

Instrukcja do ćwiczenia:

Polimeryzacja koordynacyjna

w ramach laboratorium *Metody syntezy polimerów*

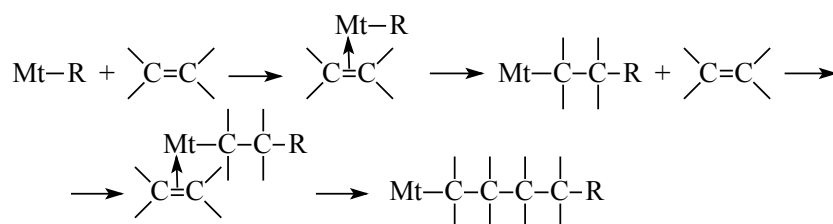
dr inż. Andrzej Plichta, mgr inż. Anna Kundys

Katalizatorami w polimeryzacji koordynacyjnej są związki, których centrum aktywne stanowi atom metalu (Mt) otoczony ligandami (X), z których jeden tworzy kowalencyjne wiązanie aktywne metal-węgiel lub metal-heteroatom ($X = O, S, N$). W czasie polimeryzacji dochodzi do utworzenia kompleksu monomeru z katalizatorem, a następnie ulega rozerwaniu wiązanie w monomerze z równoczesną insercją monomeru do wiązania aktywnego Mt-X w katalizatorze. Związki metaloorganiczne spełniają rolę inicjatora polimeryzacji (podstawnik inicjujący polimeryzację pozostaje zawsze jako grupa końcowa w łańcuchu makrocząsteczki), katalizatora reakcji propagacji jak również biorą udział w reakcjach zakończenia (przenoszenia) łańcucha. Zatem katalizatory koordynacyjne biorą udział w każdym z kolejnych etapów wzrostu i zakończenia łańcucha.

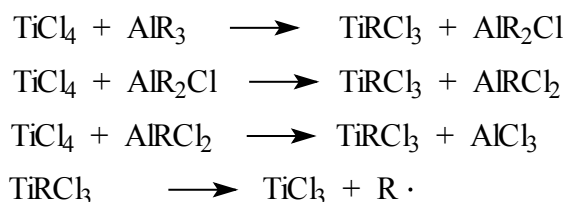
Polimeryzacji koordynacyjnej ulegają monomery tworzące kompleksy typu π lub σ z atomem metalu w centrum aktywnym katalizatora.

Monomery tworzące kompleksy π z katalizatorem

Monomerami tworzącymi kompleksy π są węglowodory nienasycone takie jak alkeny (etylen, α -olefiny), styren, dieny (dieny niesprężone ulegające cyklopolimeryzacji, dieny skumulowane i sprężone), cykloalkeny, alkiny (acetylen i jego pochodne). Katalizatory polimeryzacji tego typu monomerów zawierają w centrum aktywnym wiązanie metal przejściowy (Ti, V, Cr, Mo i Zr)-węgiel (lub metal-wodór). Etapy inicjacji i propagacji można zapisać równaniem:



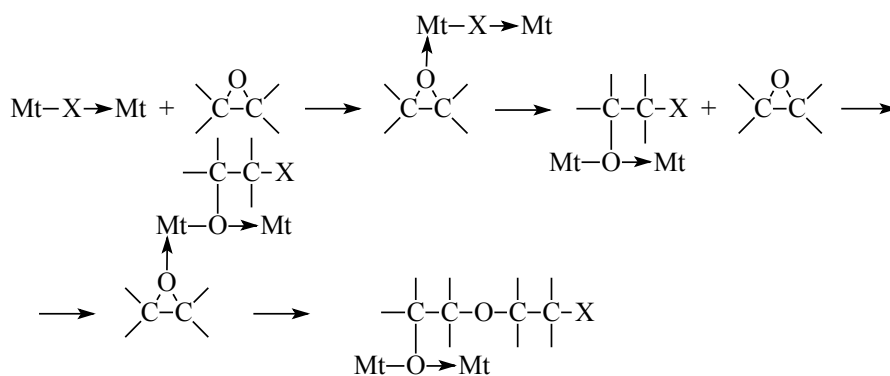
W skali przemysłowej polimeryzację monomerów węglowodorowych prowadzi się głównie wobec katalizatorów typu Zieglera-Natty. Nazwa ta obejmuje układy katalityczne będące produktami reakcji związku metalu przejściowego grup IV-VIII ze związkiem metaloorganicznym lub wodorkiem metalu grup I-III układu okresowego, prowadzonej w środowisku obojętnym (węglowodory alifatyczne lub rzadziej aromatyczne). W przemysłowych procesach otrzymywania poliolefin najczęściej stosowane są produkty reakcji chlorków tytanu z trietyloglinem lub halogenkami etyloglinowymi



Wskutek reakcji alkilowania przez związek glinoorganiczny wytrącającego się TiCl_3 w niektórych miejscach na jego powierzchni powstają centra aktywne zawierające wiązania Ti-C (a w przypadku zastosowania aktywatora wodorkowego Ti-H). Tego rodzaju katalizatory stanowią układy heterogeniczne. W celu zwiększenia stopnia wykorzystania związku metalu przejściowego stosuje się katalizatory osadzone na nośnikach, którymi zazwyczaj są tlenki lub chlorki glinu, magnezu lub cynku oraz alkoholany (głównie $\text{Mg}(\text{OEt})_2$). Niektóre z tych katalizatorów pozwalają otrzymywać polimery z niezwykle dużą wydajnością wynoszącą dla polipropylenu 2000 kg/(g $\text{Ti} \cdot \text{h} \cdot \text{atm}$) i o wskaźniku izotaktyczności przekraczającym 95%. W polimeryzacji etylenu jak i innych α -olefin stosuje się również katalizatory homogeniczne a wśród nich najpowszechniej wykorzystywane są związki wanadu w połączeniu z aktywatorem alkiloglinowym (np. $\text{VCl}_4\text{-Al}(\text{C}_6\text{H}_{13})_3$, $\text{VOCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$) oraz katalizatory oparte na metalocenach (związkach metali przejściowych z ligandami cyklopentadienylowymi) w połączeniu z alkiloaluminoksanami.

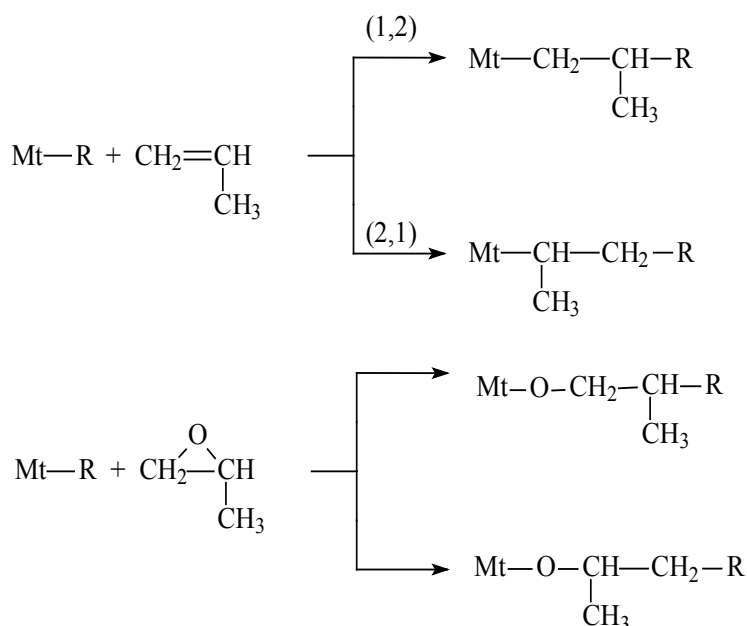
Monomery tworzące kompleksy σ z katalizatorem

Drugą grupę reakcji polimeryzacji koordynacyjnej stanowią procesy przebiegające przez kompleksy donorowo-akceptorowe σ monomerów hetero-cyklicznych (cykliczne etery i siarczki, cykliczne laktony) i heteronienasyconych (aldehydy, dwutlenek węgla w kopolimeryzacji najczęściej z tlenkami olefin), w których koordynacja następuje przez wolną parę elektronową heteroatomu w monomerze. Polimeryzacja monomerów heterocyklicznych i heteronienasyconych prowadzona jest przeważnie wobec katalizatorów opartych na związkach metali grup głównych (Zn, Al, Sn). Katalizatory tego typu zawierają w centrum aktywnym inicjujący podstawnik połączony z atomem metalu kowalencyjnym wiązaniem aktywnym za pomocą heteroatomu (Mt-X), który to atom jest jednocześnie skompleksowany przez swoją wolną parę elektronową z sąsiednim atomem metalu ($\text{Mt-X} \rightarrow \text{Mt}$). Najczęściej stosowanymi katalizatorami w przypadku monomerów heterocyklicznych są alkoholany cynku i glinu, produkty reakcji alkilowych pochodnych tych metali ze związkami zawierającymi co najmniej dwa ruchliwe atomy wodoru (woda, fenole dwu i trójwodorotlenowe, aromatyczne hydroksykwasy itp.), oksoalkoholany np. $[(\text{RO})_2\text{AlO}]_2\text{Zn}$ oraz alkoholany tetrafenylporfiryno-glinowe. Etap inicjacji i propagacji w polimeryzacji monomerów heterocyklicznych przykładowo dla tlenku etylenu można przedstawić równaniem:

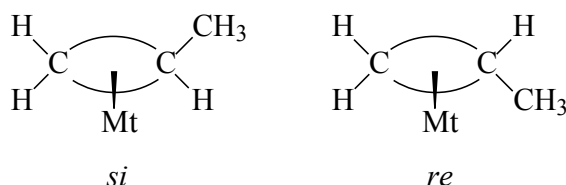


Regio- i stereoregularność w polimeryzacji koordynacyjnej

Oddziaływanie pomiędzy monomerem i katalizatorem często wywołuje określoną orientację monomeru względem centralnego atomu metalu i związanego z nim ostatniego meru rosnącego łańcucha, dzięki czemu w polimeryzacji koordynacyjnej możliwe jest otrzymywanie polimerów regio- i stereoregularnych. Katalizatory Zieglera-Natty w przypadku polimeryzacji α -olefin posiadają zdolność do regiospecyficznego kierowania reakcją co oznacza, że jeden ze sposobów addycji monomeru 1,2 (z utworzeniem wiązania $Mt-CH_2-$) lub 2,1 (z utworzeniem wiązania $Mt-CH(R)$) jest jedyny lub zdecydowanie przeważa, a powstający polimer jest regioregularny:

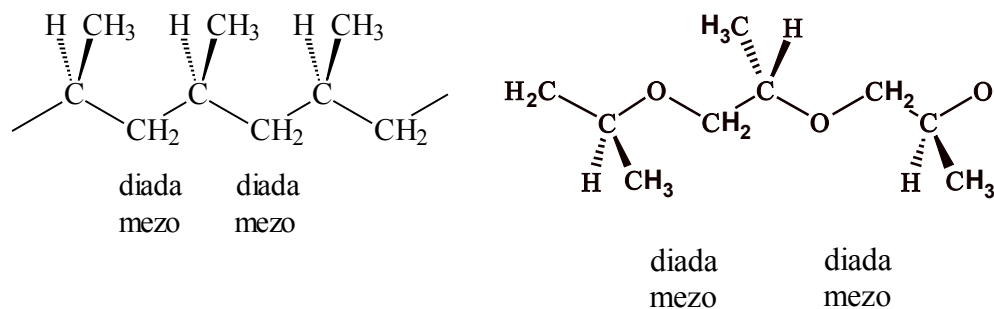


Poza zdolnością do regiospecyficznego kierowania reakcją katalizatory Zieglera-Natty charakteryzują się możliwością stereoregulacji wzrostu łańcucha w polimeryzacji α -olefin. Częsteczka monomeru może tworzyć z centrum aktywnym katalizatora kompleksy o konfiguracji *si* lub *re*:

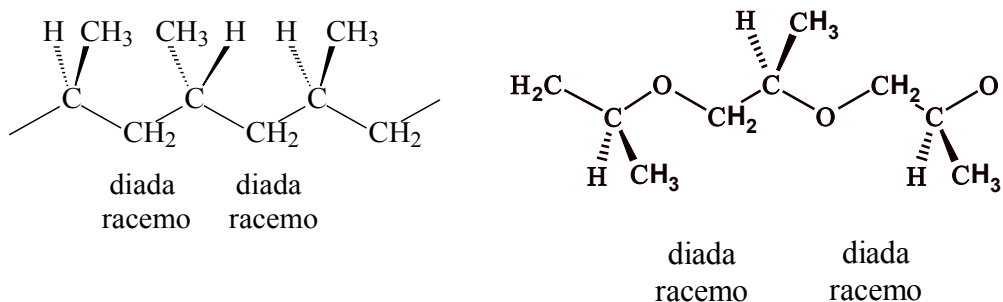


Gdy insercja kolejnych cząsteczek monomeru następuje zawsze jednakowo (*si* lub *re*) powstaje polimer izotaktyczny, natomiast gdy α -olefina będzie ulegała insercji wskutek koordynacji w naprzemian występujących po sobie konfiguracjach *si* i *re* powstanie wówczas polimer syndiotaktyczny. Gdy polimeryzacja nie przebiega stereospecyficznie powstający polimer jest ataktyczny.

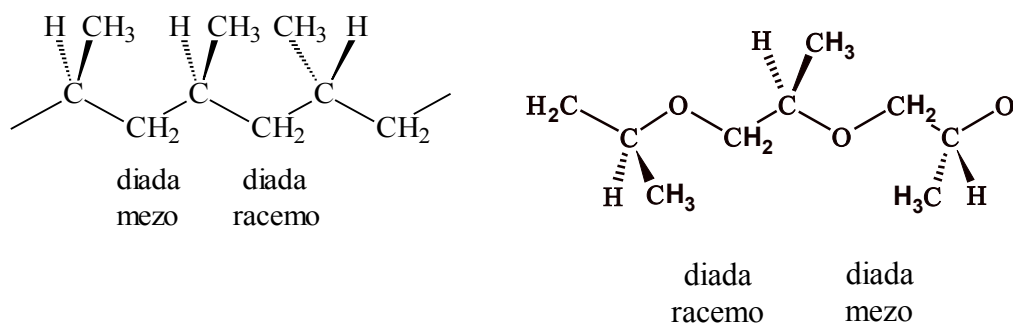
izotaktyczny polipropylen i poli(tlenek propylenu)



syndiotaktyczny polipropylen i poli(tlenek propylenu)



ataktyczny polipropylen i poli(tlenek propylenu)



Katalizatory Vandenbergga. Metyloalumoksan jako katalizator polimeryzacji koordynacyjnej

Jedną z grup katalizatorów polimeryzacji koordynacyjnej stanowią alumoksany, których podstawową jednostką strukturalną jest ugrupowanie **Al–O–Al**. Przy atomach glinu mogą znajdować się grupy alkilowe (-t-Bu, -Et, -Me) lub grupy funkcyjne (-OH, -OR, -OOCR, -Cl itp.), które decydują o właściwościach alumoksanu. Związki te występują w formach di-, tri- i oligomerycznych, o strukturach klatkowych, choć jedynymi scharakteryzowanymi strukturalnie jak dotąd są t-Bu-alumoksany oraz bemit, czyli tlenowodorotlenek glinu (alumoksan z grupą funkcyjną –OH).

Spośród wielu metod syntezy alumoksanów, największe znaczenie ma niskotemperaturowa hydroliza odpowiednich trialkilglinów. Właśnie w ten sposób jako

pierwszy otrzymywał układy do inicjowania polimeryzacji monomerów heterocyklicznych Vandenberg. Stosował on różne alkiłowe pochodne metali (glinu, cynku) i hydrolizował w różnych stosunkach molowych, otrzymując w ten sposób trudne do scharakteryzowania układy alumoksanowe bądź cynkoksanowe, które umożliwiały homo- i kopolimeryzację wielu monomerów heterocyklicznych. Ponieważ atomy glinu w strukturach alumoksanu nie są wysyczone koordynacyjnie (wyjątek stanowi t-Bu-alumoksan, który ze względu na rozbudowaną grupę tert-butyłową jest w stanie wysycić się koordynacyjnie w obrębie własnej cząsteczki), wiążą więc równowagowe ilości niezhydrolizowanych trialkiloglinów. Taka struktura alumoksanów ma wpływ na procesy inicjacji i propagacji zachodzące podczas polimeryzacji monomerów heterocyklicznych. Otrzymane polimery są zakończone grupami hydroksylowymi, co umożliwia wykorzystanie ich jako makrosegmentów elastycznych w syntezie poliuretanów.

Produkt handlowy – metyloalumoksan (MAO), $[-Al(CH_3)O-]$ – nie ma jednoznacznie określonej struktury. Na podstawie analogii do t-Bu-alumoksanu i obliczeń mechaniki kwantowej można domniemywać, że najbardziej stabilną strukturą jest forma klatkowa złożona z 12 merów.

Do niedawna metyloalumoksan był wykorzystywany jako składnik katalizatorów tylko w polimeryzacji koordynacyjnej olefin, styrenu i innych monomerów zawierających wiązania nienasycone węgiel-węgiel. W chwili obecnej trwają owocne badania nad polimeryzacji monomerów heterocyklicznych wobec MAO.

BHP podczas stosowania związków metaloorganicznych

Ze względu na bardzo dużą reaktywność związków metaloorganicznych należy ściśle stosować się do instrukcji posługiwania się tymi związkami. Cechą charakterystyczną tej grupy związków jest ich wrażliwość na utlenienie oraz gwałtowny przebieg reakcji ze związkami zawierającymi ruchliwe protony (woda, alkohole, kwasy) często z samozapłonem. Wszystkie operacje ze związkami metaloorganicznymi muszą być wykonywane w atmosferze suchego i odtlenionego azotu z użyciem całoszklanych strzykawek. Stosowana aparatura podłączona do układu próżnia-azot musi być przed wprowadzeniem reagentów trzykrotnie ewakuowana i napełniana osuszonym i odtlenionym azotem. Stosowane rozpuszczalniki przed reakcją należy osuszyć i przedestylować w atmosferze azotu. Pobieranie wszystkich reagentów musi się odbywać z użyciem nasadek azotowych w strumieniu gazu obojętnego.

Przepisy przeciwpożarowe

W razie rozlania się związków glinoorganicznych ogień należy gasić piaskiem, kocem z tkaniny szklanej, gaśnicą śniegową lub – lepiej – proszkową. Inne gaśnice nie nadają się do gaszenia, gdyż ich zawartość reaguje wybuchowo z tymi związkami. Po ugaszeniu pożaru należy natychmiast otworzyć okna i w miarę możliwości nie przebywać w tym pomieszczeniu aż do całkowitego wywietrzenia.

Pierwsza pomoc

W razie obłania się związkami glinoorganicznymi należy to miejsce natychmiast opłukać zimną wodą, potem alkoholem etylowym rektyfikowanym. Po założeniu tymczasowego opatrunku należy niezwłocznie udać się do przychodni.

Oparzenia związkami glinoorganicznymi są bardzo bolesne, goją się trudno i bardzo długo.

Dodatkowe informacje

Studenci powinni wiedzieć jak reagują związki metaloorganiczne (AlR_3 , ZnR_2) z wodą, alkoholami, kwasami karboksylowymi i aminami. Ponadto wymagana będzie znajomość budowy cząsteczkowej oraz chemizmu kwasu mlekowego oraz laktydu i polilaktydu (Duda A., Penczek S., *Polimery*, 2003, 1, 16). Oprócz tego należy zapoznać się z przebiegiem polimeryzacji o charakterze kontrolowanym w porównaniu do polireakcji niekontrolowanych. Kolokwium będzie obejmowało również zagadnienia opisane w podręczniku pod red. Z. Florjańczyka i S. Penczka "Chemia polimerów" - tom I w rozdziałach: 5.1.,

Ćwiczenie laboratoryjne

Z trójzszyjnej kolby o pojemności 50 cm^3 należy trzykrotnie ewakuować gaz i napełnić azotem przez nasadkę azotową. Następnie przez nasadkę azotową w strumieniu gazu obojętnego wprowadzić przy użyciu strzykawki całoszklanej odpowiednie ilości monomeru oraz inicjatora. Jeżeli substraty są w postaci stałej należy wprowadzić je za pomocą uprzednio zaazotowanego przesypu. Do kolby należy podłączyć zaazotowaną chłodnicę zwrotną zakończoną balonikiem, umieścić element mieszający i dodać w przepływie azotu odpowiednią ilość katalizatora. Kolbę zanurzyć w stopie Wood'a, rozgrzanym do zadanej temperatury i prowadzić reakcję przez określony czas. Po zakończeniu reakcji, mieszaninę preakcyjną należy schłodzić, rozpuścić w chlorku metylenu i wytrącić na schłodzony metanol. Otrzymany produkt suszyć w suszarce próżniowej przez 24h.