

Šezdesetgodišnjica Ziegler-Nattinih katalizatora i stereospecifičnih polimerizacija

DOI: 10.15255/KUI.2014.016
KUI-22/2015
Pregledni rad
Prispjelo 3. lipnja 2014.
Prihvaćeno 17. srpnja 2014.

Z. Janović^{a*} i Z. Vekslj^{b*}

^a Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb

^b Institut Ruđer Bošković, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb

|| Sažetak

Prikazana je povijest otkrića, razvitak i mogućnosti organometalnih katalizatora i stereospecifičnih polimerizacija α -olefina, diena i brojnih vinilnih monomera, Karla Zieglera i Giulia Natta, šezdesetih godina 20. stoljeća. Smatraju se najznačajnijim otkrićima u području katalize, makromolekulnih znanosti i polimernih materijala, pa su njihovim autorima 1963. dodijeljene Nobelove nagrade za kemiju. Uz biografske opise i putova njihovih znanstvenih postignuća, opisan je značaj i velik utjecaj tih otkrića na razvitak temeljnih i primijenjenih istraživanja i novih polimerizacijskih postupaka i procesa. Organometalni katalizatori kompleksi su halogenida prijelaznih metala, najčešće titanija, vanadija, kroma, kobalta, nikla i drugih, te metalnih alkila kao što je trietilaluminij, a u većini slučajeva nastaju polimeri stereoregularnih struktura. Danas su još uvijek u uporabi poznati kao Ziegler-Nattini (Z-N) katalizatori i Z-N stereospecifične polimerizacije. Karl Ziegler, njemački znanstvenik, direktor Instituta Max Planck za istraživanje ugljena u Mülheimu, uz veliki broj otkrića, godine 1953. razvio je novi postupak polimerizacije etilena u linearni polietilen pri blagim reakcijskim uvjetima uz katalitičke kompleksne spojeve Ti/Al. Giulio Natta, talijanski znanstvenik, direktor Instituta za industrijsku kemiju Sveučilišta u Milanu, istraživao je pretežito katalitičke petrokemijske procese, a 1954. prvi je dobio izotaktni polipropilen polimerizacijom propilena preinačenim Ti/Al-katalizatorom. Postavio je mehanizme stereospecifičnih polimerizacija i utvrdio molekulske strukture organskih polimera. Organometalni katalizatori stalno se usavršavaju pa tijekom 1980-ih dolazi do otkrića i nove skupine tzv. metalocenskih katalizatora na temelju kompleksa supstituiranih diciklopentadiena i prijelaznih metala, posebice Zr, Hf, Sc, Th, Ti. Prednost im je dobra topljivost (homogeni sustavi), velika katalitička aktivnost i stereospecifičnost. Njihovom primjenom 1986. dobiven je i proizvodi se i sindiotaktni polistiren. Otkriveni su također i katalizatori na temelju kompleksa Ni, Pd, Zr i Fe s diiminskim i fenoksiiminskim spojevima kojima se dobivaju poliolefini željene strukture i morfološke građe kao i mnogi funkcijski polimeri, blok-kopolimeri i reaktivni oligomeri.

Opisana otkrića i istraživanja organometalnih katalizatora i njihove široke uporabe svrstavaju ih u najbolje primjere razvitka i napretka u kemiji i kemijskom inženjerstvu.

|| Ključne riječi

Karl Ziegler, Giulio Natta, Ziegler-Nattini katalizatori, metalocenski katalizatori, stereospecifične polimerizacije, poliolefini

Uvod

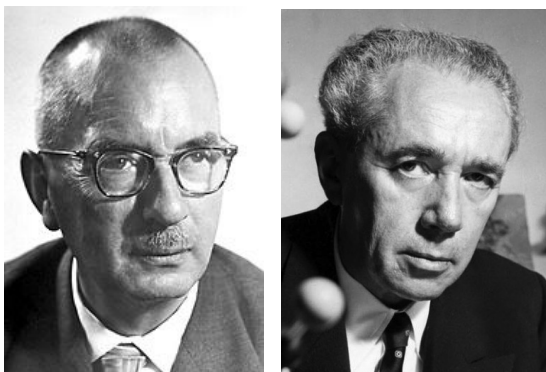
Otkriće organometalnih koordinacijskih katalizatora na temelju metalnih alkila i halogenida prijelaznih metala za reakcije stereospecifične polimerizacije alkena, diena i brojnih vinilnih monomera, Karla Zieglera i Giulia Natta 1953./54. godine, pripada među najznačajnija dostignuća u području katalize, makromolekularnih znanosti i polimernih materijala. Uz blage procesne uvjete reakcije polimerizacije, primjenom mnogih vrsta tih katalizatora omogućuje se nastajanje stereoregularnih polimernih molekula odgovarajuće prostorne građe i posebnih svojstava. Njihovim djelovanjem prvi put su priređene i sintetske makromolekule spiralne, helikoidalne strukture, što je do tada bilo svojstveno samo prirodnim biološkim sustavima. Posebna vrijednost tih otkrića je njihova vrlo brza pretvorba u

izume i inovacije i zatim u izravnoj primjeni u proizvodnji brojnih polimernih materijala, posebice poliolefina.¹⁻³

Prvo otkriće organometalnih katalizatora na temelju titanijevog tetraklorida i dietilaluminijevog klorida i njihovu uporabu za polimerizaciju etilena pod normalnim tlakom u visokomolekulni polietilen (PE) linearnih makromolekula proveo je njemački kemičar prof. Karl Ziegler, Max Plank Institut (prije: Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung) u Mülheimu tijekom 1953. godine.⁴ Poboljšanjem tog katalitičkog sustava talijanski kemijski inženjer Giulio Natta, profesor industrijske kemije na Politehničkom institutu Sveučilišta u Milanu, uspješno je proveo polimerizaciju propilena u izotaktni, kristalasti polipropilen, već 1954. godine, a zatim i polimerizaciju niza drugih monomera ponajprije α -alkena i stirena.^{5,6} Za ta postignuća Karl Ziegler i Giulio Natta (slika 1) dobili su Nobelovu nagradu za kemiju 1963. godine, za "otkrića u području kemije i teh-

* Autor za dopisivanje: Prof. dr. sc. Zvonimir Janović, u mirovini e-pošta: zjanov@fkit.hr

nologije visokomolekulnih polimera".^{7,8} Danas su poznati kao Ziegler-Nattini (Z-N) katalizatori i Z-N stereospecifične polimerizacije. Treba naglasiti da se do tada polimerizacija etilena u visokomolekulni polietilen uspješno provodila samo pod vrlo visokim tlakom od oko 150 – 300 MPa i pri 200 °C – 300 °C, a da nisu bili poznati katalizatori i postupci polimerizacije propilena.⁹



Slika 1 – Dobitnici Nobelove nagrade za kemiju 1963.: Karl Ziegler i Giulio Natta^{7,8}

Fig. 1 – Nobel Prize Winners in Chemistry 1963: Karl Ziegler and Giulio Natta^{7,8}

Polimerizaciju etilena pod niskim tlakom otkrili su i patentirali i istraživači tvrtke Phillips Petroleum Co., SAD, Paul Hogan i Robert Banks također početkom 60-ih godina prošlog stoljeća uz heterogene katalizatore CrO₃ ili MoO₃ na nosaču Al₂O₃/SiO₂. Međutim, zbog politike prevelike tajnosti, a vjerojatno i određenih ograničenja, taj proces nije ni približno doživio razmjere primjene Zieglerovog procesa.¹⁰

Ziegler-Nattini katalizatori koordinacijski su spojevi nastali reakcijom halogenida prijelaznih metala kao: titanija, vanadija, kroma, kobalta, nikla i drugih, te alikaluminijeva klorida, posebice Al(C₂H₅)₃, Al(C₂H₅)₂Cl, Al(C₂H₅)Cl₂, Mg(C₄H₉)I. U većini slučajeva to su krute čestice suspendirane u reakcijskom mediju, pa su po prirodi heterogeni katalitički sustavi. Određeni katalitički kompleksi, posebice s vanadijem, topljivi su u nekim otapalima pa se tada reakcija zbiva u uvjetima homogene katalize, međutim uobičajeno su male stereospecifičnosti.¹¹

Mnogobrojne su vrste Z-N katalizatora, a razlikuju se u sastavu, strukturi, djelotvornosti i stupnju stereospecifičnosti. Njihovim djelovanjem, osim što se dobivaju polimeri koji ne nastaju drugim polimerizacijskim mehanizmima kao polipropilen i poliiizopren, nastaju polimeri vinilnih i niza drugih monomera pretežito stereoregularne strukture i zato velikog stupnja kristalnosti, velike molekulne mase, odgovarajuće morfološke građe i poboljšanih mehaničkih svojstava.

Tijekom sljedećih desetljeća obavljaju se opsežna istraživanja u akademskim laboratorijima, posebice u industrijskim razvojnim institutima po čitavom svijetu, od Amerike, Europe i Rusije do Kine i Japana, kako bi se dobio potpuniji uvid u složeni mehanizam djelovanja Z-N katalizatora i

na taj način poboljšala katalitička djelotvornost i stupanj stereoregularnosti i proširilo područje uporabe.^{12,13} Velik napredak u stereospecifičnim polimerizacijama, posebice etilena i propilena, postignut je priređivanjem Z-N katalizatora na kristalnom, usitnjenom MgCl₂-nosaču uz dodatak katalitičkih promotora elektron-donirajućih i/ili akceptorskih spojeva.¹⁴

Također, vrlo velik napredak u razvoju Z-N katalizatora postignut je otkrićem nove skupine tzv. *metallocenskih* katalizatora. Naziv je preuzet od ferocena, kompleksa željeza i ciklopentadiena, u kojem je metal preko π-elektrona povezan s dva petočlana prstena. Prvi takav katalizator neovisno su otkrili D. S. Breslow¹⁵ i G. Natta¹⁶ 1957. godine, bis(ciklopentadienil)titanijev diklorid aktiviran alkil-aluminijevim kloridom za polimerizaciju etilena. Zadovoljavajuća aktivnost postignuta je u prisutnosti vode hidrolizom Al-alkila. Međutim, W. Kaminsky i suradnici sa Sveučilišta u Hamburgu, tijekom osamdesetih godina prošlog stoljeća otkrili su vrlo djelotvorne katalizatore polimerizacije etilena i propilena na temelju cirkonocen-klorida i metilaluminooksana kao kokatalizatora.¹⁷

Posebna vrijednost otkrića Ziegler-Nattinih katalizatora njihova je brza primjena razvitkom novih polimerizacijskih procesa od šaržnog u otapalu do kontinuiranog procesa u plinskoj fazi, procesa u fluidiziranom katalitičkom sloju i kapljevitoj fazi u cijevnom reaktoru.¹⁸⁻²⁰ Na taj način omogućena je i velika proizvodnja novih vrsta polimernih materijala kao što su: polietilen visoke gustoće, linearni polietilen niske gustoće, izotaktni polipropilen, sintetski elastomeri etilen/propilen i etilen/propilen/dien, kao i dimeri i oligomeri etilena i propilena, zatim poli(1-buten), *cis*-1,4-poliizopren, *cis*-, *trans*- i 1,2-poibutadien i izotaktni i sindiotaktni polistiren i blok-kopolimeri stiren/butadien/stiren. Tim mehanizmom također polimeriziraju i razgranani terminalni alkeni, kao što su 3-metilbut-1-en, 4-metilpent-1-en, 4- i 5-metilheks-1-en, a zatim ciklički alkeni, ciklopropani, ciklobuteni, metilcikloalkeni i neki ciklodieni, a također i acetilen i njegovi supstituirani analozi.²¹ Danas se u svijetu (2013.) proizvodi oko 350 milijuna tona sintetičkih polimernih materijala, od toga oko 170 milijuna tona na temelju etilena i propilena (slika 2), s time da se više od 120 milijuna tona dobiva uz Z-N katalizatore.^{22,23}



Slika 2 – Prikaz svjetskih proizvodnih kapaciteta polietilena (PE) i polipropilena (PP)²²

Fig. 2 – Global installed capacity of polyethylene (PE) and polypropylene (PP)²²

Povijest otkrića: nobelovci

Karl Ziegler

Karl Ziegler, njemački kemičar, rođen je 26. studenoga 1898. u mjestu Helsa blizu Kassela, a studij kemije završio je na Sveučilištu u Marburgu, gdje je i doktorirao 1920. godine. Na istom je fakultetu postao asistent, a poslije i predavač kemije na Sveučilištu u Frankfurtu. Godine 1926. postaje profesorom organske kemije na Sveučilištu u Heidelbergu, gdje je proveo sljedećih deset godina. Karl Ziegler, tada već svjetski prepoznatljiv znanstvenik, 1936. imenovan je profesorom i direktorom Kemijskog instituta Sveučilišta Halle/Saale. Uveo je tada i novu kemijsku disciplinu, fizikalno – organsku kemiju, a posebice je istraživao utjecaj katalizatora na mehanizam i kinetiku organskih reakcija, kojom se bavio skoro čitav život, od temeljnih istraživanja do izravno primjenljivih u industrijskim procesima uz sudjelovanje mnogobrojnim suradnika i studenata.²⁴ U početnom razdoblju posebice je istraživao stabilne radikale s trovalentnim ugljikom pretežito s aromatskim supstituentima, pa je objavio mnoge sintetske metode njihove pripreme. Priredio je i brojne alkile alkalijskih metala, najviše Li i Na, topljive u organskim otapalima i istražio njihove katalitičke primjene. K. Ziegler otkrio je i metode sinteze velikih prstenastih alicikličkih ketona ciklizacijom dugolančastih ugljikovodika s cijanskom skupinom uz Li ili Naminske soli. Tom metodom priredio je i poznati muskon, pa je na tom području surađivao i s našim nobelovcem Lavoslavom Ružičkom.²⁵

Karl Ziegler je 1943. postavljen za direktora prestižnog Max-Planck instituta za istraživanje ugljena u Mülheimu (prije: Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung), gdje je boravio sve do umirovljenja 1969. godine. U nastavku istraživanja katalitičkog djelovanja alkila alkalijskih metala istraživao je reakciju polimerizacije butadiena; postavio mehanizam i kinetiku reakcije i njihov utjecaj na konfiguraciju nastalih makromolekula (*cis*-1,4; *trans*-1,4; 1,2-). Ta su otkrića bila osnova za proizvodnju sintetičkog kaučuka, kasnije poznatog pod komercijalnim nazivom "buna-kaučuk" (od butadien/natrij), a kopolimerizacijom butadiena sa stirenom dobiven je tzv. "buna S-kaučuk" do danas najpoznatiji sintetički kaučuk.²⁶

Prof. K. Ziegler godinama je istraživao i reakcije oligomerizacije α -olefina (tzv. Aufbau-reaktion) posebice etilena katalizirane aluminijevim alkilima. Nastali viši olefini s krajnjom dvostrukom vezom lako se prevode u odgovarajuće epoksidge, alkohole, kiseline i sl. i imaju izravnu primjenu. Reakcija se zbiva usmjeravanjem rasta molekule djelovanjem trialkilaluminija, "umetanjem", adicijom molekula etilena na C–Al vezu. Nastali viši Al-alkili pri povišenoj se temperaturi razgrađuju na smjesu viših α -olefina i početni trietilaluminij. Provedbom reakcije u metalnom reaktoru slučajno je otkriveno da Ni-spojevi (prethodno se u istom reaktoru obavljala reakcija hidriranja uz Ni-katalizator) dovode do kvantitativnog nastajanja dimera, 1-butena. Istom reakcijom propilen i 1-buten kao i viši α -olefini također kvantitativno stvaraju odgovarajuće dimere. O tim radovima tada je rečeno i napisano "Karl Ziegler is the last Al-Chemist, because he turned aluminium into gold".²⁷ Vjerojatno je najveće otkriće K. Zieglera, kada je njegov doktorand Heinz Breil (26. 10. 1953.) napravio eksperimen-

ment koji je revolucionirao polimernu kemiju; zagrijavanjem etilena (100 °C, 100 bar) u otapalu uz katalizator, smjesu Zr-acetilacetonat / trietilaluminij, umjesto oligomera reakcijom polimerizacije nastao je kruti visokomolekulni polietilen. U nastavku tih istraživanja utvrđeno je da se slični rezultati postižu s katalizatorima koji se sastoje od kloriranih aluminijevih alkila uz veći broj klorida prijelaznih metala od kojih je vrlo djelotvoran TiCl₄.²⁶ K. Ziegler je već tri tjedna nakon uspjelog pokusa, 17. 11. 1953. sa suradnicima predao zahtjev za patentnu zaštitu pronalaska "Proces dobivanja visokomolekulnog polietilena"²⁸ (slika 3).



Slika 3 – Patentna prijava Karla Zieglera za postupak dobivanja polietilena²⁸

Fig. 3 – Copy of the first page of Karl Ziegler's Patent for polyethylene production²⁸

Traži se zaštita postupka kojim se dobiva polietilen zagrijavanjem etilena pod tlakom od 10 bar ili više i temperature 50 °C ili više uz smjesni katalizator koje se sastoje od trietilaluminija i spojeva prijelaznih metala kao što su: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo ili W. Slijedilo je nekoliko patenata kojim se proširio sastav katalizatora, pa se navode i uranijevi spojevi, dialkilaluminijev klorid i alkili magnezija i cinka.

Prvi pokusi polimerizacije propilena istim postupkom nisu dali rezultata, ali su uputili i do krivoga zaključka, što je i bio razlog da je u tom patentu izostavljena polimerizacija propilena. Uzrok je poslije pripisan nečistoćama monomera, jer je s vrlo čistim propilenom nastao polimer. Prijavljeni su patentni zahtjevi tijekom kolovoza 1954., međutim, mjesec dana prije (srpanj 1954.) talijanska tvrtka Montecatini prijavila je pronalazak polimerizacije propilena skupine autora na čelu s Giulio Nattom. Također je važno da je već 1958. započela proizvodnja u pogonu Ferrara. Taj slijed događanja doveo je do kasnijih sporova i prijepora dva nesumnjivo genijalna istraživača, Karla Zieglera

i Giulia Natta. Treba ipak naglasiti da je Zieglerov sustav $\text{TiCl}_4 / \text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ bio "slab" katalizator. Dobiveni polipropilen sadržavao je manje od 40 % izotaktnog polimera i zato malen sadržaj kristalne faze i slabih mehaničkih svojstava, dok je G. Natta upotrijebio katalitički sustav: kristalni $\text{TiCl}_3 / \text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ i dobio polimer s oko 90 % izotaktno konfiguracije.



Slika 4 – Karl Ziegler (desno) prima Nobelovu nagradu (1963.) u Stockholmu od švedskog kralja Gustava VI (lijevo)

Fig. 4 – Nobel Prize ceremony in Stockholm (1963): King Gustav VI (left) Karl Ziegler(right)

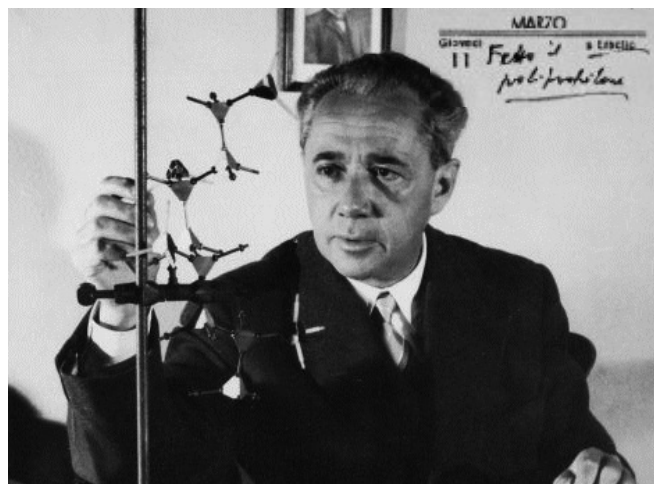
Osim velikog broja znanstvenih programa, projekata i publikacija, prof. K. Ziegler je bio veoma aktivan u zaštiti svojih pronalazaka patentiranjem i nalazio putove suradnje s mnogim prestižnim kemijskim poduzećima i njihove izravne primjene.²⁹ Tako su načinjene brojne licencije koje su se osnivale na patentnim pravima ustupljene mnogim poduzećima diljem Europe i SAD-a, od kojih su najznačajnije: niskotlačna polimerizacija etilena i propilena, dobivanje viših α -olefina preko Al-alkila, kao i polimerizacija butadiena, izoprena i komonomera. Kako navodi njegov suradnik H. Martin, od 1953. do 1990. ostvareno je 90 licencijskih ugovora koji su osigurali potpuno financiranje Instituta u sljedećih 40 godina.²⁹ Jedan njegov biograf zato navodi da je K. Ziegler bio materijalno "bogat čovjek" zahvaljujući povoljnim ugovorima koje je sklopio sa svojim Institutom o sudjelovanju u dobiti prodajom toga intelektualnoga vlasništva. To mu je omogućilo brojna putovanja po čitavom svijetu kao i željenu promociju znanosti i umjetnosti. Tako je osnovao zakladu Karl Ziegler pri Njemačkom kemijskom društvu za nagrade uspješnim znanstvenicima, a također i zakladu na matičnom Institutu za poticanje znanstvenih projekata. Sa suprugom Marijom bio je kolekcionar umjetničkih slika prestižnih svjetskih umjetnika, a brojna je djela poklonio muzejima i galerijama. Ovdje također nalazimo sličnosti s L. Ružičkom. Obnovio je Njemačko kemijsko društvo (1949.) i bio njegov prvi predsjednik, a osnovao je i Njemačku udrugu za znanstvena istraživanja ugljena i nafte. Osim Nobelove nagrade (slika 4) Karlu Ziegleru su dodijeljena mnoga priznanja i nagrade od kojih navodimo Liebigovu medalju Njemačkog kemijskog društva (1935.) i nagrade W. von Siemens (1961.), kao i četiri počasna dok-

torata i počasnog inozemnog člana Royal Society, London (1971.).²⁶ Karl Ziegler preminuo je 12. kolovoza 1973. godine.³⁰

Giulio Natta

Giulio Natta, talijanski znanstvenik, rođen je 26. veljače 1903. u gradiću Imperia u blizini Genove. Njegovi su roditelji zahtijevali da nastavi obiteljsku tradiciju i studira pravo, međutim, pobijedio je njegov velik interes i upornost za prirodne znanosti i tehniku. Diplomirao je studij kemijskog inženjerstva na Politehničkom odjelu Sveučilišta u Milanu, gdje je i doktorirao 1924. godine. Na istom fakultetu bio je asistent i predavač, a zatim od 1933. profesor fizikalne i industrijske kemije na sveučilištima u Paviji, Rimu i Torinu. Godine 1938. vratio se na milansko sveučilište i prihvatio mjesto dekana politehničkog odjela i profesora industrijske kemije i tu ostao sve do umirovljenja 1973. godine.^{31,32}

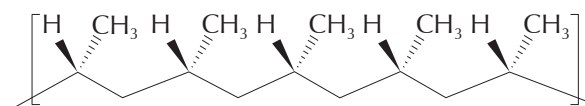
Uz nastavu, profesor Natta vrlo se intenzivno bavio i znanstvenim radom, a ta su istraživanja uz temeljni teorijski dio bila dovoljno usmjerena i prema praktičnoj primjeni. Takav pristup doveo je do vrlo plodonosne i obostrano korisne suradnje s tada najvećim talijanskim kemijskim koncernom Montecatini. Uz izravnu financijsku potporu istraživačkim projektima dodijelio mu je i svoje brojne suradnike i doktorande. U prvo vrijeme bavio se razvojem petrokemijskih procesa i proizvoda. Tako je prvi osmislio i istražio proces izdvajanja butadiena ekstraktivnom destilacijom iz C4-frakcije ugljikovodika, a zatim istraživao procese dobivanja sintetičkog kaučuka na temelju polibutadiena. Zapažena su i njegova istraživanja na procesima oksosinteze, dobivanja metanola, formaldehida, butiraldehida i jantarne kiseline, posebice vrste i djelotvornosti katalitičkih sustava. U tom razdoblju profesor Natta bavio se i vrlo zapaženim istraživanjima određivanja kristalnih struktura rendgenskom difrakcijskom analizom najprije brojnih anorganskih spojeva, posebice katalizatora, što mu je poslije olakšalo određivanje građe priređenih stereoregularnih polimera.³³



Slika 5 – Giulio Natta s modelom polipropilena i dnevnikom²²
Fig. 5 – Giulio Natta with polypropylene model and diary²²

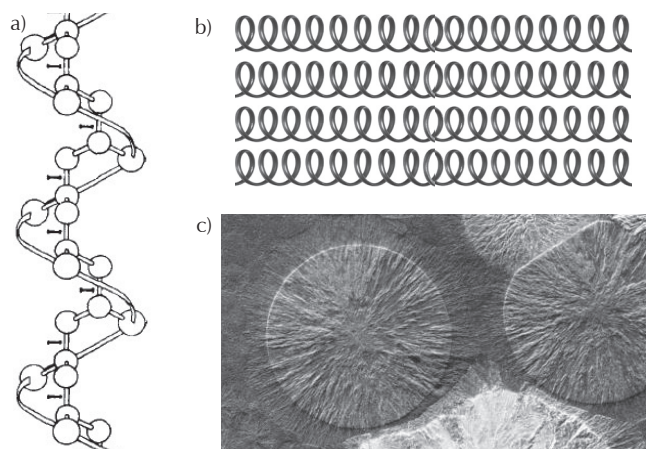
Godine 1952. na Acheminoj konferenciji u Frankfurtu, G. Natta je bio zadivljen prikazanim istraživanjima prof. K. Zieglera o reakcijama oligomerizacije α -olefina organometalnim katalizatorima. Dogovorio je suradnju i pristupio detaljnim istraživanjima reakcije polimerizacije i kao što je navedeno 1954. proveo uspješnu polimerizaciju propilena uz kristalni α -TiCl₃ / Al(C₂H₅)₂Cl katalizator i postupak patentno zaštitio. U svom dnevniku tada je, 11. ožujka 1954., zapisao: "Fatto il polipropilene" (Načinjen je polipropilen)²² (slika 5).

Zasluga je G. Natta i što je utvrdio da se nastali polipropilen (PP) sastoji od kristalnog i amornog dijela i da je tehnički upotrebljiv samo polipropilen s oko 75 % kristalnog dijela. Na primjeru polipropilena Natta je uveo pojam taktnosti, tj. konfiguracije linearnih makromolekula s obzirom na prostorni razmještaj bočnih (metilnih) skupina. Na poticaj supruge Rosite, profesorice grčkog i latinskog, tri moguće taktičke konfiguracije nazvao je prema grčkim riječima *taktikos* (raspored), *isos* (jednak), *syn* (zajedno) i *dio* (dva): *izotaktna*, kada se sve bočne, -CH₃ skupine nalaze s iste strane ravnine temeljnog lanca (slika 6); *sindiotaktna*, bočne skupine su u naizmjeničnom poretku i *ataktne*, s nepravilnim poretkom bočnih skupina.^{6,34}



Slika 6 – Izotaktna konfiguracija polipropilena
Fig. 6 – Isotactic polypropylene configuration

Zbog strukturnih pravilnosti izotaktna konfiguracija polipropilena zauzima spiralnu konformaciju, a ta omogućuje laku kristalizaciju njegovih makromolekula (slika 7) i zato posjeduje dobra mehanička svojstva. Uz strukturne konfiguracije i konformacije G. Natta je postavio i reakcijske mehanizme nastajanja tih polimera primjenom Ziegler-Nattina katalizatora i nazvao ih *stereospecifičnim polimerizacijama*.



Slika 7 – Spiralna konformacija (3₁) izotaktnog polipropilena (a), uređeni međumolekulni poredak (b) i kristalna građa (c)²³

Fig. 7 – Helicoidal conformation (3₁) of isotactic polypropylene (a), ordered intramolecular position (b), crystalline structure (c)²³

Prvu publikaciju o sintetskim stereoregularnim polimerima objavio je G. Natta 1955., a povezana je i sa sljedećom anegdotom. U prosincu 1954. dostavio je uredništvu najprestižnijeg američkog kemijskog časopisa Journal of the American Chemical Society rukopis rada za žurno objavljivanje u rubrici "Kratka priopćenja", pod naslovom *Crystalline High Polymers of α -Olefins*, by Giulio Natta, Piero Pino, Paolo Corradini.⁵

U radu su opisane strukture i neka svojstva do tada nepoznate za sintetske polimere triju priređenih uzoraka: polipropilena, poli(but-1-ena) i polistirena. Detaljno su opisana njihova fizikalna svojstva, posebice za amorfnu i kristalnu fazu. Za sve uzorke utvrđene su spiralne konformacije makromolekula kristalne faze, slično polipeptidima, ali prvi put za sintetske polimere. Također je navedeno da su polimeri priređeni polimerizacijom monomera uz posebne stereospecifične katalizatore. Međutim, recenzenti rukopisa predložili su da se članak ne prihvati za tisak, budući da nije dovoljno opisan katalitički sustav i mehanizam nastajanja navedenih struktura. Srećom, jedan od urednika časopisa, Paul Flory (Nobelova nagrada za kemiju 1974.) uvjerio je ostale urednike da su opisani rezultati od iznimnog znanstvenoga, a i praktičnog značaja pa je članak prihvaćen za objavljivanje.

U sljedećih pet godina prof. Natta je sa suradnicima proveo začuđujuće opsežnu aktivnost na području stereospecifičnih polimerizacija i objavio oko 170 znanstvenih radova i brojne patente (od njihovih ukupno više od 700 publikacija, oko 500 opisuje stereospecifične polimerizacije i stereoregularne polimere). U tom relativno kratkom vremenu provedene su stereospecifične polimerizacije brojnih α -olefina u makromolekule izotaktna konfiguracije; priređen je sindiotaktni polipropilen, kopolimer etilen/propilen, stereospecifične polimerizacije alternirajućih i neugljikovodičnih monomera. Asimetričnim sintezama dobivene su asimetrične makromolekule iz racemskih monomera, što ima velike teorijske vrijednosti zbog sličnosti s prirodnim biološkim procesima. Za diolefine (butadien, izopren) dobivene su *cis*- i *trans*-taktne strukture, a zatim 1,2- i 3,4-strukture koje također mogu postojati u izotaktnoj i sindiotaktnoj konfiguraciji. Ujedno su razradene i metode određivanja njihove taktnosti, posebice rendgenskom difrakcijom i spektroskopijom NMR. Provedena su i vrlo opsežna istraživanja strukture katalizatora, reakcijskih mehanizama i kinetike reakcije polimerizacije za svaku monomernu vrstu. Nađeno je da se dodatkom vodika može podešavati molekulska masa nastalih polimera.^{34,35}

Nažalost, oko 1956. kod G. Natta pojavili su se simptomi Parkinsonove bolesti, što je prihvatio kao "fact of life" i odmah dio energije usmjerio na borbu s tom prirodnom nepogodom, kao da se radi o novom znanstvenom izazovu. Na svečanosti dodjele Nobelove nagrade u Stockholmu 1963. njegov kolaureat, korpulentni K. Ziegler, unatoč tadašnjim nesporazumima, čvrsto ga je obuhvatio i doslovce odnio do švedskog kralja.

Osim Nobelove nagrade Giulio Natti dodijeljene su i druge brojne prestižne nagrade i priznanja. Navodimo samo nekoliko: počasni član akademija znanosti (Rim, Lincei, Pariz, Moskva, New York); počasni doktorati sveučilišta (Torino, Mainz, Genova, Brooklyn-New York, Catholice Louvain, Pa-

riz); počasni član kemijskih društava (Italija, Austrija, Belgija, Švicarska; gradova: Milana, Pariza, Londona); zlatne medalje za znanost (Predsjednika Republike Italije, Milana, Lavoisier – Francuska, Perkin – Engleska, Lomonosov – Moskva).

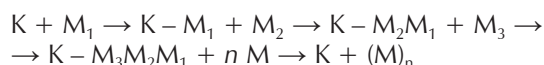
Giulio Natta preminuo je 2. svibnja 1979.

Ziegler-Nattine polimerizacije

Klasični heterogeni katalizatori

Kao što je navedeno, djelotvorni Ziegler-Natta katalizatori polimerizacije α -olefina, posebice etilena i propilena, kompleksi su koji nastaju reakcijom halogenida prijelaznih metala kao TiCl_4 , TiCl_3 , VCl_3 i VCl_4 i organometalnih spojeva, najčešće trietilaluminija ili dietilaluminijeva klorida.^{1,36}

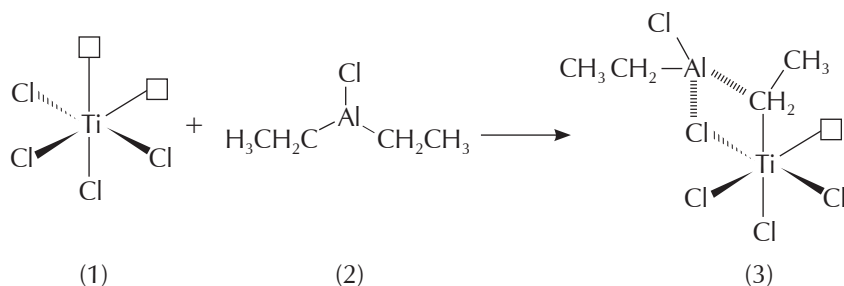
Osnovni mehanizam reakcije propagacije, rasta polimernog lanca, stvaranje je koordinacijskog kompleksa monomera i katalizatora (K) "umetanjem" nove monomerne jedinice (M) na vezi metal-ugljik. Katalizator sterički usmjerava svaku novu monomernu jedinicu, pa nastaje polimer prostorno pravilne, stereoregularne strukture:



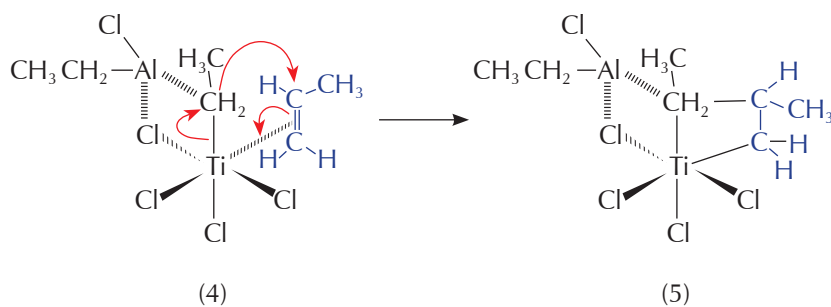
Mehanizam Ziegler-Nattinih polimerizacija nije u potpunosti razjašnjen, jer postoje mnoge neriješene teorije

ske postavke tumačenja eksperimentalnih rezultata, što je osobito otežano njihovom heterogenom prirodom, kao i utjecaja nosača katalizatora i dodataka. Prema mehanizmu reakcije propagacije, rasta polimernog lanca, razlikuju se: bimetalni mehanizam (G. Natta, F. Patat i H. Sinn),^{37,38} reakcija se zbiva na oba metala (Ti i Al) i monometalni mehanizam (E. J. Arlaman, P. Cossee),³⁹ reakcija se zbiva samo na jednom, titaniju. Na temelju istraživanja molekularnih struktura ^{13}C -NMR-om, G. Fink⁴⁰ je utvrdio da pri polimerizaciji etilena obogaćenog s ^{13}C uz metalocenske katalizatore dolazi do povezivanja etilena preko veze Ti-C potvrđujući tako monometalni mehanizam. P. Cossee je na temelju velikog broja prikupljenih eksperimentalnih podataka objasnio djelovanja i uloge obaju metala mehanizmom, koji se ovdje prikazuju samo u jednostavnom obliku.⁴¹

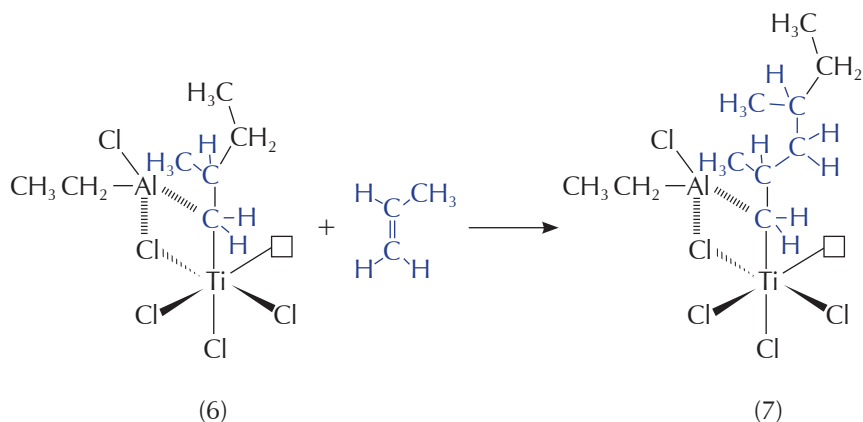
Kao primjer navodi se reakcija polimerizacije propilena uz katalitički kompleks TiCl_3 i $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ i nastajanja izotaktnog polipropilena. Reakcijom halogenida prijelaznih metala i organometalnog halogenida nastaje koordinativni kompleks, aktivne katalitičke čestice. U kristalnom α - TiCl_3 svaki atom klora stvara most između dva sloja metalna atoma u sloju, međutim, na površini kristala nalaze se i prazna, nezaposjednuta, orbitalna mjesta (1), a njihov se broj povećava u reakciji s alikaluminijem (2) i često s površine u potpunosti uklanjaju halogene elemente. Zbog razlika u aktivnostima katalitičkih središta dolazi i do razlika u stupnju stereospecifičnosti i velike razdiobe molnih masa ($M_w/M_n \approx 20$). Tijekom reakcije (1 + 2) dolazi do alkilacije Ti i nastajanja tetraedarskog kompleksa (3):



Na slobodno orbitalno mjesto veže se molekula monomera putem π -kompleksa, dolazi do slabljenja veze Ti-etilna skupina i njegove pregradnje (4) uz nastajanje koordinativne veze i "umetanje" molekule propilena na vezu $\text{Ti}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (5):



U toj reakciji inicijacije sada dolazi do koordinacijskog povezivanja Al s C-atomom umetnute propilenske molekule uz oslobađanje orbitalnog mjesta na Ti-atomu (6) pa se nastavlja reakcija propagacije uz porast polimernog lanca. Adicija monomernih jedinica uvijek u *cis*-konfiguraciji, a kod propilena i povezivanje s negativnim, nesupstituiranim C-1 atomom dvostruke veze, osigurava izotaktni poredak ponavljanih jedinica (7):



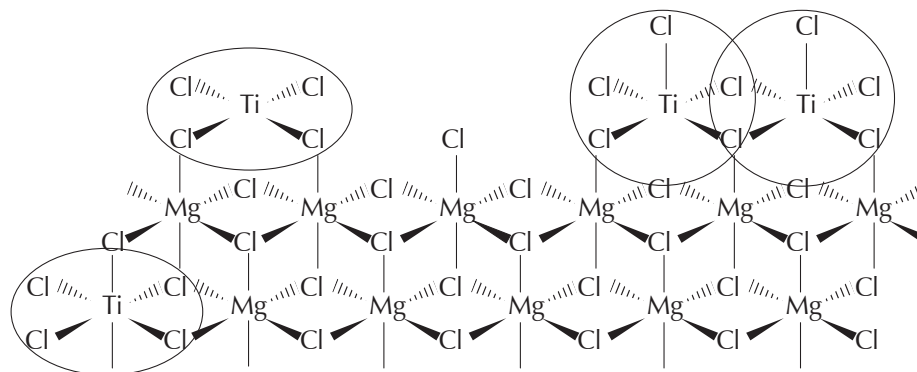
Nastajanje sindiotaktnih konfiguracija uz Ziegler-Nattine katalizatore postignuto je u reakciji polimerizacije propilena i butadiena (sindiotaktni 1,2-polibutadien) i to u uvjetima homogene katalitičke reakcije kompleksa VCl_4 i $Al(CH_2CH_3)_2Cl$. Topljivi homogeni katalizator dopušta koordinaciju monomera na dva prokiralna moguća načina, međutim zbog steričkih smetnji između zadnje ponavljane jedinice i nove monomerni molekule preferiran je sindiotaktni raspored ponavljanih jedinica.⁴²

Sindiotaktni polimeri nisu bili od velike praktične vrijednosti, a postali su predmetom povećanih istraživanja tek razvojem metallocenskih katalizatora.

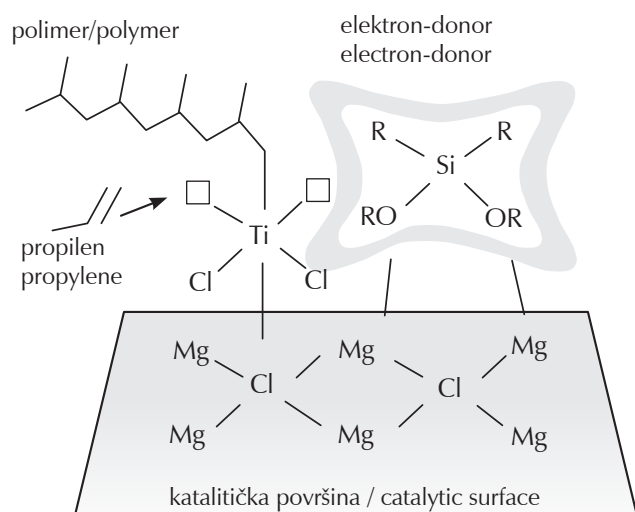
Do 1975. upotrebljavani su tzv. klasični Z-N katalizatori, $\alpha-TiCl_3$ / $0,33 Al(CH_2CH_3)_2Cl$, posebice za polimerizaciju etilena i propilena. U tom sustavu samo je mali dio Ti, oko 1 % sadržavao aktivne katalitičke centre, a drugi je dio služio samo kao katalitički nosač. Tako, pri polimerizaciji propilena, zbog male katalitičke selektivnosti, nastali poli-propilen sadržavao je velik udio ataktnog polimera koji je uklanjao kapljevinskom ekstrakcijom. Kao što je navedeno, samo izotaktna konfiguracija dovodi do helikoidalne

konformacije, koja lako stvara kristalnu fazu odgovornu za njegova dobra mehanička i uporabna svojstva. Razvoj tzv. druge generacije Z-N katalizatora temeljen je na prethodno priređenom kristalnom $\alpha-TiCl_3$ vrlo velike površine, pa mu je aktivnost povećana za oko šest puta.^{14,43} Velik napredak postignut je otkrićem $MgCl_2$ kao katalitičkog nosača (Montecatini Co., Ferrara, Italija), jer mu je tako znatno povećana katalitička aktivnost i selektivnost. Kristalna struktura $TiCl_4$ vrlo je slična obliku i međuatomske udaljenosti $MgCl_2$ pa raspoređen po površini i povezan kemisorpcijom mnogostruko povećava broj aktivnih centara⁴⁴ (slika 8).

Katalitička aktivnost dodatno je povećana i dodatkom odgovarajućih promotora, kao što su elektron-donirajući i elektron-akceptorski spojevi, koji neutraliziraju nestereospecifične aktivne centre i sprječavaju stvaranje nakupina Ti-halogenida na kristalnoj površini^{45,46} (slika 9). Posebnom obradom tog katalitičkog sustava dobivene su vrlo sitne (oko 20 nm) valjkaste, kuglaste ili kockaste katalitičke čestice koje se primjenjuju u procesu polimerizacije u vrtložnom sloju. Taj katalitički sustav je i danas najzastupljeniji postupak polimerizacije etilena i propilena.



Slika 8 – Viševrsna aktivna mjesta Ziegler-Nattina $TiCl_4$ -katalizatora (○) na kristalnoj površini nosača $MgCl_2$ ⁴⁴
Fig. 8 – Multi-site active centers in Ziegler-Natta $TiCl_4$ catalyst (○) on $MgCl_2$ crystal surface⁴⁴



Slika 9 – Polimerizacija α -olefina uz Ziegler-Nattine katalizatore na nosaču MgCl_2

Fig. 9 – Polymerization of α -olefins by Ziegler-Natta catalysts on MgCl_2 carrier

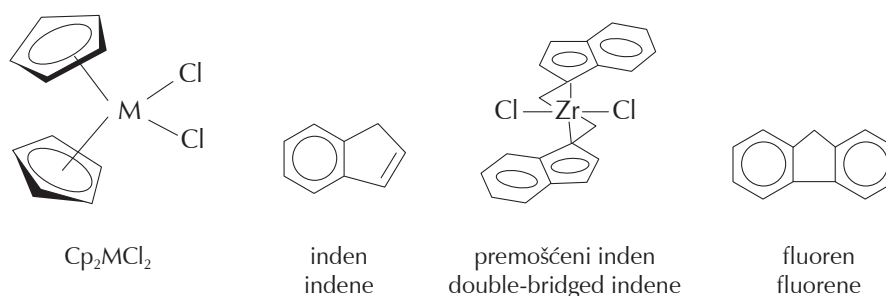
Osim za proizvodnju polietilena i polipropilena, Z-N katalizatori primjenjuju se i za dobivanje polimera viših α -olefina kao i većeg broja njihovih kopolimera, a zatim polibutadiena i poliizoprena. Tako polimerizacijom but-1-ena nastaje izotaktni polimer koji stvara tri zavojnične konformacije (3_1 , 4_1 i 11_3), pa je amorfne strukture i elastomernih svojstava. Polimerizacijom 4-metilpent-1-ena također nastaje izotaktni polimer helikoidalne konformacije (4_1), plastomer vrlo visokog tališta i povećane toplinske postojanosti. Reakcijama kopolimerizacije etilena i komonomera, but-1-ena, heks-1-ena ili okt-1-ena (do 15 %) nastaje polietilen s pravilnim rasporedom komonomera uzduž polimernih molekula, posebnih svojstava, poznat kao linearni polietilen niske gustoće (LLDPE). Kopolimerizacijom etilena i propilena i manjeg udjela dienskog monomera, koji služi za reakciju vulkanizacije, najčešće etilidennorbornena uz topljive Z-N katalizatore, kao VCl_4 ili $\text{VOCl}_3/\text{Al}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, dobiva se sintetički kaučuk (EPDM-kaučuk).^{47,48}

Polibutadien odgovarajuće konfiguracije (1,4-*cis*; 1,4-*trans*; 1,2-) dobiva se polimerizacijom butadiena isključivo Z-N katalizatorima (danas i metalocenskim katalizatorima), a svojstva im izravno ovise o sastavu. Tako uz katalizator $\text{CoCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nastaje *cis*-1,4-polibutadien (98 %), uz $\text{VCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nastaje *trans*-1,4-polibutadien.^{36,49}

Polibutadien odgovarajuće konfiguracije (1,4-*cis*; 1,4-*trans*; 1,2-) dobiva se polimerizacijom butadiena isključivo Z-N katalizatorima (danas i metalocenskim katalizatorima), a svojstva im izravno ovise o sastavu. Tako uz katalizator $\text{CoCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nastaje *cis*-1,4-polibutadien (98 %), uz $\text{VCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ nastaje *trans*-1,4-polibutadien.^{36,49}

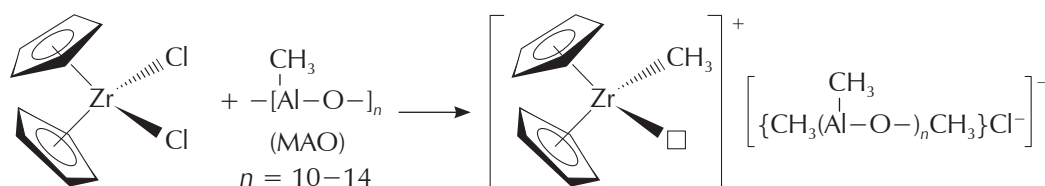
Metalocenski homogeni katalizatori

Metaloceni su kompleksi ugljikovodičnih prstenastih spojeva povezanih s π -vezama na atom prijelaznog metala najčešće Zr (cirkonoceni), Hf (hafnoceni) i Ti (titanoceni), a mogu biti i Sc, Th i drugi rijetki metali (Y, Yb, Sm, Lu, Nd, itd.). Također, osim ciklopentadiena (Cp), češći organski ligandi su indenil i fluorenil i njihovi supstituirani analozi:



Njihova velika katalitička aktivnost postiže se uz kokatalizatore, od kojih je najdjelotvorniji metilalumoksan¹⁷ (MAO) ili MAO uz trimetilaluminij kao i manje aktivni borovi anioni npr. tetrafenilborat.^{50,51}

U reakciji s metalnim kompleksom MAO alkilira metalocenski klorid zamjenjujući jedan atom klora s alkilnom skupinom, a uklanja drugi klor uz nastajanje nezasićenog kationskog kompleksa:

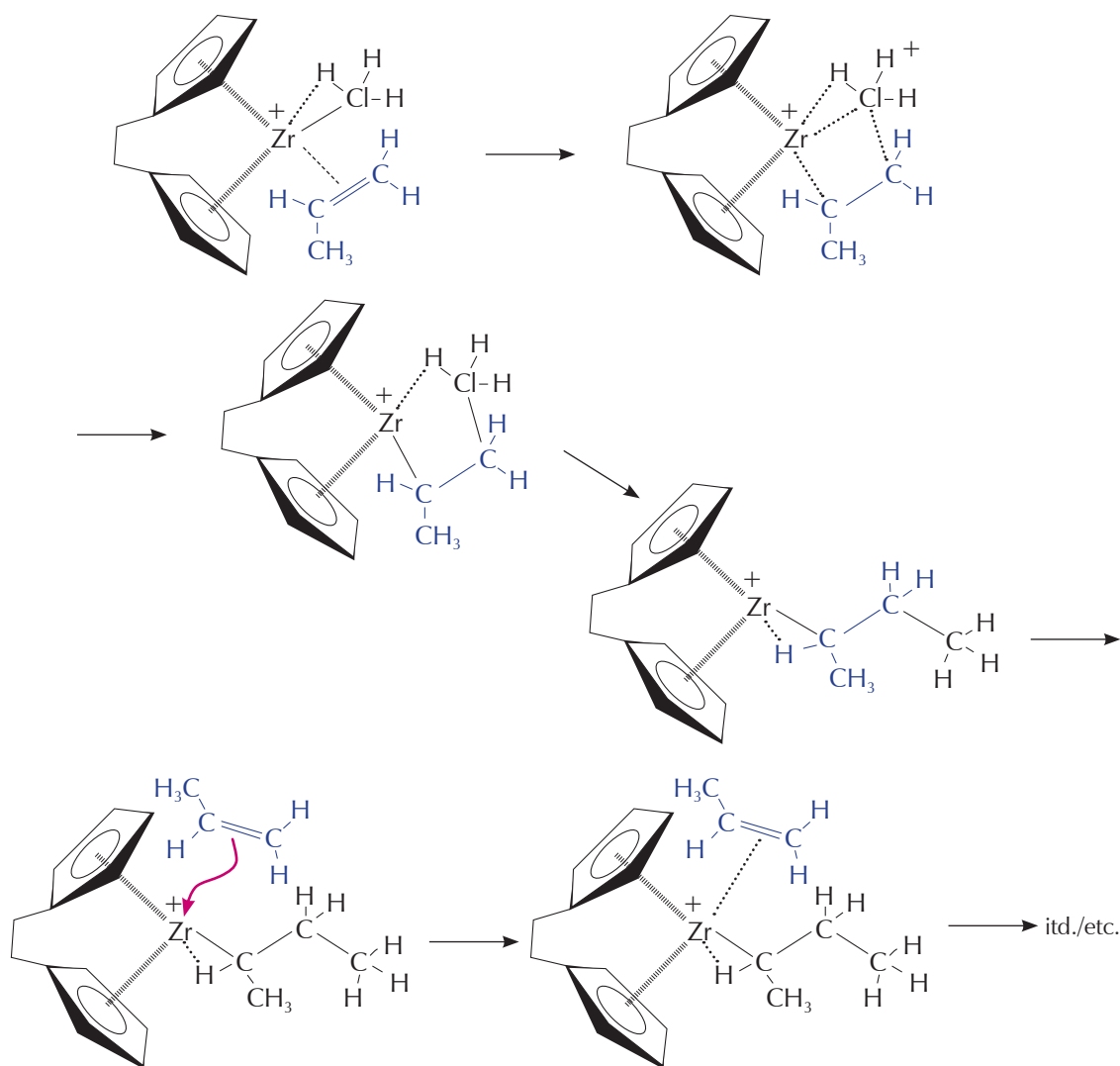
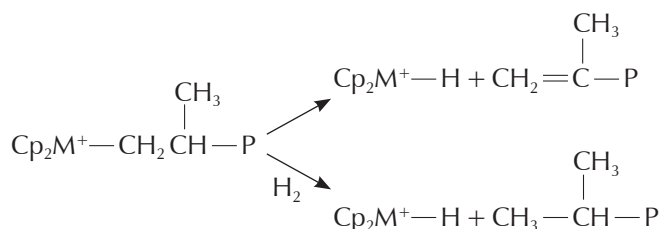


Promjenom vrste ciklopentadienilnih liganada mijenja se i stereospecifičnost katalizatora, pa se tako dobivaju vrlo učinkoviti katalizatori za polimerizaciju etilena, propilena i drugih terminalnih alkena željene polimerne strukture. Za razliku od klasičnih Z-N katalizatora, metaloceni su topljivi u velikom broju neutralnih organskih otapala pa su to sustavi homogenih katalizatora. Zbog velikog broja mogućih kombinacija moguć je i velik broj metalocenskih katalizatora, pa je danas poznato više od stotine vrsta u izravnoj primjeni. Razlikuju se po obliku liganda: nesupstituirani, supstituirani, premošteni, po vrsti kiralnosti, po vrsti aniona, te metaloceni na nosaču kao što su SiO_2 , Al_2O_3 , MgCl_2 ili vlaknati nosači.^{52,53}

Mehanizam reakcije polimerizacije α -olefina uz metalocenske katalizatore istovjetan je heterogenim Z-N katalizatorima.⁴⁷ Aktivni katalitički centar, elektrofilni koordinativno nezasićen kation, koordinativno vežu molekulu

monomera i zatim "umeće" između metala i ugljika prve ponavljane jedinice. Kiralnost aktivnog centra usmjerava monomernu molekulu dok promjenom njegove strukture nastaju polimerne molekule odgovarajuće steričke pravilnosti. Ponavljanjem tog redosljeda, reakcijom propagacije postupno raste molekulska masa⁵⁴ (slika 10).

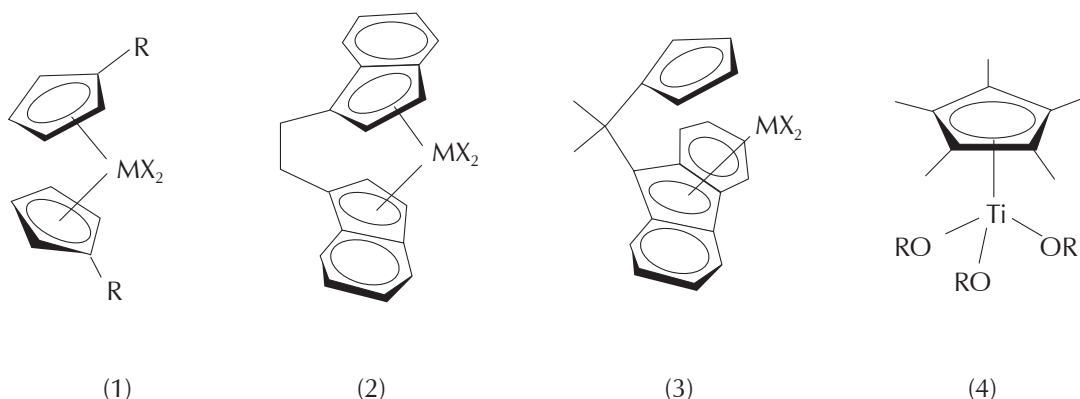
Do reakcije terminacije, zaustavljanja rasta polimernog lanca (P), dolazi ili prelaskom vodika s prve ponavljane jedinice ili dodatkom vodika uz obnavljanje aktivnog centra:



Slika 10 – Reakcija propagacije polimerizacije propilena uz Zr-metalocenske katalizatore⁵⁴
Fig. 10 – Propagation reaction in propylene polymerization by Zr metallocene catalysts⁵⁴

Budući da su u metalocenskim kompleksima katalitički centri uvijek iste elektronske i steričke strukture, za razliku od klasičnih Z-N katalizatora, iste su aktivnosti i pripadaju skupini "jednocentričnih" katalizatora (engl. *single site catalysts*, SSC), pa zato stvaraju makromolekule jednake veličine, uske razdiobe molnih masa kao i velikog stupnja taktičnosti i ravnomjernog rasporeda komonomernih jedinica pri reakcijama kopolimerizacija. Također, zahvaljujući navedenom mehanizmu reakcije polimerizacije SSC posjeduju veliku katalitičku aktivnost, koja je 10 – 100 puta veća od klasičnih Z-N katalizatora.^{55,56}

Na slici 11 prikazani su najčešće primjenjivani metalocenski katalizatori za polimerizaciju etilena uz nastajanje polietilena visoke gustoće (HDPE) ili linearnog polietilena niske gustoće (LLDPE) (1), polimerizaciju etilena s višim α -olefinima, kopolimerizaciju etilena s cikloolefinima, dobivanje izotaktnog polipropilena (2), sindiotaktnog polipropilena (3) i stereo-blok-polipropilena kao i sindiotaktnog polistirena (4), zatim veći broj kopolimera od kojih je najznačajniji etilen / propilen i etilen / propilen / dien, zamjenjujući stariji proces uz klasične Z-N vanadijeve katalizatore.



Slika 11 – Strukture tipičnih metalocenskih katalizatora za polimerizaciju etilena (1), propilena (2,3) i stirena (4)³⁶

Fig. 11 – Structure of typical metallocene catalysts for polymerization of ethylene (1), propylene (2,3) and styrene (4)³⁶

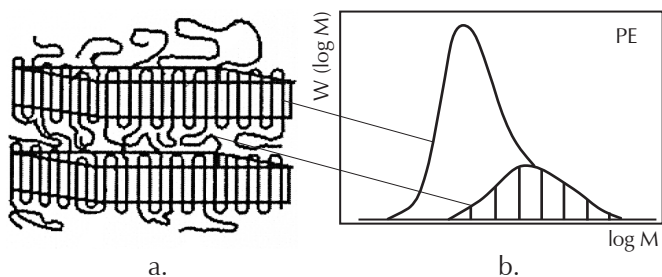
Veći je broj metalocenskih katalizatora koji služe za polimerizaciju etilena i kopolimera uz MAO kokatalizator. Promjenljive su aktivnosti, koja osim vrste metala ovisi o vrsti supstituenata i procesnim uvjetima, pa se na taj način mogu mijenjati i svojstva dobivenih polimera. Tako polimerizacijom etilena može nastati i nekoliko tona polimera po gramu Zr, molne mase oko $80\,000\text{ g mol}^{-1}$ uz M_w/M_n oko 2. Općenito, najaktivniji su metalloceni na temelju cirkonija, slijede hafnoceni pa titanoceni, a jedan od najaktivnijih za polimerizaciju etilena je premošteni cirkonocen sljedeće strukture: $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(2,4,7\text{-trimetilindenil})_2\text{ZrCl}_2$ / MAO. Molna masa nastalog polimera, osim o koncentracijama katalizatora i kokatalizatora, ovisi i o tlaku etilena, temperaturi i dodanog vodika ($x = 0,1 - 2\%$).^{57,58}

Otkriće metalocenskih katalizatora omogućilo je i dobivanje niza novih cikloolefinskih polimera, posebice homopolimera ciklobutena, ciklopentena, cikloheksana, norbornena i tetraciklodekana (norbornenskog dimera), kao i njihovih kopolimera s etilenom (engl. *Cycloolefin Copolymers*, COC). To su prozirni plastomeri, visokog staklišta, visokog indeksa loma i velike otpornosti na polarna otapala i kemikalije.⁵⁹

Najznačajniji cikloolefinski kopolimeri su kopolimeri etilen/norbornen i norbornenski dimer, a svojstva, npr. staklište (T_g) im ovisi o sastavu od plastomera do elastomera.⁶⁰

Velike mogućnosti metalocenskih katalizatora vidljive su na primjeru dobivanja polietilena s bimodalnom raspodje-

lom molnih masa, polimerizacijom etilena s dva katalitička sustava. Molekule viših molnih masa (oko $500\,000\text{ g mol}^{-1}$) nastaju polimerizacijom etilena u prvom reaktoru uz mali udjel viših α -olefina i difluorenil-cirkonocenskih katalizatora i sastavnica su amorfne faze. Zatim, u drugom reaktoru polimerizira etilen uz diciklopentadienil-cirkonocen, kada nastaju polietilenske molekule nižih molnih masa i stvaraju kristalnu fazu. Dvije su faze povezane molekulama više molne mase, pa takva morfološka građa (slika 12) daje materijalu prestižna mehanička svojstva i svojstva prerađivosti. Promjenom omjera dviju faza mijenjaju se i svojstva materijala.⁶¹

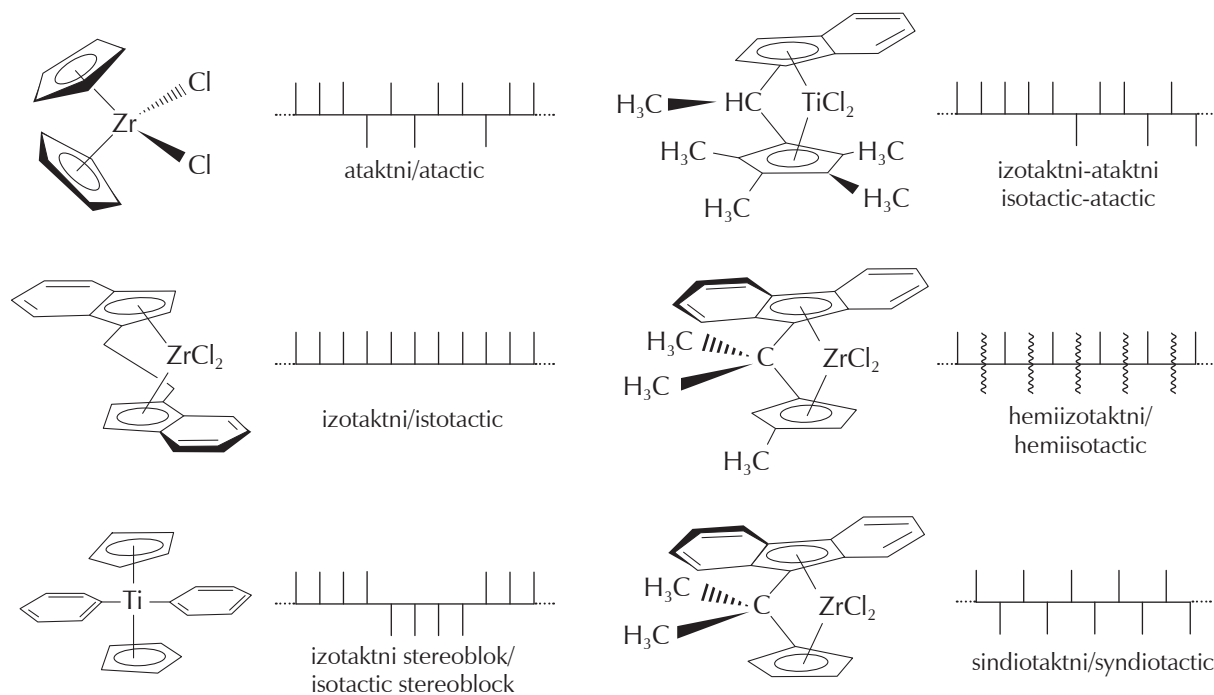


Slika 12 – Struktura bimodalnog polietilena: morfološka građa (a) i razdioba molnih masa (b)⁴⁶

Fig. 12 – Structure of bimodal polyethylene: morphology (a), molar mass distribution (b)⁴⁶

Kao što je to već utvrdio G. Natta, pri polimerizaciji α -olefina, izotaktni polimeri nastaju uz katalizatore koji imaju kiralne ili racemske strukture, a uz meso-oblik nastaje samo ataktni polimer. Ako se upotrijebi katalizator s optički aktivnim katalitičkim mjestom, uz izotaktnu strukturu pretežito nastaje jedna od optički aktivnih helikoidalnih konformacija, što je postignuto oligomerizacijom propilena.^{62,63} Sindiotaktni poredak nastaje uz akiralne katalizatore jer naizmjenice orijentiraju monomerne molekule u reakciji propagacije.

Najveća odlika metalocenskih katalizatora njihova je mogućnost promjene konfiguracije i konformacije nastalih polimernih molekula, ponajprije promjenom vrste metala i vrste supstituenata. Posebice su pogodni premošteni metaloceni s alkilnim i silanskim premošnicama (poznati i kao ansa-metaloceni).⁶⁴ Tako promjenom vrste metala i supstituenata katalizatora pri polimerizaciji propilena postižu se željene strukture nastalog polipropilena kao taktnost, molna masa i razdioba i, što je posebno značajno, odgovarajuća morfološka građa i uporabna svojstva⁴⁶ (slika 13).



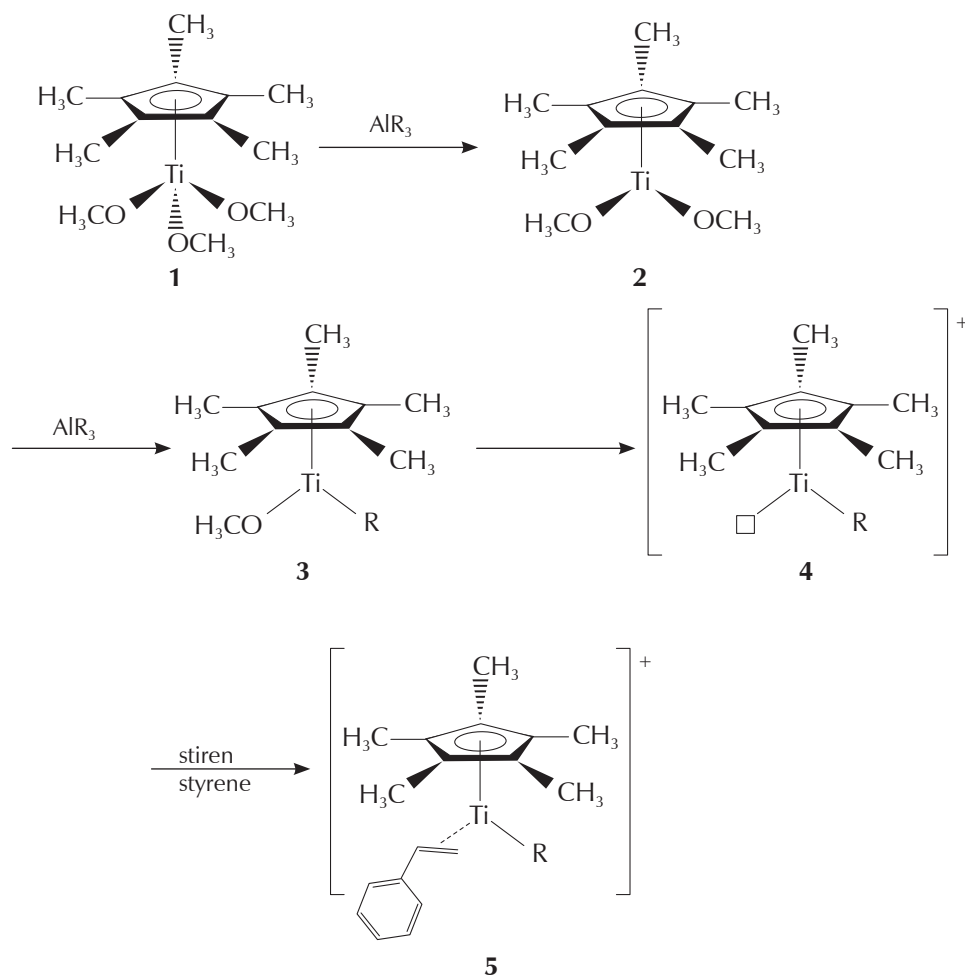
Slika 13 – Utjecaj vrste metalocenskog katalizatora polimerizacije propilena na strukturu polipropilena⁶⁴
Fig. 13 – Influence of metallocene catalyst of propylene polymerization on polypropylene structure⁶⁴

Zanimljive su stereo-bločne strukture polipropilena, jer procesom kokristalizacije mogu stvarati kristalna i amorfna područja tzv. termoplastičnih elastomera posebnih svojstava.⁶⁵

Nezaobilazne metode za određivanje polimerne strukture kao taktnosti, rasporeda sekvencija i njihovog utjecaja na morfološku građu i dinamiku polimernih lanaca, metode su magnetskih rezonancija.^{66,67}

Od sindiotaktnih polimera najveću je primjenu našao sindiotaktni polistiren (sPS). Premda je G. Natta sa suradnicima priredio izotaktni polistiren već 1954. godine tek je pojavom metalocenskih katalizatora N. Ishikara^{68,69} 1985. priredio i sindiotaktni polimer, a postupak usavršio J. Schellenberg.⁷⁰ Vrlo djelotvorni su katalizatori na osnovi CpTiX₃/

MAO kao i pentametil-CpTiX₃/MAO (X = Cl, F, Me, OMe). Reakcija polimerizacije odvija se poznatim mehanizmom polimerizacije vinilnih monomera uz metalocenske katalizatore kao npr. pentametilciklopentadieniltitanijev trimoksid kako je to prikazano slikom 14. Prvi je stupanj redukcija četverovalentnog Ti-kompleksa (1) s Al-alkilom ((AlR₃) u trovalentni kompleks (2) i uz istodobnu alkilaciju nastaje veza Ti–C (3). Dodatkom kokatalizatora (metilaluminooksana ili organoborovog kompleksa) neutralni spoj (3) prelazi u aktivni kation Ti(III) sa slobodnim koordinirajućim mjestom (4) na koje se povezuje molekula stirena, najprije putem π -veze (5), a zatim nastajanjem Ti-stiren kovalentne veze. Do reakcije propagacije i sindiotaktnog steričkog poretka dolazi "umetanjem" nove monomerne molekule u položaju 1,2 na Ti–C vezu i cis-adicijom novih monomera na rastući polimerni lanac.^{71,72}



Slika 14 – Mehanizam nastajanja sindiotaktnog polistirena polimerizacijom stirena uz metalocenski katalizator, pentametilciklopentadieniltitanijev trimetoksid⁷⁰

Fig. 14 – A complex coordination mechanism for the syndiospecific polymerization of styrene in the presence of pentamethylcyclopentadienyl titanium catalyst⁷⁰

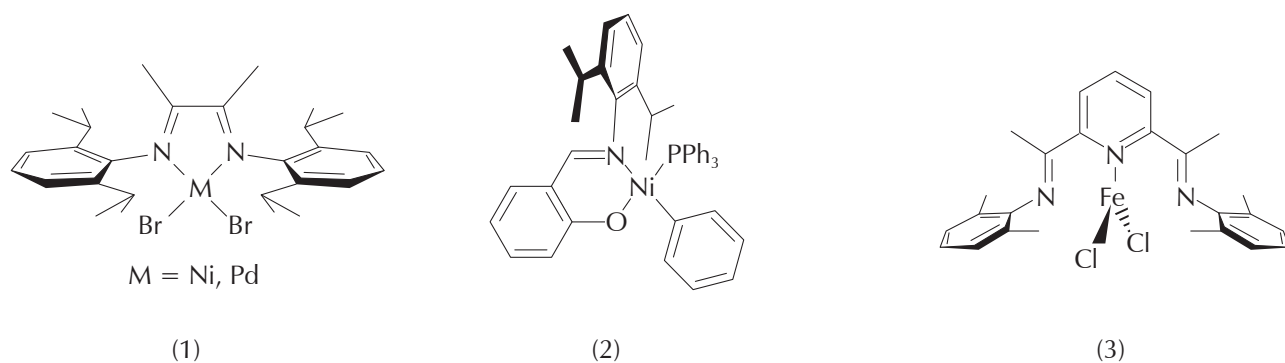
Dobiveni polistiren brzo kristalizira stvarajući polimorfne polimerne kristale što omogućuje njegovu preradbu poznatim procesima. Posjeduje dobra uporabna svojstva, posebice toplinsku postojanost ($T_m = 270\text{ }^\circ\text{C}$), koja se još poboljšavaju miješanjem s određenim elastomerima povećavajući znatno i udarnu čvrstoću. Na temelju tih istraživanja došlo je i do industrijske proizvodnje i uporabe sindiotaktnog polistirena već 1999. godine (Idemitsu Petrochemical Co. Japan i Dow Chemical Co. SAD).

Razvoj organometalnih Z-N katalizatora i novih polimerizacijskih procesa tijekom proteklih godina, osim proizvodnje stereoregularnih polimera, omogućio je i dobivanje brojnih novih polimera, kopolimera, funkcijskih polimera i polimera željenih struktura i morfološke građe.^{46,73-75}

Postmetalocenski katalizatori

U zadnjih dvadesetak godina istraživanja metalocenskih katalizatora proširena su na nove metalne komplekse, po-

sebice Ni, Pd, Co i Fe, s diiminskim, fenoksi-iminskim i di(imino)piridinskim i drugim ligandima, poznati kao *postmetalocenski* katalizatori. Vrlo su djelotvorni u polimerizaciji etilena i propilena i dobivanju njihovih polimera posebnih strukturnih oblika, a zatim kopolimera s polarnim monomerima, što nije moguće s dosadašnjim katalizatorima. Tako diiminski katalitički kompleksi Ni i Pd (1,2) (slika 15) koje je otkrio i razvio M. Brookhart sa sur.,⁷⁶ polimerizacijom etilena promjenom vrste liganda mijenja se i veličina i gustoća bočnih kratkolančanih alkilnih skupina kao i molna masa i na taj način mijenjaju i svojstva polietilena, od kapljevitihih oligomera i amorfnihi do kristalnih materijala. V. Gibson⁷⁷ i neovisno M. Brookhart⁷⁸ priredili su diiminske katalitičke komplekse navedenih metala i posebice Fe (3) vrlo djelotvorne uz metilaluminooksan i slične kokatalizatore. Ti su katalizatori smanjene oksofilnosti, pa se primjenjuju za reakcije kopolimerizacije α -olefina s polarnim vinilnim monomerima kao što su (met)akrilna kiselina, metil (met)akrilat i vinil-acetat, inače katalitički otrovi za klasične katalizatore.



Slika 15 – Strukture značajnijih postmetalocenskih katalizatora⁷⁸
Fig. 15 – Structures of some important post-metallocene catalysts⁷⁸

Japanski znanstvenik T. Fujita, priredio je Zr/fenoksi-iminske katalizatore kojima je polimerizacijom etilena dobio polietilen vrlo visokih molnih masa (više od 10^6 g mol⁻¹) i uske razdiobe posebnih primjenskih svojstava.⁷⁹ Neki noviji Ti-kompleksi posjeduju svojstva “živicih” reakcija polimerizacije, što im omogućuje primjene za dobivanje poliolefinskih blok-kopolimera posebice s cikličkim alkenima i stirenom.⁸⁰

U posljednje se vrijeme postmetalocenski katalizatori primjenjuju i za pripravu određenih polimera i drugih organskih spojeva tzv. “zelenim” sintetskim metodama.⁸¹ Tako kopolimerizacijom epoksidnih spojeva s CO₂ uz salen-kobaltov kompleks, nastaju alternirajući kopolimeri s polikarbonatnom strukturom, bez sudjelovanja vrlo otrovnog fosgena, kako je bilo potrebno dosadašnjim klasičnim metodama. Također, kopolimerizacijom etilena s ugljikovim monoksidom uz Pd-komplekse nastaje alternirajući kopolimer sa svojstvima poliamida.⁸²

Veliko područje istraživanja i primjene organometalnih katalizatora primjer je nedavnih rezultata vrlo značajne sinteze amonijaka izravno od dušika i vodika pri blagim reakcijskim uvjetima, za razliku od poznatog Haber-Boschovog postupka. Ta su istraživanja pokazala da cirkonijevi kompleksi s pentadienilnim ligandima omogućuju stvaranje veze N–H iz smjese N₂ i H₂, pa tako primjerice već pri 85 °C uz stalnu hidrogenaciju nastaje NH₃, za sada u malom iskorištenju.^{83,84}

Zaključak

Otkriće organometalnih katalizatora za stereospecifične polimerizacije α -olefina, diena i brojnih vinilnih monomera, Karla Zieglera i Giulia Natta, prije šezdeset godina, pripada najznačajnijima u području katalize, makromolekulnih znanosti i polimernih materijala. Tijekom sljedećeg razdoblja stalno se obavljaju opsežna istraživanja tog područja, što je dovelo do potpunijeg uvida u složeni mehanizam njihovoga djelovanja, povećanja katalitičke aktivnosti i stupnja stereospecifičnosti te proširilo uporabne mogućnosti. Posebno značajan napredak postignut je otkrićem vrlo djelotvornih metalocenskih, homogenih katalitičkih sustava kojima se dobivaju poliolefini posebnih struktura i morfološke građe, zatim sindiotaktni polistiren i mnogi novi kopolimeri kao α -olefina i polarnih monomera. Istodobno, postignut je također i velik napredak u razvitku polimerizacijskih procesa, što je ukupno dovelo do znatnog povećanja proizvodnje i uporabe polimernih materijala. Predviđa se da će interdisciplinarna istraživanja iz kemije, fizike, računalnih znanosti i nanotehnologije znatno unaprijediti svojstva i uporabu polimernih materijala kao i procese tzv. “zelene” kemije. Opisana otkrića razvitaka i uporabe organometalnih katalizatora kao i odgovarajućih polimerizacijskih procesa svrstava ih u najbolje primjere mogućnosti i napretka u kemiji i kemijskom inženjerstvu.

Popis simbola i kratica

List of symbols and abbreviations

T_g	– staklište – glass transition temperature
M_n	– brojčani prosjek molnih masa – number-average molar mass
M_w	– maseni prosjek molnih masa – mass-average molar mass
COC	– cikloolefin kopolimeri – cycloolefin copolymers
EPDM	– etilen-propilen-dien kaučuk – ethylene-propylene-diene rubbers
HDPE	– polietilen visoke gustoće – high-density polyethylene
LLDPE	– linearni polietilen niske gustoće – linear low-density polyethylene
MAO	– metilalumoksan – methylaluminoksan
NMR	– nuklearna magnetska rezonancija – nuclear magnetic resonance
PE	– polietilen – polyethylene
PP	– polipropilen – polypropylene
PS	– polistiren – polystyrene
PS-s	– polistiren-sindiotaktni – polystyrene-syndiotactic
SSC	– jednocentrični katalizator – single site catalyst

Literatura

References

1. J. Boor Jr., Ziegler-Natta Catalysts, Polymerization, Academic Press, New York, 1979.
2. V. Busico, Ziegler-Natta catalysis: Forever young, MRS Bulletin **38** (2013) 224–228.
3. Z. Janović, Petrokemija – razvitak i mogućnosti, HAZU, Bilten razreda tehničkih znanosti **12** (2012) 7–26.
4. K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren, Angew. Chem. **67** (1955) 541–547, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19550671902>.
5. G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, Crystalline High Polymers of α -olefins, J. Am. Chem. Soc. **77** (1955) 1708–1710, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01611a109>.
6. G. Natta, P. Corradini, Conformation of linear chains and their mode of packing in the crystal state, J. Polym. Sci. **39** (1959) 29–46, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1959.1203913504>.
7. K. Ziegler, Consequences and Development of an Invention, Nobel Lectures Chemistry, 1963–1970, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972.
8. G. Natta, From the Stereospecific Polymerization to the Asymmetric Autocatalytic Synthesis of Macromolecules, Nobel Lectures Chemistry, 1963–1970, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1972.
9. R. B. Seymour, T. Cheng, (ur.), History of Polyolefins, D. Reidel Publishing, Co., Dordrecht, The Netherlands, 1986.
10. J. P. Hogan, R. L. Banks, in History of Polyolefins, R. B. Seymour, T. Cheng (ur.), D. Reidel Publishing, Co., Dordrecht, The Netherlands, 1986. p. 103, doi: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-5472-4_6.
11. <http://www.pslc.ws/macrog/Ziegler.htm> (16. 10. 2013.).
12. K. Soga, T. Shiono, Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization, Prog. Polym. Sci. **22** (1997) 1503–1546, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00003-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00003-8).
13. J. P. Claverie, F. Scharper, Ziegler-Natta Catalysis: 50 Years After The Nobel Prize, MRS Bulletin **38** (2013) 213–218, doi: <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2013.52>.
14. M. de Fatima V. Marques, R. da Silva Cardoso, M. Galva da Silva, Preparation of $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalyst system with new electron donors, Appl. Catal. A: Gen. **374** (2010) 65–70, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.11.027>.
15. D. S. Breslow, N. R. Newburg, Bis-(Cyclopentadienyl)-Titanium Dichloride-Alkylaluminium Complexes as Catalysts for the Polymerization of Ethylene, J. Am. Chem. Soc. **79** (1957) 5072–5073, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ja01575a066>.
16. G. Natta, P. Pino, G. Mazzani, R. Lanzo, Chim. Ind. **39** (1957) 1032–1033.
17. W. Kaminsky, The Discovery of Metallocene Catalysts and Their Present State of Art, J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem. **42** (2004) 3911–3921, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/pola.20292>.
18. P. Galli, G. Vecellio, Technology driving force behind innovation and growth of polyolefins, Prog. Polym. Sci. **26** (2001) 1287–1336, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00029-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00029-6).
19. R. Severn, J. C. Chadwick, R. Duchateau, N. Friederichs, “Bound but not gagged” immobilizing single-site alpha olefin polymerization catalyst, Chem. Rev. **105** (2005) 4073–4147, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/cr040670d>.
20. <http://www.klmtechgroup.com/PDF/Articles/Fluidized-Bed-Reactor> (16. 10. 2013.).
21. W. Kaminsky, New polymers by metallocene catalysis, Macromol. Chem. Phys. **197** (1996) 3907–3945, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1996.021971201>.
22. V. Busico, Giulio Natta and the Development of Stereoselective Propene Polymerization, Adv. Polym. Sci. **257** (2013) 37–58, doi: http://dx.doi.org/10.1007/12_2013_213.
23. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, 2. izdanje, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
24. P. W. Jolly based on the article by M. W. Haenel, Historical Landmarks of Chemistry, Karl Ziegler, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim an Der Ruhr, 2009/2010.
25. K. Ziegler, A Forty Years Stroll through the Realms of Organometallic Chemistry, Adv. Organomet. Chem. **6** (1968) 1–17, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0065-3055\(08\)60586-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0065-3055(08)60586-9).
26. G. Wilke, Fifty Years of Ziegler Catalysts: Consequences and Development of an Invention, Angew. Chem. Int. Ed. **42** (2003) 5000–5008, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200330056>.
27. <http://www.scs.edu/denmark/presentation/2009> (T. Wilson) (29. 9. 2013.).
28. K. Ziegler, H. Breil, E. Holzkamp, H. Martin, DBP No 973626, 1960.
29. H. Martin, Polymere und Patente-Karl Ziegler, das Team 1953–1998, Wiley-VCH Weinheim, 2002.

30. G. Wilke, Karl Ziegler, in Memoriam, in J. C. Chien (ur.), *Coordination Polymerization, A Memorial to Karl Ziegler*, Academic Press, New York, 1975.
31. <http://www.nobelprize.org/nobelprizes/chemistry/laureates/1963/natta-bio.html> (23. 9. 2013.).
32. K. D. Watson, Natta, Giulio, J. Wiley & Sons, Ltd. 2001 (published on line).
33. C. E. H. Bawn, Giulio Natta, 1903–1979, *Nature* **280** (1979) 707, doi: <http://dx.doi.org/10.1038/280707a0>.
34. E. P. Moore Jr. (ur.), *Polypropylene handbook: polymerization, characterization, properties, application*, Hanser, Munich, 1996.
35. L. Cerrutti, Natta, Giulio, in: *Dictionary of Scientific Biography, Suppl., Vol. 1* Schribner, New York, 1989., pp. 635–637.
36. Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri, HDKI/Kemija u industriji*, Zagreb, 1997.
37. G. Natta, *Stereospecific Polymerization*, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **48** (1960) 219–239.
38. F. Patat, H. Sinn, Zum Ablauf der Niederdruckpolymerisation der α -Olefine. Komplexpolymerisation, *Angew. Chem.* **70** (1958) 496–500, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19580701603>.
39. E. J. Arlman, P. Cossee, Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with catalyst system $TiCl_3-AlEt_3$, *J. Catal.* **3** (1964) 99–104, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90097-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(64)90097-1).
40. G. Fink, V. M. Mohring, A. Heinrichs, C. Denger, R. H. Schube, P. H. Mühlenbrock, in *Polymeric Materials Encyclopedia*, Vol. 6, J. C. Salamón (ur.), New York 1996, p. 472
41. P. Cossee, Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts, *J. Catal.* **3** (1964) 80–88, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90095-8](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(64)90095-8).
42. H. Hagen, J. Boersma, G. van Koten, Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler-Natta polymerization of α -olefins, *Chem. Soc. Rev.* **31** (2002) 357–364, doi: <http://dx.doi.org/10.1039/b205238e>.
43. J. R. Savern, J. C. Chadwick, *Tailor-Made Polymers: Via Immobilization of Alpha- Olefin Polymerization Catalysts*, J. Wiley & Sons, 2008. (published on line).
44. E. P. Moore Jr., *The Rebirth of Polypropylene Supported Catalysts. How the People of the Montedison Laboratories Revolutionized the PP Industry*, Hansen Publishers, Munich, 1998.
45. A. Andoni, J. C. Chadwick, H. J. W. Niemantsverdriet, P. C. Thüne, The role of electron donors on lateral surfaces of $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalysts: Observation by AFM and SEM, *J. Catal.* **257** (2008) 81–86, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.020>.
46. R. Mülhaupt, *Catalytic Polymerization and Post Polymerization Catalysis Fifty Years After the Discovery of Ziegler's Catalysts*, *Macromol. Chem. Phys.* **204** (2003) 289–327, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/macp.200290085>.
47. W. Kaminsky, H. Sinn (ur.), *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*, Springer Verlag, Berlin, 1988, doi: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-83276-5>.
48. J. Suhm, M. J. Schneider, R. Mülhaupt, *Copolymerization*, *Polym. Sci. Technol. Ser.* **2** (1999) 104–115, doi: http://dx.doi.org/10.1007/978-94-011-4421-6_15.
49. G. Ricci, G. Leone, Recent advances in the polymerization of butadiene over the last decade, *Polyol. J.* **1** (2014) 43–60.
50. W. Kaminsky, *Metalocene catalysis*, *Appl. Catal. A: Gen.* **222** (2001) 47–61, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00829-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00829-8).
51. D. Fleš, *Metaloceni – novi katalizatori za polimerizaciju olefina*, *Polimeri* **16** (1995) 91–93.
52. M. Gahleitner, L. Resconi, P. Doshev, *Heterogeneous Ziegler-Natta, metallocene, and postmetallocene catalysis: Successes and challenges in industrial application*, *MRS Bulletin*, **38** (2013) 229–233, doi: <http://dx.doi.org/10.1557/mrs.2013.47>.
53. G. Ricci, A. Somazzi, F. Masi, M. Ricci, A. Boglia, G. Leone, Well-defined transition metal complexes with phosphorous and nitrogen ligands for 1,3-dienes polymerization, *Cord. Chem. Rev.* **254** (2010) 661–676, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.023>.
54. J. Schiers, W. Kaminsky (ur.), *Metallocene-based polyolefines*, J. Wiley and Sons, New York, 2000.
55. C. S. Bajgur, S. Sivaram, The evolution of new generation “single-site” Ziegler-Natta polymerization catalysts, *Current Sci.* **78** (2000) 1325–1335.
56. W. Kaminsky, *Discovery of Methylaluminoxane as Cocatalyst for Olefin Polymerization*, *Macromolecules* **45** (2012) 3289–3297, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ma202453u>.
57. S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization*, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1169–1203, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/cr9804644>.
58. H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, *FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization*, *Adv. Synth. Catal.* **344** (2002) 477–493, doi: [http://dx.doi.org/10.1002/1615-4169\(200207\)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/1615-4169(200207)344:5<477::AID-ADSC477>3.0.CO;2-6).
59. W. Kaminsky, R. Spiehl, *Copolymerization of cycloalkanes with ethylene in the presence of zirconocene catalysts*, *Macromol. Chem. Phys.* **190** (1989) 515–526, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1989.021900308>.
60. H. Cherdrón, M. J. Brekner, F. Osan, *Cycloolefin copolymers – A new class of transparent thermoplastic polymers*, *Angew. Makromol. Chem.* **223** (1994) 121–133, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/apmc.1994.052230109>.
61. L. L. Böhm, D. Bilda, W. Breuers, H. F. Enderle, R. Lecht, in *Ziegler Catalysts*, G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger (ur.), Springer Publishers, Berlin, 1995.
62. E. J. Thomas, M. D. Rausch, J. C. W. Chien, *Novel octahydro- and tetrahydro-fluorenyl containing C1 symmetric zirconocenes for the stereoregular polymerization of propylene*, *J. Organomet. Chem.* **631** (2001) 29–35, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-328X\(01\)01004-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-328X(01)01004-X).
63. C. De Rosa, F. Auriemma, *Structure and physical properties of syndiotactic polypropylene: A highly crystalline thermoplastic elastomer*, *Progr. Polym. Sci.* **31** (2006) 145–237, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.11.002>.
64. H. Brintzinger, D. Fischer, *Development of ansa-metallocene catalysts for isotactic olefin polymerization*, *Adv. Polym. Sci.* **258** (2013) 29–42, doi: http://dx.doi.org/10.1007/12_2013_215.
65. R. Thomann, Y. Thomann, R. Mülhaupt, J. Kressler, K. Busse, D. Lilge, J. C. W. Chien, *Morphology of stereoblock polypropylene*, *J. Macromol. Sci., Phys. B* **41** (2002) 1079–1090.
66. J. L. Koenig, *Spectroscopy of Polymers*, Elsevier Science Inc., New York, 1999.
67. Z. Vekslj, M. Andreis, B. Rakvin, *ESR Spectroscopy for the Study of Polymer Heterogeneity*, *Prog. Polym. Sci.* **25** (2000) 949–986, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(00\)00025-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00025-3).
68. N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Synthesis and properties*

- of polystyrene with new stereoregularity, *Polym. Prep. Jpn.* **35** (1986) 240.
69. N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramota, M. Uoi, Crystalline syndiotactic polystyrene, *Macromolecules* **19** (1986) 2464-2465, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ma00163a027>.
70. J. Schellenberg, Recent transition metal catalysts for syndiotactic polystyrene, *Progr. Polym. Sci.* **34** (2009) 688-718, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.002>.
71. J. Schellenberg, N. Tomotsu, Syndiotactic polystyrene: catalysts and polymerization, *Progr. Polym. Sci.* **27** (2002) 1925-1982, doi: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(02\)00026-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(02)00026-6).
72. T. H. Newman, M. T. Malanga, Syndiotactic polystyrene polymerization results using a titanium(III) complex, Cp*Ti(OMe)₂ and implications to the mechanism of polymerization, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **A34** (1997) 1921-1927, doi: <http://dx.doi.org/10.1080/10601329708010317>.
73. O. D. Bansleben, Z. Janović, O. Vogl, Poly(alkylene oxide) ionomers, XIII. Copolymers of trioxane with the epoxide and 1,3-dioxolane of methyl 10-undecenoate, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **22** (1984) 3263-3288, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1984.170221143>.
74. O. Vogl, A. C. Albertsson, Z. Janović, Functional polymers, *Makromol. Chem. Suppl.* **7** (1984) 1-15, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1984.020071984101>.
75. Z. Janović, A. Jukić, O. Vogl, Spacer groups in macromolecular structures, *Polimeri* **31** (2010) 14-21.
76. L. K. Johnson, C. M. Kilian, M. Brookhart, New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995) 6414-6415, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/ja00128a054>.
77. G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, The Search for New Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life Beyond Metallocenes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 428-447, doi: [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990215\)38:4<428::AID-ANIE428>3.0.CO;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990215)38:4<428::AID-ANIE428>3.0.CO;2-3).
78. S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, Late metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization, *Chem. Rev.* **100** (2000) 1169-1203, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/cr9804644>.
79. H. Makio, N. Kashiwa, T. Fujita, FI Catalysts: A New Family of High Performance Catalysts for Olefin Polymerization, *Adv. Synth. Catal.* **344** (2002) 477-493, doi: [http://dx.doi.org/10.1002/1615-4169\(200207\)344:5<477::AID-AD-SC477>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/1615-4169(200207)344:5<477::AID-AD-SC477>3.0.CO;2-6).
80. G. J. Domski, J. M. Rose, G. W. Coates, A. D. Boling, M. Brookhart, Living alkene polymerization: New methods for the precision synthesis of polyolefins, *Progr. Polym. Sci.* **32** (2007) 30-92, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.001>.
81. D. J. Darensbourg, S. J. Wilson, What's new with CO₂. Recent advances in its copolymerization with oxiranes, *Green Chem.* **14** (2012) 2665-2671, doi: <http://dx.doi.org/10.1039/c2gc35928f>.
82. S. S. J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, A highly active and recyclable catalytic system for CO₂ / propylene oxide copolymerization, *Angew. Chem.* **47** (2008) 7306-7309, doi: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200801852>.
83. S. Ritter, The latest fix for nitrogen: Side-on N-zirconium complex hints at homogeneous catalytic NH synthesis, *Chem. Eng. News* **82** (6) (2004) 9, doi: <http://dx.doi.org/10.1021/cen-v082n006.p009a>.
84. S. Ašperger, B. Cetina-Čizmek, Sinteza amonijaka fiksacija dušika - "Priča kojoj se ne nazire kraj", *Kem. Ind.* **54** (2005) 149-153.

EXTENDED ABSTRACT

Sixtieth Anniversary of Ziegler-Natta Catalysts
and Stereospecific Polymerization*Zvonimir Janović^a and Zorica Vekslj^b*

This review article highlights the history of the discoveries of organometallic catalysts and stereospecific polymerization of α -olefins, dienes and a number of vinyl monomers by Karl Ziegler and Giulio Natta sixty years ago, their developments and recent progress. As one of the most important achievements in the field of catalysis, macromolecular science and polymer materials, their inventors were awarded the Nobel Prize in Chemistry in 1963 "for their discoveries in the field of chemistry and technology of high polymers". These discoveries have stimulated an intensive, both basic and applied research all over the world, up to the present times, leading to great development of the polymer industry. The important biographical data and scientific advancements of K. Ziegler and G. Natta are presented as well. Karl Ziegler, a German scientist, Director of Max Planck Institute for Coal Research in Mülheim, besides many scientific achievements, in 1953 discovered a new process for the polymerization of ethylene into linear polyethylene under mild conditions by using titanium chloride and alkyl aluminium catalytic system that was superior to all existing polymerization. Giulio Natta, an Italian scientist, Director of the Department of Industrial Chemistry at Polytechnic, University of Milan, besides many achievements in petrochemical processes, in 1954 obtained for the first time isotactic polypropylene and Montecatini Co. started its production already in 1958. He conducted pioneering studies on the chain microstructure of synthetic organic polymers and postulated the mechanisms of stereospecific polymerizations.

Since the discovery of the Ziegler-Natta catalyst, stereospecific polymerization and processes, significant developments have occurred. The breakthrough in polymerization processes such as fluid bed, liquid phase loop reactor and reactor granule technology led to significant development and growth of polyolefin production. In the 1980s, a new family of transition metal complexes known as metallocene catalysts were discovered, based on biscyclopentadienyl and transition metal as Zr, Hf and Ti and appropriate cocatalysts. Their major advantage is solubility, high catalytic activity, and the easy tailoring of the polymer microstructure. In 1986, the first synthesis of syndiotactic polystyrene was performed using monocyclopentadienyl/titanium chloride catalyst. The development of catalysts based on diimine complexes of nickel and palladium, and of phenoxy-imino complexes of zirconium and nickel, resulted in polyolefins of different structure and morphology, and many new copolymers of ethylene particularly with polar monomers, producing a variety of new functional polymers, reactive oligomers, and block copolymers.

The described discoveries of organometallic catalysts and their applications are one of the most valid models and sources of inspiration for the progress in chemistry and chemical engineering.

Keywords

Karl Ziegler, Giulio Natta, Ziegler-Natta catalysts, metallocene catalysts, stereospecific polymerization, polyolefins

^a *University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Marulićev trg 19, 10 000 Zagreb, Croatia*

^b *Ruder Bošković Institute, Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Croatia*

Review
Received June 3, 2014
Accepted July 17, 2014