

Direkte Beobachtung von Radikalen bei der Aktivierung von Ziegler-Natta-Katalysatoren**

Thomas Risse,* Jörg Schmidt, Heiko Hamann und Hans-Joachim Freund

Professor Georg Hohlneicher zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung der Niederdruckpolymerisation durch Karl Ziegler und Giulio Natta in den Jahren 1953 und 1954 wurden mehrere Generationen von Katalysatoren entwickelt, die sowohl hinsichtlich der Aktivität als auch der Selektivität bedeutend gegenüber den anfänglich verwandten Systemen verbessert wurden.^[1, 2] Die Literatur zu diesem Themenkomplex ist gewaltig und wächst nicht zuletzt aufgrund neuer Entwicklungen wie Metallocen/Methylaluminoxan-basierter Katalysatoren stetig an. Die dritte Generation von Katalysatoren, auf der hier verwandte Modellkatalysator basiert, wurde als heterogenes Katalysatorsystem 1975 entwickelt. Das detaillierte Verständnis des Reaktionsmechanismus ist jedoch erheblich weniger weit entwickelt als die technische Realisierung der Katalysatoren. Dies liegt vor allem daran, dass eine direkte Charakterisierung der Oberflächenprozesse immer noch eine Herausforderung darstellt. Daher wurden bislang meist indirekte Schlüsse aus der Analyse der entstehenden Produkte gezogen. In den letzten Jahren hat die Gruppe um Somorjai durch Untersuchung eines Modellkatalysators erste Schritte auf dem Weg zu einem Verständnis der Oberflächenprozesse gemacht.^[3-4] Darüber hinaus sind in jüngster Zeit eine Reihe von Ab-initio-Rechnungen zu strukturellen und dynamischen Aspekten des Problems durchgeführt worden.^[5, 6] In der vorliegenden Arbeit wurde ein Modellsystem verwendet, bei dem auf einem epitaktisch gewachsenen MgCl₂-Film Titanatetrachlorid als aktive Komponente verankert wurde. Die Verankerung des TiCl₄ ist in der Vergangenheit mit Elektronenspektroskopie^[7] und jüngst auch in unserer Gruppe mit ESR-Spektroskopie, die die Bedeutung von paramagnetischen Oberflächendefekten für die Adsorption belegt, untersucht worden.^[8] Im Hinblick auf die Aktivität des Katalysators kommt der Aktivierung des Systems mit einem Cokatalysator, in diesem Fall einer Aluminiumalkylverbindung (Trimethylaluminium, TMA und Triethylaluminium, TEA), eine entscheidende Rolle zu. Es ist allgemein akzeptiert, dass die Aktivierung zu einer Reduktion der Titanzentren führt, die im Falle von TMA zur Bildung von Radikalen führt, die formal gemäß der folgenden Bruttogleichung [Gl. (1)] beschrieben werden kann:



[*] Dr. T. Risse, Dr. J. Schmidt, Dr. H. Hamann, Prof. Dr. H.-J. Freund
Abteilung Chemische Physik
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-4316
E-mail: risse@fhi-berlin.mpg.de

[**] Wir danken dem Ministerium für Wissenschaft und Forschung, NRW, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Max-Planck-Gesellschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung.

während die Aktivierung mit TEA über eine Disproportionierung verlaufen soll.^[9-12] Einen direkten experimentellen Beweis für die Entstehung von Radikalen im Zuge der Aktivierung des Katalysators konnte bislang jedoch noch nicht erbracht werden. In der vorliegenden Arbeit wird zum ersten Mal gezeigt, dass mit ESR-spektroskopischen Untersuchungen die Entstehung von Radikalen bei diesem Prozess direkt nachgewiesen werden kann.

Vor einer Diskussion des zentralen Ergebnisses dieses Artikels, nämlich der Beobachtung von Radikalen bei der Aktivierung des Katalysators, soll an dieser Stelle kurz die Struktur und Morphologie des nicht aktivierten Katalysators diskutiert werden. Wie schematisch in Abbildung 1a angedeutet ist, wird zunächst ein lagenweise wachsender, epitaktischer MgCl₂-Film in (001)-Orientierung auf einem Pd(111)-Einkristall gezüchtet.^[13] Die äußere Lage des Films besteht aus Chloridionen. Der Film ist zwischen 6 und 12 Lagen dick, wie sich mit LEED (Low Energy Electron Diffraction) und Auger-Spektroskopie ermitteln lässt. Darüber hinaus kann man mit CO-Adsorptions/Desorptionsexperimenten zeigen,

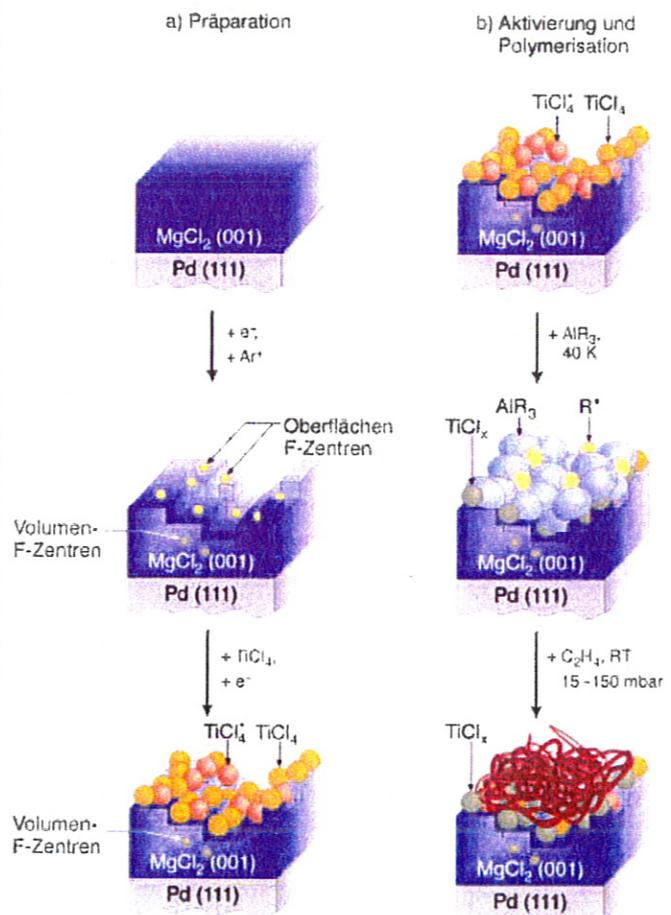


Abbildung 1. Präparation des Modellkatalysators. a) Oben: Präparation eines gut geordneten, defektfreien MgCl₂-Films. Mitte: Defekterzeugung; Farbzentren sind durch gelbe Kugeln symbolisiert. Unten: Verankerung von TiCl₄; TiCl₄^{*} (rot) symbolisiert TiCl₄, das an Farbzentren adsorbiert ist. b) Oben: siehe untere Graphik in a). Mitte: Adsorption von AlR₃ bei 40 K; Alkyldradikale sind durch gelbe Kugeln symbolisiert. Unten: Katalysator nach der Polymerisation von Ethen. TiCl₄ (grün) symbolisiert reduzierte und eventuell katalytisch aktive Plätze für die Polymerisation.

dass der Film das Substrat vollständig bedeckt. Entsprechend den Ergebnissen von Magni und Somorjai ist eine Adsorption von TiCl_4 auf dieser Oberfläche nur möglich, wenn vorher Defekte auf der Oberfläche erzeugt wurden.^[4] Die erforderlichen Defekte wurden zum einen durch Züchtung des Films im kinetisch kontrollierten Bereich, zum anderen durch Beschuss mit Elektronen und Ionen erzeugt, wobei mit ESR-Spektroskopie eine bestimmte Klasse paramagnetischer Defekte, so genannte Farbzentren, identifiziert werden konnten. Die Bedeutung dieser speziellen Defekte für die Adsorption des TiCl_4 wird durch die Abnahme der Signalintensität nach der TiCl_4 -Adsorption illustriert, die auf einem abseits des Gleichgewichts gewachsenen Film 40% der Ausgangsintensität beträgt. Aufgrund der fehlenden Oberflächensensitivität der ESR-Spektroskopie, lässt sich hieraus folgern, dass ein Teil der beobachteten Defekte Volumendefekte des Films sind.

In der Literatur gibt es Hinweise, dass TiCl_4 während der Verankerung auf der $\text{MgCl}_2(001)$ -Fläche entweder zu Ti^{3+} oder Ti^{2+} reduziert wird. Aus Röntgenphotoelektronenspektren von diesem Modellsystem wurde aber geschlossen, dass ausschließlich Ti^{2+} und Ti^{+} gebildet werden.^[7, 14, 15] Mit der hier verwandten ESR-Spektroskopie lässt sich die Entstehung von isolierten Ti^{3+} -Zentren nach Elektronenbeschuss zeigen, jedoch konnte weder die Anwesenheit noch die Intensität dieses Signals mit der katalytischen Aktivität des Systems korreliert werden. Die verschiedenen oben beschriebenen Schritte der Präparation sind schematisch in Abbildung 1 a zusammengefasst.

Die Aktivierung des $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ -Systems erfolgte durch Gasphasendeposition von TMA oder TEA bei 40 K. Die Infrarot(IR)-Spektren des entstehenden Adsorbats sind typisch für kondensierte Filme oder matrixisoliertes TMA oder TEA. Es können auch Dimere nachgewiesen werden.

Abbildung 2 zeigt ESR-Spektren nach der Reaktion von TMA mit dem $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ -System. Das obere Spektrum ist typisch für eine geringe Titanbedeckung. Erhöht man die Titanbedeckung um den Faktor drei, erhöht sich die ESR-Intensität um den Faktor 1.7, wie in Spektrum b) zu erkennen ist. Die beobachtete Korrelation zwischen deponierter Titanmenge und ESR-Intensität kann im Rahmen eines inselartigen Wachstums des TiCl_4 verstanden werden. Das Spektrum zeigt keinerlei Anzeichen von Ti^{3+} -Spezies. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der Literatur, in der die Reduktion zu Ti^{2+} aufgrund der Reaktion mit Aluminiumalkylverbindungen beschrieben ist.^[14, 15] Obwohl man zunächst die Bildung von Methylradikalen aus der homolytischen Spaltung der formal entstehenden Titan-Methyl-Chlorid-Spezies erwarten würde, zeigt ein Vergleich des beobachteten ESR-Signals mit dem ESR-Spektrum von Methylradikalen aus der Literatur (siehe Abbildung 2 d^[16]) eindeutig, dass die entstehenden Spezies keine Methylradikale sind. Während das Spektrum der Methylradikale aus einem Quartett von Linien besteht, weist das beobachtete Spektrum, obwohl durch vier intensive Resonanzen geprägt, eine Reihe weiterer Signale auf, die im Vergleich zum Methylradikal auf zusätzliche Wechselwirkungen des ungepaarten Elektrons schließen lassen. Durch Vergleich der Linienform des gemessenen Spektrums zu dem anderer Alkylradikale kann die entstan-

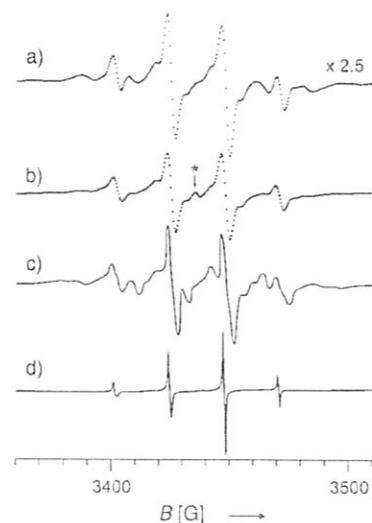


Abbildung 2. ESR-Spektren von Alkylradikalen unter verschiedenen Bedingungen: a) nach der Adsorption von AlMe_3 auf einem Modellkatalysator mit geringem Titangehalt bei 40 K, a) ist um den Faktor 2.5 gegenüber b) vergrößert; b) nach der Adsorption von AlMe_3 auf einem Modellkatalysator mit einer um den Faktor 3 gegenüber a) erhöhten Titanmenge bei 40 K, das mit einem * bezeichnete Signal stammt von einem Untergrundsignal des Systems; c) Ethylradikale in einer Ethylchloridmatrix bei 77 K;^[17] d) Methylradikale auf einer SiO_2 -Oberfläche bei 77 K.^[16]

dene Spezies Ethylradikalen zugeordnet werden. Abbildung 2c zeigt im Vergleich das ESR-Spektrum von Ethylradikalen, die durch Photolyse einer Ethylchloridmatrix entstanden sind.^[17] Die Entstehung der beobachteten Linienform kann wie folgt verstanden werden: Das ungepaarte Elektron koppelt mit Superhyperfeinkopplung an die drei Protonen der Methylgruppe, die selbst bei diesen Temperaturen noch frei rotieren kann und daher drei magnetisch äquivalente Protonen aufweist, die für das intensive Quartett von Linien verantwortlich sind. Die beiden Protonen der Methylengruppe sind hingegen magnetisch nicht äquivalent, da die Adsorption des Moleküls auf der Oberfläche eine Rotation relativ zum Laborkoordinatensystem, das durch das äußere Magnetfeld definiert wird, verhindert. Nimmt man die anisotrope Superhyperfeinwechselwirkung der Methylengruppe als axialsymmetrisch an, so lässt sich die beobachtete Linienform gut reproduzieren, wie bereits von Shiga et al. gezeigt wurde.^[16]

Zwei Fragen müssen an dieser Stelle beantwortet werden:

1. Sind die Radikale, die hier beobachtet wurden, tatsächlich an der Grenzfläche zwischen TMA und $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ entstanden?
2. Wie kann die Entstehung von Ethylradikalen anstelle der auf den ersten Blick erwarteten Methylradikale verstanden werden?

Zur Beantwortung der ersten Frage ist es sinnvoll, die Abhängigkeit des ESR-Signals als Funktion der adsorbierten TiCl_4 -Menge einerseits und der angebotenen TMA-Menge andererseits zu betrachten. Wie oben berichtet, steigt die ESR-Intensität im Bereich geringer TiCl_4 -Konzentration mit Zunahme der TiCl_4 -Menge. Insbesondere findet man in Abwesenheit von TiCl_4 auf der Oberfläche kein ESR-Signal.

Mit steigender TMA-Bedeckung findet man ein Sättigungsverhalten der ESR-Intensität, wie dies für eine Oberflächenreaktion zu erwarten ist. Ein weiteres Indiz für eine Oberflächenreaktion findet sich in der Linienbreite der beobachteten Spektren, die mit steigender Signalintensität zunimmt. Entstehen die Radikale an der Oberfläche, so sollte eine Zunahme der Anzahl von Radikalen auch eine Erhöhung der Radikalkonzentration an der Oberfläche zur Folge haben, die sich durch dipolare Kopplung in einer Linienverbreiterung äußern kann. Alle diese Beobachtungen stützen die Annahme einer Generierung der Radikale an der Grenzfläche zwischen TMA und $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, an der die Alkylierung des TiCl_4 mit nachfolgender Ligandenaustauschreaktion stattfinden sollte. Die homolytische Bindungsspaltung, die dem Ligandenaustauschprozess folgt, sollte primär die Bildung von Methylradikalen zur Folge haben. Bedenkt man die Größe und hohe Mobilität der Methylradikale selbst bei tiefen Temperaturen im festen Zustand,^[18] so sind eine Reihe von Folgereaktionen denkbar.

Eine der wahrscheinlichsten Reaktionen, die zu Ethylradikalen führt, ist in Gleichung (2) gegeben:



Obwohl eine solche Reaktion noch nicht untersucht wurde, kann man grob abschätzen, dass sie energetisch möglich sein sollte. Oberhalb von 50 K kommt es zu einer irreversiblen Abnahme des ESR-Signals, und oberhalb von 80 K ist das Signal gar nicht mehr detektierbar. Dies kann durch die einsetzende Diffusion der Ethylradikale auf der Oberfläche erklärt werden, die beispielsweise durch Rekombination zum Verlust des ESR-Signals führt. Ähnliche Beobachtungen wurden auch für Methylradikale oberhalb von 45 K^[19] und NO_2 auf einer Oxidoberfläche oberhalb von 75 K gemacht.^[20] Nach der Desorption des Trimethylaluminiums von der Oberfläche durch Erhöhung der Temperatur, lässt sich Kohlenstoff auf der Oberfläche nachweisen, was auf eine erfolgreiche Alkylierung des TiCl_4 zurückgeführt werden kann. Entfernt man die TiCl_4 -Spezies, die bereits reagiert haben, von der Oberfläche, in dem man diese beispielsweise leicht mit Argon-Ionen sputtert, so führt erneute Adsorption von TMA zur Bildung neuer Ethylradikale.

Es ist in diesem Zusammenhang interessant, dass eine Aktivierung des Katalysators mit TEA anstelle von TMA ebenfalls einen aktiven Katalysator erzeugt, bei dieser Form der Aktivierung aber nie Radikale beobachtet werden konnten. Dies deckt sich mit Voraussagen aus der Literatur, in denen eine Disproportionierung gemäß Gleichung (3) und (4):



vorgeschlagen wurde. Da im vorherigen Experiment unter vergleichbaren Bedingungen Ethylradikale beobachtet wurden, folgt daraus, dass diese bei 40 K stabil sind, und daher die Entstehung von Ethylradikalen zu einem messbaren ESR-Signal führen sollte. Das Fehlen eines solchen Signals ist demzufolge ein starkes Indiz, dass die Aktivierung mit TEA, wie bereits in der Literatur aus indirekten Schlüssen vorgeschlagen, nicht über einen radikalischen Mechanismus abläuft.^[9-12] Die Aktivierung des Katalysators ist schematisch in

Abbildung 1b zusammengefasst. Nach unserem Wissen ist dies der erste eindeutige experimentelle Beweis, dass die Aktivierung eines heterogenen $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ -Systems mit der Bildung freier Radikale verbunden ist.

Der auf diese Weise hergestellte Modellkatalysator polymerisiert Ethen mit hoher Effizienz. Die Kinetik der Polyethylenbildung wurde mit In-situ-FTIR-Spektroskopie verfolgt. Die Ergebnisse, die an anderer Stelle^[8] detailliert diskutiert werden sollen, lassen sich wie folgt zusammenfassen: Der entstehende Polyethylenfilm ist partiell kristallin, wobei die Kettenlänge deutlich oberhalb von 20 Einheiten liegt. Die Alkylketten weisen hauptsächlich *trans*-Konformation mit einigen gauche-Defekten auf. Die Morphologie des MgCl_2 -Substrats hat einen starken Einfluss auf die Kinetik des Wachstums. Dies führt auf einem rauhen Substrat zu einem Wachstumsmodus des entstehenden Polyethylenfilms, der über einen vergleichsweise langen Zeitraum den Zugang zu den reaktiven Zentren am Interface erlaubt, und dadurch zu einem dicken, aber rauhen Polymerfilm führt. Andererseits kommt die Reaktion bei einem vergleichsweise glatten Substrat bereits nach kurzer Zeit vollständig zum Erliegen, weil das entstehende Polyethylen die Oberfläche komplett bedeckt und so einen weiteren Zugang von Ethen aus der Gasphase zu den reaktiven Zentren am Interface verhindert.

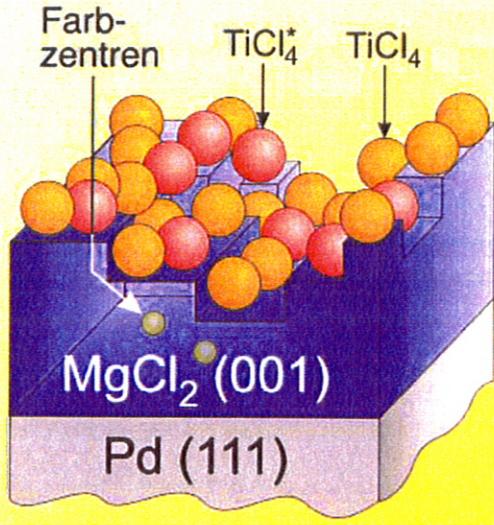
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es gelungen ist, bei der Aktivierung eines katalytisch aktiven Ziegler-Natta-Modellkatalysators die Entstehung freier Radikale mit In-situ-ESR-Spektroskopie nachzuweisen, und gleichzeitig die Präparation des Systems mit oberflächenphysikalischen Untersuchungsmethoden, zu kontrollieren. Der Modellkatalysator polymerisiert Ethen, wobei die Morphologie des Katalysators die Kinetik des gebildeten *trans*-Polyethylens bestimmt.

Experimentelles

Die Experimente wurden in einer Ultrahochvakuumkammer (Basisdruck: 10^{-10} mbar) durchgeführt, die an anderer Stelle detailliert beschrieben wird.^[8, 21] Die Apparatur erlaubt neben der ESR- und IR-spektroskopischen Charakterisierung der Oberfläche auch Untersuchungen mit gängigen oberflächenphysikalischen Methoden. Der Pd(111)-Einkristall, der als Substrat zum Wachstum der MgCl_2 -Filme verwendet wurde, wurde durch Sputter-Ausheil-Zyklen gereinigt. MgCl_2 wurde über eine Knudsen-Zelle, die Teil der Präparationskammer war, auf die Oberfläche geleitet. Während der Bedampfung wurde der Pd(111)-Kristall zunächst bei 700 K für 30–60 Minuten mit MgCl_2 -Dampf behandelt. Die Temperatur der Knudsen-Zelle lag hierbei typischerweise bei 810 K. Nach dieser anfänglichen Bedampfung wurde die Temperatur des Pd-Kristalls auf 610 K reduziert und die Oberfläche dann für weitere 4–5 Stunden mit MgCl_2 bedampft. Während der Deposition mit MgCl_2 stieg der Hintergrunddruck in der Kammer bis auf 10^{-8} mbar an, was hauptsächlich auf den Wasserstoff zurückzuführen ist, der aus dem MgCl_2 austritt. Durch längeres Pumpen konnte der Druck anschließend wieder in den Bereich des Basisdrucks gebracht werden. Um die Sensitivität des ESR-Experiments zu erhöhen, wurden beide Seiten des Pd(111)-Kristalls auf diese Weise präpariert. Für die verschiedenen Schritte der Präparation des Modellkatalysators konnte der MgCl_2 -Film, dessen Zusammensetzung und weitreichende Ordnung mit Auger-Spektroskopie oder LEED kontrolliert wurde, mit Elektronen oder Ionen beschossen werden.

TiCl_4 , Aluminiumalkylverbindungen sowie Ethen sind über die Gasphase auf die Oberfläche dosiert worden. Details der Präparation und Charakterisierung werden an anderer Stelle publiziert.^[8]

- [1] W. Kaminsky, M. Arndt, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, 1997, S. 2405.
- [2] *Ziegler Catalysts: Recent Scientific Innovations and Technological Improvements* (Hrsg.: G. Fink, R. Mühlhaupt, H. H. Brintzinger), Springer, Heidelberg, 1995.
- [3] E. Magni, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 14786.
- [4] E. Magni, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.* 1995, 35, 205.
- [5] M. Boero, M. Parrinello, H. Weiss, S. Hüfner, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 5096.
- [6] C. Martinsky, C. Minot, J. M. Ricart, *Surf. Sci.* 2001, 490, 237.
- [7] T. A. Korányi, E. Magni, G. A. Somorjai, *Top. Catal.* 1999, 7, 179.
- [8] J. Schmidt, T. Risse, H. Hamann, H.-J. Freund, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [9] U. Thewalt in *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, Vol. 40, Teil 1, Springer, Heidelberg, 1977.
- [10] H. de Vries, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 1961, 80, 866.
- [11] C. Beermann, H. Bestian, *Angew. Chem.* 1959, 71, 618.
- [12] F. S. D'yachovskii, N. E. Khrushch, A. E. Shilov, *Kinet. Catal.* 1968, 9, 831.
- [13] D. H. Fairbrother, J. G. Roberts, S. Rizzi, G. A. Somorjai, *Langmuir* 1997, 13, 2090.
- [14] E. Magni, G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* 1997, 377–379, 824.
- [15] S. H. Kim, G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 3922.
- [16] T. Shiga, H. Yamao, A. Lund, *Z. Naturforsch. A* 1974, 29, 653.
- [17] P. B. Ayscough, C. Thomson, *Trans. Faraday Soc.* 1962, 58, 1477.
- [18] R. L. Morehouse, J. J. Christiansen, W. Gordy, *J. Chem. Phys.* 1966, 45, 1751.
- [19] K. Toriyama, M. Iwasaki, K. Nunome, *J. Chem. Phys.* 1979, 71, 1968.
- [20] H. Schlienz, M. Beckendorf, U. J. Katter, T. Risse, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* 1995, 74, 761.
- [21] J. Schmidt, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2001.

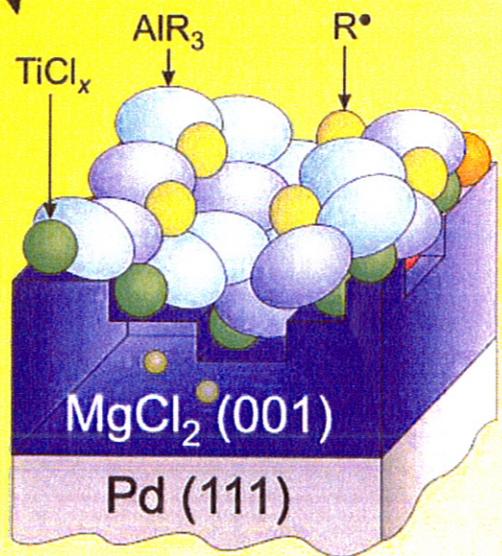


Bei der Aktivierung der Titanzentren eines heterogenen Ziegler-Natta-Katalysators durch Trimethylaluminium (AlMe_3) bilden sich metastabile Alkylradikale als Zwischenprodukte.

+ AlR_3 ,
40 K



Die Entstehung von Ethylradikalen konnte bei tiefen Temperaturen in situ durch ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.



Mehr dazu auf den folgenden Seiten.