

Die Borane und ihre Derivate (Nobel-Vortrag)^[**]

Von William N. Lipscomb^[*]

Der Nobelpreis für Chemie des Jahres 1976 ist Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der reinen anorganischen Chemie, speziell auf dem Gebiet der Borane, zuerkannt worden. Lassen Sie mich zunächst meine Freude und meinen tiefen Dank zum Ausdruck bringen! Mein besonderes Interesse galt in allen meinen Arbeiten den Beziehungen zwischen dem chemischen Verhalten der Moleküle einerseits und ihrer dreidimensionalen Geometrie sowie ihrer Elektronenstruktur andererseits. Schon die ersten, durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärten Molekülstrukturen der Borane boten eine ausreichende Basis zur Entwicklung einer Theorie der chemischen Bindung, die sich von der für Carbonverbindungen abgeleiteten Theorie unterscheidet, und führten zum Verständnis der auch ästhetisch befriedigenden Polyederstrukturen der Borane. Von präparativen Chemikern aufgegriffen, ermöglichten die erarbeiteten Prinzipien den Ausbau eines bis dahin unbekannten Teils der Chemie und bestätigten damit die Erwartung, daß das im Periodensystem dem Carbon benachbarte Bor offenbar eine recht komplexe Chemie hat.

Die in beinahe dreißig Jahren entwickelten theoretischen und experimentellen Methoden haben wir und andere auf Teilbereiche der anorganischen, der physikalischen und der organischen Chemie sowie der Biochemie angewendet. Hierzu gehören Verfahren der Tieftemperatur-Röntgenstrukturanalyse ebenso wie theoretische Arbeiten über die Mehrzentrenbindung unter Einschluß sowohl delocalisierter als auch lokalisierter Molekülorbitale. Ein schon länger zurückliegendes Beispiel ist die erweiterte Hückel-Theorie („extended Hückel theory“), die ursprünglich im Zusammenhang mit der Theorie der Borane entwickelt worden war und die bis heute ihre Bedeutung als eine der am vielseitigsten anwendbaren theoretischen Näherungsmethoden zur Beschreibung komplexer Moleküle bewahrt hat. Gegenwärtig untersuchen meine Mitarbei-

ter den Mechanismus der enzymatischen Katalyse mit Hilfe theoretisch besser begründeter Ansätze, wobei röntgenstrukturanalytisch ermittelte dreidimensionale Strukturen als Ausgangspunkt dienen. Über die Aufklärung spezieller Probleme hinaus sollen diese Arbeiten dazu führen, daß wir Chemiker uns über ein Teilgebiet der Chemie und damit letztendlich über die gesamte Chemie ein neues Bild machen. Bei der Erforschung der Borane und ihrer Derivate stoßen wir in Bereiche der anorganischen, der physikalischen, der theoretischen und der organischen Chemie vor und gelangen auch zu Anwendungen in der Biochemie. Vereinfacht gesagt geht es uns dabei stets um die Aufklärung der Beziehung zwischen Molekülstruktur und chemischer Funktion.

Die Borane und die ersten Strukturuntersuchungen

Man kennt heute eine Vielzahl von Verbindungen, die sich von den „Polyboranen“ ableiten: die Borane selbst, die Carborane, die Metalloborane, die Metallocarborane, Mischverbindungen aus den genannten und organischen Molekülteilen und andere. Die meisten davon haben die präparativen Chemiker in jüngster Zeit entdeckt. Die Begründung der Boranchemie durch *Alfred Stock* liegt jedoch schon lange zurück. Er entwickelte die experimentellen Methoden, die zur Darstellung der flüchtigen und explosionsgefährlichen Verbindungen B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} und B_6H_{10} sowie der relativ stabilen, farblosen, kristallinen Verbindung $B_{10}H_{14}$ erforderlich waren. Anläßlich seines 100. Geburtstages wurde *Stocks* Lebenswerk, das er in seinen „Baker Lectures“^[1] so hervorragend zusammengefaßt hat, auf dem 3. International Meeting on Boron Chemistry im Juli 1976 in München gewürdigt. Mit Recht bemerkte *Sidgwick*^[2]: „All statements about the hydrides of boron earlier than 1912, when *Stock* began to work on them, are untrue.“

Von der Eingliederung in eine der beiden Reihen B_nH_{n+4} oder B_nH_{n+6} einmal abgesehen, war für die ungewöhnlichen Formeln der Borhydride keine Klassifikations-Grundlage auszumachen, bevor ihre Strukturen bekannt wurden. Das B_6 -Ok-

[*] Prof. Dr. W. N. Lipscomb
Harvard University
Cambridge, Massachusetts 02138 (USA)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1977. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

taeder (Abb. 1) in gewissen kristallinen Boriden und das B_{12} -Ikosaeder (Abb. 2) im Borcarbid waren bekannt, aber niemand kam auf die Idee, daß eine systematische Beschreibung der Boranstrukturen auf Fragmenten dieser Polyeder basieren könnte. Die meisten Elektronenbeugungsarbeiten vor 1940 wiesen auf offenere Strukturen hin, die *Pauling*^[3] durch miteinander in Resonanz befindliche Eielektronen-Bindungen beschrieb. Zwischen 1940 und 1941 erhielt *Stitt*^[4] IR-spektroskopische und thermodynamische Hinweise auf die Brückenstruktur von B_2H_6 (Abb. 3). Allgemeinere Anerkennung fand diese Struktur durch die folgenden theoretischen Arbeiten^[5-8] und besonders durch die IR-spektroskopischen Untersuchungen von *Price*^[9]. *Longuet-Higgins*^[8] formulierte die BHB-Dreizentren-Brückenbindung in aller Klarheit.

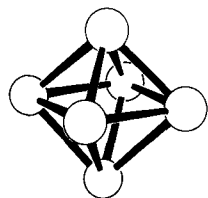


Abb. 1. B_6 -Oktaeder, wie es in einigen Metallboriden auftritt, in denen jedes Boratom eine externe Bindung zu einem Boratom eines Nachbaroktaeders eingeht. Bei $B_6H_8^{2-}$ und $C_2B_4H_6$ ist an jedes Bor- und Carbonatom ein endständiges Hydrogenatom gebunden.

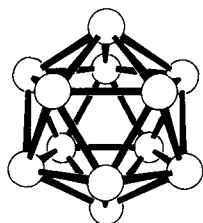


Abb. 2. B_{12} -Ikosaeder, wie es im Borcarbid $B_{12}C_3$, im elementaren Bor und im Anion $B_{12}H_{12}^{2-}$ auftritt. Auch die drei isomeren Carborane $C_2B_{10}H_{12}$ sind ikosaedrisch gebaut, wobei an jedes Bor- und Carbonatom ein endständiges Hydrogenatom gebunden ist.

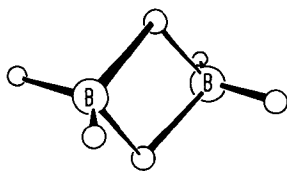


Abb. 3. Molekülstruktur von B_2H_6 .

Das erste der höheren Borane, das strukturell charakterisiert wurde, war $B_{10}H_{14}$ (Abb. 4). *Kasper, Lucht* und *Harker*^[10] zeigten, daß die Anordnung der B-Atome dem Fragment eines B_{12} -Ikosaeders, aus dem zwei benachbarte Ecken entfernt wurden, entspricht; das verbleibende „Polyederloch“ ist durch vier BHB-Bindungen eingegrenzt. Es folgten die Strukturen von B_5H_9 ^[11, 12] (Abb. 5) und von B_4H_{10} ^[13, 14] (Abb. 6), das eine ein B_5 - und das andere ein B_4 -Fragment des B_6 -Oktaeders. Beide Strukturen wurden in unserem Laboratorium durch Röntgenstrukturanalyse und im California Institute of Technology durch Elektronenbeugung aufgeklärt. Unsere Röntgenstruktursergebnisse über B_5H_{11} ^[15] (Abb. 7) und über das tetraedrisch gebaute B_4Cl_4 ^[16] eröffneten uns dann den Zugang zur Bindungstheorie. Eine unserer späteren Röntgenstruktur-

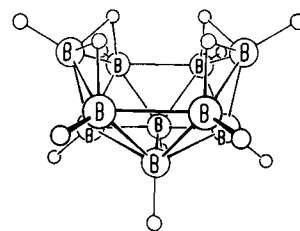


Abb. 4. Molekülstruktur von $B_{10}H_{14}$.

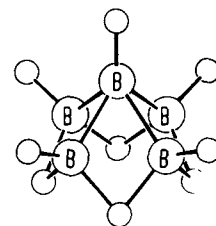


Abb. 5. Molekülstruktur von B_5H_9 .

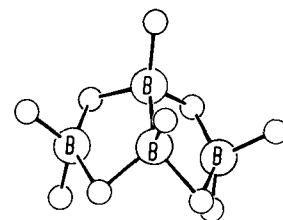


Abb. 6. Molekülstruktur von B_4H_{10} .

untersuchungen war B_6H_{10} ^[17, 18] (Abb. 8) als letztem der von *Stock* entdeckten Hydride gewidmet. Außerdem wurde die Struktur vieler weiterer Borane und verwandter Verbindungen aufgeklärt.

Für dieses Gebiet der anorganischen Chemie hatte ich mich 1946 entschieden. Damals waren keine verlässlichen Methoden greifbar, um größere Mengen an Beugungsdaten bei tiefen Temperaturen zu akkumulieren. Wir arbeiteten mit ähnlichen Methoden^[19] wie sie *Fankuchen*^[20] im damaligen Polytechnic Institute of Brooklyn anwendete, waren aber unabhängig voneinander. Wegen der besonderen Schwierigkeiten beim Um-

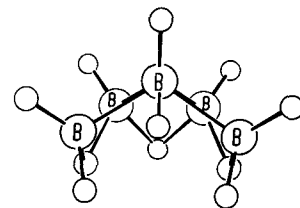


Abb. 7. Molekülstruktur von B_5H_{11} .

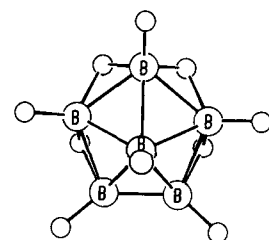


Abb. 8. Molekülstruktur von B_6H_{10} .

gang mit den flüchtigen Boranen befaßte ich mich zunächst mit Strukturuntersuchungen an solchen Einkristallen, die bei tiefen Temperaturen aus der Schmelze gezüchtet worden waren und für die Rest-Entropie-Probleme bestanden: N_2O_2 , CH_3NH_2 , CH_3OH , N_2H_4 , COCl_2 und H_2O_2 . Die anschließenden Tieftemperatur-Untersuchungen an Einkristallen der flüchtigen und instabilen Borane waren nicht ungefährlich. Wir lernten die Hochvakuumtechnik, als wir sie brauchten. Zum Glück wurde niemand bei den Explosionen schwer verletzt, die sich regelmäßig beim Bruch der Hochvakuumapparatur einstellten. Nach einer dieser Explosionen hatte ich *Russel Grimes* in Cambridge ins Krankenhaus gebracht; wie war ich erleichtert, als der Arzt zu mir sagte: „*Louis Fieser* bringt mir aber interessantere Fälle als Sie!“ In meinem Arbeitszimmer bewahre ich noch immer das Luftgewehr auf, das mein kleiner Sohn und ich mehrfach dazu benutzten, um einer angebrochenen Vakuumapparatur aus sicherer Entfernung vollends den Garaus zu machen. Es gab auch chemische Überraschungen, etwa als sich herausstellte, daß ein vermeintliches B_8 -Hydrid in Wirklichkeit B_9H_{15} war^[21]. Unsere einzige Analyse dieser Verbindung bestand im Auszählen der Bor- und Hydrogenatome im Elektronendichte-Diagramm, das zu jener Zeit aus den Beugungsdaten dadurch ermittelt wurde, daß man die Intensitätsmaxima mit bloßem Auge abschätzte.

Dreizentren-Bindungen zwischen Boratomen

Es war eine glückliche Zeit, als *W. H. Eberhardt* im Jahre 1953 sein „Sabbatical Year“ hatte und er, *Crawford* und ich die „offenen“ (d. h. nicht zum Polyeder geschlossenen) Borane B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} und $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ vom Standpunkt der Dreizentren-Bindung aus unter die Lupe nahmen^[22]; gleichzeitig wendeten wir die Molekülorbital-Theorie auf B_5H_9 , auf das unbekannte, tetraedrisch gebaute B_4H_4 und auf die damals noch hypothetischen Ionen $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ (Abb. 1) und $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (Abb. 2) an. Auch *Longuet-Higgins*^[23] saß unabhängig von uns an einer Molekülorbital-Beschreibung, die sich von unserer kaum unterschied. Eine einfache Konsequenz jener Untersuchungen war, daß die Elektronenmangel-Moleküle, die mehr Valenzorbitale als Elektronen haben, gar nicht unter einem wirklichen Elektronenmangel leiden. Mit diesem scheinbaren Widerspruch meine ich, daß es mit Hilfe der Dreizentren-Zweielektronen-Bindung möglich ist, diese Moleküle und Ionen so zu beschreiben, als handle es sich um Spezies mit aufgefüllten Orbitalen. Aufgefüllte Molekülorbitale wurden später auch den geschlossenen polyedrischen Verbindungen B_nH_n für alle Werte n zwischen 5 und 24 zugeordnet; im Gegensatz zum oben erwähnten, hypothetischen, neutralen B_4H_4 sollten diese Verbindungen zweifach negativ geladen sein. In der Tat tragen alle experimentell nachgewiesenen Ionen des Typs $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$, die für $6 \leq n \leq 12$ bekannt sind, eine zweifach negative Ladung. Die nicht in den Abbildungen 1 und 2 ($n=6, 12$) dargestellten Glieder dieser Reihe können für $5 \leq n \leq 10$ der Abbildung 9 entnommen werden. Bei der zu $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ isoelektronischen Reihe $\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n$ kennt man die Glieder mit $5 \leq n \leq 12$.

In unserer 1954 erschienenen Arbeit^[22] stellten wir Gleichungen vor, die die Beziehung zwischen der Zahl der Atome, der Orbitale und der Elektronen regeln und die Vorhersage vieler neuer Verbindungen erlaubten. Dies sei anhand des einfachen Beispiels eines neutralen Moleküls $\text{B}_p\text{H}_p + q$ gezeigt,

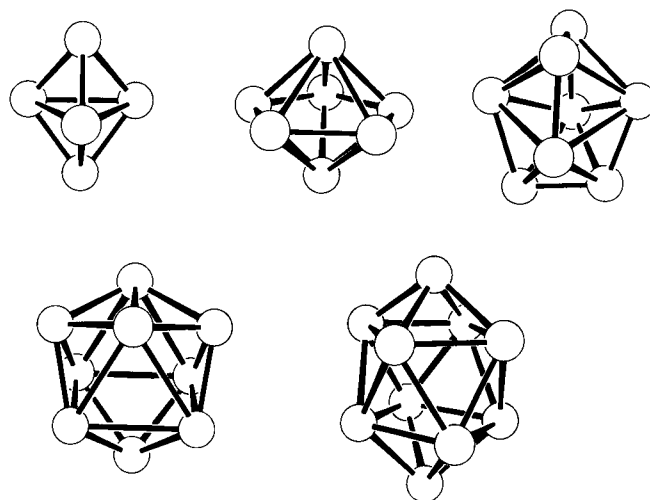


Abb. 9. Strukturen für das Gerüst aus Bor- und Carbonatomen in einigen polyedrischen Molekülen $\text{C}_2\text{B}_{n-2}\text{H}_n$; die Spezies mit $5 \leq n \leq 12$ sind bekannt. Bei den isoelektronischen Anionen $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ kennt man die Spezies mit $6 \leq n \leq 12$.

in welchem an jedes Boratom mindestens ein endständiges Hydrogenatom mit einer normalen Zweizentren-Zweielektronen-Bindung gebunden sein möge. Die Zahl der BHB-Brücken sei s , die Zahl der BBB-Dreizentren-Bindungen t , die Zahl der BB-Zweizentren-Bindungen y und die über p hinausgehende Zahl an endständigen BH-Bindungen x . Dann erhält man:

$$\begin{aligned} s + x &= q \\ s + t &= p \\ p &= t + y + q/2 \end{aligned}$$

Die erste Gleichung gibt die Bilanz der Hydrogenatome wieder, die über die p stets endständigen hinausgehen. Die zweite Gleichung rührt daher, daß jedes der p Boratome vier Orbitale, aber nur drei Elektronen beiträgt, so daß sich je eines der vier Orbitale eines Boratoms an einer der beiden Arten von Dreizentren-Bindungen beteiligt. Da schließlich jede der p BH-Einheiten ein Elektronenpaar beisteuert, müssen diese p Paare in die t BBB-Drei- und in die y BB-Zweizentren-Bindungen eingebracht werden und müssen ferner zur Hälfte die s Hydrogenbrückenbindungen sowie die x Bindungen zu den endständigen Hydrogenatomen aufbauen. Diese Regeln und die dazugehörigen Valenzstrukturformeln sind zur Beschreibung der offenen Polyedergerüste ganz besonders nützlich, leisten aber auch bei den geschlossenen Polyedermolekülen und -ionen gute Dienste.

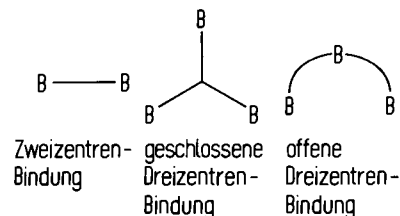


Abb. 10. Die drei Bindungstypen im Gerüst eines Borans oder Carborans sind eine BB-Zweizentren-Bindung und zwei Arten von Dreizentren-Bindungen. Die offene Dreizentren-Bindung kennt man nur bei BCB-, nicht bei BBB-Bindungen (s. u.).

Es gibt zwei Arten von Dreizentren-Bindungen zwischen drei Boratomen (Abb. 10). Die geschlossene Dreizentren-Bindung denkt man sich durch eine positive Überlappung entspre-

chend hybridisierter Orbitale eines jeden der drei Boratome entstanden, während die offene Dreizentren-Bindung durch bindende Überlagerung eines π -Orbitals des mittleren Boratoms mit je einem Orbital der beiden Nachbar-Boratome zustandekommt. Die weniger kompakt gebauten Moleküle B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_{11} und B_6H_{10} (Abb. 11 bis 14) lassen sich

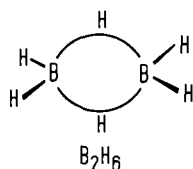


Abb. 11. Bindungen im Molekül B_2H_6 gemäß der Theorie der Dreizentren-Bindungen.

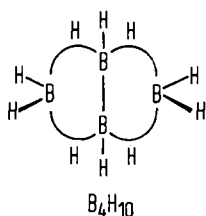


Abb. 12. Bindungen im Molekül B_4H_{10} .

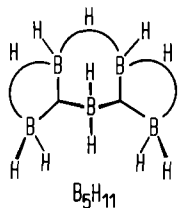


Abb. 13. Bindungen im Molekül B_5H_{11} .

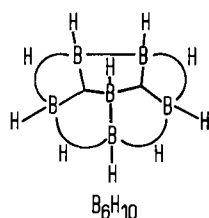
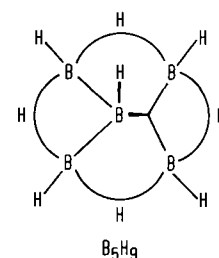


Abb. 14. Bindungen im Molekül B_6H_{10} .

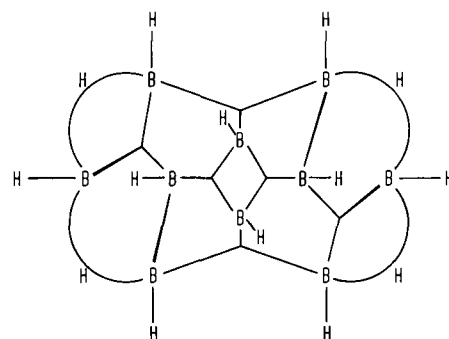
gut mit solchen Dreizentren-Bindungen beschreiben, wobei man zunächst noch die offene BBB-Dreizentren-Bindung außer Betracht lassen kann. Das Molekül B_5H_9 (Abb. 15) erfordert dagegen infolge seiner vierzähligen Symmetrieachse eine Resonanz, die durch vier gleichwertige Valenzstrukturformeln als Grenzformeln symbolisiert werden kann, und das Molekül $B_{10}H_{14}$ (Abb. 16) läßt sich in diesem Sinne nur durch 24 Grenzformeln darstellen.

Die Theorie der Dreizentren-Bindung wurde in den folgenden 22 Jahren weiterentwickelt^[24]. Mir wurde klar, daß diese Valenzregeln die Existenz einer ausgedehnten Borchemie nahelegen, und ich wagte daraufhin Voraussagen, von denen sich einige experimentell verifizieren ließen. *Dickerson*^[25] und ich formalisierten meine intuitiv gewonnenen Ansätze zu einer semitopologischen Theorie, die im Rahmen der Dreizentren-



Eine von 4 Grenzstrukturen

Abb. 15. Eine der vier Grenzstrukturen für B_5H_9 . Die anderen drei erhält man durch Umoorientierung der Gerüstbindungen bei dreimaliger Drehung um 90° um die vierzählige Achse.



Eine von 24 Grenzstrukturen

Abb. 16. Eine der 24 Grenzstrukturen für $B_{10}H_{14}$, die ohne offene Dreizentren-Bindungen konstruierbar sind.

Beschreibung mehrere Bindungsmodelle verknüpfte. Wir führten auch sterische Parameter in die Theorie ein, um die Ballung von Wasserstoffatomen in bestimmten Molekülteilen zu vermeiden und um die bekannten Bindungswinkel am Bor auch für die Borane zu erhalten^[26]. Unlängst haben *Epstein*^[27] und ich unsere topologische Theorie unter Verwendung geschlossener, aber unter Ausschluß offener Dreizentren-BBB-Bindungen neu formuliert. Die jüngsten Arbeiten über lokalisierte Molekülorbitale, die zur Beschränkung der offenen Dreizentren-Bindungen vorerst auf die BCB-Bindungen geführt haben, werden weiter unten an Beispielen erläutert.

Molekülorbital-Arbeiten über Borane

Die Valenzstrukturen der polyedrischen Moleküle und Ionen sowie ihrer nicht allzu offenen Fragmente können besser mit der Molekülorbital-Methode als mit Resonanzstrukturen beschrieben werden. Zwei einfache Beispiele mögen genügen. Das Molekül B_5H_9 mit seiner vierzähligen Symmetrieachse beherbergt drei Elektronenpaare im Borgerüst. Ohne daß der Resonanzbegriff hinzugezogen werden muß, läßt sich die Bindung aufs trefflichste durch einen einfachen Satz von σ - und π -Molekülorbitalen beschreiben^[22, 24, 28] (Abb. 17). Diese Orbitale sind etwa den bindenden Orbitalen zwischen dem quadratisch-planaren Cyclobutadien C_4H_4 und einer CH^+ -Einheit vergleichbar, die dann die Spitze des tetragonal-pyramidalen Carboniumions $C_5H_5^+$ bildet.

Eine ähnliche Situation für die σ - und π -Orbitale ergibt sich^[28], wenn man eine BH-Einheit aus dem ikosaedrischen Anion $B_{12}H_{12}^{2-}$ entfernt, so daß das Fragment $B_{11}H_{11}^{1-}$ mit vier Elektronen in fünf das Polyederloch eingrenzenden Orbi-

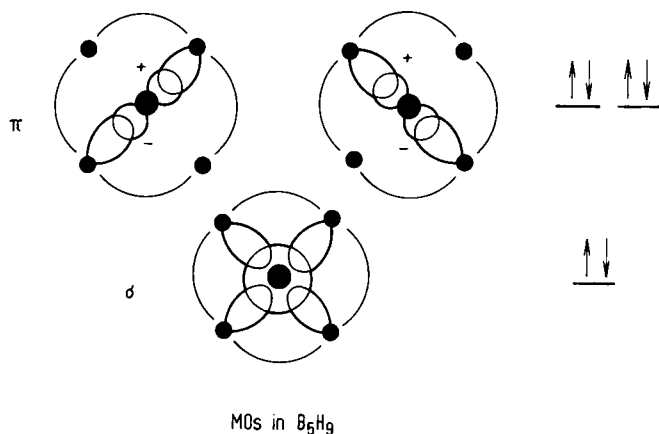
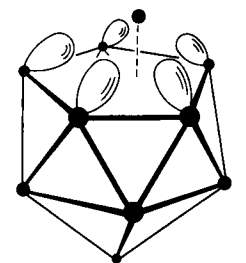


Abb. 17. Symmetrie-Molekülorbitale im Gerüst von B_5H_9 . Das σ -Molekülorbital repräsentiert eine Fünfeckzentren-Bindung und jede der beiden π -Komponenten eine offene Dreieckzentren-Bindung.

talen zurückbleibt (Abb. 18). Dieser Satz von fünf Orbitalen läßt sich zu σ - und π -Orbitalen kombinieren, die wiederum mit passenden σ - und π -Orbitalen eines weiteren Atoms oder Moleküls, das zwei Elektronen mitbringt, eine bindende Wechselwirkung eingehen können. Füllt man etwa das Polyederloch mit der hypothetischen Zweielektronenspezies H_3^+ , wie ich es vorgeschlagen hatte, so sagt man damit das Anion $B_{11}H_{14}^-$ voraus.



Fünf AOs um das Polyederloch in $B_{12}H_{12}^{2-}$

Abb. 18. Die vier Elektronen beherbergenden fünf Atomorbitale, die durch Entfernung einer neutralen BH-Einheit aus $B_{12}H_{12}^{2-}$ oder $C_{2B_{10}H_{12}}$ rund um das Polyederloch entstehen. Diese fünf Atomorbitale lassen sich – analog zum π -Elektronensystem des $C_5H_5^-$ -Anions – zu einem bindenden σ -, zwei bindenden π - und zwei antibindenden δ -Molekülorbitalen kombinieren.

Obwohl ich die Ähnlichkeit des Satzes von Orbitalen im Anion $B_{11}H_{11}^{2-}$ mit dem entsprechenden Satz im Anion $C_5H_5^-$ erkannte, das am Aufbau von Ferrocen $Fe(C_5H_5)_2$ beteiligt ist, ging ich damals noch nicht ganz so weit, die Bindung des $B_{11}H_{11}^{2-}$ -Fragments an ein Übergangsmetall vorzuschlagen. Das machte später jedoch Hawthorne, der von derartigen Ideen ausgehend die umfangreiche Familie der Metalloborane und der Metallocarborane schuf^[29] (Abb. 19).

Als Anfang der sechziger Jahre Großcomputer für uns verfügbar wurden, befaßten sich Roald Hoffmann und Lawrence Lohr in meiner Arbeitsgruppe unabhängig voneinander mit der erweiterten Hückel-Methode. Die erste Anwendung galt der Borchemie^[30], wo besonders bei den Carboranen (Verbindungen aus Bor, Carbon und Hydrogen) die theoretisch ermittelten Ladungsdichten eine Voraussage gestatteten, an welchen Stellen die elektrophile oder die nucleophile Substitution stattfinden würde. Eine der dabei gewonnenen ziemlich einfachen Regeln war, daß in einem polyedrischen Carboran der nucleophile

Angriff stets an einem Boratom in Nachbarschaft eines Carbonatoms, der elektrophile Angriff dagegen umgekehrt an einem Boratom im größtmöglichen Abstand von Carbonatomen einsetzt. Experimentalarbeiten über Borane und Car-

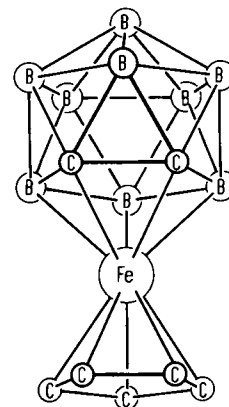


Abb. 19. Molekülstruktur von $(C_2B_9H_{11})Fe(C_5H_5)$, einem Metallocarboran.

borane, in denen ein Hydrogenatom oder deren mehrere durch ein Halogen oder eine Aminogruppe ersetzt waren, festigten die Voraussagen. Die erweiterte Hückel-Methode wurde eine zeitlang zur meistangewendeten theoretischen Methode für die Untersuchung komplexer organischer und anorganischer Moleküle und ihrer Reaktionen. Die Woodward-Hoffmann-Regeln und verwandte Ansätze wurden beispielsweise von ihren Entdeckern^[31] mit jener Methode getestet.

Damals dachte ich, daß der Fortschritt bei der Strukturbestimmung polyedrischer Moleküle sowie substituierter Borane und Carborane stark beschleunigt würde, wenn man von der Röntgenstruktur- zur ^{11}B -Kernresonanz-Methode überginge. Einer der Ansätze war empirisch^[32], der andere rein theoretisch. Der theoretische Ansatz setzte die Ableitung einer Theorie zur halbwegs zuverlässigen Berechnung chemischer Verschiebungen der ^{11}B -Kerne aus den allgemeinsten Prinzipien der Quantenmechanik voraus^[33]. Diese Theorie – es handelte sich um die gekoppelten Hartree-Fock-Gleichungen für ein Molekül in einem magnetischen oder elektrischen Feld – lieferte Molekülkonstanten, die für viele zweiatomige Moleküle bis auf wenige Prozent genau waren^[34]. Ein aufregendes Ergebnis war dabei die Voraussage, daß das zweiatomige hypothetische Molekül BH paramagnetisch sei^[35]. Die Anwendung dieser Ansätze auf komplexere Borane liegt jedoch trotz unserer nunmehr dreizehnjährigen Bemühungen in der Zukunft. Während wir einige der Parameter verstehen, die die chemische Verschiebung determinieren, etwa die diamagnetischen und die großen temperaturunabhängigen paramagnetischen Beiträge, ist die Anwendung theoretischer NMR-Ansätze zur Strukturbestimmung komplexer Polyborane noch recht beschränkt.

Bei diesen Arbeiten erhielten wir zuverlässige Molekülorbitale nach dem Verfahren des selbstkonsistenten Feldes, mit denen wir außer den Boranen und Carboranen auch andere Verbindungen behandelten. Als Beispiel sei die erste zuverlässige Berechnung der Rotationsbarriere beim Ethan angeführt^[36]. Von hier aus gingen meine Mitarbeiter und ich daran, den Übergang von der erweiterten Hückel-Methode zum Verfahren des selbstkonsistenten Feldes zu vollziehen. In mehreren Schritten^[37, 38] entwickelten wir eine Molekülorbital-Theorie^[39], die noch immer ausgebaut wird, die sich

auf große Polyborane und andere Moleküle anwenden läßt und im wesentlichen die Genauigkeit von Verfahren des selbst-konsistenten Feldes hat. Molekülorbital-Ansätze, die über Symmetrieorbitale nicht hinausgehen, neigen dazu, aus jedem Molekül einen besonderen Fall zu machen. Aus diesem Grund begannen wir vor einigen Jahren, die Beziehungen zwischen den Symmetrieorbitalen und den im vorigen Abschnitt behandelten Dreizentren-Bindungen auszukundschaften.

Lokalisierte Molekülorbitale

Normalerweise klassifiziert man Molekülorbitale nach ihrem Symmetrieverhalten. Nun kann man aber Molekülorbitale verschiedener Symmetrie derart kombinieren, daß die gesamte Elektronendichte des Moleküls invariant bleibt. Am bekanntesten sind zwei Extremalansätze, einer von *Edmiston* und *Ruedenberg*^[40]

$$\sum_i \iint \phi_i(1) \phi_i(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) \phi_i(2) dV_1 dV_2$$

und einer von *Boys*^[41]

$$\sum_i \iint \phi_i(1) \phi_i(1) r_{12}^2 \phi_i(2) \phi_i(2) dV_1 dV_2$$

Der erste Ansatz gibt die Abstoßung zwischen den beiden Elektronen im *i*-ten Molekülorbital, summiert über alle besetzten Molekülorbitale, wieder, und wird – im Sinne einer Verringerung der Abstoßung von Elektronen in verschiedenen Orbitalen und damit im Sinne einer Lokalisierung – maximiert; der zweite Ansatz stellt das mittlere Quadrat des Abstands zweier Elektronen eines Paares, wieder summiert über alle besetzten Molekülorbitale, dar und wird – wieder im Sinne einer Lokalisierung jenes Paares – minimiert. Demnach kann man auf nur wenig verschiedene Art Symmetrieorbitale in Linearkombinationen überführen, die eine gute Näherung für die lokalisierte Elektronenpaar-Bindung bilden. Die beiden Methoden, die nicht der Justierung an experimentellen Parametern bedürfen, haben wir ziemlich eingehend miteinander verglichen^[42]. Dabei ergab sich, daß die Methoden die theore-

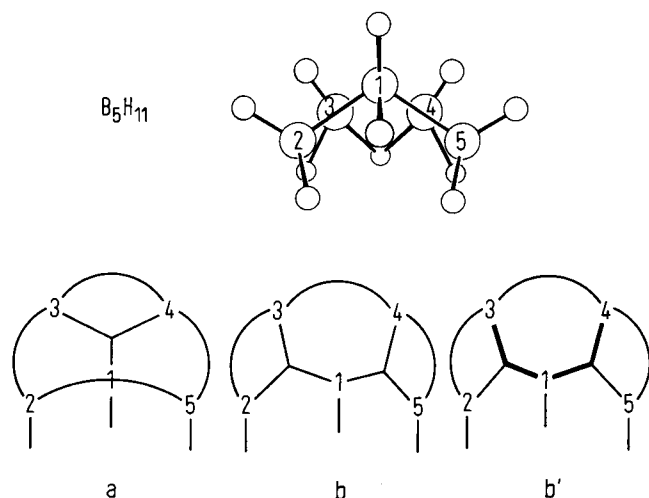


Abb. 20. Drei Valenzstrukturen von B_5H_{11} , die (a) die ungünstige offene Dreizentren-Bindung, (b) symmetrische geschlossene und (b') nicht ganz symmetrische lokalisierte Dreizentren-Bindungen enthalten. Der größeren Klarheit halber wurde bei jedem Boratom eine endständige BH-Bindung weggelassen.

tische Beschreibung gewisser Molekülgerüste mit Hilfe der Dreizentren-Bindung rechtfertigen, aber auch, unter welchen Bedingungen eine weitere Delokalisierung von Zwei- und Dreizentren-Bindungen nötig ist. Weiterhin ergab sich eine Beurteilungsmöglichkeit für das Gewicht der möglichen Valenzstrukturformeln bestimmter Moleküle, wobei sich häufig einige der Valenzstrukturformeln als wenig nötig oder überhaupt als unnötig erwiesen.

Die offene und die geschlossene BBB-Dreizentren-Bindung sind nahezu gleichwertige Bindungsmodelle. Unter Hinzuziehung beider erhält man 111 Valenzstrukturformeln für $B_{10}H_{14}$, von denen 24 ausschließlich mit geschlossenen Dreizentren-Bindungen auskommen. Beim B_5H_{11} (Abb. 20) finden wir^[43] mit Hilfe beider Lokalisierungsmethoden zwei nicht ganz symmetrische geschlossene BBB-Dreizentren-Bindungen (Abb. 20b'), während sich die Beschreibung mit offenen Dreizentren-Bindungen als ungünstig erweist. In einer Reihe von Untersuchungen über lokalisierte Bindungen in den Boranen, den Carboranen und den entsprechenden Ionen bekannter Geometrie haben wir niemals eine offene BBB-Dreizentren-Bindung gefunden. Dagegen treten sehr wohl offene BCB-Dreizentren-Bindungen auf. Beispielsweise ergeben sich für $1,2-C_2B_4H_6$ (Abb. 21) zwei offene BCB-Dreizentren-Bindungen^[44], wenn

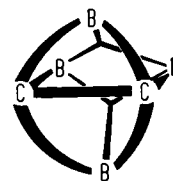


Abb. 21. Lokalisierte Molekülorbitale im Gerüst von $1,2-C_2B_4H_6$. Die Carbonatome liegen im Zentrum offener Dreizentren-Bindungen. Die sechs endständigen Hydrogenatome sind weggelassen.

man das Edmiston-Ruedenberg-Verfahren anwendet. Diese Ergebnisse werden weiter unten mit den Ergebnissen nach dem Boys-Verfahren verglichen. Bei der einfachsten Molekülorbital-Beschreibung der offenen Dreizentren-Bindung wird das Elektronenpaar auf die äußeren Zentren mit der Ladung $e/2$ und auf das mittlere Zentrum mit der Ladung e verteilt. Es ist wahrscheinlich, daß die zusätzliche Kernladung von Carbon diese Verteilung stabilisiert, so daß die offenen vor den nahezu gleichwertigen geschlossenen Dreizentren-Bindungen leicht bevorzugt sind, wenn das mittlere Atom ein Carbonatom ist.

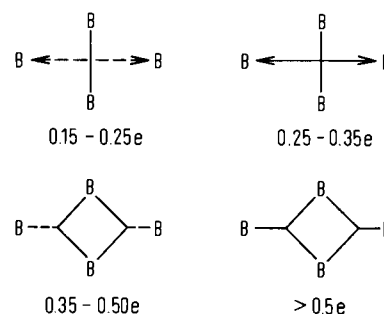


Abb. 22. Schreibweise für verschiedene Ausmaße der Elektronenabgabe aus Bindungen an benachbarte Boratome. Es kann auch zu einer unsymmetrischen Elektronenabgabe aus einer Bindung kommen.

Ein weiteres allgemeines Ergebnis ist, daß fast jede Einfachbindung innerhalb eines aus Dreiecken aufgebauten Boran-

oder Carborangerüsts einen Teil der Bindungselektronen an benachbarte Atome abgibt (Abb. 22). Bei Vielzentren-Bindungen handelt es sich dabei um 10% eines Elektronenpaars oder weniger. Im B_4H_{10} gibt die BB-Einfachbindung etwa eine Ladung von 0.2 e an jedes der Atome B1 und B4 ab^[43], die wegen ihrer Beteiligung an den BHB-Dreizentren-Bindungen unter Elektronenmangel leiden (Abb. 23). Als Folge dieser

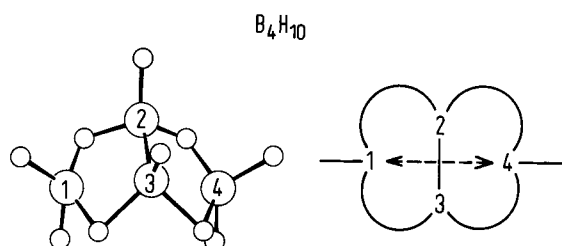


Abb. 23. Elektronenabgabe aus der B2—B3-Einfachbindung an jede der je mit zwei Hydrogenbrücken an das Molekül gebundenen BH_2 -Gruppen im B_4H_{10} . Abgegeben wird eine Ladung von ca. 0.19 e.

Elektronenverschiebung liegen die Brücken-Hydrogenatome nicht symmetrisch zwischen den Nachbar-Boratomen, sondern näher bei B2 und B3, wie es ja auch aus unserer Röntgenstrukturanalyse hervorgeht. Ganz allgemein wird sich eine derartige Abgabe eines Teils der Bindungselektronen auch auf andere Bindungen auswirken, gleichgültig ob die Elektronen von Hydrogenbrückenbindungen aufgenommen werden oder nicht. Das Anion $B_8H_{13}^-$ sowie die vorausgesagte Struktur für B_8H_{14} mögen dies noch zusätzlich illustrieren^[45] (Abb. 24 und 25).

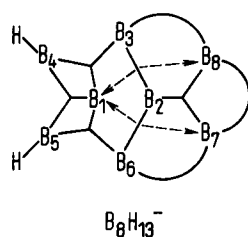


Abb. 24. Elektronenabgabe aus zwei Einfachbindungen beim Anion $B_8H_{13}^-$.

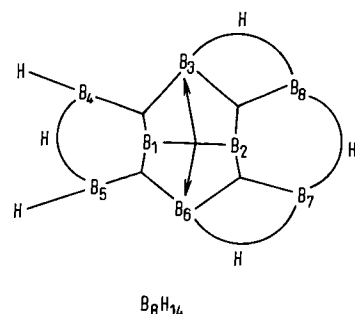


Abb. 25. Elektronenabgabe aus der B1—B2-Einfachbindung bei B_8H_{14} .

Einige typische Formen der Elektronenabgabe aus Einfachbindungen und die daraus folgenden weiteren Elektronen- und Hydrogenatom-Verschiebungen, wie sie sich aus diesen Beispielen ergeben, habe ich in Abbildung 26 zusammengestellt. Diese und ähnliche Bindungsformeln leisten mitunter beim Verständnis von intramolekularen Verzerrungen und von Reaktionsmechanismen gute Dienste.

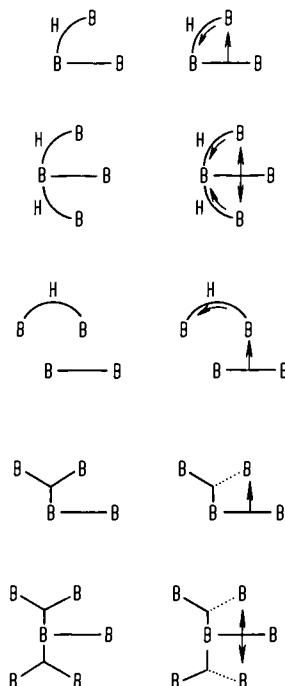


Abb. 26. Typische Formen der Elektronenabgabe aus Einfachbindungen, die zu einer Hydrogenatom- und zu einer Elektronenverschiebung in Bindungen führt, die vom Acceptor-Atom ausgehen.

Einen neuen Bindungstyp, der sich auf all diese Moleküle anwenden läßt, haben wir mit dem Begriff der „gebrochenen Dreizentren-Bindungen“ („fractional three-center bonds“) eingeführt^[46]. Am einfachsten kann man diesen Bindungstyp dadurch erläutern, daß ein Paar von Resonanzstrukturen durch eine einzige Valenzstruktur ersetzt wird (Abb. 27). Die Anwendung der durch gestrichelte Linien angedeuteten gebrochenen Bindungen erhöht offenbar die Zahl der von Bor ausge-

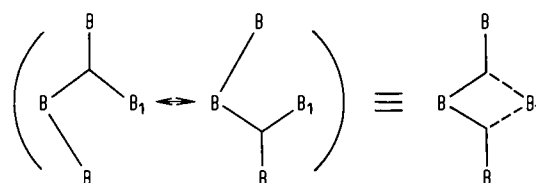


Abb. 27. Eine Formel mit zwei gebrochenen Dreizentren-Bindungen ist zwei Grenzformeln mit je einer Einfach- und einer gewöhnlichen Dreizentren-Bindung gleichwertig.

henden Bindungen über die Zahl 4 hinaus, wie sie für die Elemente der ersten Achterperiode obligat ist. Das Pauli-Prinzip wird dadurch jedoch nicht verletzt, weil in eine gebrochene Bindung weniger als ein volles Atomorbital eingebracht wird. Die lokalisierten Molekülorbitale wurden ja ihrerseits aus Wellenfunktionen gewonnen, für die das Pauli-Prinzip strikte Gültigkeit hat. Die Anwendung gebrochener Bindungen, um die Zahl mesomerer Grenzformeln oft bis auf eine einzige herabzusetzen, ist nicht auf die Borane und ihre Derivate beschränkt. Wir haben uns ziemlich ausgiebig mit Bindungen zwischen anderen als Boratomen befaßt und dabei erkannt, daß die vereinfachten lokalisierten Molekülorbitale eine aussagekräftige und nützliche Alternative zur Beschreibung solcher Bindungen mit der sonst üblichen Valenzstruktur- oder der Molekülorbital-Methode bilden. In Abbildung 28 ist als be-

sonders einfaches Beispiel das Carboxylat-Anion dargestellt^[47].

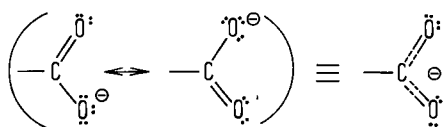


Abb. 28. Die Elektronen der vier lokalisierten Molekülorbitale im Carboxylat-Anion sind zu den Sauerstoffatomen hin verschoben. Links sind die beiden konventionellen Grenzformeln dargestellt.

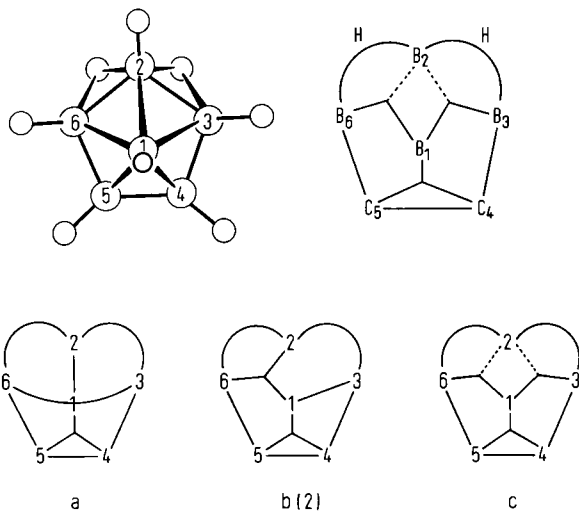
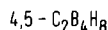


Abb. 29. Bei der Beschreibung von 4,5-C₂B₄H₈ mit lokalisierten Molekülorbitalen ergeben sich zwei gebrochene Bindungen am Atom B2 (gestrichelte Linien).

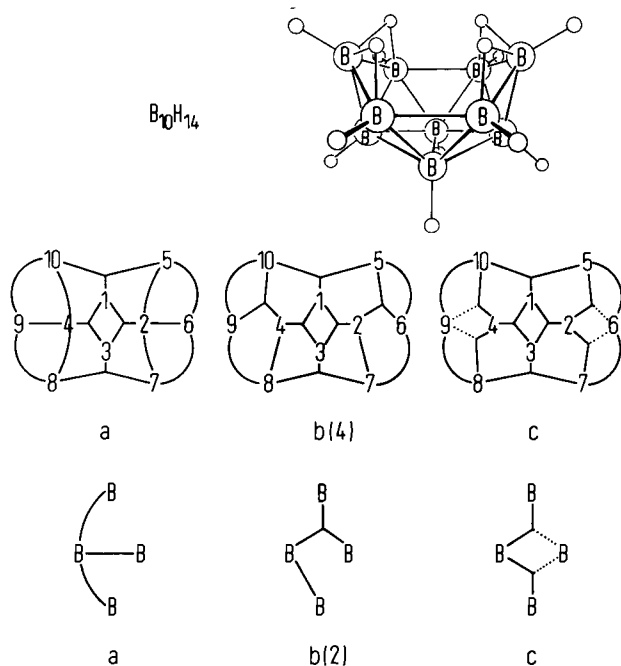


Abb. 30. Die Struktur mit gebrochenen Bindungen (gestrichelt) zu den Atomen B6 und B9 von B₁₀H₁₄ (c) ist zu bevorzugen, wenn Valenzstrukturen mit geschlossenen (b) oder mit offenen BBB-Dreizentren-Bindungen (a) diskutiert werden.

Gebrochene Bindungen zum Atom B2 in 4,5-C₂B₄H₈ sind günstiger^[48] als eine Valenzstruktur aus einer einfachen Bin-

dung und einer geschlossenen Dreizentren-Bindung und auch günstiger als eine offene Dreizentren-Bindung (Abb. 29). Eine doppelte Verknüpfung – wie zwischen den beiden Carbonatomen – sowohl durch eine Einfachbindung als auch durch eine geschlossene Dreizentren-Bindung ist in den Boranen nicht gefunden worden und tritt insbesondere im B₆H₁₀, das mit 4,5-C₂B₄H₈ isoelektronisch ist, nicht auf. Die gebrochenen Bindungen gestatten eine besonders einfache Beschreibung^[45] der Bindungsverhältnisse im B₁₀H₁₄ (Abb. 30); 24 Grenzstrukturen mit geschlossenen Dreizentren-Bindungen lassen sich hier durch eine einzige Valenzstruktur (Abb. 30c) ersetzen. Eine ganz ähnliche Vereinfachung^[45] ist beim Anion B₁₀H₁₄²⁻ möglich, in welchem die beiden Paare gebrochener Bindungen nicht von den Atomen B6 und B9, sondern von B2 und B4 ausgehen.

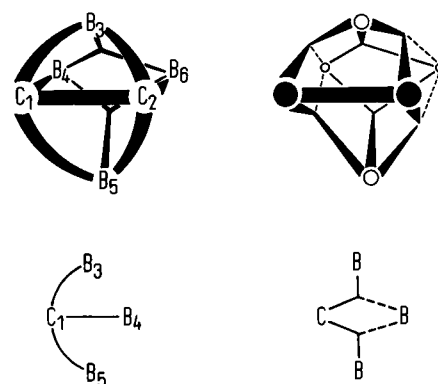


Abb. 31. Beim 1,2-C₂B₄H₆ ergibt die Lokalisierungs-Methode nach Edmiston-Ruedenberg offene (links), die Methode nach Boys dagegen gebrochene Dreizentren-Bindungen am Carbon (rechts). Die letztere Methode betont die Trennung von Ladungsdichten, die zum gleichen Atom gehören, im Sinne des Konzepts der „gebrochenen“ Bindung stärker.

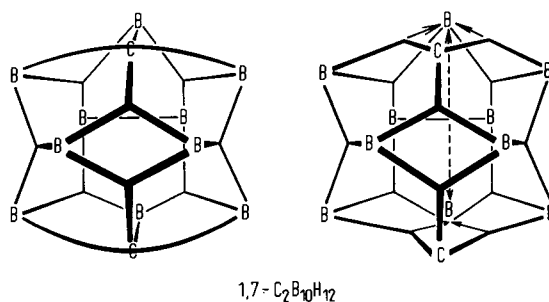


Abb. 32. Eine ähnliche Situation wie beim 1,2-C₂B₄H₆ (Abb. 31) könnte beim 1,7-C₂B₁₀H₁₂ auftreten, bei dem die Methode nach Boys gebrochene Bindungen (rechts), die Methode nach Edmiston-Ruedenberg dagegen offene BCB-Dreizentren-Bindungen (links) ergeben sollte, wenn die Rechnung schließlich einmal ausgeführt werden kann.

Ähnliche Paare gebrochener Bindungen findet man auch unter Zuhilfenahme des Lokalisierungs-Ansatzes von Boys bei den geschlossenen polyedrischen Carboranen 1,2-C₂B₄H₆ (Abb. 31) und 1,7-C₂B₁₀H₁₂ (Abb. 32). Die Boys-Methode tendiert wahrscheinlich zu einer Überbewertung der Trennung der Ladungsschwerpunkte der Bindungselektronen, wenn diese einem ungesättigten Zentrum zu nahe kommen. Aus diesem Grund neigen wir dazu^[42], die nahezu gleichwertigen offenen Dreizentren-Bindungen zu bevorzugen, wie sie die Edmiston-Ruedenberg-Methode für 1,2-C₂B₄H₆ liefert. Ich nehme an, daß auch bei 1,7-C₂B₁₀H₁₂ an den Carbonatomen zentrierte offene Dreizentren-Bindungen herauskommen werden, wenn

man beide Methoden auf dieses Molekül anwendet, was zur Zeit noch einen zu großen Rechenaufwand bedeutet.

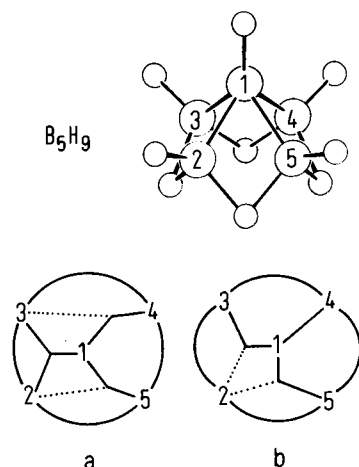


Abb. 33. Beim B_5H_9 tritt eine Vieldeutigkeit in der Orientierung der gebrochenen Bindungen relativ zur vierzähligen Molekülachse auf, die zu einem Kontinuum von Valenzstrukturen zwischen den Orientierungen (a) und (b) und darüber hinaus für den gesamten Drehbereich der Achse führt.

Gebrochene Dreizentren-Bindungen sind nicht immer eindeutig, insbesondere nicht bei aromatischen Kohlenwasserstoffen oder bei Boranen, deren Bindungssystem dem der Arene verwandt ist. Die Gerüstbindungen im B_5H_9 (Abb. 33) liefern ein Beispiel für eine solche Vieldeutigkeit. Die beiden Valenzstrukturen (Abb. 33a und 33b) sind lediglich zwei Grenzformeln aus einem Kontinuum von Formeln, bei denen sich die gebrochenen Bindungen zu den Atomen B2 und B3 in dem Maße verändern, in dem man die Orientierung der Bin-

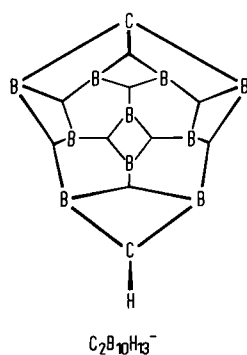


Abb. 34. Beim nahezu geschlossenen polyedrischen Anion $C_2B_{10}H_{13}^-$ hat man nur mit einer geringen Beteiligung gebrochener Bindungen zu rechnen.

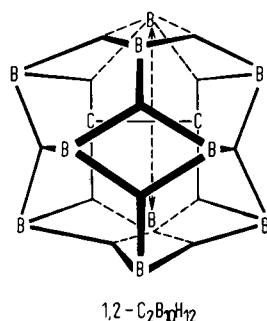


Abb. 35. Nach der Methode von Boys findet man für die Isomere $1,2-C_2B_{10}H_{12}$ und $1,7-C_2B_{10}H_{12}$ trotz der unterschiedlichen Position der Carbonatome im Ikosaedergerüst dieselben lokalisierten Molekülorbitale.

dungen zur vierzähligen Molekülachse – einem Winkelintervall von 45° zwischen Abbildung 33a und 33b entsprechend – ändert. Das Kontinuum an Formeln setzt sich darüber hinaus über das gesamte Winkelintervall von 360° entsprechend der vierzähligen Symmetrie der Elektronendichte von B_5H_9 fort. Alle Valenzstrukturen des Kontinuums haben das gleiche Gewicht und jede hat eine Gesamtelektronendichte, die mit der vierzähligen Molekülsymmetrie vereinbar ist.

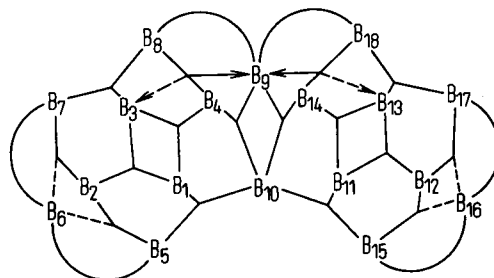


Abb. 36. Beim $iso-B_{18}H_{22}$ treten Elektronenabgabe aus Einfachbindungen und gebrochene Bindungen in Erscheinung; das Molekül enthält nur eine zweizählige Drehachse und keine endständigen Hydrogenatome an den Gerüstatomen B9 und B10.

Bei komplizierteren Molekülen trifft man auf unterschiedliche Grade der Einfachheit, mit der sich das Konzept der lokalisierten Molekülorbitale anwenden läßt. Im Anion $C_2B_{10}H_{13}^-$ mit seiner ein wenig geöffneten, ikosaederähnlichen Atomanordnung sind die Bindungsverhältnisse besonders einfach^[49] und erfordern weder die Annahme von Mesomerie noch von einem nennenswerten Maß an gebrochener Bindung (Abb. 34). Beim $1,2-C_2B_{10}H_{12}$ taucht ein anderer einfacher Gedankengang auf: Die mit der Methode von Boys gefundenen Bindungsverhältnisse sind näherungsweise die gleichen wie beim $1,7-C_2B_{10}H_{12}$ trotz der verschiedenen Lage der beiden Carbonatome relativ zueinander und zu ihren Bor-Nachbarn (Abb. 35). Es besteht also eine gewisse Tendenz zur Invarianz der Bindungsverhältnisse in geometrisch eng verwandten Strukturen. Beim $iso-B_{18}H_{22}$ finden wir sowohl eine Elektro-

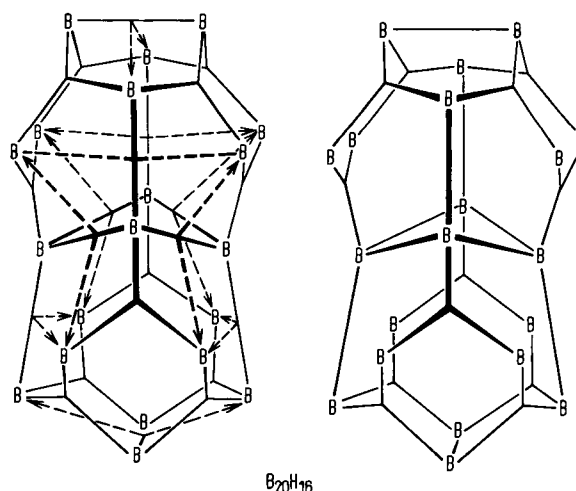


Abb. 37. Beim $B_{20}H_{16}$ sind an die vier Boratome an den Nahtstellen zwischen beiden Molekülhälften keine Hydrogenatome gebunden. Die je vier Boratome in der Mitte der oberen und unteren Molekülhälfte (B9 bis B16) leiden unter starkem Elektronenmangel und fungieren daher als Acceptoren einer beträchtlichen Elektronenabgabe aus Einfachbindungen. In der Abbildung sind alle lokalisierten Molekülorbitale, mit und ohne Elektronenabgabe, dargestellt.

nenabgabe aus den Einfachbindungen zwischen B4 und B8 sowie B14 und B18 als auch gebrochene Bindungen zu den Atomen B6 und B16 (Abb. 36)^[50]. Die Elektronenabgabe aus den beiden Einfachbindungen kommt dem ziemlich elektronenarmen Atom B9 stärker zugute als den Atomen B3 und B13.

Eine bemerkenswert starke Elektronenabgabe aus Einfachbindungen trifft man im Molekül $B_{20}H_{16}$ an, besonders zugunsten der elektronenarmen acht Atome von B9 bis B16 (Abb. 37); die Valenzstruktur jeder Molekülhälfte korrespondiert deutlich mit der des Anions $B_{10}H_{14}^{2-}$ (Abb. 38) und nicht mit der des neutralen Moleküls $B_{10}H_{14}$ (Abb. 30).

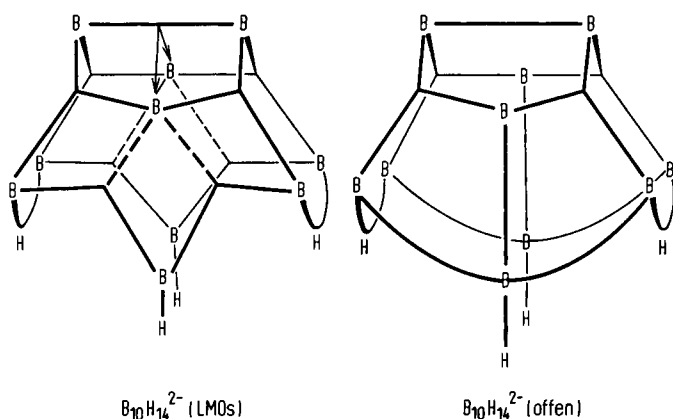


Abb. 38. Beim Anion $B_{10}H_{14}^{2-}$ liegen ähnliche Verhältnisse wie beim $B_{20}H_{16}$ (Abb. 37) vor. Links ist die bevorzugte Valenzstrukturformel mit lokalisierten Molekülorbitalen, rechts eine allzu vereinfachte Valenzstrukturformel ohne Elektronenabgabe aus Einfachbindungen und mit offenen Dreizentren-Bindungen dargestellt.

Die ziemlich komplizierten lokalisierten Molekülorbitale im $B_{16}H_{20}$ (Abb. 39) werden von der Näherung der Dreizentren-Bindung beherrscht; modifiziert werden die Bindungsverhältnisse durch die Elektronenabgabe aus Einfachbindungen und der daraus folgenden Elektronenverschiebung in Bindungen, die von den entsprechenden Acceptor-Atomen ausgehen^[50]. Ich teile noch mit, daß an die Atome B9 und B10 keine endständigen Hydrogenatome gebunden sind, und stelle dem Leser dann die Aufgabe, die eng verwandten Valenzstrukturen von $B_{16}H_{20}$ aufzusuchen, die ohne gebrochene Bindungen und ohne Elektronenabgabe aus Einfachbindungen auskommen.

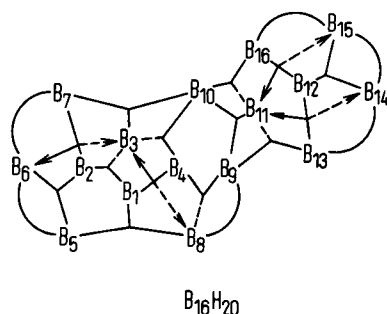


Abb. 39. Beim $B_{16}H_{20}$ ergibt sich ein recht kompliziertes Muster von lokalisierten Molekülorbitalen. Der Leser möge sich die Pfeile wegdenken, die die Elektronenabgabe aus Einfachbindungen symbolisieren. Es lassen sich dann die bevorzugten Valenzstrukturformeln entsprechend der einfacheren Theorie erkennen. Die hier gezeichnete Valenzstrukturformel ersetzt 216 Grenzstrukturen, die nur geschlossene Dreizentren- und Einfachbindungen enthalten. An die Atome B9 und B10 sind keine endständigen Hydrogenatome gebunden.

Schließlich sind auch die Bindungsverhältnisse in Zwischenstufen der Gegenstand neuer Arbeiten, vornehmlich mit Hilfe rein theoretischer Methoden. Im BH_5 (Abb. 40) hat man nur mit einer sehr schwachen Bindung zwischen H_2 und dem leeren Orbital von BH_3 zu rechnen^[51-55]. Diese Schwäche ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß es keine Möglichkeit zum Ladungsausgleich durch irgendeine Form der Rückbindung gibt. Im Gegensatz dazu wird bei der Dimerisierung zweier BH_3 -Moleküle zum B_2H_6 die Übertragung von Elektronendichte von einem endständigen Hydrogen- zum Boratom der anderen BH_3 -Gruppe durch eine hierzu symmetrische Ladungsübertragung auf die erste BH_3 -Gruppe kompensiert (Abb. 41)^[56]. Unser zweiter neuerer Befund auf dem Gebiet der Theorie von Zwischenstufen des Typs B_3H_7 oder B_4H_8 besteht darin, daß ein leeres Orbital an einem der Boratome eine solche Zwischenstufe stabilisiert^[57]; das leere Orbital wird nämlich durch den Übergang einer endständigen in eine brückenständige BH -Bindung aufgefüllt, und dieser Übergang erfordert die Überwindung einer nicht unbeträchtlichen Energieschwelle. Allerdings weiß man über den Mechanismus von Reaktionen der Borane und ihrer Derivate im einzelnen weniger als über den Mechanismus vergleichbar komplexer organischer Reaktionen. Hier liegt sicher ein fruchtbares Gebiet für die zukünftige Forschung.

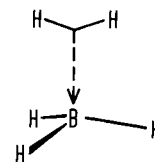


Abb. 40. Gebrochene Bindung zwischen einer H_2 -Einfachbindung und dem leeren Orbital der flach pyramidalen, nahezu planaren Gruppe BH_3 . Das entstehende Molekül BH_5 ist eine sehr kurzlebige Zwischenstufe.

An dieser Stelle möchte ich meinen Bericht abbrechen. Die Bindungsverhältnisse in großen polyedrischen Boran-Anionen und verwandten Verbindungen werde ich ebensowenig erörtern wie Umlagerungen im Polyedergerüst, tautomere Hydro-

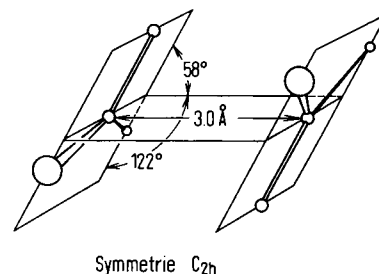


Abb. 41. Ungefähre Geometrie des Übergangszustandes bei der Bildung von B_2H_6 aus zwei Molekülen BH_3 . Diese Geometrie ist gegenüber jener begünstigt, die sich bei einer unsymmetrischen Annäherung beider Moleküle ergäbe.

gen-Verschiebungen und besonders auch die Anwendung der Bindungstheorie auf die Erarbeitung erster Ordnungsprinzipien für die Reaktionen der Borane. Das Hauptaugenmerk ist hier vielmehr auf solche Bereiche der chemischen Bindung gelenkt worden, die auf der Grundlage bekannter Molekül- und Kristallstrukturen besonders gut aufgeklärt werden kann-

ten, jener Strukturen, die wir und andere in den vielen zurückliegenden Jahren untersucht haben.

Es bleibt mir die angenehme Pflicht, denen Anerkennung zu zollen, denen sie wirklich gebührt, nämlich meinen wissenschaftlichen Mitarbeitern: den graduierten und noch nicht graduierten Studenten, den promovierten Mitarbeitern und meinen übrigen Kollegen, die bei fast allen meinen Arbeiten als Coautoren mitgewirkt haben. Für die Abbildungen danke ich *Jean Evans*. Mein besonderer Dank gebührt dem Office of Naval Research, das meine Forschungsarbeiten von 1948 bis jetzt gefördert hat, ein bemerkenswert großer Zeitraum. Ich bin mir ständig des großen Einflusses bewußt, den *Linus Pauling* auf meinen wissenschaftlichen Werdegang ausgeübt hat. Dieses Manuskript widme ich dem Andenken meiner Schwester, *Helen Porter Lipscomb*, einer Komponistin, Lehrerin und Interpretin.

Eingegangen am 1. April 1977 [A 179]
Übersetzt von Prof. Dr. P. Paetzold, Aachen

- [1] A. Stock: Hydrides of Boron and Silicon. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University. Cornell University Press, Ithaca, New York 1933.
- [2] N. V. Sidgwick: The Chemical Elements and their Compounds. Clarendon Press, Oxford 1950, S. 338.
- [3] L. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. The George Fisher Baker Non-Resident Lectureship in Chemistry at Cornell University. Cornell University Press, Ithaca, New York 1940.
- [4] F. Stitt, „The Gaseous Heat Capacity and Restricted Internal Rotation of Diborane“, J. Chem. Phys. 8, 981 (1940); „Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, XV. Diborane“, *ibid.* 9, 780 (1941).
- [5] H. C. Longuet-Higgins, R. P. Bell, „The Structure of the Boron Hydrides“, J. Chem. Soc. 1943, 250.
- [6] K. S. Pitzer, „Electron Deficient Molecules, I. The Principles of Hydroboron Structures“, J. Am. Chem. Soc. 67, 1126 (1945).
- [7] R. S. Mulliken, „The Structure of Diborane and Related Molecules“, Chem. Rev. 41, 207 (1947).
- [8] H. C. Longuet-Higgins, „Substances Hydrogénées avec Défaut d'Electrons“, J. Chim. Phys. 46, 268 (1949).
- [9] W. C. Price, „The Structure of Diborane“, J. Chem. Phys. 15, 614 (1947); „The Absorption Spectrum of Diborane“, *ibid.* 16, 894 (1948).
- [10] J. S. Kasper, C. M. Lucht, D. Harker, „The Crystal Structure of Decaborane, B₁₀H₁₄“, Acta Crystallogr. 3, 436 (1950).
- [11] W. J. Dulmage, W. N. Lipscomb, „The Molecular Structure of Pentaborane“, J. Am. Chem. Soc. 73, 3539 (1951); „The Crystal and Molecular Structure of Pentaborane“, Acta Crystallogr. 5, 260 (1952).
- [12] K. Hedberg, M. E. Jones, V. Schomaker, „On the Structure of Stable Pentaborane“, J. Am. Chem. Soc. 73, 3538 (1951); „The Structure of Stable Pentaborane“, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 38, 679 (1952).
- [13] C. E. Nordman, W. N. Lipscomb, „The Molecular Structure of B₄H₁₀“, J. Am. Chem. Soc. 75, 4116 (1953); „The Crystal and Molecular Structure of Tetraborane“, J. Chem. Phys. 21, 1856 (1953).
- [14] M. E. Jones, K. Hedberg, V. Schomaker, „On the Structure of Tetraborane“, J. Am. Chem. Soc. 75, 4116 (1953).
- [15] L. Lavine, W. N. Lipscomb, „The Crystal and Molecular Structure of B₅H₁₁“, J. Chem. Phys. 22, 614 (1954).
- [16] M. Atoji, W. N. Lipscomb, „The Molecular Structure of B₄Cl₄“, J. Chem. Phys. 21, 172 (1953); „The Crystal and Molecular Structure of B₄Cl₄“, Acta Crystallogr. 6, 547 (1953).
- [17] K. Eriks, W. N. Lipscomb, R. Schaeffer, „The Boron Arrangement in a B₆ Hydride“, J. Chem. Phys. 22, 754 (1954).
- [18] F. L. Hirshfeld, K. Eriks, R. E. Dickerson, E. L. Lippert, Jr., W. N. Lipscomb, „Molecular and Crystal Structure of B₆H₁₀“, J. Chem. Phys. 28, 56 (1953).
- [19] S. C. Abrahams, R. L. Collin, W. N. Lipscomb, T. B. Reed, „Further Techniques in Single-Crystal X-ray Diffraction Studies at Low Temperatures“, Rev. Sci. Instrum. 21, 396 (1950).
- [20] H. S. Kaufman, I. Fankuchen, „A Low Temperature Single Crystal X-Ray Diffraction Technique“, Rev. Sci. Instrum. 20, 733 (1949).
- [21] R. E. Dickerson, P. J. Wheatley, P. A. Howell, W. N. Lipscomb, „Crystal and Molecular Structure of B₃H₁₅“, J. Chem. Phys. 27, 200 (1957).
- [22] W. H. Eberhardt, B. Crawford, Jr., W. N. Lipscomb, „The Valence Structure of the Boron Hydrides“, J. Chem. Phys. 22, 989 (1954).
- [23] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts, „The Electronic Structure of the Borides MB₆“, Proc. Roy. Soc. (London) A 224, 336 (1954); „The Electronic Structure of an Icosahedron of Boron Atoms“, *ibid.* A 230, 110 (1955).
- [24] W. N. Lipscomb: Boron Hydrides. W. A. Benjamin, Reading, Mass. 1963.
- [25] R. E. Dickerson, W. N. Lipscomb, „Semitopological Approach to Boron-Hydride Structures“, J. Chem. Phys. 27, 212 (1957).
- [26] W. N. Lipscomb, „Geometrical Theory of Boron Hydrides“, Inorg. Chem. 3, 1683 (1964).
- [27] I. R. Epstein, W. N. Lipscomb, „Boron Hydride Valence Structures: A Topological Approach“, Inorg. Chem. 10, 1921 (1971).
- [28] E. B. Moore, Jr., L. L. Lohr, Jr., W. N. Lipscomb, „Molecular Orbitals in Some Boron Compounds“, J. Chem. Phys. 35, 1329 (1961).
- [29] M. F. Hawthorne, „The Chemistry of the Polyhedral Species Derived from Transition Metals and Carboranes“, Acc. Chem. Res. 1, 281 (1968).
- [30] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, „Boron Hydrides: LCAO-MO and Resonance Studies“, J. Chem. Phys. 37, 2872 (1962); „Theory of Polyhedral Molecules. I. Physical Factorizations of the Secular Equation“, J. Chem. Phys. 36, 2179 (1962); „Theory of Polyhedral Molecules. III. Population Analyses and Reactivities for the Carboranes“, *ibid.* 36, 3489 (1962).
- [31] R. B. Woodward, R. Hoffmann: The Conservation of Orbital Symmetry. Verlag Chemie, Weinheim, Academic Press, New York 1970.
- [32] G. R. Eaton, W. N. Lipscomb: NMR Studies of Boron Hydrides and Related Compounds. W. A. Benjamin, Reading, Mass. 1969.
- [33] R. M. Stevens, R. M. Pitzer, W. N. Lipscomb, „Perturbed Hartree-Fock Calculations. I. Magnetic Susceptibility and Shielding in the LiH Molecule“, J. Chem. Phys. 38, 550 (1963).
- [34] W. N. Lipscomb, „Molecular Properties“ in A. D. Buckingham, W. Byers Brown: MTP International Review of Science, Theoretical Chemistry. Physical Chemistry Series One. Vol. 1. Butterworths, London 1972, S. 167ff.
- [35] R. A. Hegstrom, W. N. Lipscomb, „Paramagnetism in Closed-Shell Molecules“, Rev. Mod. Phys. 40, 354 (1968).
- [36] R. M. Pitzer, W. N. Lipscomb, „Calculation of the Barrier to Internal Rotation in Ethane“, J. Chem. Phys. 39, 1995 (1963).
- [37] M. D. Newton, F. P. Boer, W. N. Lipscomb, „Molecular Orbital Theory for Large Molecules. Approximation of the SCF LCAO Hamiltonian Matrix“, J. Am. Chem. Soc. 88, 2353 (1966).
- [38] F. P. Boer, M. D. Newton, W. N. Lipscomb, „Molecular Orbitals for Boron Hydrides Parameterized from SCF Model Calculations“, J. Am. Chem. Soc. 88, 2361 (1966).
- [39] T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, „Approximations to Self-Consistent Field Molecular Wavefunctions“, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 69, 652 (1972); „Self Consistent Field Wave-Functions for Complex Molecules. The Approximations of Partial Retention of Diatomic Differential Overlap“, J. Chem. Phys. 58, 1569 (1973).
- [40] C. Edmiston, K. Ruedenberg, „Localized Atomic and Molecular Orbitals“, Rev. Mod. Phys. 35, 457 (1963).
- [41] S. F. Boys in P. O. Löwdin: Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State. Academic Press, New York 1966, S. 253ff.
- [42] D. A. Kleier, T. A. Halgren, J. H. Hall, Jr., W. N. Lipscomb, „Localized Molecular Orbitals for Polyatomic Molecules. I. A Comparison of the Edmiston-Ruedenberg and Boys Localization Methods“, J. Chem. Phys. 61, 3905 (1974).
- [43] E. Switkes, W. N. Lipscomb, M. D. Newton, „Localized Bonds in Self-Consistent Field Wave Functions for Polyatomic Molecules. II. Boron Hydrides“, J. Am. Chem. Soc. 92, 3847 (1970).
- [44] I. R. Epstein, D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, „Localized Orbitals for 1,2- and 1,6-Dicarbaheptaborane(6). The Open Three-Center Bond, and Implications for Carborane Topology“, J. Am. Chem. Soc. 95, 1760 (1973).
- [45] J. H. Hall, Jr., D. A. Dixon, D. A. Kleier, T. A. Halgren, L. D. Brown, W. N. Lipscomb, „Localized Molecular Orbitals for Polyatomic Molecules. II. Structural Relationships and Charge Distributions for Open Boron Hydrides and Ions“, J. Am. Chem. Soc. 97, 4202 (1975).
- [46] D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, „Self-Consistent Field Wave Function and Localized Orbitals for 2,4-Dicarbaheptaborane(7). The Fractional Three-Center Bond“, J. Am. Chem. Soc. 94, 8692 (1972).
- [47] D. A. Dixon, W. N. Lipscomb, „Electronic Structure and Bonding of the Amino Acids Containing First Row Atoms“, J. Biol. Chem. 251, 5992 (1976).
- [48] D. S. Marynick, W. N. Lipscomb, „A Self-Consistent Field and Localized Orbital Study of 4,5-Dicarbaheptaborane(8)“, J. Am. Chem. Soc. 94, 8699 (1972).
- [49] E. I. Tolpin, W. N. Lipscomb, „Crystal and Molecular Structure of Tetramethylammonium C,C'-Diphenylundecahydrodicarbanidododecaborate(1-)-“, Inorg. Chem. 12, 2257 (1973).
- [50] D. A. Dixon, D. A. Kleier, T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, „Localized Molecular Orbitals for Polyatomic Molecules. IV. Large Boron Hydrides“, J. Am. Chem. Soc. 98, 2086 (1976).
- [51] M. M. Kreevoy, J. E. C. Hutchins, „H₂BH₃ as an Intermediate in Tetrahydridoborate Hydrolysis“, J. Am. Chem. Soc. 94, 6371 (1972).
- [52] I. M. Pepperberg, T. A. Halgren, W. N. Lipscomb, „A Molecular Orbital Study of the Role of BH₃ in the Hydrolysis of BH₄⁻“, J. Am. Chem. Soc. 98, 3442 (1976).
- [53] C. Hoheisel, W. Kutzelnigg, „Ab Initio Calculation Including Electron Correlation of the Structure and Binding Energy of BH₃ and B₂H₇⁻“, J. Am. Chem. Soc. 97, 6970 (1975).

- [54] J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, L. Radom, „Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Molecules. The Interaction of H₂ with Simple Lewis Acids“, J. Am. Chem. Soc. 98, 3436 (1976).
- [55] P. C. Hariharan, W. A. Latham, J. A. Pople, „Molecular Orbital Theory of Simple Carbonium Ions“, Chem. Phys. Lett. 14, 385 (1972).

- [56] D. A. Dixon, I. M. Pepperberg, W. N. Lipscomb, „Localized Molecular Orbitals and Chemical Reactions. II. A Study of Three-Center Bond Formation in the Borane-Diborane Reaction“, J. Am. Chem. Soc. 96, 1325 (1974).
- [57] J. A. Dupont, R. Schaeffer, „Interconversion of Boranes. I. A Kinetic Study of the Conversion of Tetraborane-10 to Pentaborane-11“, J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 310 (1960).

Einige Aspekte der Antibiotica-Forschung^[**]

Von Hans Zähler^[*]

Die Zeit der spektakulären Entwicklungen auf dem Antibiotica-Gebiet scheint vergangen zu sein. Mit immer größerer Mühe werden immer weniger neue Antibiotica entdeckt. Ausgehend von der Überlegung, daß gewagte Hypothesen die weitere Forschung ebenso anregen können wie gesicherte Befunde, werden in diesem Aufsatz fünf Thesen aufgestellt. „Nichtklassische“ Screening-Methoden und die Suche nach sekundären Metaboliten mit ungewöhnlichen Eigenschaften könnten reiche Ernte bringen.

Einleitung

Seit über 30 Jahren werden Antibiotica intensiv bearbeitet. Die in den ersten Jahren sich in rascher Folge einstellenden Fortschritte sind spärlicher geworden. Der Aufwand, um voran zu kommen, ist größer, der Optimismus kleiner geworden, und die Meinung ist zu hören, daß man sich asymptotisch dem nähert, was mit Antibiotica zu erreichen sei und daß sich die weitere Suche nach neuen Antibiotica nicht mehr lohne. Dieser Skepsis möchte ich fünf absichtlich provokativ formulierte Thesen gegenüberstellen.

These I: Von den für einen Antibiotica-Einsatz denkbaren Feldern ist erst ein kleiner Teil abgedeckt

Tabelle 1 zeigt, stark vereinfacht, das Verhältnis von abgedeckten sowie partiell abgedeckten zu offenen Feldern.

Selbstverständlich werden heute auch in den als offen bezeichneten Feldern Antibiotica verwendet. Die Felder sind dennoch als offen aufgeführt, weil die dort eingesetzten Antibiotica nicht in jeder Hinsicht befriedigen. Zum Beispiel werden große Mengen von Antibiotica in der Tierernährung verwendet. Soweit man diese auch in der Humanmedizin gebraucht, müssen sie ersetzt werden. Praktisch voll abgedeckt ist nur das Indikationsgebiet „Infekte mit Gram-positiven Bakterien in der Humanmedizin“. In der Humanmedizin vollständig offen sind die Bereiche Protozoen, Würmer und Viren; mit nur partiell befriedigenden Antibiotica versehen sind die Felder Tumoren und systemische Mykosen.

Einer der Gründe für die ungleiche Abdeckung der Felder besteht darin, daß die Korrelation zwischen den ersten Scree-

ningtests und den gesuchten Wirkungen am Einsatzort sehr unterschiedlich ist. Je geringer diese Korrelation ist, um so zeitraubender und kostspieliger wird die Arbeit und um so kleiner die Erfolgsaussicht. Den hohen Kosten für die Auffin-

Tabelle 1. Mögliche Felder für den Antibiotica-Einsatz.

Abgedeckte Felder	Partiell abgedeckte Felder	Offene Felder
Medizinische Anwendungen	Medizinische Anwendungen	Medizinische Anwendungen
Gram-positive Bakterien	Gram-negative inkl. multiresistente Bakterien	Protozoen Systemische Mykosen Würmer Viren Tumoren
Nicht-medizinische Anwendungen	Nicht-medizinische Anwendungen	Nicht-medizinische Anwendungen
	Phytopathogene Pilze	Phytopathogene Bakterien Phytopathogene Viren Insekten und Milben Nematoden Schnecken Nutritive Verwendung

dung und Bereitstellung von Antibiotica für die noch offenen Felder steht jedoch das hohe gesellschaftliche Interesse gegenüber.

Nach einer Aufstellung von Berdy^[1] waren Ende 1972 4076 Antibiotica bekannt. Jede Gruppe, die sich mit der Suche nach neuen Antibiotica befaßt, macht unweigerlich die Erfahrung, daß der Anteil der neuen unter den bearbeiteten Substanzen abnimmt. In den Jahren 1954/55 fanden wir zum Beispiel ein bis drei neue Antibiotica auf 1000 geprüfte Actinomycetenstämme, und jedes zwanzigste in Arbeit genommene Antibiotikum war neu^[2]. Bereits 1958 war der Anteil an neuen auf

[*] Prof. Dr. H. Zähler
Institut für Biologie II der Universität
Auf der Morgenstelle 28, D-7400 Tübingen

[**] Nach einem Vortrag beim Fifth International Fermentation Symposium, Berlin, Juli 1976.