zylindersymmetrie bei den B-B-Bindungen. Zum besseren Verständnis sind zusätzlich die Vorzugsrichtungen im Verhältnis zur Ringebene eingezeichnet. Dabei wird ersichtlich, dass die Delokalisierung bei Elektronenmangel offensichtlich senkrecht zu der in Kohlenwasserstoffen erfolgt, während die aromatische C-C-Bindung eine elliptische Form mit der Hauptachse senkrecht zur Ringebene ausbildet, ist die Vorzugsrichtung der Ellipse einer B-B-Bindung nahezu parallel zur Ringebene ausgerichtet. Dabei bilden sich jedoch Auswölbungen aus der Ringebene heraus aus, die ihr Maximum am RCP eines jeden B-B-B-Dreirings besitzt. Die entstehende Form der Maxima ist mit dem von King vorgestellten Orbitalmodell zu erklären.[38] Eine schematische Darstellung dazu findet sich in Abbildung 7.6

Die Graphik in Abbildung 7.7 veranschaulicht nun das Resultat aus dem Zusammenspiel der in einem Deltaeder angrenzenden B-B-B-Dreiringe. Dabei stellen die schwarzen

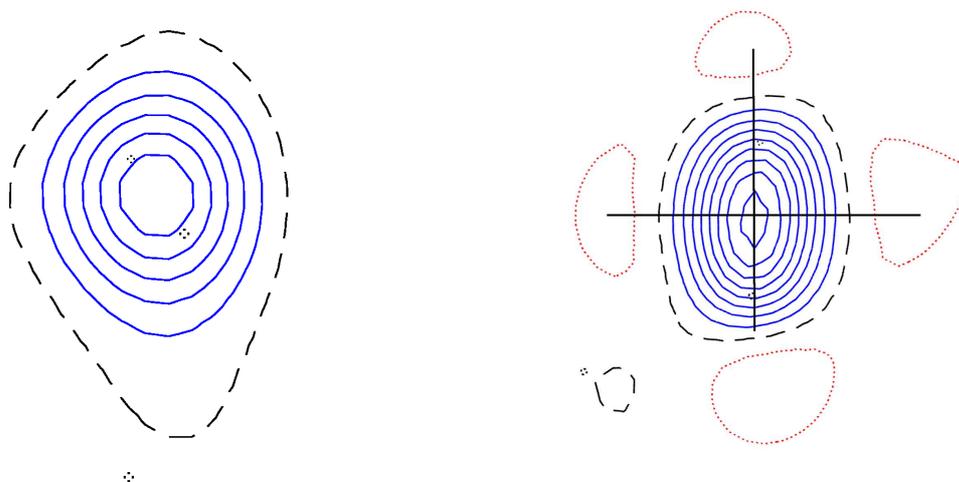


Abbildung 7.3: Elliptizitäten einer C-C-Einfachbindung (links) und einer aromatischen C-C-Doppelbindung (rechts) anhand eines Querschnitts der Deformationsdichte am BCP. [98]

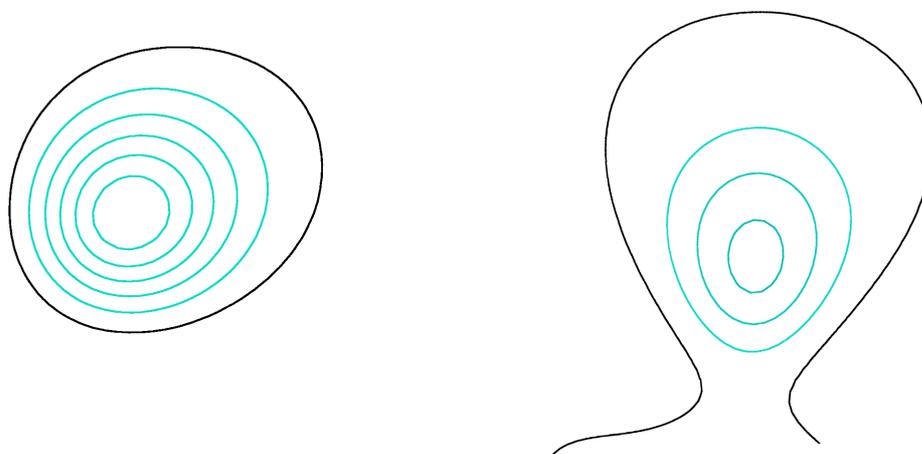


Abbildung 7.4: Elliptizitäten zweier B-H-Bindungen anhand eines Querschnitts der Deformationsdichte senkrecht zur Bindung am BCP. links: Bindung B6-H6 in Dodecaboranat(12), $\varepsilon = 0.05$; rechts: Bindung B8-H8 in Decaboranat(10), $\varepsilon = 0.11$.

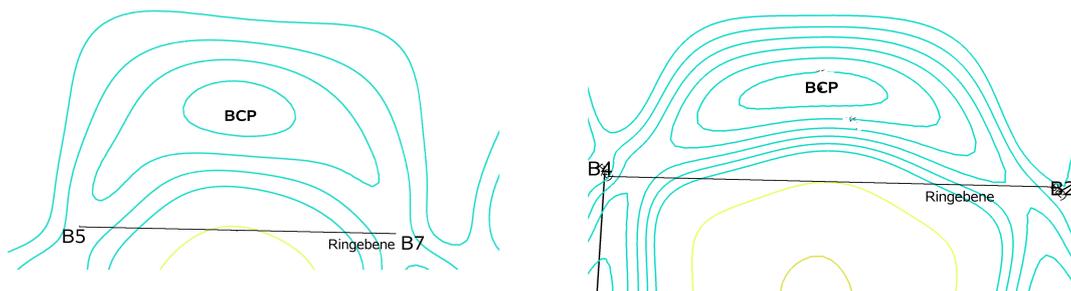
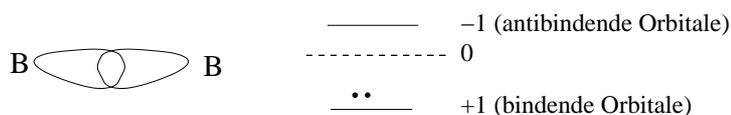


Abbildung 7.5: Elliptizitäten zweier B-B-Bindungen anhand eines Querschnitts der Deformationsdichte am BCP. links: B8-B9-Bindung in Decaboranat(10), $\varepsilon = 0.89$; rechts: B1-B4-Bindung in Dodecaboranat(12), $\varepsilon = 2.41$.



2-Zentren-Bindung



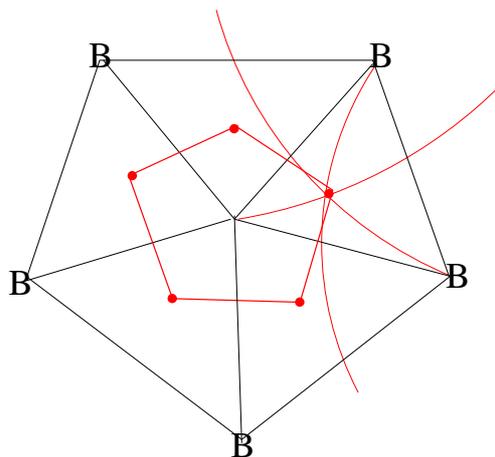
3-Zentren-Bindung

Abbildung 7.6: Schematischer Vergleich von 2e-3c-B-B (oben) und 2e-3c-B-B-Bindungen nach King.[38]

Linien interatomare B-B-Verbindungsachsen dar, wohingegen die roten Linien entlang der Deformationsdichte-Maxima verlaufen. Über das gesamte $B_{12}H_{12}^{2-}$ -Anion betrachtet entsteht aus Letzteren, der zum Ikosaeder duale bzw. komplementäre Polyeder, der einem aus Pentagons aufgebauten Dodecaeder entspricht. Die Ecken der Pentagone werden dabei von den RCP der Dreiringe gebildet.

Dieser Befund steht in Einklang mit theoretischen ELF-Rechnungen (*electron localization function*) von Burckhardt et al.[95] Sie zeigten, dass die Maxima der ELF von *closo*-Boranen die Form der komplementären Polyeder bilden.

Die Darstellung der dreidimensionalen Deformationsdichte bei $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in Abbildung 7.8 stellt ergänzend beide Polyeder gemeinsam dar. Es zeigt sich, dass die Bor-Dreiecke (Del-



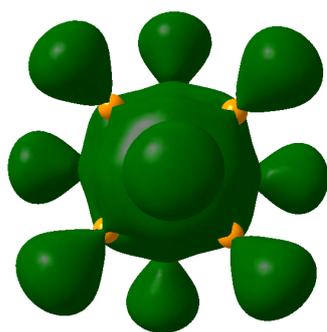
- RCP
- ⤿ Verlauf der maximalen Deformationsdichte

Abbildung 7.7: Schematische Darstellung der Maxima der Deformationsdichte über den Ikosaeder.

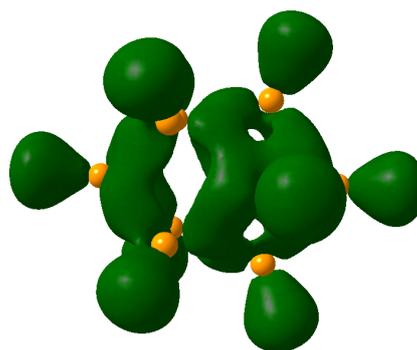
taeder) an den Orten der RCP (dualer Polyeder) Auswölbungen der Deformationsdichte aufweisen, so dass die Zusammenlegung der beiden dualen Polyeder zunehmend die Form einer Kugel annimmt. Die Annäherung an Kugelsymmetrie ist bei dem hochsymmetrischen Ikosaeder, der zusätzlich über den größten Betrag sphärischer Aromatizität verfügt, am stärksten ausgeprägt.

7.3.2 Die Delokalisierung der Elektronen

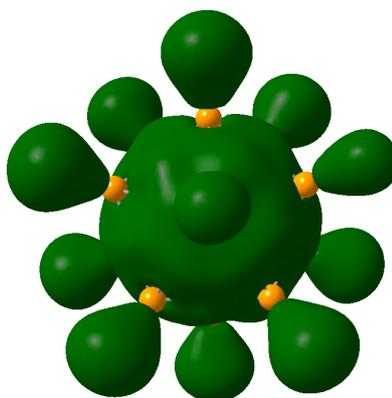
Formal ist das freie Elektronenpaar im Innern des Borkäfigs lokalisiert und bildet von dort aus eine Zwei-Elektronen-Zehn- bzw Zwölf-Zentren-Bindung. Entspricht dies den experimentellen Tatsachen, so ist eine Delokalisierung von Elektronendichte ins Innere des Käfigs zu erwarten. Schon Antipin et al. [44] und Lyssenko et al. [45] fanden im Inneren von Borankäfigen keine Elektronendichtekonzentration. Dies kann sowohl für das Decaboranat(10) als auch für Dodecaboranat(12) bestätigt werden. Zur Visualisierung sind in Abbildung 7.9 die zweidimensionale Laplaceverteilungen der beiden Boranate dargestellt. Es zeigt sich, dass keine Akkumulation von Laplacedichte im Innern des Käfigs vorliegt.



Moliso (c) 2007 Christian B. Hübschle



Moliso (c) 2007 Christian B. Hübschle



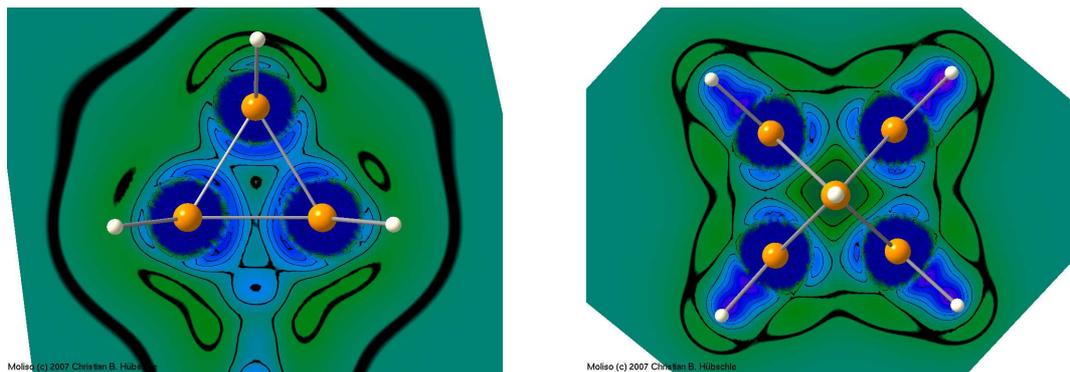
Moliso (c) 2007 Christian B. Hübschle

3D-Deformationsdichteverteilung im Dodecaboranat(12).

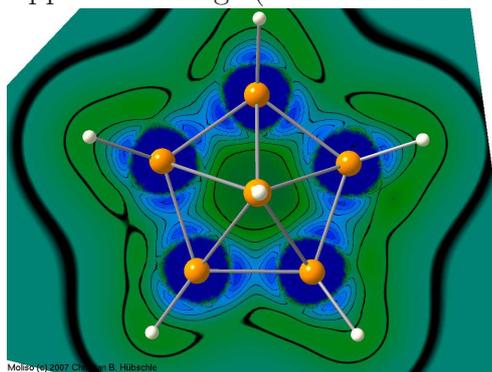
Abbildung 7.8: Dreidimensionale Darstellung der Deformationsdichte der *closo*-Boranate. Oben: Decaboranat(10), links: Ansicht von oberhalb des überkappenden Atoms B9. Rechts: Seitenansicht; Unten: Dodecaboranat(12).

7.3.3 Elektrostatisches Potential

Die Elektrostatischen Potentiale (ESP) von Decaboranat(10) und Dodecaboranat(12) sind in Abbildung 7.10 und 7.11 graphisch dargestellt. Dabei ist das ESP mittels eines Farbverlaufs von rot (negativ) nach blau (positiv) auf eine Isooberfläche der Ladungsdichte bei $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$ aufgetragen. Die Darstellung zeigt für das Decaboranat(10) positive Bereiche in den Regionen der Boratome (blau). Toroidal um die Wasserstoffatome verteilt finden sich negative Potentiale (rot). Die weniger negativen Spitzen der Wasserstoffatome sind damit zu erklären, dass die Elektronendichte der Wasserstoffatome im Gegensatz zu schwereren Atomen nur auf die äußere Schale verteilt ist, welche



Konturliniendarstellung der Laplacefunktion eines exemplarischen Dreirings (links: B1-B5-B4) und des überkappten Vierrings (rechts: B1-B2-B3-B4) in Decaboranat(10).



sowie eines Fünfringes in Dodecaboranat(12)(B2-B3-B4-B5-B6) quer durch den Cluster.

Abbildung 7.9: Deutlich zu sehen ist das Fehlen der Bindungen im Vierring. Es bilden sich zwar VSCCs, die eindeutig den jeweiligen Boratomen zugeordnet werden können, diese sind jedoch von der Laplacian-Nulllinie getrennt wohingegen der Fünfring (unten) durchgehend kovalente Bindungen zeigt.

sich, wie oben beschrieben, in Bindungsrichtung ausrichtet. Die Darstellung des ESP von Dodecaboranat(12) zeigt bei gleicher Skalierung eine schwächere Polarisierung als Decaboranat(10).

7.3.4 Atomare Eigenschaften

Die bei der Diskussion des ESP gefundene Polarisierung des Decaboranats(10) in positive Boratome und negative Wasserstoffatome wird auch bei den atomaren Ladungen beobachtet (Tab.: 7.6). Die Ladungen der Wasserstoffatome mitteln sich zu $-0.63(3)$ e, während die Boratome mit $0.51(1)$ e positiv geladen sind. Dies führt zu einer durch-

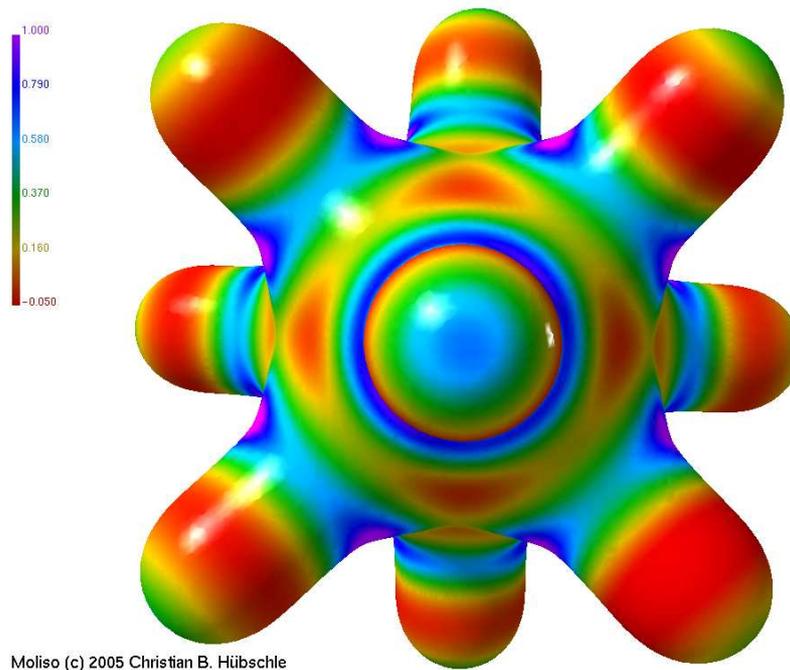
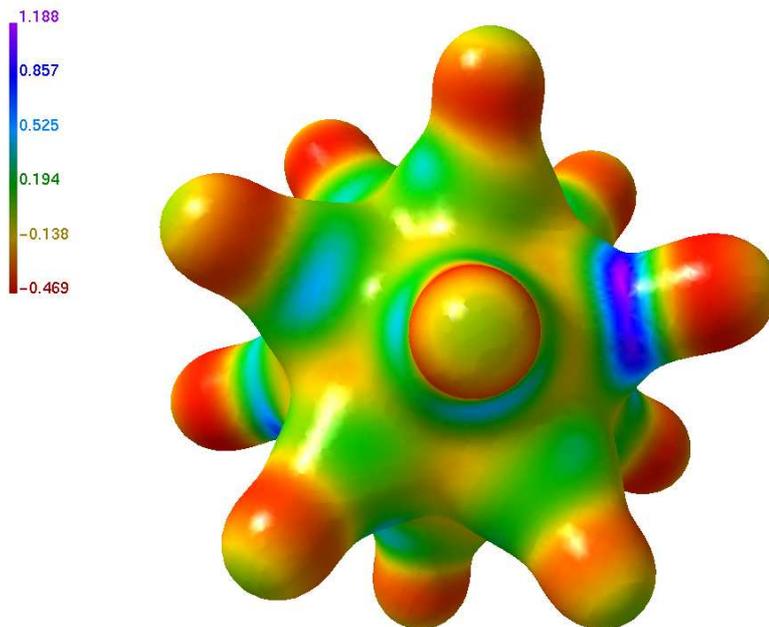


Abbildung 7.10: Darstellung des Elektrostatischen Potentials, abgebildet auf der Isooberfläche der Elektronendichte bei $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Farbgradient: blau=positiv, rot=negativ. MOLISO- Darstellung.[88]



Moliso (c) 2005 Christian B. Hübschle

Abbildung 7.11: Darstellung des Elektrostatistischen Potentials, abgebildet auf der Isoberfläche der Elektronendichte bei $0.5 \text{ e}/\text{\AA}^3$. Farbgradient: blau=positiv, rot=negativ. MolIso-Darstellung.[88]

schnittlichen Separation der Ladung von 1.14 e.

Bei der Diskussion des ESP wurde eine schwächere Polarisierung des Dodecaboranats(12) beobachtet. Dies kann mit Hilfe der atomaren Ladungen nur teilweise bestätigt werden. Die Ladungen der Wasserstoffatome mitteln sich zu einer negativen Ladung von -0.71(9) e, während die Boratome mit 0.67(4) e ungewöhnlich stark positiv (vergleiche mit Decaboranat(10) $q_{Dec}(B) = 0.51(1)$) geladen sind. Dies führt zu einer durchschnittlichen Separation der Ladung von 1.38 e. Damit scheint die Polarisierung der B-H-Bindungen höher zu sein als beim Decaboranat(10). Die atomaren Eigenschaften der Dodecaboranats(12)-Atome sind in Tabelle 7.6 aufgeführt. Jedoch ist die Gesamtladung des Ikosaeders kleiner als die des Decaboranat(10).

Aufgrund der Geometrie des Decaboranat(10) ergeben sich formal zwei Sorten Boratome, B_{prism} (B1-B8) und B_{cap} (B9 und B10). Die theoretisch gefundenen atomaren Eigenschaften bestätigen diese Unterteilung. Dabei sind die apicalen Boratome B9 und B10 dem Volumen nach größer und weniger stark positiv geladen. Legt man den atomaren Eigenschaften jedoch experimentelle Daten zugrunde, sind sie für alle Boratome innerhalb der Fehlergrenzen als gleich anzusehen.

Baders atomare Eigenschaften sind additiv. Im Bereich submolekularer Fragmente bedeutet dies, dass sich die Ladungen der Boranat-Atome zur Gesamtladung des Clusters aufsummieren. Da es sich bei beiden Verbindungen um Dianionen handelt, ist die theoretische Gesamtladung -2 e. Die Summation der atomaren Ladungen aus Tabelle 7.5 führt für Decaboranat(10) mit den theoretischen Werten zu -2.09 e. Die experimentellen Ladungen summieren sich jedoch nur zu -1.23 e. Im Falle des Dodecaboranats(12) ist der Befund noch deutlicher. Die experimentellen Ladungen summieren sich zu -0.23 e je asymmetrischer Einheit, also zu -0.46 e pro Ikosaeder auf. Wie beim Hydrazinboran können intermolekulare Wechselwirkungen eine Erklärung für die fehlende Ladung im Borkäfig sein (Kap. 10).

7.4 Intermolekulare Wechselwirkungen: H-H-Kontakte

Die Analyse der atomaren Eigenschaften zeigte keine Übereinstimmung der Summe der atomaren Ladungen der Borkäfige mit der erwarteten Ladung von -2 e. Ähnliche Resultate wurden 1989 von Chantler und Maslen für eine Modifikation des Decaboranats(10) gefunden.[96] Sie fanden eine Gesamtladung für das Dianion von -1.68 e durch die Berechnung von Hirshfeld-Ladungen und erklärten die kleinere Ladung mit der Stärke von H-H-Kontakten und Transfer von Ladung über diese. In der vorliegenden Studie wur-

Tabelle 7.5: Atomare Eigenschaften von Bipyridilium- $B_{10}H_{10}^{2-}$

Atomname	V_{tot}		V_{001}		Q	
	exp.	theo.	exp.	theo.	exp	theo
Borkäfig						
B1	6.82	6.82	7.89	0.51	0.49	
B2	6.57	6.57	7.74	0.51	0.49	
B3	6.67	6.67	7.85	0.52	0.49	
B4	6.69	6.69	7.75	0.49	0.49	
B5	6.88	6.88	7.81	0.51	0.49	
B6	7.02	7.02	7.80	0.50	0.49	
B7	6.79	6.78	7.79	0.51	0.49	
B8	6.85	6.85	7.79	0.50	0.49	
B9	7.57	7.54	9.49	0.59	0.29	
B10	7.35	7.35	9.46	0.40	0.30	
terminale Wasserstoffatome						
H1	11.41	11.41	13.72	-0.61	-0.63	
H2	11.14	10.73	13.72	-0.68	-0.63	
H3	11.16	10.93	13.72	-0.65	-0.63	
H4	10.99	10.99	13.72	-0.64	-0.63	
H5	11.37	10.94	13.72	-0.62	-0.63	
H6	11.83	11.34	13.72	-0.62	-0.63	
H7	10.66	9.91	13.72	-0.58	-0.63	
H8	11.43	11.38	13.72	-0.64	-0.63	
H9	11.47	11.03	14.14	-0.64	-0.78	
H10	10.63	10.21	14.14	-0.60	-0.78	
Sum	181.29	178.19	219.41	-1.23	-2.09	

Die Werte sind jeweils in \AA^3 bzw. e angegeben.

Tabelle 7.6: Atomare Eigenschaften von $B_{12}H_{12}^{2-}$

Atomname	V_{tot}	V_{001}		Q	
	exp.	exp.	theo.	exp	theo
Borkäfig					
B(1)	6.27	6.27	7.54	0.59	0.41
B(2)	5.94	5.94	7.54	0.71	0.41
B(3)	6.01	6.01	7.53	0.66	0.41
B(4)	6.23	6.23	7.54	0.66	0.41
B(5)	5.94	5.92	7.53	0.70	0.41
B(6)	6.04	6.04	7.54	0.72	0.41
terminale Wasserstoffatome					
H(1)	12.64	12.46	12.14	-0.92	-0.58
H(2)	11.12	10.93	12.14	-0.67	-0.58
H(3)	10.63	10.47	12.14	-0.67	-0.58
H(4)	13.91	12.17	12.14	-0.67	-0.58
H(5)	11.62	11.31	12.14	-0.67	-0.58
H(6)	11.51	10.81	12.14	-0.67	-0.58
Sum	107.86	104.56	118.06	-0.23	-1.02

Werte gegeben in \AA^3 and e.

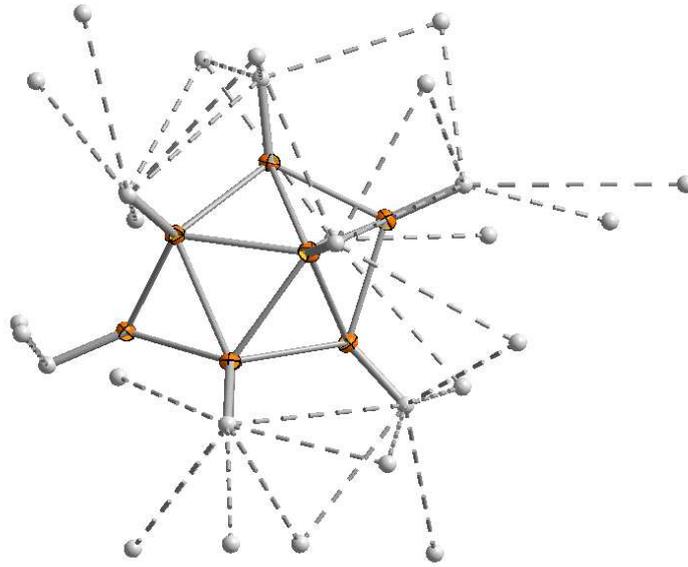
den ebenfalls intermolekulare Wechselwirkungen gefunden. Diese bildeten sich wie beim Hydrazinboran zwischen borgebundenen hydridischen Wasserstoffatomen und N- bzw. C-gebundenen Wasserstoffatomen protischen Charakters. In Tabelle 7.7 und 7.8 sind die topologischen Eigenschaften der H-H-Kontakte angegeben. Es konnten insgesamt 22 solcher Wechselwirkungen für Decaboranat(10) und 18 solcher Wechselwirkungen pro asymmetrischer Einheit im Dodecaboranat(12)-Kristall, also 36 pro Molekül, durch geometrische Kriterien und das Vorliegen bindungskritischer Punkte identifiziert werden. Zur Stützung der Hypothese, dass H-H-Kontakte für einen Ladungstransfer vom Boranation zum Gegenion verantwortlich sind, wurde eine pseudo-periodische Rechnung an einem Dodecaboranat(12)-Käfig mit einem Gegenion durchgeführt, welches so orientiert war, dass es die kurze H-H-Brücke zwischen B1-H1 und H21-N1 bildet. Die atomaren Ladungen summieren sich auf -1.79 e im Vergleich zu -2.09 e im isolierten $B_{12}H_{12}$ -Käfig (siehe Tab. 7.8). Das entspricht einem Ladungstransfer von 0.11 e, in die gleiche Richtung wie experimentell beobachtet, allein über die kurze H-H-Brücke. Da sich im Kristall zwei solcher Brücken pro Molekül und 17 weitere schwache H-H-Kontakte finden, kann man theoretisch den experimentell gefundenen Trend bestätigen. In Abbildung 7.12 ist das Ausmaß des H-Brückennetzwerkes graphisch dargestellt. In Tabelle 7.8 ist einer dieser H-H-Kontakte unterstrichen. Diese Wasserstoffbrücke zeichnet sich durch einen sehr kurzen H-H-Abstand von nur 1.8 Å aus. Am BCP dieser H-H-Brücke wurde eine Elektronendichte von $0.16 \text{ e}/\text{Å}^3$ und ein Laplacewert von $1.4 \text{ e}/\text{Å}^5$ gefunden. Beide Werte sind annähernd doppelt so hoch wie die der anderen im 1,3-Lutidinium- $B_{12}H_{12}$ -Kristallverband sowie im Hydrazinboran als auch in der besprochenen Decaboranat(10)-Spezies gefundenen H-H-Kontakte. Da die Stärke einer Bindung unter anderem proportional zu ihrer Länge und zur Ladungsdichte am BCP ist, kann man die H1-H21-Brücke als überdurchschnittlich stark beschreiben. Die Topologie dieser Bindung lässt weiterhin den Schluss zu, dass über diese Bindung ein weitaus höherer Transfer von Ladung stattfindet als über die übrigen bzw. die im Decaboranat(10) gefundenen. Da eine solche Bindung pro asymmetrischer Einheit vorkommt, ist der daraus entstehende Effekt für die submolekulare Ladung des $B_{12}H_{12}$ -Käfigs doppelt zu zählen und erklärt vielleicht den im Vergleich zum Decaboranat(10) (Ladungstransfer zum Kation = 0.77 e) sehr hohen Ladungsverlust des $B_{12}H_{12}$ -Dianions.

Tabelle 7.7: Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte in Bipyridilium-B₁₀H₁₀

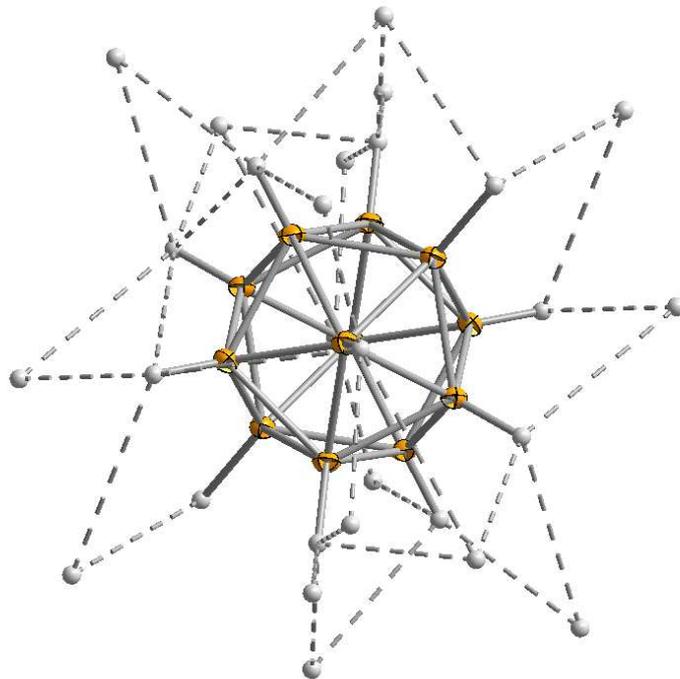
D-H...H-A	H-H-Abstand	Symm.-op.	ρ_{BCP}	$\nabla^2(\rho_{BCP})$
B1-H1...H30-C16	2.41	-1+x, y, z	0.06	0.7
B1-H1...H21-C18	2.71	-x, 1-y, -z	0.04	0.4
B2-H2...H34-O23	2.27	-1+x, y, z	0.08	0.9
B2-H2...H16-C17	3.16	-1+x, y, z	0.07	0.7
B2-H2...H30-C16	2.66	-1+x, y, z	0.04	0.5
B3-H3...H15-N2	2.66	-1+x, 1+y, z	0.06	0.6
B4-H4...H12-C22	2.32	x, 1+y, z	0.06	0.7
B4-H4...H29-C20	2.35	-1+x, 1+y, z	0.08	0.8
B4-H4...H20-N12	2.47	-1+x, 1+y, z	0.06	0.7
B5-H5...H25-C11	2.54	x, y, z	0.05	0.5
B5-H5...H21-C18	2.81	x, y, z	0.05	0.5
B6-H6...H27-C5	2.23	1-x, 1-y, 1-z	0.05	0.7
B6-H6...H19-C4	2.58	1-x, 1-y, 1-z	0.05	0.5
B7-H7...H29-C20	2.29	-1+x, 1+y, z	0.07	0.8
B7-H7...H19-C4	2.48	1-x, 1-y, 1-z	0.06	0.6
B7-H7...H28-C9	2.57	1-x, 1-y, 1-z	0.06	0.6
B8-H8...H17-C15	2.40	x, y, z	0.06	0.6
B8-H8...H21-C18	2.69	x, y, z	0.04	0.4
B9-H9...H31-O23	2.03	x, y, z	0.07	1.0
B9-H9...H25-C11	2.26	x, y, z	0.07	0.8
B10-H10...H34-O23	2.16	-1+x, y, z	0.08	1.0
B10-H10...H16-C17	2.28	-1+x, y, z	0.07	0.7

Tabelle 7.8: Topologische Eigenschaften der Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte in Lutidinium-B₁₂H₁₂

D-H...H-A	H-H-Abstand	Symm.-op.	ρ_{BCP}	$\nabla^2(\rho_{BCP})$
B1-H1...H21-N1	1.80	x, y, z	0.16	1.4
B1-H1...H15-C5	2.67	-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.03	0.3
B2-H2...H17A-C7	2.25	x, y, z	0.07	0.7
B2-H2...H11B-C1	2.42	1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.04	0.4
B2-H2...H11C-C1	2.67	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z	0.03	0.3
B3-H3...H17C-C7	2.35	-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.05	0.5
B3-H3...H15-C5	2.51	1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.04	0.4
B4-H4...H11C-C1	2.39	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z	0.04	0.4
B4-H4...H17C-C7	2.58	1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.03	0.4
B4-H4...H15-C5	2.79	-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.02	0.4
B5-H5...H11A-C1	2.27	x, y, z	0.06	0.6
B5-H5...H14-C4	2.43	1-x, 1-y, -z	0.05	0.5
B5-H5...H11B-C1	2.48	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z	0.03	0.4
B5-H5...H21-N1	2.75	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z	0.02	0.2
B6-H6...H17A-C7	2.38	x, y, z	0.06	0.6
B6-H6...H13-C3	2.46	1-x, 1-y, 1-z	0.03	0.4
B6-H6...H21-N1	2.47	x, y, z	0.06	0.7
B6-H6...H14-C4	2.48	1-x, 1-y, 1-z	0.04	0.5



Wasserstoffbrückennetzwerk in Decaboranat(10)



Wasserstoffbrückennetzwerk in Dodecaboranat(12)

Abbildung 7.12: Darstellung des Wasserstoffbrückennetzwerks der *closo*-Boranate mit ihren Gegenionen. Letztere sind nur durch ihre die H-H-Kontakte bildenden Wasserstoffatome dargestellt.

Teil III

Diskussion und allgemeine Erkenntnisse

Kapitel 8

Zwei-Elektronen-Mehrzentrenbindungen

Die Wechselwirkung dreier Atome miteinander resultiert in einer Vielzahl von möglichen Molekülformen, welche auf der Grundlage unterschiedlichster Bindungstypen beruhen.[100] Das Schema in Abbildung 8.1 zeigt die von der Grundstruktur eines Dreirings ausgehenden Möglichkeiten: In Drei-Zentren-Systemen (3c) ist der Dreiring stets nur ein Referenzsystem. Tatsächlich aber lassen sich selten drei lokalisierte und separierbare Bindungen finden. Die Lokalisierung spiegelt sich nach Macchi und Sirioni[101] gut in den Bindungspfaden wider. Dabei ist ein konvex gebogener Bindungspfad meist ein Zeichen für lokalisierte Bindungen, wie sie in C-C-Dreiringen vorkommen[102]; konkave, also nach innen gebogene Bindungspfade hingegen zeigen oft über drei Zentren delokalisierte Bindungen an. Diese Delokalisierung kann, abhängig von der Art der Bindungen, zur Zerstörung des Dreiringes, also zum Verschwinden von bindungs- und ringkritischen Punkten führen. Untersuchungen dieser Bindungstypen spielen eine zentrale Rolle in der Chemie der Borane, aber auch in der Organometallchemie. Die Beschreibung von Hydridbrücken und agostischen Wechselwirkungen beispielsweise ist immer auch eine Beschreibung solcher 3c-

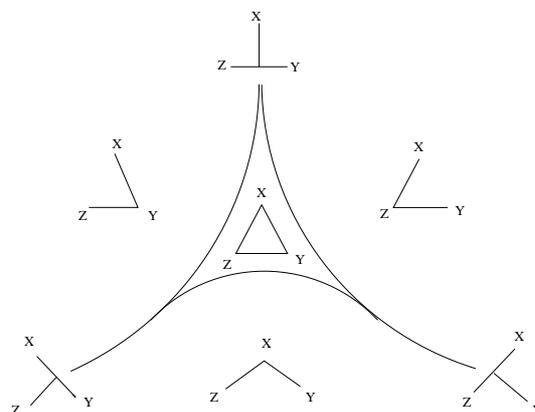


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung von möglichen Strukturen in 3c-Systemen durch Bindungsspaltung, ausgehend vom ideal symmetrischen Dreiring. Die geschwungenen durchgezogenen Linien deuten den fließende Übergang an. Dabei sind im Falle von Boranen $X = H$ oder B ; $Y = Z = B$. [5]

Systeme.

Von den in dieser Arbeit untersuchten Molekülen enthalten die Moleküle Tetra-boran(10) und Dodecahydridodecaboran-*bis*-Acetonitril-*bis*-Acetonitril die für die Bor-chemie typischen Hydridbrücken. Weitere 3c-Bindungen finden sich in Clustern, so genannten Deltaedern, welche aus Bor-Dreiecken aufgebaut sind. Diese Bor-Dreiecke zählen ebenfalls zu den 3c-Systemen. Zu deren Untersuchung werden hier die Bindungen der Moleküle Dodecahydridodecaboran-*bis*-Acetonitril-*bis*-Acetonitril, Decaboranat(10), Dodecaboranat(12) und Hexaborat(7) herangezogen.

Borane sind Elektronenmangelverbindungen. Demzufolge werden für alle zu untersuchenden 2e-3c Bindungen konkav gekrümmte Bindungspfade erwartet. Dies konnte



Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der Krümmung der Bindungspfade in B-H-B-Bindungen bzw. B-B-B-Dreiringen.

sowohl für die B-H_{bridge}-Bindungen der Hydridbrücken als auch für die überkappenden B-H_{cap}-Bindungen bestätigt werden. Die 2e-3c Bindungen der terminalen B-H_{term} Bindungen hingegen sind gerade. Abbildung 8.2 (links) zeigt die schematische Darstellung der typischen Form der Bindungspfade der B-H Bindungen der oben genannten Moleküle. Ein quantitatives Maß für die Krümmung liefert die Differenz zwischen direkter B-H-Atomverbindungsachse und Länge des gekrümmten Bindungspfads. Im Mittel beträgt diese für die Hydridbrücken 0.069(3) Å und 0.20(1) Å für die protisch überkappenden B-H-Brücken in B₆H₇⁻. Für die B-B-Bindungen der Bor-Dreiringe konnte eine Verlängerung nur teilweise beobachtet werden. Die B-B-Bindungen in Dodecahydridodecaboran-*bis*-Acetonitril-*bis*-Acetonitril und B₆H₇⁻ zeigen eine Bindungspfadverlängerung von durchschnittlich immerhin 0.05 Å. Die Krümmung findet hierbei eher ins Käfiginnere als ins Ringinnere statt. Die aromatischen *closo*-Cluster Decaboranat(10) und Dodecaboranat(12) hingegen zeigen keine messbare Differenz zwischen Bindungspfad und Kern-Kern-Verbindungsachse. Dennoch sind auch Letztere nicht gerade. Abbildung 8.2 (rechts) zeigt die allen vom Elektronenmangel beeinflussten B-B-Bindungspfaden gemeine typische Krümmung. Die Bindungspfade verlaufen alle endocyclisch (konkave Krümmung), an einem Atom beginnend, durchlaufen dann einen Wendepunkt und treten exocyclisch

(konvexe Krümmung) ins Bassin des zweiten Atoms wieder ein. Nach Macchi und Sironi [101] ist diese endozyclisch an einem Atom beginnende Krümmung ein Zeichen für einen Elektronenmangel und typisch für einen über σ -Donation stattfindenden Ladungstransfer einer B-B-Bindung zum gegenüberliegenden Atom. [103] Dies verstärkt den oben erläuterten Befund der Delokalisierung von Bindungsdichte ins Ringinnere. Eine Ladungsakkumulation im Ringinnern hat topologisch zur Folge, dass zum einen die Dichte auf den BCPs reduziert wird und gleichzeitig die Population an den Orten der ringkritischen Punkte wächst. Zum anderen führt die Verschmierung von Bindungsdichte dazu, dass die Form der Bindung deformiert ist. Letzteres spiegelt sich in einem sehr hohen Betrag der Bindungselliptizität wider. Für alle am Elektronenmangelsystem beteiligten Bindungen ist $\varepsilon \gg 1$ ($\bar{\varepsilon} = 3.21$), wohingegen die terminalen 2e-2c-Bindungen mit $\varepsilon \simeq 0$ Zylindersymmetrie zeigen. Die Verarmung an Ladungsdichte der BCPs führt zu durchschnittlichen Werten von $\rho_{BCP} = 0.79(8) \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $\nabla^2(\rho_{BCP}) = -2(1) \text{ e}/\text{\AA}^5$. Durchschnittliche Werte der RCPs liegen bei $\rho_{RCP} = 0.67(3) \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $\nabla^2(\rho_{RCP}) = 0.8(4) \text{ e}/\text{\AA}^5$ für die aus Überbrückung oder Überkappung hervorgegangenen B-H-B-B-Vierringe sowie $\rho_{RCP} = 0.65(6) \text{ e}/\text{\AA}^3$ und $\nabla^2(\rho_{RCP}) = 0.7(5) \text{ e}/\text{\AA}^5$ für die B-B-B-Dreiringe. Abbildung 8.3 veranschaulicht die Verteilung der ρ - und Werte der Laplacefunktion der bindungskritischen Punkte. Die RCPs sind im Verhältnis zu Kohlenwasserstoffen hoch populiert ($\bar{\rho}_{RCP}(C-C) = 0.19 \text{ e}/\text{\AA}^3$ [104]). Diesen Befund machten 1992 auch Bader und Legare bei ihren theoretischen Studien an Boranen und Carboranen.[87]

Die genannten Besonderheiten der 3c-Bindungen in Boranen zeigen viele Gemeinsamkeiten mit agostischen Wechselwirkungen [31] wie sie in Organometallverbindungen vorkommen. In verschiedenen Arbeiten diskutieren Macchi et al. sowie Scherer und Mitarbeiter die Topologie von Wasserstoffatomen in unmittelbarer Nähe zu Schwermetallatomen und deren Wechselwirkungen miteinander.[105] Häufig werden agostische Wechselwirkungen synonym mit 2e-3c-Bindungen verwendet. Die röntgenographische Untersuchung von Wasserstoffatomen ist aufgrund des einen Elektrons in der Hülle, insbesondere in der Nähe von elektronenreichen Atomen, schwierig. In Nachbarschaft zu Boratomen hingegen sind wiederum hydridische Wasserstoffe gut sichtbar. Grund dafür ist zum einen, dass Boratome eine kleine Kernladungszahl ($Z = 5$) und damit einen niedrigeren Streubeitrag haben. Des Weiteren stellt in Boranen Wasserstoff den elektronegativeren Bindungspartner dar. Dies führt dazu, dass die Elektronendichte des Wasserstoffatoms nicht zwangsläufig vollständig in die Bindungsregion verschoben ist. Dem folgend lässt sich sagen, dass Borane zur Untersuchung von 2e-3c-Bindungen besser geeignet sind als Moleküle mit agostischen Wechselwirkungen. Um allgemeine Erkenntnisse zu gewinnen, werden im Folgenden 2e-3c-B- H_{bridge} -Bindungen diskutiert.

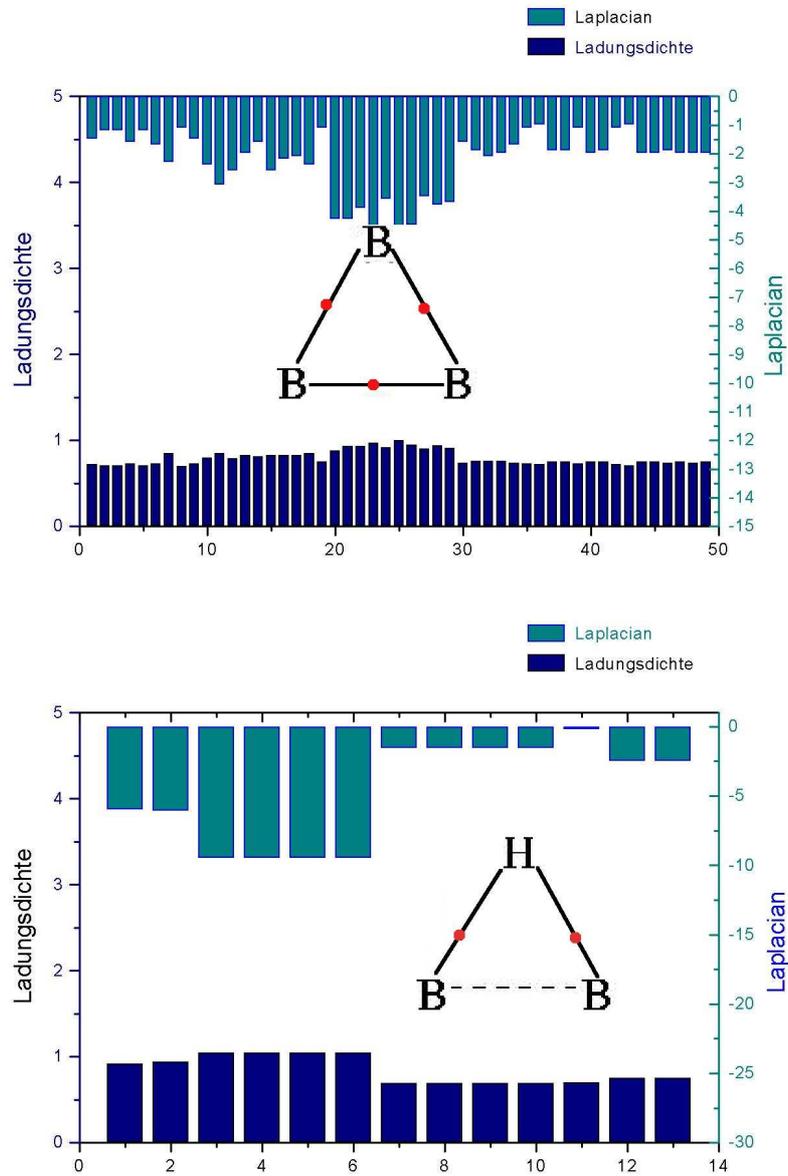


Abbildung 8.3: Graphik der Ladungsdichten und der Werte der Laplacefunktion auf den bindungskritischen Punkten aller in dieser Arbeit untersuchten B-B-Bindungen (oben) und der überbrückenden B-H-Bindungen (unten).

Bei den hier diskutierten B-H-B-Brücken handelt es sich um μ -Wechselwirkungen. Sie können symmetrisch (z.B. im Dodecahydridodecaboran-*bis*-Acetonitril-*bis*-Acetonitril) oder unsymmetrisch (z.B. Tetraboran(10)) sein. Letztere ähneln dabei eher den agostischen Wechselwirkungen. In der Literatur werden zwei Formen von Hydridbrücken diskutiert, ein als offen klassifiziertes Bindungssystem und ein geschlossenes Bindungssystem (siehe Abb.: 8.4). Letztere werden häufig in der Organometallchemie gefunden. Sie



Abbildung 8.4: Schematische Darstellung einer geschlossenen bzw. offenen Hydridbrücke.

zeichnen sich durch das Auffinden eines BCP auf der Nicht-H-Atom-Verbindungsachse aus. Die hier untersuchten B-H-B-Brücken erfüllen dieses Kriterium nicht. Wie die Kapitel 4, 5 und 6 gezeigt haben, kommt es bei der Bildung von Hydridbrücken überkappeter Ebenen stets zum Bindungsbruch der B-B-Bindungen (Abb.: 8.5). Die entstehenden

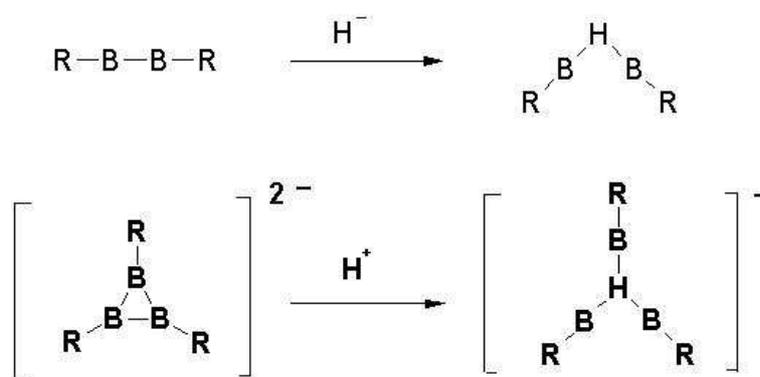


Abbildung 8.5: Reaktionsschema der Koordination von hydridischen Wasserstoffatomen an eine B-B-Bindung (oben) und von protischen Wasserstoffatomen an eine B-B-B-Dreiecksfläche.

den B-H-Bindungen sind nicht eindeutig zu charakterisieren. Abbildung 8.6 zeigt den

Vergleich einer symmetrischen (*bis*-acetonitril-Dodecahydridodecaboran-*bis*-Acetonitril) mit einer unsymmetrischen (Tetraboran(10)) Hydridbrücke. Die B-H_{bridge}-Bindungen in

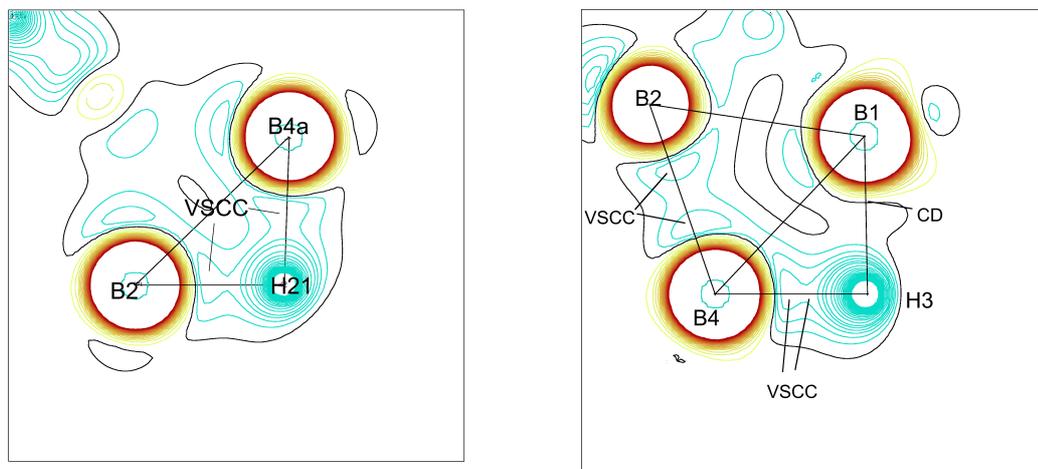


Abbildung 8.6: Konturliniendarstellung der Laplaceverteilung der symmetrischen Hydridbrücke in Dodecahydridodecaboran-*bis*-Acetonitril (links) und der unsymmetrischen in Tetraboran(10)(rechts). Intervallabstände: $2.5 \text{ e}/\text{\AA}^5$.

Dodecahydridodecaboran-*bis*-Acetonitril sind aufgrund der Symmetrie identisch. Wie in Abschnitt 6.3.2 diskutiert, können beide als stark polare kovalente Bindungen charakterisiert werden. Die B-H_{bridge}-Bindungen in Tetraboran(10) hingegen zeigen eine polare kovalente B-H_{bridge}-Bindung (B4-H3) und eine als eher *closed shell* einzustufende Bindung. Damit gleicht die Hydridbrücke des Tetraboran(10) eher den in metallorganischen Verbindungen gefundenen (wenn B1 = M, B4 = C und H3 entspricht dem agostischen Wasserstoffatom).

Abschließend ist zu sagen, dass der Übergang von 2-Zentrenbindungen zu 3-Zentrensystemen die topologische Auswertung erschwert. Es ist dann nicht mehr ausreichend, das Vorhandensein und die Eigenschaften von BCP zu untersuchen. Eine große Rolle spielen vielmehr die Bindungspfade und deren Krümmungen. Sie deuten auf das Ausmaß der Bindungsdelokalisierung hin. Die Untersuchungen der diskutierten Borane zeigen, dass die Überbrückung von Bindungen und die Überkappung von Flächen mit einer Neuordnung von Bindungen einhergeht. Diese können sowohl symmetrischer als auch unsymmetrischer Natur sein. Beim Übergang von symmetrischen zu asymmetrischen Bindungen findet eine Verlagerung der Bindungseigenschaften statt. Anhand topologischer Kriterien verschiebt sich die Kovalenz ausgehend vom Gleichgewicht (symmetrische Bindungen) auf eine der beiden Bindungen, während die andere, meist längere, an *closed shell*-Charakter gewinnt.

Kapitel 9

Dative Bindungen in Boranamin-Addukten

Die zentrale Frage, die sich bei der Untersuchung dativer Bindungen stellt, ist die nach der Stabilisierung derselben. Ionische Bindungen sind elektrostatisch stabilisiert, während kovalente sich durch Überlappung von Orbitalen und damit der Möglichkeit eines Ladungstransfers auszeichnen. Dieses wurde bereits theoretisch anhand verschiedener Kriterien untersucht.[51, 106] Jonas et al. versuchten beispielsweise diesen durch Partitionierung submolekularer Ladungen zu quantifizieren.[51]

Anhand geometrischer Kriterien sind dative Bindungen zwischen kovalenten und ionischen Bindungen einzuordnen. Bei der Adduktbildung nähern sich geometrische Eigenschaften der Adduktbildner denen in kovalent gebundenen Verbindungen an. Das bedeutet beispielsweise, dass eine trigonal planare Molekülgeometrie (z. B. BF_3) mit Bindungswinkeln um 120° bei der Adduktbildung mit NH_3 zunehmend in die Tetraedergeometrie mit Bindungswinkeln um 109° übergeht.[21]

Ziel dieser Arbeit war es, über geometrische Kriterien hinaus mittels Analyse anhand des Bader-Formalismus topologische Eigenschaften von dativen Bindungen zu untersuchen und auf diesem Wege allgemeine Charakteristika und eventuell eine Antwort auf die Frage der Stabilisierung zu finden und damit die theoretischen Studien [51, 107] experimentell zu ergänzen. Ähnliche Untersuchungen wurden bereits an Siliziumverbindungen publiziert. [59, 60] Die dazu zur Verfügung stehenden Kriterien sind das Vorliegen eines bindungskritischen Punktes und die Einordnung seiner Eigenschaften, wie ρ_{BCP} und $\nabla^2(\rho_{BCP})$, sowie der Verlauf der Laplacefunktion entlang der dativen Bindung. Die Frage des Ladungstransfers sollte quantitativ durch die Veränderung atomarer und submolekularer Eigenschaften der Lewis-Säure und Basefragmente infolge der Adduktbildung beleuchtet werden.

Tabelle 9.1: Bindungstopologische Eigenschaften der dativen Bindungen

Molekül	Länge $r[\text{Å}]$	$\rho[e/\text{Å}^3]$	$\nabla^2\rho[e/\text{Å}^5]$
Hydrazin- <i>bis</i> -boran	1.612(1)	0.713(3)	10.5(1)
<i>bis</i> -acetonitril-B ₁₀ H ₁₂	1.526(2)	1.106(2)	+1.4(1)
Hydrazinboran	1.594(1)	1.041(2)	-2.7(1)
NH ₃ BF ₃	1.579(1)	1.114(2)	-11.9(1)

Vier der untersuchten Moleküle sind klassische Lewis-Säure-Base-Addukte und enthalten eine dative Bindung N-B zwischen elektronenarmen Boranen als Lewis-Säure und elektronenreichen Aminen als Base.[106] Die betreffenden Moleküle sind Hydrazin-*bis*-boran, B₁₀H₁₂-*bis*-Acetonitril, Hydrazinboran und NH₃BF₃. Zur Analyse ihrer dativen Bindungen werden im Folgenden die topologischen Eigenschaften in der soeben erwähnten Reihenfolge verglichen.

Es wurden zunächst auf allen dativen Bindungen BCPs gefunden, was nach Bader ein notwendiges Kriterium für eine Wechselwirkung ist. Die experimentell gefundenen bindungstopologischen Eigenschaften sind in Tabelle 9.1 zusammengestellt.

Die N-B-Bindungen aller Moleküle haben einen im Vergleich zu kovalenten Bindungen niedrigen ρ_{BCP} -Wert. Nach Bader zeichnen sich ionische Bindungen durch kleine ρ_{BCP} aus. Der Wert für Hydrazin-*bis*-boran ist dabei mit 0.713(3) e/Å³ am kleinsten, während NH₃BF₃ als das Molekül mit den elektronegativsten Substituenten am Boratom den höchsten Wert aufweist (1.114(2) e/Å³). Die beiden Moleküle zeigen auch bei der Betrachtung des Laplacians am BCP deutlich unterschiedliche Eigenschaften. Während Hydrazin-*bis*-boran einen deutlich positiven (+10.5(1)) e/Å⁵ Laplacewert aufweist, ist der von NH₃BF₃ mit nahezu dem gleichen Betrag negativ (-11.9(1) e/Å⁵). Wie in Abschnitt 1.2 beschrieben, sind positive Werte der Laplacefunktion am BCP notwendige Bedingungen für ionische Wechselwirkungen, wohingegen stark negative eindeutig für kovalente Stabilisierung sprechen. Die dativen Bindungen von Hydrazin-*bis*-boran und NH₃BF₃ scheinen also gegensätzliche Eigenschaften zu haben. Die der beiden anderen Moleküle liegen dazwischen. Sie haben am BCP kleine Werte, wie die Betrachtung der Fehler in Kapitel 3 zeigt, wechseln beide innerhalb des Fehlerbereichs des BCP ihr Vorzeichen. Spätestens hier reicht also die Betrachtung des Laplacian am BCP allein zur Charakterisierung nicht mehr aus. Weitere Informationen über Bindungseigenschaften ergeben sich aus der Form der Laplacefunktion entlang des Bindungspfades. Abbildung 9.1 zeigt die Verläufe der Laplacefunktionen der dativen Bindungen im Vergleich. Als Referenzpunkt für die unterschiedlich langen Bindungen wurde die Lage des BCPs gewählt.

Als solche zeigt er die Schalenstruktur der Atome. In Abhängigkeit des Elektronegati-

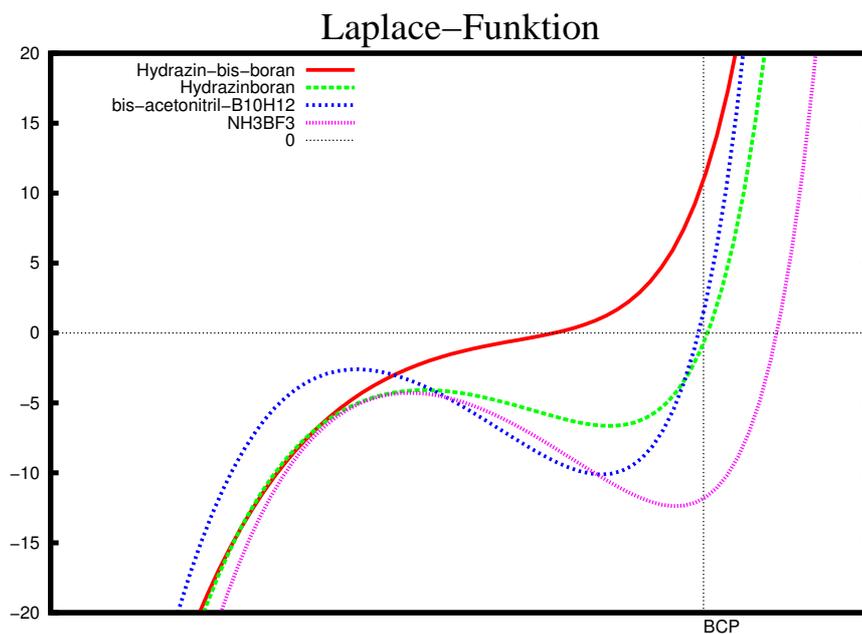


Abbildung 9.1: Laplacians entlang des Bindungspfads der vier Moleküle mit einer dativen Bindung. Links vom BCP Basin des Stickstoffatoms, rechts Bereich des Bor; Kurven sind am BCP übereinander gelegt.

vitätswertes (EN-Wert) und der Anzahl der Elektronen in der Valenzschale bilden sich tiefe Minima in der Nähe der Atomkerne. Entlang eines Bindungspfads ist die durch unterschiedliche Elektronenaffinität gebildete Polarität der Bindung anhand des Verhältnisses der Tiefe dieser Minima zu beobachten. Unpolare Bindungen, wie beispielsweise symmetrische C-C Bindungen, bilden zwei gleich tiefe Minima. Je polarer die Bindung wird, desto größer ist die Differenz. Durch die Überlappung der Valenzschalen (Negativbereiche), wie es für kovalente Bindungen Voraussetzung ist, kommt es zwischen den Minima zu der Ausbildung eines Maximums. Diese Region (bei der Betrachtung von $-\nabla^2(\rho_{BCP})$ oft als sattelförmig bezeichnet) ist eine typische Eigenschaft für kovalente Bindungen. Ionische Bindungen verfügen nicht über eine solche Region. Sie zeichnen sich vielmehr durch einen steilen Verlauf vom Minimum des elektronegativen Bindungspartners zum Maximum in der Nähe des Atomkerns des elektropositiven Bindungspartners aus. Ein weiteres Minimum wird dabei nicht durchlaufen, da das Valenzorbital des letzteren Bindungspartners entleert ist. Abbildung 9.1 zeigt anhand der genannten Kriterien vier stark polare Bindungen. Die Bindung des Hydrazin-*bis*-borans (rot) zeigt keine sattelförmige Ausbildung. Im Bindungsbereich deutlich auf der Seite des Stickstoffatoms

Tabelle 9.2: Experimentelle Ergebnisse der Analyse submolekularer Eigenschaften der vier untersuchten Moleküle

Molekül	Ladung q in e			
	Säure	Base	Gesamt	Ladungstransfer *
Hydrazin- <i>bis</i> -boran	-0.15	+0.08	-0.07	+0.12(4)
<i>bis</i> -acetonitril-B ₁₀ H ₁₂	+0.26	-0.33	-0.07	-0.30(4)
Hydrazinboran	+0.50	-0.51	-0.01	-0.51(1)
NH ₃ BF ₃	-0.30	+0.30	0.00	+0.30

* Als Zeichen kovalenter Stabilisierung findet ein Ladungstransfer von der Base auf die Säure statt, dies ist durch einen positiven Wert dargestellt.

(links vom BCP) bildet sich lediglich eine Schulter aus. Das Orbital am Boratom scheint weiterhin leer. Vom Hydrazinboran über das B₁₀H₁₂-*bis*-Acetonitril bis hin zum NH₃BF₃ (violett) bildet sich diese Schulter zu einem immer deutlicher werdenden lokalen Maximum aus. Das Bassin des Boratoms füllt sich zunehmend mit Elektronen, was durch ein Absinken des zur Borregion (rechts vom BCP) zählenden Minimums sichtbar ist. In der genannten Reihenfolge nimmt der Anteil kovalenter Stabilisierung also immer weiter zu. Die dative Bindung im NH₃BF₃ ist schließlich kongruent zu den bislang besprochenen Kriterien als kovalent zu bezeichnen.

Die Betrachtung des Verlaufs der Laplacefunktion entlang des Bindungspfad ermöglicht das Abschätzen des ionischen bzw. kovalenten Anteils an einer Bindung relativ zu einer anderen. Ein quantitatives Maß liefert diese Betrachtung allerdings nicht. In Anlehnung an die Arbeiten von Jonas et al. [51] könnte der Betrag des Ladungstransfers ein solches liefern. Zu dessen Untersuchung wurde, wie in den jeweiligen Abschnitten der einzelnen Moleküle besprochen, die Zu- bzw. Abnahme an submolekularer Ladung der Lewis-Säure- bzw. Basefragmente der Addukte mit denen der Neutramoleküle verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9.2 dargestellt. Als Zeichen kovalenter Stabilisierung ist ein Ladungstransfer (LT) vom freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms in das leere p- π -Orbital des Boratoms und damit von der Lewis-Base auf die Säure zu erwarten. Ein solcher wird in geringem Maße bei Hydrazin-*bis*-boran (LT = 0.12(4) e) und deutlicher bei NH₃BF₃ (LT = 0.30 e) beobachtet. Die anderen beiden Verbindungen zeigen anhand der atomaren Eigenschaften einen Ladungstransfer von der elektronenarmen Lewis-Säure auf die Base. Dieser unerwartete Effekt ist mit einem zusätzlichen Ladungstransfer über intermolekulare Wechselwirkungen zu erklären, der im folgenden Kapitel genauer beleuchtet wird. Dadurch kommt es zu einem dem Lewis-Base→Säure entgegengerichteten

Ladungstransfer vom Säurefragment eines Moleküls zum Basefragment eines anderen Moleküls (siehe linkes Schema in Abb. 9.2). Dies führt zu einer Ladungsakkumulation am Lewis-Basefragment und gleichzeitig zu einer Verarmung im Bereich der Säure. Dieser Effekt schließt einen Ladungstransfer in der erwarteten Weise nicht aus. Da beide aber parallel stattfinden und nicht getrennt zu beobachten sind, ist eine Aufteilung bzw. Quantifizierung nicht möglich. Der für NH_3BF_3 beobachtete Ladungstransfer von 0.30 e ist wiederum nicht ausschließlich dem von $\text{N} \rightarrow \text{B}$ -Transfer zuzuschreiben. Auch in diesem Molekül werden intermolekulare Wechselwirkungen beobachtet, da sich in der Säure die stärker elektronenziehenden Substituenten befinden, findet der intermolekulare Ladungstransfer qualitativ ebenfalls von der Base auf die Säure statt. Der intermolekulare Transfer über $\text{H}_N^{\delta+} \rightarrow \text{H}_B^{\delta-}$ verstärkt den Effekt des Ladungstransfers über die dative Bindung (siehe Schema 9.2 rechts). Gleichzeitig ist zu erwarten, dass sich der elektronenziehende Einfluss der Fluoratome auch auf den intramolekularen Lewis-Base \rightarrow Säure-Transfer auswirkt.

Der Ladungstransfer und damit die kovalente Stabilisierung sind also maßgeblich von

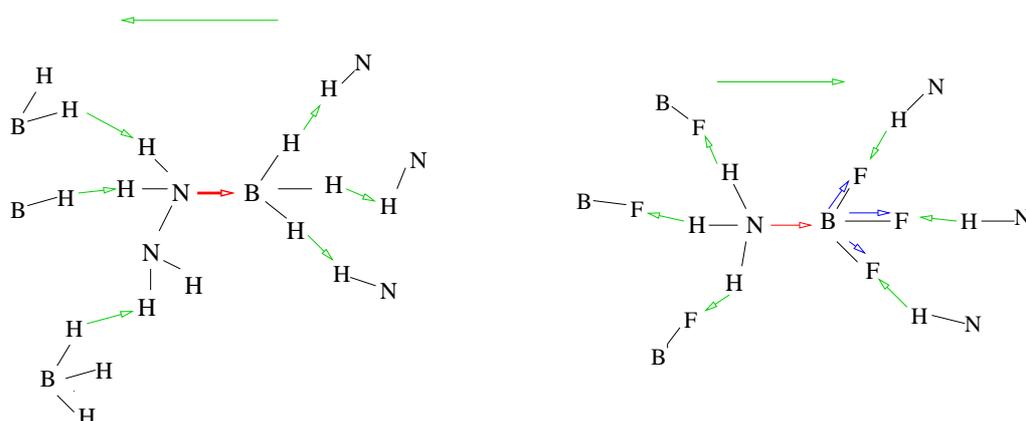


Abbildung 9.2: Links: konkurrierender Ladungstransfer (LT) im Hydrazinboran; rechts verstärkender Ladungstransfer in NH_3BF_3 . Rote Pfeile stellen den über die dative Bindung stattfindenden LT dar, grüne den durch intermolekulare Wechselwirkungen.

intermolekularen Wechselwirkungen beeinflussbar. Da in den experimentellen Untersuchungen stets Moleküle im Kristallverbund untersucht werden, sind die diskutierten Eigenschaften auf experimenteller Grundlage immer von solchen beeinflusst und erlauben keine allgemeine Charakterisierung einer universellen dativen Bindung. Frei vom Einfluss intermolekularer Kräfte hingegen sind die zum Vergleich herangezogenen theoretischen Rechnungen einzelner Moleküle. Der in Tabelle 9.3 dargestellte Vergleich der theoretischen bindungstopologischen Eigenschaften der dativen Bindungen der betrachteten Moleküle zeigt für alle vier Bindungen ähnliche Werte in ρ_{BCP} und $\nabla^2(\rho_{BCP})$. Die

Tabelle 9.3: Theoretische bindungstopologische Eigenschaften der untersuchten dativen Bindungen

Molekül	$\rho[e/\text{\AA}^3]$	$\nabla^2\rho[e/\text{\AA}^5]$
Hydrazin- <i>bis</i> -boran	0.80	10.0
<i>bis</i> -Acetonitril-B ₁₀ H ₁₂	0.87	15.3
Hydrazinboran	0.84	10.3
NH ₃ BF ₃	0.75	2.5
Mittel ohne NH ₃ BF ₃	0.84(3)	12(2)
Mittel mit NH ₃ BF ₃	0.82(5)	10(5)

Ladungsdichte am BCP ist für alle Bindungen sehr klein ($0.82(5) e/\text{\AA}^3$), der Laplacian weist im Mittel einen hohen positiven Wert auf ($10(5) e/\text{\AA}^5$). Des Weiteren sind sie den experimentellen Werten des Hydrazin-*bis*-borans sehr ähnlich. Sie weisen auf eine überwiegend ionische Stabilisierung hin, obschon theoretisch ein Ladungstransfer von durchschnittlich $0.05(7) e$ gefunden wird. Dieser verschwindet innerhalb der Fehlergrenzen und ist demnach ebenfalls ein Zeichen ionischer Stabilisierung. Größere Abweichungen finden sich zu der dativen Bindung in NH₃BF₃. Ein Grund dafür sind die durch die Fluoratome induzierten intramolekularen Substituenteneffekte auf die Bindung. Sie wirken elektronenziehend auf das Boratom. Der sich dadurch verstärkende Elektronenmangel am Boratom verstärkt den Ladungstransfer N→B. Bezieht man diese Bindung dennoch in die Überlegungen mit ein, so ergeben sich für dative Bindungen des Typs R₁-B-N-R₂ durchschnittlich zu erwartende Werte von $\rho_{BCP} = 0.82(5) e/\text{\AA}^3$, $\nabla^2(\rho_{BCP}) = 10(5) e/\text{\AA}^5$ und einem geringer Ladungstransfer von $LT = 0.05(7) e$ von der Lewis-Base auf die Lewis-Säure. Damit haben diese dativen Bindungen sowohl ionischen als auch geringen kovalenten Charakter, ohne weitere Einflüsse überwiegt der Einfluss der ionischen Stabilisierung. Diese Eigenschaften sind jedoch nicht auf alle dativen Bindungen übertragbar, vielmehr sind Bindungen dieses Typs in ihren Eigenschaften sehr leicht durch inter- und intramolekulare Einwirkungen beeinflussbar. Da sich alle anderen Bindungen der diskutierten Moleküle (wie die Diskussionen in den Kapiteln 3-6 ergeben) in ihren Eigenschaften bei Vergleichen mit der Theorie und gleichen Bindungen in anderen Molekülen stabil zeigen, liegt der Schluss nahe, dass dative Bindungen besonders leicht beeinflussbar sind.

Kapitel 10

H-H Kontakte

Konventionelle Wasserstoffbrücken sind vom Typ $X-H \cdots Y$, wobei $X-H$ typischerweise eine kovalente Bindung und Y ein Akzeptorzentrum darstellt. In konventionellen Wasserstoffbrücken sind X und Y elektronegative Atome wie Sauerstoff und Stickstoff. Länge und Bindungsstärke der Wasserstoffbrücke sind von der Lewis-Azidität der $X-H$ -Bindung und der Lewis-Basizität des Y -Zentrums abhängig.[108] In den letzten 2-3 Jahrzehnten änderte sich das Verständnis von Wasserstoffbrücken zunehmend. Es wurden immer neue Typen beobachtet.[109] 1994 wurden erstmals Wasserstoff-Wasserstoff Wechselwirkungen zwischen $M-H \cdots H-Y$ ($Y = N, O$) beschrieben.[110] Ein Jahr später fanden Crabtree und Mitarbeiter erstmals Di-Wasserstoff-Wechselwirkungen der Form $B-H \cdots H-N$.[111]

H-H-Kontakte treten dann auf, wenn zwei unterschiedlich polarisierte Wasserstoffatome in Wechselwirkung treten. In den meisten organischen Verbindungen sind terminale Wasserstoffatome protisch und damit positiv polarisiert, sie treten mit nukleophilen Zentren in Wechselwirkung. In H-H-Kontakten steht den protischen Wasserstoffatomen ein hydridisches gegenüber. Hydridische H-Atome treten in einigen anorganischen Verbindungen auf, bei denen der Bindungspartner weniger elektronegativer als Wasserstoff ist. Dies trifft für Metalle, aber auch für Bor zu.

In drei der acht untersuchten Moleküle konnten $B-H \cdots H-Y$ ($Y = C, N, O$) Brückenbindungen gefunden werden. In Hydrazinboran (Kap. 4) und *bis*-Acetonitril- $B_{10}H_{12}$ (Kap. 7) wurden intermolekulare $B-H \cdots H-N$ Brücken zwischen gleichen Molekülen gefunden, wohingegen die H-H-Kontakte in $[N(C_4H_9)_4]^+[B_6H_7]^-$ (Kap. 9), $[(C_{10}H_9N_2)_2]^+[B_{10}H_{10}^{2-}]$ (Kap. 10) und $[(C_7H_{10}N)_2]^+[B_{12}H_{12}^{2-}]$ (Kap. 11) zwischen den jeweiligen Ionenpaaren entstanden. Als Kriterium für das Vorhandensein eines H-H-Kontakts wurde das Auffinden eines bindungskritischen Punktes genutzt. Es wurden insgesamt 63 solcher BCPs auf H-H-Kontakten gefunden, deren topologische Eigenschaften in Tabelle 10 aufgelistet sind.

Tabelle 10.1: Topologische Eigenschaften der H-H-Kontakte

D-H...H-A	H-H-Abstand	symm. Op.	ρ_{BCP}	$\nabla^2(\rho_{BCP})$
B1-H1...H21-N1	1.80	$3/2-x, -1/2+y, 1/2-z$	0.16	1.4
B1-H1...H7-N2	2.01	$1-x, 1-y, 1-z$	0.05	0.5
B9-H9...H31-O23	2.03	x, y, z	0.07	1.0
B1-H2...H6-N2	2.09	$x, -y, -1/2+z$	0.05	0.6
B1-H1...H5-N1	2.14	$1-x, -y, 1-z$	0.06	0.7
B1-H2...H5-N1	2.16	$1-x, -y, 1-z$	0.06	0.6
B10-H10...H34-O23	2.16	$-1+x, y, z$	0.08	1.0
B6-H6...H27-C5	2.23	$1-x, 1-y, 1-z$	0.05	0.7
B2-H2...H17A-C7	2.25	x, y, z	0.07	0.7
B9-H9...H25-C11	2.26	x, y, z	0.07	0.8
B2-H2...H34-O23	2.27	$-1+x, y, z$	0.08	0.9
B5-H5...H11A-C1	2.27	x, y, z	0.06	0.6
B10-H10...H16-C17	2.28	$-1+x, y, z$	0.07	0.7
B2-H22...H2b-C2	2.28	$-1/2+x, 1/2-y, -1/2+z$	0.02	0.4
B7-H7...H29-C20	2.29	$-1+x, 1+y, z$	0.07	0.8
B6-H6...H16b-C16	2.29	$3/2+x, 1/2-y, 1/2+z$	0.06	0.6
B4-H4...H12-C22	2.32	$x, 1+y, z$	0.06	0.7
B4-H4...H29-C20	2.35	$-1+x, 1+y, z$	0.08	0.8
B3-H3...H17C-C7	2.35	$-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$	0.05	0.5
B1-H3...H6-N2	2.36	$x, 1-y, -1/2+z$	0.04	0.4
B5-H5...H1a-C1	2.35	$1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$	0.05	0.5
B4-H4...H2a-C2	2.36	$x, y, -1+z$	0.02	0.4
B6-H6...H17A-C7	2.38	x, y, z	0.06	0.6
B4-H4...H11C-C1	2.39	$1/2-x, 1/2+y, 1/2-z$	0.04	0.4
B1-H2...H5-N1	2.39	$x, -y, -1/2+z$	0.04	0.4
B1-H3...H6-N2	2.40	$1/2-x, 1/2-y, -1/2+z$	0.03	0.3
B8-H8...H17-C15	2.40	x, y, z	0.06	0.6
B1-H1...H30-C16	2.41	$-1+x, y, z$	0.06	0.7
B2-H2...H11B-C1	2.42	$1/2+x, 3/2-y, 1/2+z$	0.04	0.4
B3-H3...H13a-C13	2.43	$1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$	0.06	0.5
B5-H5...H14-C4	2.43	$1-x, 1-y, 1-z$	0.05	0.5
B5-H5...H2b-C2	2.45	$1/2-x, 1/2-y, 2-z$	0.03	0.4
B6-H6...H13-C3	2.46	$1-x, 1-y, 1-z$	0.03	0.4
B5-H5...H6b-C2	2.46	$1/2-x, 1/2+y, 3/2-z$	0.04	0.4
B3-H3...H2c-C2	2.46	$1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$	0.02	0.3
B4-H4...H7a-C7	2.47	$3/2-x, 1/2+y, 3/2-z$	0.05	0.5
B4-H4...H9b-C9	2.47	$1+x, y, z$	0.03	0.3
B4-H4...H20-N12	2.47	$-1+x, 1+y, z$	0.06	0.7
B6-H6...H21-N1	2.47	x, y, z	0.06	0.7
B5-H5...H2c-C2	2.48	$1/2-x, -1/2+y, 3/2-z$	0.02	0.3
...				

D-H...H-A	H-H-Abstand	symm. Op.	ρ_{BCP}	$\nabla^2(\rho_{BCP})$
...				
B6-H6...H14-C4	2.48	1-x, 1-y, 1-z	0.04	0.5
B5-H5...H11B-C1	2.48	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z	0.03	0.4
B7-H7...H19-C4	2.48	1-x, 1-y, 1-z	0.06	0.6
B3-H3...H15-C5	2.51	-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.04	0.4
B5-H5...H25-C11	2.54	x, y, z	0.05	0.5
B6-H6...H3a-C3	2.54	1+x, y, z	0.04	0.3
B4-H4...H11a-C1	2.55	1+x, y, z	0.04	0.4
B7-H7...H28-C9	2.57	1-x, 1-y, 1-z	0.06	0.6
B6-H6...H19-C4	2.58	1-x, 1-y, 1-z	0.05	0.5
B4-H4...H17C-C7	2.58	-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.03	0.4
B3-H3...H2a-C2	2.64	1/2-x, 1/2-y, 1-z	0.02	0.2
B2-H2...H30-C16	2.66	-1+x, y, z	0.04	0.5
B3-H3...H15-N2	2.66	-1+x, 1+y, z	0.06	0.6
B1-H1...H15-C5	2.67	-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.03	0.3
B2-H2...H11C-C1	2.67	1/2-x, 1/2+y, 1/2-z	0.03	0.3
B8-H8...H21-C18	2.69	x, y, z	0.04	0.4
B1-H1...H21-C18	2.71	-x, 1-y, -z	0.04	0.4
B5-H5...H21-N1	2.75	1/2-x, -1/2+y, 1/2-z	0.02	0.2
B4-H4...H15-C5	2.79	-1/2+x, 3/2-y, 1/2+z	0.06	0.6
B4-H4...H2c-C2	2.79	x, -y, -1/2+z	0.01	0.2
B5-H5...H21-C18	2.81	x, y, z	0.05	0.5
B2-H22...H2a-C2	2.93	1-x, y, 3/2-z	0.02	0.2
B3-H3...H2b-C2	2.99	1/2-x, 1/2-y, 1-z	0.01	0.2

Die H-H-Kontakte sind der Größe nach geordnet, beginnend mit dem kürzesten Abstand. Die Bindungen sind den Molekülen über einen Farbcode zuzuordnen: Hydrazinboran: grün, Decaboranat(10): schwarz, Dodecaboranat(12): rot, Hexaborat(7): magenta, Dodecahydridodecaboran-*bis*-Acetonitril: blau.

Als geometrisches Kriterium wird neben dem der $X-H \cdots Y$ Bindungswinkel von $\geq 90^\circ$ vorausgesetzt, dass der $H \cdots Y$ Abstand kleiner als die Summe (r) der van der Waals Radien der beteiligten Atome ist. Der van der Waals Radius von H beträgt 1.2 \AA . Dementsprechend sollte r_{H-H} einen Wert von 2.4 \AA nicht überschreiten. Wie in Tabelle 10 aufgeführt sind nur 27 der durch BCPs gefundenen Kontakte kürzer bzw. gleich 2.4 \AA . Dennoch ist die weitere Diskussion der längeren Kontakte ebenso gerechtfertigt. Ein Grund dafür ist der in der Literatur nicht aufgeführte van der Waals Radius hydridischer Wasserstoffatome. Dieser ist aufgrund der Polarisierung als größer zu erwarten als für protische Wasserstoffatome. Hinzu kommt, dass es im Falle der *closo*-Cluster Decaboranat(10) und Dodecaboranat(12) nicht möglich war, eine Neutronenstudie durchzuführen. Da nur wenige Neutronenstudien an Boranen vorliegen, sind die auf gemittelte Neutronenabstände [79] ($r_{B-H} = 1.19 \text{ \AA}$, siehe Kapitel 7) gesetzten terminalen Wasserstoffatome nicht sehr genau. Des Weiteren führen intermolekulare Wechselwirkungen wie z.B. H-H-Kontakte zu einer Verlängerung der $X-H$ Bindung. Da dies durch die fehlende Neutronenstudie bei der Verfeinerung vernachlässigt werden musste, erscheinen die H-H-Kontakte der *closo*-Verbindungen systematisch zu lang. Der Vergleich der B-H und N-H-Abstände in Hydrazinboran zeigt, dass die Verlängerung für an Wasserstoffbrücken beteiligten N-H-Bindungen im Bereich $0.01 - 0.03 \text{ \AA}$ liegen, während sie für B-H-Bindungen bis zu 0.04 \AA betragen kann. Mit der Problematik der van der Waals Radien als Ausschlusskriterium für Wasserstoffbrückenbindungen haben sich auch Desiraju[112], Gilli[113] und andere kritisch auseinander gesetzt. Desiraju diskutierte schwache C-H \cdots O-Bindungen mit Abständen zwischen 3.00 und 4.00 \AA und Gilli und Mitarbeiter postulierte: "... *van der Waals is not the physical limit of a long-range electrostatic hydrogen bond interaction*".

Die Diskussion der topologischen Eigenschaften aller BCPs auf H-H-Kontakten ergibt eine durchschnittliche Ladungsdichtekonzentration von $0.05(2) \text{ e/\AA}^3$ und einen Laplacian von durchschnittlich $0.5(2) \text{ e/\AA}^5$. Die ausschließliche Betrachtung der Bindungen, die das van der Waals Kriterium erfüllen, führt zu um 0.01 e/\AA^3 höheren Ladungsdichtekonzentrationen ($0.06(2) \text{ e/\AA}^3$) und im Mittel 0.2 e/\AA^5 höheren Laplacewerten ($0.7(2) \text{ e/\AA}^5$). Werden hingegen nur die längeren H-H-Kontakte einbezogen, ergeben sich Werte von $\bar{\rho}_{BCP} = 0.04(2) \text{ e/\AA}^3$ und $\bar{\nabla}^2 \rho_{BCP} = 0.4(1) \text{ e/\AA}^5$. Diese Ergebnisse liegen im Bereich der von Popelier[114], Singh und Patwari[115] sowie Grabowski[116] theoretisch bestimmten Werte von $\bar{\rho}_{BCP}(\text{H-H}) = 0.0135 - 0.27 \text{ e/\AA}^3$ und $\bar{\nabla}^2 \rho_{BCP}(\text{H-H}) = 0.48 - 3.6 \text{ e/\AA}^5$. Proportionalität zwischen Bindungsstärke und ρ_{BCP} vorausgesetzt[117], liegen sowohl die in der vorliegenden Arbeit experimentell bestimmten als auch die theoretisch von den genannten Autoren berechneten Wasserstoff-Wasserstoff-Kontakte im Bereich

schwacher C-H...O-Bindungen.

Abbildung 10.1 zeigt ergänzend die Gradientenvektorfelder dreier H-H-Kontakte unterschiedlicher Länge. Links ist die mit 1.80 Å kürzeste Di-Wasserstoff-Bindung darge-

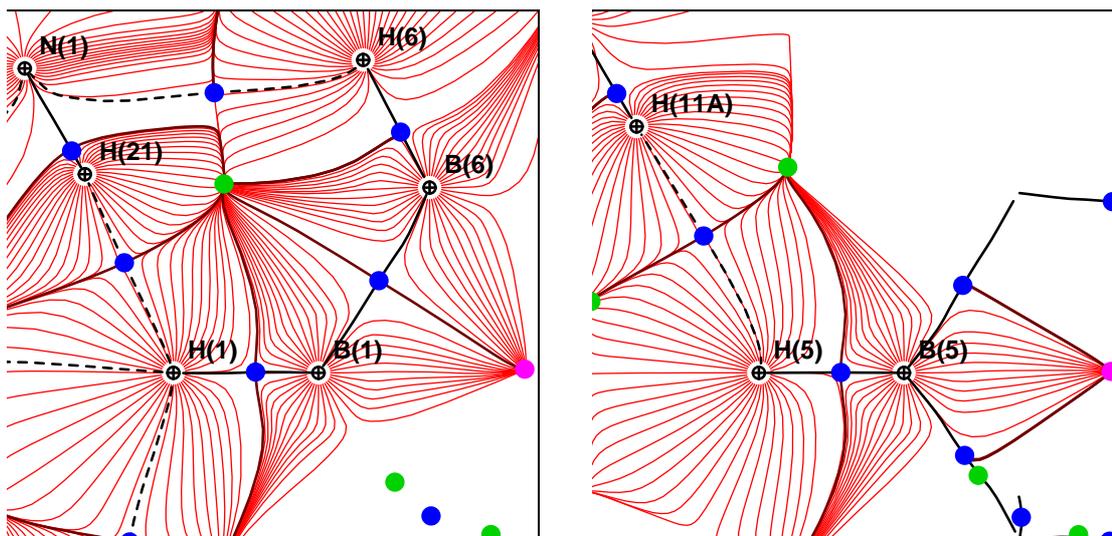


Abbildung 10.1: Gradientenvektorfelder von zwei verschieden langen H-H-Kontakten. links: $r_{H1-H21} = 1.80 \text{ \AA}$, rechts: $r_{H5-H11A} = 2.27 \text{ \AA}$

stellt. Zu erkennen ist die so genannte *mutual penetration*. Sie ist nach Popelier definiert als die Differenz zwischen ungebundenem Radius und gebundenem Radius,[114]

$$\Delta r(A) = r_b(A) - r_0(A). \quad (10.1)$$

Der Radius des nicht in eine H-Brücke involvierten hybridischen Wasserstoffatoms (B-gebunden) beträgt 1.53 \AA , der des protischen (N-gebunden) 1.27 \AA . [114] Mit einem Abstand d zum BCP in der H-Brücke von $d_{H^{\delta+}} = 0.82 \text{ \AA}$ und $d_{H^{\delta-}} = 0.98 \text{ \AA}$ ergibt sich eine *mutual penetration* des H21(-N) von 0.45 und für H1(-B) von 0.55 \AA . Damit ist sie für das hybridische Wasserstoffatom stärker ausgeprägt als für das protische. Dieser Befund stimmt mit der theoretischen Studie an einem Dimer von Aminoboran [114] überein. In Abbildung 10.1 links wird zusätzlich deutlich, dass der BCP stark zum $H21^{\delta+}$ verschoben ist.

Da nun die Existenz von Wasserstoffbrückenbindungen der Form $B-H \cdots H-Y$ erörtert wurde, stellt sich die Frage, welchen Einfluss diese Wechselwirkungen im Kristall auf

Moleküle und submolekulare Einheiten haben. In den Kapiteln 3, 9 und 10 wurde ein Einfluss auf submolekulare Einheiten beobachtet. Hier wurde übereinstimmend ein Ladungstransfer von Bor über den jeweiligen H-H-Kontakt auf die Lewis-Base gefunden. Dies ist in Abbildung 10.2 schematisch dargestellt. Dabei wirkt das elektronegative Y

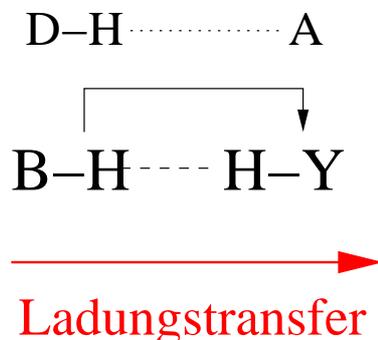


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung des Ladungstransfers über H-H Kontakte. Y = N, O, C.

als Ladungsakzeptor. Der Ladungstransfer führt je nach Zahl und Stärke der beteiligten intermolekularen Bindungen zu einer Ladungsverminderung am Boratom. Im Falle der *closo*-Cluster ist diese gleichmäßig über den jeweiligen Käfig delokalisiert. In der Endkonsequenz beträgt der Ladungsfluss 0.77 e vom Decaboranat(10) auf das Gegenion und 1.54 e im Fall des Dodecaboranat(12). Der beschriebene Ladungstransfer von Anion auf Kation wurde bereits von Chantler und Maslen beobachtet.[96] Sie untersuchten experimentell eine andere Modifikation von $[(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_2^+][\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}]$. Anhand geometrischer Kriterien fanden sie einen sehr kurzen H-H Kontakt mit $r_{\text{H-H}} = 1.86 \text{ \AA}$. Mittels Hirshfeld-Ladungen ermittelten sie eine Ladung des Decaboranat(10) von -1.68 e.

Der intermolekulare Ladungstransport im Kristall des Hydrazinboran ist nicht genau quantifizierbar. Ein Grund dafür ist der überlagerte, ebenfalls nicht messbare, intramolekulare Ladungstransfer von der Lewis-Base auf die Lewis-Säure (siehe Kapitel 9).

Obschon die Existenz der H-H-Kontakte unumstritten ist, bietet es sich an, diese durch andere Untersuchungsmethoden zu verifizieren. Experimentell geeignet hierfür sind spektroskopische Methoden. Intermolekulare Wechselwirkungen beeinflussen benachbarte Bindungen nicht nur in Bezug auf die Bindungslänge, sondern auch auf spektroskopisch anregbare Schwingungen. Dies hat zur Folge, dass B-H-Bindungen, deren Wasserstoffatome in H-H-Kontakte involviert sind, im Infrarot-Spektrum rot verschoben sind. Des Weiteren eignet sich die Schwingungsspektroskopie mit Neutronenstrahlung dazu, die H-H-Schwingungen direkt zu messen.[118] Durch inelastische Neutro-

nenstreuung können auch die Gitterschwingungen aufgelöst werden. Diese Methode hat gegenüber herkömmlicher IR- und Raman-Messungen den Vorteil, dass aufgrund des hohen inelastischen Streubeitrags von H-Atomen, Bindungen, an denen Wasserstoffatome beteiligt sind, gut aufgelöst werden können. Wenn es also gelingt, einzelne Banden H-H-Schwingungen zuzuordnen, könnten Erkenntnisse über die Frequenz der Schwingung und damit auch über die Stärke der betrachteten H-H-Bindung gewonnen werden. Zur Zuordnung der bei $\leq 200 \text{ cm}^{-1}$ erwarteten intermolekularen H-H-Schwingungen müssen theoretische periodische Rechnungen durchgeführt werden. Periodische Rechnungen sollten auch mittels Bader-Formalismus untersucht werden, um bessere Vergleiche mit den experimentellen Ergebnissen anstellen zu können. Dies ist nötig, da die gefundenen topologischen Eigenschaften der BCPs auf den H-H-Kontakten im Bereich der Fehlergrenzen liegen. Die erwähnten periodischen Rechnungen sollten über die von Popelier durchgeführte Berechnung von Dimeren hinaus gehen und sich, zum Beispiel durch Berechnung einer sogenannten Superzelle, dem Kristallverband bestmöglichst annähern.

Kritische Würdigung

Die hier vorgestellten Erkenntnisse beruhen zum größten Teil auf dem Formalismus der Bader-Theorie von Atomen in Molekülen. Wie jede Theorie bietet sie Lösungsansätze für bestimmte Problemstellungen, ohne jedoch uneingeschränkt gelten zu können.

An Punkten, an denen eine Theorie versagt, greift eine andere, wie bei den Gesetzen Newtons und der Quantentheorie (z. B. beim Welle-Teilchen-Dualismus). Problematisch wird es, wenn mehrere Theorien für bestimmte Probleme greifen können (MO vs. VB [119] und Bader vs. Orbitalmodell).

Die Grenzen der Bader-Theorie bieten vielen Theoretikern, wie Frenking und anderen, Ansatzpunkte zu scharfer Kritik. So stellt sich die Frage, ob das Auffinden eines BCP ein hinreichendes Kriterium für die Existenz einer Bindung ist, wie von Bader definiert.[5] Haaland et al. falsifizierten diese Aussage mit der theoretischen Betrachtung von Helium in Adamantan. [120] Es wurden BCPs zwischen dem eingeschlossenen Heliumatom und tertiären Kohlenstoffatomen gefunden. Laut Bader wäre dies eine hinreichende Bedingung für attraktive Wechselwirkungen zwischen He und C. Haaland et al. zeigten hingegen, dass es sich dabei eindeutig um stark antibindende Wechselwirkungen handeln muss. Dennoch urteilten die Autoren, dass dies nicht den Nutzen der QTAIM-Theorie schmälert: “*But since the results reported in this article show that AILs may indicate destabilizing or antibonding interactions, the interpretation must in each case judged on its merits.*“

Nicht alle Theoretiker sind ausnahmslos auf Seiten der Orbitaltheorie. Schwarz beispielsweise diskutierte die Anschauung von Orbitalen im Gegensatz zur Elektronendichte. Er fasst zusammen, dass die 'natürlichen' Ladungen im Gegensatz zu den Bader-Ladungen nicht experimentell zugänglich sind. Zusätzlich sollte man beachten, '...dass die Orbitale, im Gegensatz zur messbaren Dichte, keineswegs eindeutig sind, sie stellen vielmehr willkürliche Zerlegungsstücke der Gesamtelektronendichte dar... ' [121].

Ein entscheidender Unterschied zwischen den die Ladungen beschreibenden Ansätzen, ist das Partitionierungsschema. Bader definiert atomare Basins, während beispielsweise die *natural bonds analysis* zwischen Atom- und Bindungsoptionalen unterscheidet. Mit

solchen Unterschieden in der Partitionierung setzten sich Pendás et al. auseinander. Auf ihrer Suche nach einer allgemeingültigen Lösung resümieren sie: “ *Science being a human enterprise, it is difficult to forecast the future success of a number of competing theories or hypothesis that explain a given series of phenomena. However, a number of convergent pathways, which do not exclusively rely on the efforts of Bader to show the physical roots of QTAIM, show that exhaustive partitionins might be preffered from chemical consistency point of view.*“[107]

Der Kampf um das Für und Wider Baders Theorie wird solange bestehen bleiben, bis es eine andere Theorie gibt, die in diesem Ausmaß der Theorie und dem Experiment gleichermaßen zugänglich ist.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit konnten acht Moleküle der Verbindungsklasse der Borwasserstoffe röntgenographisch untersucht werden. Als Primärquellen wurde sowohl $\text{MoK}\alpha$, als auch Synchrotronstrahlung verwendet. Im Falle des Hydrazinboranmoleküls gelang es zusätzlich, den Datensatz der Röntgenbeugung durch eine Neutronenstudie an der Spallationsquelle in Los Alamos zu ergänzen. Alle Messungen wurden bei möglichst tiefen Temperaturen durchgeführt. In Abhängigkeit der Ausstattung des jeweiligen Messplatzes betragen die Messtemperaturen 100 K, 95 K oder 9 K. Zur Analyse von Bindungsverhältnissen und submolekularen Eigenschaften wurde der AIM-Formalismus von Bader genutzt. Dem besonderen Charakter hydridischer Wasserstoffatome wurde durch Einführung theoretischer κ Rechnung getragen.

Innerhalb der untersuchten Moleküle zeichneten sich vier Verbindungen durch Lewis-Säure-Base-Adduktbildung aus, welche durch die Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares an einem Stickstoffatom mit einem leeren $p(\pi)$ -Orbital eines Boratoms zur Bildung von dativen N-B-Bindungen führt. Es gelang, die vier dativen Bindungen zu analysieren und deren relativen kovalenten bzw. ionischen Anteil zu bestimmen. Anhand klassischer Kriterien konnten die dativen Bindungen in NH_3BF_3 als stark kovalent stabilisierte und $\text{BH}_3\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ als stark ionisch stabilisierte Bindung charakterisiert werden. Die dativen Bindungen in $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ und $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{-B}_{10}\text{H}_{12}$ wurden zwischen den beiden vorigen eingeordnet. Zur genaueren Charakterisierung wurde der Bindungspfad, dessen Laplaceverteilung sowie die zweidimensionale Laplaceverteilung jeder der vier dativen Bindungen herangezogen. Die Quantifizierung des kovalenten Anteils durch die quantitative Bestimmung eines Ladungstransfers entlang der dativen Bindung von der Lewis-Säure auf die Lewis-Base brachte nicht die erwarteten Ergebnisse. Dafür verantwortlich sind diesem Ladungstransfer überlagerte Ladungsflüsse über intra- und intermolekulare Effekte. Es konnte gezeigt werden, dass diese Effekte den Ladungstransfer und damit die Eigenschaften der dativen Bindungen beeinflussen. Die Verbindung NH_3BF_3 zeigte durch Substituenteneffekte (intramolekular) und intermolekulare H-F-Kontakte eine verstärkende Überlagerung mit dem oben beschriebenen Ladungstransfer. Die dative

Bindung zeigte somit stärker kovalenten Charakter. $\text{BH}_3\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ zeigte keine speziellen intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen. Die in dieser Verbindung auftretende dative Bindung ist überwiegend ionisch stabilisiert. Am Beispiel von $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ konnte gezeigt werden, dass intermolekulare Wechselwirkungen einen Ladungsfluss bewirken können, der dem über die dative Bindung erwarteten entgegengesetzt verläuft. Anhand dieser Verbindung gelang es erstmals $\text{B-H}^{\delta-} \cdots \text{H}^{\delta+}\text{-N}$ experimentell zu beschreiben und nach Bader zu analysieren. H-H-Kontakte wurden ebenfalls in den Verbindungen $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+[\text{B}_6\text{H}_7]^-$, $[(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_2)_2]^+[\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}]$ und $[(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N})_2]^+[\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}]$ als Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation gefunden und topologisch analysiert.

Das von Popelier [114] als kreatives Element bezeichnete Wasserstoffatom ist nicht nur dazu fähig, als Akzeptor für seine eigene Wasserstoffbrücke zu fungieren. In dieser Arbeit wurden darüber hinaus zwei- und dreibindige Wasserstoffatome beobachtet. Die durch den Elektronenmangel am Boratom induzierte höhere Bindigkeit der Wasserstoffatome wurde an den Molekülen B_4H_{10} , $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{-B}_{10}\text{H}_{12}$ und $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+[\text{B}_6\text{H}_7]^-$ untersucht. Hierbei wurden sowohl symmetrische als auch asymmetrische Brücken gefunden. In allen Fällen führte die Brückenbildung zu einem Bruch von B-B-Bindungen. Dies äußerte sich im Verschwinden von BCPs zwischen überbrückten oder überkappten B-B-Linien bzw. Flächen. Die neu gebildeten B-H-Bindungen weisen dabei im Allgemeinen eine höhere Elektronendichtepopulation am BCP auf als B-B-Bindungen.

In all diesen Studien erwies sich der Bader-Formalismus als geeignetes Werkzeug, die experimentell gewonnene Elektronendichte zu analysieren. Es wurden ungewöhnliche Bindungssituationen physikalisch sinnvoll interpretiert.

Summary

This work describes eight high resolution X-ray studies on boron hydrides to analyse dative bonds in Lewis acid-base adducts and 2e-3c bonds. The data sets were measured using both MoK α and synchrotron radiation. Additionally, one of the Lewis acid-base adducts (hydrazine borane) was measured at the neutron spallation source of LANSCE (Los Alamos, NM, USA) to get exact hydrogen coordinates and even displacement parameters. In order to obtain high quality data sets temperatures between 9K and 100K were chosen. The data sets were analysed according to Bader's QTAIM formalism.

Four of the eight molecules contain dative bonds. Chemically speaking, such bonds are in between covalent and ionic bonds. The aim of this study was to characterise dative bonds of Lewis acid-base adducts. It was managed to determine the relative amount of ionic and covalent stabilisation, respectively. The dative bond of NH₃BF₃ was the most covalent one, followed by the ones of B₁₀H₁₂-*bis*-acetonitrile and hydrazine borane, while the disubstituted hydrazine bis-borane forms a more ionic dative bond. Both inter- and intramolecular effects contribute to these differences.

Unusual di-hydrogen bonds between protic nitrogen-bonded hydrogen atoms and hydridic boron-bonded hydrogen atoms were detected in the crystal structure of hydrazine borane. Since B₁₀H₁₂-*bis*-acetonitrile, B₆H₇⁻, Decaboranate(10) and Dodecaboranate(12) also form such bonds, it was possible to study di-hydrogen bonds for the first time by experimental electron density analysis.

Boranes are electron deficient systems. In order to stabilise themselves they form 2e-3c bonds. Three different types of these bonds were analysed in this work: bonds forming three-membered rings in Wade cluster; di-hydride bridges and a hydrogen-capped three-membered ring. It was shown that bridging or capping boron-boron bonds by hydrogen atoms causes these bonds to vanish, which was indicated by a loss of BCPs.

In conclusion, this study shows the analysis of unusual bonding situations in boranes and provides a deeper insight into the nature of dative bonds, 2e-3c bonds and di-hydrogen bonds.

Danksagung

Mein herzlichster Dank gilt Herrn Prof. Dr. Peter Luger für die Bereitstellung des überaus interessanten Themas und das Vertrauen, das er in mich setzte. Gerade gegen Ende der Arbeit unterstützte er mich sehr. Ich möchte mich sehr für die Möglichkeit bedanken, an zahlreichen Konferenzen teilnehmen zu können, um meine Arbeit zu präsentieren und interessante Persönlichkeiten zu treffen.

Ebenso bedanke ich mich herzlichst bei Herrn Prof. Dr. Dieter Lentz. Er trieb mit Euphorie und Engagement unsere gemeinsame Arbeit stets voran. Ich danke ihm für die langen Diskussionen teilweise unlösbar scheinender Probleme und die vielen Ideen, die die Aussage und den Inhalt der Arbeit bereicherten. Des Weiteren verdanke ich seinen Bemühungen die äußerst interessante Kooperation mit dem LANSCE in Los Alamos. In diesem Zusammenhang danke ich natürlich in besonderem Maße auch Frau Dr. Monika Hartl, die diese Kooperation erst ermöglichte und mir nicht nur während meiner Zeit in Los Alamos stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Rainer Kickbusch opferte viel Zeit und Nerven für die Darstellung und teilweise Kristallisation der Substanzen, ebenso wie Thomas Hügler. Vielen Dank.

Auf den jährlichen Borchemikertreffen machte ich Bekanntschaft mit Mitgliedern der Arbeitsgruppe Gabel aus Bremen, deren langjährige Erfahrung auf dem Gebiet der Borchemie mir die Auswertung des Datensatz von Dodecaboran(12) ermöglichte.

Dank Wolfgang Morgenroth brachte die Nutzung von Messzeit am Hasylab maximale Erfolge. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Stephan Scheins und Simon Grabowsky für ihr uneingeschränktes Teamwork danken. Durch sie gestaltete sich die Zeit auch außerhalb der Meßhalle überaus angenehm.

Simon Grabowsky danke ich darüberhinaus für die tolle Zusammenarbeit im Rahmen der Mathematik-Vorlesung. Ich bin sehr froh, dass er Mitglied unserer Arbeitsgruppe ge-

worden ist. Gerade in der Zeit des Endsprints konnte ich immer auf seine Hilfe zählen.

Roman Kalinowski danke ich für seine aufopfernde Tätigkeit bei der Lösung der Computerprobleme, Stefan Mebs für so viele an- und aufregende Diskussionen über Gott und die Welt und die Ladungsdichte. Christian Hübschle für das Programm **Mollso** und sein kristallographisches Verständnis. Dr. Dieter Zobel danke ich für die stete Wissensteilung und Pflanzenheilung.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Lentz, insbesondere Thomas, danke ich für die Adoption in ihren Kreis und die 'Medizin' am Ende so manch misslungenen Tages für mich und die mir sehr lieb gewordene Leidensgenossin Meike.

Stephan "Scheinsi" Scheins danke ich für die schöne Zeit. Vor allem für die vielen Gespräche im Bannkreis der Fabeckstr., die Hilfe an allen Ecken und Enden, sowie den Muskelkater nach Luise.

Dine und Micha möchte ich für so manches abgekaute Ohr und so viele aufmunternde Worte nach jedem misslungenen Treffer danken. Ich hoffe, ihr bleibt mir noch lange erhalten. Maddi und Ini danke ich für Diskussionen abseits der Naturwissenschaften. Ini danke für die Begleitung beim Erwachsenwerden.

Meinem 'Schwesterchen' Franzi danke ich für unsere Freundschaft.

Tommi, Mama und Papa und Matze danke ich für ihr unerschütterliches Vertrauen und ihre Geduld, auch wenn ich sie oft nicht hatte. Danke, dass es Euch gibt!

Publikationen

1. D. Förster, M. Messerschmidt, P. Luger, *Acta Cryst., Sect. C* **61** **2005**, 420-421.
2. L. Checinska, D. Förster, W. Morgenroth, P. Luger, *Acta Cryst., Sect. C* **62** **2006**, 454-457.
3. L. Checinska, S. Mebs, Ch. B. Hübschle, D. Förster, W. Morgenroth, P. Luger, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3242-3251.
4. D. Förster, A. Wagner, Ch. B. Hübschle, C. Paulmann, P. Luger, *Z. Naturforsch.* **2007**, *62b*, 696-703.
5. D. Förster, S. Scheins, P. Luger, D. Lentz, W. Preetz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3169-3172.
6. D. Förster, Ch. B. Hübschle, P. Luger, T. Hügler, D. Lentz, *Inorg. Chem.* **2008**, *47* 1874-1876.
7. D. Förster, R. Kickbusch, M. Hartl, L. Daemen, W. Morgenroth, P. Luger, D. Lentz, *Angew. Chem.*, eingereicht.

Vorträge auf internationalen Konferenzen

1. D. Förster, Ch. B. Hübschle, D. Lentz, P. Luger, *Ladungsdichtestudien an Boranen Okt. 2005*, 35. Borchemikertreffen.
2. D. Lentz, D. Förster, R. Kickbusch, Th. Hügler, Ch. B. Hübschle, P. Luger, *Experimentelle Elektronendichtebestimmung an Boranen Okt. 2005*, 35. Borchemikertreffen.
3. D. Förster, Ch. B. Hübschle, D. Lentz, P. Luger, *Electron Density Analysis of Unusual Bonds in Boronclusters: B₄H₁₀ and B₁₀H₁₂-bis-acetonitril Jan. 2006*, Iv-European Charge Density Meeting (ECDM).

4. D. Förster, Ch. B. Hübschle, S. Scheins, D. Lentz, P. Luger, *Electron Density Analysis of Unusual Bonds in Boronclusters: B_4H_{10} and $B_{10}H_{12}$ -bis-acetonitril* **Feb. 2006**, Workshop of the DGK AK 14, Computational Crystallography.
5. D. Lentz, D. Förster, R. Kickbusch, Th. Hügler, Ch. B. Hübschle, P. Luger, *Charge Density and Topological Properties of Boranes and Their Lewis Acid Base Adducts* **Aug. 2006**, 1. Berichtskolloquium DFG SPP 1178.
6. D. Lentz, D. Förster, R. Kickbusch, D. Lentz, P. Luger, *Charge Density and Topological Properties of Boranes and Their Lewis Acid Base Adducts* **Aug. 2006**, 2. Symposium of the Core to Core Program, Japan Society for Promotion of Science.
7. D. Lentz, M. Szwak, D. Förster, R. Kickbusch, P. Luger, *Weak and Strong Intermolecular Interactions- From Tellurtrides and Pseudohalides to Borane Lewis Acid Base Adducts*, **Sep. 2006**, University of Alabama, Tuscaloosa, Al.
8. D. Förster, R. Kickbusch, D. Lentz, P. Luger, *Ladungsdichte und topologische Eigenschaften von Boran Lewis-Säure-Base Addukten* **Okt. 2006**, 36. Borchemikertreffen.
9. D. Förster, R. Kickbusch, T. Hügler, D. Lentz, P. Luger, *Experimentelle Elektronendichtebestimmung an Boranen, Boraten und Boranaten, sowie Lewis-Säure-Base-Addukten* **Sept. 2007**, GDCh- Tagung, Ulm.

Posterpräsentationen auf internationalen Konferenzen

1. D. Förster, E. Rödel, M. Messerschmidt, P. Luger, *Vergleichende Ladungsdichtestudien an Tripeptiden der Form Ala-Xxx-Ala* **Mär. 2005**, 13. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft der Kristallographie (DGK) in Köln.
2. D. Förster, E. Rödel, Ch. B. Hübschle, M. Messerschmidt, P. Luger, *Comparative charge density studies on tripeptides of the Ala-Xxx-Ala type* **Aug 2005**, XX Congress of the International Union of Crystallography (IUCR), Florenz.
3. D. Förster, Ch. B. Hübschle, S. Scheins, D. Lentz, P. Luger, *Electron Density Analysis of Unusual Bonds in Boronclusters: B_4H_{10} and $B_{10}H_{12}$ -bis-acetonitril* **Feb. 2006**, Workshop of the DGK AK 14, Computational Crystallography.
4. L. Chęcinska, D. Förster, E. Rödel, S. Scheins, R. Kalinowski, S. Mebs, Ch. B. Hübschle, B. Dittrich, W. Morgenroth, C. Paulmann, P. Luger, *Electron Density-*

Theory and Applications, Computational Crystallography **Feb. 2006**, Workshop of the DGK AK 14, Computational Crystallography.

Literaturverzeichnis

- [1] L. Pauling: *Die Natur der chemischen Bindung*(Verlag der Chemie, Weinheim, **1976**).
- [2] W. Friedrich, P. Knipping, M. v. Laue, *Sitzungsber., Bayer. Akad. Wiss.* **1912**, 303 und 363.
- [3] P. Coppens, *X-ray Charge density and Chemical Bonding* (New York; Oxford University Press, **1997**);
- [4] T. Koritsánszky, R. Flaig, D. Zobel, H.-G. Krane, W. Morgenroth, P. Luger, *Science* **1998**, *279*, 356.
- [5] R. F. W. Bader: *Atoms in Molecules* (Clarendon Press, Oxford, **1994**).
- [6] P. Coppens, *Angew. Chemie* **2005**, *117*, 6970.
- [7] G. E. Bacon, *Neutron Diffraction* (5th edition, Oxford Press, **1975**).
- [8] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung* (Teubner, Stuttgart,**1996**).
- [9] P. Luger, *Modern X-Ray Analysis on Single Crystals* (de Gruyter, Berlin, New York **1980**).
- [10] E. R. Wölfel, *Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse*; (Vieweg, Braunschweig, **1975**).
- [11] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering From Condensed Matter* (Oxford Press, **1984**); G. L. Squires, *Introduction to the Theory of Neutron Scattering* (Dover, **1996**); N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart & Winston, **1976**).
- [12] R. F. Stewart, *Acta Crystallogr.* , **1976**, *A 32*, 565.

- [13] N. K. Hansen, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1978**, A 34, 909.
- [14] E. Clementi, C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1974**, 14, 177.
- [15] I. N. Levine, *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, **2000**).
- [16] T. Koritsánszky, S. Howard, R. P. Mallinson, Z. W. Su, T. Richter, N. K. Hansen *XD, A Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Charge Densities from X-ray Diffraction Data*. Freie Universität Berlin. User Manual **2001**.
- [17] Z. W. Su, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **1992**, A 48, 188.
- [18] D. Förster, A. Wagner, Ch. B. Hübschle, C. Paulmann, P. Luger, *Z. Naturforsch.* **2007**, 62b, 696.
- [19] D. Cremer, E. Kraka, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 612.
- [20] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (de Gruyter, 101. Auflage, **1995**).
- [21] H. Anane, A. Boutalib, I. Nebot-Gil, F. Tomás, *J. Phys. Chem.* **1998**, A 102, 7070.
- [22] C. Loschen, K. Voigt, J. Frunzke, A. Diefenbach, M. Diedenhofen, G. Frenking, *Z. Anorg. Allg. Chem* **2002**, 628, 1294.
- [23] H.W. Smith, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1965**, 43, 1060; C.E. Nordman, W.N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1856; W.J. Dulmage, W.N. Lipscomb, *Acta Crystallogr.* **1952**, 5, 260; C.E. Nordman, *J. Mol. Struct.* **1999**, 485-486, 299.
- [24] H. C.. Longuet-Higgins, R. P. Bell,
- [25] Ch. Hübschle, M. Messerschmidt, D. Lentz, P. Luger, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2004**, 630, 1313.
- [26] J. Casanova, *The Borane, Carborane, Carbocation Continuum*, (Wiley, New York **1998**)
- [27] W. N. Lipscomb, *Boron Hydrides* (Benjamin, New York **1963**).
- [28] K. Wade, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1971**, 792.
- [29] K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1971**, 18, 1.

- [30] R. E. Williams, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 177.
- [31] J. A. Morrison, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 35.
- [32] M. McKee, Z. Wang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781.
- [33] A. Stone, *J. Mol. Phys.* **1980**, *41*, 1339.
- [34] A. Stone, *J. Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 563.
- [35] E. D. Jemmis, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7017.
- [36] R. P. King, D. H. Rouvray, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7834.
- [37] R. P. King, B. Dai, B. M. Gimarc, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 213.
- [38] B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119.
- [39] Z. Chen, B. King, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3613.
- [40] J. Aihara, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5042.
- [41] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- [42] P. v. R. Schleyer, H. Jiao, N. J. R. Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.
- [43] I. Gutman, M. Milun, N. J. Trinjistić, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1692.
- [44] M. Antipin, R. Boese, D. Bläser, A. Maulitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 326.
- [45] K. A. Lyssenko, M. Yu. Antipin, V. N. Lebedev, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5834.
- [46] E. N. Guryanova, I. P. Goldstein, I. P. Romm, *The Donor-Acceptor Bond*, (Wiley, New York **1975**).
- [47] R. G. Pearson (Ed.), *Hard and Soft Acids and Bases*, (Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsburg, PA, USA **1973**).
- [48] V. Gutman, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, (Plenum, New York **1978**).
- [49] G. N. Lewis, *Valence and Structure of Atoms and Molecules* (The Chemical Catalog Co., Inc., New York **1923**).

- [50] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533;
R. G. Pearson, J. Songstad *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1827;
R. G. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases* (Dowden, Hutchinson and Ross: Stroudsburg, PA **1973**).
- [51] V. Jonas, G. Frengking, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8741.
- [52] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017.
- [53] M. Bühl, T. Steinke, P. v. r. Schleyer, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1179;
S. Geller, J. Hoard, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 399;
J. Hoard, S. Geller, T. B. Owen, *Acta Crystallogr.* **1951**, *4*, 405;
M. Hargittai, I. Hargiitai, *J. Mol. Struct.* **1977**, *39*, 79;
P. H. Clippard, J. C. Hanson, R. C. Taylor, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1971**, *1*, 363;
H. Hess, *Acta Crystallogr.* **1969**, *B 25*, 2338;
W. A. Burns, K. R. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11622.
- [54] L. S. Fischer, K. McNeil, J. Butzen, T. A. Holme, *J. Phys. Chem.* **2000**, *B 104*, 3744.
- [55] L. R. Thorne, R. D. Suenram, F. J. Lovas, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 167.
- [56] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6337.
- [57] S. Trudel, D. F. R. Gilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2814.
- [58] Y. Mo, J. Gao, *J. Phys. Chem.* **2001**, *A 105*, 6530;
A. Y. Timoshkin, A. V. Suvorov, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5687;
S. Sakai, *J. Chem. Phys.* **1995**, *99*, 9080;
E. D. Glendening, A. Streitwiese, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 2900;
S. Dapprich, G. Frenking, *J. Chem. Phys.* **1989**, *99*, 9352;
A. Skancke, P. N. Skancke, *J. Chem. Phys.* **1996**, *100*, 15079.
- [59] N. W. Mitzel, K. Vojinovič, R. Fröhlich, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13705.
- [60] N. Kocher, J. Henn, B. Gostevskii, D. Kost, I. Kalikhman, B. Engels, D. Stalke, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5563.

- [61] S. K. Johnas, E. Weckert, *A Program for Oblique Incidence Correction* (in : annual report HASYLAB/DESY, **2006**, 325.)
- [62] W. Kabsch, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 795-800.
- [63] SHELXL-97-A program for crystal structure refinement, G. M. Sheldrick, University of Goettingen, Germany, **1997**, Release 97-2.
- [64] P. Coppens, *X-ray Charge density and Chemical Bonding* (New York; Oxford University Press, **1997**);
P. Coppens, T. N. Guru Row, P. Leung, E. D. Stevens, P. J. Becker, Y. W. Yang, *Acta Crystallogr.* **1979**, *A35*, 63;
A. S. Brown, M. A. Spackman, *Acta Crystallogr.* **1991**, *A47*, 21.
- [65] A. Volkov, Y. A. Abramov, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **2001**, *A57*, 272.
- [66] R. F. W. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943.
- [67] Yu. A. Abramov, *Acta Crystallogr.* **1997**, *A 53*, 264.
- [68] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.7* (Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **1998**).
- [69] A. Volkov, Y. A. Abramov, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* **2001**, *A 57*, 272.
- [70] J. Cheeseman, T. A. Keith, R. F. W. Bader, *AIMPAC Program Package* McMaster University, Hamilton, Ontario, **1992**.
- [71] MORPHY98, A program written by P. L. A. Popelier with a contribution from R. G. A. Bone, (UMIST, Manchester, England, EU **1998**.)

- [72] S. G. Shore, R. W. Parry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6084.
- [73] E. W. Hudges, *ibid.* **1956**, *78*, 502.
- [74] E. L. Lippert, W. N. Lipscomb, *ibid.* **1958**, 503.
- [75] M. Bühl, T. Steinke, P. v. Rague Schleyer, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *9*, 1179.
- [76] A.C. Larson, R. B. von Dreele, GSAS program, (MS-H805, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545)
- [77] Crystal Impact DIAMOND 2006 Version 3.1. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.
- [78] A. J. C. Wilson, *International Tables of Crystallography* (Vol. C ed. Kluwer Academic Publishers, **1992**).
- [79] A. Tippe, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 464; R. Brill, H. Dietrich, H. Dierks, *Acta Crystallogr.* **1971**, *B 27*, 2003.
- [80] G. H. Penner, B. Ruscitti, J. Reynolds, I. Swainson, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7064.
- [81] C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1953**, *23*, 1856.
- [82] M. A. Toft, J. B. Leach, F. L. Himpsl, S. G. Shore, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1952.
- [83] M. Bhl, P. v. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 477.
- [84] P. T. Brain, C. A. Morrison, S. Parsons, D. W. H. Rankin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4589.
- [85] A. Tippe, W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.* **1969**, *3*, 464.
- [86] M. Messerschmidt, S. Scheins, P. Luger, *Acta Crystallogr.* **2005**, *B61*, 115.
- [87] R. F. W. Bader, D. A. Legare, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 657.
- [88] Ch. B. Hübschle, P. Luger, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 901.
- [89] K. A. Solntsev, Yu. A. Buslaev, N. T. Kuznetsov, *it Russ. J. of Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 633.
- [90] A. M. Mebel, O. P. Charkin, K. A. Solntsev, N. T. Kuznetsov, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1988**, *33*, 958.

- [91] W. Preetz, A. Heinrich, J. Thiesing, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 1319; J. Baurmeister, A. Franken, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **1995**, *50b*, 623.
- [92] B. Dittrich, *Herleitung atomarer Eigenschaften von Oligopeptiden, aus ihren experimentellen Elektronendichten*, Dissertation Freie Universität, Berlin, **2002**.
- [93] R. J. Gillespie, *J. Chem. Soc. Rev.* **1979**, 315.
- [94] P. v. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6765.
- [95] A. Burkhardt, U. Wedig, H. G. v. Schnering, A. Savin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 437.
- [96] C. T. Chantler, E. N. Maslen, *Acta Crystallogr.* **1989**, *B 45*, 290.
- [97] A. Wagner, R. Flaig, D. Zobel, B. Dittrich, P. Bombicz, M. Strümpel, P. Luger, T. Koritsánszky, H. G. Krane, *J. Phys. Chem.* **2002**, *A 106*, 6581.
- [98] Berechnet aus Datensätzen der Dissertationsarbeit von Dr. Stephan Scheins [104]
- [99] M. Hofmann, P. Rague v. Schleyer, M. Regitz, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 3291.
- [100] R. F. W. Bader in **The Encyclopedia of Computational Chemistry** (Eds.: P. von R. Schleyer, N. L. Alinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. Schaefer III, P. R. Schreiner), Wiley, Chichester, **1998**, 12, 13 Eu; R. F. W. Bader, P. L. A. Popelier, T. A. Keith, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 647; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 620.
- [101] P. Macchi, A. Sironi, in *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, (Eds. Ch. F. Matta, R. J. Boyd), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, p. 356.
- [102] S. Grabowsky, T., Pfeuffer, L. Checinska, M. Weber, W. Morgenroth, P. Luger, T. Schirmeister *Chem. Bio. Chem.* **2006**,.
- [103] P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1447.
- [104] S. Scheins, Dissertation am FB Biochemie, Chemie und Pharmazie, Freie Universität Berlin, **2006**.
- [105] W. Scherer, G. S. McGrady, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1816; P. Macchi, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1447; und darin zitierte Literatur.

- [106] Y. Mo, L. Song, W. Wu, Q. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3974.
- [107] A. M. Pendás, M. A. Blanco, E. Francisco, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 161.
- [108] T. Steiner, *Angw. Chem.* **2002**, *114*, 50.
- [109] D. J. Sutor, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1105; R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063; M. Meot-Ner, C. A. Deakyne, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 474; C. A. Deakyne, M. Meot-Ner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 469; I. Alkorta, I. Rozas, Elguero, *J. Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 163.
- [110] J. C. Lee, E. Peris, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11014.
- [111] T. B. Richardson, S. de Gala, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12875.
- [112] G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441.
- [113] P. Gilli, V. Bertolasi, V. Ferretti, G. Gilli, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 909.
- [114] P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1873.
- [115] P. C. Singh, G. Naresh Patwari, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 265.
- [116] S. J. Grabowski, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10739.
- [117] D. Cremer, E. Kraka, T. S. Slee, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, T. T. Nguyen-Dang, P. J. MacDougall, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5069.
- [118] S. Li, M. B. Hall, J. Eckert, C. M. Jensen, A. Albinai, *J. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2903.
- [119] R. Hoffmann, S. Shaik, P. C. Hiberty, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 750.
- [120] A. Haaland, D. J. Shorokhov, N. V. Tverdova, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4416.
- [121] W. Shu-Guang, W. H. E. Schwarz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1827.

Anhang

Hydrazinboran

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	R/L	TP	TBL	KAP	LMX	SITESYM	CHEMCON
N(1)	N(2)	X	N(1)	B(1)	Y	R	2	1	1	4	NO	
N(2)	N(1)	X	N(2)	B(1)	Y	R	2	1	2	4	NO	
B(1)	N(1)	Z	B(1)	H(2)	Y	R	2	2	3	4	NO	
H(1)	B(1)	Z	H(1)	H(2)	Y	R	1	3	4	2	NO	
H(2)	B(1)	Z	H(2)	H(3)	Y	R	1	3	4	2	NO	
H(3)	B(1)	Z	H(3)	H(2)	Y	R	1	3	4	2	NO	
H(4)	N(1)	Z	H(4)	H(5)	Y	R	1	3	5	2	NO	
H(5)	N(1)	Z	H(5)	H(4)	Y	R	1	3	5	2	NO	H(4)
H(6)	N(2)	Z	H(6)	H(7)	Y	R	1	3	6	2	NO	
H(7)	N(2)	Z	H(7)	H(6)	Y	R	1	3	6	2	NO	H(6)
KEY	XYZ	-U2-	-U3-	-U4-	M-	-D-	-Q-	-O-	-H-			
N(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	110	11111	1111111	111111111			
N(2)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111			
B(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111			
H(1)	000	000000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(2)	000	000000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(3)	000	000000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(4)	000	000000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(5)	000	000000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(6)	000	000000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(7)	000	000000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			

res-file letzte Verfeinerung LIMITS nat 2000 ntx 31 lmx 4 nzz 30 nto 0 nsc 20 ntb 20
 nov 2500
 USAGE 10 2 4 6 0 1 0 1 3 4 112 1 13 1 0.019079 0.039274 0.019079 0.039274 0.023805 0.047719
 0.929831 0.293E+04
 -2.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.333300
 0.000000 0.000000 0.000000
 N(1) 1 2 2 1 3 2 1 1 4 1 0 0.361640 0.121628 0.560845 1.0000
 0.009573 0.010293 0.010453 0.000057 0.000027 0.000581 5.3628 0.0000 -0.0527 0.0239 0.0000

-0.0209 -0.0172 0.0128 -0.0777 0.0172 -0.0028 -0.1206 -0.1582 -0.0022 -0.0047 0.1362 -0.0259
-0.0190 -0.0017 0.0084 -0.1091 0.0893 0.0021 0.0003 0.0250 0.0294
N(2) 1 2 1 2 3 2 1 2 4 1 0 0.343372 0.380912 0.620711 1.0000
0.011566 0.012082 0.012696 0.000953 -0.000417 -0.001709 5.4480 0.0000 -0.0884 0.0210 -0.0554
0.0483 0.0085 -0.0768 -0.0520 -0.0133 -0.0100 -0.0357 0.0498 -0.0324 0.0167 0.1274 0.0290 0.0384
0.0046 0.0057 0.0118 -0.0033 0.0378 0.0218 0.0305 -0.0521
B(1) 3 2 1 3 5 2 2 3 4 1 0 0.392721 0.136050 0.398652 1.0000
0.012566 0.015940 0.010869 -0.000527 0.000266 -0.000629 2.1697 0.0000 -0.0439 -0.1253 -0.0070
-0.0678 0.0197 0.0300 0.0105 0.0065 0.3496 -0.0268 -0.0373 0.0032 0.0303 -0.0167 -0.3079 0.1645
0.0114 0.1088 0.0306 0.0169 0.0496 0.2220 0.1045 -0.0323
H(1) 3 2 3 4 5 1 3 4 2 1 0 0.468560 0.281400 0.392100 1.0000
0.026500 0.038100 0.045900 -0.012200 0.003400 -0.001000 1.0327 0.0000 0.0000 0.0000 0.0592
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2) 3 2 3 5 6 1 3 4 2 1 0 0.418300 -0.089600 0.362200 1.0000
0.113000 0.028700 0.020900 0.025800 0.017200 -0.003200 1.2989 0.0000 0.0000 0.0000 0.3976
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(3) 3 2 3 6 5 1 3 4 2 1 0 0.320000 0.214600 0.332000 1.0000
0.047900 0.029200 0.041100 0.009600 0.008000 0.005100 1.1410 0.0000 0.0000 0.0000 0.1136
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(4) 3 2 1 7 8 1 3 5 2 1 0 0.293800 0.022100 0.571500 1.0000
0.049200 0.014400 0.024200 0.008400 0.000700 0.003700 0.8527 0.0000 0.0000 0.0000 0.1204
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(5) 3 2 1 8 7 1 3 5 2 1 7 0.418740 0.029400 0.612900 1.0000
0.046800 0.006600 0.021600 -0.001400 -0.004000 -0.005900 0.8527 0.0000 0.0000 0.0000 0.1204
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(6) 3 2 2 9 10 1 3 6 2 1 0 0.341700 0.362200 0.728490 1.0000
0.063900 0.017000 0.027700 0.008800 -0.006800 -0.003100 0.9208 0.0000 0.0000 0.0000 0.1252
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(7) 3 2 2 10 9 1 3 6 2 1 9 0.405980 0.485000 0.592200 1.0000
0.028900 0.044400 0.037800 0.008600 -0.007400 -0.027300 0.9208 0.0000 0.0000 0.0000 0.1252
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
1 0.992874 0.947773 0.947773 0.947773 0.947773 0.947773

1 0.983706 1.034487 1.034487 1.034487 1.034487 1.034487
 2 1.080075 1.006019 1.006019 1.006019 1.006019 1.006019
 3 1.077411 1.310179 1.310179 1.310179 1.310179 1.310179
 3 1.258203 1.595244 1.595244 1.595244 1.595244 1.595244
 3 1.225840 1.607079 1.607079 1.607079 1.607079 1.607079
 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00
 0.0000E+00
 0.995425E+00

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
N(1)	5.50(2)	0.00(0)	-0.07(1)	0.01(1)	0.00(0)
N(2)	5.56(2)	0.00(0)	-0.08(0)	0.03(0)	-0.04(0)
B(1)	2.52(3)	0.00(0)	-0.01(1)	-0.03(1)	-0.05(1)
H(1)	1.04(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(0)
H(2)	1.04(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(0)
H(3)	1.04(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(0)
H(4)	0.74(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(5)	0.74(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(6)	0.91(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.11(0)
H(7)	0.91(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.11(0)

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
N(1)	0.00(1)	-0.02(0)	0.02(0)	-0.08(1)	0.00(1)
N(2)	0.05(0)	0.02(0)	-0.05(0)	-0.05(1)	-0.01(0)
B(1)	-0.07(1)	-0.02(1)	0.02(1)	-0.01(1)	-0.01(1)
H(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(6)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
N(1)	0.01(1)	-0.12(1)	-0.14(1)	-0.01(1)	-0.03(1)	0.13(1)	-0.02(1)
N(2)	0.00(0)	-0.04(1)	0.07(0)	-0.04(1)	0.01(1)	0.12(1)	0.00(1)
B(1)	0.28(1)	0.00(1)	0.03(1)	-0.03(1)	0.03(1)	0.00(1)	-0.22(1)

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
N(1)	0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.07(1)	0.02(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.04(1)	0.06(1)
N(2)	0.03(1)	0.00(1)	-0.02(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.03(1)	-0.05(1)
B(1)	0.09(1)	-0.03(1)	0.02(1)	-0.05(1)	-0.03(1)	0.04(1)	0.11(1)	-0.02(1)	0.04(1)

Hydrazin-*bis*-boran

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	R/L	TP	TBL	KAP	LMX	SITESYM	CHEMCON
O(1)	C(1)	Z	O(1)	C(4)	Y	R	2	1	1	4	NO	
O(2)	C(3)	Z	O(2)	C(2)	Y	R	2	1	1	4	NO	O(1)
N(1)	B(1)	Z	N(1)	H(2N)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(1)	O(1)	X	C(1)	C(2)	Y	R	2	3	3	4	NO	
C(2)	C(1)	X	C(2)	O(2)	Y	R	2	3	3	4	NO	
C(3)	O(2)	X	C(3)	C(4)	Y	R	2	3	3	4	NO	C(1)
C(4)	C(3)	X	C(4)	O(1)	Y	R	2	3	3	4	NO	C(2)
B(1)	N(1)	Z	B(1)	H(3B)	Y	R	2	4	4	4	NO	
H(1L)	C(1)	Z	H(1L)	C(2)	Y	R	1	5	5	1	NO	
H(1N)	N(1)	Z	H(1N)	B(1)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(6L)	C(3)	Z	H(6L)	O(2)	Y	R	1	5	5	1	NO	H(1L)
H(2N)	N(1)	Z	H(2N)	B(1)	Y	R	1	5	6	1	NO	H(1N)
H(7L)	C(4)	Z	H(7L)	O(1)	Y	R	1	5	5	1	NO	H(1L)
H(3B)	B(1)	Z	H(3B)	N(1)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(1B)	B(1)	Z	H(1B)	N(1)	Y	R	1	5	7	1	NO	H(3B)
H(5L)	C(3)	Z	H(5L)	O(2)	Y	R	1	5	5	1	NO	H(1L)
H(2B)	B(1)	Z	H(2B)	N(1)	Y	R	1	5	7	1	NO	H(3B)
H(3L)	C(2)	Z	H(3L)	O(2)	Y	R	1	5	5	1	NO	H(1L)
H(2L)	C(1)	Z	H(2L)	O(1)	Y	R	1	5	5	1	NO	H(1L)
H(8L)	C(4)	Z	H(8L)	O(1)	Y	R	1	5	5	1	NO	H(1L)
H(4L)	C(2)	Z	H(4L)	O(2)	Y	R	1	5	5	1	NO	H(1L)

KEY	XYZ	-U2-	-U3-	-U4-	M-	-D-	-Q-	-O-	-H-
O(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
O(2)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
N(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
C(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
C(2)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
C(3)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
C(4)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
B(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
H(1L)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(1N)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(6L)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(2N)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(7L)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(3B)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(1B)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(5L)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(2B)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(3L)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(2L)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(8L)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(4L)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000

res-file letzte Verfeinerung

LIMITS nat 2000 ntx 31 lmx 4 nzz 30 nto 0 nsc 20 ntb 20 nov 2500

USAGE 21 2 4 7 0 1 0 1 5 2 223 1 13 1

0.020112 0.032012 0.020112 0.032012 0.023176 0.046473 0.455640 0.101E+04

-2.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.333300

0.000000 0.000000 0.000000

O(1) 3 2 4 1 7 2 1 1 4 1 0 0.096508 0.135792 0.443190 1.0000

0.004576 0.005243 0.003254 0.000186 0.001216 -0.000948 6.1034 0.0000 0.0007 -0.0863 -0.0603

-0.1175 0.0000 0.1042 0.1009 0.0060 0.0713 -0.0018 -0.0165 0.0341 -0.0009 0.0007 -0.0284 0.0114

-0.0019 -0.0022 -0.0060 0.0024 0.0003 0.0257 -0.0010 0.0033

O(2) 3 2 6 2 5 2 1 1 4 1 1 0.289408 0.090492 0.235660 1.0000

0.003919 0.009337 0.003341 0.000643 0.001187 -0.000763 6.1034 0.0000 0.0007 -0.0863 -0.0603

-0.1175 0.0000 0.1042 0.1009 0.0060 0.0713 -0.0018 -0.0165 0.0341 -0.0009 0.0007 -0.0284 0.0114

-0.0019 -0.0022 -0.0060 0.0024 0.0003 0.0257 -0.0010 0.0033

N(1) 3 2 8 3 12 2 2 2 4 1 0 0.444429 0.068296 1.000611 1.0000

0.003337 0.004173 0.003331 0.000164 0.000157 0.000138 5.6144 0.0000 0.1192 0.0632 0.0678

-0.0234 -0.1200 -0.0431 -0.0636 -0.0993 0.2838 0.0141 0.0089 0.0179 0.0228 -0.0083 -0.2230

0.0479 0.0070 0.0196 -0.0115 0.0431 0.0148 0.1201 -0.0151 -0.0071

C(1) 1 2 1 4 5 2 3 3 4 1 0 0.262080 0.086303 0.465736 1.0000

0.005942 0.006418 0.003442 0.001263 -0.000447 0.000512 4.4583 0.0000 -0.0956 -0.0731 0.0010

0.0878 -0.0022 0.0063 -0.1153 0.0096 -0.0051 -0.2269 -0.2655 -0.0040 0.0046 0.2427 -0.0493
0.0318 0.0053 0.0145 -0.0688 0.1319 0.0013 -0.0040 0.0357 0.0496
C(2) 1 2 4 5 2 2 3 3 4 1 0 0.358593 0.148858 0.358297 1.0000
0.003574 0.008937 0.005106 -0.000424 -0.000085 -0.000518 4.4095 0.0000 -0.0221 -0.0981 -0.0065
0.0809 -0.0072 -0.0062 0.0791 0.0833 0.0008 -0.1645 -0.2817 0.0052 0.0026 0.2520 -0.0808 0.0698
0.0043 0.0054 -0.0290 0.1482 -0.0037 -0.0067 0.0635 0.0494
C(3) 1 2 2 6 7 2 3 3 4 1 4 0.122042 0.137840 0.213730 1.0000
0.004347 0.008432 0.003278 0.000291 0.000049 0.000530 4.4583 0.0000 -0.0956 -0.0731 0.0010
0.0878 -0.0022 0.0063 -0.1153 0.0096 -0.0051 -0.2269 -0.2655 -0.0040 0.0046 0.2427 -0.0493
0.0318 0.0053 0.0145 -0.0688 0.1319 0.0013 -0.0040 0.0357 0.0496
C(4) 1 2 6 7 1 2 3 3 4 1 5 0.026822 0.074907 0.321496 1.0000
0.004048 0.007082 0.004413 -0.001500 0.000792 -0.001224 4.4095 0.0000 -0.0221 -0.0981 -0.0065
0.0809 -0.0072 -0.0062 0.0791 0.0833 0.0008 -0.1645 -0.2817 0.0052 0.0026 0.2520 -0.0808 0.0698
0.0043 0.0054 -0.0290 0.1482 -0.0037 -0.0067 0.0635 0.0494
B(1) 3 2 3 8 14 2 4 4 4 1 0 0.293963 0.054829 0.892879 1.0000
0.004930 0.009138 0.006205 0.000205 -0.001591 0.000911 1.9479 0.0000 -0.0138 -0.0208 -0.0610
-0.1615 0.0085 -0.0190 -0.0393 -0.0034 0.0793 0.0025 0.0045 -0.0005 0.0269 0.0100 -0.0093 0.0446
0.0181 -0.0264 -0.0538 -0.0670 0.0131 -0.0536 0.0353 0.0145
H(1L) 3 2 4 9 5 1 5 5 1 1 0 0.305725 0.138035 0.558243 1.0000
0.019153 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7417 0.0000 0.0000 0.0000 0.0770
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(1N) 3 2 3 10 8 1 5 6 1 1 0 0.407008 0.073208 1.090317 1.0000
0.012118 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.5980 0.0000 0.0000 0.0000 0.0443
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(6L) 3 2 6 11 2 1 5 5 1 1 9 0.078094 0.084512 0.121897 1.0000
0.015707 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7417 0.0000 0.0000 0.0000 0.0770
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2N) 3 2 3 12 8 1 5 6 1 1 10 0.511672 0.166898 0.987860 1.0000
0.008629 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.5980 0.0000 0.0000 0.0000 0.0443
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(7L) 3 2 7 13 1 1 5 5 1 1 9 -0.097861 0.118225 0.310266 1.0000
0.017931 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7417 0.0000 0.0000 0.0000 0.0770
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(3B) 3 2 8 14 3 1 5 7 1 1 0 0.349837 0.047131 0.792339 1.0000

0.046422 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.4553 0.0000 0.0000 0.0000 0.1258
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(1B) 3 2 8 15 3 1 5 7 1 1 14 0.224353 -0.063475 0.916276 1.0000
0.041751 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.4553 0.0000 0.0000 0.0000 0.1258
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(5L) 3 2 6 16 2 1 5 5 1 1 9 0.115352 0.267951 0.208218 1.0000
0.015065 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7417 0.0000 0.0000 0.0000 0.0770
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2B) 3 2 8 17 3 1 5 7 1 1 14 0.212850 0.169852 0.901598 1.0000
0.043684 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.4553 0.0000 0.0000 0.0000 0.1258
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(3L) 3 2 5 18 2 1 5 5 1 1 9 0.357732 0.279303 0.355946 1.0000
0.015043 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7417 0.0000 0.0000 0.0000 0.0770
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2L) 3 2 4 19 1 1 5 5 1 1 9 0.263281 -0.043982 0.470372 1.0000
0.016389 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7417 0.0000 0.0000 0.0000 0.0770
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(8L) 3 2 7 20 1 1 5 5 1 1 9 0.029305 -0.055426 0.324876 1.0000
0.014702 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7417 0.0000 0.0000 0.0000 0.0770
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(4L) 3 2 5 21 2 1 5 5 1 1 9 0.483425 0.105730 0.368606 1.0000
0.018551 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7417 0.0000 0.0000 0.0000 0.0770
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
1 0.972539 0.966044 0.966044 0.966044 0.966044 0.966044
2 0.942918 0.837580 0.837580 0.837580 0.837580 0.837580
3 0.943711 0.895940 0.895940 0.895940 0.895940 0.895940
4 1.080075 1.006019 1.006019 1.006019 1.006019 1.006019
5 1.200000 1.200000 1.200000 1.200000 1.200000 1.200000
5 1.200000 1.200000 1.200000 1.200000 1.200000 1.200000
5 1.077411 1.310179 1.310179 1.310179 1.310179 1.310179
0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00

0.0000E+00

0.101038E+01

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
O(1)	6.10(2)	0.00(0)	0.00(0)	-0.09(1)	-0.06(1)
O(2)	6.10(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.09(0)	-0.06(0)
N(1)	5.61(6)	0.00(0)	0.12(1)	0.06(1)	0.07(1)
C(1)	4.46(4)	0.00(0)	-0.10(1)	-0.07(1)	0.00(1)
C(2)	4.41(4)	0.00(0)	-0.02(1)	-0.10(1)	-0.01(1)
C(3)	4.46(0)	0.00(0)	-0.10(0)	-0.07(0)	0.00(0)
C(4)	4.41(0)	0.00(0)	-0.02(0)	-0.10(0)	-0.01(0)
B(1)	1.95(5)	0.00(0)	-0.01(1)	-0.02(1)	-0.06(1)
H(1L)	0.74(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(1)
H(1N)	0.60(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(1)
H(6L)	0.74(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(2N)	0.60(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(0)
H(7L)	0.74(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(3B)	1.46(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(1)
H(1B)	1.46(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(5L)	0.74(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(2B)	1.46(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(0)
H(3L)	0.74(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(2L)	0.74(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(8L)	0.74(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(4L)	0.74(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
O(1)	-0.12(1)	0.00(0)	0.10(0)	0.10(0)	0.01(0)
O(2)	-0.12(0)	0.00(0)	0.10(0)	0.10(0)	0.01(0)
N(1)	-0.02(1)	-0.12(1)	-0.04(1)	-0.06(1)	-0.10(1)
C(1)	0.09(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.12(1)	0.01(1)
C(2)	0.08(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.08(1)	0.08(1)
C(3)	0.09(0)	0.00(0)	0.01(0)	-0.12(0)	0.01(0)
C(4)	0.08(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.08(0)	0.08(0)
B(1)	-0.16(1)	0.01(1)	-0.02(1)	-0.04(1)	0.00(1)

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
O(1)	0.07(1)	0.00(0)	-0.02(0)	0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.03(0)
O(2)	0.07(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.03(0)
N(1)	0.28(2)	0.01(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.02(1)	-0.01(1)	-0.22(1)
C(1)	-0.01(1)	-0.23(1)	-0.27(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.24(1)	-0.05(1)
C(2)	0.00(1)	-0.16(1)	-0.28(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.25(1)	-0.08(1)
C(3)	-0.01(0)	-0.23(0)	-0.27(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.24(0)	-0.05(0)
C(4)	0.00(0)	-0.16(0)	-0.28(0)	0.01(0)	0.00(0)	0.25(0)	-0.08(0)
B(1)	0.08(2)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.01(1)	-0.01(1)

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
O(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)
O(2)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)
N(1)	0.05(2)	0.01(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.04(1)	0.01(1)	0.12(1)	-0.02(1)	-0.01(1)
C(1)	0.03(1)	0.01(1)	0.01(1)	-0.07(1)	0.13(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.04(1)	0.05(1)
C(2)	0.07(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.03(1)	0.15(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.06(1)	0.05(1)
C(3)	0.03(0)	0.01(0)	0.01(0)	-0.07(0)	0.13(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(0)	0.05(0)
C(4)	0.07(0)	0.00(0)	0.01(0)	-0.03(0)	0.15(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.06(0)	0.05(0)
B(1)	0.04(2)	0.02(2)	-0.03(2)	-0.05(2)	-0.07(2)	0.01(1)	-0.05(2)	0.04(1)	0.01(1)

NH₃BF₃

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	R/L	TP	TBL	KAP	LMX	SITESYM	CHEMCO
F(1)	B(1)	Z	F(1)	F(3)	Y	R	2	1	1	4	NO	
F(2)	B(1)	Z	F(2)	F(1)	Y	R	2	1	1	4	NO	F(1)
F(3)	B(1)	Z	F(3)	F(2)	Y	R	2	1	1	4	NO	F(1)
N(1)	B(1)	Z	N(1)	H(3)	Y	R	2	2	2	4	NO	
B(1)	N(1)	Z	B(1)	F(3)	Y	R	2	3	3	4	NO	
H(1)	N(1)	Z	H(1)	H(2)	Y	R	1	4	4	1	NO	
H(2)	N(1)	Z	H(2)	H(3)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1)
H(3)	N(1)	Z	H(3)	H(2)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1)

KEY	XYZ	-U2-	---U3---	---U4---	M-	-D-	-Q-	-O-	---H---
F(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
F(2)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
F(3)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
N(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
B(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111
H(1)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(2)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000
H(3)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000

res-file letzte Verfeinerung LIMITS nat 2000 ntx 31 lmx 4 nzz 30 nto 0 nsc 20 ntb 20

nov 2500

USAGE 8 2 4 4 0 1 0 1 4 4 129 1 13 1

0.013093 0.023726 0.013093 0.023726 0.015103 0.030093 0.699224 0.189E+04

-2.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.333300

0.000000 0.000000 0.000000

F(1) 3 2 5 1 3 2 1 1 4 1 0 0.924361 1.047862 0.327490 1.0000

0.017166 0.008651 0.013798 -0.003550 -0.000516 0.001776 7.4722 0.0000 -0.0119 -0.0114 -0.0171

-0.0274 -0.0022 -0.0048 0.0045 0.0056 -0.0139 -0.0131 -0.0051 0.0008 0.0245 -0.0135 0.0034

0.0013 -0.0005 -0.0069 -0.0048 -0.0060 0.0045 0.0033 -0.0015 -0.0009

F(2) 3 2 5 2 1 2 1 1 4 1 1 0.806372 0.838532 0.190213 1.0000

0.013367 0.015897 0.008640 0.000796 -0.002426 -0.001737 7.4722 0.0000 -0.0119 -0.0114 -0.0171

-0.0274 -0.0022 -0.0048 0.0045 0.0056 -0.0139 -0.0131 -0.0051 0.0008 0.0245 -0.0135 0.0034

0.0013 -0.0005 -0.0069 -0.0048 -0.0060 0.0045 0.0033 -0.0015 -0.0009

F(3) 3 2 5 3 2 2 1 1 4 1 1 0.691408 0.911755 0.408207 1.0000

0.011152 0.013277 0.015318 0.003077 0.004757 0.001817 7.4722 0.0000 -0.0119 -0.0114 -0.0171

-0.0274 -0.0022 -0.0048 0.0045 0.0056 -0.0139 -0.0131 -0.0051 0.0008 0.0245 -0.0135 0.0034

0.0013 -0.0005 -0.0069 -0.0048 -0.0060 0.0045 0.0033 -0.0015 -0.0009

N(1) 3 2 5 4 8 2 2 2 4 1 0 0.954027 0.761560 0.408601 1.0000

0.009714 0.009018 0.008948 0.000733 -0.000450 0.000334 5.3415 0.0000 0.0143 0.0077 0.0319
 0.0322 -0.0004 0.0153 0.0031 -0.0273 0.1538 -0.0236 -0.0161 -0.0129 -0.0071 0.0216 -0.1154 -
 0.0206 -0.0083 -0.0010 0.0125 0.0074 -0.0040 0.0603 0.0247 -0.0093
 B(1) 3 2 4 5 3 2 3 3 4 1 0 0.839280 0.895066 0.329947 1.0000
 0.008907 0.007841 0.007949 -0.000056 0.000386 0.000091 2.1237 0.0000 0.0272 -0.0104 -0.0552
 -0.0220 0.0175 0.0218 0.0102 0.0412 0.3199 -0.0113 -0.0163 0.0317 0.0130 0.0085 -0.3586 0.1423
 0.0108 -0.0202 -0.0015 -0.0078 -0.0200 0.2337 0.0109 -0.0221
 H(1) 3 2 4 6 7 1 4 4 1 1 0 0.892297 0.650937 0.407295 1.0000
 0.023353 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7059 0.0000 0.0000 0.0000 0.1542
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 H(2) 3 2 4 7 8 1 4 4 1 1 6 0.975738 0.792449 0.513191 1.0000
 0.022157 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7059 0.0000 0.0000 0.0000 0.1542
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 H(3) 3 2 4 8 7 1 4 4 1 1 6 1.069195 0.751423 0.364912 1.0000
 0.022579 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7059 0.0000 0.0000 0.0000 0.1542
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 1 0.985376 1.575544 1.575544 1.575544 1.575544 1.575544
 2 1.003628 0.958894 0.958894 0.958894 0.958894 0.958894
 3 1.160968 1.101822 1.101822 1.101822 1.101822 1.101822
 4 1.186832 1.379824 1.379824 1.379824 1.379824 1.379824
 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00
 0.0000E+00
 0.998962E+00

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
F(1)	7.47(1)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	-0.02(0)
F(2)	7.47(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	-0.02(0)
F(3)	7.47(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	-0.02(0)
N(1)	5.34(5)	0.00(0)	0.01(1)	0.01(1)	0.03(1)
B(1)	2.12(4)	0.00(0)	0.03(1)	-0.01(1)	-0.06(1)
H(1)	0.71(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.15(1)
H(2)	0.71(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.15(0)
H(3)	0.71(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.15(0)

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
F(1)	-0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)
F(2)	-0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)
F(3)	-0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)
N(1)	0.03(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.00(1)	-0.03(1)
B(1)	-0.02(1)	0.02(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.04(1)

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
F(1)	-0.01(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.02(0)	-0.01(0)	0.00(0)
F(2)	-0.01(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.02(0)	-0.01(0)	0.00(0)
F(3)	-0.01(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.02(0)	-0.01(0)	0.00(0)
N(1)	0.15(1)	-0.02(1)	-0.02(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.02(1)	-0.12(1)
B(1)	0.32(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.03(1)	0.01(1)	0.01(1)	-0.36(1)

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
F(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(2)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
F(3)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
N(1)	-0.02(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.06(1)	0.02(1)	-0.01(1)
B(1)	0.14(2)	0.01(2)	-0.02(2)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.23(1)	0.01(1)	-0.02(1)

bis-Acetonitril-B₁₀H₁₂.

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	R/L	TP	TBL	KAP	LMX	SITESYM	CHEM
N(1)	C(1)	Z	N(1)	DUM1	Y	R	2	1	1	4	NO	
C(1)	N(1)	Z	C(1)	DUM1	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(2)	C(1)	Z	C(2)	H(2A)	Y	R	2	2	3	4	NO	
B(1)	N(1)	X	B(1)	B(4)	Y	R	2	3	6	4	NO	
B(2)	B(1)	X	B(2)	B(3)	Y	R	2	3	5	4	NO	
B(3)	H(3)	Z	B(3)	B(1)	Y	R	2	3	6	4	NO	
B(4)	B(1)	X	B(4)	B(3)	Y	L	2	3	5	4	NO	B(2)
B(5)	H(5)	Z	B(5)	B(3)	Y	R	2	3	6	4	NO	B(3)
H(1)	B(1)	Z	H(1)	H(21)	Y	R	1	4	4	1	NO	
H(3)	B(3)	Z	H(3)	B(1)	Y	R	1	4	4	1	NO	
H(4)	B(4)	Z	H(4)	B(5)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(3)
H(5)	B(5)	Z	H(5)	B(3)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(3)
H(21)	DUM2	X	H(21)	B(2)	Y	R	1	4	7	2	NO	
H(22)	B(2)	Z	H(22)	B(1)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(3)
H(2A)	C(2)	Z	H(2A)	C(1)	Y	R	1	4	8	1	NO	
H(2B)	C(2)	Z	H(2B)	C(1)	Y	R	1	4	8	1	NO	H(2A)
H(2C)	C(2)	Z	H(2C)	C(1)	Y	R	1	4	8	1	NO	H(2A)
KEY	XYZ	-U2-	-U3-	-U4-	M-	-D-	-Q-	-O-	-H-			
N(1)	101	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111			
C(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111			
C(2)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	001	10000	1000010	100001000			
B(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111			
B(2)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111			
B(3)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111			
B(4)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111			
B(5)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	111111111			
H(1)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(3)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(4)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(5)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(21)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	0000000	000000000			
H(22)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(2A)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(2B)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			
H(2C)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	000000000			

res-file letzte Verfeinerung LIMITS nat 2000 ntx 31 lmx 4 nzz 30 nto 0 nsc 20 ntb 20
nov 2500
USAGE 17 2 4 8 0 1 0 1 4 2 228 1 15 2
0.019352 0.027807 0.019352 0.027807 0.019071 0.037589 0.753744 0.298E+04
-2.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.333300

0.643700 0.210800 1.515000
0.577641 0.213656 1.180395
N(1) 3 2 2 1 18 2 1 1 4 1 0 0.348981 0.113014 0.832344 1.0000
0.010918 0.012799 0.009444 -0.002120 0.003146 -0.002392 4.5165 0.0000 -0.0065 -0.0014 -0.1031
0.1218 -0.0019 -0.0013 0.0099 0.0116 -0.0473 0.0021 -0.0030 -0.0069 -0.0165 0.0071 -0.0145 -
0.0557 -0.0080 0.0050 0.0128 0.0104 -0.0026 -0.0081 -0.0054 0.0031
C(1) 3 2 1 2 18 2 2 2 4 1 0 0.294793 0.097877 0.682645 1.0000
0.011304 0.013593 0.009232 -0.001805 0.003024 -0.002375 4.4202 0.0000 -0.0386 0.0151 0.3952
0.6494 0.0041 -0.0105 -0.0017 -0.0018 0.1881 -0.0064 -0.0112 -0.0262 0.0116 0.0044 0.0210 0.0694
0.0118 -0.0228 0.0217 -0.0061 -0.0307 0.0398 0.0102 -0.0079
C(2) 3 2 2 3 15 2 2 3 4 1 0 0.225347 0.080436 0.494884 1.0000
0.012670 0.019564 0.010420 -0.000595 0.002808 -0.003219 4.2995 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0344
-0.0963 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.3651 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0057 0.0000 0.2002
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0042 0.0000 0.0000 0.0000
B(1) 1 2 1 4 7 2 3 6 4 1 0 0.420319 0.134460 1.031427 1.0000
0.010332 0.010452 0.009825 -0.001178 0.003375 -0.001287 3.3223 0.0000 -0.0903 -0.0519 -0.1150
0.1249 0.0290 0.0919 -0.0122 0.0243 -0.0437 -0.2642 -0.1463 -0.0159 -0.0472 0.2706 -0.0373
0.0988 0.0159 0.1058 -0.1002 0.0946 0.0317 -0.0088 0.1058 0.0223
B(2) 1 2 4 5 6 2 3 5 4 1 0 0.532652 0.213915 1.057385 1.0000
0.010056 0.012859 0.009272 -0.000743 0.004422 -0.000763 3.1890 0.0000 -0.0510 0.0627 0.0687
0.0338 -0.0824 -0.1211 0.0170 0.0518 0.0105 -0.1895 -0.1949 0.1218 0.1395 0.0355 -0.0278 -
0.0442 -0.0153 0.0028 -0.0196 0.0112 -0.0050 -0.0426 0.0082 0.0065
B(3) 3 2 10 6 4 2 3 6 4 1 0 0.432644 0.289810 1.065916 1.0000
0.010003 0.010153 0.008436 0.000363 0.002517 0.000226 3.0911 0.0000 -0.0098 0.0022 0.0179
0.1525 -0.0295 0.0294 -0.0072 0.0058 0.3255 -0.0480 0.0114 0.0014 -0.0005 0.0008 -0.0166 0.0402
-0.0153 0.0313 0.0015 0.0223 0.0055 0.0268 -0.0054 0.0273
B(4) 1 2 -4 7 6 2 3 5 4 1 5 0.377347 0.213401 1.196574 1.0000
0.008448 0.013756 0.010279 0.000056 0.003637 -0.000001 3.1890 0.0000 -0.0510 0.0627 0.0687
0.0338 -0.0824 -0.1211 0.0170 0.0518 0.0105 -0.1895 -0.1949 0.1218 0.1395 0.0355 -0.0278 -
0.0442 -0.0153 0.0028 -0.0196 0.0112 -0.0050 -0.0426 0.0082 0.0065
B(5) 3 2 12 8 6 2 3 6 4 1 6 0.451890 0.340524 1.292918 1.0000
0.011522 0.009960 0.009419 0.002138 0.003297 -0.000280 3.0911 0.0000 -0.0098 0.0022 0.0179
0.1525 -0.0295 0.0294 -0.0072 0.0058 0.3255 -0.0480 0.0114 0.0014 -0.0005 0.0008 -0.0166 0.0402
-0.0153 0.0313 0.0015 0.0223 0.0055 0.0268 -0.0054 0.0273
H(1) 3 2 4 9 13 1 4 4 1 1 0 0.449136 0.041416 1.103348 1.0000
0.019033 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8325 0.0000 0.0000 0.0000 0.0381
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(3) 3 2 6 10 4 1 4 4 1 1 0 0.384951 0.342087 0.930049 1.0000

0.018729 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8874 0.0000 0.0000 0.0000 0.0823
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(4) 3 2 7 11 8 1 4 4 1 1 10 0.296269 0.214973 1.174957 1.0000
0.020832 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8874 0.0000 0.0000 0.0000 0.0823
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(5) 3 2 8 12 6 1 4 4 1 1 10 0.424532 0.433456 1.325302 1.0000
0.018797 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8874 0.0000 0.0000 0.0000 0.0823
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(21) 1 2 19 13 5 1 4 7 2 1 0 0.579672 0.132419 1.176879 1.0000
0.016401 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.0835 0.0000 0.1565 -0.0134 -0.0653
-0.0960 -0.0492 -0.0200 -0.0652 -0.0248 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(22) 3 2 5 14 4 1 4 4 1 1 10 0.556594 0.218766 0.930175 1.0000
0.020968 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8874 0.0000 0.0000 0.0000 0.0823
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2A) 3 2 3 15 2 1 4 8 1 1 0 0.252807 0.113361 0.397524 1.0000
0.025556 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8051 0.0000 0.0000 0.0000 0.1198
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2B) 3 2 3 16 2 1 4 8 1 1 15 0.161060 0.125500 0.477541 1.0000
0.029466 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8051 0.0000 0.0000 0.0000 0.1198
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2C) 3 2 3 17 2 1 4 8 1 1 15 0.207658 -0.011877 0.471138 1.0000
0.024587 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8051 0.0000 0.0000 0.0000 0.1198
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
1 1.035356 0.943594 0.943594 0.943594 0.943594 0.943594
2 1.015903 0.840498 0.840498 0.840498 0.840498 0.840498
2 1.011760 0.860527 0.860527 0.860527 0.860527 0.860527
4 1.126812 1.270407 1.270407 1.270407 1.270407 1.270407
3 1.024257 0.980724 0.980724 0.980724 0.980724 0.980724
3 1.024497 0.999658 0.999658 0.999658 0.999658 0.999658
4 1.010402 0.946925 0.946925 0.946925 0.946925 0.946925
4 1.200000 1.200000 1.200000 1.200000 1.200000 1.200000

0.4000E+01 0.1200E+01 0.1200E+01 0.1200E+01 0.1200E+01 0.1200E+01 0.1200E+01
 0.0000E+00
 0.100522E+01

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
N(1)	4.52(3)	0.00(0)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.10(1)
C(1)	4.42(3)	0.00(0)	-0.04(1)	0.02(1)	0.40(2)
C(2)	4.30(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.03(1)
B(1)	3.32(3)	0.00(0)	-0.09(1)	-0.05(1)	-0.12(1)
B(2)	3.19(3)	0.00(0)	-0.05(1)	0.06(1)	0.07(1)
B(3)	3.09(2)	0.00(0)	-0.01(1)	0.00(1)	0.02(1)
B(4)	3.19(0)	0.00(0)	-0.05(0)	0.06(0)	0.07(0)
B(5)	3.09(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.02(0)
H(1)	0.83(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(1)
H(3)	0.89(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(4)	0.89(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(5)	0.89(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(21)	1.08(3)	0.00(0)	0.16(2)	-0.01(1)	-0.07(1)
H(22)	0.89(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.08(0)
H(2A)	0.81(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(1)
H(2B)	0.81(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)
H(2C)	0.81(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(0)

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
N(1)	0.12(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.01(1)
C(1)	0.65(2)	0.00(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(2)	-0.10(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
B(1)	0.12(1)	0.03(1)	0.09(1)	-0.01(1)	0.02(1)
B(2)	0.03(1)	-0.08(1)	-0.12(1)	0.02(1)	0.05(1)
B(3)	0.15(1)	-0.03(1)	0.03(1)	-0.01(1)	0.01(1)
B(4)	0.03(0)	-0.08(0)	-0.12(0)	0.02(0)	0.05(0)
B(5)	0.15(0)	-0.03(0)	0.03(0)	-0.01(0)	0.01(0)
H(21)	-0.10(2)	-0.05(2)	-0.02(1)	-0.07(2)	-0.02(1)

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
N(1)	-0.05(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.01(1)	-0.01(1)
C(1)	0.19(2)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.03(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.02(1)
C(2)	0.37(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	0.00(0)
B(1)	-0.04(1)	-0.26(1)	-0.15(1)	-0.02(1)	-0.05(1)	0.27(1)	-0.04(1)
B(2)	0.01(1)	-0.19(1)	-0.19(1)	0.12(1)	0.14(1)	0.04(1)	-0.03(1)
B(3)	0.33(1)	-0.05(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)
B(4)	0.01(0)	-0.19(0)	-0.19(0)	0.12(0)	0.14(0)	0.04(0)	-0.03(0)
B(5)	0.33(0)	-0.05(0)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
N(1)	-0.06(1)	-0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)
C(1)	0.07(2)	0.01(1)	-0.02(1)	0.02(1)	-0.01(1)	-0.03(1)	0.04(1)	0.01(1)	-0.01(1)
C(2)	0.20(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
B(1)	0.10(2)	0.02(1)	0.11(2)	-0.10(1)	0.09(2)	0.03(1)	-0.01(2)	0.11(1)	0.02(1)
B(2)	-0.04(1)	-0.02(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.01(1)	-0.01(1)	-0.04(1)	0.01(1)	0.01(1)
B(3)	0.04(1)	-0.02(1)	0.03(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.03(1)	-0.01(1)	0.03(1)
B(4)	-0.04(0)	-0.02(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.01(0)	-0.01(0)	-0.04(0)	0.01(0)	0.01(0)
B(5)	0.04(0)	-0.02(0)	0.03(0)	0.00(0)	0.02(0)	0.01(0)	0.03(0)	-0.01(0)	0.03(0)

Tetraboran(10)

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	R/L	TP	TBL	KAP	LMX	SITESYM	CHEMCON
B(1)	B(3)	X	B(1)	H(2)	Y	R	2	1	1	4	NO	
B(2)	B(4)	X	B(2)	H(9)	Y	R	2	1	2	4	NO	
B(3)	B(1)	X	B(3)	H(7)	Y	R	2	1	1	4	NO	B(1)
B(4)	B(2)	X	B(4)	H(4)	Y	R	2	1	2	4	NO	B(2)
H(1)	B(1)	Z	H(1)	H(2)	Y	R	1	2	3	2	NO	
H(2)	B(1)	Z	H(2)	H(3)	Y	R	1	2	3	2	NO	
H(3)	B(4)	X	H(3)	B(1)	Y	R	1	2	4	2	NO	
H(4)	B(4)	Z	H(4)	H(5)	Y	R	1	2	5	2	NO	
H(5)	B(4)	X	H(5)	B(3)	Y	R	1	2	4	2	NO	H(3)
H(6)	B(3)	Z	H(6)	H(7)	Y	R	1	2	3	2	NO	H(1)
H(7)	B(3)	Z	H(7)	H(6)	Y	R	1	2	3	2	NO	H(2)
H(8)	B(2)	X	H(8)	B(3)	Y	R	1	2	4	2	NO	H(3)
H(9)	B(2)	Z	H(9)	H(8)	Y	R	1	2	5	2	NO	H(4)
H(10)	B(2)	X	H(10)	B(1)	Y	R	1	2	4	2	NO	H(3)
KEY	XYZ	-U2-	--U3--	---U4---	M-	-D-	-Q-	-O-	-H-			
B(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	110	10011	0110011	100110011			
B(2)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	110	10011	0110011	100110011			
B(3)	111	111111	0000000000	0000000000000000								
B(4)	111	111111	0000000000	0000000000000000								
H(1)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	10000					
H(2)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	10000					
H(3)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	111	11111					
H(4)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	10011					
H(5)	000	100000	0000000000	0000000000000000								
H(6)	000	100000	0000000000	0000000000000000								
H(7)	000	100000	0000000000	0000000000000000								
H(8)	000	100000	0000000000	0000000000000000								
H(9)	000	100000	0000000000	0000000000000000								
H(10)	000	100000	0000000000	0000000000000000								

res-file letzte Verfeinerung LIMITS nat 2000 ntx 31 lmx 4 nzz 30 nto 0 nsc 20 ntb 20
nov 2500

USAGE 14 2 4 5 0 1 0 1 2 2 97 1 13 1

0.031235 0.064693 0.031235 0.064693 0.034256 0.068822 1.129430 0.402E+04

-2.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.333300

0.000000 0.000000 0.000000

B(1) 1 2 3 1 6 2 1 1 4 1 0 0.175564 -0.203679 0.613815 1.0000

0.024413 0.022486 0.021385 -0.001122 0.009297 -0.000237 2.0494 0.0000 -0.0204 0.0521 0.0000

-0.1482 0.0000 0.0000 -0.1126 0.0146 0.0000 0.0644 -0.0245 0.0000 0.0000 -0.0074 -0.0752 0.0308

0.0000 0.0000 -0.0208 0.0043 0.0000 0.0000 0.0107 -0.0096

0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 H(8) 1 2 2 12 3 1 2 4 2 1 7 -0.207484 -0.208288 0.726840 1.0000
 0.052310 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.0354 0.0000 0.1419 0.1031 0.0077
 -0.0530 -0.0074 0.0006 -0.0202 0.0135 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 H(9) 3 2 2 13 12 1 2 5 2 1 8 0.071578 -0.297731 0.882101 1.0000
 0.049879 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.0643 0.0000 0.0000 0.0000 0.1650
 0.0320 0.0000 0.0000 0.0053 0.0413 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 H(10) 1 2 2 14 1 1 2 4 2 1 7 0.007458 -0.294029 0.643206 1.0000
 0.048990 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.0354 0.0000 0.1419 0.1031 0.0077
 -0.0530 -0.0074 0.0006 -0.0202 0.0135 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
 1 1.159855 1.485608 1.485608 1.485608 1.485608 1.485608
 1 1.095137 1.049534 1.049534 1.049534 1.049534 1.049534
 2 1.038291 0.938714 0.938714 0.938714 0.938714 0.938714
 2 1.192729 1.135414 1.135414 1.135414 1.135414 1.135414
 2 1.115954 1.048970 1.048970 1.048970 1.048970 1.048970
 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00 0.0000E+00
 0.0000E+00
 0.981977E+00

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
B(1)	2.29(11)	0.00(0)	-0.02(1)	0.05(1)	0.00(0)
B(2)	2.85(9)	0.00(0)	0.04(2)	0.09(2)	0.00(0)
B(3)	2.29(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.05(0)	0.00(0)
B(4)	2.85(0)	0.00(0)	0.04(0)	0.09(0)	0.00(0)
H(1)	1.44(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.31(2)
H(2)	1.38(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.21(2)
H(3)	0.99(4)	0.00(0)	0.22(1)	0.00(1)	0.01(1)
H(4)	1.05(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.16(2)
H(5)	0.99(0)	0.00(0)	0.22(0)	0.00(0)	0.01(0)
H(6)	1.44(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.31(0)
H(7)	1.38(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.21(0)
H(8)	0.99(0)	0.00(0)	0.22(0)	0.00(0)	0.01(0)
H(9)	1.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.16(0)
H(10)	0.99(0)	0.00(0)	0.22(0)	0.00(0)	0.01(0)

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
B(1)	-0.14(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(1)	0.02(1)
B(2)	-0.14(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.09(1)	-0.07(1)
B(3)	-0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.11(0)	0.02(0)
B(4)	-0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.09(0)	-0.07(0)
H(1)	0.11(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(2)	0.06(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(3)	-0.05(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.04(1)	-0.01(1)
H(4)	0.03(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	0.05(1)
H(5)	-0.05(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.04(0)	-0.01(0)
H(6)	0.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7)	0.06(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(8)	-0.05(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.04(0)	-0.01(0)
H(9)	0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.05(0)
H(10)	-0.05(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.04(0)	-0.01(0)

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
B(1)	0.00(0)	0.06(1)	-0.02(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(1)	-0.08(1)
B(2)	0.00(0)	-0.02(1)	-0.22(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.18(1)	-0.06(1)
B(3)	0.00(0)	0.06(0)	-0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.08(0)
B(4)	0.00(0)	-0.02(0)	-0.22(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.18(0)	-0.06(0)

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
B(1)	0.03(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.03(1)	0.01(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)	-0.01(1)
B(2)	-0.02(1)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(1)	0.02(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)	-0.02(1)
B(3)	0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.03(0)	0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)	-0.01(0)
B(4)	-0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)

Hexaborat(7)

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	R/L	TP	TBL	KAP	LMX	SITESYM	CHEL
N(1)	C(9)	Z	N(1)	C(5)	Y	R	2	1	1	4	NO	
C(1)	N(1)	X	C(1)	C(2)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(2)	C(1)	X	C(2)	C(3)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(3)	C(2)	X	C(3)	C(4)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(4)	C(3)	X	C(4)	H(4B)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(5)	N(1)	X	C(5)	C(6)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(6)	C(5)	X	C(6)	C(7)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(7)	C(6)	X	C(7)	C(8)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(8)	C(7)	X	C(8)	H(8A)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(9)	N(1)	X	C(9)	C(10)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(10)	C(9)	X	C(10)	C(11)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(11)	C(10)	X	C(11)	C(12)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(12)	C(11)	X	C(12)	H(12B)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(13)	N(1)	X	C(13)	C(14)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(14)	C(13)	X	C(14)	C(15)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(15)	C(14)	X	C(15)	C(16)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(16)	C(15)	X	C(16)	H(16A)	Y	R	2	2	2	4	NO	
B(1)	B(2)	X	B(1)	B(3)	Y	R	2	3	3	4	NO	
B(2)	B(1)	X	B(2)	B(3)	Y	R	2	3	3	4	NO	
B(3)	B(2)	X	B(3)	B(1)	Y	R	2	3	3	4	NO	
B(4)	B(5)	X	B(4)	B(6)	Y	R	2	3	5	4	NO	
B(5)	B(4)	X	B(5)	B(6)	Y	R	2	3	5	4	NO	B(4)
B(6)	B(5)	X	B(6)	B(4)	Y	R	2	3	5	4	NO	B(4)
H(1A)	C(1)	X	H(1A)	H(1B)	Y	R	1	4	4	1	NO	
H(1B)	C(1)	X	H(1B)	H(1A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(2A)	C(2)	X	H(2A)	H(2B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(2B)	C(2)	X	H(2B)	H(2A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(3A)	C(3)	X	H(3A)	H(3B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(3B)	C(3)	X	H(3B)	H(3A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(4A)	C(4)	X	H(4A)	H(4C)	Y	R	1	4	4	1	NO	
H(4B)	C(4)	X	H(4B)	H(4C)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(4A)
H(4C)	C(4)	X	H(4C)	H(4B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(4A)
H(5A)	C(5)	X	H(5A)	H(5B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(5B)	C(5)	X	H(5B)	H(5A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(6A)	C(6)	X	H(6A)	H(6B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(6B)	C(6)	X	H(6B)	H(6A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(7A)	C(7)	X	H(7A)	H(7B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(7B)	C(7)	X	H(7B)	H(7A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(8A)	C(8)	X	H(8A)	H(8B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(4A)
H(8B)	C(8)	X	H(8B)	H(8A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(4A)
H(8C)	C(8)	X	H(8C)	H(8B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(4A)
H(9A)	C(9)	X	H(9A)	H(9B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(9B)	C(9)	X	H(9B)	H(9A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(10A)	C(10)	X	H(10A)	H(10B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(10B)	C(10)	X	H(10B)	H(10A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(11A)	C(11)	X	H(11A)	H(11B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(11B)	C(11)	X	H(11B)	H(11A)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)
H(12A)	C(12)	X	H(12A)	H(12B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(4A)
H(12B)	C(12)	X	H(12B)	H(12C)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(4A)
H(12C)	C(12)	X	H(12C)	H(12B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(4A)
H(13A)	C(13)	X	H(13A)	H(13B)	Y	R	1	4	4	1	NO	H(1A)

res-file letzte Verfeinerung LIMITS nat 2000 ntx 31 lmx 4 nzz 30 nto 0 nsc 20 ntb 20
nov 2500
USAGE 66 2 4 9 0 1 0 2 4 2 781 1 10 1
0.026190 0.041428 0.026190 0.041428 0.027215 0.052979 0.964915 0.118E+05
-2.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.333300
0.000000 0.000000 0.000000
N(1) 3 2 10 1 6 2 1 1 4 1 0 0.085952 0.147510 0.692187 1.0000
0.012421 0.010598 0.013767 -0.000080 0.003832 -0.000631 5.2577 0.0000 -0.0134 -0.0188 -0.0067
-0.0301 -0.0094 -0.0071 -0.0056 -0.0139 0.1723 -0.0093 0.0108 0.0169 0.0018 0.0012 -0.1298
0.0112 -0.0068 0.0168 -0.0044 -0.0062 -0.0089 0.0752 -0.0015 0.0218
C(1) 1 2 1 2 3 2 2 2 4 1 0 0.024721 0.117531 0.774520 1.0000
0.014513 0.014204 0.015018 -0.001415 0.004614 0.000114 4.0761 0.0000 -0.0756 -0.0068 0.0204
0.0132 0.0258 0.0192 -0.0604 -0.0148 0.0196 -0.0833 -0.1712 0.0055 0.0082 0.1917 0.0054 0.0445
0.0122 0.0132 -0.0619 0.0509 -0.0074 0.0043 0.0335 0.0068
C(2) 1 2 2 3 4 2 2 2 4 1 0 0.128059 0.134221 0.864142 1.0000
0.021911 0.021174 0.014502 -0.006746 0.004371 -0.000975 4.0109 0.0000 0.0507 -0.0071 0.0275
-0.0933 0.0100 0.0433 -0.0195 0.0110 0.0405 -0.0514 -0.0343 0.0190 0.0237 0.2147 -0.0528 0.1089
-0.0018 -0.0193 0.0132 0.0031 0.0202 -0.0337 0.0358 -0.0118
C(3) 1 2 3 4 5 2 2 2 4 1 0 0.052565 0.099006 0.939018 1.0000
0.023964 0.031339 0.016234 -0.005625 0.004441 0.004548 4.0418 0.0000 -0.0220 0.0356 0.0043
-0.0898 0.0061 0.0134 0.0203 -0.0019 -0.0198 -0.0258 -0.0472 0.0227 -0.0185 0.2414 -0.0315
0.2485 0.0152 -0.0100 0.0162 -0.0373 -0.0135 0.0276 0.0132 0.0066
C(4) 1 2 4 5 31 2 2 2 4 1 0 0.151210 0.111296 1.030706 1.0000
0.042018 0.029530 0.015569 -0.007436 0.003120 -0.000833 4.0980 0.0000 -0.0244 -0.0031 0.0306
-0.0530 0.0321 0.0046 0.0450 -0.0209 0.0560 -0.0060 0.0894 -0.0158 0.1295 0.1923 0.0271 0.1118
0.0307 0.0168 0.0043 -0.0529 0.0114 -0.0518 -0.0058 -0.0653
C(5) 1 2 1 6 7 2 2 2 4 1 0 0.253713 0.120584 0.690927 1.0000
0.013026 0.011577 0.018889 0.000496 0.005354 0.001002 4.0411 0.0000 -0.0710 -0.0267 -0.0034
0.0137 0.0053 0.0349 -0.0772 -0.0036 -0.0192 -0.1210 -0.1563 0.0172 -0.0066 0.2137 -0.0117
0.0479 -0.0280 -0.0032 -0.0686 0.0849 0.0273 -0.0062 0.0350 -0.0022
C(6) 1 2 6 7 8 2 2 2 4 1 0 0.280645 0.032888 0.701429 1.0000
0.015417 0.012057 0.025308 0.001197 0.004735 0.000552 4.0389 0.0000 -0.0191 0.0348 0.0131
-0.0350 0.0329 0.0114 -0.0623 -0.0102 0.0117 -0.0828 -0.1159 0.0006 -0.0089 0.2022 -0.0513
0.0703 -0.0107 -0.0288 0.0186 0.0527 0.0243 -0.0143 -0.0048 -0.0044
C(7) 1 2 7 8 9 2 2 2 4 1 0 0.450847 0.011318 0.694601 1.0000
0.019625 0.017450 0.029423 0.005946 0.009977 0.003863 3.9670 0.0000 -0.0296 -0.0036 0.0677
-0.0181 -0.0050 -0.0055 0.0493 0.0133 -0.0586 -0.1097 -0.1196 -0.0007 -0.0730 0.1539 0.0424
0.0116 -0.0116 -0.0043 -0.0128 0.0017 -0.0261 0.0476 0.0376 -0.0218

C(8) 1 2 8 9 39 2 2 2 4 1 0 0.572513 0.041904 0.771592 1.0000
0.017425 0.019261 0.057476 0.000562 -0.001728 0.001937 4.1837 0.0000 0.0428 0.0151 -0.0002
-0.0677 -0.0253 -0.0107 0.0866 -0.0072 0.0349 -0.1307 -0.0316 -0.0068 0.0763 0.1947 -0.0048
0.1052 0.0359 -0.0252 -0.1079 -0.0284 -0.0863 -0.0934 0.0004 -0.0179

C(9) 1 2 1 10 11 2 2 2 4 1 0 0.083698 0.236250 0.693777 1.0000
0.016171 0.010938 0.015263 0.000057 0.004278 -0.000852 4.0459 0.0000 -0.0768 -0.0039 -0.0212
0.0526 -0.0060 0.0316 -0.1255 -0.0298 -0.0061 -0.1046 -0.1519 -0.0241 -0.0004 0.2045 -0.0120
0.0327 -0.0137 -0.0448 -0.0781 0.0765 0.0220 0.0050 0.0375 0.0123

C(10) 1 2 10 11 12 2 2 2 4 1 0 0.132090 0.277107 0.613168 1.0000
0.021546 0.011715 0.017979 0.000590 0.006846 0.000614 4.0842 0.0000 -0.0310 -0.0020 0.0362 -
0.0267 0.0071 0.0247 -0.0162 0.0318 -0.0065 -0.1140 -0.1216 0.0173 0.0076 0.2071 -0.0948 0.0927
0.0019 0.0128 0.0243 0.0562 0.0074 -0.0344 0.0187 0.0106

C(11) 1 2 11 12 13 2 2 2 4 1 0 0.109027 0.365000 0.623421 1.0000
0.020473 0.011950 0.021606 0.001166 0.005766 0.001407 3.9742 0.0000 -0.0252 -0.0239 -0.0403
-0.0030 0.0216 0.0146 -0.0221 0.0138 -0.0229 -0.0792 -0.1023 -0.0051 -0.0118 0.1870 -0.0295
0.0292 0.0009 0.0084 0.0037 -0.0174 0.0118 0.0043 -0.0066 0.0125

C(12) 1 2 12 13 49 2 2 2 4 1 0 0.156309 0.411880 0.546922 1.0000
0.040931 0.016535 0.031322 0.001676 0.016297 0.006903 4.0243 0.0000 -0.0204 -0.0173 0.0709
-0.0455 0.0219 0.0370 0.0803 0.0431 0.0229 -0.1487 -0.1058 0.0027 0.0042 0.2109 -0.0372 0.0750
0.0089 0.0266 -0.0639 -0.0064 0.0150 0.0214 0.0286 -0.0105

C(13) 1 2 1 14 15 2 2 2 4 1 0 -0.019936 0.115741 0.609803 1.0000
0.014331 0.013715 0.015452 0.000096 0.003044 -0.002651 3.9378 0.0000 -0.0656 -0.0093 -0.0026
0.0068 0.0271 0.0445 -0.0760 -0.0080 -0.0093 -0.1073 -0.1541 -0.0263 -0.0077 0.1952 -0.0247
0.0371 0.0344 -0.0091 -0.0628 0.0403 -0.0006 0.0214 0.0699 -0.0021

C(14) 1 2 14 15 16 2 2 2 4 1 0 -0.184647 0.150649 0.590894 1.0000
0.015671 0.019057 0.018664 0.002690 0.000133 -0.003997 4.0568 0.0000 -0.0087 0.0056 -0.0167
-0.0675 0.0262 0.0370 -0.0139 -0.0148 -0.0029 -0.0957 -0.1057 0.0192 0.0329 0.2395 -0.0346
0.1055 -0.0224 -0.0146 -0.0327 0.0700 0.0028 -0.0168 0.0265 0.0318

C(15) 1 2 15 16 17 2 2 2 4 1 0 -0.287300 0.102965 0.518644 1.0000
0.016311 0.021835 0.021105 -0.000146 -0.000043 -0.004124 3.9494 0.0000 0.0063 -0.0210 -0.0314
-0.0538 0.0078 0.0345 -0.0080 -0.0219 -0.0101 -0.0964 -0.1044 -0.0158 -0.0345 0.1707 -0.0554
0.0830 0.0235 0.0074 -0.0018 0.0585 0.0176 0.0131 0.0100 -0.0301

C(16) 1 2 16 17 57 2 2 2 4 1 0 -0.447639 0.140684 0.489641 1.0000
0.018540 0.031098 0.024292 0.002300 -0.002789 -0.000242 4.0782 0.0000 -0.0300 -0.0060 -0.0470
-0.0692 -0.0511 0.0294 -0.0007 -0.0119 0.0149 -0.1925 -0.0670 0.0273 0.0482 0.1527 -0.0255
0.0554 -0.0100 -0.0171 -0.0152 -0.0158 -0.0102 -0.0308 0.0592 -0.0230

B(1) 1 2 23 18 61 2 3 8 4 1 0 0.616435 0.374660 0.874062 1.0000
0.023647 0.021766 0.019584 -0.006484 0.006289 -0.006244 3.6790 0.0000 0.1283 0.0064 0.0000 -
0.3083 0.0000 0.0000 0.4264 -0.0131 0.0000 0.2940 -0.0431 0.0000 0.0000 -0.4015 -0.0909 -0.0196

0.0000 0.0000 -0.0129 -0.0573 0.0000 0.0000 -0.0147 0.0443
B(2) 1 2 20 19 18 2 3 3 4 1 0 0.711895 0.343393 0.777622 1.0000
0.015464 0.017936 0.023506 -0.002461 0.006595 -0.001852 3.3545 0.0000 -0.1297 -0.1581 -0.0556
0.1047 0.4311 0.2555 0.0854 0.2014 0.1595 -0.0588 0.0056 -0.1469 -0.3073 0.0022 -0.2039 -0.1519
0.0784 0.1247 0.0569 0.0537 0.0138 -0.0755 -0.0307 0.0472
B(3) 1 2 18 20 19 2 3 3 4 1 19 0.660599 0.268922 0.857745 1.0000
0.033176 0.020993 0.023793 0.000702 0.001742 0.006349 3.3545 0.0000 -0.1297 -0.1581 -0.0556
0.1047 0.4311 0.2555 0.0854 0.2014 0.1595 -0.0588 0.0056 -0.1469 -0.3073 0.0022 -0.2039 -0.1519
0.0784 0.1247 0.0569 0.0537 0.0138 -0.0755 -0.0307 0.0472
B(4) 1 2 22 21 23 2 3 5 4 1 0 0.474085 0.306619 0.840789 1.0000
0.022082 0.029409 0.024522 -0.011099 0.010820 -0.006377 3.5759 0.0000 -0.0929 0.0121 0.0244
0.0121 -0.1775 -0.1241 0.0653 0.1096 -0.1368 -0.0782 -0.0392 0.1613 0.2427 -0.0142 -0.1351
0.0282 -0.0283 0.0176 -0.0591 -0.0590 0.0332 0.0100 0.0007 -0.0260
B(5) 1 2 23 22 21 2 3 5 4 1 21 0.521983 0.375494 0.766195 1.0000
0.019816 0.019399 0.022230 0.005102 0.003857 -0.000689 3.5759 0.0000 -0.0929 0.0121 0.0244
0.0121 -0.1775 -0.1241 0.0653 0.1096 -0.1368 -0.0782 -0.0392 0.1613 0.2427 -0.0142 -0.1351
0.0282 -0.0283 0.0176 -0.0591 -0.0590 0.0332 0.0100 0.0007 -0.0260
B(6) 1 2 18 23 63 2 3 9 4 1 0 0.561428 0.278175 0.750987 1.0000
0.020461 0.016817 0.020334 -0.004694 0.005257 -0.004499 3.3268 0.0000 -0.1126 -0.0018 0.0000
-0.0583 0.0000 0.0000 0.2037 0.0031 0.0000 0.2171 -0.0098 0.0000 0.0000 -0.2865 0.0364 0.0376
0.0000 0.0000 0.0645 0.0209 0.0000 0.0000 -0.0433 0.0680
H(1A) 1 2 2 24 25 1 4 4 1 1 0 0.010201 0.062646 0.765992 1.0000
0.030297 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(1B) 1 2 2 25 24 1 4 4 1 1 24 -0.077744 0.141578 0.773290 1.0000
0.032034 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2A) 1 2 3 26 27 1 4 4 1 1 24 0.231618 0.111706 0.865299 1.0000
0.034036 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2B) 1 2 3 27 26 1 4 4 1 1 24 0.142602 0.188753 0.873612 1.0000
0.042293 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(3A) 1 2 4 28 29 1 4 4 1 1 24 -0.049492 0.119139 0.936851 1.0000
0.046130 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035

0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(3B) 1 2 4 29 28 1 4 4 1 1 24 0.031226 0.043219 0.927767 1.0000

0.041124 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(4A) 1 2 5 30 32 1 4 4 1 1 0 0.258007 0.085451 1.032710 1.0000

0.043427 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9323 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0169
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(4B) 1 2 5 31 32 1 4 4 1 1 30 0.097668 0.091010 1.076383 1.0000

0.044878 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9323 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0169
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(4C) 1 2 5 32 31 1 4 4 1 1 30 0.162635 0.162990 1.042664 1.0000

0.051748 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9323 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0169
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(5A) 1 2 6 33 34 1 4 4 1 1 24 0.316012 0.148999 0.736638 1.0000

0.030975 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(5B) 1 2 6 34 33 1 4 4 1 1 24 0.277526 0.137305 0.634690 1.0000

0.032925 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(6A) 1 2 7 35 36 1 4 4 1 1 24 0.211967 0.005067 0.657130 1.0000

0.035198 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(6B) 1 2 7 36 35 1 4 4 1 1 24 0.258171 0.015301 0.760206 1.0000

0.031277 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(7A) 1 2 8 37 38 1 4 4 1 1 24 0.456818 -0.045564 0.693600 1.0000

0.035229 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

H(7B) 1 2 8 38 37 1 4 4 1 1 24 0.477150 0.029955 0.637154 1.0000

0.041554 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(8A) 1 2 9 39 40 1 4 4 1 1 30 0.578657 0.098501 0.770787 1.0000
0.046554 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9323 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0169
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(8B) 1 2 9 40 39 1 4 4 1 1 30 0.677745 0.022243 0.766541 1.0000
0.051826 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9323 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0169
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(8C) 1 2 9 41 40 1 4 4 1 1 30 0.545211 0.025145 0.827972 1.0000
0.043088 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9323 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0169
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(9A) 1 2 10 42 43 1 4 4 1 1 24 0.152779 0.251675 0.745771 1.0000
0.031395 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(9B) 1 2 10 43 42 1 4 4 1 1 24 -0.021400 0.250213 0.700756 1.0000
0.028185 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(10A) 1 2 11 44 45 1 4 4 1 1 24 0.070190 0.257809 0.558340 1.0000
0.035578 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(10B) 1 2 11 45 44 1 4 4 1 1 24 0.239601 0.266553 0.608566 1.0000
0.033082 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(11A) 1 2 12 46 47 1 4 4 1 1 24 -0.001350 0.375159 0.628709 1.0000
0.035256 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(11B) 1 2 12 47 46 1 4 4 1 1 24 0.169982 0.381921 0.679378 1.0000
0.032675 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9561 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0035
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(16B) 1 2 17 58 59 1 4 4 1 1 30 -0.518277 0.106568 0.446739 1.0000
0.049616 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9323 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0169
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(16C) 1 2 17 59 58 1 4 4 1 1 30 -0.438533 0.186637 0.456876 1.0000
0.047207 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9323 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0169
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(1) 1 2 19 60 23 1 4 6 1 1 0 0.831491 0.360436 0.752450 1.0000
0.012406 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.5676 0.0000 0.0000 0.0000 0.0019
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2) 1 2 18 61 21 1 4 6 1 1 0 0.361774 0.286956 0.871733 1.0000
0.036021 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7830 0.0000 0.0000 0.0000 0.0057
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(3) 1 2 21 62 18 1 4 6 1 1 60 0.649371 0.419729 0.933975 1.0000
0.012598 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.5676 0.0000 0.0000 0.0000 0.0019
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(4) 1 2 23 63 19 1 4 6 1 1 61 0.532111 0.232705 0.691191 1.0000
0.023758 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7830 0.0000 0.0000 0.0000 0.0057
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(5) 1 2 22 64 19 1 4 6 1 1 61 0.458717 0.426609 0.720665 1.0000
0.030706 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7830 0.0000 0.0000 0.0000 0.0057
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(6) 1 2 20 65 18 1 4 6 1 1 60 0.731344 0.219591 0.902858 1.0000
0.030080 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.5676 0.0000 0.0000 0.0000 0.0019
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(7) 1 2 18 66 23 1 4 7 4 1 0 0.760936 0.334515 0.870508 1.0000
0.016060 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.0816 0.0000 -0.0959 0.0509 0.0000
0.0804 0.0000 0.0000 -0.0984 -0.3125 0.0000 0.2371 0.0588 0.0000 0.0000 0.0649 -0.5103 -0.2570
0.0000 0.0000 -0.0742 0.0223 0.0000 0.0000 -0.0290 -0.3287
1 0.980531 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000
2 1.023838 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000 1.000000

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
N(1)	5.26(4)	0.00(0)	-0.01(1)	-0.02(1)	-0.01(1)
C(1)	4.08(2)	0.00(0)	-0.08(1)	-0.01(1)	0.02(1)
C(2)	4.01(2)	0.00(0)	0.05(1)	-0.01(1)	0.03(1)
C(3)	4.04(3)	0.00(0)	-0.02(1)	0.04(1)	0.00(1)
C(4)	4.10(3)	0.00(0)	-0.02(1)	0.00(1)	0.03(1)
C(5)	4.04(2)	0.00(0)	-0.07(1)	-0.03(1)	0.00(1)
C(6)	4.04(2)	0.00(0)	-0.02(1)	0.03(1)	0.01(1)
C(7)	3.97(3)	0.00(0)	-0.03(1)	0.00(1)	0.07(1)
C(8)	4.18(3)	0.00(0)	0.04(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(9)	4.05(2)	0.00(0)	-0.08(1)	0.00(1)	-0.02(1)
C(10)	4.08(2)	0.00(0)	-0.03(1)	0.00(1)	0.04(1)
C(11)	3.97(2)	0.00(0)	-0.03(1)	-0.02(1)	-0.04(1)
C(12)	4.02(3)	0.00(0)	-0.02(1)	-0.02(1)	0.07(1)
C(13)	3.94(2)	0.00(0)	-0.07(1)	-0.01(1)	0.00(1)
C(14)	4.06(2)	0.00(0)	-0.01(1)	0.01(1)	-0.02(1)
C(15)	3.95(3)	0.00(0)	0.01(1)	-0.02(1)	-0.03(1)
C(16)	4.08(2)	0.00(0)	-0.03(1)	-0.01(1)	-0.05(1)
B(1)	3.68(9)	0.00(0)	0.13(5)	0.01(3)	0.00(0)
B(2)	3.35(6)	0.00(0)	-0.13(3)	-0.16(2)	-0.06(3)
B(3)	3.35(0)	0.00(0)	-0.13(0)	-0.16(0)	-0.06(0)
B(4)	3.58(4)	0.00(0)	-0.09(1)	0.01(1)	0.02(1)
B(5)	3.58(0)	0.00(0)	-0.09(0)	0.01(0)	0.02(0)
B(6)	3.33(6)	0.00(0)	-0.11(2)	0.00(2)	0.00(0)
H(1A)	0.96(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(1B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(2A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(2B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(3A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(3B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(4A)	0.93(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(1)
H(4B)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(4C)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(5A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(5B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(6A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(6B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(8A)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(8B)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(8C)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(9A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(9B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
H(10A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(10B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(11A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(11B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(12A)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(12B)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(12C)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(13A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(13B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(14A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(14B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(15A)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(15B)	0.96(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(16A)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(16B)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(16C)	0.93(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)
H(1)	0.57(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(1)
H(2)	0.78(1)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(1)
H(3)	0.57(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(4)	0.78(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)
H(5)	0.78(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)
H(6)	0.57(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(7)	1.08(8)	0.00(0)	-0.10(5)	0.05(5)	0.00(0)

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
N(1)	-0.03(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(1)
C(1)	0.01(1)	0.03(1)	0.02(1)	-0.06(1)	-0.01(1)
C(2)	-0.09(1)	0.01(1)	0.04(1)	-0.02(1)	0.01(1)
C(3)	-0.09(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
C(4)	-0.05(1)	0.03(1)	0.00(1)	0.04(1)	-0.02(1)
C(5)	0.01(1)	0.01(1)	0.03(1)	-0.08(1)	0.00(1)
C(6)	-0.04(1)	0.03(1)	0.01(1)	-0.06(1)	-0.01(1)
C(7)	-0.02(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.05(1)	0.01(1)
C(8)	-0.07(2)	-0.03(2)	-0.01(1)	0.09(1)	-0.01(1)
C(9)	0.05(1)	-0.01(1)	0.03(1)	-0.13(1)	-0.03(1)
C(10)	-0.03(1)	0.01(1)	0.02(1)	-0.02(1)	0.03(1)
C(11)	0.00(1)	0.02(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.01(1)
C(12)	-0.05(1)	0.02(1)	0.04(1)	0.08(1)	0.04(1)
C(13)	0.01(1)	0.03(1)	0.04(1)	-0.08(1)	-0.01(1)
C(14)	-0.07(1)	0.03(1)	0.04(1)	-0.01(1)	-0.01(1)
C(15)	-0.05(1)	0.01(1)	0.03(1)	-0.01(1)	-0.02(1)
C(16)	-0.07(1)	-0.05(1)	0.03(1)	0.00(1)	-0.01(1)
B(1)	-0.31(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.43(3)	-0.01(3)
B(2)	0.10(2)	0.43(2)	0.26(2)	0.09(2)	0.20(2)
B(3)	0.10(0)	0.43(0)	0.26(0)	0.09(0)	0.20(0)
B(4)	0.01(1)	-0.18(1)	-0.12(1)	0.07(1)	0.11(1)
B(5)	0.01(0)	-0.18(0)	-0.12(0)	0.07(0)	0.11(0)
B(6)	-0.06(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.20(2)	0.00(2)
H(7)	0.08(6)	0.00(0)	0.00(0)	-0.10(5)	-0.31(6)

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
N(1)	0.17(1)	-0.01(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.13(1)
C(1)	0.02(1)	-0.08(1)	-0.17(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.19(1)	0.01(1)
C(2)	0.04(1)	-0.05(1)	-0.03(1)	0.02(1)	0.02(1)	0.21(1)	-0.05(1)
C(3)	-0.02(1)	-0.03(1)	-0.05(2)	0.02(1)	-0.02(2)	0.24(1)	-0.03(1)
C(4)	0.06(2)	-0.01(2)	0.09(2)	-0.02(1)	0.13(2)	0.19(2)	0.03(1)
C(5)	-0.02(1)	-0.12(1)	-0.16(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.21(1)	-0.01(1)
C(6)	0.01(1)	-0.08(1)	-0.12(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.20(1)	-0.05(1)
C(7)	-0.06(1)	-0.11(1)	-0.12(1)	0.00(1)	-0.07(1)	0.15(2)	0.04(2)
C(8)	0.03(2)	-0.13(2)	-0.03(2)	-0.01(2)	0.08(2)	0.19(2)	0.00(2)
C(9)	-0.01(1)	-0.10(1)	-0.15(1)	-0.02(1)	0.00(1)	0.20(1)	-0.01(1)
C(10)	-0.01(1)	-0.11(1)	-0.12(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.21(1)	-0.09(1)
C(11)	-0.02(1)	-0.08(1)	-0.10(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.19(1)	-0.03(1)
C(12)	0.02(2)	-0.15(2)	-0.11(2)	0.00(1)	0.00(2)	0.21(1)	-0.04(1)
C(13)	-0.01(1)	-0.11(1)	-0.15(1)	-0.03(1)	-0.01(1)	0.20(1)	-0.02(1)
C(14)	0.00(1)	-0.10(1)	-0.11(1)	0.02(1)	0.03(1)	0.24(1)	-0.03(1)
C(15)	-0.01(1)	-0.10(1)	-0.10(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.17(1)	-0.06(1)
C(16)	0.01(1)	-0.19(2)	-0.07(2)	0.03(1)	0.05(1)	0.15(1)	-0.03(1)
B(1)	0.00(0)	0.29(4)	-0.04(3)	0.00(0)	0.00(0)	-0.40(3)	-0.09(3)
B(2)	0.16(3)	-0.06(3)	0.01(2)	-0.15(2)	-0.31(3)	0.00(3)	-0.20(2)
B(3)	0.16(0)	-0.06(0)	0.01(0)	-0.15(0)	-0.31(0)	0.00(0)	-0.20(0)
B(4)	-0.14(1)	-0.08(1)	-0.04(2)	0.16(2)	0.24(1)	-0.01(2)	-0.14(1)
B(5)	-0.14(0)	-0.08(0)	-0.04(0)	0.16(0)	0.24(0)	-0.01(0)	-0.14(0)
B(6)	0.00(0)	0.22(2)	-0.01(2)	0.00(0)	0.00(0)	-0.29(2)	0.04(2)
H(7)	0.00(0)	0.24(6)	0.06(6)	0.00(0)	0.00(0)	0.06(6)	-0.51(7)

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
N(1)	0.01(1)	-0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.08(1)	0.00(1)	0.02(1)
C(1)	0.04(2)	0.01(1)	0.01(2)	-0.06(2)	0.05(2)	-0.01(2)	0.00(2)	0.03(2)	0.01(2)
C(2)	0.11(2)	0.00(2)	-0.02(2)	0.01(2)	0.00(2)	0.02(2)	-0.03(2)	0.04(2)	-0.01(2)
C(3)	0.25(2)	0.02(2)	-0.01(2)	0.02(2)	-0.04(2)	-0.01(2)	0.03(2)	0.01(2)	0.01(2)
C(4)	0.11(2)	0.03(2)	0.02(2)	0.00(2)	-0.05(2)	0.01(2)	-0.05(2)	-0.01(2)	-0.07(2)
C(5)	0.05(2)	-0.03(1)	0.00(2)	-0.07(2)	0.08(2)	0.03(2)	-0.01(2)	0.04(2)	0.00(1)
C(6)	0.07(2)	-0.01(2)	-0.03(2)	0.02(2)	0.05(2)	0.02(2)	-0.01(2)	0.00(2)	0.00(2)
C(7)	0.01(2)	-0.01(2)	0.00(2)	-0.01(2)	0.00(2)	-0.03(2)	0.05(2)	0.04(2)	-0.02(2)
C(8)	0.11(2)	0.04(2)	-0.03(2)	-0.11(2)	-0.03(2)	-0.09(2)	-0.09(2)	0.00(2)	-0.02(2)
C(9)	0.03(2)	-0.01(1)	-0.04(2)	-0.08(2)	0.08(2)	0.02(2)	0.01(2)	0.04(1)	0.01(1)
C(10)	0.09(2)	0.00(2)	0.01(2)	0.02(2)	0.06(2)	0.01(2)	-0.03(2)	0.02(2)	0.01(2)
C(11)	0.03(2)	0.00(2)	0.01(2)	0.00(2)	-0.02(2)	0.01(2)	0.00(2)	-0.01(2)	0.01(2)
C(12)	0.07(2)	0.01(2)	0.03(2)	-0.06(2)	-0.01(2)	0.01(2)	0.02(2)	0.03(2)	-0.01(2)
C(13)	0.04(2)	0.03(2)	-0.01(2)	-0.06(2)	0.04(2)	0.00(2)	0.02(2)	0.07(2)	0.00(2)
C(14)	0.11(2)	-0.02(2)	-0.01(2)	-0.03(2)	0.07(2)	0.00(2)	-0.02(2)	0.03(2)	0.03(2)
C(15)	0.08(2)	0.02(2)	0.01(2)	0.00(2)	0.06(2)	0.02(2)	0.01(2)	0.01(2)	-0.03(2)
C(16)	0.06(2)	-0.01(2)	-0.02(2)	-0.02(2)	-0.02(2)	-0.01(2)	-0.03(2)	0.06(2)	-0.02(2)
B(1)	-0.02(4)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(4)	-0.06(3)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(3)	0.04(3)
B(2)	-0.15(3)	0.08(3)	0.12(2)	0.06(3)	0.05(3)	0.01(2)	-0.08(3)	-0.03(2)	0.05(2)
B(3)	-0.15(0)	0.08(0)	0.12(0)	0.06(0)	0.05(0)	0.01(0)	-0.08(0)	-0.03(0)	0.05(0)
B(4)	0.03(2)	-0.03(2)	0.02(2)	-0.06(2)	-0.06(2)	0.03(2)	0.01(2)	0.00(2)	-0.03(2)
B(5)	0.03(0)	-0.03(0)	0.02(0)	-0.06(0)	-0.06(0)	0.03(0)	0.01(0)	0.00(0)	-0.03(0)
B(6)	0.04(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.06(3)	0.02(2)	0.00(0)	0.00(0)	-0.04(2)	0.07(2)
H(7)	-0.26(5)	0.00(0)	0.00(0)	-0.07(6)	0.02(6)	0.00(0)	0.00(0)	-0.03(6)	-0.33(6)

Decaboranat(10)

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	R/L	TP	TBL	KAP	LMX	SITESYM	CHEMCON
O(23)	H(31)	Z	O(23)	H(34)	Y	R	2	1	1	4	NO	
N(2)	C(3)	X	N(2)	C(8)	Y	R	2	2	2	4	NO	
N(1)	C(6)	X	N(1)	C(2)	Y	R	2	2	3	4	NO	
N(11)	C(19)	X	N(11)	C(13)	Y	R	2	2	3	4	NO	
N(12)	C(14)	X	N(12)	C(20)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(2)	N(1)	Z	C(2)	C(5)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(3)	N(2)	Z	C(3)	C(4)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(4)	H(19)	Z	C(4)	C(3)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(5)	H(27)	Z	C(5)	C(10)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(6)	H(14)	Z	C(6)	N(1)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(7)	H(26)	Z	C(7)	C(8)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(8)	H(11)	Z	C(8)	N(2)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(9)	H(28)	Z	C(9)	C(4)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(10)	H(24)	Z	C(10)	C(11)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(11)	H(25)	Z	C(11)	C(10)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(13)	N(11)	Z	C(13)	C(18)	Y	R	2	3	4	4	NO	C(2)
C(14)	N(12)	Z	C(14)	C(15)	Y	R	2	3	4	4	NO	C(3)
C(15)	H(17)	Z	C(15)	C(17)	Y	R	2	3	4	4	NO	C(4)
C(16)	H(30)	Z	C(16)	C(20)	Y	R	2	3	4	4	NO	C(7)
C(17)	H(16)	Z	C(17)	C(15)	Y	R	2	3	4	4	NO	C(5)
C(18)	H(30)	Z	C(18)	C(20)	Y	R	2	3	4	4	NO	
C(19)	H(13)	Z	C(19)	N(11)	Y	R	2	3	4	4	NO	C(6)
C(20)	H(29)	Z	C(20)	N(12)	Y	R	2	3	4	4	NO	C(8)
C(21)	H(18)	Z	C(21)	C(22)	Y	R	2	3	4	4	NO	C(10)
C(22)	H(12)	Z	C(22)	C(21)	Y	R	2	3	4	4	NO	C(11)
B(1)	B(2)	X	B(1)	B(4)	Y	R	2	4	5	4	NO	
B(2)	B(3)	X	B(2)	B(1)	Y	R	2	4	5	4	NO	B(1)
B(3)	B(4)	X	B(3)	B(2)	Y	R	2	4	5	4	NO	B(1)
B(4)	B(1)	X	B(4)	B(3)	Y	R	2	4	5	4	NO	B(1)
B(5)	B(6)	X	B(5)	B(8)	Y	R	2	4	5	4	NO	
B(6)	B(7)	X	B(6)	B(5)	Y	R	2	4	5	4	NO	B(5)
B(7)	B(8)	X	B(7)	B(6)	Y	R	2	4	5	4	NO	B(5)
B(8)	B(5)	X	B(8)	B(7)	Y	R	2	4	5	4	NO	B(5)
B(9)	H(9)	Z	B(9)	B(7)	Y	R	2	4	5	4	NO	
B(10)	H(10)	Z	B(10)	B(4)	Y	R	2	4	5	4	NO	
H(1)	B(1)	Z	H(1)	B(10)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(2)	B(2)	Z	H(2)	B(10)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(3)	B(3)	Z	H(3)	B(10)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(4)	B(4)	Z	H(4)	B(10)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(5)	B(5)	Z	H(5)	B(9)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(6)	B(6)	Z	H(6)	B(9)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(7)	B(7)	Z	H(7)	B(9)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(8)	B(8)	Z	H(8)	H(17)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(9)	B(9)	Z	H(9)	H(31)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(10)	B(10)	Z	H(10)	B(4)	Y	R	1	5	6	1	NO	
H(11)	C(8)	Z	H(11)	N(2)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(12)	C(22)	Z	H(12)	C(21)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(13)	C(19)	Z	H(13)	N(11)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(14)	C(6)	Z	H(14)	N(1)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(15)	N(2)	Z	H(15)	C(8)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(16)	C(17)	Z	H(16)	C(15)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(17)	C(15)	Z	H(17)	C(14)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(18)	C(21)	Z	H(18)	C(22)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(19)	C(4)	Z	H(19)	C(9)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(20)	N(12)	Z	H(20)	C(14)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(21)	C(18)	Z	H(21)	C(21)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(24)	C(10)	Z	H(24)	C(11)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(25)	C(11)	Z	H(25)	C(6)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(26)	C(7)	Z	H(26)	C(8)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(27)	C(5)	Z	H(27)	C(2)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(28)	C(9)	Z	H(28)	C(4)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(29)	C(20)	Z	H(29)	N(12)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(30)	C(16)	Z	H(30)	C(20)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(31)	O(23)	Z	H(31)	H(34)	Y	R	1	5	7	1	NO	
H(34)	O(23)	Z	H(34)	H(31)	Y	R	1	5	7	1	NO	

0.000000 0.000000 0.000000
O(23) 3 2 64 1 65 2 1 1 4 1 0 0.602462 0.728164 0.347037 1.0000
0.010628 0.014417 0.011643 -0.004932 -0.000517 -0.002677 6.1609 0.0000 0.0107 -0.0574 -0.0660
-0.0527 -0.0340 0.0256 0.0288 0.0094 0.0541 -0.0212 0.0190 0.0398 0.0051 -0.0040 -0.0175 -0.0224
-0.0120 0.0138 0.0167 0.0068 0.0436 0.0296 0.0283 -0.0066
N(2) 1 2 7 2 12 2 2 2 4 1 0 0.739059 -0.163350 0.472409 1.0000
0.008016 0.006426 0.006893 -0.001604 -0.001446 0.000035 5.0340 0.0000 -0.0213 -0.0293 -0.0103
-0.1187 0.0152 0.0183 -0.0116 0.0459 0.0070 -0.0061 0.0085 -0.0087 -0.0041 0.1660 0.0133 0.0355
0.0227 -0.0124 -0.0363 -0.0137 0.0105 0.0051 0.0258 0.0082
N(1) 1 2 10 3 6 2 2 3 4 1 0 0.572654 0.078790 0.395451 1.0000
0.007711 0.007627 0.007222 -0.001472 -0.002101 0.000087 5.1785 0.0000 -0.0433 -0.0599 0.0107
-0.1578 -0.0066 0.0281 -0.0237 0.0389 -0.0097 -0.0210 -0.0290 0.0053 0.0075 0.1251 -0.0074
0.0411 0.0236 0.0312 -0.0131 -0.0282 -0.0158 0.0159 0.0295 0.0107
N(11) 1 2 22 4 16 2 2 3 4 1 0 0.508160 0.060137 0.122096 1.0000
0.007521 0.006259 0.009779 -0.002174 -0.001826 0.000408 5.1432 0.0000 0.0427 -0.0881 -0.0142
-0.1904 -0.0314 -0.0106 0.0601 0.0505 0.0160 -0.0499 -0.0453 -0.0090 -0.0057 0.1648 0.0077
0.0386 -0.0075 0.0528 0.0214 -0.0149 0.0012 -0.0129 0.0366 0.0454
N(12) 1 2 17 5 23 2 2 2 4 1 0 0.733400 0.165375 0.144252 1.0000
0.005898 0.005853 0.010174 -0.001412 -0.001778 -0.000715 4.9424 0.0000 -0.0116 0.0074 0.0109
-0.0826 -0.0091 0.0101 -0.0117 -0.0125 -0.0005 0.0155 0.0017 0.0045 -0.0087 0.1762 0.0196 0.0234
0.0301 -0.0114 -0.0100 -0.0350 -0.0090 -0.0086 0.0147 -0.0065
C(2) 3 2 3 6 9 2 3 4 4 1 0 0.666561 0.100786 0.453686 1.0000
0.007337 0.006401 0.006514 -0.001235 -0.001116 -0.000139 3.9523 0.0000 -0.0021 0.0319 0.0358
0.0819 -0.0013 -0.0312 -0.1155 0.0167 0.2231 0.0053 0.0459 0.1293 -0.0096 0.0024 0.0256 0.0403
-0.0150 0.0022 0.0216 -0.0073 0.0090 0.0014 0.0274 -0.0231
C(3) 3 2 2 7 8 2 3 4 4 1 0 0.752007 -0.035376 0.501656 1.0000
0.007533 0.006356 0.006491 -0.001297 -0.001650 0.000027 4.0550 0.0000 -0.0085 -0.0025 -0.0432
0.0644 -0.0002 -0.0144 -0.1882 -0.0020 0.2798 0.0106 -0.0179 0.1670 -0.0120 -0.0037 0.0265
0.0494 0.0072 -0.0263 -0.0273 0.0129 -0.0148 -0.0204 0.0075 0.0077
C(4) 3 2 54 8 7 2 3 4 4 1 0 0.842312 -0.041231 0.572790 1.0000
0.010444 0.008763 0.008274 -0.001749 -0.004010 -0.000038 4.1212 0.0000 0.0069 -0.0244 0.0459
0.0812 0.0075 -0.0693 -0.1714 -0.0330 0.1730 -0.0236 -0.0241 0.1218 -0.0179 -0.0380 0.0251
0.0119 -0.0034 0.0239 -0.0173 0.0183 0.0084 0.0081 0.0420 0.0068
C(5) 3 2 60 9 14 2 3 4 4 1 0 0.685594 0.239145 0.466678 1.0000
0.011250 0.006322 0.011570 -0.002458 -0.003480 0.000070 3.9147 0.0000 -0.0062 -0.0005 -0.0808
0.0013 -0.0122 0.0284 -0.2442 -0.0217 0.1866 0.0136 -0.0171 0.1331 0.0020 0.0004 -0.0124 0.0126
-0.0005 -0.0771 0.0300 -0.0082 0.0239 -0.0436 0.0724 0.0510
C(6) 3 2 49 10 3 2 3 4 4 1 0 0.494763 0.195457 0.347660 1.0000
0.008356 0.009089 0.007615 -0.000564 -0.001944 0.000691 3.9963 0.0000 0.0077 -0.0872 -0.0010

0.0548 -0.0079 0.0244 -0.1599 0.0145 0.2319 -0.0135 0.0362 0.1403 0.0008 -0.0130 0.0501 0.0137
-0.0133 0.0143 0.0197 0.0031 0.0004 -0.0299 0.0385 0.0024
C(7) 3 2 59 11 12 2 3 4 4 1 0 0.898761 -0.308552 0.579609 1.0000
0.011173 0.008418 0.008884 -0.000310 -0.001380 0.001221 3.8528 0.0000 0.0208 -0.0400 -0.0436
0.0320 -0.0011 0.0633 -0.1910 0.0380 0.2089 0.0095 -0.0437 0.1699 -0.0046 -0.0050 0.0302 0.0001
-0.0139 -0.0053 -0.0130 0.0074 -0.0031 -0.0233 0.0462 -0.0057
C(8) 3 2 46 12 2 2 3 4 4 1 0 0.808418 -0.296724 0.508156 1.0000
0.010180 0.006785 0.009070 -0.001500 -0.001143 0.000395 3.9993 0.0000 -0.0230 -0.0721 -0.0654
0.1295 0.0409 0.1164 -0.1783 0.0348 0.2139 -0.0132 -0.0953 0.1789 -0.0232 0.0114 -0.0272 0.0084
0.0189 0.0749 -0.0476 0.0595 -0.0123 0.0255 -0.0175 -0.0130
C(9) 3 2 61 13 8 2 3 4 4 1 0 0.915237 -0.178517 0.611748 1.0000
0.011020 0.010343 0.008493 -0.000579 -0.003632 0.000748 3.8848 0.0000 -0.0203 0.0106 -0.0367
0.0825 0.0407 -0.0065 -0.1544 0.0099 0.2337 -0.0033 -0.0079 0.1559 0.0045 0.0201 0.0127 -0.0597
-0.0224 -0.0076 -0.0416 0.0335 -0.0371 -0.0094 -0.0051 0.0163
C(10) 3 2 57 14 15 2 3 4 4 1 0 0.603911 0.359914 0.415484 1.0000
0.012024 0.006876 0.012914 -0.002109 -0.002185 0.000892 4.0961 0.0000 0.0063 0.0171 0.0041
0.0913 0.0028 -0.0039 -0.1509 -0.0173 0.2139 0.0066 -0.0049 0.1369 0.0008 -0.0017 0.0065 -
0.0598 -0.0161 -0.0021 -0.0551 0.0121 0.0160 0.0236 -0.0378 0.0164
C(11) 3 2 58 15 14 2 3 4 4 1 0 0.506120 0.338420 0.355125 1.0000
0.009900 0.008288 0.010082 -0.000513 -0.001446 0.002062 4.0262 0.0000 -0.0018 0.0537 0.0119
0.0859 0.0145 0.0215 -0.1648 -0.0220 0.2069 0.0029 -0.0380 0.1337 0.0033 0.0130 -0.0509 -0.0176
0.0008 -0.0064 -0.0302 0.0115 0.0033 -0.0287 0.0470 -0.0050
C(13) 3 2 4 16 21 2 3 4 4 1 6 0.481209 0.205609 0.101566 1.0000
0.006065 0.005878 0.007373 -0.001350 -0.000911 0.000003 3.9523 0.0000 -0.0021 0.0319 0.0358
0.0819 -0.0013 -0.0312 -0.1155 0.0167 0.2231 0.0053 0.0459 0.1293 -0.0096 0.0024 0.0256 0.0403
-0.0150 0.0022 0.0216 -0.0073 0.0090 0.0014 0.0274 -0.0231
C(14) 3 2 5 17 18 2 3 4 4 1 7 0.603861 0.266186 0.122033 1.0000
0.006124 0.005317 0.007465 -0.001300 -0.000733 -0.000343 4.0550 0.0000 -0.0085 -0.0025 -0.0432
0.0644 -0.0002 -0.0144 -0.1882 -0.0020 0.2798 0.0106 -0.0179 0.1670 -0.0120 -0.0037 0.0265
0.0494 0.0072 -0.0263 -0.0273 0.0129 -0.0148 -0.0204 0.0075 0.0077
C(15) 3 2 52 18 20 2 3 4 4 1 8 0.596768 0.415626 0.120571 1.0000
0.008516 0.005720 0.010438 -0.001550 -0.001594 -0.000266 4.1212 0.0000 0.0069 -0.0244 0.0459
0.0812 0.0075 -0.0693 -0.1714 -0.0330 0.1730 -0.0236 -0.0241 0.1218 -0.0179 -0.0380 0.0251
0.0119 -0.0034 0.0239 -0.0173 0.0183 0.0084 0.0081 0.0420 0.0068
C(16) 3 2 63 19 23 2 3 4 4 1 11 0.855351 0.346942 0.162405 1.0000
0.008123 0.007325 0.012183 -0.002563 -0.001940 -0.000391 3.8528 0.0000 0.0208 -0.0400 -0.0436
0.0320 -0.0011 0.0633 -0.1910 0.0380 0.2089 0.0095 -0.0437 0.1699 -0.0046 -0.0050 0.0302 0.0001
-0.0139 -0.0053 -0.0130 0.0074 -0.0031 -0.0233 0.0462 -0.0057
C(17) 3 2 51 20 18 2 3 4 4 1 9 0.723150 0.455654 0.140579 1.0000

0.008889 0.006849 0.011901 -0.002610 -0.001917 -0.000591 3.9147 0.0000 -0.0062 -0.0005 -0.0808
0.0013 -0.0122 0.0284 -0.2442 -0.0217 0.1866 0.0136 -0.0171 0.1331 0.0020 0.0004 -0.0124 0.0126
-0.0005 -0.0771 0.0300 -0.0082 0.0239 -0.0436 0.0724 0.0510
C(18) 3 2 63 19 23 2 3 4 4 1 0 0.351348 0.292435 0.063418 1.0000
0.006741 0.006629 0.009149 -0.001341 -0.001964 0.000186 4.2555 0.0000 -0.0128 -0.0297 0.0095
0.1360 0.0146 -0.0049 -0.1408 0.0372 -0.1383 0.0252 0.1985 -0.0843 0.0285 0.0163 0.0415 -0.0219
-0.0111 0.0313 -0.0650 -0.0082 0.0003 -0.0420 0.0095 0.0246
C(19) 3 2 48 22 4 2 3 4 4 1 10 0.404584 -0.004191 0.104064 1.0000
0.008970 0.007353 0.010044 -0.003085 -0.001178 0.000307 3.9963 0.0000 0.0077 -0.0872 -0.0010
0.0548 -0.0079 0.0244 -0.1599 0.0145 0.2319 -0.0135 0.0362 0.1403 0.0008 -0.0130 0.0501 0.0137
-0.0133 0.0143 0.0197 0.0031 0.0004 -0.0299 0.0385 0.0024
C(20) 3 2 62 23 5 2 3 4 4 1 12 0.857411 0.200207 0.164129 1.0000
0.007291 0.007076 0.012419 -0.002053 -0.002359 -0.000395 3.9993 0.0000 -0.0230 -0.0721 -0.0654
0.1295 0.0409 0.1164 -0.1783 0.0348 0.2139 -0.0132 -0.0953 0.1789 -0.0232 0.0114 -0.0272 0.0084
0.0189 0.0749 -0.0476 0.0595 -0.0123 0.0255 -0.0175 -0.0130
C(21) 3 2 53 24 25 2 3 4 4 1 14 0.244571 0.223520 0.043652 1.0000
0.006654 0.009614 0.008977 -0.002201 -0.002008 -0.000084 4.0961 0.0000 0.0063 0.0171 0.0041
0.0913 0.0028 -0.0039 -0.1509 -0.0173 0.2139 0.0066 -0.0049 0.1369 0.0008 -0.0017 0.0065 -
0.0598 -0.0161 -0.0021 -0.0551 0.0121 0.0160 0.0236 -0.0378 0.0164
C(22) 3 2 47 25 24 2 3 4 4 1 15 0.271584 0.072757 0.063796 1.0000
0.008265 0.009811 0.009464 -0.004136 -0.000823 -0.000539 4.0262 0.0000 -0.0018 0.0537 0.0119
0.0859 0.0145 0.0215 -0.1648 -0.0220 0.2069 0.0029 -0.0380 0.1337 0.0033 0.0130 -0.0509 -0.0176
0.0008 -0.0064 -0.0302 0.0115 0.0033 -0.0287 0.0470 -0.0050
B(1) 1 2 27 26 29 2 4 5 4 1 0 0.034889 0.633495 0.139538 1.0000
0.008103 0.006542 0.006984 -0.001942 -0.001048 -0.000880 2.9718 0.0000 0.0234 0.0256 -0.0149
0.0412 -0.0210 -0.0083 -0.0127 0.1005 -0.0964 0.0378 0.0296 0.0098 0.1530 0.0954 -0.1100 -
0.0161 0.0068 0.0143 -0.0184 0.0018 0.0124 -0.0071 0.0325 -0.0027
B(2) 1 2 28 27 26 2 4 5 4 1 26 -0.037010 0.640062 0.261817 1.0000
0.007318 0.007031 0.007088 -0.002306 -0.000240 0.000299 2.9718 0.0000 0.0234 0.0256 -0.0149
0.0412 -0.0210 -0.0083 -0.0127 0.1005 -0.0964 0.0378 0.0296 0.0098 0.1530 0.0954 -0.1100 -
0.0161 0.0068 0.0143 -0.0184 0.0018 0.0124 -0.0071 0.0325 -0.0027
B(3) 1 2 29 28 27 2 4 5 4 1 26 -0.058602 0.840222 0.260561 1.0000
0.007329 0.006425 0.007053 -0.001141 0.000274 -0.001009 2.9718 0.0000 0.0234 0.0256 -0.0149
0.0412 -0.0210 -0.0083 -0.0127 0.1005 -0.0964 0.0378 0.0296 0.0098 0.1530 0.0954 -0.1100 -
0.0161 0.0068 0.0143 -0.0184 0.0018 0.0124 -0.0071 0.0325 -0.0027
B(4) 1 2 26 29 28 2 4 5 4 1 26 0.013174 0.831846 0.137896 1.0000
0.007411 0.006214 0.006628 -0.001622 -0.000715 0.000347 2.9718 0.0000 0.0234 0.0256 -0.0149
0.0412 -0.0210 -0.0083 -0.0127 0.1005 -0.0964 0.0378 0.0296 0.0098 0.1530 0.0954 -0.1100 -
0.0161 0.0068 0.0143 -0.0184 0.0018 0.0124 -0.0071 0.0325 -0.0027

0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(5) 3 2 30 40 34 1 5 6 1 1 0 0.215126 0.431891 0.236575 1.0000
0.019415 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1716 0.0000 0.0000 0.0000 0.1455
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(6) 3 2 31 41 34 1 5 6 1 1 0 0.093442 0.702444 0.395117 1.0000
0.021828 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1782 0.0000 0.0000 0.0000 0.1216
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(7) 3 2 32 42 34 1 5 6 1 1 0 0.158686 0.960617 0.233605 1.0000
0.023413 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1466 0.0000 0.0000 0.0000 0.1406
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(8) 3 2 33 43 52 1 5 6 1 1 0 0.286992 0.688576 0.073224 1.0000
0.023601 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1909 0.0000 0.0000 0.0000 0.1228
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(9) 3 2 34 44 64 1 5 6 1 1 0 0.394085 0.654212 0.263886 1.0000
0.026775 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.2389 0.0000 0.0000 0.0000 0.1850
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(10) 3 2 35 45 29 1 5 6 1 1 0 -0.255876 0.785661 0.160476 1.0000
0.022030 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1823 0.0000 0.0000 0.0000 0.1809
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(11) 3 2 12 46 2 1 5 7 1 1 0 0.791025 -0.380504 0.480998 1.0000
0.023897 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9014 0.0000 0.0000 0.0000 0.0293
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(12) 3 2 25 47 24 1 5 7 1 1 0 0.197370 0.022223 0.051086 1.0000
0.024352 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9008 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0032
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(13) 3 2 22 48 4 1 5 7 1 1 0 0.424248 -0.108830 0.118697 1.0000
0.023317 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8985 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0028
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(14) 3 2 10 49 3 1 5 7 1 1 0 0.428217 0.176222 0.302884 1.0000
0.026822 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.9365 0.0000 0.0000 0.0000 0.0485

0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(15) 3 2 2 50 12 1 5 7 1 1 0 0.680063 -0.162673 0.425851 1.0000
0.015284 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7122 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0255
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(16) 3 2 20 51 18 1 5 7 1 1 0 0.715992 0.558010 0.140145 1.0000
0.033038 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.0647 0.0000 0.0000 0.0000 0.0395
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(17) 3 2 18 52 17 1 5 7 1 1 0 0.504257 0.487747 0.109993 1.0000
0.021388 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8731 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0301
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(18) 3 2 24 53 25 1 5 7 1 1 0 0.153864 0.279339 0.016406 1.0000
0.018599 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8655 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0193
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(19) 3 2 8 54 13 1 5 7 1 1 0 0.853418 0.045783 0.596167 1.0000
0.019956 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8540 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0311
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(20) 3 2 5 55 17 1 5 7 1 1 0 0.736976 0.072397 0.143383 1.0000
0.012673 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.7205 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0201
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(21) 3 2 21 56 24 1 5 7 1 1 0 0.333720 0.396837 0.051079 1.0000
0.015604 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8073 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0356
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(24) 3 2 14 57 15 1 5 7 1 1 0 0.615212 0.457555 0.420841 1.0000
0.023169 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8716 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0466
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(25) 3 2 15 58 10 1 5 7 1 1 0 0.448104 0.417542 0.318892 1.0000
0.020683 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.8566 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0363
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(26) 3 2 11 59 12 1 5 7 1 1 0 0.945677 -0.404873 0.605859 1.0000

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
O(23)	6.28(7)	0.00(0)	0.01(1)	-0.06(1)	-0.06(2)
N(2)	5.07(5)	0.00(0)	-0.03(1)	-0.04(1)	-0.01(1)
N(1)	5.19(4)	0.00(0)	-0.04(1)	-0.06(1)	0.01(1)
N(11)	5.14(4)	0.00(0)	0.04(1)	-0.09(1)	-0.02(1)
N(12)	4.98(5)	0.00(0)	-0.02(1)	0.00(1)	0.01(1)
C(2)	4.01(3)	0.00(0)	0.00(1)	0.03(1)	0.04(1)
C(3)	4.11(2)	0.00(0)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.04(1)
C(4)	4.19(4)	0.00(0)	0.00(1)	-0.02(1)	0.05(2)
C(5)	3.98(4)	0.00(0)	-0.01(1)	-0.01(1)	-0.08(2)
C(6)	4.05(4)	0.00(0)	0.00(1)	-0.09(1)	0.00(2)
C(7)	3.91(4)	0.00(0)	0.02(1)	-0.04(1)	-0.04(2)
C(8)	4.06(4)	0.00(0)	-0.03(1)	-0.08(1)	-0.06(2)
C(9)	3.97(5)	0.00(0)	-0.02(1)	0.02(1)	-0.04(2)
C(10)	4.14(4)	0.00(0)	0.00(1)	0.02(1)	0.01(2)
C(11)	4.08(4)	0.00(0)	0.00(1)	0.05(1)	0.02(2)
C(13)	4.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(0)	0.04(0)
C(14)	4.11(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	-0.04(0)
C(15)	4.19(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.05(0)
C(16)	3.91(0)	0.00(0)	0.02(0)	-0.04(0)	-0.04(0)
C(17)	3.98(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	-0.08(0)
C(18)	4.31(5)	0.00(0)	-0.01(1)	-0.03(2)	0.01(1)
C(19)	4.05(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.09(0)	0.00(0)
C(20)	4.06(0)	0.00(0)	-0.03(0)	-0.08(0)	-0.06(0)
C(21)	4.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(0)	0.01(0)
C(22)	4.08(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.05(0)	0.02(0)
B(1)	2.89(3)	0.00(0)	0.03(1)	0.03(1)	-0.02(1)
B(2)	2.89(0)	0.00(0)	0.03(0)	0.03(0)	-0.02(0)
B(3)	2.89(0)	0.00(0)	0.03(0)	0.03(0)	-0.02(0)
B(4)	2.89(0)	0.00(0)	0.03(0)	0.03(0)	-0.02(0)
B(5)	2.88(3)	0.00(0)	0.04(1)	0.04(1)	-0.03(1)
B(6)	2.88(0)	0.00(0)	0.04(0)	0.04(0)	-0.03(0)
B(7)	2.88(0)	0.00(0)	0.04(0)	0.04(0)	-0.03(0)
B(8)	2.88(0)	0.00(0)	0.04(0)	0.04(0)	-0.03(0)
B(9)	2.73(8)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.09(3)
B(10)	2.86(8)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.12(3)
H(1)	1.12(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.12(2)
H(2)	1.18(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(2)
H(3)	1.14(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(2)
H(4)	1.11(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.11(2)
H(5)	1.12(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.16(2)
H(6)	1.13(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.15(2)

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
H(7)	1.10(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.16(2)
H(8)	1.10(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.13(2)
H(9)	1.21(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.20(3)
H(10)	1.12(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.19(3)
H(11)	0.89(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(2)
H(12)	0.88(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(2)
H(13)	0.89(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(2)
H(14)	0.92(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(2)
H(15)	0.70(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.09(2)
H(16)	1.10(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(2)
H(17)	0.87(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(2)
H(18)	0.87(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(2)
H(19)	0.90(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(2)
H(20)	0.63(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.15(2)
H(21)	0.80(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.04(2)
H(24)	0.86(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.04(2)
H(25)	0.84(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(2)
H(26)	1.01(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.06(2)
H(27)	1.12(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.09(2)
H(28)	1.00(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(2)
H(29)	0.86(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(2)
H(30)	0.99(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(2)
H(31)	0.92(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.06(3)
H(34)	0.96(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(3)

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
O(23)	-0.05(1)	-0.03(1)	0.02(1)	0.03(1)	0.01(1)
N(2)	-0.13(1)	0.01(1)	0.02(1)	-0.02(1)	0.06(1)
N(1)	-0.16(1)	-0.01(1)	0.03(1)	-0.03(1)	0.04(1)
N(11)	-0.19(1)	-0.03(1)	-0.01(1)	0.06(1)	0.05(1)
N(12)	-0.09(1)	-0.01(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.01(1)
C(2)	0.09(1)	0.00(1)	-0.03(1)	-0.11(1)	0.02(1)
C(3)	0.06(1)	0.00(1)	-0.01(1)	-0.19(1)	0.00(1)
C(4)	0.08(1)	0.01(1)	-0.07(1)	-0.17(1)	-0.03(1)
C(5)	0.00(1)	-0.01(1)	0.03(1)	-0.24(1)	-0.03(1)
C(6)	0.06(1)	-0.01(1)	0.02(1)	-0.16(1)	0.02(1)
C(7)	0.03(1)	0.00(1)	0.06(1)	-0.19(1)	0.04(1)
C(8)	0.14(1)	0.04(1)	0.12(1)	-0.17(1)	0.03(1)
C(9)	0.08(2)	0.04(1)	-0.01(1)	-0.15(1)	0.01(1)
C(10)	0.09(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.15(1)	-0.02(1)
C(11)	0.09(1)	0.01(1)	0.02(1)	-0.17(1)	-0.02(1)
C(13)	0.09(0)	0.00(0)	-0.03(0)	-0.11(0)	0.02(0)
C(14)	0.06(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.19(0)	0.00(0)
C(15)	0.08(0)	0.01(0)	-0.07(0)	-0.17(0)	-0.03(0)
C(16)	0.03(0)	0.00(0)	0.06(0)	-0.19(0)	0.04(0)
C(17)	0.00(0)	-0.01(0)	0.03(0)	-0.24(0)	-0.03(0)
C(18)	0.13(1)	0.02(1)	0.00(1)	-0.14(1)	0.04(1)
C(19)	0.06(0)	-0.01(0)	0.02(0)	-0.16(0)	0.02(0)
C(20)	0.14(0)	0.04(0)	0.12(0)	-0.17(0)	0.03(0)
C(21)	0.09(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.15(0)	-0.02(0)
C(22)	0.09(0)	0.01(0)	0.02(0)	-0.17(0)	-0.02(0)
B(1)	0.04(1)	-0.03(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.11(1)
B(2)	0.04(0)	-0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.11(0)
B(3)	0.04(0)	-0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.11(0)
B(4)	0.04(0)	-0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.11(0)
B(5)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.11(1)
B(6)	0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.11(0)
B(7)	0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.11(0)
B(8)	0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.11(0)
B(9)	0.09(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(1)	0.00(0)
B(10)	0.15(3)	0.00(0)	0.00(0)	-0.02(1)	0.00(0)

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
O(23)	0.06(1)	-0.02(1)	0.02(1)	0.04(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.02(1)
N(2)	0.01(1)	0.00(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.18(1)	0.01(1)
N(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.12(1)	-0.01(1)
N(11)	0.02(1)	-0.05(1)	-0.05(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.16(1)	0.01(1)
N(12)	0.00(1)	0.03(1)	0.02(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.20(1)	0.02(1)
C(2)	0.22(1)	0.01(1)	0.04(1)	0.13(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.03(1)
C(3)	0.28(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.17(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.03(1)
C(4)	0.17(1)	-0.03(1)	-0.02(1)	0.12(1)	-0.02(1)	-0.04(1)	0.02(1)
C(5)	0.18(1)	0.01(1)	-0.02(1)	0.13(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.01(1)
C(6)	0.23(1)	-0.01(1)	0.04(1)	0.14(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.05(1)
C(7)	0.21(1)	0.01(1)	-0.04(1)	0.17(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.03(1)
C(8)	0.21(1)	-0.01(1)	-0.09(1)	0.18(1)	-0.02(1)	0.01(1)	-0.03(1)
C(9)	0.23(2)	0.00(1)	-0.01(1)	0.16(1)	0.00(1)	0.02(1)	0.01(1)
C(10)	0.21(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.14(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)
C(11)	0.21(1)	0.00(1)	-0.04(1)	0.13(1)	0.00(1)	0.02(1)	-0.05(1)
C(13)	0.22(0)	0.01(0)	0.04(0)	0.13(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.03(0)
C(14)	0.28(0)	0.01(0)	-0.02(0)	0.17(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.03(0)
C(15)	0.17(0)	-0.03(0)	-0.02(0)	0.12(0)	-0.02(0)	-0.04(0)	0.02(0)
C(16)	0.21(0)	0.01(0)	-0.04(0)	0.17(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.03(0)
C(17)	0.18(0)	0.01(0)	-0.02(0)	0.13(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(0)
C(18)	-0.14(2)	0.03(1)	0.20(2)	-0.09(1)	0.03(1)	0.02(1)	0.04(1)
C(19)	0.23(0)	-0.01(0)	0.04(0)	0.14(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.05(0)
C(20)	0.21(0)	-0.01(0)	-0.09(0)	0.18(0)	-0.02(0)	0.01(0)	-0.03(0)
C(21)	0.21(0)	0.01(0)	0.00(0)	0.14(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
C(22)	0.21(0)	0.00(0)	-0.04(0)	0.13(0)	0.00(0)	0.02(0)	-0.05(0)
B(1)	-0.10(1)	0.04(1)	0.03(1)	0.01(1)	0.17(1)	0.10(1)	-0.12(1)
B(2)	-0.10(0)	0.04(0)	0.03(0)	0.01(0)	0.17(0)	0.10(0)	-0.12(0)
B(3)	-0.10(0)	0.04(0)	0.03(0)	0.01(0)	0.17(0)	0.10(0)	-0.12(0)
B(4)	-0.10(0)	0.04(0)	0.03(0)	0.01(0)	0.17(0)	0.10(0)	-0.12(0)
B(5)	0.10(1)	0.03(1)	0.05(1)	-0.01(1)	-0.16(1)	0.12(1)	-0.08(1)
B(6)	0.10(0)	0.03(0)	0.05(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.12(0)	-0.08(0)
B(7)	0.10(0)	0.03(0)	0.05(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.12(0)	-0.08(0)
B(8)	0.10(0)	0.03(0)	0.05(0)	-0.01(0)	-0.16(0)	0.12(0)	-0.08(0)
B(9)	0.26(3)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
B(10)	0.22(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
O(23)	-0.02(2)	-0.01(1)	0.02(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.04(1)	0.03(1)	0.03(1)	-0.01(1)
N(2)	0.04(1)	0.02(1)	-0.01(1)	-0.03(1)	-0.02(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.02(1)	0.00(1)
N(1)	0.04(1)	0.02(1)	0.03(1)	-0.01(1)	-0.03(1)	-0.02(1)	0.02(1)	0.03(1)	0.01(1)
N(11)	0.04(1)	-0.01(1)	0.06(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.04(1)	0.04(1)
N(12)	0.04(1)	0.03(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.05(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.03(1)
C(2)	0.04(2)	-0.02(1)	0.00(2)	0.02(1)	0.00(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.03(1)	-0.02(1)
C(3)	0.05(2)	0.01(1)	-0.03(2)	-0.02(1)	0.01(1)	-0.01(1)	-0.02(1)	0.01(1)	0.01(1)
C(4)	0.01(2)	0.00(1)	0.03(1)	-0.02(1)	0.02(1)	0.01(1)	0.01(1)	0.04(1)	0.01(1)
C(5)	0.01(2)	0.00(1)	-0.08(1)	0.03(1)	-0.01(1)	0.02(1)	-0.04(1)	0.07(1)	0.05(1)
C(6)	0.01(2)	-0.01(1)	0.01(2)	0.02(1)	0.00(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.04(1)	0.00(1)
C(7)	0.00(2)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)	0.00(1)	-0.02(1)	0.04(1)	-0.01(1)
C(8)	0.01(2)	0.02(1)	0.07(1)	-0.05(1)	0.06(1)	-0.01(1)	0.02(1)	-0.02(1)	-0.01(1)
C(9)	-0.06(2)	-0.02(2)	-0.01(2)	-0.04(2)	0.03(2)	-0.03(2)	-0.01(2)	-0.01(2)	0.02(2)
C(10)	-0.06(2)	-0.02(1)	0.00(2)	-0.06(1)	0.02(1)	0.02(1)	0.02(1)	-0.04(1)	0.02(1)
C(11)	-0.02(2)	0.00(1)	-0.01(2)	-0.03(1)	0.01(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.05(1)	-0.01(1)
C(13)	0.04(0)	-0.02(0)	0.00(0)	0.02(0)	0.00(0)	0.01(0)	0.00(0)	0.03(0)	-0.02(0)
C(14)	0.05(0)	0.01(0)	-0.03(0)	-0.02(0)	0.01(0)	-0.01(0)	-0.02(0)	0.01(0)	0.01(0)
C(15)	0.01(0)	0.00(0)	0.03(0)	-0.02(0)	0.02(0)	0.01(0)	0.01(0)	0.04(0)	0.01(0)
C(16)	0.00(0)	-0.01(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.01(0)	0.00(0)	-0.02(0)	0.04(0)	-0.01(0)
C(17)	0.01(0)	0.00(0)	-0.08(0)	0.03(0)	-0.01(0)	0.02(0)	-0.04(0)	0.07(0)	0.05(0)
C(18)	-0.03(2)	-0.01(2)	0.03(2)	-0.07(2)	-0.01(2)	0.00(2)	-0.04(2)	0.01(2)	0.02(2)
C(19)	0.01(0)	-0.01(0)	0.01(0)	0.02(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.03(0)	0.04(0)	0.00(0)
C(20)	0.01(0)	0.02(0)	0.07(0)	-0.05(0)	0.06(0)	-0.01(0)	0.02(0)	-0.02(0)	-0.01(0)
C(21)	-0.06(0)	-0.02(0)	0.00(0)	-0.06(0)	0.02(0)	0.02(0)	0.02(0)	-0.04(0)	0.02(0)
C(22)	-0.02(0)	0.00(0)	-0.01(0)	-0.03(0)	0.01(0)	0.00(0)	-0.03(0)	0.05(0)	-0.01(0)
B(1)	-0.02(2)	0.02(2)	0.03(2)	-0.01(2)	-0.01(1)	0.02(2)	-0.01(2)	0.03(1)	0.00(2)
B(2)	-0.02(0)	0.02(0)	0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.02(0)	-0.01(0)	0.03(0)	0.00(0)
B(3)	-0.02(0)	0.02(0)	0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.02(0)	-0.01(0)	0.03(0)	0.00(0)
B(4)	-0.02(0)	0.02(0)	0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.02(0)	-0.01(0)	0.03(0)	0.00(0)
B(5)	0.00(2)	-0.02(2)	-0.04(2)	-0.02(2)	-0.01(1)	-0.01(2)	0.02(2)	-0.02(1)	0.02(2)
B(6)	0.00(0)	-0.02(0)	-0.04(0)	-0.02(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.02(0)	-0.02(0)	0.02(0)
B(7)	0.00(0)	-0.02(0)	-0.04(0)	-0.02(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.02(0)	-0.02(0)	0.02(0)
B(8)	0.00(0)	-0.02(0)	-0.04(0)	-0.02(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.02(0)	-0.02(0)	0.02(0)
B(9)	0.06(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(3)	0.00(0)
B(10)	0.01(4)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(3)	0.00(0)

Dodecaboranat(12)

ATOM	ATOM0	AX1	ATOM1	ATOM2	AX2	R/L	TP	TBL	KAP	LMX	SITESYM	CHEMCON
N(1)	C(6)	X	N(1)	C(2)	Y	R	2	1	1	4	NO	
C(1)	C(2)	X	C(1)	N(1)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(2)	C(3)	X	C(2)	N(1)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(3)	C(4)	X	C(3)	C(2)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(4)	C(3)	X	C(4)	C(5)	Y	R	2	2	2	4	NO	
C(5)	C(4)	X	C(5)	C(6)	Y	R	2	2	2	4	NO	C(3)
C(6)	C(5)	X	C(6)	N(1)	Y	R	2	2	2	4	NO	C(2)
C(7)	C(6)	X	C(7)	N(1)	Y	R	2	2	2	4	NO	C(1)
B(1)	H(1)	X	B(1)	B(6)	Y	R	2	3	3	4	NO	
B(2)	B(4)	X	B(2)	B(6)	Y	R	2	3	3	4	NO	
B(3)	B(5)	X	B(3)	B(4)	Y	R	2	3	3	4	NO	B(2)
B(4)	B(3)	X	B(4)	B(2)	Y	R	2	3	3	4	NO	B(2)
B(5)	B(6)	X	B(5)	B(3)	Y	R	2	3	3	4	NO	B(2)
B(6)	B(2)	X	B(6)	B(5)	Y	R	2	3	3	4	NO	B(2)
H(1)	B(1)	Z	H(1)	B(4)	Y	R	1	4	5	1	NO	
H(2)	B(2)	Z	H(2)	B(3)	Y	R	1	4	5	1	NO	
H(3)	B(3)	Z	H(3)	B(1)	Y	R	1	4	5	1	NO	H(2)
H(4)	B(4)	Z	H(4)	B(6)	Y	R	1	4	5	1	NO	H(2)
H(5)	B(5)	Z	H(5)	B(2)	Y	R	1	4	5	1	NO	H(2)
H(6)	B(6)	Z	H(6)	B(3)	Y	R	1	4	5	1	NO	H(2)
H(13)	C(3)	Z	H(13)	C(2)	Y	R	1	4	4	0	NO	
H(14)	C(4)	Z	H(14)	C(3)	Y	R	1	4	4	0	NO	
H(15)	C(5)	Z	H(15)	C(6)	Y	R	1	4	4	0	NO	
H(21)	N(1)	Z	H(21)	H(1)	Y	R	1	4	4	0	NO	
H(11A)	C(1)	Z	H(11A)	H(11B)	Y	R	1	4	4	0	NO	
H(17A)	C(7)	Z	H(17A)	H(17B)	Y	R	1	4	4	0	NO	
H(11B)	C(1)	Z	H(11B)	H(11A)	Y	R	1	4	4	0	NO	
H(17B)	C(7)	Z	H(17B)	H(17A)	Y	R	1	4	4	0	NO	
H(11C)	C(1)	Z	H(11C)	H(11A)	Y	R	1	4	4	0	NO	
H(17C)	C(7)	Z	H(17C)	H(17A)	Y	R	1	4	4	0	NO	

KEY	XYZ	-U2-	--U3--	---U4---	M-	-D-	-Q-	--O--	---H---
N(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
C(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
C(2)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
C(3)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
C(4)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
C(5)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
C(6)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
C(7)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
B(1)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	110	10011	0110011	10011001
B(2)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
B(3)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
B(4)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
B(5)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
B(6)	111	111111	0000000000	0000000000000000	10	111	11111	1111111	11111111
H(1)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(2)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(3)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(4)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(5)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(6)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(13)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(14)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(15)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(21)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(11A)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(17A)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(11B)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(17B)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(11C)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000
H(17C)	000	100000	0000000000	0000000000000000	10	001	00000	0000000	00000000

res-file letzte Verfeinerung LIMITS nat 2000 ntx 31 lmx 4 nzz 30 nto 0 nsc 20 ntb 20
 nov 2500
 USAGE 30 2 4 5 0 1 0 2 4 2 326 1 1 1
 0.026561 0.043018 0.026561 0.043018 0.034801 0.069091 0.670454 0.303E+04
 -2.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.333300
 0.000000 0.000000 0.000000
 N(1) 1 2 7 1 3 2 1 1 4 1 0 0.394797 0.683656 0.121459 1.0000
 0.017637 0.018752 0.011003 -0.000238 0.003033 0.001089 4.8968 0.0000 -0.0895 -0.0416 0.0498 -

0.1358 0.0201 -0.0174 -0.0356 0.0252 -0.0234 0.0174 0.0275 -0.0002 -0.0018 0.1926 0.0251 0.0378
-0.0112 -0.0200 -0.0050 0.0142 -0.0061 -0.0099 0.0022 -0.0356
C(1) 1 2 3 2 1 2 2 2 4 1 0 0.215875 0.502341 0.095357 1.0000
0.020645 0.020164 0.019482 -0.001637 0.001756 0.002230 4.6319 0.0000 -0.1735 -0.0205 -0.0237
0.0038 -0.0093 0.0191 -0.1027 -0.0137 -0.0312 -0.1474 0.0563 -0.0002 0.0331 0.2142 0.0434 0.1056
0.0034 0.0192 0.0056 0.0345 -0.0549 -0.0070 0.0493 0.0075
C(2) 1 2 4 3 1 2 2 2 4 1 0 0.320971 0.593825 0.048602 1.0000
0.016020 0.018131 0.013338 0.001723 0.001742 0.000790 4.0574 0.0000 0.0217 0.0081 0.0224
-0.2432 -0.0082 -0.0185 0.0221 0.0458 0.0016 0.0498 0.0199 0.0057 0.0139 0.3028 -0.0238 0.0153
0.0004 0.0186 -0.0351 0.0083 0.0052 -0.0457 -0.0112 0.0477
C(3) 1 2 5 4 3 2 2 2 4 1 0 0.349007 0.593707 -0.063827 1.0000
0.019107 0.023944 0.012971 0.002160 0.001720 -0.001683 4.2148 0.0000 0.0119 -0.0076 0.0042 -
0.1828 -0.0502 -0.0094 0.0274 -0.0019 0.0553 0.0180 -0.0048 -0.0072 0.0005 0.2316 0.0094 0.0396
0.0344 -0.0073 -0.0041 0.0222 -0.0228 0.0105 0.0099 0.0199
C(4) 1 2 4 5 6 2 2 2 4 1 0 0.451658 0.682757 -0.097156 1.0000
0.020054 0.027463 0.012376 0.002584 0.004673 -0.000593 4.0340 0.0000 0.0134 0.0316 0.0194 -
0.2271 -0.0567 0.0446 0.0217 -0.0262 -0.0326 0.0070 0.0017 0.0144 -0.0772 0.2414 -0.0114 0.0604
0.0591 -0.0819 0.0231 0.0083 -0.0055 0.0374 0.0092 -0.0143
C(5) 1 2 5 6 7 2 2 2 4 1 4 0.524894 0.772928 -0.018308 1.0000
0.016973 0.024560 0.013720 0.001190 0.004728 0.001722 4.2148 0.0000 0.0119 -0.0076 0.0042 -
0.1828 -0.0502 -0.0094 0.0274 -0.0019 0.0553 0.0180 -0.0048 -0.0072 0.0005 0.2316 0.0094 0.0396
0.0344 -0.0073 -0.0041 0.0222 -0.0228 0.0105 0.0099 0.0199
C(6) 1 2 6 7 1 2 2 2 4 1 3 0.493602 0.774177 0.093104 1.0000
0.017147 0.020056 0.012155 -0.000403 0.002850 0.001380 4.0574 0.0000 0.0217 0.0081 0.0224
-0.2432 -0.0082 -0.0185 0.0221 0.0458 0.0016 0.0498 0.0199 0.0057 0.0139 0.3028 -0.0238 0.0153
0.0004 0.0186 -0.0351 0.0083 0.0052 -0.0457 -0.0112 0.0477
C(7) 1 2 7 8 1 2 2 2 4 1 2 0.559549 0.870340 0.183960 1.0000
0.029878 0.026314 0.016055 -0.008274 0.004160 -0.000119 4.6319 0.0000 -0.1735 -0.0205 -0.0237
0.0038 -0.0093 0.0191 -0.1027 -0.0137 -0.0312 -0.1474 0.0563 -0.0002 0.0331 0.2142 0.0434 0.1056
0.0034 0.0192 0.0056 0.0345 -0.0549 -0.0070 0.0493 0.0075
B(1) 1 2 15 9 14 2 3 3 4 1 0 0.387565 0.587000 0.406112 1.0000
0.014128 0.016519 0.010726 0.000790 0.001081 0.000490 2.9721 0.0000 0.0023 -0.0049 0.0000
-0.0522 0.0000 0.0000 0.0674 0.0531 0.0000 -0.1815 0.0333 0.0000 0.0000 0.2675 -0.0028 -0.0528
0.0000 0.0000 -0.0729 0.0488 0.0000 0.0000 0.0372 -0.0614
B(2) 1 2 12 10 14 2 3 3 4 1 0 0.537245 0.674735 0.468287 1.0000
0.015004 0.014728 0.011624 -0.001096 0.002678 0.000155 2.9091 0.0000 0.0052 -0.0071 0.0196
-0.0191 0.0519 0.0688 -0.0218 0.0563 0.1441 -0.0104 0.0100 0.0631 -0.1857 0.1493 -0.0168 0.0010
-0.0077 0.0137 -0.0023 0.0096 -0.0257 0.0079 -0.0058 -0.0126
B(3) 1 2 13 11 12 2 3 3 4 1 10 0.333816 0.460479 0.506255 1.0000

0.012185 0.017226 0.012685 -0.001193 0.002582 -0.000402 2.9091 0.0000 0.0052 -0.0071 0.0196
-0.0191 0.0519 0.0688 -0.0218 0.0563 0.1441 -0.0104 0.0100 0.0631 -0.1857 0.1493 -0.0168 0.0010
-0.0077 0.0137 -0.0023 0.0096 -0.0257 0.0079 -0.0058 -0.0126
B(4) 1 2 11 12 10 2 3 3 4 1 10 0.404398 0.632024 0.553513 1.0000
0.014132 0.015694 0.011725 0.000899 0.002998 -0.000718 2.9091 0.0000 0.0052 -0.0071 0.0196
-0.0191 0.0519 0.0688 -0.0218 0.0563 0.1441 -0.0104 0.0100 0.0631 -0.1857 0.1493 -0.0168 0.0010
-0.0077 0.0137 -0.0023 0.0096 -0.0257 0.0079 -0.0058 -0.0126
B(5) 1 2 14 13 11 2 3 3 4 1 10 0.423021 0.397639 0.392541 1.0000
0.014550 0.016319 0.010413 -0.001103 0.001274 -0.001257 2.9091 0.0000 0.0052 -0.0071 0.0196
-0.0191 0.0519 0.0688 -0.0218 0.0563 0.1441 -0.0104 0.0100 0.0631 -0.1857 0.1493 -0.0168 0.0010
-0.0077 0.0137 -0.0023 0.0096 -0.0257 0.0079 -0.0058 -0.0126
B(6) 1 2 10 14 13 2 3 3 4 1 10 0.549418 0.529931 0.369183 1.0000
0.015136 0.016615 0.009881 -0.000443 0.003253 -0.000058 2.9091 0.0000 0.0052 -0.0071 0.0196
-0.0191 0.0519 0.0688 -0.0218 0.0563 0.1441 -0.0104 0.0100 0.0631 -0.1857 0.1493 -0.0168 0.0010
-0.0077 0.0137 -0.0023 0.0096 -0.0257 0.0079 -0.0058 -0.0126
H(1) 3 2 9 15 12 1 4 5 1 1 0 0.309589 0.647383 0.338586 1.0000
0.017976 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.3532 0.0000 0.0000 0.0000 -0.0188
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(2) 3 2 10 16 11 1 4 5 1 1 0 0.561499 0.797119 0.444372 1.0000
0.025270 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1379 0.0000 0.0000 0.0000 0.0874
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(3) 3 2 11 17 9 1 4 5 1 1 16 0.218303 0.428601 0.511500 1.0000
0.028326 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1379 0.0000 0.0000 0.0000 0.0874
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(4) 3 2 12 18 14 1 4 5 1 1 16 0.340532 0.723055 0.595679 1.0000
0.020733 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1379 0.0000 0.0000 0.0000 0.0874
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(5) 3 2 13 19 10 1 4 5 1 1 16 0.368987 0.326706 0.316846 1.0000
0.024223 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1379 0.0000 0.0000 0.0000 0.0874
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
H(6) 3 2 14 20 11 1 4 5 1 1 16 0.584455 0.551043 0.277484 1.0000
0.023536 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 0.000000 1.1379 0.0000 0.0000 0.0000 0.0874
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000 0.0000

atom	P_v	P_{00}	P_{11}	P_{1-1}	P_{10}
N(1)	5.06(5)	0.00(0)	-0.06(1)	-0.03(1)	0.04(1)
C(1)	3.79(6)	0.00(0)	-0.04(1)	0.00(2)	-0.01(2)
C(2)	3.94(3)	0.00(0)	0.03(1)	0.00(1)	0.02(1)
C(3)	4.10(4)	0.00(0)	0.01(2)	0.02(1)	-0.01(1)
C(4)	3.98(6)	0.00(0)	0.03(1)	0.06(2)	0.04(1)
C(5)	4.10(0)	0.00(0)	0.01(0)	0.02(0)	-0.01(0)
C(6)	3.94(0)	0.00(0)	0.03(0)	0.00(0)	0.02(0)
C(7)	3.79(0)	0.00(0)	-0.04(0)	0.00(0)	-0.01(0)
B(1)	2.90(6)	0.00(0)	-0.03(2)	0.01(1)	0.00(0)
B(2)	2.86(2)	0.00(0)	0.00(1)	0.04(1)	0.00(1)
B(3)	2.86(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(0)	0.00(0)
B(4)	2.86(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(0)	0.00(0)
B(5)	2.86(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(0)	0.00(0)
B(6)	2.86(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.04(0)	0.00(0)
H(21)	0.75(3)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	-0.01(1)
H(15)	1.01(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(4)
H(13)	0.97(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(14)	1.09(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(11A)	1.03(4)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(11B)	1.00(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(11C)	1.06(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(17A)	1.21(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(17B)	1.20(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(17C)	1.11(5)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)
H(1)	1.11(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(1)
H(2)	1.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(0)
H(3)	1.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(0)
H(4)	1.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(0)
H(5)	1.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(0)
H(6)	1.11(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(0)

atom	P_{20}	P_{21}	P_{2-1}	P_{22}	P_{2-2}
N(1)	-0.15(1)	0.03(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.02(1)
C(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.03(1)	-0.04(1)	-0.03(1)
C(2)	-0.22(1)	0.00(1)	-0.03(1)	0.01(1)	0.07(1)
C(3)	-0.18(1)	-0.04(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.01(1)
C(4)	-0.22(2)	-0.04(2)	0.03(1)	0.04(1)	-0.04(2)
C(5)	-0.18(0)	-0.04(0)	0.00(0)	0.01(0)	-0.01(0)
C(6)	-0.22(0)	0.00(0)	-0.03(0)	0.01(0)	0.07(0)
C(7)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.03(0)	-0.04(0)	-0.03(0)
B(1)	-0.01(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.07(2)	-0.01(1)
B(2)	-0.01(1)	0.03(1)	0.05(1)	-0.03(1)	0.04(1)
B(3)	-0.01(0)	0.03(0)	0.05(0)	-0.03(0)	0.04(0)
B(4)	-0.01(0)	0.03(0)	0.05(0)	-0.03(0)	0.04(0)
B(5)	-0.01(0)	0.03(0)	0.05(0)	-0.03(0)	0.04(0)
B(6)	-0.01(0)	0.03(0)	0.05(0)	-0.03(0)	0.04(0)

atom	P_{30}	P_{31}	P_{3-1}	P_{32}	P_{3-2}	P_{33}	P_{3-3}
N(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.03(1)	0.01(1)	0.00(1)	0.20(1)	0.02(1)
C(1)	-0.09(1)	-0.12(1)	-0.02(1)	-0.03(1)	0.03(1)	0.17(1)	0.01(1)
C(2)	-0.01(1)	0.04(1)	0.02(1)	0.02(1)	0.02(1)	0.28(1)	-0.03(1)
C(3)	0.06(1)	0.03(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.00(1)	0.23(1)	0.00(1)
C(4)	-0.04(1)	-0.01(1)	0.00(1)	-0.02(2)	-0.04(1)	0.23(2)	0.00(1)
C(5)	0.06(0)	0.03(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.23(0)	0.00(0)
C(6)	-0.01(0)	0.04(0)	0.02(0)	0.02(0)	0.02(0)	0.28(0)	-0.03(0)
C(7)	-0.09(0)	-0.12(0)	-0.02(0)	-0.03(0)	0.03(0)	0.17(0)	0.01(0)
B(1)	0.00(0)	-0.11(2)	-0.06(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.18(2)	-0.04(2)
B(2)	0.12(1)	0.02(1)	-0.02(1)	0.07(1)	-0.16(1)	0.13(1)	-0.02(1)
B(3)	0.12(0)	0.02(0)	-0.02(0)	0.07(0)	-0.16(0)	0.13(0)	-0.02(0)
B(4)	0.12(0)	0.02(0)	-0.02(0)	0.07(0)	-0.16(0)	0.13(0)	-0.02(0)
B(5)	0.12(0)	0.02(0)	-0.02(0)	0.07(0)	-0.16(0)	0.13(0)	-0.02(0)
B(6)	0.12(0)	0.02(0)	-0.02(0)	0.07(0)	-0.16(0)	0.13(0)	-0.02(0)

atom	P_{40}	P_{41}	P_{4-1}	P_{42}	P_{4-2}	P_{43}	P_{4-3}	P_{44}	P_{4-4}
N(1)	0.03(2)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.00(1)	0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(2)	0.00(1)	-0.04(1)
C(1)	0.09(2)	0.05(1)	0.01(2)	-0.02(2)	0.03(2)	-0.01(1)	0.00(1)	0.00(2)	0.01(1)
C(2)	0.00(1)	0.00(1)	0.02(1)	-0.01(1)	0.01(1)	-0.01(1)	-0.03(2)	-0.04(2)	0.03(2)
C(3)	0.04(1)	0.03(1)	0.00(1)	-0.01(1)	0.01(1)	-0.01(1)	-0.01(2)	-0.03(2)	0.02(2)
C(4)	0.04(2)	0.07(2)	-0.05(2)	0.02(2)	0.01(2)	0.04(2)	0.01(2)	0.03(2)	-0.01(2)
C(5)	0.04(0)	0.03(0)	0.00(0)	-0.01(0)	0.01(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	-0.03(0)	0.02(0)
C(6)	0.00(0)	0.00(0)	0.02(0)	-0.01(0)	0.01(0)	-0.01(0)	-0.03(0)	-0.04(0)	0.03(0)
C(7)	0.09(0)	0.05(0)	0.01(0)	-0.02(0)	0.03(0)	-0.01(0)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(0)
B(1)	-0.05(2)	0.00(0)	0.00(0)	0.01(2)	-0.02(2)	0.00(0)	0.00(0)	-0.05(2)	-0.01(2)
B(2)	-0.03(1)	-0.01(1)	-0.01(1)	0.04(2)	-0.01(1)	-0.02(1)	-0.02(2)	-0.04(1)	0.02(1)
B(3)	-0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.04(0)	-0.01(0)	-0.02(0)	-0.02(0)	-0.04(0)	0.02(0)
B(4)	-0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.04(0)	-0.01(0)	-0.02(0)	-0.02(0)	-0.04(0)	0.02(0)
B(5)	-0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.04(0)	-0.01(0)	-0.02(0)	-0.02(0)	-0.04(0)	0.02(0)
B(6)	-0.03(0)	-0.01(0)	-0.01(0)	0.04(0)	-0.01(0)	-0.02(0)	-0.02(0)	-0.04(0)	0.02(0)