

诺贝尔奖
讲演全集



1200428316



1200428316



NOBEL

诺贝尔奖讲演全集

化学卷

Z4

401



福建人民出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

诺贝尔奖讲演全集. 化学. 第Ⅲ卷 / 《诺贝尔奖讲演全集》编译委员会编译. —福州: 福建人民出版社,
2003. 10

ISBN 7—211—03591—9

I. 诺… II. 诺… III. ①诺贝尔奖金—科学家—
演讲—文集②化学—文集 IV. Z4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 078795 号

诺贝尔奖讲演全集

NUOBEIER JIANG JIANGYAN QUANJI

化学卷Ⅲ

《诺贝尔奖讲演全集》编译委员会编译

*

福建人民出版社出版发行

(福州市东水路 76 号 邮编: 350001)

福建新华印刷厂印刷

(福州市福新中路 42 号 邮编: 350011)

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 33.625 印张 5 插页 812 千字

2003 年 10 月第 1 版

2003 年 10 月第 1 次印刷

ISBN 7—211—03591—9

G·2398 定价: 62.50 元

本书如有印装质量问题, 影响阅读, 请直接向承印厂调换。

目 录

1976	威廉·N·利普斯科姆	1
1977	伊利亚·普里戈金	37
1978	彼得·米切尔	75
1979	赫伯特·C·布朗	
	乔治·威蒂希	135
1980	鲍尔·伯格	
	华特·吉尔伯特	
	弗雷德里克·桑格	185
1981	福井谦一	
	罗尔德·霍夫曼	265
1982	阿龙·克卢格	343
1983	亨利·陶布	393
1984	罗伯特·布鲁斯·梅里菲尔德	433
1985	赫伯特·豪普特曼	
	杰罗姆·卡尔勒	477
1986	达得利·R·赫谢巴赫	
	李远哲	
	约翰·C·波拉尼	557
1987	唐纳德·J·克拉姆	

	吉恩·玛里·莱恩	
	查尔斯·J·佩德森	731
1988	约翰·戴辛霍夫	
	罗伯特·休伯	
	哈特穆特·米切尔	859
1989	悉尼·阿尔特曼	
	托马斯·R·切赫	975
1990	伊莱亚斯·詹姆斯·科里	1041



1976



威廉·N·利普斯科姆
(WILLIAM N. LIPSCOMB)

因研究硼烷的结构而获奖。



威廉·N·利普斯科姆
(WILLIAM N. LIPSCOMB)

传 略

威廉·N·利普斯科姆 美国化学家，1919年12月9日生于俄亥俄州克利夫兰。

利普斯科姆1941年毕业于肯塔基州立大学，1946年在加州大学获博士学位，同年在明尼苏达大学任教，1959年任哈佛大学教授。从1946年开始研究硼烷，采用低温X射线衍射和理论计算相结合的方法，确定了多种硼烷的结构。于1954年用三中心二电子键理论解释了硼烷分子特殊的复杂结构，并成功地预言了 B_7H_{15} 、 B_8H_{13} 、 $B_{11}H_{15}$ 等硼烷的结构，使无机化学中过去几乎是空白的硼烷化学领域得到了迅速发展。由于在硼烷结构、化学键方面的杰出贡献荣获1976年诺贝尔化学奖。

(李建刚编译)

颁奖词(瑞典皇家科学院冈纳·哈格教授致词)

本年度的诺贝尔化学奖授予威廉·N·利普斯科姆教授，他在硼烷结构的研究中对阐明化学键理论做出了杰出贡献。

化学奖公布几天后，某瑞典报纸上刊登了一位著名瑞典漫画家的漫画——有一对老夫妇在看电视，老太太问：“你记得在哪儿见到过硼烷吗，古斯塔夫？”这个问题实际上很正常，古斯塔夫和他的妻子当然没有见过硼烷，因为它在自然界并不存在，而且除了化学实验室，从其他地方是找不到的。

硼烷是硼与氢的化合物的总称。硼元素可以形成硼酸和硼砂等其他化合物。目前硼烷及其衍生物很多。利普斯科姆专门研究这类化合物。上世纪80年代人们发现，硼与某些金属的合金被酸分解时，产生的气体中有硼烷存在。但直到1912年，德国化学家阿尔弗雷德·斯托克(Alfred Stock)才制出几种纯硼烷。

硼烷的结构和化学键情况在1950年以前一直不为人所知，这的确是个难题，因为有关硼烷的实验研究困难重重。在多数情况下这类化合物不稳定，化学活性强，必须在低温条件下进行研究。更严重的是，它们的结构和化学键状况与已知的化合物截然不同。斯托克发现，一种硼烷由2个硼原子和6个氢原子组成，另一种却由10个硼原子和14个氢原子组成，这些原子在分子中是怎样相互连接的呢？许多年来知之甚少。有人也许会设想它们的结构与烃相似，例如像液化石油气中的烃那样。在烃分子中，相邻两个原子间的键通常由两个电子组成，即一个电子对。但是硼原子外层没有那么多电子，因而化学键类型也不一样。1949

年有人提出了新型化学键理论，认为两个电子共同把 3 个原子连接在一起，这样可以解决缺电子问题。利普斯科姆自 1954 年起的研究成果对硼烷化学的问题作出了令人满意的解答。

利普斯科姆熟练地计算了所有可能的成键方式，解决了这些分子中可能的化学键类型问题，他和同事们还采用 X 射线法研究这些分子的立体构型。然而他的工作还不仅如此，由于他通过先进的计算详细描述了化学键的状况，才得以预言这些分子的稳定性，及其在不同条件下能发生的反应。这对硼烷化学的进一步发展有极大的推动作用。利普斯科姆的研究不仅适用于呈电中性的硼氢化物，而且适用于荷电分子，即电子，以及其他有关硼烷的分子。

一个人建立起如此庞大的物质研究领域实属罕见，威廉·N·利普斯科姆这样做了，并且成功了，他的理论和实验研究，使硼烷化学在过去的 20 年间蓬勃发展，并被将来发展为一门重要的分类学打下基础。

利普斯科姆教授，您的典范方式攻克了化学领域内前所未有的难关。您把实验方法和理论方法结合起来运用，您的研究成果和论点指导着近年来硼烷研究的方向，这些都足以证明您是成功的。由于您对科学做出的贡献，瑞典皇家科学院决定授予您今年的诺贝尔化学奖。我有幸代表科学院向您表示衷心的祝贺，并请您从国王陛下手中领奖。

硼烷及其衍生物

今年，即 1976 年，诺贝尔化学奖授予纯无机化学中的硼烷研究，我异常兴奋而且无比感激。我的研究方向是分子的化学变化与其三维空间和电子结构间的关系。对硼烷分子结构的早期研究主要用 X 射线法，研究中发现它们的化学键类型与碳的化合物不同。这为新的化学键理论提供了依据，这一理论解释了这些化合物的多面体特征。化学家们接受了这一理论之后，就开始进入一个巨大的未知的化学领域，把硼（周期表中位置次于碳的元素）化学的研究发展起来了。

近 30 年来，我们，还有别人，把这些理论和实验方法应用于无机、物理、有机和生化方面。应用的方面包括低温 X 射线衍射技术，定域和非定域轨道多中心化学键的理论研究，还有早期的改进休克尔理论，这个理论最初是为研究硼烷而发展起来的，现在仍是研究复杂分子化学键最适用的估算方法之一。最近我的学生在研究酶如何催化反应时，采用了更健全的理论，这些反应的细节是建立在通过 X 射线衍射方法产生的三维结构的基础上。这些进展除了阐明具体问题外，还有利于重新构建各化学领域，从而开阔化学家们的视野。我们对硼烷及其衍生物的研究

涉及到无机化学、有机化学、物理化学和理论化学，还有实验化学，同时也应用到生物化学。简单地说，我们的工作就是研究分子结构与分子性质之间的关系。

一、硼烷及其早期的结构研究

目前已能制得许多种硼烷及其衍生物：硼烷、碳硼烷、金属硼烷、金属碳硼烷，以及含有有机基团的硼化合物等。很早以前，阿尔弗雷德·斯托克建立了硼烷化学，他发展了实验技术，应用于制备易挥发、易爆炸的化合物 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 和 B_6H_{10} ，和比较稳定的晶体 $B_{10}H_{14}$ 。这些成就在他的贝克 (Baker) 演说中^[1] 都有精辟的总结；去年 7 月，也就是他的 100 年诞辰之际，在慕尼黑召开的第三届国际硼化学会议赞扬了他的成就。西奇威克 (Sidgwick) 写道：“在 1912 年斯托克开始研究硼烷之前，所有这方面的学说都是不正确的。”^[2]

在研究硼烷的结构之前，人们对这些不合常规的分子式除了分为 $N+4$ 和 $N+6$ 两个系列外，没有任何了解。后来发现某些硼烷的晶体为 B_6 型正八面体 (图 1)，并发现在碳化硼 $B_{12}C_3$ 中存在 B_{12} 型正二十面体的结构 (图 2)，但谁也没有意识到硼烷的结构系统正是建立在这些正多面体碎片的基础上。1940 年以前的电子衍射实验使人们认为硼烷是一种敞开的结构，鲍林 (Pauling) 把它的键描述为单电子共振键^[3]。1940 到 1941 年间，斯蒂特 (Stitt) 获

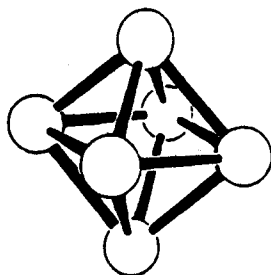


图 1 B_6 型正八面体

这种结构存在于一些金属硼化物中，每一个硼原子都与另一个八面体的硼原子连接，在 $B_6H_6^{3-}$ 及 $C_2B_4H_6$ 中每一个硼原子或碳原子都与一个氢原子连接。

得了一些红外及热力学证据^[4]，证明 B_2H_6 是桥型结构（图 3）。在理论研究特别是普里斯（Price）的红外研究之后^[5-9]，人们普遍认为这种结构是正确的。希金斯（L. Higgins）则明确地提出了三中心 BHB 桥型键^[8]。

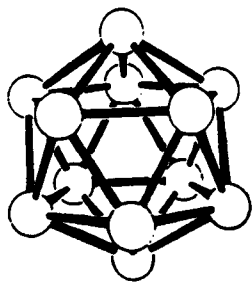


图 2 B_{12} 型正二十面体

这种结构存在于碳化硼（ $B_{12}C_3$ ）、单质硼及 $B_{12}H_{12}^{2-}$ 中， $C_2B_{10}H_{12}$ 的三种同分异构体也是正二十面体结构，并且每个碳原子和硼原子都向外连接一个氢原子。

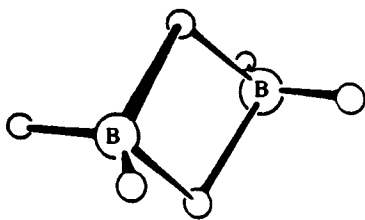


图 3 B_2H_6 的立体结构

$B_{10}H_{14}$ 是第一个被列入结构研究的高级硼烷。卡斯珀（Kasper）、勒科特（Lucht）和哈克（Harker）^[10]指出这种硼烷的结构是 B_{12} 型正二十面体的一部分，在它敞开的一面有 4 个 BHB 桥键（图 4）； B_5H_9 （图 5）则是 B_6 型正八面体的一部分^[11,12]； B_4H_{10} （图 6）是四面体结构^[13,14]。在结构测定中，我们实验室采用 X 射线衍射法，而加利福尼亚理工学院用的是电子衍射法。我们用 X 射线衍射法对 B_5H_{11} （图 7）^[15]和四面体型的 B_4Cl_4 ^[16]的研究为新的化学键理论奠定了基础。继斯托克发现几种化合物后，我们又用 X 射线衍射法研究了 B_6H_{10} （图 8）的结构^[17,18]，它的结构在硼烷及有关的分子中具有代表性。

我在 1946 年下决心进入这一无机化学研究领域，那时尚无

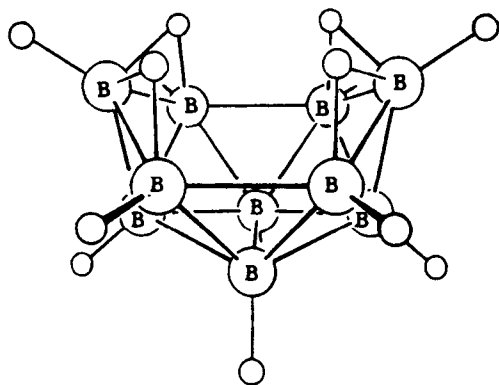


图 4 $B_{10}H_{14}$

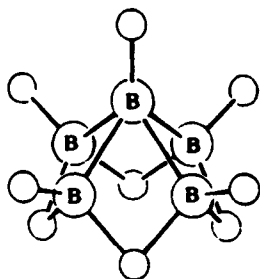


图 5 B_5H_9

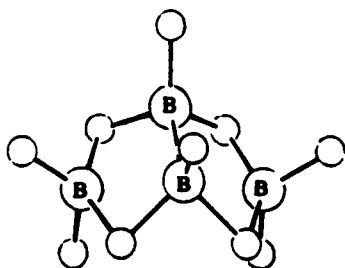


图 6 B_4H_{10}

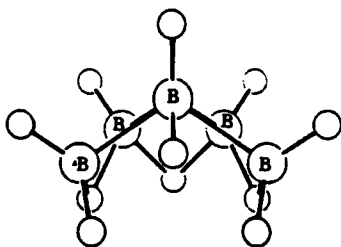


图 7 B_5H_{11}

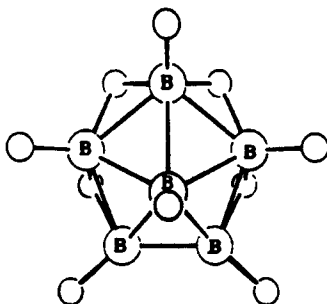


图 8 B_6H_{10}

一种普遍可靠的方法来计算分析低温 X 射线衍射所得的大量数

据。当时我们^[19]与布鲁克林 (Brooklyn) 综合技术学院的范库切 (FanKuchen) 实验室^[20]同时进行这项工作, 我们的工作都是独立进行的。硼烷的挥发性很强, 对研究工作造成许多特殊的困难, 因此只能从众多问题中有选择地进行研究。我用 X 射线衍射法研究在低温下成长起来的单晶, 需要使用低凝固点的液体 N_2O_2 、 CH_3NH_2 、 CH_3OH 、 N_2H_4 、 COCl_2 、 H_2O_2 等, 这里还有一个公认的低熔液体的剩余熵问题。即使在低温下研究这些不稳定的挥发性硼烷单晶也并不是没有危险。当时我们使用了真空光谱技术, 幸运的是, 几次因真空系统破裂而引起的爆炸没有导致严重的伤害。有一次, 我送爆炸事故中受伤的鲁塞尔·格里姆斯 (Lussel Grimes) 到坎布里奇医院, 医生对我说: “路易斯·费歇尔 (Louis Fieser) 送来的伤员比你的还要多。” 我的心才放宽了些。我的办公室里还放着一支气枪, 我和我儿子常站在远处, 举枪将已破裂的真空系统击毁。在研究中, 我们也有一些意外的发现, 例如原来认为是 B_8 氢化物的物质, 经研究其分子式应为 B_9H_{15} ^[21]。这种物质在其电子密度图上反映出硼原子和氢原子的个数, 这是我们根据胶片上衍射强度的最大值估算出来的。

二、硼原子间的三中心键

1953 年, 埃伯哈德 (Eberhardt) 利用休假时间, 与克劳福德 (Crawford) 和我一同用三中心键的观点研究^[22]了 B_2H_6 、 B_4H_{10} 、 B_5H_9 、 B_5H_{11} 和 $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ 等开式硼烷, 后来我们用分子轨道法研究了 B_5H_9 和未知的 B_4H_4 的多面体结构, 另外还研究了两个假设的离子 $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ (图 1) 和 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (图 2)。L·希金斯也搞出一个与我们很相似的分子轨道模型^[23]。这些研究得出一个推论, 缺电子化合物具有的价键轨道数多于电子数, 但并不是说

这些化合物真的缺少电子，我的意思是根据这些假设，三中心两电子理论可以把这些分子和离子解释为充满电子的轨道类型。充满电子的分子轨道可用于研究 n 为 5 至 24 的 B_nH_n 型闭式多面体，它们一般都是 -2 价离子，而我们假设的 B_4H_4 都是中性的，实际上，实验中得到的所有离子都是 -2 价 (n 从 6 到 12)，除了 $C_6H_6^{2-}$ 和 $C_{12}H_{12}^{5-}$ 见图 1 和图 2，其他 n 为 5 至 10 的 $B_nH_n^{2-}$ 见图 9。已知它们的等电子体形式 $C_2B_{n-2}H_n$ 有 n 为 5 至 12 的化合物。

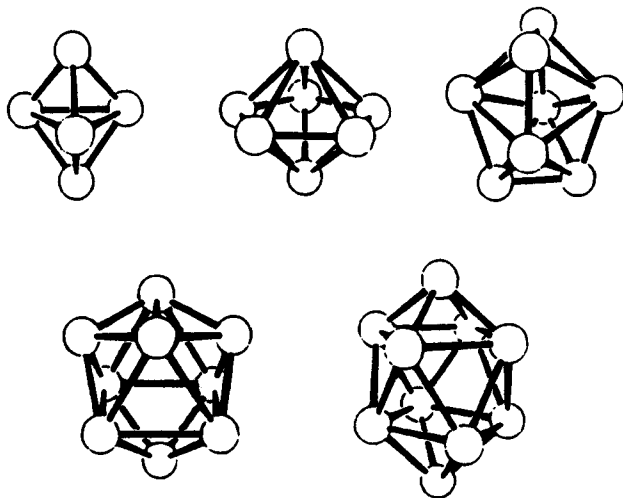


图 9

碳硼烷 $C_2B_{n-2}H_n$ 的多面体分子结构 ($5 \leq n \leq 12$)，与它们等电子的硼烷离子已知的有 $6 \leq n \leq 12$ 。

1954 年我们发表了一篇文章，制定了原子、轨道、电子数目的平衡公式，从而预言了许多新的化合物。例如对硼烷 B_pH_{p+q} 来说，每个硼原子至少连着一个向外的氢，设 BHB 桥键的数目为 s ，BBB 三中心键的数目为 t ，两中心 BB 键的数目为 y ，每个向外的 BH 键的数目为 x ，则：

$$s + x = q$$