

硼的键合

原文作者：

肯恩·韦德（Ken Wade），英国杜伦大学化学系荣誉退休教授。

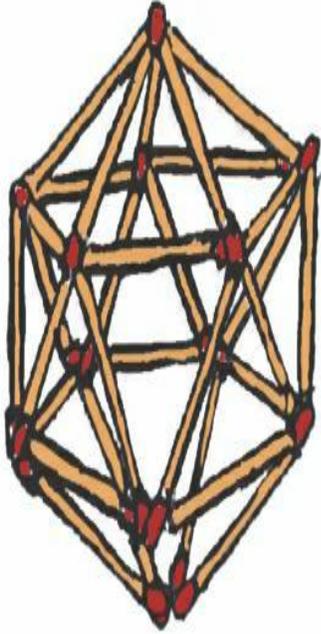


很久以前，全球兴起了探索硼烷超级燃料的热潮，这导致了碳硼烷的偶然发现。韦德回忆了他个人在太空竞赛时期并不出彩的表现，并且记录了碳硼烷是如何复兴了硼烷化学以及改变了我们对化学键认知的过程。

20世纪50年代太空竞赛期间，东方共产主义和西方资本主义均制造出了比以往更大、动力更强的火箭，以此进行核威慑。在苏联把第一颗人造卫星“伴侣号”（Sputnik）成功发射并进入地球轨道赢得这场竞赛之前，火箭的研究进展一直以能从多远处能回收前端椎体为衡量标准。地面上的工程师们则继续设计和构建更好的火箭发动机，而更加高能的燃料则成为了化学家们所探寻的目标。

硼之所以引起化学家们的关注，是因为在其氢化物（硼烷）燃烧时每千克所产生的热量高于碳氢化合物。尽管硼烷的热力学不稳定性使其看起来很难成为理想的燃料或燃料添加剂，美国和苏联仍在硼烷燃料的研究当中投入了数百万美元/卢布的巨款。英国政府也不甘示弱，拨付600英镑⁽¹⁾给相关研究工作。也正是这笔钱支撑了我与剑桥大学的哈里·埃米勒斯（Harry Emeleus）教授一起合作开始了硼烷的研究（否则就要应召入伍）。

与埃米勒斯教授合作很愉快，他为人友善，擅长冷幽默。他为我提供了护面罩、石棉手套以及软质皮革的围裙，这样在爆炸发生时，就算围裙不能够挡住所有的玻璃碎片，也可以保证那些能够射穿围裙的玻璃碎片足够大，以便外科医生们可以通过手术将其取出。在如此这般的鼓励下，我研究了乙硼烷各种反应，基本是以以下这种方式进行的：在各种备选氧化剂存在的条件下，冷凝少量乙硼烷到玻璃反应皿中，再允许其回温到液态或者气态下进行反应。大部分反应都是在可以控制的情况下进行。



直到有一天，我轻率地将乙硼烷和一个挥发性氧化剂密封在一起，我本以为这个反应会在低温下即刻进行，然而事实并非如此。几个小时之后，在室温下，这个固定在具有安全屏的通风橱里、装着具有潜在爆炸可能的两种气体混合物的反应皿，突然间伴随着一道绿闪以及一声巨响消失了一一成了粉末，所幸并没有造成人员伤亡。用来固定反应皿的夹钳裂开着嘴，仿佛在无奈地嘲笑着我。只有一片玻璃碎片存留了下来。密封的反应管底部飞向了一侧，在通风橱的钢化玻璃上留下了一个弹孔般孔洞之后却又奇迹般完整地落回了通风橱里，就像火箭前锥体一样等待着找回。你可能想问：“这是不是就是英国的燃料/氧化剂组合？”不，硼烷的制备太昂贵难以实现，且被证明不适用于卫星和导弹的发射。因此，化学家们开发了其他的燃料/氧化剂体系。

然而，全球范围内投入到硼烷研究的资金并没有浪费，它们推动了新型硼烷阴离子 $[B_nH_n]^{2-}$ 以及碳硼烷 $(C_2B_{n-2}H_n)$ 的发现。碳硼烷是硼氢和碳氢化物的混合物，具有新颖的三角面（二八面体型）结构，其结构中球面上紧密堆积的 n 个硼原子和碳原子仅通过 $n+1$ 个电子对键合，过少的电子对甚至不足以分配给每一个原子-原子（共 $3n-6$ 个）联结一对电子。该现象被称为“缺电子的”，而事实他们是“足电子的”，因为多加任何电子都会导致其结构的崩塌而形成更大的三角多面体碎片。

根据分子式或电子数绘制其形状可以得到完整的三角多面体或者碎片，该结果首先由碳硼烷的研究先驱罗伯特·E. 威廉姆斯（Robert E. Williams）于1971年报道，而现在已被列为教科书的标准内容。事实上，我在杜伦大学教授簇合物化学这一课程时发现，其实很多其他的簇合物也遵守这一模式。硼烷，显然的规矩破坏者，却成了一个模式打造师。

如今作为一个已经成熟的科研领域，碳硼烷化学吸引了很多来自有机化学、有机金属化学、无机化学以及材料科学的研究精英们。碳硼烷化学提供了诸多新的取代基团、配体、试剂以及催化剂，以及热稳定的聚合物、陶瓷材料和抗癌药物。一度饱受争议的碳硼烷结构，现如今已经可以通过计算得出，其准确度可以与X射线晶体分析法相匹敌。

硼烷曾是诸多诺贝尔奖得主的主要突出工作，比如威廉·N. 利普斯科姆（William N. Lipscomb，1976年获奖，研究内容为结构与键合）；赫伯特·C. 布朗（Herbert C. Brown，1979年获奖，研究内容为硼氢化——恰好与他的名字首字母缩写相符）；罗德·霍夫曼

(Roald Hoffmann, 1981年获奖, 研究内容为结构、键合与反应); 以及乔治·A. 欧拉 (George A. Olah, 1994年获奖, 研究内容为碳正离子及其**硼**烷和碳**硼**烷类似物)。他们以及很多其他化学家一直是**硼**化学这一迷人世界的核心人物。

[\(1\)](#) 没看错, 是600英镑。——编者注