

在固體表面上以絡合催化劑進行的乙烯型聚合反應

F. Eirich H. Mark

[原文載 *Journal of Colloid Science*, **11**, 748—766 (1956)]

I. 緒 言

在乙烯型加聚反應中所採用的催化作用一詞，實係指一個放熱鏈反應的引發作用而言。無論鏈的開始是由游離基，正烴基陽碳離子或是負烴基陰碳離子所引起，所謂催化劑都必須提供用以引起鏈增長的活潑中心的。在過去廿五年間，對於產生這種在預定時間中具有所需要的濃度的活潑中心的能力方面，我們曾積累了相當的一些知識及技術經驗。並且可以公允地說：我們在乙烯型聚合物鏈的引發方面已具有相當的基本概念，而且能進行實際的控制。我們還可藉引入能加速鏈終止反應，使整個聚合反應停止的調節劑 (telomer) 及改進劑對鏈終止的進行產生某種程度的影響。相反地，我們也可藉增加介質的粘度，以阻滯游離基間的再化合作用，從而降低鏈終止過輕的幾率。

無論如何，直到最近以前，我們還是不能以任何方式來影響鏈增長反應的，亦即我們還無法以現在所知的方法影響每個新的個別單體分子加到增長着的鏈上去的方式。祇要鏈一經開始，它就按照活性鏈端及單體分子間自由碰撞法則連續地增長下去。除開實際上並不終止動力學進程而祇是終止個別鏈生長的鏈傳遞過程外，那些隨我們支配的零瑣或是次要的影響因素如增強或減弱反應中的反應熱交換，變化溶劑，或介電常數等，都不能夠加速或延緩加聚反應的基本步驟，同時我們也不能控制個別單體及其取代基進入增長着的鏈時的幾何排列。

經過過去十年的發展到現在似乎在如何對乙烯型聚合的鏈增長步驟細節上給予某種控制的問題上，開始出現了遠景及端倪。在大多數情況下，其基本步驟是導使鏈增長步驟在液固體界面上發生，使特殊部位(或點 site)對個別單體分子加到增長的鏈中的實際加成過程產生強烈的活化作用及指向影響。這篇文章的目的便是對這個迅速發展的領域的某些方面加以簡單的評述。

II. 界面聚合的一些特例

早在 1955 年，E. K. Rideal 及其共同工作者^[1]開始了對包括界面聚合作用在內的乙烯型聚合反應—歷程的研究，並且發現醋酸乙烯酯能在水面以一個相當的速率進行聚合，丁二烯在和 H_2O_2 水溶液相接觸時，可迅即聚合。

在 1948 年時，C. E. Schildknecht^[2]報導了他曾獲得兩種不同類型的聚乙烯異丁醚。其中一種基本上是由低溫聚合作用所得，另一種則是每當溫度較高或使用 Friedel-Craft's 醚化物後溫度可不用太高即會形成。低溫聚合體是由在此反應過程中有凝膠—液界面存在的所謂多相*或

* Schildknecht 原意係指，將在研究中遇到的一個新型的反應，即催化劑作為一個分開的液相，而聚合體則作為固相圍繞着催化劑緩緩長成的反應叫作為 polyphase (多相) 或 prolificorous (芽生) 反應，在本文中僅用了芽生一詞譯者以為不如譯作多相更易會意——譯者註。

芽生反應產生的。這個聚合體是一個結晶的硬樹脂狀物，溶點為 70°C 。而高溫聚合體則為一與聚異丁烯，橡膠或丁苯橡膠類似的軟質無晶形橡膠狀物。兩類物質都能溶解，但橡膠狀樣品較易溶解。它們的滲透壓分子量具有同樣的數量級，同時沒有支化程度不同的徵象。因此可以假定^[3]其性質上的不同是由於取代基沿大分子主鏈鏈長排列不同的緣故；硬樹脂樣品具有較規則的排列，因此，具有較高的結晶趨向。Schildknecht 指出：當反應系統是異相時，一直都是獲得這樣的產品。而在均一相環境中進行聚合反應則係獲得軟的橡膠狀物。

約在此同時，A. A. Morton^[4]報導了以一特殊催化系統即所謂醇烯催化劑製得新型聚丁二烯的發現。大家都熟知：丁二烯可藉游離基或離子引發來聚合以生成橡膠狀聚合體，其中含有以 1.4 及 1.2 加成的單體分子，並且在反應的後一階段中有很大的交聯傾向，這是因為存在着由 1,2-加成所形成的比較活潑的乙烯雙鍵側鏈的緣故。在主鏈上由 1,4-加成所形成的雙鍵中，部分是反式構型，部分是順式構型。這樣乃使這種“標準”聚丁二烯具有頗不規則的鏈結構，而且即使將樣品拉長幾倍而定向時也不會結晶。但 Morton 則能夠製備出分子量非常大（幾百萬）反應速率快，轉化率高且無膠化困難的聚丁二烯。紅內綫分析顯示出大分子中僅含有少量的 1,2-加成，並且鏈中雙鍵基本上是反式構型^[5]。

這種類型的反應的特殊催化劑是以異丙醇鈉在碳氫化物溶劑中與丙烯氣作用而成的。這樣就會生成氯化鈉，丙烯醇鈉以及醇（鈉）烯複合物。從這個系統的變化看來，其必要的特徵似應為：在碳氫化物溶劑中懸浮着細粉狀的鹽，以及與烯烴形成複合物的有機金屬化合物，而複合物則吸附在分散着的固體鹽上。

Firestone 公司的 Stavely 及其共同工作者^[6]對較舊的丁鈉聚合反應作了一個重要的改進。他們指出：用非常細的金屬鋰引發液狀單體進行外表看來似為膠凍相的聚合作用，可得到全部為順式的聚異戊二烯。同樣的聚合物亦為 Goodrich 公司的工作人員利用金屬鹵化物-烴基金屬催化劑^[7]所製得。最近 Eastman Kodak 公司的工作人員^[8]在一個初步報告中宣佈：用一種醇烯催化劑可在液相中獲得結晶的聚苯乙烯。

在 1953 年，K. Ziegler^[9]發現在室溫及常壓下，可藉助於烷基鋁使乙烯在碳氫化合物溶劑中聚合成為含 10—20 個碳原子的 α -烯烴。在進行控制最後成品分子量分佈的系統研究中，Ziegler 繼又發現，在有能還原為低價的金屬鹵化物存在時，使用烷基鋁在常壓及溫度下可獲得分子量很大性能特殊而且轉化率頗高的聚乙烯。在他的第一個專利中^[10]，他所發表的主要組成是四氯化鈦及三乙基鋁在庚烷或其他直鏈碳氫化合物溶劑中。

這個組成是一般原則的許多可能合成體之一，一般原則就是由烷基金屬化合物及不是最高價的金屬鹵化物所產生的複合物的表面有效性。有十幾種金屬的鹵化物及一些金屬的 (Be, Mg, Zn, Tl 及 In) 的烷基化合物曾被稱為是有效的複合劑。此外，似乎易被還原的金屬有機化合物，如乙酰基丙酮化合物，亦可用以代替鹵化物。Grignard 化合物，倍半鹵化物 (sesquihalide) 複合氫化物及混合烷基氫化物都可代替三烷基鋁。正如在 Ziegler 的工作同時引用的許多工作中所指出的亦即在文獻 [7, 12, 28] 中所引述到的。

就目前的報導所及^[11]在 Ziegler 反應中需要一個顆粒較膠體為大的固體分散相以提供其特殊性。這些特性不僅是在常溫常壓下能迅速形成分子量大（達數百萬）的聚合體，而且也有單體加成時的有規律性，以及支化短鏈的不存在。所以舉例來說，Ziegler 的聚乙烯實質上就是聚亞甲基，結果也就具有較高的結晶傾向，較高的比重 (0.95—0.96)，一個明顯的較高熔點 (130°C 以上) 以及比高壓法聚乙烯強的抗溶劑及溶脹劑性能。

不久以後，G. Natta^[12]發展了 Ziegler 的發現。他先是採用了典型的 Ziegler 催化劑，以後又應用無機及有機金屬化合物間的固體分散複合物原理到一系列其他組合去，他研究了 α -烯烴

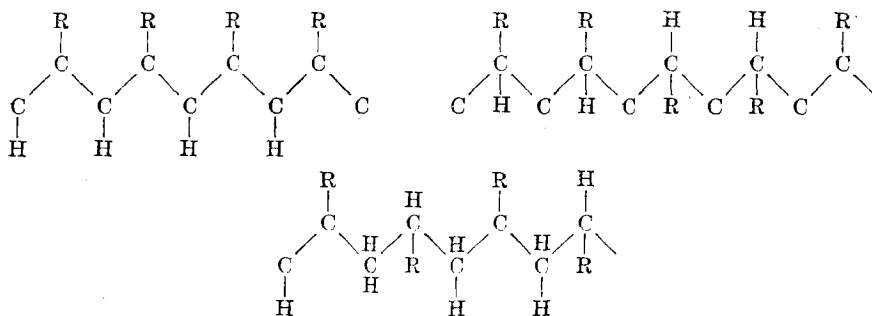
的聚合反應及最後產品性質。他發現，事實上丙烯， α -丁烯，苯乙烯都可藉此方法成爲高分子物質。他還確定所獲聚合體與在均一相環境中以游離基或離子催化劑所製得的相應的常規聚合體有着本質上的不同。聚丙烯，聚丁烯及聚苯乙烯等的已知品種都是綫型(或微有支化的)非晶形聚合體，其軟化溫度較低，即使在高度定向狀態下也無結晶徵象。Natta 發現從烷基金屬化合物及金屬鹵化物的複合物所獲聚合物則具有高度結晶趨向的綫型大分子，它們有着遠比非晶型高聚物軟化溫度爲高的典型熔點。這與 Schildknecht 所獲兩種聚乙炔異丁醚的情況是十分相似的，同時對兩種現象作了相同的解釋。

Natta 對定向完善的結晶態聚丙烯，聚苯乙烯及其他 α - 烯烴^[13] 樣品進行了仔細的 X- 射綫研究，最近他成功地確定了在所有上述情況中，取代基都是根據一個特殊規律性排列着的，這在乙炔型聚合體中前所未見有的。在聚苯乙烯的結晶區內部，鏈排列成螺旋形，致使取代基對主鏈的空間構型全都相同，並且每個單體元都從其相鄰單體元的軸轉向 120° 而形成三個單體元的等同週期。分子模型顯示出這種所謂的“左型”* 構造 (gauche conformation) 是取代基及氫原子間干擾最小的形式之一。如果將一個主鏈分子伸直成爲平面曲折形的飽和烴鏈，則在某一段鏈長內所有的苯基都位於此平面的同一邊，接着下一段轉變到平面的另一邊，取代基伸出在此構型中，並如此的反覆連續下去。在這種情況下，我們就會得到一個 *l*- 構型的取代基鏈段與 α - 構型取代基鏈段相互間隔的系統，或者說是“鏈段型”的內消旋聚苯乙烯。Natta 建議用同序“isotactic”** 這個形容詞來描述取代基具有此種特殊排列的乙炔型聚合體^[12, 14]。同時並着重指出固體表面的存在是產生個別鏈增長過程規律性的必要因素。

Natta 在其近期的論文中^[13] 指出了全 1,2- 聚丁二烯的存在。其中乙炔基側鏈在主鏈平面上規則地排列着，形成了由 *d*- 型至 *l*- 型，復由 *l* 至 *d* 型構型的反覆連續變化。Natta 對取代基構型中的這種規律性提出了間序 (syndotactic) 的名稱。這種類型的聚丁二烯與所有過去獲得的丁二烯聚合體全然不同。它是一個熔點約爲 140°C 的堅硬結晶樹脂。Natta 曾對其結晶區的結構以 X- 射綫及電子衍射^[13] 法進行了詳盡的研究及闡釋，不僅確定乙炔基側鏈的規則的 *d-l* 變化，而且也確定了主鏈在晶格中的實際排列。

Phillip 石油公司的工作人員在一商業雜誌上報導了利用一個頗不同的系統，即載於硅膠上的氧化鉻，繼合成聚乙炔成功後，以同樣的催化劑，合成出全- 順式，全- 反式及全 1,2- 結構的聚丁二烯。這種催化劑有光晶石 (spinel) 的結構，所以它是屬於過去在不飽和碳氫化物催化反應中常用的催化劑一類。Indiana 的美孚石油公司也報導了類似的系統^[15]。

* Natta 所謂的“左型”構造是用以說明他所提出的新型構型的化合物的。因爲如按他所提出的構型，將碳鏈放在一個平面中即將形成如下的一些圖式：



這種結構不使用一般的順反式異構體的概念來描述因爲它在大分子鏈中是一段一段地存在的，Natta 將這種結構稱之爲“左型”(gauche) 或“右型”(droite) 結構——譯者註。

** iso 原義爲“同”，tactic 原義爲使成秩序，故建議將 iso tactic 一詞譯作“同序”；Natta 同時還提出了 Syndotactic 及 atactic 兩詞，按原義 syndo 爲每兩個之意，故建議譯作“間序”，而 atactic 則譯作“雜序”——譯者註。

在更近一些的時期中, C. C. Price^[16]及其共同工作者發表了一個特殊空間排列的合成的情況。雖然不是乙烯型聚合, 但却提供了許多關於在過渡狀態分子構型的啓示。由酶還原羥基丙酮所獲之 *l*- 氧化丙烯在有機溶劑中於氫氧化鉀粉末存在時, 可聚合成為一個熔點為 56°C, 具有強旋光性的固體聚合物。如以無旋光性的氧化異丙烯進行同樣的聚合反應, 則僅產生凝固點為 -65°C 的低分子量油狀物。當以三氯化鐵為催化劑而用於 *l*- 異構體時(係 Dow 公司^[17]所發展的方法, 由外消旋單體可產生約 30% 的具有旋光性, 熔點為 70°C, 高分子量的結晶), 則僅可得約 25% 的結晶的旋光性物質。這說明在氫氧化鉀表面上進行的聚合是既不會造成外消旋作用, 也不會導致旋光性的。而三氯化鐵所進行的合成中必定包含特殊空間排列方向的反應, 但不產生具有規則序列的聚合體。

III. 特殊空間排列催化作用的一些概念

在試圖對這些特殊空間排列反應歷程作出假設時, 首先就是我們尚不確知, 甚至不相信它們都遵循着相同的歷程。但這並不是說這些反應就未必不按某種共同的基本步驟進行, 例如游離基聚合, Friedel-Craft's 催化劑的陽離子聚合, 玉米花聚合*等可用共同的步驟來表述那樣。

假定它們有共同特點可言, 則似乎在一切特殊空間排列合成中所都應具備有下述多點^[18]:

1. 在低溫及低壓下具有相當快的總聚合速度。
2. 綫型聚合反應在與副反應相比時, 佔有明顯的優勢。
3. 所產生的鏈具有規則性, 特別是關於 *d* 及 *l* 構型。

我們建議將這些特徵歸之於下列的反應特點:

4. 吸附作用或形成複合物所需能量可使反應物於過渡狀態時或是在過渡狀態之前選取合適的構型^[18]。
5. 藉極化, 吸附及電子轉移等催化效應而降低鏈引發及鏈增長的活化能。
6. 過渡狀態的結構及壽命能使旋轉不可能, 或能在能差較小的峯點間進行適當重排作用。

由 4 至 6 間所引用的歷程不能直接就和 1—3 間所提的特點對應起來。但是可以相互組合起來而產生觀察到的行爲, 例如, 有了 4 項的某些情況, 在特殊情形下, 就不一定還需要 6 項的情況。由於影響因素很多, 並且它們間的各種結合都必須加以考慮, 我們將僅簡要地歸納一下一般所了解的複合物形成及異相催化反應的特點。這些似乎切合我們的情況。

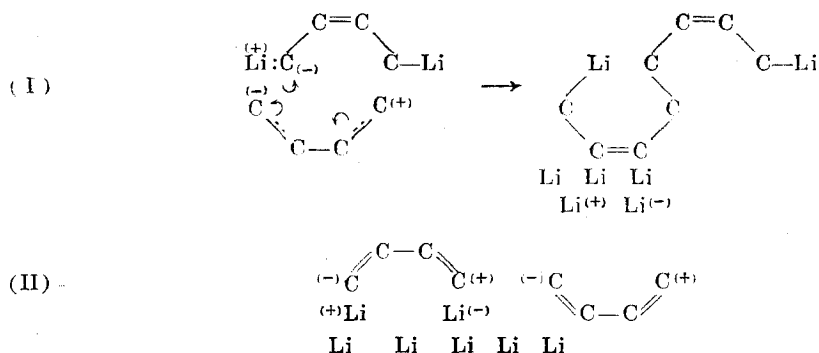
按照表面催化作用的概念, 表面可能是永久的或是被吸附着的粒子的部位, 這些粒子能促進過渡狀態(活性化了的複合物)的形成, 或是進入反應之中, 並於反應後釋出。相反地, 表面亦可具有吸附反應物分子的能力, 去置換電子或電子偶因而使化學鍵鬆弛, 或者甚至將吸附着的分子解離為能與週圍其他分子作用的基團。這種化學吸附與物理吸附有着有量的不同, 在物理吸附中, 被吸附的粒子的電子構型僅有極微小的變化。

此外, 對一個有效的催化作用而言, 進行反應的基團必須能在一適當速率下形成和被移去, 同時其對表面的結合能必須是處於吸附熱及吸附活化能都遜於重排作用時所需的熱和活化能。最後, 經常觀察到的吸附熱隨表面遮蓋百分數而變化不應導致表面積不能充分利用, 在增進化合速率的移動吸附與促進固定特殊構型的非移動吸附間必須維持適宜的平衡關係。

因為平常總是假定催化表面的能力宛如電子槽, 它能使吸附着的分子中的價電子流到催化劑中未填滿的電子軌道中去(即流至遷移元素的 *d*- 層中去)^[18, 32], 所以我們還應該同時考慮到催

* 玉米花聚合是在某些化合物的聚合過程中產生的一種鬆脆的不透明並具有引發各種單體能力的聚合體, 反應進行很快, 可在任何系統及聚合階段(不在最早階段)發生, 能使整單體都成為此種聚合物, 亦叫作 ω 聚合體——譯者註。

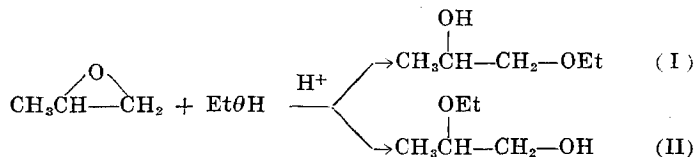
但無論如何，這個圖解是存在着困難的。困難是在於衆所熟知的 Grignard 試劑極易與烯烴產生複合作用，它可使反應產物主要都是順式化合物；而烷基鋰是複合效應較差的試劑，它將引起較高的 1-2 加成比例^{[23]*}。由於珊瑚橡膠(Coral)為全-順式 1-4 聚合體，所以我們就不能期望普通的，游離的烷基鋰會是反應中的催化劑。雖然如此，順式複合作用的條件可藉吸附烷基鋰及烯烴(式 I)兩者而獲得改進，這並非是不可信的；或者是：就烯烴的吸附而論，甚至於根本不需要烷基鋰作為中間產物，而可直接在金屬晶格的表面或角上發生複合作用(式 II)：



應該注意到：如果吸附作用的局部特殊性不大，而是很強而無特殊性的吸附，那麼稠密的表面堆集即將有利於被吸附着的分子的全-反式構型，在像這樣幾乎是結晶表面層的情況下， $\text{Li}^+ - \text{Li}^-$ 引發應導致一個全-反式 1-4 聚合體，而烷基鋰的引發則會產生全 1-2 聚合體。

2. 在上述圖式中，雙烯聚合的特殊空間排列性是限於由不同形式表面複合作用或吸附作用間能差所造成的順反式構型的區別。在外消旋環丙氧的加成聚合作用中，我們遇到一個具有特殊空間排列指向性的旋光性單體^[24]。

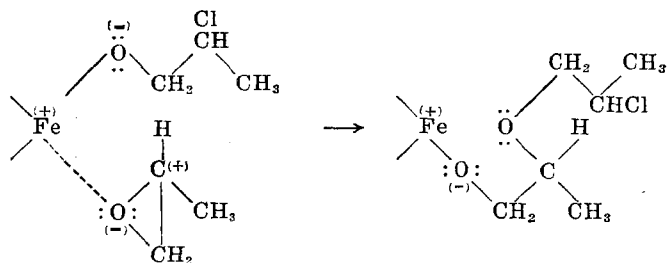
在建議其反應歷程時，我們首先連系到已為一般所接受的概念：以鹽基來打開環丙氧時，其裂開是特別發生於較少被取代的碳上，而以酸開環時則在兩個碳原子上均可發生，其比例可以不同但無很大差別。Huston 等的數據^[23]與此相符，表明在乙醇中環丙氧以乙醇鈉催化時可產生 85% 的 2-羥基丙乙醚(I)，而在酸聚合時，則產生 25% 同樣的醚及 31% 的 2-氧基-正-丙醇(II)。



這可見鹽基的催化是在碳原子 1 上而保持了中央碳原子 2 的光學構型，在酸對旋光性碳原子作用的半數以上的例子中，碳原子是通過烴基陽碳離子階段而進行必然的轉化作用的。最近對無任何轉化作用的酸催化環烷基氧的開環反應也曾進行了研究^[23]。

Price 在他的饒有興趣的環丙氧聚合研究中，發現以固體 KOH 為催化劑時，可產生產率高但分子量低的結晶形 *l*-活性聚合體。根據上述圖式，這是很易理解的，因為旋光性碳原子將保留不變，而且烷氧基在碳原子 1 上置換時，單體只有一條路途可接近它。在以氯化高鐵作 *l*-單體的催化劑時，據以上報導可得到約同樣比例的旋光性及不旋光性聚合體。由三氯化鐵及外消旋單體所產生者部分為結晶形的不旋光性聚合體，部分為非晶形聚合體。

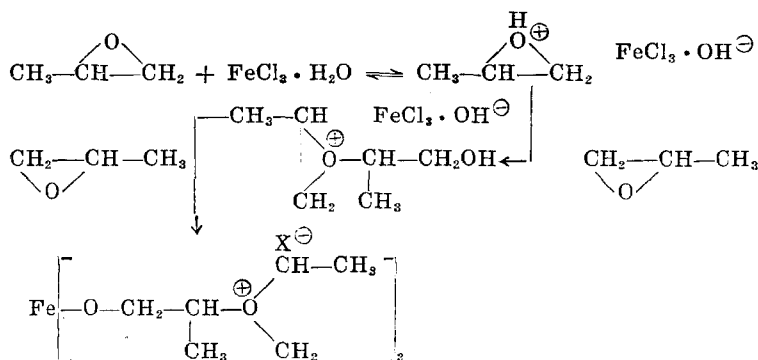
* 1955 年 11 月 15 日劍橋的 L. E. Orgel, 在倫敦英國化學會上宣讀的論文中，提出了環丁二烯 ferrocene 型的絡合物，在這個情況下，可寫成 $2\text{Li} + \text{C}_4\text{H}_6 \rightleftharpoons (\text{LiH})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_6$ 。



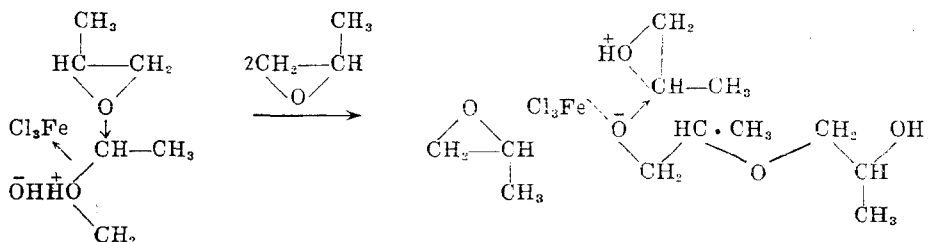
根據 Price 的意見，催化劑中含有烷氧基鐵的碱基部位，它是在將環丙氧加入三氯化鐵的乙醚溶液中以製催化劑溶液時形成的。隨即可觀察到混濁及沉澱的形成。

這些部位就像上述的那樣，以一種陰離子及陽離子間作用為特點的配位過程活化了聚合反應。此處假定指向作用是由於烷氧基鐵中旋光性碳原子的緣故，當中央碳離子在過渡狀態下成為平面時，烷氧基鐵轉變了引進的單體構型。還需要提出不同性質的催化劑部位，但它不是特殊排列加成聚合，因為會成為無規律的加聚作用或者是外消旋加聚作用。

大家都公認三氯化鐵是不能完全無水或無鹽酸的。因此，催化劑的形成可按 Overberger 所提出的方式進行^[25]。這可以幫助我們解釋在催化劑中為何沒有氯仿可溶物，或解釋為何沒有按 Price 圖解所應存在的氯乙醇：



碱性氧對取代較多的碳原子的作用不為通常的經驗^[20]所支持，再者，也很難看出固定着的烷氧基的不對稱碳原子如何能影響到所作用的被兩個插入的原子所隔開的碳原子的構型上去。在三氯化鐵作用於外消旋單體所呈現的部分特殊空間排列性的另一種解釋中，我們可以假定水合三氯化鐵或氫氧化物固定於一表面上，隨之兩個環丙氧分子對 Fe^{3+} 離子進行配位作用以滿足其配位數 6。因為溶劑化的乙醚分子的被置換的關係，這個絡合物應不溶於乙醚中，所以聚合反應的推動力應該就是兩個配位了的環丙氧分子由未質子化者加到質子化者上去的作用——同時這是一個為要絡化的新分子讓出配位部位的過程，在這個典型的對 S_N2 的作用之前先要由水將質子轉移到被作用的單體的氧原子上去，所以仍然要經過上面所討論的兩個不同的路徑。



對碳原子 2 的作用將導致平面的碳處於過渡狀態，所以能將單體重排成為鏈間聯結時構型能最

低的構型。對碳原子 1 的作用會將新單體的構型保留下來，因而對其不生影響。

這樣，那就應該僅有一種的類型部位，而有所區別的也是由於我們對質子引發的作用理解不清之故。特殊空間排列的方向性在外消旋過程中產生，同時指向影響並不受制於，或者僅是部分地受制於距離遠的活性碳原子，而是由於新單體的吸附、配位、及轉化作用等聯合起來以使其處於一個位置及起作用的烷氧基所取的構型。由於在絡合物中，這是一個反覆交替的過程及位置，故可能是間序結構而非同序結構。

3. 至於 Ziegler 型催化劑，其中包括一個惰性溶劑，一個金屬氯化物，一個烷基鋁，或一個 Friedel-Craft 型催化劑及烯烴單體。爲了要理解這些組分所起的作用，應記取下列事實：

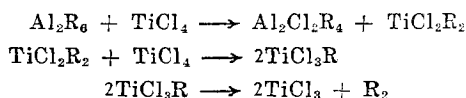
鹵化鋁、烷基鋁及其他許多金屬鹵化物與烷基鋁都是以二聚體存在的，因爲它們的配位數一般都大於它們的價數，特別是烷基鋁，基價數是 3 而配位數爲 4。低級烷基化物的二聚作用傾向即使在蒸汽狀態都是很強的。只有在供電子的溶劑中才可找到它的單分子，但這種溶劑，不能用之於聚合反應中，三甲基鋁的二聚作用傾向最強，至三戊基鋁時衰減下來，因爲三個取代基的容積增加很大，以致排斥了容納第四個配位部位的位置。

在這些二聚體中，特別是 AlX_3 及 AlR_3 的結構是所謂橋型結構： $\text{R}_2\text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R} \end{array} \text{AlR}_2$ 鹵化物

可歸之爲部分極性鍵 $\text{X}_2\text{Al} \begin{array}{c} \diagup \text{X} \\ \diagdown \text{X} \end{array} \text{AlX}_2$ ，但烷基鋁需要缺電子鍵或中央 3-中心軌道^[26]。所以混合

的鹵化物及烷基化物應比純的烷基化物穩定，同時一般而言，所有的化合物都傾向於像 Lewis 酸一樣，擴展其電子層而變成單分子化合物。這些烷基鋁化合物形成更穩定的化合物的傾向很強，這表示了它們的還原力的動力。

因此，我們可以期待烷基鋁及四氯化鈦之間的反應按下述的一些綜合的路徑進行：



根據這個圖式，氯烷基鋁的二聚體必然是藉交換反應而產生，同時形成氯烷基鈦，後者不甚穩定，可分解爲不溶性氯化鈦（形成深色懸浮物）及二聚的烷基物。

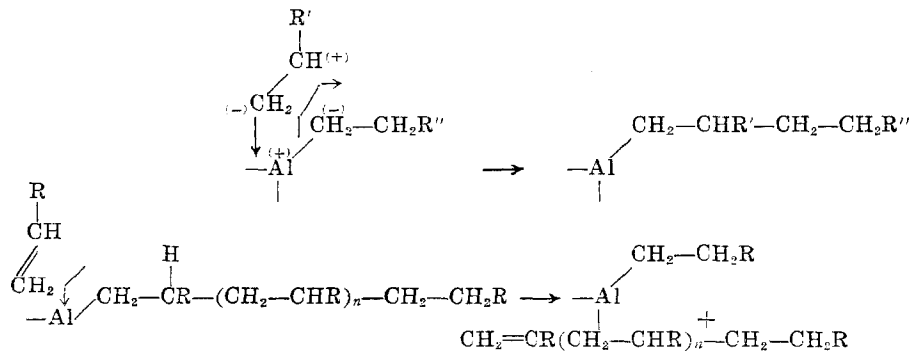
氯化鈦、氯化鐵、事實上大部分過渡元素甚至是錫、鉛的氯化物結構都有着許多共同之處，所有這些氯化物都形成不是立方形就是六角形的稠密堆集的層狀晶格， TiCl_3 及 TiCl_2 典型地具有 CdI_2 的結構，鈦離子位於六角形的堆集平面中，爲六個氯離子所圍繞，其中三個在平面之上，三個在平面之下。每層鈦離子都這樣地嵌在外面的兩層氯離子之間，氯離子在夾層之間相互對列。 TiCl_2 及 TiCl_3 的不同僅是在後者的晶格中每三個鈦離子要少去一個。亞鐵和高鐵氯化物及其他許多化合物也都是這樣。考慮到結晶結構的對稱性，我們必須假定在還原的鈦中的未偶合的價電子是對稱地分佈着，並形成一個環繞着 Ti^{2+} 及在離子間具有某些鍵合情況的 s 層。兩個 Ti^{3+} 離子可形成化鍵而在室溫時稍要分開，因爲在 300°K 時，可看到 TiCl_3 的磁敏感性有劇烈的增加^[27]。因此，鈦離子不能很方便地出現於任何晶體表面上（除非是由於不正常的因素），此外，外面的氯離子層由於其能形成共價鍵合而與類似的氯化物有所區別。因爲它們還具有很強的供電子性，即鹽基性。故與滿足了八個電子的 Cl^- 亦有不同，在其下面被還原了的鈦離子還可作爲電子的準備供給者。

這樣我們就可以穩妥地假設在一個惰性溶劑中，一個分散的固體氯化鈦表面將具有多碱的作用。在它上面二聚氯烷基鋁將要解離，並像單體似的被吸附起來。在 TiCl_4 及 AlR_3 間的反應

進行了一些後，此時催化劑就包含着吸附有氯烷基鋁氯烷基鈦層的氯化鈦小結晶及一些其他孤離子或游離基。很明顯，這種催化劑的組成可藉變化 $TiCl_4$ 及 AlR_3 的分子比而有較大範圍的變化。但是當催化劑效率增加，以及由於降低分子比而最後效率平下來時，產生效能的方式是幾乎與組成無關的^[28]。最後，同樣的催化劑亦可將 $TiCl_3$ 及 AlR_2 直接分散而獲得。將其他價數的鈦及較高級氯烷基鋁組合所得到的催化劑較差，氯以外的鹵族元素也是有效的，但較差；其他的鈦鹽，甚至是鈦酸鹽以及有些遷移金屬的鹽類都是有效的^[11, 28]。催化劑所應具的主要特點似乎是須有一個分散的，被還原的，具有鹽基性表面的金屬化合物，以及被吸附着的酸的部位。這一對鹼酸的相對強度，也可用氧化還原位來表示，鹼酸相對強度似乎對要聚合的那個烯烴是非常重要的。

將烯烴加到催化劑溶液中時，如果要說是具有烯烴電子結構的分子會大量地吸附在像氯化鈦那樣富有電子的表面上是很難使人相信的。三價的氯烷基鈦應當是作為雙分子被吸附的。具有 Lewis 酸作用的 Ti^{4+} 化合物由於其溶解度的關係，必定是極微弱地被吸附着的。自然，似乎很可能由吸附着的氯烷基鋁提供了最好的催化表面部位。

氯烷基鋁與單體的絡合作用或藉着 Lewis 酸在表面及烯烴間的競爭作用而進行，或藉極化了的鋁碳鍵使烯烴之絡化而進行。根據 Price^[29]所建議的極化鍵聚合歷程，在上述兩種情況中，烯烴分子本身都將如下圖所示地極化起來，同時使其本身插入鋁及其烷基之一之間。聚合速率與烯烴濃度間的綫型關係這一事實，也證明了鏈生長過程並不依賴於烯的密集吸附層，而是通過個別中心進行的。Natta^[30]傾向於認為聚合是由被吸附着的金屬有機化合物的烴基陰碳離子所引發的，但是吸附過程確實是首先發生，所以或者像在極性鍵歷程中所考察到的那樣，將其看作是一個極性配位聚合作用還更合適一些。鏈終止過程可能是由於氫或氫化離子由烷基上傳遞到烯烴而產生，或由於金屬離子，以及電子由烷基鋁鍵上轉出而使單體及鋁之間形成新鍵的緣故。所以我們可以期待聚合物分子由於形成雙鍵而終止於一端，由於在鋁上成為原來的烷基或芳基而終止於另一端。Natta^[31]提出了包括有鏈價遞在內的證據。

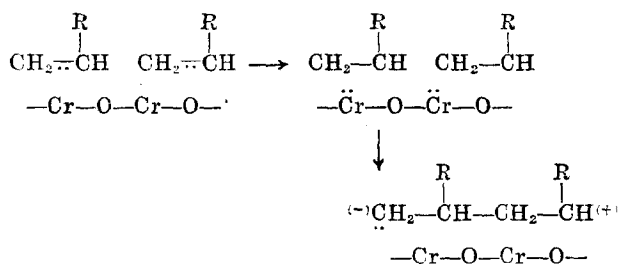


在所提出的圖式中作了一個低能量的過渡狀態絡合物假定，用以解釋在低壓及低溫時反應會催化地增强的原因。在解釋特殊空間排列的指向作用時，我們仍可假設吸附着的烷基鋁或烷基鈦最初是處於一個吸附能最低的特殊位置，即譬如說，在其氮原子最靠近表面，同時烷基旋轉受到限制的位置上。新的單體在變成配位結構的開始階段時是可以自由旋轉的。當反應發生時，它就轉到圍繞所形成的鍵旋轉能最低的方位角的位置去。在不對稱單體的情況中，這就是在對固定了的烷基為“左型”的位置上。這樣，特殊空間排列的指向作用就是由增長着的鍵端的吸附狀態所引起的，並且還會由於靠近了能使加入的單體旋轉自由度降低的表面而增強其指向作用。顯然不同的表面部位將要促成烷基的吸附部位不同以及新單體相接觸的路徑不同。這樣乃提供了形成有規則的高聚物鏈及在允許烷基旋轉的吸附情況下不規則鏈的一個定性輪廓。

為了根據現代直接或非直接證據以指出怎樣的解釋途徑，我們對上述尚未證明的歷程進行

了詳細的描述。由於應用各種不同催化劑進行特殊空間排列聚合作用的研究報告激增，情況想來是非常複雜的，氯化鈦-烷基鋁系統是已較清楚的一個，因為其組分在化學上已有較詳的研究，同時也因為它們形成了一個特殊有效的催化劑。但正如已談到的，即使在此系統中還是可以建立起不同的反應路綫來的。例如氯化鈦與微量的水或酸作用，也可能產生一個像在陽離子聚合中已知的有效的 Lewis 酸型共催化系統，Schildknecht 的乙烯醚聚合就像是在液-液凝聚膜 (BF₃-醚溶液) 的界面上發生的離子聚合。此外，還有其他不容忽略的可能性，例如，除了一個可還原的金屬鹽外，還有強還原劑如氫化物存在時，就與單體形成金屬烷基化合物，這樣，後者加入就沒有必要。最後也有可能是在結構非常複雜的吸附層上可以吸附很密集的烯烴，而使聚合歷程與 1 項下所描述的鋰-二烯聚合類似。醇烯催化劑似即屬此範疇。

4. 簡要地闡述一下 Phillips 催化劑——在硅膠載體上經熱活化的氧化鉻。我們相信其催化過程屬於另一種不同的性質。氧原子在這裏仍將提供鹼基性的表面部位，在這種情況下，所存在的鉻離子具有一個未填滿的 *d*-電子層，這個 *d*-層可使價電子鬆弛並拉到吸附表面中去，這是通常被認為催化過程的原因^[32]。我們對氧化鉻的性質不甚了解，但大概不外是光晶石型——O²⁻離子排列在立方形的稠密堆集中並形成四面體的孔或 ReO₃ 結構。ReO₃ 有一個立方形稠密堆集的結構，其中金屬離子位於各個角上，陰離子位於稜邊的中心。鉻原子自然會比層形結構的還原的離子更為接近表面。將電子供給催化劑以使其引發一個聚合反應後隨時恢復原狀，於是降低整個系統的能量。



這樣的表面就像一個 Lewis 酸那樣，亦即像在 Ziegler 催化劑表面上吸附着的絡化物一樣，應該有對烯烴的親和力。吸附及減低旋轉能同樣地會表現出特殊空間排列的指向作用。換句話說，Indiana 美孚油公司的有載體的氧化物催化劑必須是在還原狀態，並且需要還原劑作為效率最好的活化劑^[33]，所以它好像是起了還原金屬表面的作用。

V. 結 論

對在最近幾年來報導的所謂特殊空間排列的高聚合物合成，以及它們與異相催化作用的關係進行了簡要的討論。對於以 Ziegler 型合成法生成全順式聚丁二烯，結晶形聚環丙氧及聚 α -烯烴反應的可能過程進行了詳盡的分析。

在評論所建議的各種反應歷程(包括作者所引證的那些)時，充分認識到對許多觀察及細節還缺乏系統的注意。在現在情況下，其歷程確實還需要在將來得到很多校正。但我們相信：將來即可看出，即使在現在，有一些共同的特點還是可以弄清楚的，這種基本的特點使我們可以對催化作用歷程作出簡明的闡述。

這個反應歷程可分作兩部分，即反應的加速作用及指向作用。加速作用的主要基礎似乎是反應物與同一個或相鄰中心的配位作用或絡合作用。這樣便增加了在過渡狀態之前先有合宜的構型的幾率，並因此而降低了過渡狀態的嫡值和能；配位中心也參加了反應而從反應物吸引電子並在一個很小的原子重排下，將電子還給產物。因此活化過程就又再分為幾個步驟，每個步驟的

活化能都比整個反應的活化能要低得多。誠然，在解釋催化作用以前，已假設有這種步驟，但這似乎是一個“籠效應”與通過暫時電子接受者的電子轉移作用的新組合。

至於在定向性的歷程方面，似乎活性絡合物位於表面一點是必要的。這樣可使反應物之一的內部旋轉自由度被固定了起來的。要加上去的分子可在其由過渡狀態至最終狀態的過程中釋放其能量於表面上，並且降到一個對其他反應物及表面而言能量最低的固定位置上（這可用堆積三角架的情況來比喻。三角架在直立時，可以在任何的旋轉位置下相互堆置；但如在一個平面的側邊上堆積，則祇能有三個 120° 分開的不同堆積方式）。這與某些酶合成或 replica 合成所產生的情況是完全不同的。

在其他建議中，我們要談到一個關於可聚合分子插到已經鍵合的原子間的鍵中的歷程。這與酯、酰胺，或有機硅的交換反應甚至離子交換反應是類似的，並且作為一個雙取代反應，需要有一個具有相當極性的鍵。這種插入作用的催化作用是固定於一個部位的，因此，鍵的形成者之一就一定要沿着表面正切方向移動，並且鍵的增長就要像頭髮從一個生長點上生長起來一樣。

最後，還有必要使配位的電子接受者固定在供電子下層基礎之上。不論供電子的性質僅是為了要保持配位中心，還是催化作用歷程中所必需，現尚不能斷言，但後一種情況似屬可能。不過位於結晶面頂高位置的配位中心有助於絡合物的形成是無疑問的。

參 考 文 獻

- [1] Compare, e.g., Gee, G., and Rideal, E. K., *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 996 (1935); Gee, G., Davies C. B., and Melville, H. W., *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1298 (1939).
- [2] Schildknecht, C. E., Gross, S. T., Davidson, H. R., Lambert, J. M., and Zoss, A. O., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 2104 (1948); Schildknecht, C. E., Gross, S. T., and Zoss, A. O., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1998, 2891 (1949).
- [3] Mark, H., *Trans. N. Y. Acad. Sci.*, **11**, 51 (1948).
- [4] Morton, A. A., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1488 (1950).
- [5] Stewart, R. A., et al., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 173 (1953).
- [6] Stavely, F. W., and co-workers, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 778—783 (1956).
- [7] Horne, S. W., Kiehl, J. P., et al., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 784—791 (1956).
- [8] Williams, F. C., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1260 (1956).
- [9] Ziegler, K., *Brennstoff-Chem.*, **33**, 193 (1953); *Angew. Chem.*, **64**, 323 (1952).
- [10] Ziegler, K., *Belgian Patent*, 533,362; 534,792; 534,888.
- [11] Ziegler, K., *Belgian Patent*, 543,259.
- [12] Natta, G., *J. Polymer Sci.*, **16**, 143 (1955).
- [13] Natta, G., *Chimica e industria*, Milan, **37**, 888 (1955); Natta, G., and Corradini, P., *J. Polymer Sci.*, **95**, 251 (1956).
- [14] Natta, G., et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955).
- [15] Philipps Petroleum Co., *Belgian Patent*, 530,617; 535,082; *Australian Patent Appl.* 6193/56; *Standard Oil of Indiana*, U. S. Patent, 2,692,257.
- [16] Price, C. C., Osgan, M., Hughes, R. E., and Shambelan, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690 (1956).
- [17] Pruitt, M. E. and Baggett, J. M., U. S. Patent, 2,706,181. April 12 (1955).
- [18] See articles by: Skinner, H. A.; Chatt, J.; Rijnders, G.W.A., and Schuit, G.E.A. in "Cationic Polymerization and Related Complexes" (P. H. Plesch, ed.). Academic Press, New York, 1953; Walling, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1164 (1950); cf. also, Eirich, F. and Mark, H., *Kunststoffe*, in press.
- [19] Frendenberg, K., "Stereo-Chemie," Vol. 1, p. 317. F. Denticke, Vienna, 1933; Glasstone, S., Laidler, K. J., and Eyring, H., "The Theory of Rate Processes". McGraw-Hill, New York, 1941.
- [20] Talalay, A., and Magat, M., "Synthetic Rubber from Alcohol." Interscience, New York, 1945.
- [21] Chatt, J., *Proc. Univ. Coll. North Staffordshire*, Engl. 1952. p. 10—56 (Publ. 1953).
- [22] Bilyer, J., Taft, R. W., and Hammett, L. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1253 (1953); Taft, R. W., et al., *ibid.*, **77**, 1584 (1955); but compare also, Evans, A. G., et al., *J. Chem. Soc.*, 2757 (1956).

- [23] Lutz, R. E. and Revely, W. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3184 (1941); Gilman, H., and Kirby, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2046 (1941); Huston, R. C., et al., *J. Org. Chem.*, **6**, 123 (1941); *ibid.*, **12**, 90 (1947) *ibid.*, **13**, 331 (1948); cf. also, Brewster, J., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 4061 (1956); Wassermann, A., and Anbrey, N. E., *ibid.*, **78**, 1726 (1956).
- [24] Price, C. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 690 (1956).
- [25] Overberger, Private Communication.
- [26] For a detailed discussion, see Moeller, T., "Inorganic Chemistry," Wiley, New York, 1952; also, Cartmell, E., and Fowles, G.W.A., "Valency and Molecular Structure," Academic Press, New York, 1956.
- [27] Klemm, W., and Krose, E., *Z. anorg. Chem.*, **253**, 209 (1947).
- [28] Friedlander, H. N., and Oita, K., American Chemical Society Fall Meeting, Lecture (1956).
- [29] Price, C. C., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **44**, 368 (1943); Pepper, D. C., *Quart. Rev. (London)* **8**, 88 (1954).
- [30] Natta, G., *Makromol. Chem.*, **16**, 213—237 (1955).
- [31] Natta, G., Private communication.
- [32] Gomer, R., and Smith, C. S., "Structure and Properties of Solid Surfaces," U. of Chicago Press, Chicago, Illinois, 1953.
- [33] Field, E., and Feller, M., American Chemical Society Fall Meeting Lecture (1956).