

文章编号: 1005—0523(2005)03—0088—04

对硅氢加成的辩证思考

徐文媛

(华东交通大学 基础科学学院, 江西 南昌 330013)

摘要: 硅氢加成是合成有机官能基氯硅烷的重要途径之一. 本文从论文选题、催化剂的选择、研究方法和科研态度的四个方面讨论了马克思主义哲学的指导作用.

关 键 词: 硅氢加成; 烯烃; 含氢硅烷; 马克思主义哲学.

中图分类号: B—49

文献标识码: A

硅氢加成反应是指含有 Si—H 键的有机硅化合物与不饱和化合物在特定条件下加成的反应, 在有机硅化学领域中占有重要的地位. 自 1974 年 Sommer 等发现该反应以来, 人们已进行了大量的研究探讨. 但这种研究还多局限于化学化工研究者对其实验本身的探讨, 而对反应所折射出的哲学思想还未见报道.

1 矛盾是有机硅发展的动力

黑格尔认为矛盾是一切运动和生命的根源; 某物只因为在本身中包含着矛盾才运动, 才有冲动和活动. 矛盾是事物发展的源泉和动力, 是旧事物灭亡、新事物产生的内在依据. 矛盾双方既统一又斗争, 双方力量此消彼长, 不断变化, 一旦双方力量对比发生根本变化, 矛盾则要转化, 也即新矛盾代替旧矛盾, 新事物代替旧事物, 这就是事物发展的真实过程^[1]. 有机硅材料诞生于 20 世纪 30 年代末, 并于 40 年代中后期实现工业化生产, 这是一个起步较晚, 却又风靡全球的科学前沿领域, 究其原因, 则在于有机硅材料的优异性能. 有机硅材料是指含有元素硅的有机高分子化合物, 它以硅原子和氧原子交替组成的 Si—O—Si 链为骨架, 呈螺旋无机结构, 再

在 Si 原子上引入各种有机基团形成侧链(有机结构). 由于这种特殊组合, 是有机硅兼具无机物与有机物的双重优点, 即既有安全可靠、无毒、无污染、无腐蚀、耐高低温、耐臭氧、耐老化、耐燃、电绝缘、寿命长和生理惰性无机二氧化硅的优异性能, 又有防潮、憎水、易加工、可根据不同需求制成不同性能的产品等有机高分子的卓越品质.

有机硅材料自问世以来, 发展迅速, 应用领域不断扩大, 它不仅可以用作基础材料、结构材料, 更主要的是可作为补助剂或辅助材料与其它材料共用或对其材料加以改性, 有机硅材料在国民经济各部门(包括化学工业、石油、建筑、电气、采矿冶金、纺织、宇宙、飞机、汽车、海运、食品加工、医药医疗等)中的应用广泛. 此外, 当前人们正在开发有机硅应用的新领域, 主要体现在能源、电子、新材料和生命科学中的应用研究等方面.

目前, 有机硅市场主要集中于欧洲和北美, 亚洲则占全球有机硅市场的四分之一, 年均增长率却达 7%~10%, 蕴藏着巨大的市场潜力^[2]. 而近年来, 我国有机硅产品的消费量呈逐年上升的趋势, 虽然国内产量也大幅增长, 但仍无法满足增长更快的市场需求, 供需之间的缺口很大, 进口量也逐年增长. 众所周知, 任何高分子材料的发展, 关键在于

收稿日期: 2004—04—28

作者简介: 徐文媛(1975—), 女, 江西南昌人, 副教授.

单体技术的发展,有机硅也不例外.其单体的生产是有机硅材料研究的基础,具有举足轻重的作用.而现阶段我国有机硅的生产水平还落后于美、日、德、法等国,尤其是有机硅单体的落后是制约我国有机硅工业发展的最大障碍.

这些问题都是有机硅工业矛盾的双方.有机硅产品的优异性能、广泛用途是矛盾的一方;国内有机硅的供不应求、单体生产的落后是矛盾的另一方.矛盾的双方既是相互联系又是对立斗争的.有机硅材料的优异性能促使化学工作者对其性能进行科学研究,从而发现了其广泛的用途,其用处一多,产品的原来产量就肯定不能满足日益扩大的市场,故而产品供不应求,加上一些复杂原因,我国单体生产落后于西方国家.单体技术的提高是重中之重,而单体的主要生产方法之一是硅氢加成法.硅氢加成是目前国内外的研究热门.对烯烃与含氢氯硅烷的加成,其国内研究水平较落后是矛盾的一方,其工业用途极广泛是矛盾的另一方,也正是这两者的对立,才提醒我选择这一研究方向进行研究.

2 催化剂研究中的曲折性

列宁指出:“设想世界历史会一帆风顺,按部就班地向前发展,不会出现大幅度的跃退,那是不辨证的,不科学的,在理论上是不正确的.”^[3]我认为历史的发展如斯,科技的发展亦如斯.硅氢加成催化材料的研究进展也不是一帆风顺的.任何一种催化剂的研制开发无不凝聚了无数科学工作者的辛勤汗水和智慧结晶,都是经过无数个日日夜夜,无数次失败才研制而成的.在通往成功的道路上没有捷径,唯有一步一个脚印,脚踏实地的前进.

宏观上来看,硅氢加成催化剂的研究发展过程也是曲折的.1957年^[4]首先发现了氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)的异丙醇溶液可用于催化硅氢加成反应.这种试剂被称为Speier催化剂,它效率高,但作为均相催化剂,它也给工业生产带来不少问题:价格昂贵、对设备有腐蚀、反应过程难以控制、对某些取代烯烃催化活性不高、溶于反应介质,难以从反应体系中回收,并难于与产物分离.于是人们开始寻找价格便宜、活性优异、均相或负载型的催化剂,铁系金属(Fe、Co、Ni等)化合物就是其中一例.1965年Harrod^[4]发现浓度约为 $0.001\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 能很好地催化1-己烯与 $(\text{MeO})_3\text{SiH}$ 、 Et_3SiH 和 PhClSiH

的硅氢加成反应,此后便揭开了研究铁系金属催化剂的序幕.铁催化剂主要指 $\text{Fe}(\text{CO})_5$,它可催化三烷基硅烷、三烷氧基硅烷、甲基二氯硅烷与端烯烃或炔烃的加成^[5].镍催化剂^[5]包括镍(II)化合物、镍(0)化合物、活性镍单质以及Ziegler催化体系等.镍催化剂的催化活性较铂、铑催化剂低,但对某些反应它又具有独特的立体选择性.磷镍络合物也能催化某些硅氢加成反应,但它能导致氯代含氢硅烷中的H、Cl发生交换反应,从而导致产物复杂化.铁系金属催化剂价格低廉,但其催化活性与选择性还有待提高.金属及其简单无机化合物用作硅氢加成催化剂效果都无法达到十全十美,于是人们开始着手于高分子贵金属催化剂的研究.这类催化剂是由高分子配体和金属络合而成,是近30年来研究最多的催化剂,由Hagg等于1969年首先合成并使用,应用广泛^[6].这类催化剂可分成两类,即有机高分子金属催化剂和有机硅高分子金属催化剂.前者是由有机高分子作配体,由高分子载体和含N、P、S、Se等原子的配位基组成.要求高分子载体对反应物呈惰性且具有一定的热稳定性和机械强度,所以常用作载体的高分子材料有聚苯乙烯、聚酰胺、聚丙烯酸酯、聚合物冠醚和杂链有机高分子如聚苯基单醚唑恶啉(V)等^[7].而后者是以有机聚硅氧烷为主链,以有机配位基团为侧链形成载体,再与金属络合而成,包括有机硅磷配位金属催化剂,有机硅氮配位金属催化剂,有机硅硫配位金属催化剂,有机硅砷配位金属催化剂,有机硅冠醚金属催化剂和有机硅混合配位高分子催化剂等^[8].这两类催化剂所用的配位金属主要都是铂、铑、钯.由于高分子效应,这两类催化剂都具有活性高、选择性好、反应速度快、产率高、催化剂易于分离和回收、能重复使用等优点,但催化剂的制备稍嫌复杂,而且它多用于催化链烯烃的加成反应.直到目前,最常用的催化剂仍属Speier催化剂,人们正着手改性这种最初的催化剂.

硅氢加成催化剂如此繁多,而具体到个别反应,并不是上述所有催化剂的催化效果都一致的.对于我所选择的研究课题,我暂时决定先采用均相的Speier催化剂为初探,然后才考虑研究多相的金属催化剂.

3 研究过程中的科学理性

3.1 反应机理

理性是自然科学的灵魂,是人性的底蕴.世界的可理解性就因为其有规律性,即其客观理性的表现.硅氢加成反应中的理性即其反应规律,亦即其反应机理.由于在催化反应中,催化剂也是参与反应的,故使用不同的催化剂,其反应机理也必然不同.目前研究较多的是 Speier 催化剂参与的反应机理.Chalk 和 Harrod 首先提出了均相配位机理,后来 Cundy 和 Coquert 又进行了补充解释.虽然经过了多年的研究,但其机理还未完全证明.怀特海也曾说过:“我们如果没有一种本能的信念,相信事物之中存在着一定的秩序,尤其是相信自然界中存在着一定的秩序,那么,现代科学就不可能存在.”^[9]我也深有同感,只要我坚信并按以下的科学方法去实践,其机理必有水落石出的一天.

3.2 研究方法

3.2.1 观察与实验

所有化学研究最基本的方法都是观察与实验.英国科学史专家丹皮尔^[10]曾说过:“新的实验方法的本质,是离开完全理性的体系而诉诸无情事实的裁判—这些事实与当时可能的任何哲学综合都无关系.自然科学在其探讨的中间阶段,可以使用演绎推理,归纳推理也是它的方法的主要部分,但是,由于科学主要是经验性的,它归根到底不得不诉诸观察和经验;它不像中世纪的经院哲学那样凭借权威接受一种哲学体系,然后再依据这个体系来论证种种事实应该如何如何.”

观察对应于哲学中的认识,实验对应于实践.哲学认为认识是主体对客体的能动反映.主体即实验者,客体即实验.两者的关系是当实验者在从事实验研究时,实验中各种信息如反应体系颜色的变化,有无气体、沉淀产生,温度的变化等等进入实验者的大脑,经过加工改造,实验者产生一定的思路,再来把握实验的进行.哲学认为,实践是处于一定社会关系下的人有目的地改造客观世界的物质性活动.实践有三个基本特点:首先,实践具有客观现实性.实践是客观的感性物质活动,具有直接现实性.实践的各要素(主体、客体和手段)和实践的结果都是客观存在的.硅氢加成实验也具有这些特点.它的主体即实验者,客体即烯烃与含氢硅烷的加成反应,手段即实验仪器(如四口烧瓶、冷凝管、接受瓶、恒温水浴槽、烘箱、空气压缩机、气相色谱仪等)和实验方法(如采用文献 11 指出的硅氢加成法作前提实验).实验的结果不论优劣,也是不依人的意志而客观存在的,同时实验条件如温度、压力、

反应物浓度、催化剂用量、载气流速等客观条件也对实验的结果有影响.其次,实践具有自觉能动性.实践是有意识、有目的的活动,不同于本能.硅氢加成实验也是如此.实验者查阅许多文献,寻找其中可能对此研究方向有帮助的线索,根据众多线索,实验者进行归纳整理,得出自己独到的实验方案.此实验方案的目的在于提高烯烃和含氢硅烷的转化率,提高烷基含氢硅烷的产率,提高催化剂的活性、选择性和寿命等.第三,实践具有社会历史性.实践并非孤立的个体生物性活动,而是社会中的人借助社会性的物质手段进行的社会性活动.硅氢加成实验也是如此.实验者的选题是来源于社会,社会的需要和市场经济的指导才给实验者提供了选题的素材和必要性.同时实验者必需的实验原料(烯烃、含氢硅烷和催化剂及其载体材料等)和上述实验仪器也来源于社会.再者实验者实验方法、实验方案的选取也来源于社会,这是无数科学家将其科研成果公开发表的结果.科学实验需要承接前人的科研成果和智慧结晶.根据牛顿所言,只有站在巨人的肩膀上,科学实验才能做出新的突破.

另外,以观察与实验为内容的科研活动也是哲学中实践的基本形式之一.观察和实验既是科研活动的开始,又是科研成果优劣的评判标准.这也应对了哲学中的“实践是检验真理的唯一标准”.

3.2.2 分析与综合

分析是在思维中把认识对象分解为各个部分、方面、特性,并分别加以研究,以揭示事物本质的思维方法.辩证的分析是实验者获得对硅氢加成反应的科学的、全面的、内在的认识所必需的思维工具.我们把实验中可能对反应产生影响的各种条件因素拆开来考虑.如改变反应温度,其他条件参数一定,考察加成反应的速率、烯烃的转化率、催化剂的活性、选择性、寿命等随温度的变化,并绘制曲线.分析图形中随温度升高,曲线上升、下降、转折等的原因,从而得出在其他条件一定时,温度对反应的影响,采用相同的方法,我们可以考察反应的压力、反应时间、载气流速、催化剂用量等条件因素对反应的影响.

综合是在思维中把对象的各个部分、方面、特性联结成整体加以研究,从整体上把握对象的本质和规律的思维方法.马克思主义哲学认为分析和综合相结合是辩证思维的根本方法.由于分析着眼于局部研究,仅用上述分析得出的认识未免失之偏颇,过于片面.因此认识不能仅停留在分析层面上,

要将分析与综合有机地结合起来.硅氢加成反应也是如此,在具体生产实际上,影响反应的因素往往不仅局限于一种,而是多种因素共同作用的综合结果.因此,要对反应有一个正确、宏观的把握,必须将上述分析结果有机结合起来,从而得出对反应的全面、正确的认识.也只有这样才有可能提出正确的结论,推导出反应的机理,并得出硅氢加成反应的本质和规律.

4 研究的科学态度

邓小平^[12]曾说过:“实事求是马克思主义的精髓.”马克思主义的本质是解放思想,实事求是.恩格斯^[13]也曾指出:“人们决心在理解现实世界(自然界和历史)时按照它本身在现实一个不以先入为主的唯心主义怪想来对待它的人面前所呈现的那样来理解;他们决心毫不怜惜地抛弃一切同事实(从事实本身的联系而不是从幻想的联系来把握的事实)不相符合的唯心主义怪想.除此之外,唯心主义并没有别的意思.不过在这里第一次对唯心主义世界观采取了真正严肃的态度,把这个世界观彻底地(至少在主要方面)运用到所研究的一切知识领域里去了.”故,唯物主义认为实事求是就是指,人们在认识把握自然、社会、世界(本质上为物质)时,就要按这些物质本身所呈现的样子来理解,从事实本身的联系来把握事实.我们在进行硅氢加成研究时,也要以实事求是为根本的科学态度.要客观地、严格地以自己所观察到的真实实验现象为依据,在科学的研究方法指导下,得出反应正确的、真实的结论.不论反应是否成功,也不论你的结果是好是坏,只要你的结论是反应结果的真实、正确的反映,这种结论就是正确的.所以,在进行实验研究时,应遵守“实事求是”的正确科研态度.

总之,不论是硅氢加成反应的研究,还是其它化学研究;不论是从课题的选择、研究方法的确立还是从科研态度方面,都应以马克思主义的哲学为指导.这样的研究才有可能立于不败之地.

致谢:感谢博导李凤仪教授、洪三国教授及自然辩证法导师陈建新教授对本文完成所提供的帮助!

参考文献:

- [1] 陈津北.马克思主义哲学基本原理[M].南昌:江西高校出版社,2000.
- [2] 官长志.1997—1998年国外有机硅工业进展[J].有机硅材料及应用,1999,(1):10.
- [3] 列宁.列宁选集[M].北京:人民出版社,1995.
- [4] 吴森纪.有机硅及其应用[M].北京:科学技术文献出版社,1990.
- [5] Lukevics E., Belyakova Z. V., Pomerantseva M. G., et al. in organometallic Chemistry Reviews. Journal of Organometallic Chemistry Libry 5 (Eds. Seyferth D. Davies A. J., Fischer E. O., et al.) Amsterdam: Elsevier, 1977: 1—181
- [6] 李彦锋.高分子通报.1989,(3):12
- [7] Michalska Z. M., Ostaszewski B., Strzelec K., J. Organomet. Chem., 1995, 496(1): 19
- [8] Marcinek B., Kornetka Z. M., Urbaniak W., J. Mol. Catal., 1981, 12(2): 221
- [9] 怀海特,何钦译.科学与近代世界[M].北京:商务印书馆,1959.
- [10] 丹皮尔,李衍译.科学史一及其与哲学和宗教的关系[M].北京:商务印书馆,1975
- [11] Kleyer D., Nguyen T. D., Eur. Pat. Appl. EP 533170, 24 Mar. 1993, 20pp
- [12] 邓小平.邓小平文选(第3卷)[M].北京:人民出版社,1993.
- [13] 恩格斯.马克思恩格斯选集[M](第4卷),北京:人民出版社,1995.

Dialectical Consideration on the Hydrosilylation

XU Wen-yuan

(School of Natural Science, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The hydrosilylation is one of the important paths to synthesize the organic functions chlorosilane. The leading functions of Marxist philosophy on the choosing of dissertation, the choice of catalysts, the research methods and the attitudes are discussed.

Key words: hydrosilylation; alkene; silane containing hydrogen; Marxist philosophy