

## О РОЛИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ГЕТЕРОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

II. СИСТЕМЫ ТИПА КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА — НАТТА

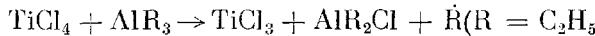
*К. С. Минскер, В. К. Быховский*

Процессы гетерогенной катализитической полимеризации а-олефинов имеют особо важное промышленное значение. В связи с этим были предприняты многочисленные попытки объяснить природу применяемых «комплексных» катализаторов [1, 2]. Несмотря на то что все авторы, независимо от предлагаемого ими механизма полимеризации, связывают высокую эффективность и стереоспецифичность катализаторов с гетерогенностью катализитической системы, рассмотрение производится в рамках схем известных гомогенных процессов, поэтому учет особенностей, связанных с гетерогенностью, затруднителен. Недостаточность такого подхода находит отражение в том, что существуют объяснения одного и того же процесса с точки зрения анионно-координационного [3, 4], катионного [5, 6], радикального [7, 8] и ион-радикального [9, 10] механизмов. Кроме того, часто делаются предположения, отнюдь не очевидные, в применении к другим подобным катализитическим системам. Такого рода механизмы, естественно, не могут охватить имеющийся экспериментальный материал и оказываются недостаточно полезными для практики. Так, Гейлорд и Марк [1] приводят более 250 различных катализаторов циглеровского типа только для полимеризации этилена. Среди них имеются системы, совершенно неожиданные с точки зрения известных механизмов, например, «индивидуальный» двухлористый титан, смесь газогенидов бора с алюмогидридами щелочных металлов, комбинации  $Ti + TiCl_4$ ,  $Al + CoCl_2$ , сплав  $Ti - Al$  и алкилхлориды и т. д. Все это приводит к необходимости поисков другого подхода к проблеме катализитической активности гетерогенных «комплексных» катализаторов. В этой статье и предпринимается такая попытка.

В предыдущей статье [11] мы высказали предположение, которое применительно к гетерогенной полимеризации ненасыщенных молекул сводилось к необходимости привлечения разрыхляющих молекулярных орбит активируемой связи мономера для обобществления электронов, предоставляемых активным центром катализатора. Исходя из этого предположения, мы связали катализическую активность некоторых гетерогенных катализаторов с наличием у них в том или ином виде электронов, локализованных в дефектах типа «центров окраски» [11]. С точки зрения включения в связывание в переходном состоянии разрыхляющих орбит мономера реакционность мономеров должна, по-видимому, коррелироваться с такими параметрами, как энергия синглет-триплетного возбуждения, энергия первой незанятой молекулярной орбиты, средство мономера к электрону и т. д.

Полимеризация на катализаторах Циглера ( $TiCl_4 + AlR_3$ ) и Натта ( $TiCl_3 + AlR_3$ ) осуществляется обычно в среде индифильтрального углеводо-

рода. В системах типа  $TiCl_4 + AlR_3$ , по-видимому, предварительно про-текает гомогенная стехиометрическая реакция восстановления [1]:



с образованием кристаллов треххлористого титана. Последние имеют гексагональную слоистую решетку, при этом поверхностные слои состоят, вероятно, из анионов хлора (за исключением дефектов). Мы полагаем, что каталитическая активность систем типа катализаторов Циглера—Натта обязана присутствию примесных кристаллов, содержащих поверхностные электронные дефекты типа «центров окраски». Один из возможных путей их образования связан с хемосорбцией металла на ионной решетке  $TiCl_3$ . В этом случае атом алюминия в триалкиалюминии взаимодействует, очевидно, с поверхностным анионом  $Cl^-$ , что обуславливается большим сродством атома алюминия к хлору по сравнению со сродством к атому углерода в алкиле. Таким образом осуществляется достройка ионной решетки катионом  $Al^+R_2$ , который образуется из  $AlR_3$  в поле поверхностного аниона  $Cl^-$ . В результате образуется примесный кристалл, в целом заряженный положительно. Поскольку кристаллы такого типа существенно ионные системы, которым выгодно оставаться электронейтральными, это требует «образования» сопряженно с вышеописанным процессом анионной вакансии («дырки»), около которой и локализуется карбанион  $R^-$ . При этом, с одной стороны, «насыщается» анионный дефект, а с другой — стабилизируется неустойчивый алифатический анион. Указанный дефект можно назвать  $U'$ -центром. Таким образом, активными центрами в системах типа катализаторов Циглера—Натта могут быть поверхностные электронные дефекты типа  $F$ -,  $U$ - и  $U'$ -центров [11]. Естественно, что в местах «готовых» дефектов кристалла (например, дислокации, выходящие на поверхность) хемосорбция металла легче осуществляется, поэтому в этих местах и следует ожидать полимеризации в первую очередь. Возможны и другие пути образования электронных дефектов, например, механическое дробление ионных кристаллов, дробление в присутствии подходящих алкилов металлов или в среде мономера [12—14, 17], облучение электронами, нейtronами и рентгеновскими лучами, электролиз и т. д.

Отметим некоторые особенности применяемых компонент катализаторов. Высшие переходные галогениды типа  $TiCl_4$  или  $VCl_5$  существенно отличаются от других переходных и непереходных галогенидов тем, что в обычных условиях представляют собой легкоподвижные, летучие жидкости, хорошо растворимые в неполярных органических растворителях. Это наводит на мысль о их ковалентном строении в отличие от остальных, ионных галогенидов (высокоплавящихся, нерастворимых в органических растворителях и т. д.). По-видимому, указанное различие можно объяснить тем, что, например, в молекуле  $TiCl_4$  помимо четырех тетраэдрических гибридных  $\sigma$ -связей могут осуществляться делокализованные  $\pi$ -связи, обусловленные обобществлением неподеленных пар атомов хлора при помощи пустых орбит атома титана поддающей симметрии. Теоретико-групповое рассмотрение показывает, что при этом могут быть использованы все девять  $d^5sp^3$ -орбит, так что реализуется замкнутая молекулярная оболочка, что согласуется с малостью межмолекулярного взаимодействия, наблюдавшегося на опыте. Большинство алкилов металлов второй и третьей групп также (в основном) — ковалентные соединения. Таким образом, восстановление  $TiCl_4$  ковалентными металлаами облегчается тем, что вместо ковалентной связи титана с хлором образуется более типичная для последнего ионная связь  $Al^+Cl^-$ , а прочности связей  $Ti - C$  и  $Al - C$ , по-видимому, одного порядка. Заметим, однако, что орбиты с существенным  $d$ -характером, например  $sd^3$ -орбиты атома  $Ti$ , вероятно, в силу их геометрии плохо приспособлены для образования

связей с  $sp^3$ -орбитами [16], поэтому следует ожидать гомолитического расщепления связи  $Ti - C$ , что и наблюдается на опыте. Таким образом, ковалентные хлориды ( $TiCl_4$ ,  $VCl_5$ ,  $MoCl_6$  и др.), легко восстанавливаемые ковалентными металлалкилами, и являются наиболее эффективными (в смысле скорости) компонентами катализаторов по сравнению с ионными хлоридами. Однако условия стереоконтроля в этом случае ухудшены [1], по-видимому, из-за образования примесного кристалла с сильно искаженной решеткой в силу захвата (с поверхности и в объеме) различных «примесей» (например  $AlR_2Cl$ ,  $AlR_3$  и т. д.). Если же применяется «готовый» ионный хлорид (переходный или непереходный), то примесный кристалл наиболее легко образуется, по-видимому, при хемосорбции ионных алкилов металлов [11] (например,  $Li^+R^-$ ,  $Na^+R^-$  и др., где  $R^-$  невелик).

Что касается конкретного механизма инициирования и роста полимерной цепи, то схематически он заключается в следующем. Если вблизи аниона  $R^-$ , локализованного около анионной вакансии ( $U'$ -центр), окажется молекула, обладающая  $\pi$ -электронами, то возможно обобществление одного из электронов аниона (в поле дефекта) с участием  $\pi$ -системы олефина. Это приводит к разрыхлению двойной связи мономера и к возможности образования  $\sigma$ -связи между атомом углерода аниона и соседним С-атомом мономера. При этом первоначальный анион становится концевой группой образующейся полимерной цепи, и вновь реализуется активный центр  $R^-$ , локализованный около анионного дефекта (здесь  $R$  увеличено на одно мономерное звено). Укажем, что при обобществлении электрона посредством механизма дативного взаимодействия барьер внутреннего вращения около двойной связи в силу разрыхления снижается. Это позволяет алкильной группе олефина легко ориентироваться в поле даже небольшого возмущения, каковым в данном случае может быть отталкивание от поверхностных атомов решетки. В этом поле, по-видимому, и происходит отбор стереоконфигурации цепи, отвечающей минимуму потенциальной энергии в поле возмущения (например, происходит отбор изотактической конфигурации).

Изложенные представления позволяют интерпретировать основные экспериментальные данные в рассматриваемой области. Так, вполне понятно, почему добавление всего 0,04 моля  $Al(C_2H_5)_3$  к кристаллическому  $TiCl_3$  приводит к стереоспецифической полимеризации пропилена с удовлетворительной скоростью [17], тогда как «чистый»  $TiCl_3$ , полученный из  $TiCl_4$  восстановлением водородом, не активен. «Индукционный» период, отмеченный Натта [17], при применении  $TiCl_3$  грубого помола объясняется, как обычно, тем, что реакция (хемосорбция металлалкила) ограничивается вначале лишь внешними поверхностями макрокристалла и только по истечении определенного времени, связанного, возможно, с развалом кристалла по плоскостям спайности, реализуется стационарный процесс. В случае приготовления  $TiCl_3$  из  $TiCl_4$  восстановлением водородом принципиально возможно образование электронных дефектов при ионизации  $H$  и дальнейшей хемосорбции  $H^+$  на ионной решетке с образованием  $F$ -центра. Однако потенциал ионизации атома водорода (13,5 эВ) значительно выше потенциала ионизации щелочных металлов (3–5 эВ), поэтому образование электронных дефектов указанного типа, по всей вероятности, затруднено. Это, быть может, следует связать с тем, что  $TiCl_3$ , полученный восстановлением водородом, сам по себе не активен. При восстановлении же металлалкилами, гидридами, порошкообразными металлами и т. д. хлориды низкой валентности могут содержать указанные электронные дефекты. Этим, по всей вероятности, и объясняется высокая активность «индивидуального»  $TiCl_2$  [18–20], полученного из  $TiCl_4$  восстановлением металлалкилами. Не исключено, что простой обработкой ионных галогенидоварами соответствующих металлов или их алкилов можно будет получать достаточно эффективные катализаторы для полимеризации различных мономеров. В отличие от  $U$ -или  $U'$ -центров при полимериза-

ции на  $F$ -центре (электрон в поле дефекта) следует ожидать типичной «ион-радикальной» полимеризации, аналогичной сополимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии лития<sup>1</sup> [21—23]. Электронное строение комплекса  $F$ -центр — олефин в качественной форме рассматривалось нами [11]. Олефин в таком комплексе фигурирует в предельной форме ( $C_2H_4$ )<sup>-</sup> (отрицательно заряженного радикала). Тогда взаимодействие со второй молекулой олефина будет сводиться к обобществлению этого неспаренного электрона посредством дативного взаимодействия и только после образования  $\sigma$ -связи между реагирующими молекулами будет реализоваться анион-радикал, локализованный анионным концом у дефекта — «дырки». Это положение вполне аналогично инициированию отрицательно заряженным радикалом нафталина ( $C_{10}H_8$ )<sup>-</sup>. Таким образом, создаются условия одновременного роста цепи «в обе стороны»: по обычному свободно-радикальному типу и по анионному типу. В обоих случаях, по нашему мнению, механизм инициирования состоит в разрыхлении двойной связи олефина, которое осуществляется при обобществлении неспаренного электрона радикала  $R$  или одного из электронов аниона  $R^-$  посредством разрывляющей  $\pi$ -молекулярной орбиты второй молекулы олефина. Известное различие этих механизмов может быть связано, например, с неодинаковыми электронодонорными характеристиками радикального и анионного «концов». Так, потенциал ионизации  $CH_3$  равен 9,50 эв (243 ккал), а  $(CH_3)^-$  всего 1,1 эв (25,5 ккал) [24]. Это различие находится в соответствии с величинами скоростей и энергий активации обоих процессов (в механизме инициирования  $R^-$  следует еще учитывать влияние сопряженного катиона).

Аналогично предыдущему можно объяснить катализитическое действие других модифицированных катализаторов Циглера. Рассмотрим, например, систему  $TiCl_4 + NaH +$  антрацен или  $TiCl_4 + NaH + AlCl_3$  [1]. Гидрид натрия — ионное соединение, поэтому условия восстановления  $TiCl_4$  неблагоприятны, однако растворенный в бензоле антрацен может, по-видимому, принимать участие в гетерогенной реакции:  $H^-$  кристалл + + An → An<sup>-</sup> + H<sub>раствор</sub> (где An — антрацен), после чего возможно гомогенное восстановление  $TiCl_4$  водородом. Анион антрацена служит в дальнейшем переносчиком электрона к дефекту, который образуется при хемосорбции  $Na^+$  на ионной решетке  $TiCl_3$ . Что касается второй системы, то там, по-видимому, образуется вначале смешанный кристалл  $NaH - AlCl_3$ , в котором водород находится не в чисто ионном состоянии ( $H^-$ ); при этом условия восстановления  $TiCl_4$  также улучшаются. Аналогично можно подойти к объяснению активности таких комбинаций, как сплав  $Ti - Al +$  алкилхлориды,  $CoCl_2 + LiAlH_4$ ,  $CoCl_2 + Mg$ ,  $CoCl_2 + Al$ ,  $TiCl_4 + Al(OR)_3 + AlCl_3$  [1] или катализатора, получаемого разложением  $CH_3TiCl_3$  в растворе индифферентного углеводорода [25].

Развиваемые здесь представления можно применить к объяснению опытных данных по увеличению молекулярного веса полимера, а в некоторых случаях и скорости процесса полимеризации при введении полярных добавок (аминов [26, 27], эфиров, сульфидов [28]). В этом случае необходимо учитывать, по всей вероятности, координацию «эфирных» молекул около электронных дефектов, благодаря чему создаются условия «вытеснения» неспаренного электрона на более высокие атомные или молекулярные уровни. При этом, по-видимому, уменьшается потенциал ионизации координированного активного центра, что и облегчает дальнейшее обобществление электрона. Увеличение скорости процесса может быть связано также со способностью «эфирных» добавок (в частности, аминов [26]) координироваться с  $TiCl_3$ . Последнее обстоятельство облег-

<sup>1</sup> Одновременно эта мысль была высказана и экспериментально подтверждена в работе [15].

чает процессы развала кристаллов по плоскостям спайности и, следовательно, увеличения числа активных центров, а также «вытеснения» неспаренного электрона  $TiCl_3$  на более высокие уровни.

С рассматриваемой точки зрения соединения, которые в обычных условиях восстанавливаются в присутствии циглеровских катализаторов, в частности нитросоединения [29], полярные виниловые мономеры [1], должны ингибировать полимеризацию олефинов на «комплексных» катализаторах в силу захвата ими электронов при восстановлении. Это подтверждается на опыте [1]. Например, у хлористого винила в присутствии циглеровских катализаторов в среде насыщенного углеводорода происходит отщепление  $HCl$  [1]. Предпочтительное восстановление полярной двойной связи по сравнению с олефиновой может быть связано с более низким относительным расположением первого незанятого молекулярного уровня в первом случае, что обусловливается, по-видимому, возможностью возбуждения неподеленной  $p$ -пары гетероатома ( $O$ ,  $S$ ,  $Cl$ ) на промежуточный молекулярный уровень (известное в электронной спектроскопии  $n - \pi$ -возбуждение). Это находит отражение в том, что полярные двойные связи всегда восстанавливаются более охотно, нежели изолированные олефиновые, как это хорошо известно в практике восстановления, например, алюмогидридом лития [30]. Замена индифферентной углеводородной среды на «эфирную», вероятно, приводит к изменению полярности связи  $C - X$  ( $X$  — гетероатом) в мономере за счет координационного или ион-дипольного взаимодействия. Это затрудняет восстановление функциональных групп и приводит к возможности обобществления электрона  $\pi$ -связью, т. е. ее восстановления. Все это находит известное отражение в том, что полярные виниловые мономеры полимеризуются только в условиях применения «комплексующейся» среды [31].

Известно, что окрашенные щелочно-галоидные кристаллы можно обесцветить облучением светом с длиной волны, отвечающей энергии ионизации  $F$ -центра. В связи с этим можно думать, что каталитическая и хемосорбционная активность таких окрашенных кристаллов должна быть существенно подвержена действию света определенных длин волн. Это предположение полностью применимо к каталитической активности циглеровских осадков, при этом наиболее вероятно увеличение скорости полимеризации при облучении, что вытекает из возможности возбуждения электрона оптическим путем на более высокие уровни.

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.

### Выводы

Рассмотрена гетерогенная полимеризация в присутствии катализаторов циглеровского типа. Предполагается, что в системе реализуются примесные кристаллы, содержащие поверхностные электронные дефекты типа «центров окраски». Активация в отношении реакций присоединения (т. е. инициирование) осуществляется механизмом дативного взаимодействия с участием разрыхляющих молекулярных орбит молекулы мономера и подходящих орбит электронного дефекта.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
31 XII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. N. G. Gaylord, H. F. Mark, Linear and Stereoregular Addition Polymers, Intersci. Publ. Inc., N. Y., 1959.
2. К. С. Минскер, В. С. Этлис, Успехи химии и технологий полимеров, Госхимиздат, М., 3, 1949, стр. 18.
3. G. Natta, Makromol. Chem., 16, 213, 1955.

4. G. Natta, J. Inorg. a. Nucl. Chem., 8, 589, 1958.
5. A. A. Коротков, Л. Е. Трухманова, Докл. АН СССР, 117, 635, 1957.
6. H. Uelzmann, J. Polymer Sci., 32, 457, 1958.
7. C. D. Nenitescu, C. Husch, A. Husch, Revista de Chem., 10, 573, 1956.
8. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Л. Г. Сидорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 1137.
9. H. N. Friedlander, K. Oita, Industr. and Engng. Chem., 49, 1885, 1957.
10. H. N. Friedlander, J. Polymer Sci., 38, 91, 1959.
11. В. К. Быховский, К. С. Минскер, Высокомолек. соед. 2, 529, 1960.
12. В. А. Карагин, В. А. Кабанов, В. П. Зубов, Высокомолек. соед., 1, 265, 1959.
13. В. А. Карагин, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., 1, 330, 1959.
14. В. А. Кабанов, В. П. Зубов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 1, 1422, 1959.
15. В. А. Кабанов, Канд. диссертация, МГУ, М., 1960.
16. H. H. Jaffe, J. Chem. Phys., 22, 1462, 1954.
17. G. Natta, J. Pasquon, E. Giachetti, Angew. Chem., 69, 213, 1957.
18. Англ. пат. 778639 (10.06.1957).
19. Франц. пат. 1134740 (17.04.1957).
20. Бельг. пат. 554475 (24.01.1957).
21. K. F. O'Driscoll, R. J. Boudrean, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 31, 115, 1958.
22. K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 31, 123, 1958.
23. K. F. O'Driscoll, A. V. Tobolsky, J. Polymer Sci., 37, 363, 1959.
24. N. S. Hush, J. A. Pople, Trans. Faraday Soc., 51, 600, 1955.
25. C. Beermann, H. Bestian, Angew. Chem., 71, 618, 1959.
26. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, Л. А. Савельев, Высокомолек. соед., 1, 1691, 1959.
27. K. Vesely, J. Polymer Sci., 34, 46, 1959.
28. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева, В. К. Быховский, Высокомолек. соед., 2, 404, 1960.
29. G. A. Olah, J. Amer. Chem. Soc., 81, 3165, 1959.
30. В. Мичович, М. Михайлович, Алюминирид и его применение в органической химии, Изд. ин. лит., М., 1957, стр. 10.
31. В. С. Этлис, К. С. Минскер, Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 1, 1403, 1959.

**ON THE PART PLAYED BY THE ELECTRON DEFECTS OF THE SURFACE  
IN HETEROGENEOUS CATALYTIC POLYMERIZATION. II. SYSTEMS OF CATALYSTS  
OF THE ZIEGLER-NATTA TYPE**

**K. S. Minsker, V. K. Bykhovskii**

**Summary**

The mechanism of heterogeneous catalytic polymerization on catalysts of the Ziegler—Natta type has been examined from a novel viewpoint. The catalytic activity of the system is due to the presence of impurity crystals containing «color center» type of electron defects on the surface. The activation of  $\pi$ -bonds in the monomer molecule is believed to be caused by an acceptor mechanism with participation of the unoccupied loosening molecular orbital of the bond undergoing activation and of a suitable orbital with unpaired electron of the active catalytic center.

These views permit a generalization of the various polymerization mechanisms based on the assumption of dative interaction with the participation of the loosening orbital of the  $\pi$ -bond.