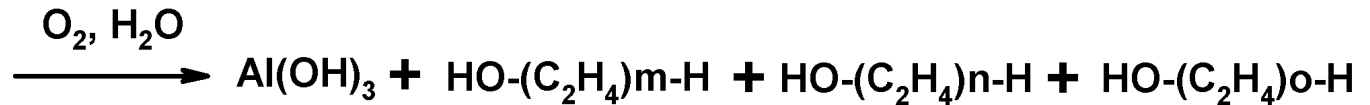
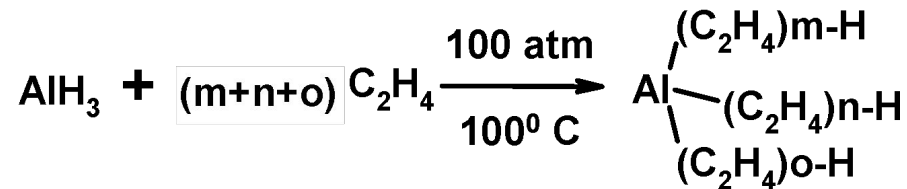
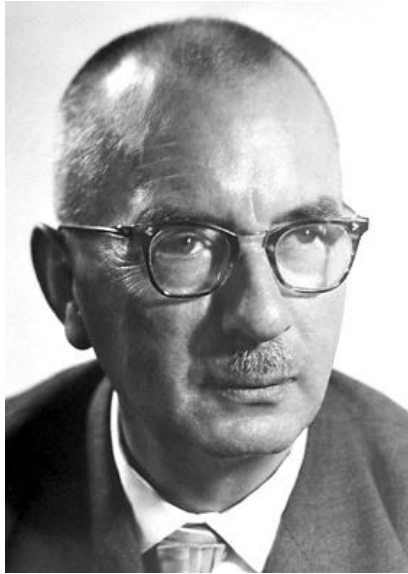
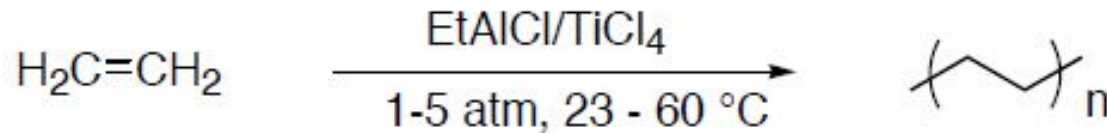


Ионно-координационная полимеризация



Карл Циглер
(1898 - 1973)



ПН
Д

Ионно-координационная полимеризация



Джулио Натта
(1903 - 1979)



**Полученный полипропилен имел
высокую степень
стереорегулярности и
кристалличности**

1963 год, К. Циглер и Дж. Натта – Нобелевская премия

«За вклад в открытие и развитие фундаментальных методов синтеза органических макромолекул из простых ненасыщенных углеводородов с помощью каталитической полимеризации»

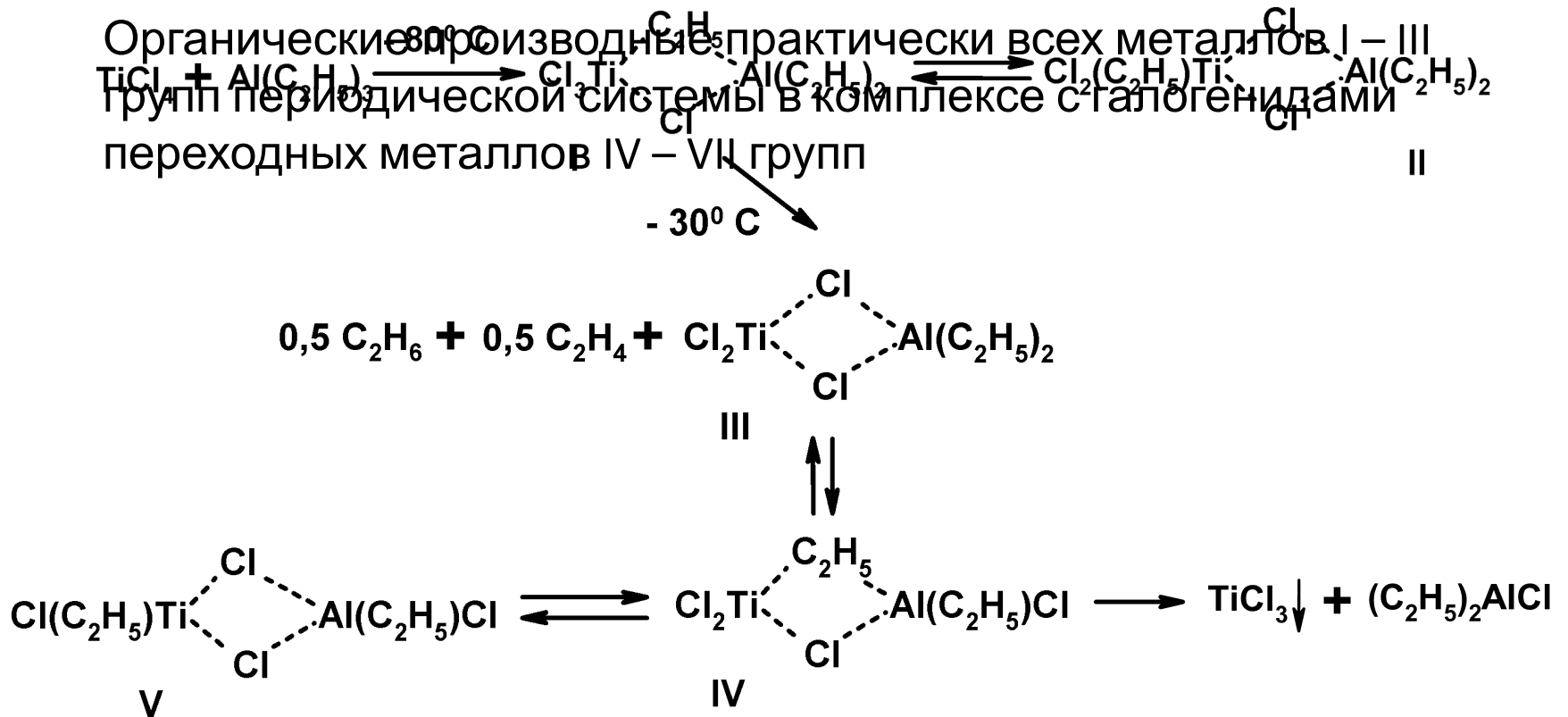
Ионно-координационная полимеризация

Полимеризация виниловых мономеров при каталитическом участии комплексов металлоорганических соединений I – III групп периодической системы с соединениями переходных металлов IV – VII групп

Ионно-координационная полимеризация

Катализаторы Циглера-Натта

Органические производные C_2H_5 практически всех металлов I – III групп периодической системы в комплексе с галогенидами переходных металлов IV – VII групп

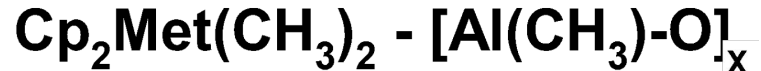
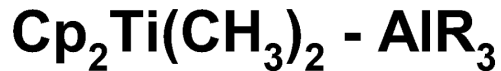


Ионно-координационная полимеризация

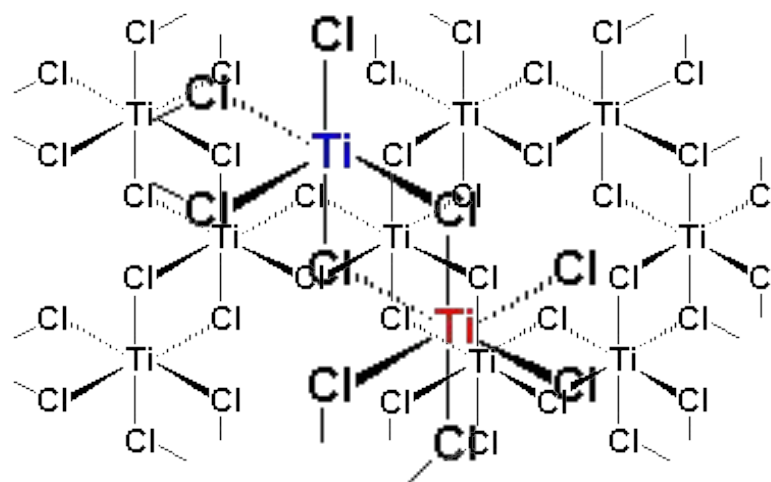
Катализаторы Циглера-Натта

- 1 поколения: $\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_3$
- 2 поколения: $\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_3 +$ кислота Льюиса
- 3 поколения (на носителях): $\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_3 + \text{MgCl}_2$

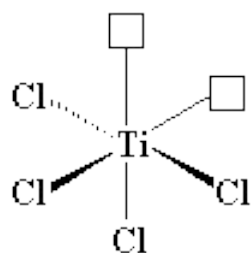
гомогенные катализаторы Циглера- Натта:



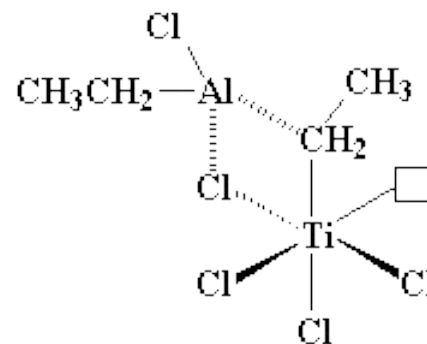
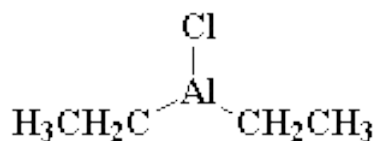
Особенность строения катализатора Циглера - Натта



a crystal of α -TiCl₃

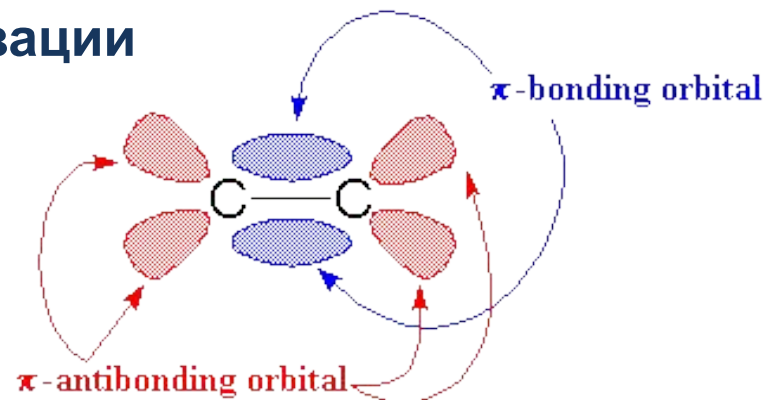
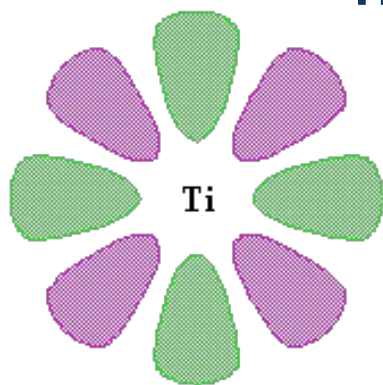


+

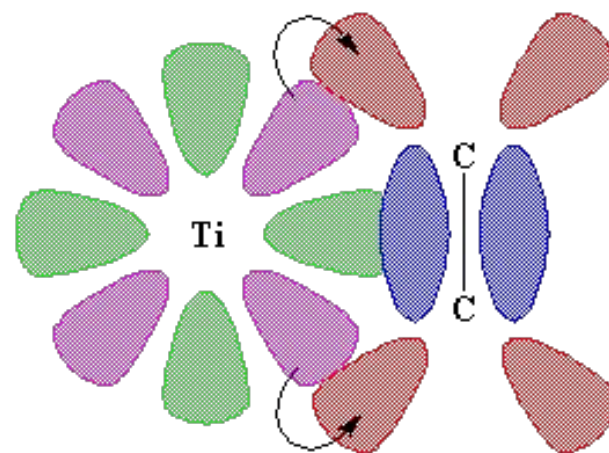
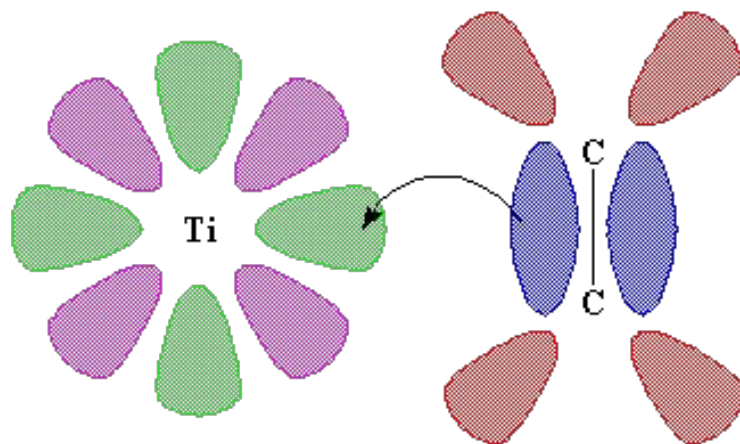


Особенность строения катализатора Циглера - Натта

Начало полимеризации

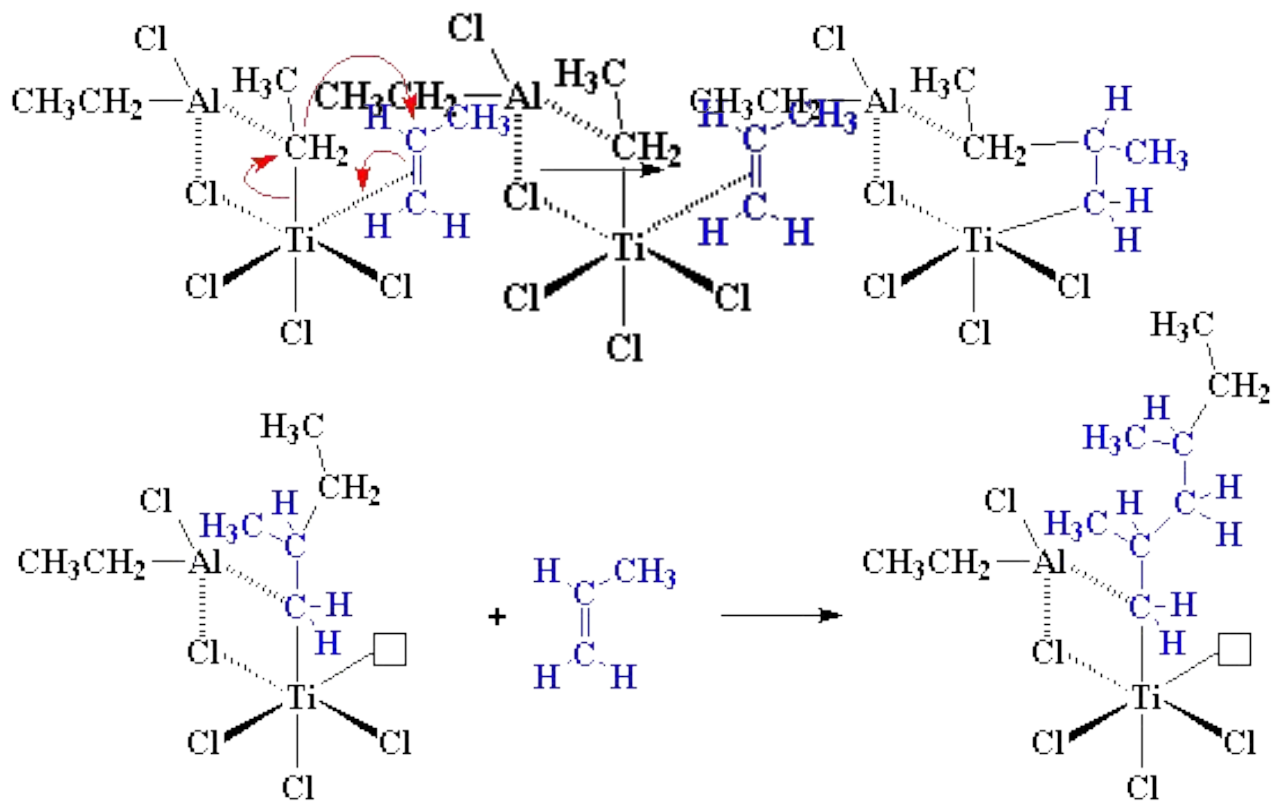


The π -orbitals of an alkene monomer



Полимеризация

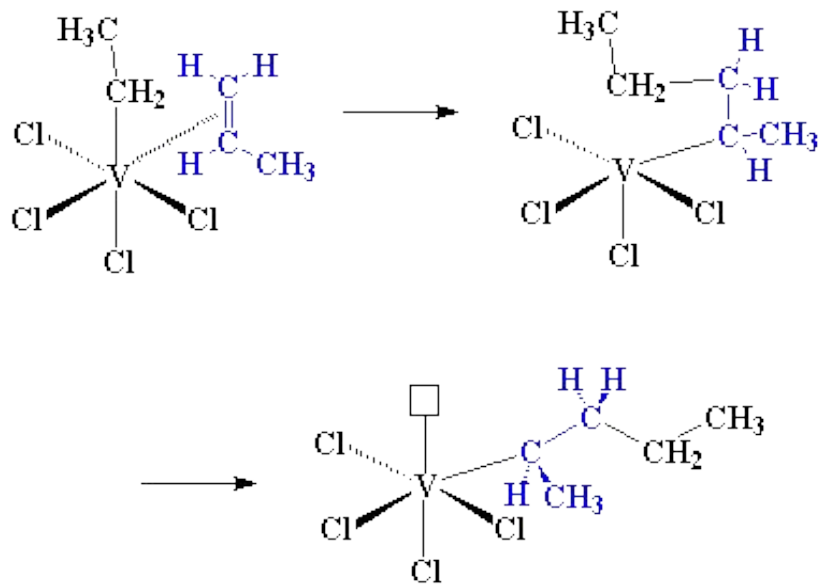
Механизм



Изотактический
полипропилен

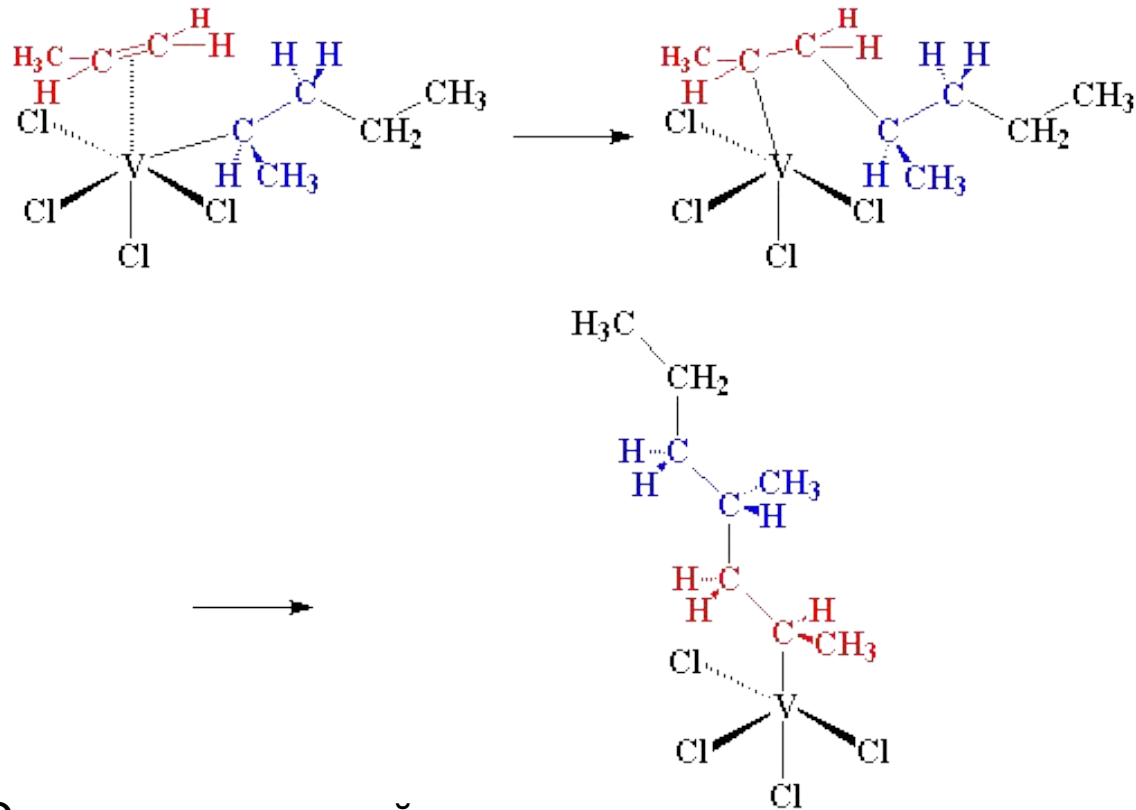
Полимеризация

Механизм



Полимеризация

Механизм

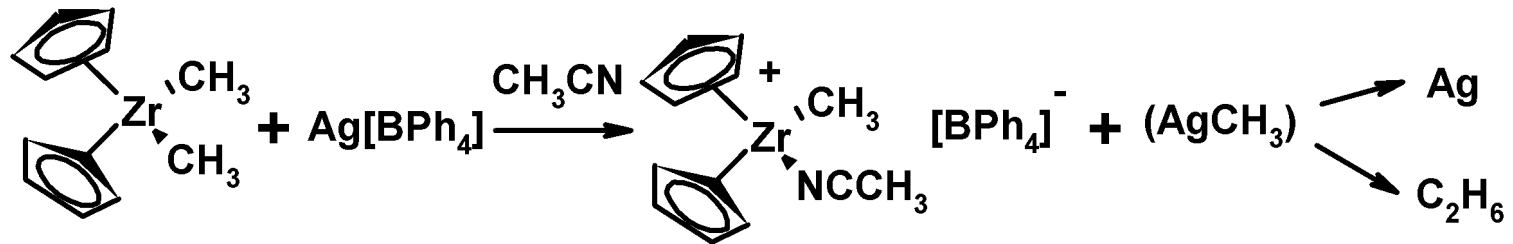
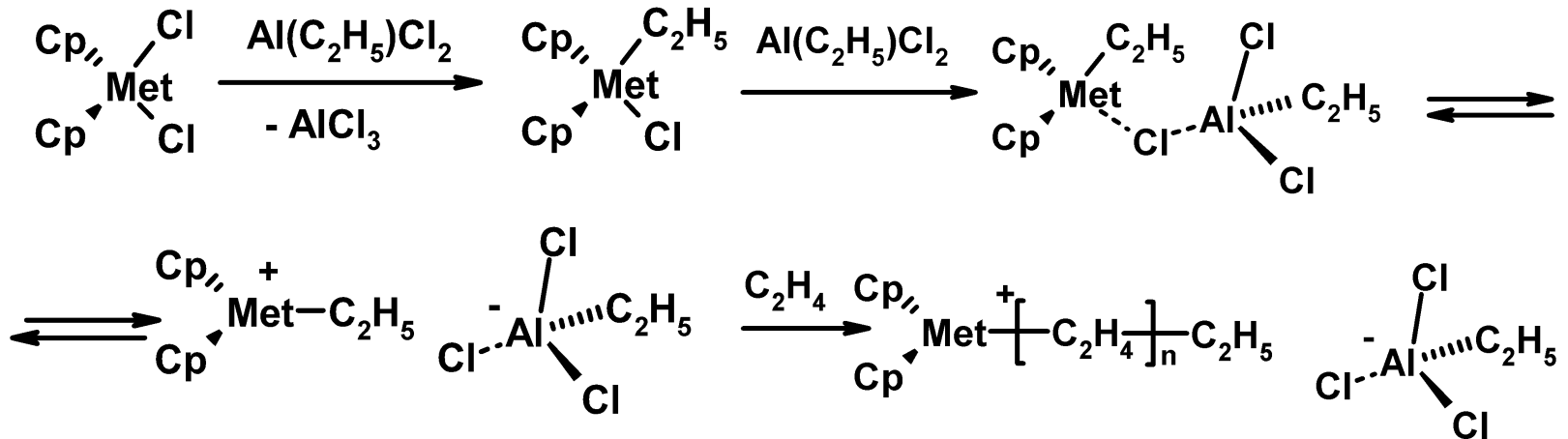


Синдиотактический
полипропилен

Гомогенные катализаторы

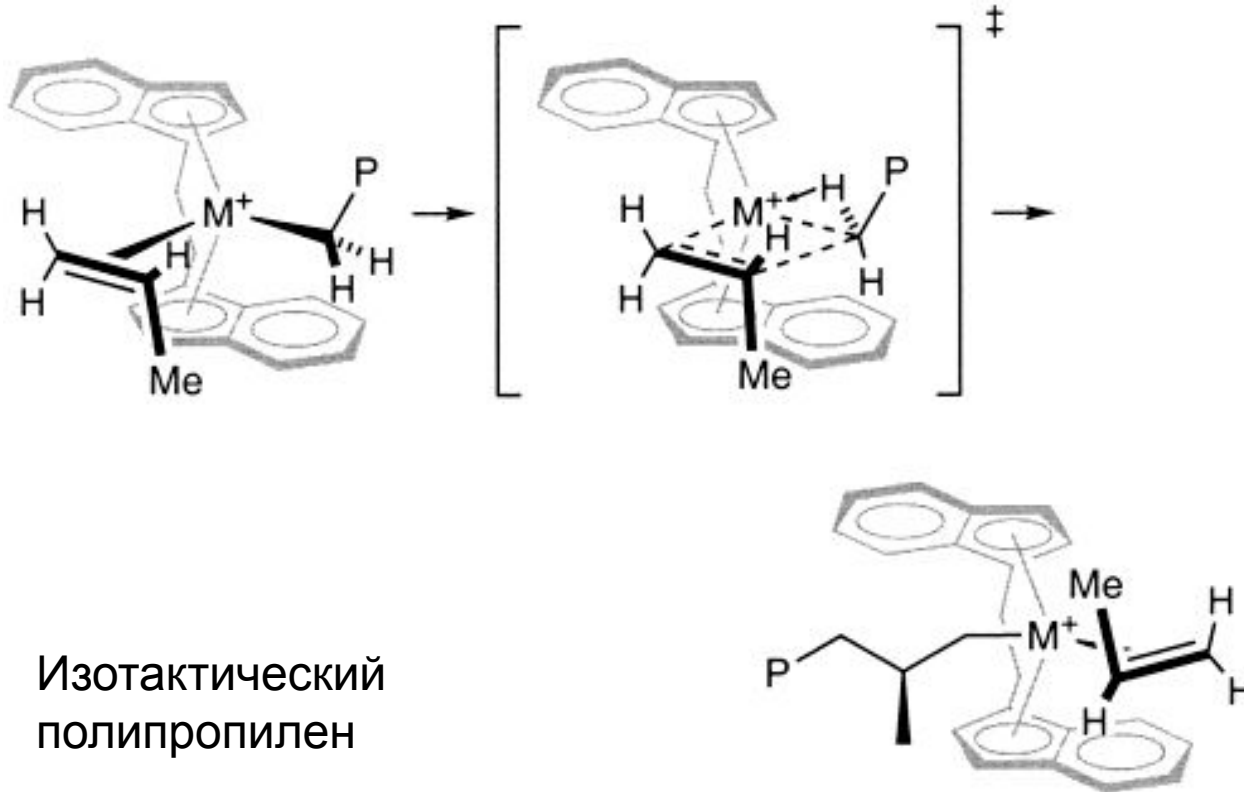
Циглера-Натта

Металлоценовые



Гомогенные катализаторы Циглера-Натта

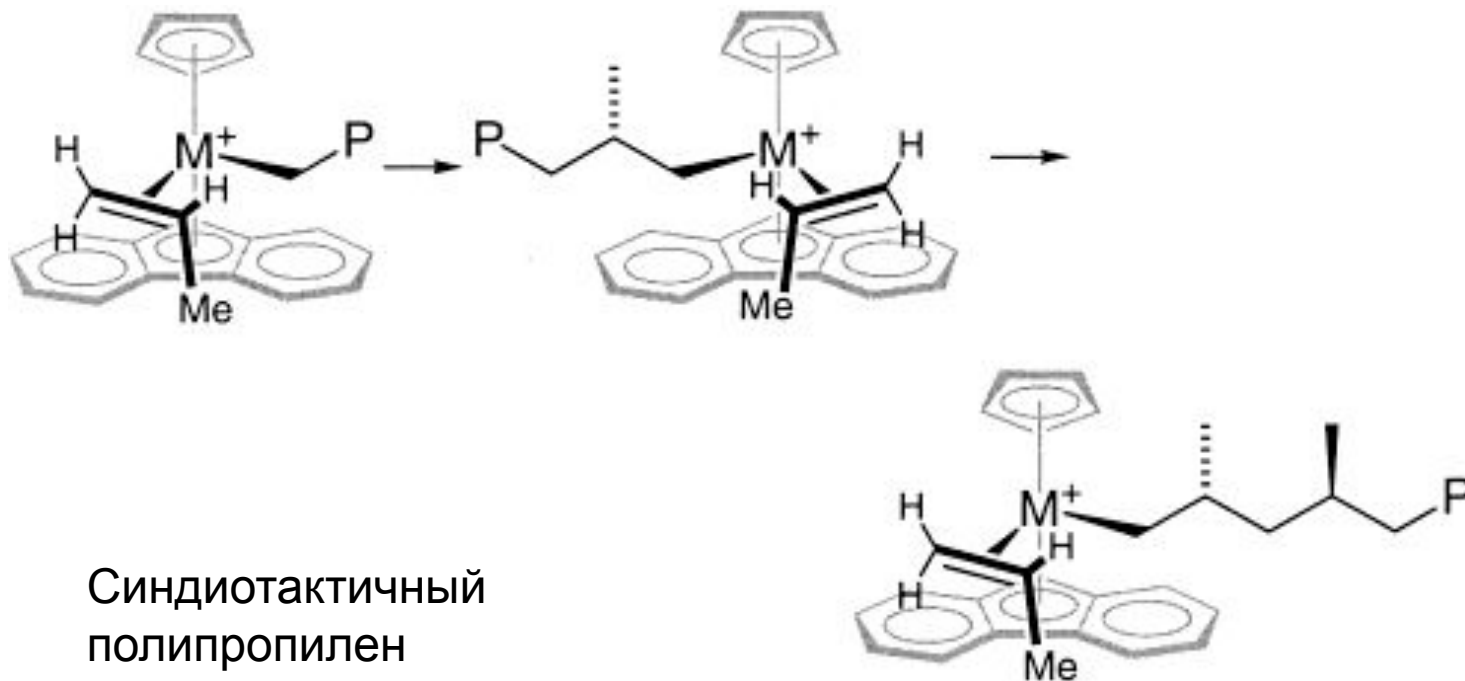
Металлоценовые



Изотактический
полипропилен

Гомогенные катализаторы Циглера-Натта

Металлоценовые

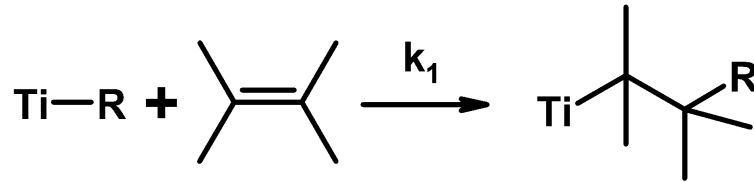


Кинетика координационно-ионной полимеризации

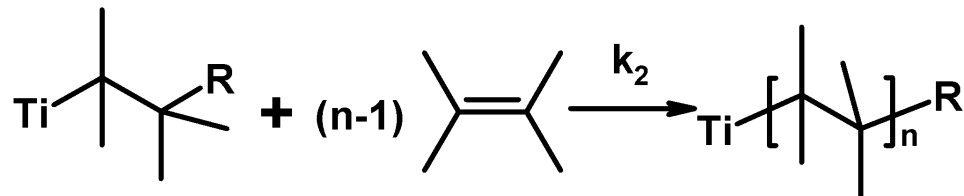
В присутствии гетерогенного катализа

Стадии процесса полимеризации:

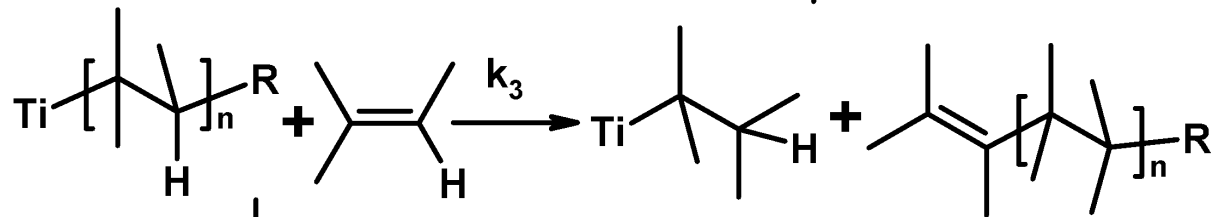
□ Инициирование



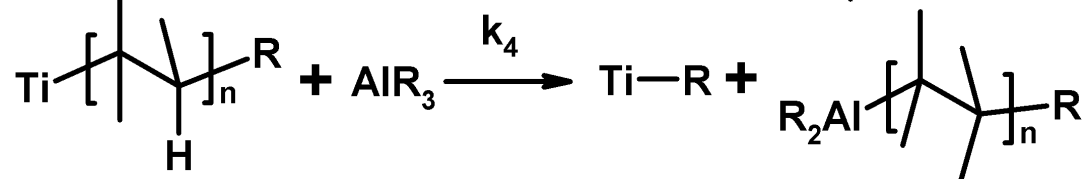
□ Рост



□ Передача цепи на мономер



□ Передача цепи на триалкилалюминий



Кинетика координационно-ионной полимеризации

В присутствии гетерогенного катализа

Общей чертой гетерогенной координационно-ионной полимеризации является линейная зависимость от площади поверхности катализатора

$$v_2 = k_2 \times [M] \times [I]_0$$

$[I]_0$ зависит от количества адсорбированного на поверхности

триалкилалюминия и мономера, то $v_2 = k_2 \times Q_M \times Q_A \times S$

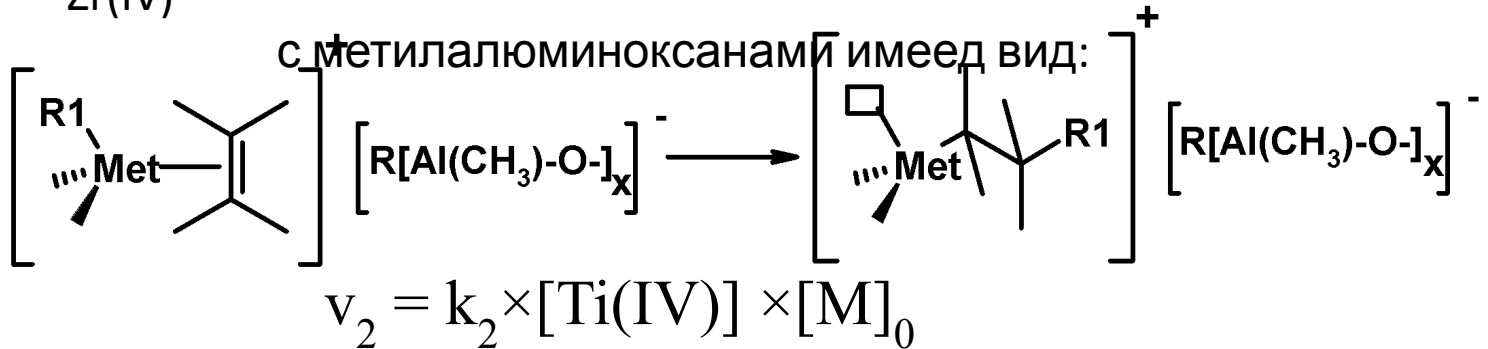
Экспериментально: $v_2 = k_2 \times Q_M \times$

$[I]_0$
Полимеры характеризуются широким молекулярно-массовым распределением

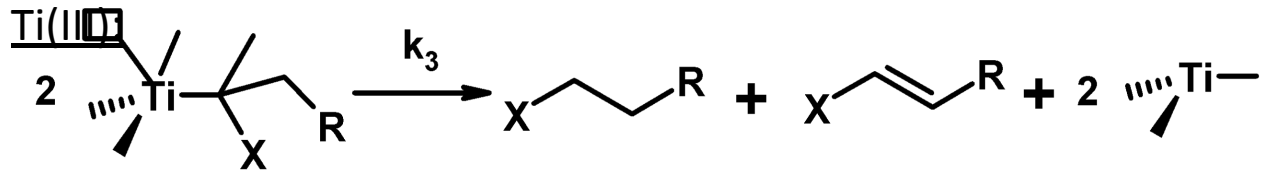
Кинетика координационно-ионной полимеризации

В присутствии гомогенного катализа

Схема образования полимера на комплексах Ti(IV) и Zr(IV)



Основная причина обрыва цепи – восстановление Ti(IV) до

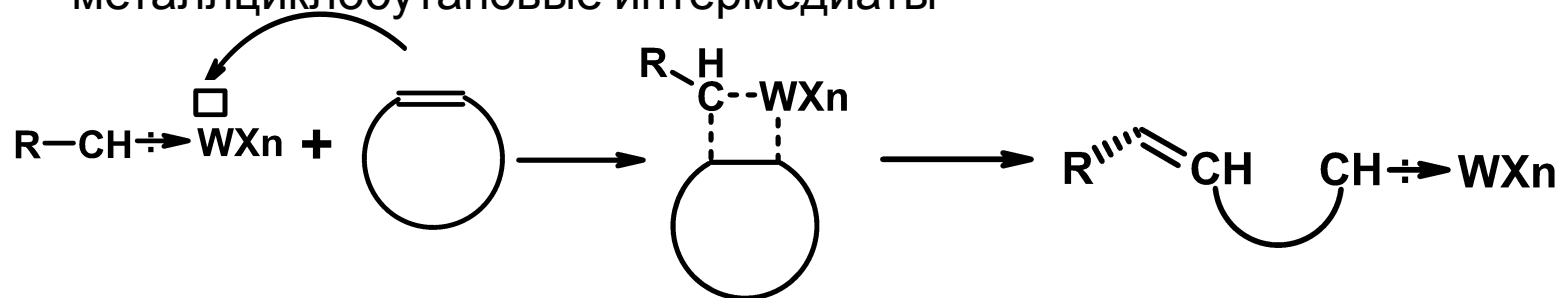


$$\bar{P}_n = \frac{v_2}{v_3} = \frac{k_2 [\text{M}]}{k_3 [\text{M}^*]}$$

Координационно-ионная полимеризации циклоалкенов

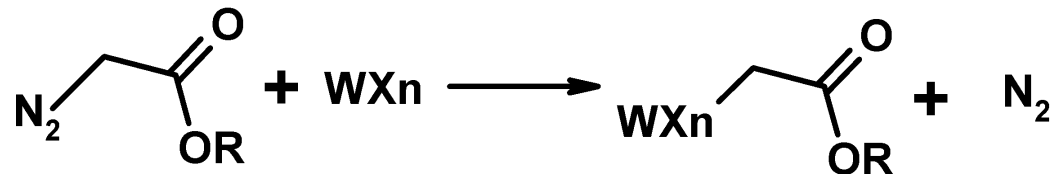
Механизм

В стадиях иницирования полимеризации в присутствии соединений переходных металлом берут участие металлкарбеновые соединения, которые образуют металлциклобутановые интермедиаты



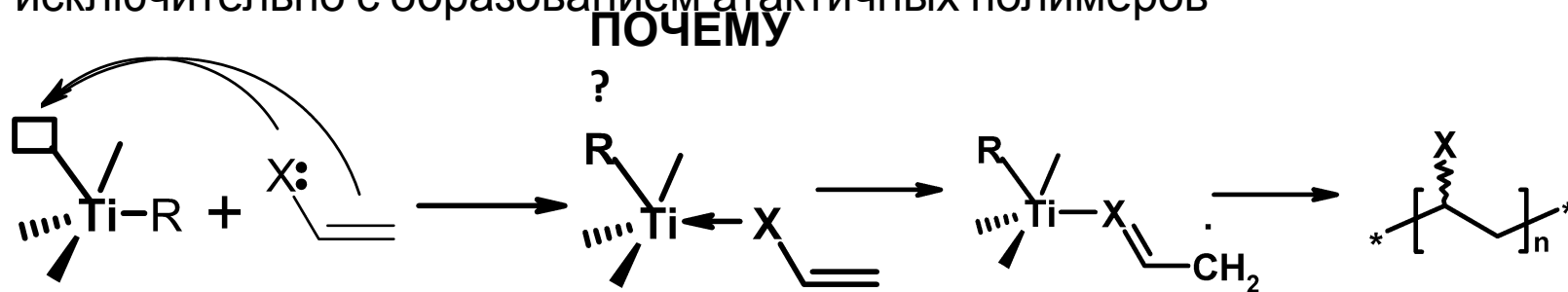
Инициатор

ы:

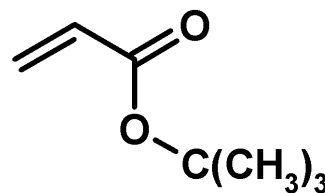
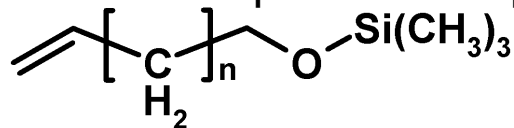


Ионно-координационная полимеризация полярных мономеров

На катализаторах Циглера-Натта акрилонитрил, винилацетат, винилхлорид, акрилаты и метакрилаты полимеризуются исключительно с образованием атактичных полимеров

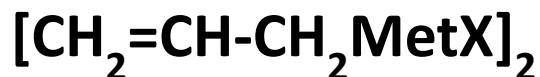


В подобном случае мономер может полимеризоваться в изотактический или синдиотактический полимер, если центр нуклеофильности стерически закрыт.



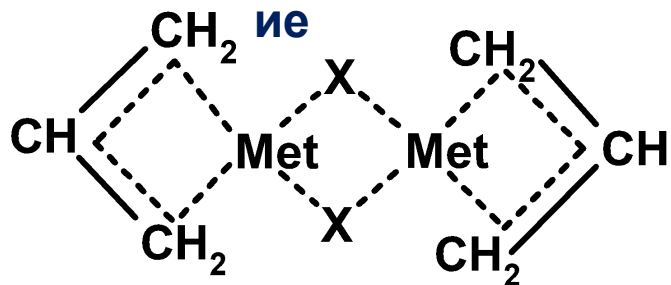
Полимеризация при иницировании π -аллильными комплексами переходных металлов

Общая формула:



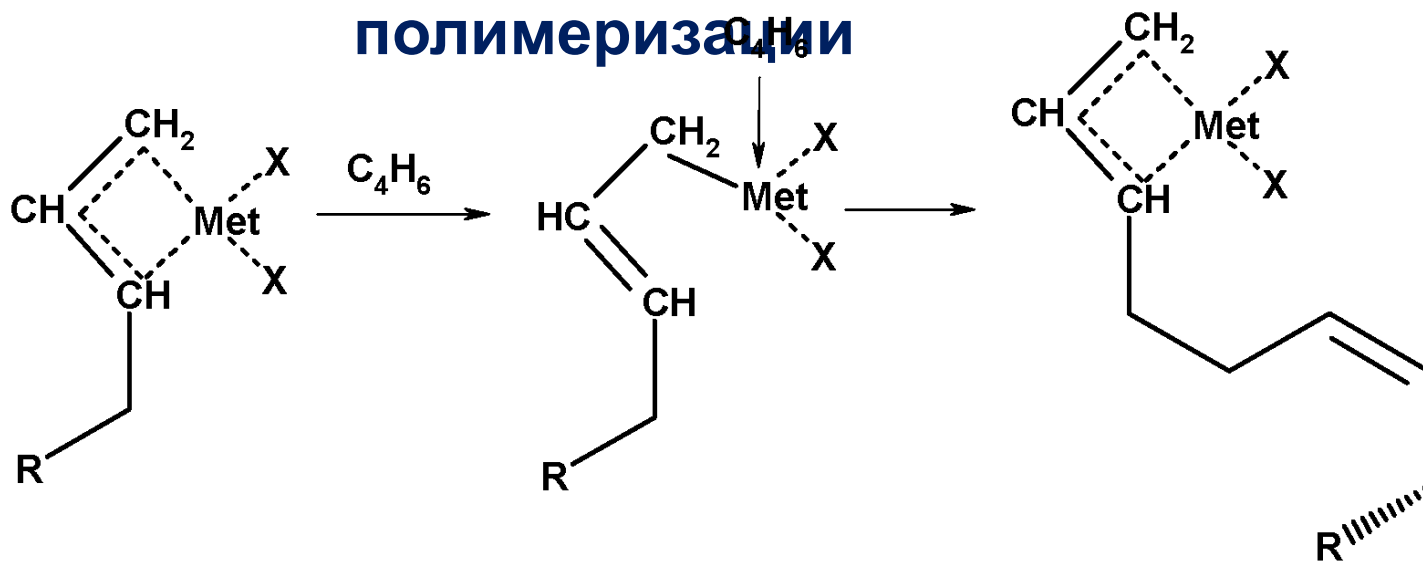
Met = Ni, Co, Cr; X = галоген

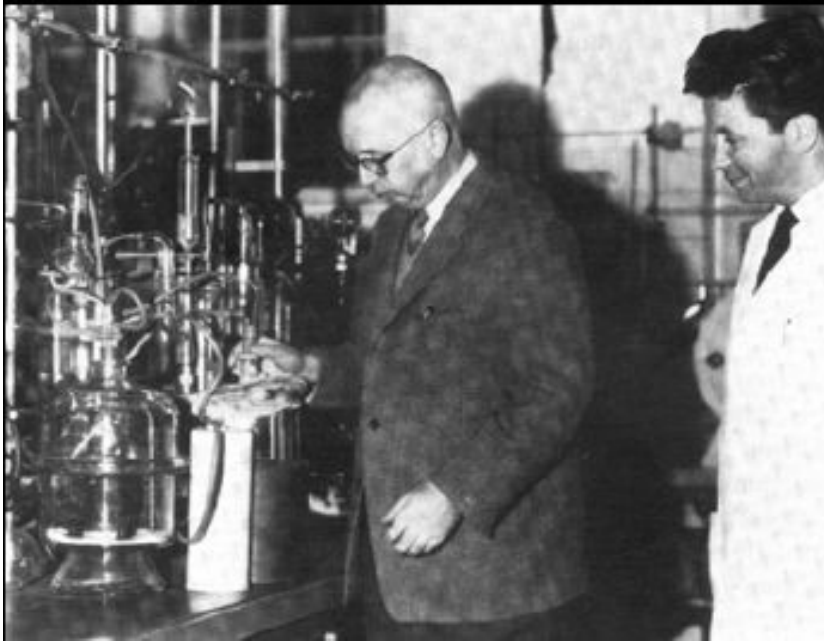
Строение



Полимеризация при иницировании π -аллильными комплексами переходных металлов

Механизм полимеризации





**Карл Циглер
последний Алхимик,
потому что «... он
превратил алюминий
в золото».**