

О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

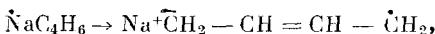
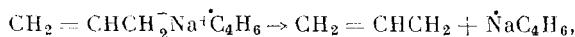
I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛФИНОВОГО ТИПА

B. K. Быховский, K. C. Минскер

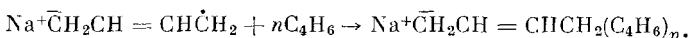
Процессы гетерогенной катализитической полимеризации приобрели в последнее время большое практическое и научное значение. Однако механизм катализа до сих пор остается неясным.

Целью настоящей работы является попытка интерпретации механизма полимеризации в присутствии гетерогенных катализаторов. В первом сообщении в качестве примера рассматривается алфиновая система [1, 2] (комбинация алкилхлорида, вторичного спирта, щелочного металла и олефина). Помимо высокой эффективности алфиновые катализаторы способны давать кристаллизующиеся в определенных условиях полимеры. Известно [3], далее, что щелочно-галоидная соль является существенной компонентой катализатора наряду с алкоголятом (например изопропилатом) и металлоизоприводным олефином (например аллилнатрием). При этом, например, один только NaCl или $\text{NaOCH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ в присутствии аллилнатрия дает полимер с выходом $\sim 4\%$, тогда как при их одновременном присутствии выход составляет $\sim 65\%$.

Мортон предполагает [3, 4], что основу катализатора представляет координационный комплекс, содержащий $\text{Na}^+(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2)^-$, $\text{Na}^+\text{OR}'^-$ и Na^+Cl^- . Полимеризация инициируется в результате адсорбции мономера, например бутадиена, изопрена или стирола, на двух точках поверхности указанного комплекса:



а затем проходит быстрая полимеризация:



Ульцман [5] указывает, однако, на анионный механизм процесса с участием комплекса $\text{Na}^+\text{Cl}^- (\leftarrow \text{Na}^+\text{R}^-)\text{Na}^+\text{OR}^-$ и поляризованной молекулы $\text{CH}_2 = \text{CHCH}^+ - \bar{\text{C}}\text{H}_2$. Корфи [6] также предлагает анионный механизм, основанный на электромерных изменениях в мономере, связанных с химическим строением компонент катализатора.

В такого рода механизмах не находят отражения природа щелочно-галоидной соли, роль алкоголята вторичного спирта, природа мономера и др. Это приводит к необходимости искать новые возможности объяснения многочисленных экспериментальных данных в рассматриваемой области.

Известно [7], что многие эффективные гетерогенные катализаторы окрашены. На корреляцию между окраской катализатора и его катализической активностью, связанной с возможностью электронных переходов, обратил внимание еще Рогинский [7]. Мы предположили, что существен-

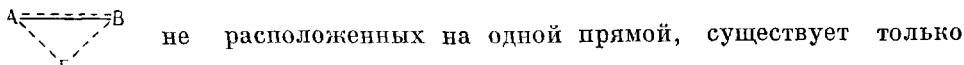
ную роль в механизме гетерогенной полимеризации играют электронные дефекты типа «центров окраски», характеризующиеся электронодонорными свойствами. Модельной системой в этом смысле являются окрашенные щелочно-галоидные кристаллы [8—12]. Щелочно-галоидные соли в определенных условиях [8, 9] окрашиваются в разнообразные цвета. Физически процесс, например, аддитивного окрашивания сводится к внедрению в решетку сверхстехиометрического металла, ионизующегося в поле решетки. При этом в силу электронейтральности кристалла как целого «образуются» анионные вакансии, около которых и локализуются появившиеся в решетке свободные электроны. Указанные дефекты с электронами около них носят название F -центров или «центров окраски». Паряду с такими центрами могут образоваться и более сложные, например F' , F_2 , F_2^+ , U -центры и др. [8, 9, 12], которые, по-видимому, также могут принимать участие в процессах хемосорбции, рассматриваемых здесь. Окрашивание приписывается оптическому возбуждению электрона в F -центре. Описанные представления о природе F -центров подтверждаются данными спектров поглощения, электронного парамагнитного резонанса и другими физическими измерениями [11].

В связи с изложенным мы полагаем, что электронные дефекты типа «центров окраски», легко образующиеся в условиях получения обычных гетерогенных катализаторов полимеризации (и других процессов), принимают существенное участие в активации насыщенных и ненасыщенных молекул в отношении реакций присоединения. В частности, можно предположить, что необходимое ослабление π -связи в мономере имеет место в результате дативного взаимодействия с участием незапятой разрыхляющей молекулярной орбиты активируемой связи и подходящей орбиты активного центра катализатора, на которой находится неспаренный электрон. Именно включение в общее связывание разрыхляющей молекулярной орбиты и обеспечивает необходимую активацию в отношении реакций присоединения. Для иллюстрации такой точки зрения можно привести, например, опытные данные о хемосорбции на металлах и некоторые соображения.

При хемосорбции молекулярного водорода на «чистых» металлах наблюдается его диссоциация [13]. По-видимому, в этом случае при прочих равных условиях происходит обобществление электрона, локализованного около того или иного дефекта, или, возможно, электронов зоны проводимости посредством разрыхляющей орбиты молекулы H_2 . Укажем, что помимо дативного взаимодействия, существенного для активации хемосорбированных молекул в смысле реакций присоединения, возможно и «обычное» взаимодействие пары электронов на связывающей орбите H_2 с подходящей пустой орбитой дефекта. При адсорбции этилена на никеле, уже хемосорбированном некоторое количество водорода, молекула C_2H_4 как целое не диссоциирует [13], но при этом, по-видимому, разрывается π -компоненты двойной связи, благодаря чему становятся возможными разнообразные реакции присоединения (гидрирование, полимеризация и т. д.). Здесь, как и в предыдущем случае, вероятно, происходит обобществление электронов посредством разрыхляющей π -молекулярной орбиты этилена. Имеются и количественные данные в пользу представления о «дативном разрыхлении» активируемой связи электронами активного центра. Так, если энергия диссоциации D молекулы водорода в основном состоянии $(1s\sigma)^2$ равна 4,74 эв и равновесное межъядерное расстояние $R_0 = 0,74 \text{ \AA}$ [14], то для H_2 $(1s\sigma)^2 (1s\sigma^*)^1 D = 2,4 \text{ эв}$ и $R_0 = 0,86 \text{ \AA}$ [15]. Эти цифры наглядно свидетельствуют об ослаблении связи $H - H$ при включении в общее связывание тем или иным путем разрыхляющих молекулярных орбит.

Таким образом, можно предположить, что при приближении молекулы АВ (H_2 , C_2H_4 и т. д.) к дефекту типа F -центра возникают уровни, отвечающие обобществлению электронов АВ и F -центра в соответствии с качеством

венной схемой, представленной на рис. 1. В системе из трех центров



один связывающий уровень, поэтому лишний электрон «вытесняется» на разрыхляющий уровень комплекса, молекулярная орбита которого охватывает, вероятно, все три центра, что и облегчает ослабление связи А — В.

Применительно к алфиновой полимеризационной системе можно предположить, что при кристаллизации щелочно-галоидной соли MX в условиях реакции Вюрца ($\dot{M} + RX \rightarrow M^+X^- + M^+R^-$, M — щелочной металл, X — галоген, R — алкил) в присутствии M^+R^- , по-видимому, происходит адсорбция M^+ на ионной решетке в соответствии со схемой рис. 2. При этом карбанион R^- локализуется на анионной вакансии, давая U' -центр¹ (при формировании примесного кристалла может образоваться и объемный U' -центр). В связи с этим заметим, что в реакции Вюрца часто выпадает глубоко окрашенная соль (например, сине-черный $NaCl$ в реакции $Na + RCl$). Специальные исследования таких окрашенных осадков, по-видимому, не производились; мы полагаем, что такие окрашенные кристаллы оказывают влияние на течение реакций с «переносом» электронов. Эти соображения подтверждаются указанием [16], что этилен полимеризуется на смеси $K - KCl$ с образованием небольшого количества твердого полимера, а также упомянутыми выше данными о полимеризации в алфиновой системе в отсутствие изопропилата натрия. Известно также [3], что промышленный гранулированный $NaCl$ проявляет малую активность при внесении его в систему, а тонко измельченный $NaCl$, полученный по реакции Вюрца, образует очень эффективный катализатор. Мы установили, что окрашенный $NaCl$, полученный по реакции Вюрца, является катализатором полимеризации акрилонитрила, метилметакрилата и стирола до твердых полимеров.

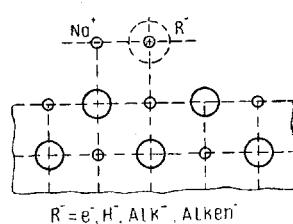


Рис. 2. Схема образования примесного кристалла с U' -центром

Из изложенной картины хемосорбции сверхстехиометрической «примеси» на решетке видно, что наиболее охотно хемосорбируется уже готовый катион M^+ , а не M с его неспаренным электроном, поскольку в первом случае электрон переносится к дефекту посредством сопряженной частицы R^- , а во втором — непосредственно, с ионизацией атома \dot{M} в поле решетки.

С этой точки зрения присутствие ионного алкоголята, по-видимому, способствует образованию примесного кристалла $Na^+Cl^- - Na^+OR^- - Na^+R^-$. Заметим здесь же, что чем выше средство R к электрону, тем охотнее, по всей вероятности, образуется примесный кристалл с U -центрами. В ряду нечетно-альтернативных радикалов \dot{CH}_3 (I), $\dot{CH}_2\dot{CH}\dot{CH}_2$ (II), $\dot{CH}_2\dot{CH}(\dot{CH}_2)\dot{CH}_2$ (III) и т. д. электронное средство монотонно возрастает [17] (например, I—25, II—48 ккал/моль и т. д. [17]). Возможно, эти соображения и следует связать с меньшей активностью алфинового катализатора, содержащего только «амилинатрий» (в отсутствие пропилена).

¹ H^- в анионной вакансии — U -центр по Зейцу; U' -центром мы называли R^- в поле анионного дефекта (здесь и в дальнейшем речь идет о поверхностных электронных дефектах).

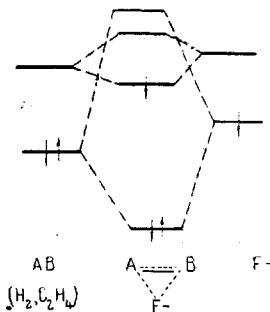


Рис. 1. Схема молекулярных уровней комплекса F -центр — молекула AB (H_2 — пара σ -электронов, C_2H_4 — пара π -электронов; F означает F -центр)

Если вблизи активного центра, например U' -центра, окажется молекула с π -электронами, например бутадиен, то возможно обобществление одного из электронов R^- (в поле дефекта) посредством системы π -электронов обеих молекул (R^- и C_4H_6). При этом в обобществлении, по-видимому, участвует первая разрыхляющая молекулярная орбита бутадиена; «узловые» плоскости этой орбиты расположены между первым и вторым и третьим и четвертым атомами углеродов, что приводит к 1,4-активации π -системы и к возможности образования σ -связи с концевым атомом группы R^- . В этом случае вновь реализуется активный «конец», идентичный первоначальному, а R становится концевой группой «полимера» (1,4-полибутадиена). Укажем, что олефины и диолефины имеют замкнутую π -электронную конфигурацию (в отличие от рассмотренных выше радикалов I, II, III...), так что в обобществлении дополнительного электрона обязательно принимает участие первый разрыхляющий уровень, что и является предпосылкой активации в смысле присоединения, т. е. возможной полимеризации. Это, может быть, находит отражение в том, что обычными мономерами являются, как правило, виниловые производные и диены (и редко — аллиловые). С такой точки зрения реакционность мономеров должна, по-видимому, коррелироваться с параметрами, характеризующими «возбужденные» состояния мономеров (энергия синглет-триплетного возбуждения, энергия первой поглощенной молекулярной орбиты, электронное средство мономера и т. д.).

Мортон [3, 4] установил, что на выход полимера существенное влияние оказывает природа щелочно-галоидной соли. Это влияние обычно связывается с размерами катиона и аниона, которые, как предполагается, характеризуют геометрию поверхности. Так, соли с постоянной решеткой $a < 2,75 \text{ \AA}$ неспособны давать активные катализаторы, а соли с $a = 2,81 - 3,29 \text{ \AA}$ дают активную компоненту катализатора. Наиболее эффективны KCl , $NaBr$, $NaCl$ и KBr . Эти данные замечательно согласуются с величинами экспериментальных энергий ионизации F -центров (см. таблицу) для соответствующих галогенидов, что приводит к выводу о важности энергетики активного центра.

Величины экспериментальных энергий ионизации F -центров

Соль	$E, \text{ эв}$	Соль	$E, \text{ эв}$	Соль	$E, \text{ эв}$
LiF	5,0	LiCl	3,1	LiBr	2,7
NaF	3,6	NaCl	2,7	NaBr	2,3
KF	2,7	KCl	2,2	KBr	2,0
		RbCl	2,0	RbBr	1,8
		CsCl	2,0		

Отсюда видно, что F -центры являются более сильными донорами электронов, чем даже наиболее активные щелочные металлы ($Li = 5,40$, $Na = 5,14$, $K = 4,34$, $Rb = 4,17$ и $Cs = 3,39 \text{ эв}$ [18]).

Необычайно высокая скорость инициирования в алфиновой системе может быть связана с уникальными электронодонорными свойствами F -центров.

Виниловые мономеры с функциональными группами при обобществлении неспаренного электрона, по-видимому, восстанавливаются, поэтому они не полимеризуются в обычных условиях алфиновой полимеризации. Что касается стереорегулярности полимеров, получаемых на алфиновых катализаторах, то было установлено [19], что твердая фаза принципиально необходима для приготовления кристаллизующихся полимеров. Прозрачный гексановый слой над осадком катализатора по отделении не инициировал полимеризацию стирола, однако достаточно было вновь диспергировать в нем твердую фазу, как снова был получен вы-

сокий выход полистирола умеренной кристалличности. Вообще, в то время как в среде гексана, бензола и циклогексана получался кристаллический полистирол, в среде эфира, диоксана, пиридина и диметоксиэтана образовывался аморфный полистирол. Добавление эфира в гексановую среду приводило к уменьшению кристалличности пропорционально введенному количеству эфира. С другой стороны, применение «эфирной» среды резко увеличивало скорость полимеризации, но даже при низких температурах изотактического полистирола не получалось [19].

Эти факты можно, по-видимому, интерпретировать следующим образом. Известно, что щелочные металлы легко растворяются в «эфирных» растворах веществ, обладающих сродством к электрону (под «эфирными» средами понимаются растворители, молекулы которых имеют гетероатом, обладающий неподеленной парой). Уникальность указанных сред определяется, вероятно, способностью молекул типа эфиров охотно координироваться около M^+ ($M = Li, Na, \dots$), при этом «вытеснение» и последующий перенос электрона облегчаются в силу стабилизации M^+ в виде эфирата с выигрышем помимо энергии координационной связи энергии ион-дипольного взаимодействия. Координирующая способность указанных молекул настолько велика, что иногда даже при отсутствии в системе подходящей акцепторной молекулы происходит частичное растворение щелочного металла [20, 21]. Так, недавно появилось сообщение [21] о применении в качестве катализаторов полимеризации «голубых растворов калия в тетрагидрофуране», где, по-видимому, реализуются комплексные частицы типа $K(OR_2)_n$. При этом неспаренный электрон, по всей вероятности, «вытесняется» неподеленной парой атома кислорода в *p*-оболочку. В связи с такой координацией электронодонорная способность атома металла в комплексе существенно повышается (*sp*-расстояние у K (1,6 Å) меньше, чем у Li (1,8 Å) или у Na (2,1 Å), так что получение комплекса именно с калием с этой точки зрения понятно). В связи с изложенным мы предполагаем, что «центр окраски», аналогичный по электронному строению атому щелочного металла, в «эфирных» средах координирует около себя молекулы растворителя. При этом на выгодный уровень электронного дефекта «идет» неподеленная пара атома кислорода, а неспаренный электрон дефекта «вытесняется» на более высокие уровни. Тогда переход неспаренного электрона на двойную связь мономера, естественно, облегчается и скорость инициирования должна резко увеличиваться (такое положение вполне аналогично качественной схеме рис. 1, где пара π -электронов играла роль неподеленной пары атома кислорода).

Сам факт резкого ухудшения стереоконтроля в присутствии «комплексующихся» агентов приводит к выводу о том, что электронный дефект принимает участие в инициировании и росте и что его блокирование ухудшает условия стереоспецифического синтеза. Это можно связать с возможностью частичного вытеснения карбаниона из дефекта молекулой эфира, что, естественно, приводит к ухудшению стереоконтроля ввиду уменьшения влияния возмущения, вносимого решеткой, в поле которого и происходит, по-видимому, отбор наиболее выгодной стереоконфигурации.

В связи с изложенным в этой работе заметим, что было бы интересно систематически исследовать хемосорбционную и каталитическую активность разнообразных окрашенных кристаллов по отношению к различным реакциям (и в том числе полимеризации). Опыты по влиянию хемосорбции на электропроводность, оптические и магнитные характеристики окрашенных кристаллов, а также опыты по влиянию облучения светом (с длинами волн, отвечающими F -полосам поглощения в соответствующих кристаллах) на хемосорбционную и каталитическую активность позволили бы, как нам кажется, сделать наиболее прямые выводы о механизме гетерогенных каталитических реакций. В этом отношении осо-

бенно интересны хорошо изученные и наиболее простые по структуре окрашенные щелочно-галоидные кристаллы.

Выводы

Рассмотрен механизм гетерогенной катализитической полимеризации алфинового типа, исходя из представления, что активными центрами катализатора являются электронные дефекты типа «центров окраски». Существенную роль в активации мономера играет дативное взаимодействие с участием неспаренного электрона активного центра и разрыхляющей молекулярной орбиты активируемой связи.

Авторы приносят свою искреннюю благодарность Г. А. Разуваеву, Т. К. Ребане, а также В. А. Кабанову и А. А. Арест-Якубовичу, которые приняли участие в обсуждении работы и сделали ряд ценных замечаний.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
31 XII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Morton, R. L. Letsinger, J. Amer. Chem. Soc., **69**, 173, 1947.
2. A. A. Morton, Industr. and Engng. Chem., **42**, 1488, 1950.
3. A. A. Morton, F. H. Bolton, F. W. Collins, E. F. Cluff, Industr. and Engng. Chem., **44**, 2876, 1952.
4. A. A. Morton, E. F. Cluff, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 135, 1953.
5. H. Uelzmann, J. Polymer Sci., **32**, 457, 1958.
6. E. C. Sarginsey, Brit. Plastics, **23**, 30, 1950.
7. С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, **47**, 439, 1945.
8. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **18**, 384, 1946.
9. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **26**, 7, 1954.
10. Н. Мотт, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, Изд. ин. лит., 1950.
11. Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, Гос. изд. техн.-теор. лит., М., 1957, стр. 412.
12. Сб. Центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах, Изд. ин. лит., М., 1958.
13. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, Adv. in Catalysis, **10**, 1, 1958.
14. O. Landolt-Börgenstein, Zahlenwerte und Funktionen, Springer — Verlag, B. 1, Teil 3, S. 4, 1951.
15. I. Fischer-Hjalmars, J. Chem. Phys., **30**, 1099, 1959.
16. H. Podall, W. E. Foster, A. P. Giraatis, J. Org. Chem., **23**, 82, 1958.
17. N. S. Hush, J. A. Popl, Trans. Faraday Soc., **51**, 600, 1955.
18. Краткий спр. физ.-хим. величин, Госхимиздат, 1957, стр. 86.
19. J. L. R. Williams, J. Van Den Berghe, K. R. Dunham, N. J. Dulmage, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 1716, 1957.
20. F. Cafasso, B. R. Sundheim, J. Chem. Phys., **31**, 809, 1959.
21. F. S. Dainton, D. M. Wiles, A. N. Wright, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Kurzmitteilung, III A. 7 (12—17 октября 1959 г.)

ON THE PART PLAYED BY THE ELECTRON DEFECTS OF THE SURFACE IN HETEROGENEOUS CATALYTIC POLYMERIZATION. I. POLYMERIZATION OF THE ALFIN TYPE

V. K. Bykhovskii, K. S. Minsker

S um m a r y

The mechanism of heterogeneous catalytic polymerization has been examined from a novel viewpoint. The active centers of the catalyst surface are likened to electron defects of the type of color centers in colored alkaline halide crystals. The mechanism of defect formation with participation of a carbanion (U' center) in the corresponding impurity crystal has been discussed. The activation of unsaturated molecules is believed to take place through dative interaction of the unpaired electron (F center) or U' center electron with the loosening molecular orbital of the bond undergoing activation. The mechanism of initiation and growth on a U' center (carbanion in the field of an anion defect) and the basic interrelations of the polymerization process have been discussed.