



Ziegler Natta Katalysatoren

Dennis Weber

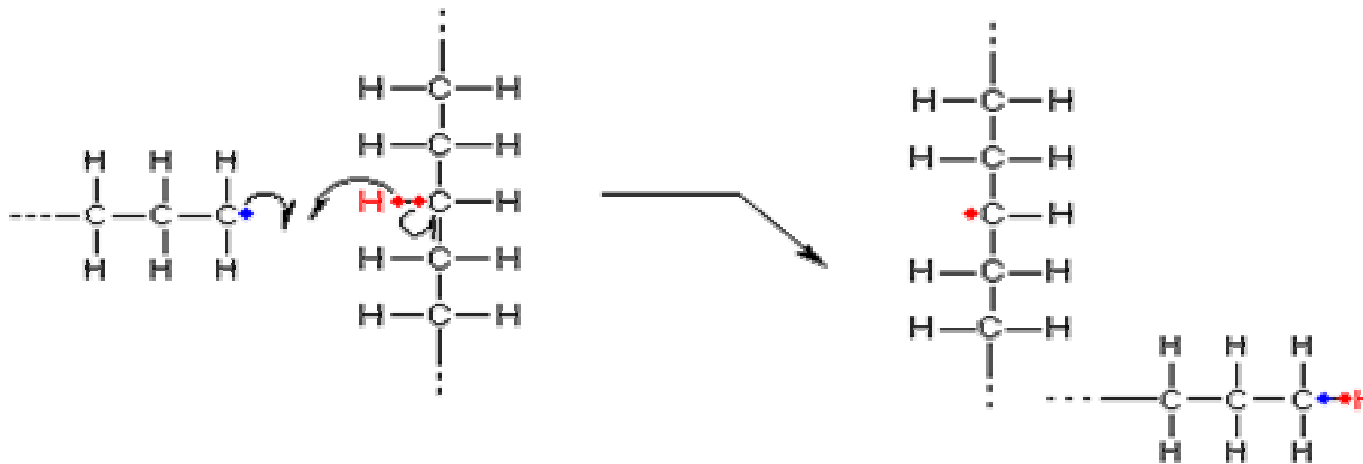
Inhalt

- Polymerisation
 - Am Beispiel Ethen
- Ziegler Natta Polymerisation
- Taktizität
- Ziegler Natta Katalysator
- Metallocenkatalysatoren



Polymerisation

- Hochdruckpolymerisation von Ethen seit 1935 bekannt
- Führt radikalisch zu verzweigtem Polyethen niedriger Dichte



Polymerisation

- Entdeckung durch Karl Ziegler im Jahre 1953
- Führt zu Polyethen höherer Dichte
- Polymerisation bei weniger als 30 bar und 120 °C
- Katalysator wird benötigt
 - Ziegler Natta Polymerisation



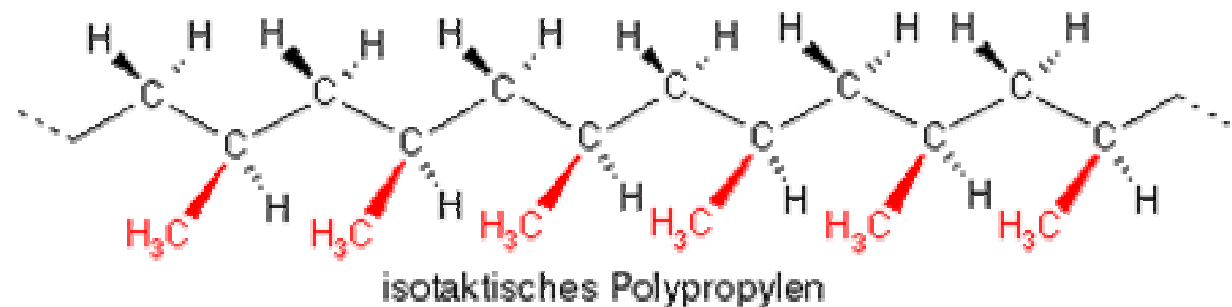
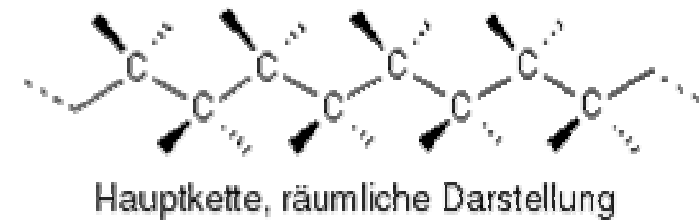
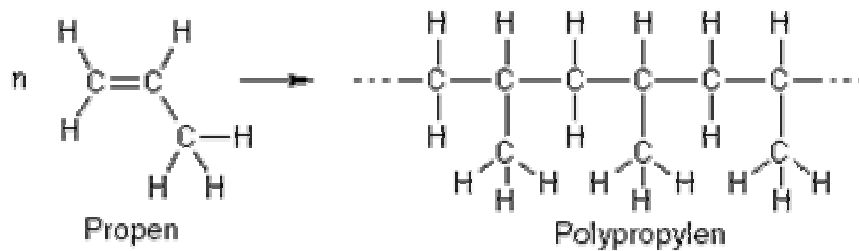


Ziegler Natta Polymerisation

- Synonym für Koordinations- und Insertionspolymerisation
 - Einfügung zwischen wachsende Polymerkette und Metall des Katalysators
- Führt zu weitgehend linearen Polymeren
- Geringe Verzweigungen
- Steuerung der Taktizität durch Wahl des Katalysators

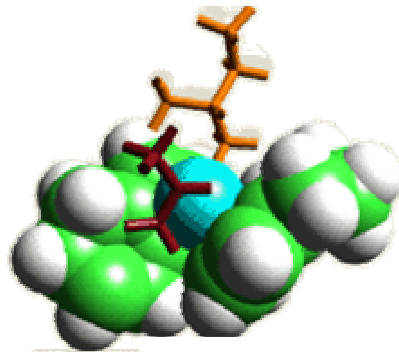
Taktizität

- Anordnung der Reste
 - Beeinflussung der Eigenschaften



Ziegler Natta Katalysator

- Übergangsmetallverbindung als Katalysator
 - Meist Titan – selten Vanadium
 - Als Halogenid-, Alkoxid-, Alkyl-, oder Arylverbindung
- Aluminiumorganische Verbindung als Cokatalysator
 - Als Alkyl- oder Alkylhalogenidverbindung



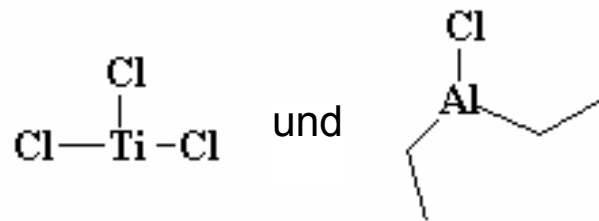


Ziegler Natta Katalysator

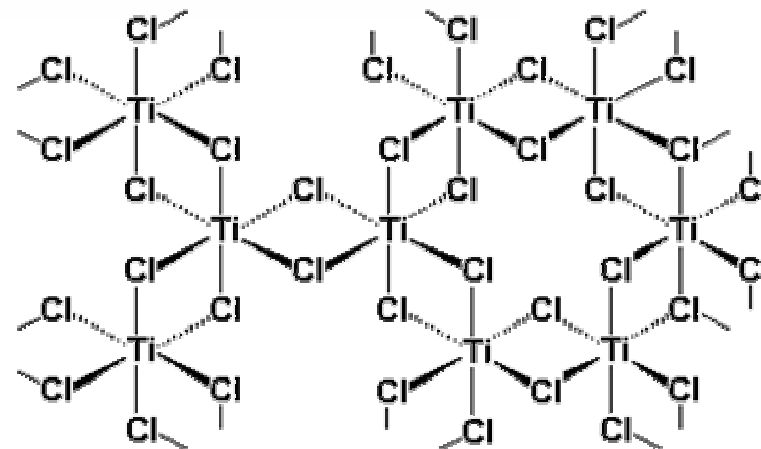
- Katalysator der 1. Generation
 - TiCl_4 reduziert durch AlEt_3 zu $\beta\text{-TiCl}_3$
 - Thermische Behandlung zu $\alpha\text{-TiCl}_3$
 - Entfernung erforderlich auf Grund des Einflusses auf die Eigenschaften
- Katalysator der 2. Generation
 - Gezielte Darstellung von $\delta\text{-TiCl}_3$
- Katalysator der 3. Generation
 - Bindung der Titankomponente an MgCl_2
 - Silicagelträgermaterial für MgCl_2

Ziegler Natta Katalysator

- Als Beispiel TiCl_3 und $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$



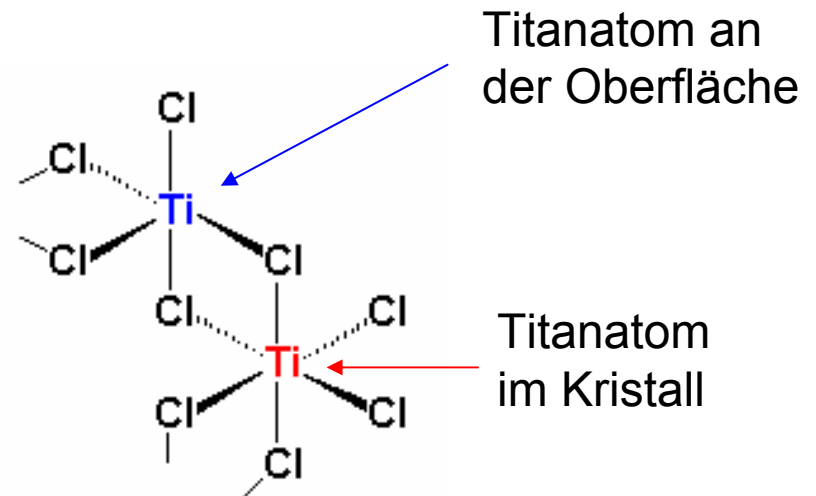
- Struktur von $\alpha\text{-TiCl}_3$



Ziegler Natta Katalysator

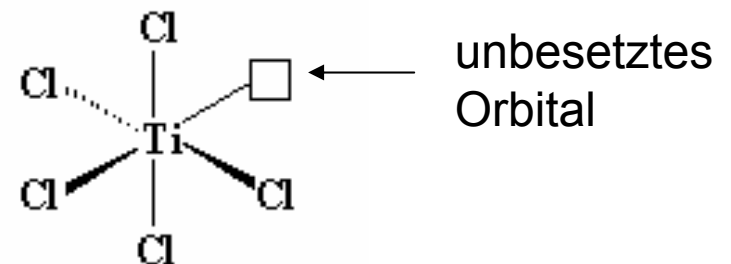
- An der Oberfläche

- Rot: 6-fach koordiniert
- Blau: 5-fach koordiniert



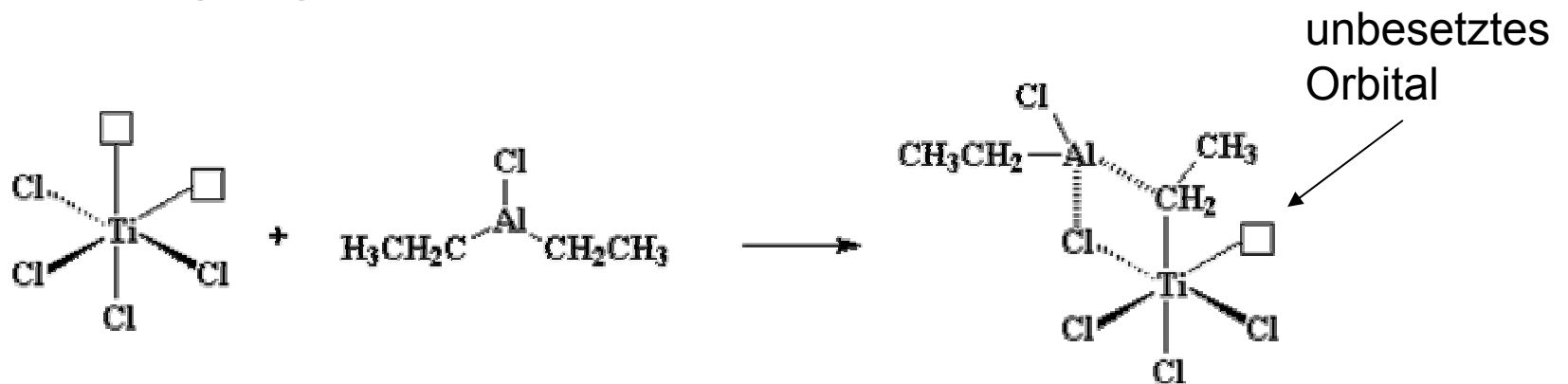
- Ein Orbital ist unbesetzt

- Elektronenmangel beim Titan



Ziegler Natta Katalysator

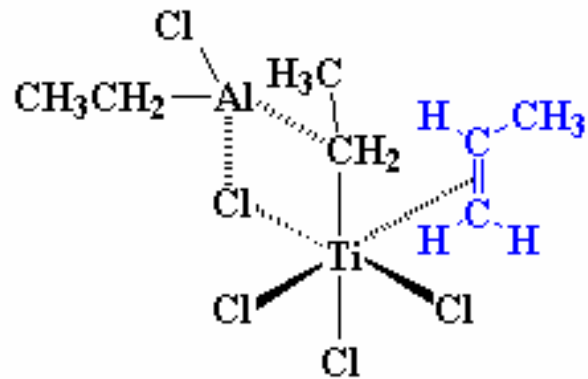
- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ abstrahiert ein Cl und stellt eine Ethylgruppe zur Verfügung



- Aluminiumkomplex bleibt koordiniert, ist aber nicht gebunden

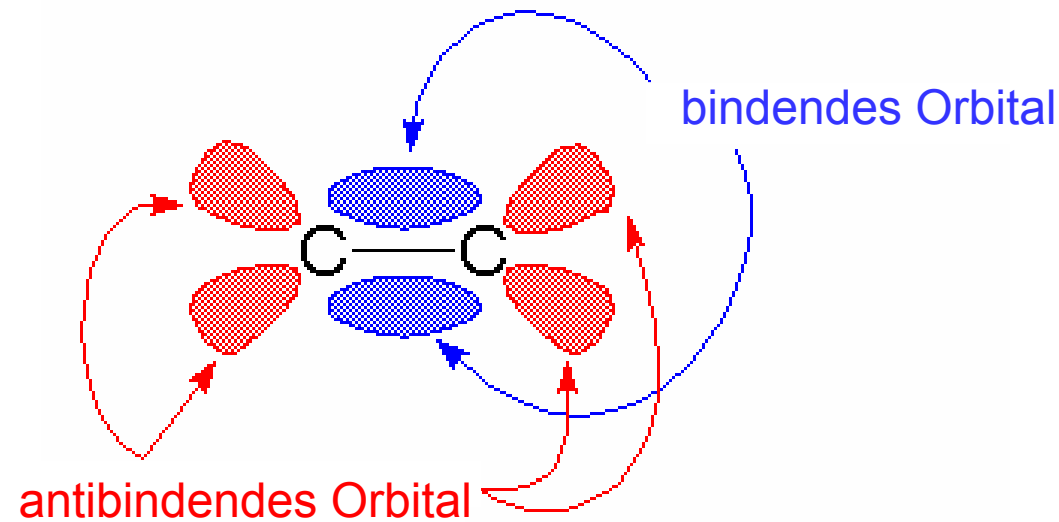
Ziegler Natta Katalysator

- π Elektronen der Doppelbindung werden durch Titanatom komplexiert



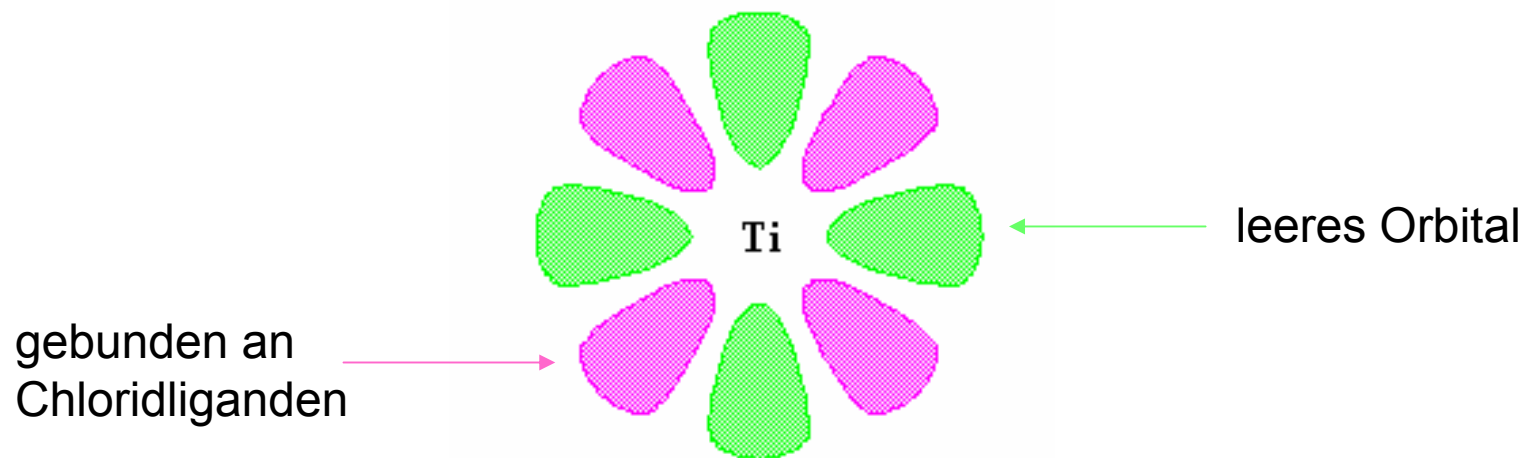
Ziegler Natta Katalysator

- Aufbau der π Bindung im Alken
 - Blau: bindendes Orbital
 - Rot: antibindendes Orbital



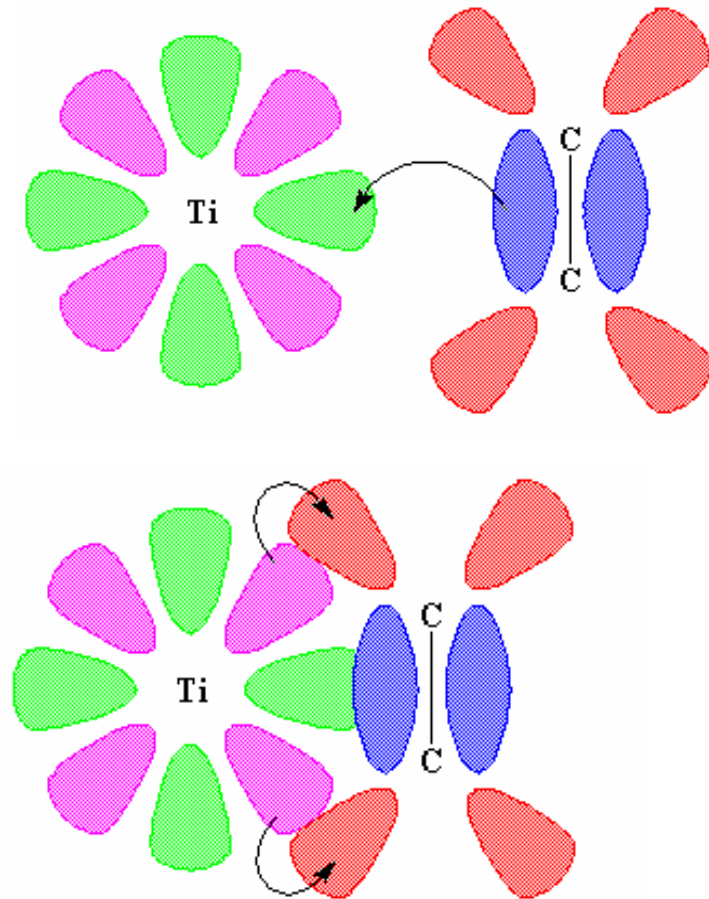
Ziegler Natta Katalysator

- Die Orbitale im Titanatom
 - Vereinfachend sind nur 2 dargestellt
 - Pink ist gefüllt (Bsp. Cl-Ligand)
 - Grün ist leer



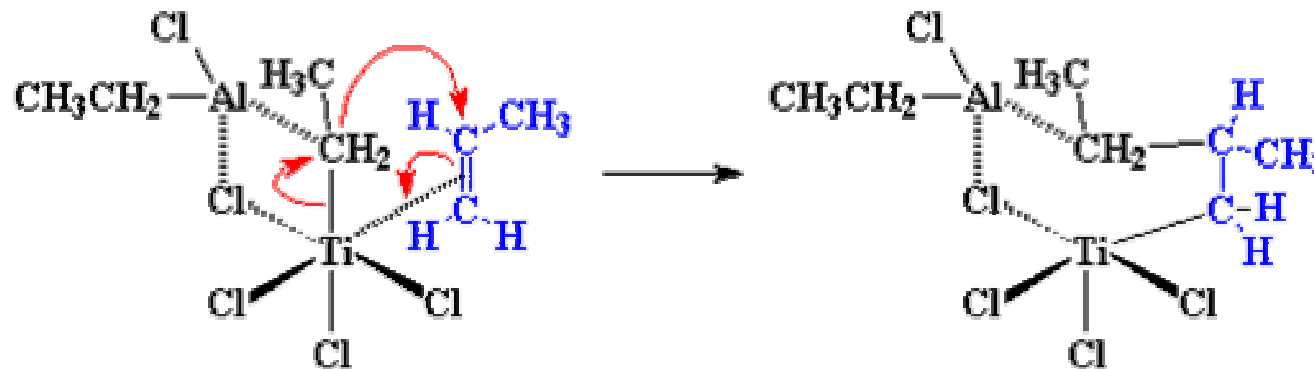
Ziegler Natta Katalysator

- Paarung der π Elektronen des Alkens mit dem ungefüllten Orbital des Titanatoms
- Das antibindende π Orbital des Alkens wechselwirkt nun auch mit dem gefüllten Orbital des Titanatoms
 - Stärkere Bindung



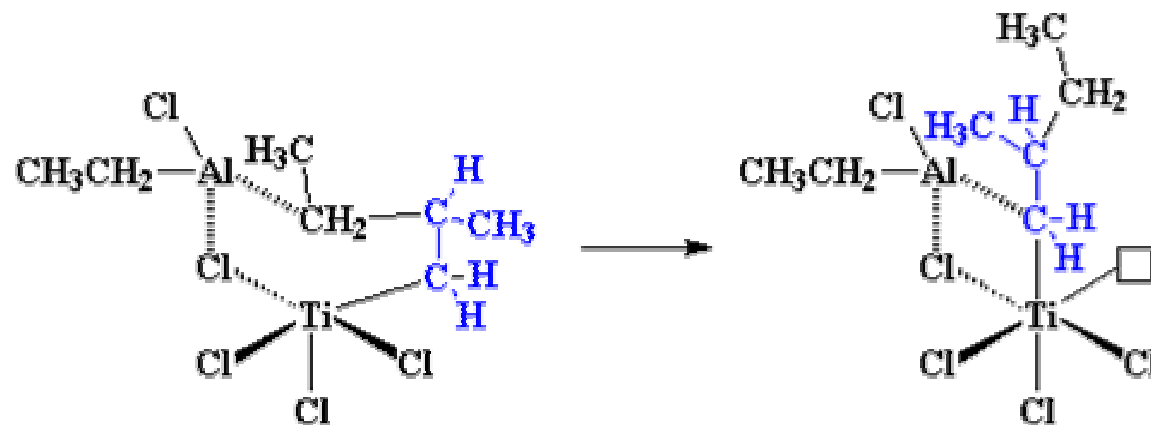
Ziegler Natta Katalysator

- Nun werden Elektronenpaare in dem Komplex verschoben



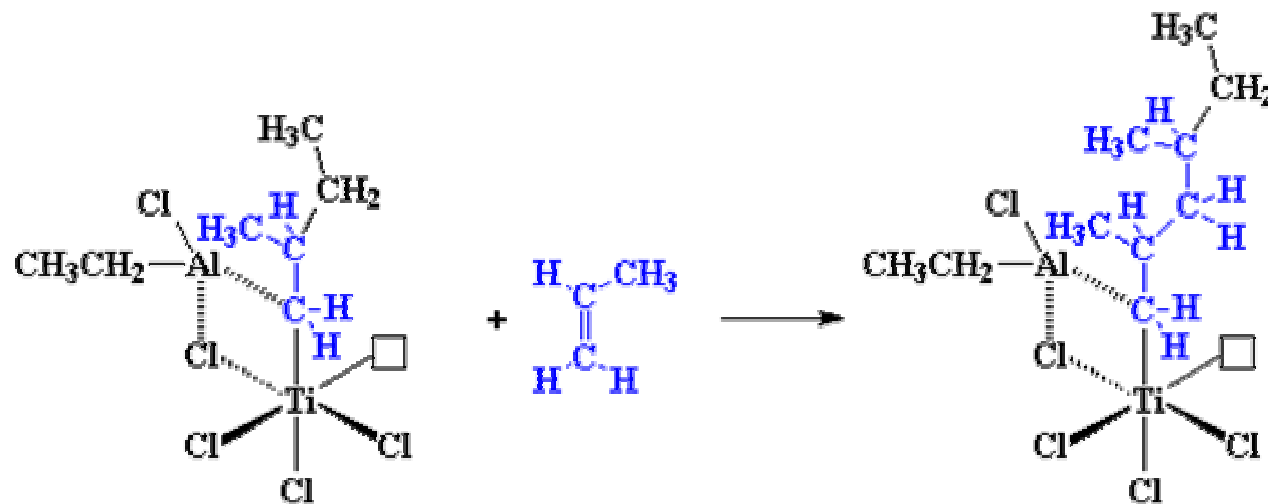
Ziegler Natta Katalysator

- Nachdem die Elektronen verschoben wurden formt sich der Komplex um
- Die Kohlenstoff – Titanbindung wandert in die ursprüngliche Position
- Katalysator bleibt somit unverändert



Ziegler Natta Katalysator

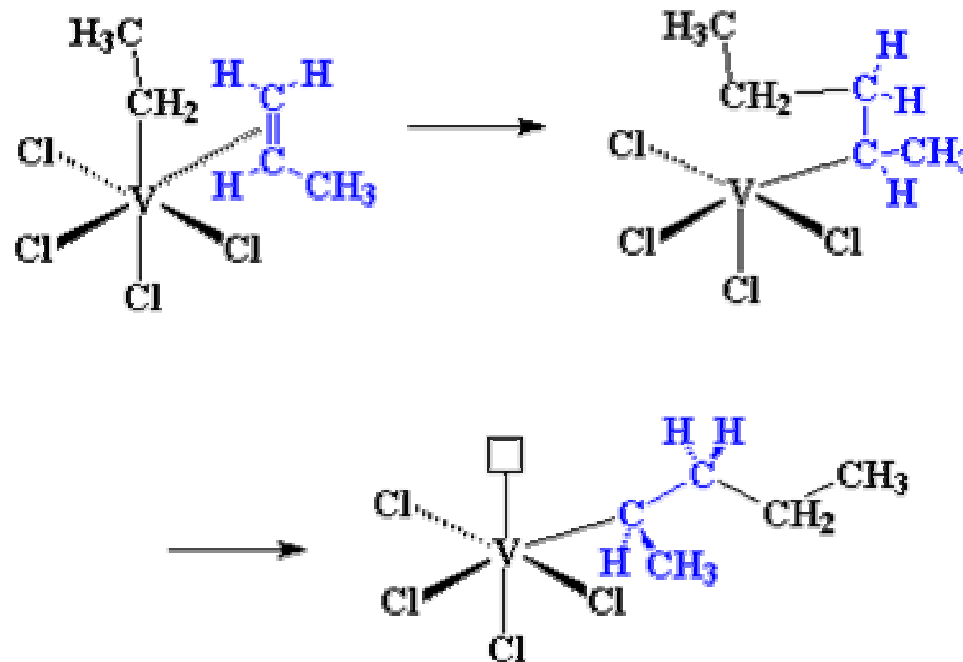
- Die Reaktion läuft immer wieder nach diesem Schema ab



- Ein isotaktisches Polymer entsteht

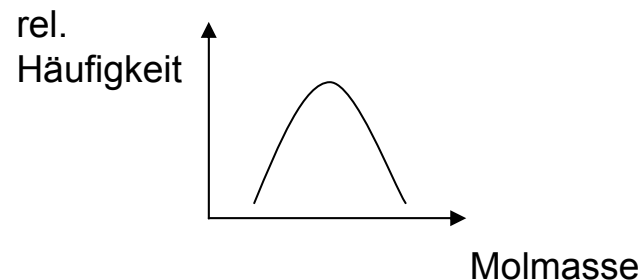
Ziegler Natta Katalysator

- Benutzt man jedoch Vanadium entsteht ein syndiotaktisches Polymer, die Reste wechseln sich regelmäßig ab



Ziegler Natta Katalysator

- Nachteile:
- Die Ziegler Natta Polymerisation führt zu Polymeren unterschiedlichster Kettenlänge (bis 500.000)



- Die Wirkung ist auf wenige Polymere beschränkt.
 - Bei der Herstellung von PVC würden Radikale eine radikalische Polymerisation initiieren

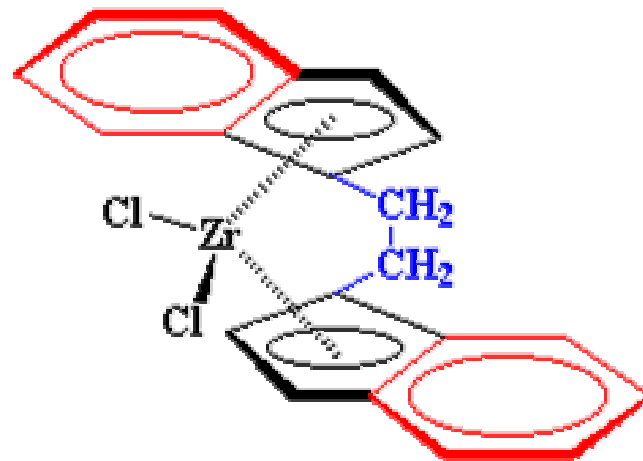


Metallocenkatalysatoren

- Die Molmasse kann mit Hilfe so genannter Metallocenkatalysatoren genau „eingestellt“ werden
- Es können Kettenlängen von bis zu 6.000.000 Einheiten erreicht werden
- Dieses „ultra high mollecular weight polyethen“ ersetzt Kevlar bei schusssicheren Westen

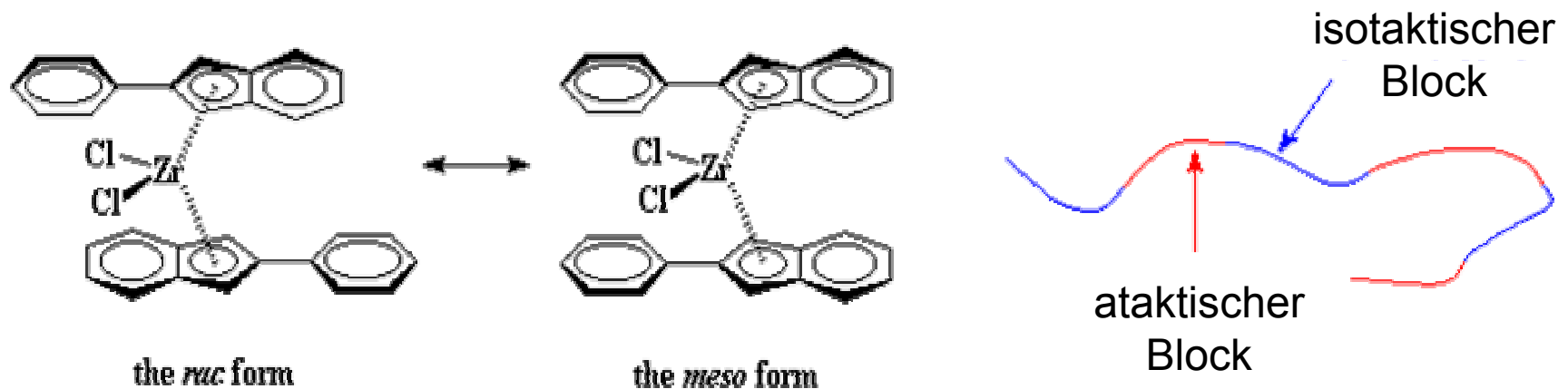
Metallocenkatalysatoren

- Funktion nach dem selben Schema
 - Komplexierung des Monomers durch leeres Orbital
 - Knüpfung der neuen C-C Bindung zur vorhandenen Kette
 - Steuerung der Taktizität



Metallocenkatalysatoren

- Herstellung von Elastomeren durch Metallocenkatalysatoren, die während des Kettenaufbaus ihre Struktur ändern





Quellen

- <http://www.pslc.ws/mactest/index.htm>
- Moderne Anorganische Chemie, E. Riedel
- Organometallchemie, C. Eischenbroich