

УДК 541.64:542.952

## ПРОЦЕССЫ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫЕ ПОЛИМЕРЫ. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ И СТРУКТУРЕ ЧЕРЕЗ 40 ЛЕТ ПОСЛЕ ОТКРЫТИЯ

© 1994 г. Паоло Коррадини, Гаэтано Гуерра

Химический факультет Университета Федерико II,  
Виа Меццоканоне 4, I-80134, Неаполь, Италия

Поступила в редакцию 13.05.94 г.

Приводится краткий обзор некоторых аспектов стереоспецифической полимеризации и структуры стереорегулярных полимеров. В первом разделе дано краткое изложение истории макромолекуларной химии, предшествующей открытию и исследованию структуры стереорегулярных синтетических полимеров. Затем упомянуты некоторые аспекты увлекательной истории открытия синтеза стереорегулярных полимеров и ранние работы по их строению. В следующем разделе рассмотрены наиболее существенные последние достижения в синтезе полимеров с использованием гетерогенных нанесенных и гомогенных металлоценовых катализаторов. В третьем разделе обсуждаются современные представления о механизме полимеризации под влиянием гетерогенных и гомогенных катализаторов Циглера-Натта, приводящей к образованию исключительно высокостереорегулярных полиолефинов. В заключительном разделе кратко рассмотрены последние достижения в области структуры новых стереорегулярных полимеров, полученных после открытия растворимых катализитических систем. В частности, обсуждаются некоторые структурные аспекты для ряда полиморфных форм синдиотактического полистирола,  $\gamma$ -формы изотактического полипропилена и для некоторых новых синдиотактических полиолефинов.

### ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДО ОТКРЫТИЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Научные представления об общих химических и молекулярных основах наиболее существенных характеристик полимерных материалов появились с работой проф. Штаудингера (Нобелевская премия по химии за 1953 г.), почти семьдесят лет тому назад.

В 1922 г. он впервые предложил термин "макромолекула" [1]. Тот факт, что полимеры состоят из очень больших молекул (макромолекул), каждая из которых образуется из сотен или тысяч структурных звеньев, был принят научным сообществом только в последующие годы, когда непрерывно стали поступать все новые доказательства правильности идеи Штаудингера.

Новым важным вкладом в лучшее понимание концепции о макромолекулах послужили рентгеноструктурные исследования некоторых природных полимеров (целлюлозы, НК, гуттаперчи). Оказалось возможным продемонстрировать, что результаты рентгеновской дифракции цел-

люзных волокон находятся в полном согласии с формулой, представляющей цепь, состоящую из огромного числа идентичных структурных звеньев. Как было показано Мейером и Марком (1928 г.) [2], в кристаллах полимеров эти звенья играют роль, очень похожую на роль низкомолекулярных молекул в их элементарных ячейках; макромолекулы пересекают следующие одна за другой ячейки через всю кристаллическую решетку.

Можно допустить идентичность структурных звеньев вдоль цепи кристаллического полимера, если химическая структура полимера регулярна. Было показано [3], что цепь целлюлозы построена только из структурных единиц, представляющих собой звенья  $\beta$ -глюкозы, связанные между собой исключительно в 1,4-положении. Аналогично структурные звенья, присутствующие в цепи природных полизопренов все одинаковы и присоединены в 1,4-положение. В гуттаперче все двойные связи находятся в транс-конфигурации, тогда как в НК они все имеют цис-конфигурацию.

Сейчас мы называем **регулярным полимером** линейный полимер, молекулы которого могут быть описаны единственным типом структурных звеньев в единственном последовательном расположении. Полимер называем **стереорегулярым**, если последовательность конфигураций также является регулярной (под конфигурацией мы понимаем пространственное расположение различных связей, не учитывая множество позиций, возникающих из-за вращения вокруг ординарных связей).

Целлюлоза, гуттаперча и НК являются примерами стереорегулярных полимеров, которые способна синтезировать природа. Исследования, выполненные за три десятилетия после 1922 г., когда Штаудингер впервые предложил термин "макромолекула", привели к синтезу полукристаллических полимеров – таких как найлоны путем поликонденсации или ПЭНП за счет полиприсоединения. Они являются регулярными полимерами, структурные звенья в них могут иметь только одну единственную конфигурацию. Следовательно, проблемы стереорегулярности для них не существует. С другой стороны, уже известные к тому времени винильные полимеры, например ПВХ и ПС, получаемые радикальной полимеризацией, оказались аморфными по данным рентгенографического исследования, хотя и обладали вполне регулярным строением.

Во всяком случае исследователи тех лет вообще не понимали, что отсутствие кристалличности следует отнести за счет нерегулярности в последовательности конфигураций. Это будет обсуждено ниже.

#### ОТКРЫТИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Метод синтеза стереорегулярных полимеров был открыт Натта и его сотрудниками в 1954 г. Некоторые аспекты увлекательной истории этого открытия было бы интересно напомнить.

К этому времени кристаллические полимеры  $\alpha$ -олефинов не были известны. В 1947 г. Шильдкнехт [4] получил кристаллические полимеры из винилалкиловых эфиров, использовав процесс катионной полимеризации при низких температурах. Эти кристаллические полимеры можно было формовать, получая пластические материалы с определенной жесткостью. Они отличались от ранее полученных из тех же винилалкиловых эфиров аморфных полимеров, более растворимых, каучукообразных и клейких. Шильдкнехт опубликовал рентгеновские дифрактограммы полученных им полимеров, но не дал правильной интерпретации. Он вообще не заострил внимание на проблеме стереорегулярности, которую позднее было сделано Натта с сотр., кото-

рые впервые изучили и определили (уже после открытия изотактических винильных полимеров) стерическую изотактическую структуру полимеров Шильдкнехта [5].

В начале 50-х годов в трех различных лабораториях практически одновременно было сделано открытие процессов полимеризации этилена при низких давлениях с использованием твердых катализаторов. Катализатор, использованный фирмой "Standard Oil of Indiana", представлял собой оксид молибдена(VI), нанесенный на оксид алюминия; катализатор Филлипс Петролеум – оксид хрома(VI), также нанесенный на алюмосиликат. Циглером с сотр. в Институте Макса Планка в Мюльхайме был разработан катализатор, образующийся при реакции триэтилалюминия с четыреххлористым титаном. В настоящее время предполагают, что механизм полимеризации (внедрение молекулы мономера по связи металл–углерод) подобен для всех трех катализаторов.

Полученный ПЭ обладал более высокой кристалличностью, большей жесткостью и плотностью и имел более регулярную структуру, чем выпускавшийся в промышленном масштабе в предыдущие 15 лет ПЭ, получаемый при очень высоких температуре и давлении. В последнем присутствуют макромолекулы как с длинными, так и с короткими ответвлениями, и соответственно он является менее кристалличным, чем почти линейный ПЭ, получаемый с упомянутыми выше катализаторами. Во всяком случае, очевидно, что ПЭ не содержит третичных углеродных атомов в структурном звене и для него не существует проблема стереоизомерии.

Пожалуй, стоило бы несколько подробнее остановиться на том, как были открыты Циглером с сотр. катализаторы полимеризации этилена на основе хлорида титана и алюминийалкилов. Прежде всего была открыта реакция роста алкильных цепей при взаимодействии этилена с алюминийалкилами. Эта реакция имела катализический характер, в том смысле, что после нескольких актов присоединения этилена к растворящей алкильной группе промежуточный продукт мог образовывать гидрид и олефин, а благодаря присоединению нового олефина к гидриду снова начинался полимеризационный цикл [6].

В случае пропилена реакция останавливалась, приводя к образованию хорошо охарактеризованного димера. Этот факт, сообщенный Циглером во время его лекции во Франкфурте в 1952 г., поразил присутствующего в аудитории проф. Натта. В частности, на него произвела впечатление специфичность (еще не стереоспецифичность) реакции, которая благодаря использованию металлоорганических катализаторов приводила к образованию

из пропилена единственного димера, тогда как было хорошо известно, что обычные катализаторы димеризации, действующие по катионному механизму, дают сложную смесь изомеров [7].

В том же году Циглер был заинтригован случайным наблюдением, огромное значение которого выявилось позднее: олигомеризация этилена останавливалась на стадии димера, бутена-1, в присутствии небольшого количества никеля, случайно отложившегося на стенках автоклава. Исходя из этого наблюдения, Циглер рассмотрел возможное влияние, которое могут иметь малые количества других элементов на протекание олигомеризации этилена. Именно это исследование к концу 1953 г. дало поразительные результаты. В присутствии катализатора, образующегося при реакции четыреххлористого титана с триэтилалюминием в углеводородной среде этилен быстро поглощался даже при атмосферном давлении, образуя высокомолекулярный полимер.

Несмотря на то, что первое открытие катализаторов на основе галогенидов переходных металлов и алюминийалкилов следует приписать Циглеру, важнейшие последующие достижения в области науки о макромолекулах являются заслугой Натта и его школы.

Путеводная нить, приведшая Натта к его открытиям, отличалась от циглеровской. Как Натта, так и Циглер проявляли большой интерес к проблемам промышленной химии, но Циглер был прежде всего великий химик-органик, тогда как интересы Натта с самого начала его научной карьеры были направлены на физическую и структурную химию.

В 1952 г. Натта присутствовал во Франкфурте на лекции Циглера и, как уже было сказано, на него произвели впечатление долженные результаты. С согласия проф. Циглера и в кооперации с проф. Пино, который в то время был ассистентом Натта, а также с несколькими исследователями фирмы "Montecatini", он начал изучать кинетику полимеризации этилена в присутствии алюминийалкилов.

Выше упоминалось, что в конце 1953 г. Циглер и его помощники открыли процесс полимеризации этилена при низком давлении. Рассказывают [8], что одному из его ассистентов было немедленно поручено проверить поведение пропилена с тем же катализатором и последить за падением давления, которого можно было ожидать и которое наблюдалось при полимеризации этилена. Однако в случае пропилена этого не происходило, поскольку пропилен в использованных экспериментальных условиях был жидким и очень хорошо растворялся в растворителе. Этот случай послужил причиной недостаточно обдуманного отрицательного вывода!

По другому обстояли дела в лабораториях проф. Натта в Милане. Один из авторов настоящей статьи (П. К.) вспоминает те замечательные дни начала 1954 г., полные удивительных результатов, когда в наших лабораториях было установлено, что циглеровские катализаторы способны полимеризовать, кроме этилена, также пропилен, стирол и несколько  $\alpha$ -олефинов с образованием высоколинейных полимеров. При исследовании методом рентгеновской дифракции эти полимеры оказались кристаллическими и способными давать ориентированные волокна. Именно Паоло Кини – исследователь, работавший в Мюльхайме в рамках вышеупомянутого соглашения между Натта и Циглером, получил 11 марта 1954 г. первый образец твердого ПП, который вскоре после получения на основании рентгенографического изучения был признан кристаллическим (Паоло Коррадини, 12 марта 1954 г.). Это стимулировало энтузиазм и неугомонную активность, подталкивающую Натта и его молодых сотрудников к синтезу и исследованию структуры новых продуктов.

Спустя сорок лет можно задаться вопросом, почему стереоспецифическая полимеризация была открыта и развита в лаборатории, не имеющей, по крайней мере по сравнению с другими лабораториями, большого опыта в области синтеза полимеров. Мы полагаем, что это открытие было обусловлено рядом благоприятных обстоятельств.

1. Исследователи работали в университетской лаборатории и их ментальность в отношении фундаментальных исследований была более открытой, чем у работавших в промышленных лабораториях, хотя и достаточно восприимчивой к прикладным проблемам.

2. В лаборатории имелись небольшие группы очень хороших ученых с опытом в области органической, промышленной органической, металлоорганической и структурной химии. Такой комплекс разнообразного опыта в то время вряд ли был доступен в других, более специализированных лабораториях.

3. Для того, чтобы охарактеризовать олигомеры этилена, лаборатория располагала различными процессами экстракции, методами рентгенографического исследования; эти процессы оказались наиболее применимы для новых полимеров.

4. По соглашению с компанией "Montecatini" около пятнадцати выпускников, отобранных среди лучших из всех итальянских университетов, каждый год посыпались в лабораторию для прохождения курсов специализации в органической химии углеводородов и для участия во всех исследовательских проектах. После первого открытия было очень легко получить большое число исследователей в новой области.

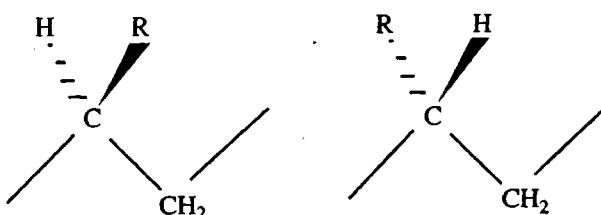
5. Лабораторией руководил проф. Натта – человек с изобретательным и плодовитым умом, хорошо известный и признанный во всем мире авторитет в наиболее существенных аспектах решаемой проблемы – структурной химии и катализического синтеза.

6. Компания "Montecatini" была заинтересована в проводимых исследованиях и была готова предоставить своевременную и крупную финансовую поддержку.

Этот ряд благоприятных обстоятельств (финансовая поддержка, исследователи, междисциплинарный подход) обусловили то, что другие лаборатории (циглеровская лаборатория в Мюльхайме, как и промышленные лаборатории фирм "Phillips Petroleum" и "Standard Oil of Indiana"), которые раньше, чем Натта, начали работать с катализаторами, способными (по крайней мере частично) полимеризовать  $\alpha$ -олефины в определенном порядке, не сумели своевременно оценить перспективы новых полимеризационных процессов. С другой стороны, они не имели возможности с такой же быстротой охарактеризовать со структурной точки зрения новые кристаллические полимеры и распространить исследования на новые мономеры.

Меньше, чем через год после получения первого полимера пропилена, в декабре 1954 г. Натта смог сообщить на собрании Академии деи Линчей об открытии новой главы в химии высокомолекулярных соединений – о процессах, позволяющих получать полимеры с необычайно регулярной структурой как по химическому составу, так и по конфигурации последовательных мономерных звеньев в цепи каждой макромолекулы [9].

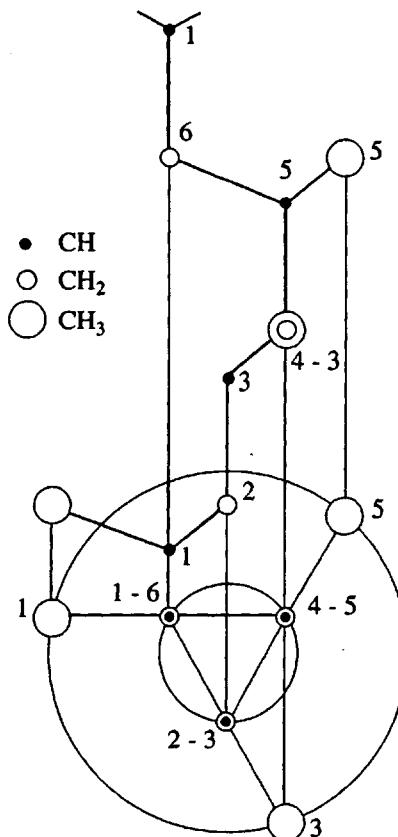
Заслуживают упоминания та ясность и глубина, с которыми были представлены эти результаты. Винильные полимеры можно рассматривать как состоящие из структурных звеньев, содержащих третичный атом углерода, так что в полимере с конечной длиной этот углеродный атом может выглядеть асимметричным: следовательно, возможно существование двух типов энантиоморфных звеньев.



Поэтому следовало изучить, не определяется ли наблюдаемая кристалличность регулярной по-

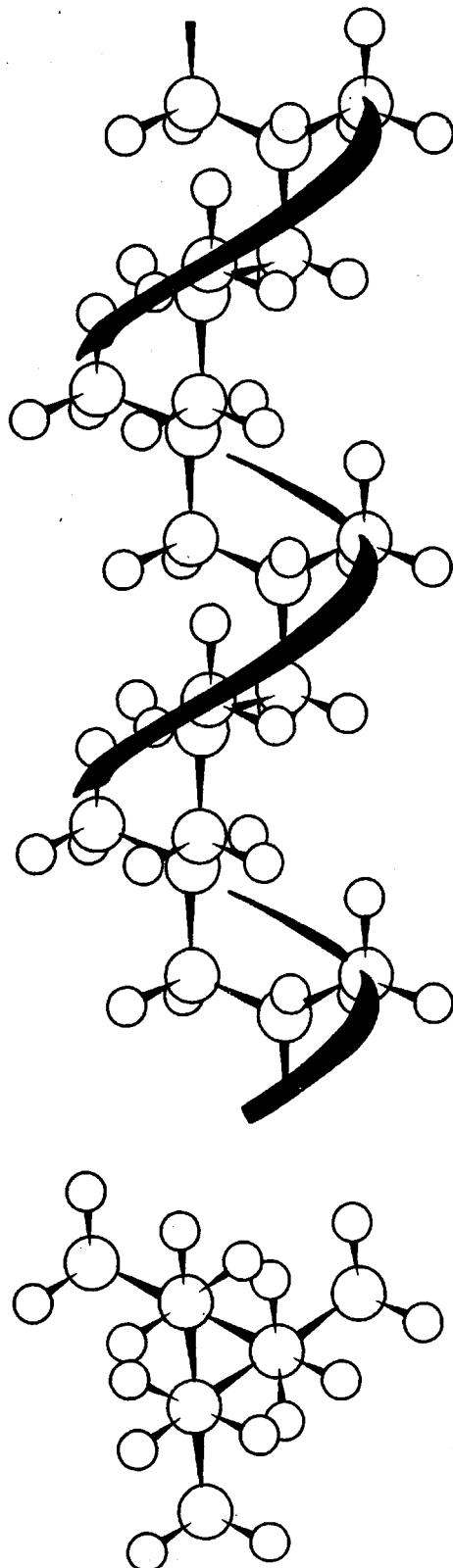
следовательностью стерических конфигураций для каждого мономерного звена.

Рентгенографическое исследование позволило определить постоянные решетки кристаллического ПП, полибутена-1 и ПС. Период идентичности вдоль оси цепи, как было определено по дифрактограммам волокна, оказался порядка 6.5 Å и мог быть отнесен к сегменту цепи, состоящему из трех мономерных звеньев. Это исключало возможность того, что кристалличность имеет своей причиной регулярное чередование мономерных звеньев, характеризуемых энантиомерными стерическими конфигурациями. Наоборот, стало очевидно, что полимерные цепи должны состоять из регулярных последовательностей мономерных звеньев одной и той же стерической конфигурации [10]. Этому типу структуры было дано название "изотактического" (от греческих слов "isos" – тот же, и "tasso" – приводить в порядок). Изучение структуры кристаллов изотактических полимеров показало, что эти полимеры всегда имеют спиральную конформацию цепи. Конформация цепи кристаллического ПП, как она была представлена в докладе Натта и Коррадини в Академии деи Линчей в 1954 г., выглядит следующим образом:



Ниже в двух ортогональных проекциях, вдоль и перпендикулярно оси цепи, изображена более

подробная модель цепи полипропилена, включающая также и водородные атомы.



Видно, что тройная спираль с тремя мономерными звеньями на структурную единицу образуется за счет чередования C-C-связей в *гис-* и

*транс*-конформациях. Спиральные структуры цепи в полимере позволяют повторяться идентичным конфигурационным звеньям таким образом, что они принимают эквивалентные конформации по отношению к оси. Интересно вспомнить, что в начале 50-х годов на основе этого принципа Пауллинг предложил спиральную модель для полиаминоокислот, а Уотсон и Крик – модель двойной спирали для ДНК.

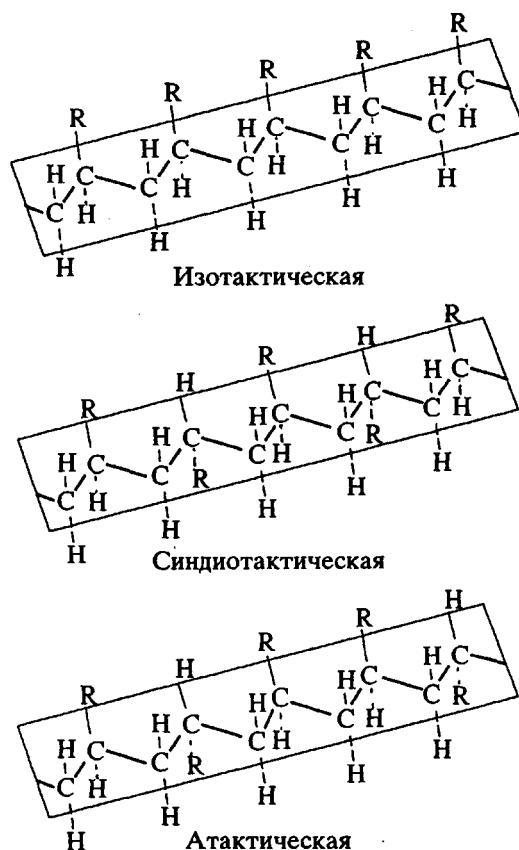
Вскоре после открытия изотактического ПП исследования стали развиваться по трем различным направлениям [11]: 1) изучение синтеза других типов стереорегулярных полимеров из мономеров с химической структурой, отличной от более простых  $\alpha$ -олефинов; 2) совершенствование методов исследования возможных конфигурационных последовательностей в новых полимерах и установление взаимосвязи между химической структурой и конформацией макромолекулы; 3) изучение наиболее благоприятных условий для синтеза полимеров олефиновых и диолефиновых углеводородов с высокими выходами и с высокой стереорегулярностью, а также изучение механизма реакции.

Эти направления, действительно, оказались очень плодотворными и внесли огромный вклад в расширение области химии высокомолекулярных соединений. Замечательные результаты были получены, например, при исследовании полимеров диенов. Оказалось возможным синтезировать и охарактеризовать с точки зрения структуры полизопрены с 1,4-последовательностями, имеющие двойные связи всегда в *цис*- или в *транс*-конформации, как это имеет место у природных полимеров, НК и гуттаперчи.

Открытие стереоспецифического катализа в полимеризации позволило, таким образом, человечеству вторгнуться в новую область, которая, как ранее полагали, является абсолютной прерогативой природы. Как сказал проф. Фредга при обосновании присуждения Нобелевской премии профессорам Циглеру и Натта: “В живой Природе имеется много макромолекул, которые построены из стерических звеньев, подобно целлюлозе и каучуку. До сих пор мы считали, что это является монополией Природы, поскольку такие макромолекулы создаются с помощью ферментов. Проф. Натта разрушил эту монополию” [12].

#### РАННИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изображение лежащей в плоскости цепи позволяет легко различить разные типы стереоизомерии, реализуемые в винильных полимерах



Детальное изучение возможностей, предstawляемых катализаторами Циглера–Натта, в частности, и стереоспецифическим полимеризационным катализом вообще, позволило, наряду со стереорегулярными полимерами олефинов, создать новые классы полимеров, например полимеры диенов, слишком многочисленные для обсуждения в настоящей статье.

Необходимость лучшего понимания того, как последовательность конфигураций может влиять на физические свойства новых полимеров, привела к более тщательному изучению взаимосвязи между химической структурой, конформацией и организацией макромолекул, с одной стороны, и их физическими свойствами, с другой.

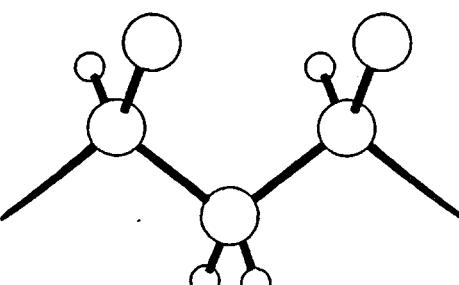
Как уже отмечалось, одной из сильных сторон школы Натта, особенно в начале исследований в области стереоспецифической полимеризации, было использование сольвентного фракционирования полученных неочищенных полимеров. В отличие от полимеров, синтезируемых различными полимеризационными методами, вскоре стало очевидно, что фракционирование полимеров пропилена, по крайней мере в определенных условиях, не протекает в соответствии с молекулярными массами. Те из фракций со сравнимыми по величине характеристическими вязкостями, которые были нерастворимы в эфире, оказались определенно кристаллическими при температурах ниже 130°C, тогда как не растворимые в аце-

тоне, но растворимые в эфире фракции, были полностью аморфными даже при низких температурах. Фракция, не растворимая в кипящем *n*-гептане, имела температуру плавления выше 160°C. Кристалличность возрастала с увеличением температуры плавления и нерастворимости.

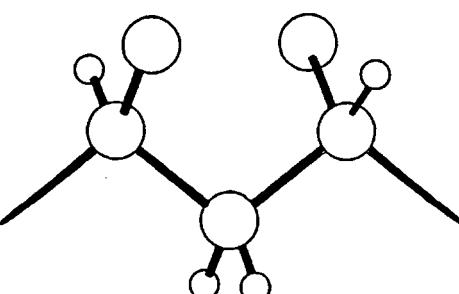
Это явление было правильно интерпретировано Натта с сотр. на основе представления о том, что молекулы, содержащиеся в разных экстрагированных фракциях, отличаются различным распределением конфигураций. С усовершенствованием метода ядерного магнитного резонанса этот вывод нашел полное подтверждение, что дало возможность более глубоко понять ряд аспектов механизма полимеризации [13].

Здесь, по-видимому, было бы полезно представить с позиций относительных локальных конфигураций возможные последовательности конфигураций, реализуемые в винильных полимерах.

В полимере, построенном по типу “голова–хвост”, два мономерных звена в последовательности (составляющие диаду) могут иметь неэквивалентные относительные конфигурации; по аналогии с классическим случаем винной кислоты эти относительные конфигурации обозначаются как мезо (*m*) и рацемическая (*r*) соответственно.



Мезо-диада



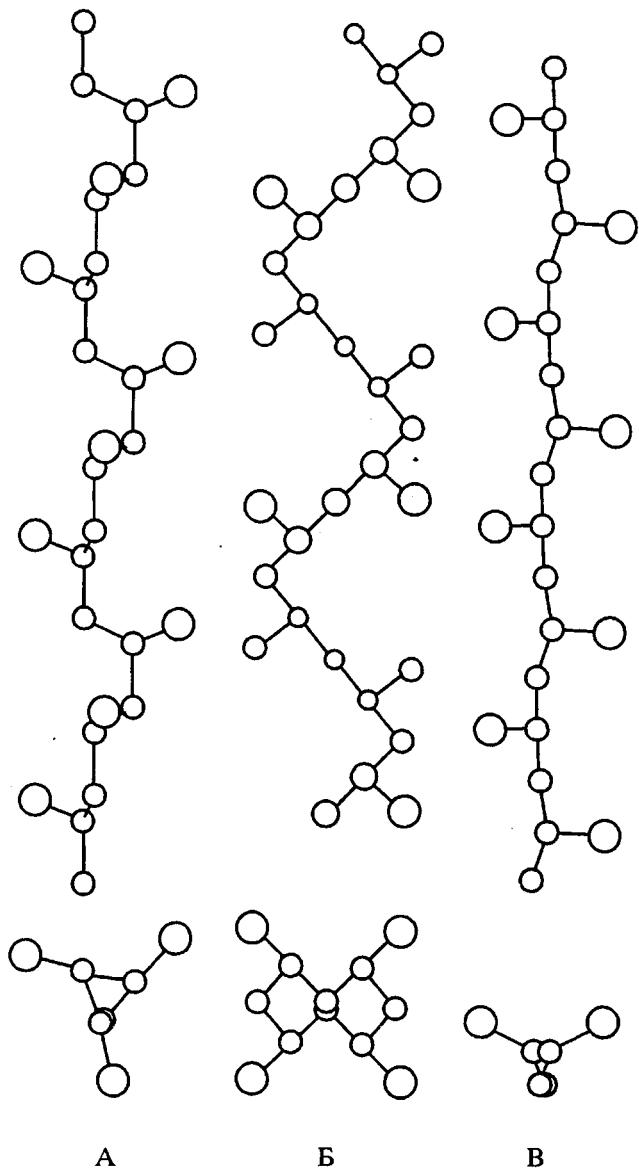
Рацемическая диада

Вообще полимер будет идеально изотактическим, если все диады являются *m*, и идеально синдиотактическим, если все они *r*; в зависимости от использованной катализитической системы могут реализоваться и промежуточные ситуации.

Предположим теперь, что в гетерогенной катализитической системе, образовавшейся при реакции между  $TiCl_4$  и алюминийалкилами, могут быть обнаружены активные центры различной природы. Эти активные центры могут отличаться как по региоселективности, так и по способности к стереорегулированию. Если это так, то некоторые активные центры могут иметь исключительно высокую способность к стереорегулированию, вызывая образование макромолекул, не растворимых в кипящем  $n$ -гептане, с долей *t* диад, близкой к 100%. Другие активные центры могут иметь более низкую способность к стереорегулированию, обусловливая тем самым существование фракций с повышенной растворимостью, вплоть до полностью аморфных фракций, растворимых даже в эфире. Правильное понимание причин, способствующих образованию фракций с различной стереорегулярностью, позволило получить результаты огромного технологического значения – осуществить синтез полипропиленов, характеризующихся, даже в нефракционированном состоянии, исключительно высокой степенью изотактичности. Это оказалось возможным при использовании вместо жидкого  $TiCl_4$ , примененного Циглером для получения ПЭ, тонко измельченного твердого  $TiCl_3$  в его фиолетовых полиморфных слоистых формах  $\alpha$  или  $\gamma$  (эти две формы были охарактеризованы Натта с сотр.) [14]. Широкое использование методики фракционирования и понимание того, что в некоторых катализитических системах могут присутствовать активные центры, характеризующиеся резко отличающейся стереорегулирующей способностью, иногда приводило к идентификации стереорегулярных полимеров совершенно нового типа. С другой стороны, синтез и характеристика таких полимеров явились очевидной стартовой позицией для приготовления катализитических систем для получения полимеров с удовлетворительными выходами и стерической чистотой.

Синтез синдиотактического ПП с высоким выходом при использовании гомогенных катализаторов, состоящих из  $VCl_4$  и диэтилалюминийхлорида, позволил дать полную структурную характеристику обоих возможных стереорегулярных ПП. Синдиотактический ПП может кристаллизоваться в двух кристаллических модификациях, образующихся при разных конформациях цепи. Ниже сравниваются модели для изотактической (А) цепи ПП (тройная спираль, вдоль которой связи в цепи принимают чередующиеся *транс*- и *гош*-конформации) и двух возможных синдиотактических конформаций цепи: плоской зигзагообразной (В), соответствующей последовательности с почти полностью *транс*-связями, и спиральной конформации (Б), в которой пары связей в

*транс*-конформации ( $\theta_1 = 180^\circ C$ ) чередуются с парами связей в *гош*-конформации ( $\theta_2 = -60^\circ C$ ).



Оказалось возможным продемонстрировать, что конформации цепи, экспериментально найденные для обоих этих и других стереорегулярных полимеров, прекрасно согласуются с конформациями, которые можно было предвидеть на основе минимизации внутренней энергии для заданной конфигурации при условии повторения вдоль одной оси. Без этого условия можно предвидеть распределение конформаций для невозмущенных цепей как в  $\theta$ -растворителях, так и в расплаве.

Изучение пространственной конформации полимерных цепей и взаимосвязей между молекулярной организацией и физическими свойствами было в большой степени стимулировано открытием стереорегулярных полимеров. Процитируем многозначительные слова, произнесенные

проф. Флори в его нобелевской лекции в 1974 г.: “Понимание пространственной взаимосвязи между атомами в молекуле является универсальной предпосылкой для установления связи между графическими формулами и свойствами данного вещества. Если заметное различие свойств, которым отличается многообразие полимерных веществ, как природных, так и синтетических, может быть рационально понято в фундаментальных молекулярных терминах, это должно явиться фокусом будущих исследований” [15].

### ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА С ГЕТЕРОГЕННЫМИ И ГОМОГЕННЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ

Различные моменты, уже обсужденные в этой статье, дают представление о колоссальных последствиях в области полимерной химии, к которым привело открытие стереорегулярных полимеров. Сейчас имело бы смысл бросить взгляд на самые последние достижения в совершенствовании стереоспецифических катализаторов.

Несколько лет тому назад казалось, что в исследовании катализаторов уже нельзя достичь большего, чем выяснение механизма стереорегулирования и улучшение контроля за их стереоспецифичностью. Искусство, если не наука, синтеза катализаторов  $TiCl_3$  с предельно высокой поверхностной активностью, по-видимому, получило твердые основания.

Однако к концу 60-х годов появились новые катализитические системы полимеризации этилена, в которых хлорид титана был нанесен на матрицу, например, оксида или хлорида магния. Эти новые катализаторы проявляли очень высокую активность в полимеризации этилена, с выходами порядка  $10^6$  вместо  $10^4$  грамм полимера на грамм титана. На заводах по производству ПЭВП второго поколения использование этих катализаторов сделало ненужным дорогостоящий процесс отделения катализатора от полимера.

Новые нанесенные катализаторы, однако, были непригодны для полимеризации пропилена, где необходим контроль за соотношением последовательностей *m*- и *r*-конфигураций. Индекс изотактичности (доля фракции, не растворимой в кипящем *n*-гептане) ПП, которые могли быть получены с высокими выходами в присутствии катализаторов полимеризации этилена указанного типа, на самом деле находился в диапазоне 30 - 60%. Это означает, что примерно половина макромолекул содержала долю относительных *m*-конфигураций ниже 95%, что серьезно ухудшило наиболее интересные технологические характеристики полимера. Позднее исследования по разработке высокоэффективного нанесенного

катализатора и для изотактической полимеризации пропилена (с помощью предшествующего опыта в этой области) привели к внедрению в исследовательских лабораториях новой катализитической системы, способной давать такие высокие выходы (тысячи килограмм полимера на грамм титана), что при промышленном использовании оказалось возможным избежать процесса очистки полимера. С другой стороны, изотактичность получаемого полимера была так высока, что можно было существенно снизить большие расходы на экстракцию аморфной фракции [16].

Усилия исследователей лучше понять механизм действия катализаторов Циглера–Натта, природу поверхности катализаторов и влияние различных химических агентов теперь оплатились разработкой более простых технологических процессов.

Гомогенные стереоспецифические катализаторы полимеризации  $\alpha$ -олефинов были открыты десять лет тому назад Юэном [17, 18] на основе более ранних исследований Камински и Зинна [19] по применению металлоценов в комбинации с алкилалюмоксанами. Это открыло новые возможности для исследований стереоспецифической полимеризации и стереорегулярных полимеров.

В зависимости от природы  $\pi$ -лигандов в металлоцена эти системы проявляют совершенно различное стереоспецифическое поведение. Например, катализитические системы, содержащие стереожесткие лиганда этилен-бис-(1-инденил) или этилен-бис-(4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил), полимеризуют  $\alpha$ -олефины в изотактические полимеры [17], тогда как системы на основе металлоценов со стереожестким лиганда изопропилен(цикlopентадиенил-1-флуоренил) дают синдиотактические полимеры. Следовательно, появилась возможность регулировать структуру этих катализаторов с целью получения ряда новых стереорегулярных полимеров и, в частности, ряда новых кристаллических синдиотактических полимеров.

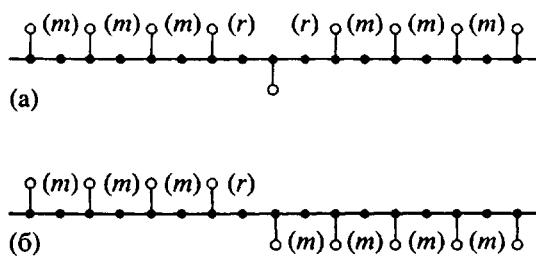
Одной из наиболее впечатляющих черт этих катализаторов является то, что структура предшественников катализатора может быть точно определена, и влияние геометрии лиганда на стереоспецифичность полимеризации можно изучать в деталях. Как будет подробнее рассмотрено в следующем разделе, корреляции между микроструктурой полимера и структурой предшественника катализатора дали огромную информацию о механизме полимеризации и о происхождении стереодифференцирования в реакциях полимеризации.

Активные центры этих гомогенных катализаторов являются катионными, как это было предположено еще в 1961 г. [20] и подтверждено

сейчас синтезом большой серии металлоценевых катионов металлов IV группы, способных полимеризовать этилен и пропилен в отсутствие алюминийорганического сокатализатора [21]. Обнаружение Юэном того факта, что этилен-бис-(1-инденил)ZrCl<sub>2</sub>/метилалюмоксан и этилен-бис-(1-инденил)ZrCH<sub>3</sub><sup>+</sup>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> вызывают образование изотактического ПП с одинаковыми дефектами микроструктуры, является наилучшим доступным доказательством катионной природы активных центров [22].

### СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОМ ПОВЕДЕНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА-НАТТА

Наверное, теперь было бы интересно кратко обсудить возможный механизм, обуславливающий исключительно высокую стереорегулярность, наблюдавшуюся для ПП. Как мы уже упоминали, высокая стереорегулярность раньше обнаруживалась лишь в природных полимерах, получаемых с помощью катализа под действием ферментов. Для некоторых катализитических систем на основе слоистого TiCl<sub>3</sub> (как и для типичных гомогенных изоспецифичных систем на основе металлоценов) с помощью ЯМР было установлено, что образующиеся макромолекулы ПП могут иметь содержание *m* диад свыше 99% и что в таких полимерах *r* диады, вероятно, всегда образуют пары. Как можно заключить из приведенных ниже данных, небольшие инверсии конфигурации случаются, по-видимому, скорее в соответствии с моделью (а), а не с моделью (б).



Молекулы мономера проявляют сильную тенденцию к внедрению на каждом катализитическом центре всегда в одной и той же конфигурации. Можно исключить гипотезу о том, что хиральность цепи, растущей по связи металл–углерод, влияет на реакционность прохиральных сторон олефина, поскольку эта гипотеза должна быть в соответствии с моделью б, но не с моделью а. Структурное исследование изотактических полимеров *цис*- и *транс*-1-*d*<sub>1</sub>-пропилена показывает, с другой стороны, что всегда реализуется механизм *цис*-присоединения двойной связи.

Поскольку скорости внедрения различаются для разных типов катализитических центров, а для

одного и того же центра могут заметно отличаться при внедрении звеньев разного состава или конфигурации, образующиеся полимерные молекулы могут иметь различные степени регио- и стереорегулярности.

По нашему мнению, разные скорости внедрения звеньев с различной конфигурацией обусловлены главным образом несвязывающими взаимодействиями в катализитическом центре. Далее приводятся некоторые результаты исследований молекулярной механики для моделей стереоспецифической полимеризации Циглера–Натта.

Чтобы построить подходящие модели для расчета несвязывающих взаимодействий, которые можно было бы сравнить с экспериментальными данными, нам следует рассмотреть, каковы геометрии и энергии интермедиатов, соответствующих или близких к переходному состоянию. Следует рассматривать такие геометрии, при которых внедрение может происходить в соответствии с процессом “минимального движения ядер” и с локальными деформациями с меньшими энергетическими затратами [23, 24].

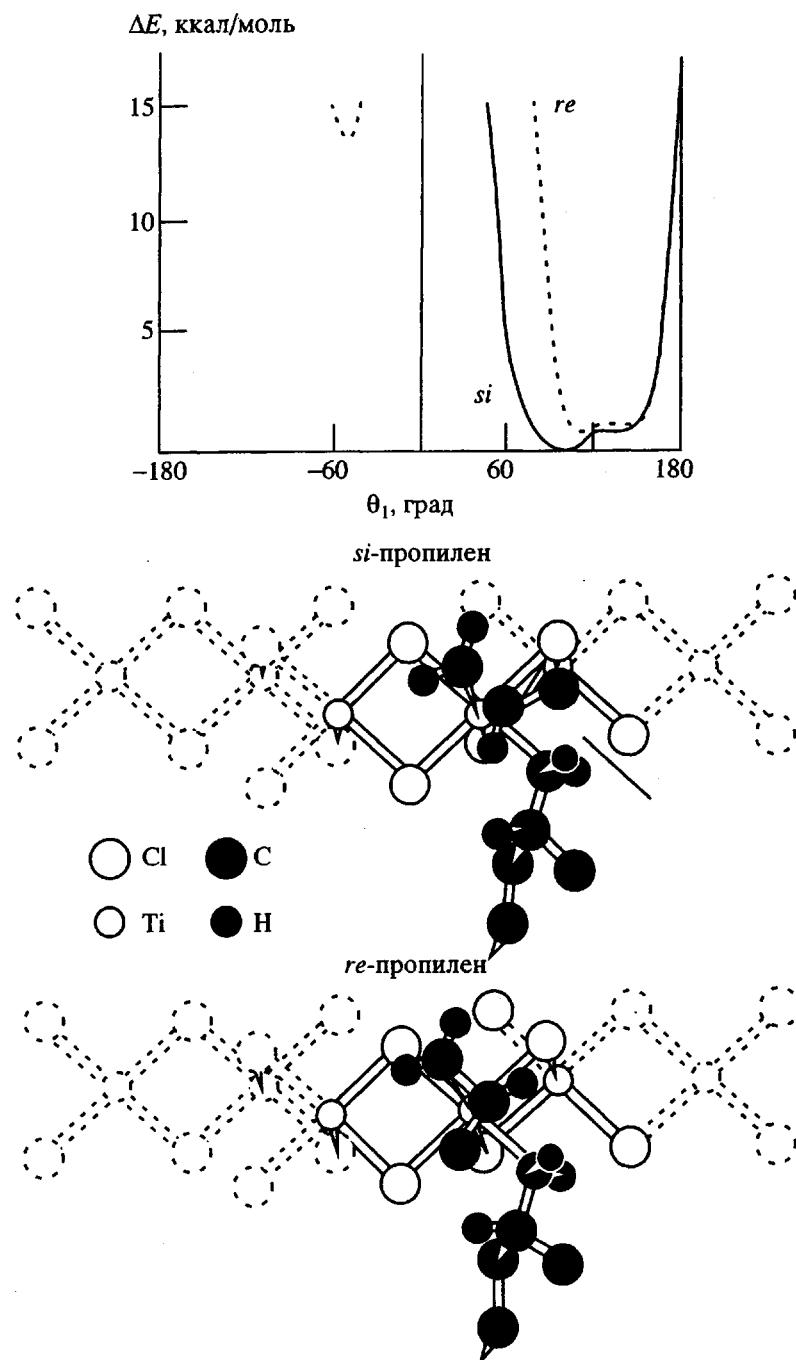
Основываясь на этом, можно ожидать, что перед реакцией внедрения первая связь C<sub>1</sub>–C<sub>2</sub> растущей цепи наклонена по отношению к плоскости, определяемой C<sub>1</sub>, центром двойной связи координированного мономера и атомом металла (внутренний угол вращения θ<sub>1</sub> предпочтительно ближе к 90°, чем к 0°/180°, с (+) или (–) хиральностью); двойная связь олефина почти параллельна связи между атомом металла и первым углеродным атомом растущей цепи.

Мы применили рассуждения указанного выше типа для того, чтобы промоделировать образование стереорегулярных полимеров как с гетерогенными, так и с гомогенными катализаторами. Предложенные нами модели способны интерпретировать известные экспериментальные факты, а в некоторых случаях и предсказывать возможное поведение.

Рассмотрим гетерогенные катализаторы: на моделях, которые были нами предложены несколько лет тому назад для высокостереоспецифичных центров, находящихся на поверхности кристаллов TiCl<sub>3</sub>, или нанесенных на боковую поверхность пластиночек MgCl<sub>2</sub>, мы показали, что окружение атома переходного металла является хиральным.

Во изменение предыдущих, менее полных расчетов, при новых расчетах, выполненных для таких гетерогенных катализитических центров, мы попытались провести минимизацию энергий по отношению к наиболее существенным координатам внутреннего вращения, определяющим положение атомов вблизи катализитического центра.

Результаты для возможной модели, имеющей лямбда хиральность при атоме металла, и



**Рис. 1.** Внутренние энергии как функции угла внутреннего вращения  $\theta_1$  вокруг связи Ti–C (полимер), минимизированные по отношению к другим координатам внутреннего вращения, для модельных центров с лямбда хиральностью на поверхности кристаллов фиолетового  $TiCl_3$ . Сплошные и штриховые линии относятся соответственно к *re* и *si* координации пропилена. Приведены также положения с минимумом энергии, представляющие  $\theta_1 \approx +90^\circ$  как для *re*, так и для *si* координации.

содержащей растущую цепь полипропилена и мономер пропилен (как для *si*, так и для *re* координации мономера) в соответствующих положениях на плоскости, показаны на рис. 1 как функции угла внутреннего вращения  $\theta_1$  вокруг связи Ti–C<sub>1</sub> (полимер).

Энергетические кривые указывают, что хиральное окружение атома металла (лямбда) вынуждает растущую цепь принимать хиральную ориентацию (с минимумом около  $\theta_1 = +90^\circ, +120^\circ$ ). Энергетические минимумы для стадий координации приводятся на рис. 1 как для *re*, так и для *si*

координации пропилена. Очевидно, что метильная группа пропилена и второй углеродный атом растущей цепи в случае *si* координации мономера занимают противоположные стороны по отношению к плоскости, определяемой связи  $Ti-C$ , тогда как для *re* координации они располагаются по одну сторону. Это обуславливает более низкую энергию активации для последующего внедрения и, следовательно, благоприятствует внедрению *si* по сравнению с *re* алкеном, координированным у лямбда центра.

Для дельта хиральности у атома металла *re* координация приводит к внедрению с более низкой энергией активации.

Интересно отметить, что в модельных поверхностных центрах два положения, доступные для координации олефина и координации цепи, расположенной на атоме переходного металла, могут быть эквивалентны или неэквивалентны (как в центре, изображенном на рис. 1). В последнем случае для получения изотактического полимера олефин должен был бы всегда координироваться (на каждой последующей стадии полимеризации перед внедрением) предпочтительно в менее перегруженное положение, как вытекает из энергетических расчетов несвязывающих взаимодействий.

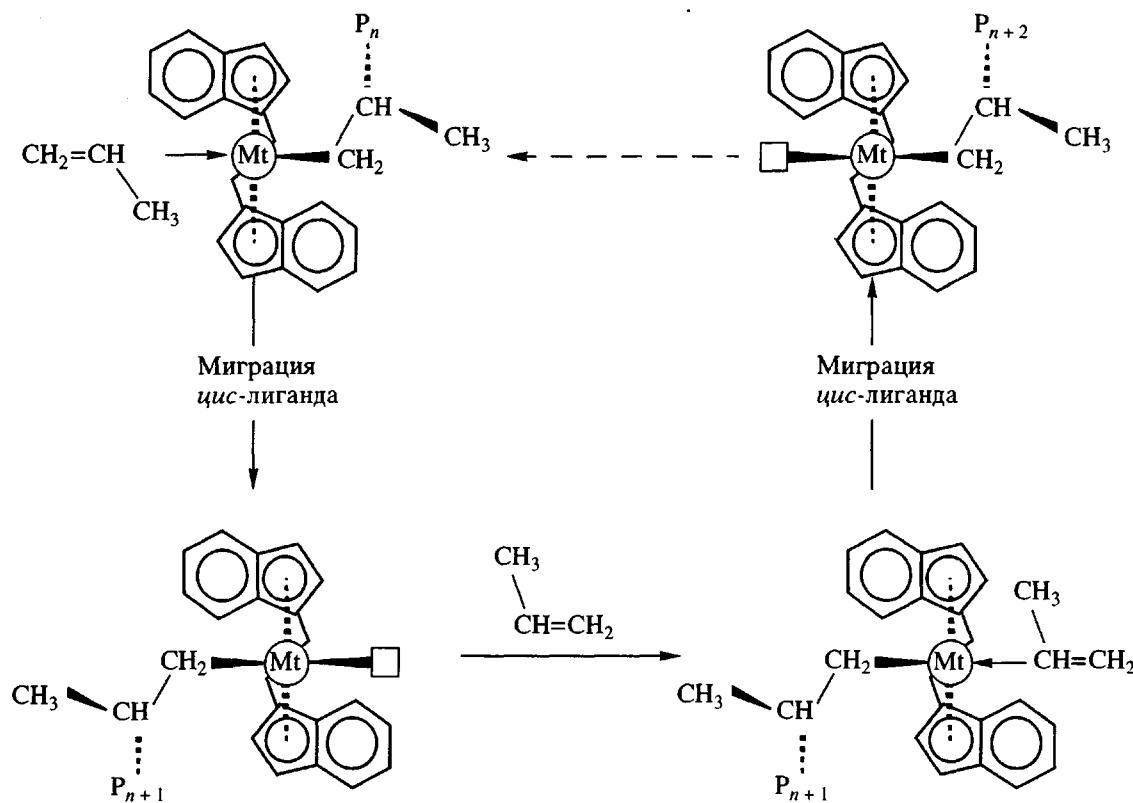
Показанная поверхностная модель подразумевает изоспецифичность реакции внедрения и дает возможность объяснить многие экспериментальные наблюдения: природу дефектов тактичности, сохранение конфигурации после внедрения этилена, стереоспецифичность при инициировании

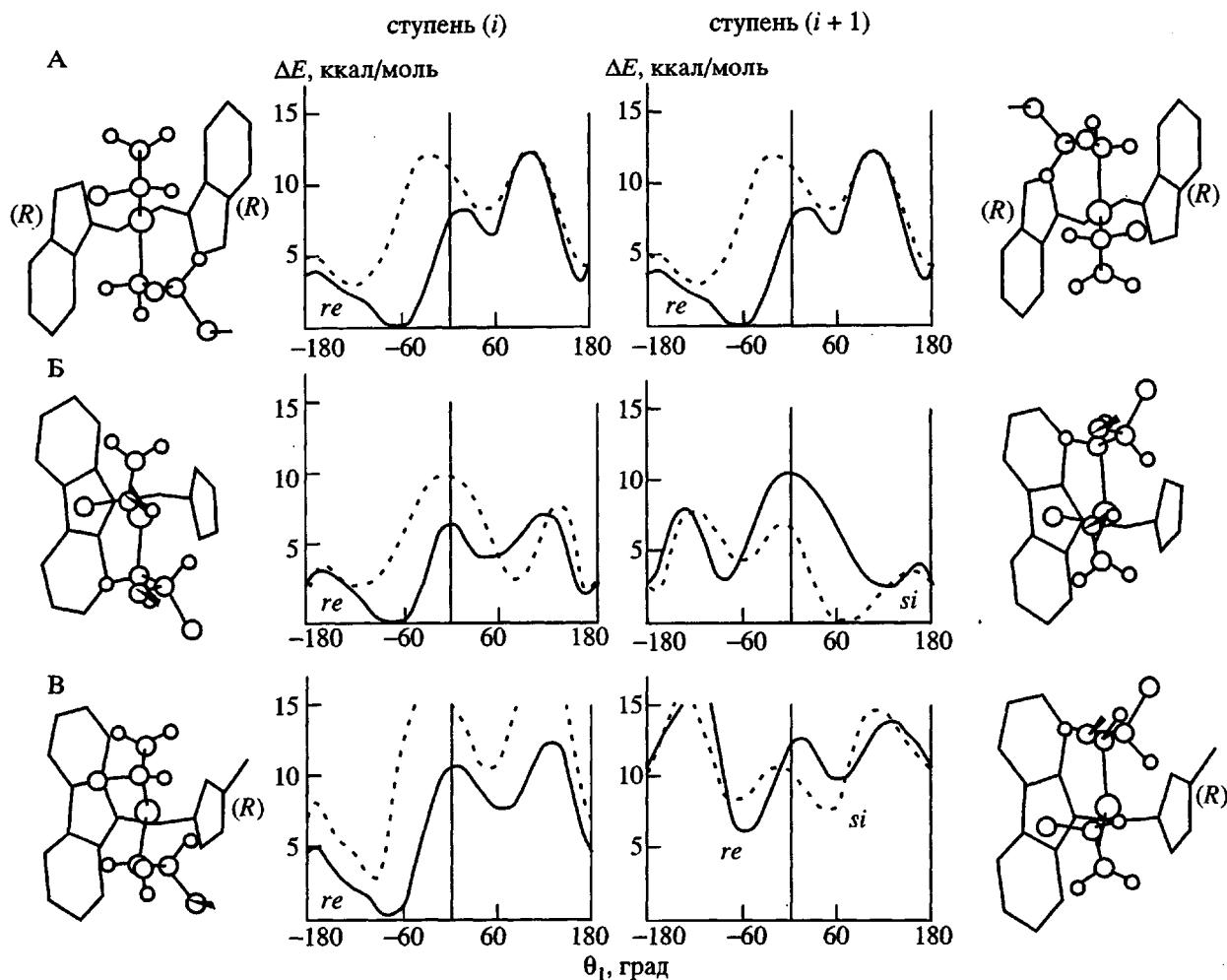
цепи, феномен стереоотбора и подобное поведение катализаторов на основе  $TiCl_3$  и нанесенных на  $MgCl_2$  [24].

Рассмотрим теперь гомогенные катализаторы. Открытие новых стереоспецифичных гомогенных катализаторов [17, 18] на основе металлоценов в комбинации с алкилалюмоксанами предоставило стимулирующую возможность применения анализа несвязывающих взаимодействий к намного лучше охарактеризованным модельным каталитическим центрам. Как полагают, полимеризация протекает на катионе (находящемся на переходном металле,  $Zr$  или  $Ti$ ), сочетающимся с совместимым некоординирующимся анионом.

Наш недавний анализ модельных центров гомогенных стереоспецифических каталитических систем на основе металлоценов был вначале выполнен для энантиоморфного центра, контролирующего изотактическую полимеризацию пропилена [25]. Затем он был распространен на другие каталитические комплексы и тактичности (синдио- и гемизотактическости) [26], а также на контроль за стереорегулярностью по концевому звену [27].

Как и в случае гетерогенных катализаторов, предложенные модели пригодны для интерпретации известных экспериментальных фактов и в некоторых случаях позволяют предсказать возможное поведение. Полимеризация протекает преимущественно за счет миграционного внедрения на катионе согласно схеме





**Рис. 2.** Внутренние энергии, минимизированные в отношении к главным координатам внутреннего вращения, для модельных гомогенных металлоценовых центров с изобутильной группой, моделирующей растущую цепь, с координированной молекулой пропилена (для *re* и *si* координации) и с (*R*) хиральностью координации  $\pi$ -лигандов. Приведена зависимость энергий от угла внутреннего вращения  $\theta_1$  вокруг связи  $Mt-C$ (изобутил) для двух возможных последовательных ступеней полимеризации, обозначенных как ступень (*i*) и ступень (*i + 1*). Сплошные и штриховые линии относятся к *re* и *si* координации пропилена соответственно.

Изотактический или синдиотактический полимеры образуются, если на каждой последующей ступени реализуется предпочтительно *цис*-внедрение молекулы олефина соответственно с изоморфной или энантиоморфной стороны.

В качестве примера выполненных расчетов на рис. 2 приведены графики несвязывающей энергии, оцененные для ряда моделей, каждая из которых содержит связанные с металлом изобутильную группу (моделирующую растущую цепь) и молекулу пропилена (которая может быть *si* или *re* координирована), а также следующие стереожесткие лиганды.

**A.** Хиральный (*R,R*)-этилен-бис-(1-инденильный) лиганд с нехиральным окружением у псевдотетраэдрического атома металла (гомотопные

координационные позиции олефина и растущей цепи).

**Б.** Нехиральный изопропилиден(цикlopентадиенил-1-флуоренильный) лиганд с хиральным окружением у псевдотетраэдрического атома металла (энантиотопные координационные позиции олефина и растущей цепи).

**В.** Хиральный (*R*)-изопропилиден(3-метилцикlopентадиенил-1-флуоренильный) лиганд с хиральным окружением у псевдотетраэдрического атома металла (диастереотопные координационные позиции олефина и растущей цепи).

На рис. 2 энергии приведены как функции угла внутреннего вращения  $\theta_1$  вокруг связи  $Mt-C$  (изобутил). Число координат в конформационном пространстве варьировали для каждого значения  $\theta_1$ :

приведены минимальные расчетные значения энергии.

Хотя численным результатам этих расчетов энергий слишком доверять не следует, так как возможно завышение величин энергии, особенно для конформаций, удаленных от минимума, из-за неприменимости энергетических функций в этом случае, а также из-за упрощающего допущения о постоянстве (вместо почти постоянства) большинства внутренних координат, тем не менее полученным результатам можно доверять в отношении положения абсолютных минимумов и, полуколичественно, в отношении разницы в энергиях между минимумами<sup>1</sup>.

Как и в случае гетерогенных катализаторов, энергетические кривые рис. 2 показывают, что хиральное окружение, обусловленное лигандами или атомом металла, заставляет растущую цепь принимать хиральную ориентацию (например, с минимумом при  $\theta_1 \approx -60^\circ$  на рис. 2), что благоприятствует внедрению прохирального мономера, когда он находится в подходящей координации (*re* для случая рис. 2A).

Геометрии, возникающие при минимумах энергии, также приведены на рис. 2. Эти модели предполагают наличие стереоспецифичности.

В заключение можно отметить, что для как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов полимеризации Циглера–Натта несвязывающие взаимодействия играют важную роль, определяя их удивительную и регулируемую специфичность. В частности, в обоих случаях хиральная ориентация первой связи С–С растущей цепи, по-видимому, является решающей в определении энантиоселективности. В этом отношении интересно вспомнить, что существенным экспериментальным доказательством важности роли, которую играет растущая цепь в определении стерического направления реакции внедрения, явилось наблюдение стереоспецифичности на первой стадии полимеризации. Действительно, анализ концевых групп полимеров с помощью метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  показал, что когда на первой стадии полимеризации с металлом связана метильная группа, внедрение мономера является по существу не энантиоселективным, тогда как в случае связи металла с изобутильной группой первое внедрение энантиоселективно, как и последующие акты

<sup>1</sup> Сообщаемые в этой статье расчеты были выполнены по методике, описанной в работе [23]. В отличие от предыдущих расчетов, координаты атомов в различных конформациях рассмотренных модельных систем были получены оптимизацией большинства внутренних координат. В результате значения внутренних энергий, рассчитанные вдали от минимумов, являются более низкими и более реалистичными, чем сообщенные в предыдущих статьях [24]. Мы хотели бы подчеркнуть, что эти более реалистичные расчеты не вносят существенных изменений в ранее полученные результаты.

внедрения [28, 29]. Другой поддержкой механизма хиральной ориентации явились данные, сообщенные пять лет тому назад проф. Пино [30], получившим оптически активные олигомеры в присутствии оптически активных стереожестких металлоценовых катализаторов.

Мы продолжаем использовать указанную выше концепцию и для других реакций стереоспецифической полимеризации с растворимыми катализаторами, таких как превращение стирола в синдиотактический полистирол [31] или получение сополимеров стирола с CO, для которых недавно была продемонстрирована синдиотактическая структура [32].

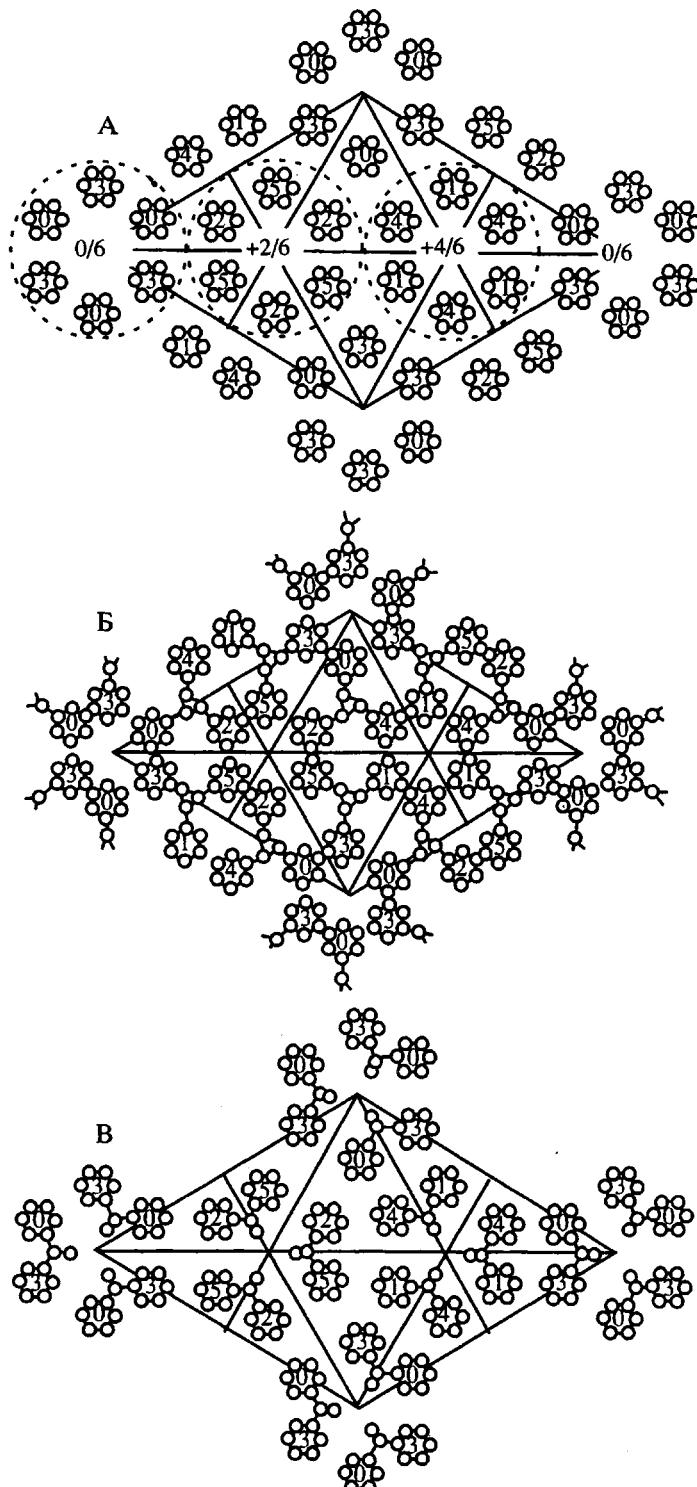
### НЕДАВНИЕ СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Главной особенностью новых гомогенных катализитических систем является то, что они могут быть “одноцентровыми”, т.е. могут содержать идентичные активные центры. Это можно рассматривать как большое преимущество по сравнению с гетерогенными катализитическими системами, в которых присутствуют несколько центров разной реакционности и разной регио- и стереоспецифичности. Кроме того, при использовании катализитических систем с центрами только одного типа лучше осуществляется контроль за молекулярно-массовым распределением, а при сополимеризации – за составом сополимера и распределением в нем мономерных звеньев. В будущем можно предвидеть существенное промышленное применение таких систем.

Открытие растворимых катализаторов, которые позволили синтезировать новые типы стереорегулярных углеводородных полимеров, привело к новому расцвету структурных исследований. В этом разделе мы ограничим наше внимание некоторыми результатами этих исследований. В частности, будут кратко изложены данные по синдиотактическому ПС,  $\gamma$ -форме изотактического ПП и некоторым синдиотактическим полиолефинам.

#### Синдиотактический полистирол

Первой кристаллической структурой изотактического полимера, полностью охарактеризованной Натта и одним из авторов настоящей статьи всего лишь через год после открытия процессов стереоспецифической полимеризации, была структура изотактического ПС, имевшего классическую тройную спиральную конформацию цепи [33]. В этой структуре секстеты бензольных колец повторялись ромбоэдрически (рис. 3A). Полимерные цепи располагались вдоль осей



**Рис. 3.** Модель упаковки бензольных колец, организованных в секстеты (А), в сравнении с моделями изотактического (Б) и синдиотактического (В) полистирола. Относительные высоты центров бензольных колец даны в единицах  $c/6$ .

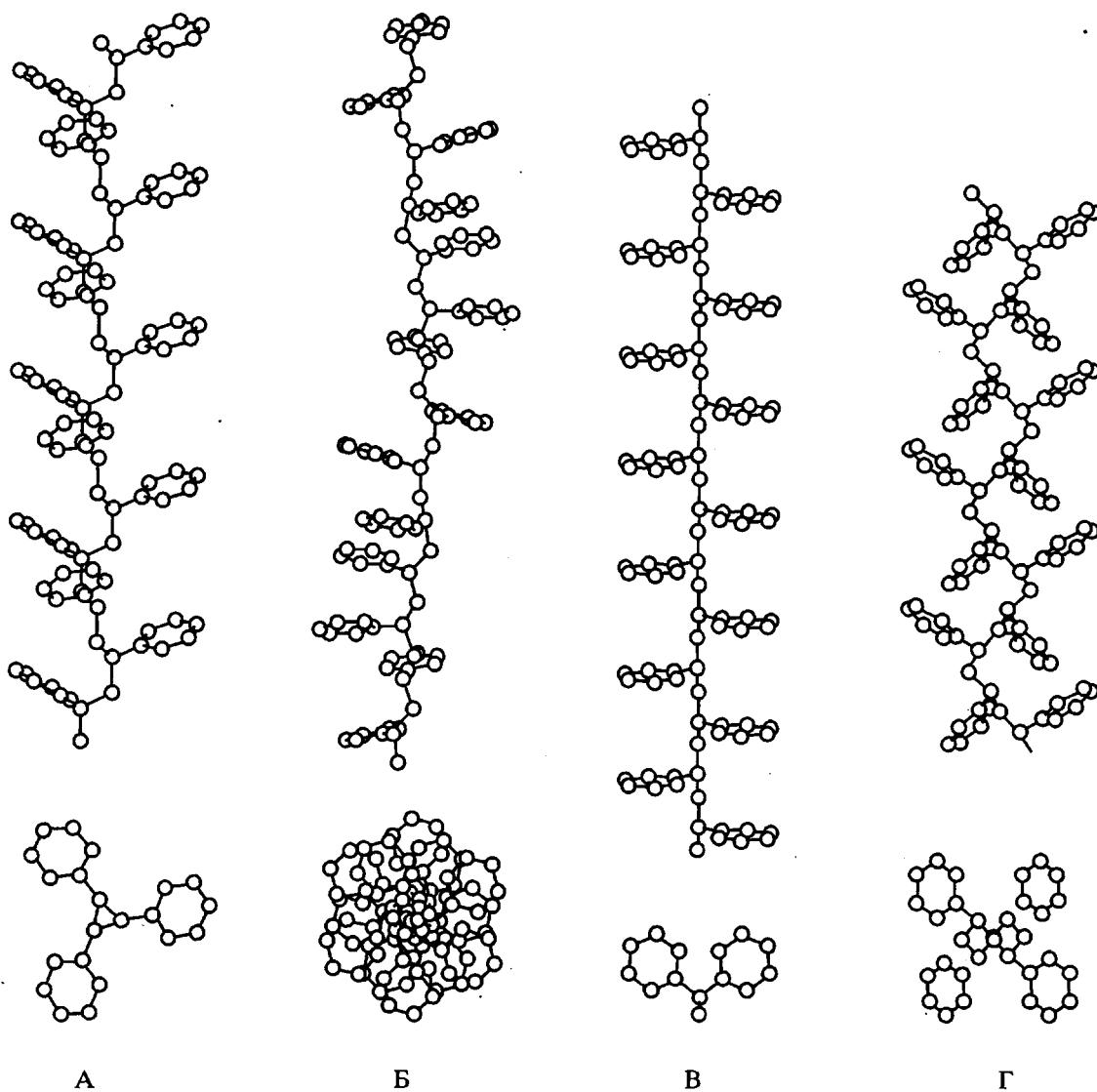
тройных спиралей, присутствующих в решетке (рис. 3Б).

Синдиотактический ПС был синтезирован с растворимыми катализаторами всего несколько лет тому назад [31], и дифрактограмма одной

из его кристаллических модификаций [34] очень похожа на дифрактограмму изотактического полимера; действительно, если не считать небольших изменений в размерах решетки, бензольные кольца упакованы подобным же ромбоэдрическим образом [35] (рис. 3В).

Единая нить связывает структурные исследования изотактического ПС, начатые в 1955 г., с предпринятыми в 1988 г. исследованиями синдиотактического ПС. Оба полимера показывают интересное полиморфное поведение, которое может быть связано с присутствием различных конформаций

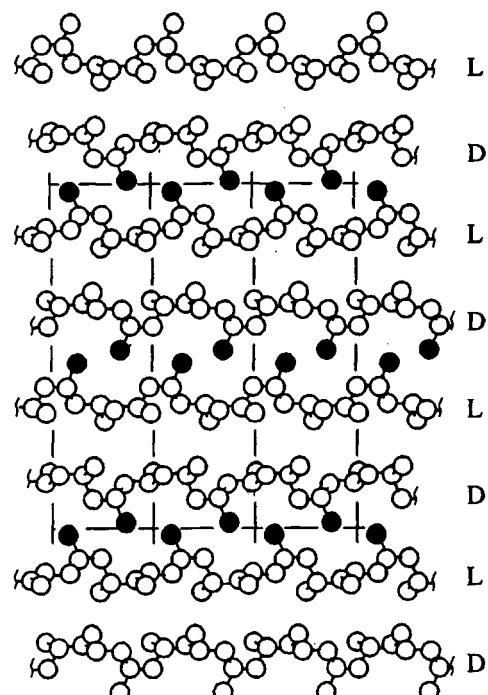
цепи [35, 36 - 38] и возможным образованием соединений включения с различными молекулами с низкой молекулярной массой и подходящей формы. Модели конформаций цепи изотактического (А, Б) и синдиотактического (В, Г) полистирола в различных полиморфных модификациях выглядят так:



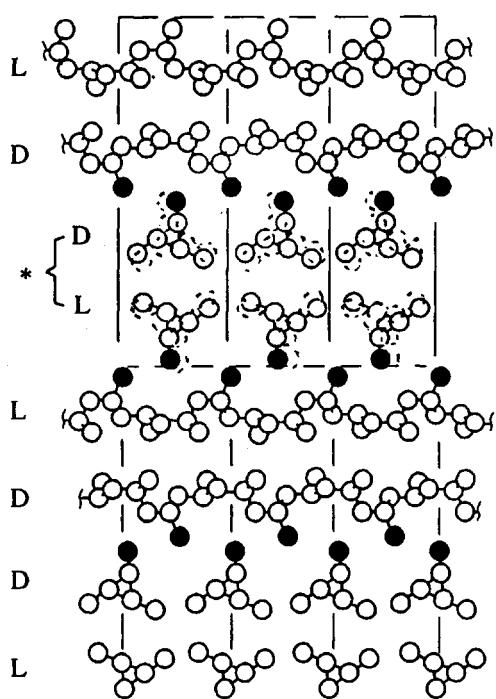
#### $\gamma$ -Форма изотактического полипропилена

В соответствии с принципом эквивалентности [39] в идеальном кристалле полимера атомы каждой макромолекулы должны повторяться с кристаллографическим периодом идентичности. В громадном большинстве случаев единственное направление в цепи полимерного кристалла соответствует периоду идентичности вдоль оси цепи, и кристалл построен из макромолекул, оси которых параллельны этому направлению. Последнее утверждение иногда принимается как догма.

В случае  $\gamma$ -формы изотактического ПП мы имеем гранецентрированную решетку; макромолекулы располагаются в слоях, и повторение атомов вдоль каждой макромолекулы может осуществляться вдоль любой из двух эквивалентных осей  $1/2(a + b)$ ,  $1/2(a - b)$ , образующих угол  $80^\circ$  между собой [40, 41]. Ниже сравниваются модели упаковки изотактического полипропилена в  $\alpha$ - (А) и  $\gamma$ - (Б) формах. Метильные группы, которые имеют одинаковые присоединения в обоих модификациях, изображены черными кружками.



А

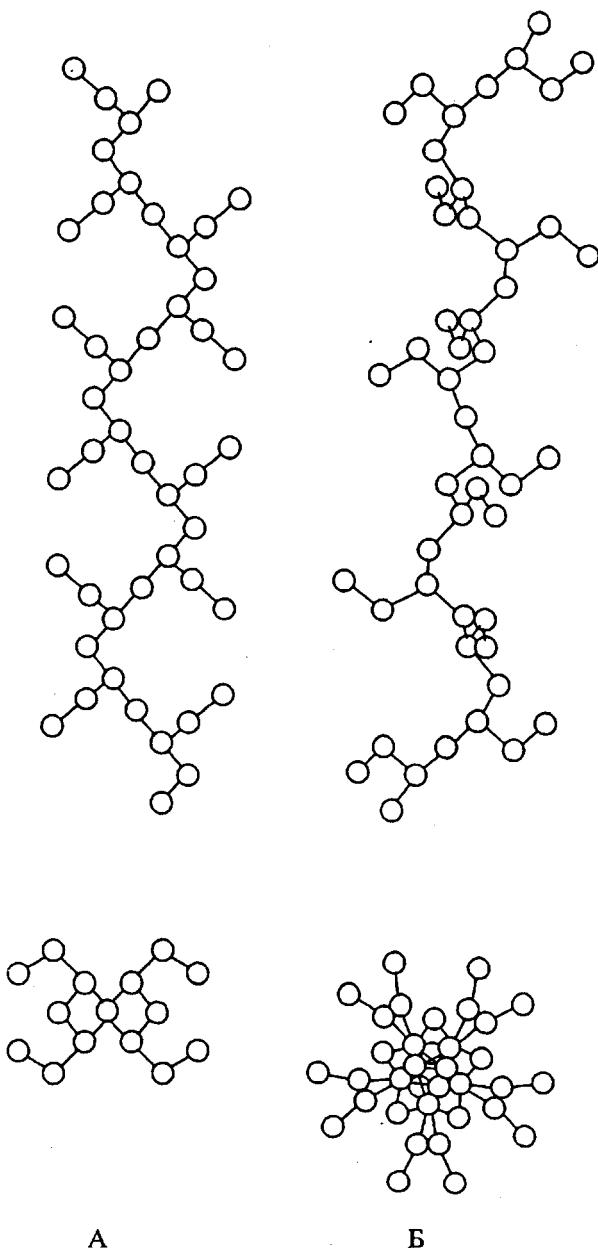


Б

Для изотактических полимеров, получаемых с растворимыми катализаторами, кристаллизация в  $\gamma$ -форме вместо классической  $\alpha$ -формы является обычной, что, вероятно, связано с присутствием в цепи большего количества дефектов строения (вторичное внедрение?).

### *Новые синдиотактические полимеры*

С использованием растворимых катализаторов можно получать синдиотактические полимеры олефинов с очень высокой тактичностью. Для синдиотактического полибутена-1 были найдены две разные кристаллические модификации (А :  $s(2/1)2$  и Б :  $s(5/3)2$ ) с различными конформациями цепи [42]. Такие конформации относятся к тому же самому минимуму энергии, но две полиморфные формы отличаются конформациями боковой группы [42]

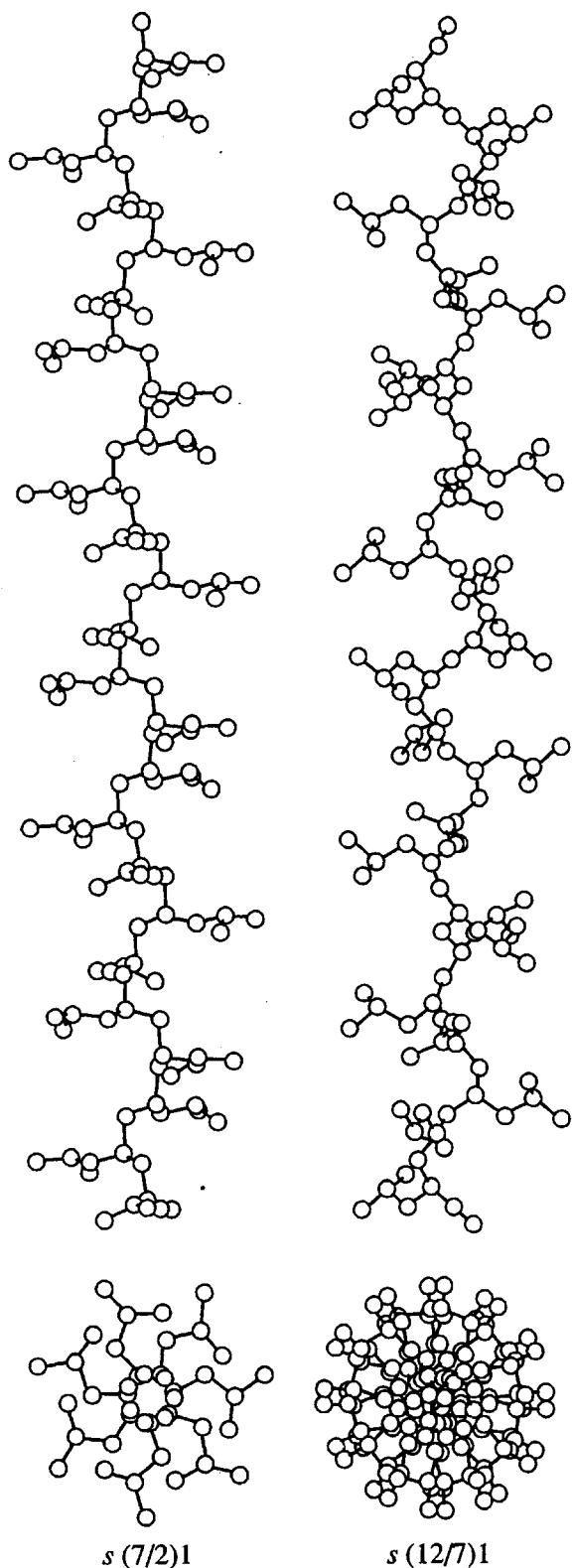


А

Б

Сравним конформации цепей, найденные для синдиотактического поли-4-метилпентена-1

$s(M/N)2$  и одной из полиморфных форм изотактического полимера  $s(M/N)1$ :



В обоих случаях цепи упаковываются в тетрагональную решетку с почти одинаковыми периодом идентичности на мономерное звено и кон-

стантами базальной плоскости элементарной ячейки: форма макромолекул и рентгеновские дифрактограммы (но не спектры волокна) очень похожи, и все-таки локальные конформации и симметрия полностью различны [43].

Наконец, мы хотели бы отметить, что изучение кристаллических полимеров, которые могут быть получены с растворимыми катализаторами и которые могут содержать большое и регулируемое разнообразие конституционных и конфигурационных дефектов, обещает в будущем внести важный вклад в наше понимание явлений кристаллизации в полимерах, и в частности в наше понимание совместимости различных типов химических дефектов с сохранением трехмерного порядка.

### ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Сделаем следующие выводы о нашем современном понимании механизмов и структуры спустя сорок лет после открытия процессов стереоспецифической полимеризации и стереорегулярных полимеров. Мы видели, что стереоспецифическое поведение как гетерогенных, так и гомогенных катализаторов, приводящих к изотактическим и синдиотактическим полимерам, может быть объяснено в терминах несвязывающих взаимодействий. В реакциях полимеризации по механизму внедрения реагенты, олефин и растущая цепь расположены близко друг к другу, поскольку являются связанными с одним и тем же атомом металла. В переходном состоянии они должны иметь должную ориентацию; по нашему мнению, хиральность ориентации растущей цепи, которая может быть усиlena подходящим лигандным окружением, является решающим фактором в определении наблюдаемого стереоспецифического поведения.

Мы видели, что новые стереорегулярные кристаллические полимеры углеводородных vinylных мономеров, проявляющие, между прочим, интересное полиморфное поведение (и более широко, полимеры и сополимеры, макромолекулы которых формируются на одном типе катализитических центров), могут быть получены с помощью гомогенных катализаторов, в которых лигандное окружение катиона переходного металла сформировано должным образом. Для углеводородных полимеров, которые могут получаться с гетерогенными и гомогенными катализаторами Циглера–Натта, можно предвидеть новый расцвет фундаментальных исследований и промышленного применения.

В основу настоящей статьи положены материалы для лекции, которая будет прочитана П.К. на симпозиуме в честь Джузеппе Натта, организуемом в Милане по случаю 40-й годовщины открытия

стереоспецифической полимеризации. Авторы благодарны Министерству Научных и Технологических Исследований Италии, фирме "Himont Italia" и "Progetto Finalizzato" Национального Исследовательского Совета.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Staudinger H. // Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen, Berlin: Springer, 1932.
2. Meyer K., Mark H. // Ber., 1928. B. 61. S. 593.
3. Carothers W.H. // Chem. Rev. 1931. V. 8. P. 353.
4. Schildknecht C.E., Zoss A.O., Grosser F. // Ind. Eng. Chem. 1949. V. 41. P. 2391.
5. Natta G., Bassi I.W., Corradini P. // Makromol. Chem. 1956. B. 18. S. 155.
6. Ziegler K. // Angew. Chem. 1952. B. 64. S. 323.
7. Ziegler K., Holzkamp E., Breil H., Martin H. // Angew. Chem. 1955. B. 67. S. 541.
8. Millan F.M. // The Chain Straighteners. The Mac Millan Press Ltd., 1979.
9. Natta G. // Acc. Naz. Lincei Mem. 1955. V. 4. (sez. 2). P. 61.
10. Natta G., Corradini P. // Acc. Naz. Lincei Mem. 1955. V. 4 (sez. 2).
11. Natta G. // Science. 1965. V. 147. P. 261.
12. Fredga A. // Les Prix Nobel en 1963. Nobel Foundation Edn., Stockholm: Norstedt, 1964. P. 33.
13. Pavan A., Provasoli A., Moraglio G., Zambelli A. // Makromol. Chem. 1977. B. 178. S. 1099.
14. Natta G., Corradini P., Allegra G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 51. P. 399.
15. Flory P.J. // J. Polym. Sci., Symp. 1976. V. 54. P. 19.
16. Barbé P.C., Cecchin G., Noristi L. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 81. P. 1.
17. Ewen J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1984. V. 104. P. 6355.
18. Ewen J.A., Jones R.L., Razavi A., Ferrara J.D. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 6255.
19. Sinn H., Kaminsky W. // Adv. Organomet. Chem. 1980. V. 18. P. 99.
20. Зефирова А.Л., Шилов А.Е. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 136. С. 599; Dyachkovsky F.S., Shilova A.K., Shilov A.E. // J. Polym. Sci. C. 1967. V. 16. P. 2333.
21. Eisch J.J., Piotrovsky A.H., Brownstein S.K., Gabe E.J., Lee F.L. // J. Am. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 7219; Zambelli A., Longo P., Grassi A. // Macromolecules. 1985. V. 122. P. 2186. Jordan R., Baygur C., Willet R., Scott B. // J. Am. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 7410.
22. Ewen J.A., Elder M.J., Jones R.L., Haspeslagh L., Atwood J.L., Batt S.G., Robinson K. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 48/49. P. 253.
23. Corradini P., Barone V., Fusco R., Guerra G. // Eur. Polym. J. 1979. V. 15. P. 133; J. Catal. 1982. V. 77. P. 32; Guerra G., Cavallo L., Moscardi G., Vacatello M., Corradini P. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 2988.
24. Corradini P., Guerra G. // Progr. Polym. Sci. 1991. V. 16. P. 239.
25. Corradini P., Guerra G., Vacatello M., Villani V. // Gazz. Chim. Ital. 1988. V. 118. P. 173.
26. Cavallo L., Corradini P., Guerra G., Vacatello M. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 1784.
27. Venditto V., Guerra G., Corradini P., Fusco R. // Polymer. 1990. V. 31. P. 530.
28. Zambelli A., Sacchi M.C., Locatelli P., Zannoni G. // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 211.
29. Longo P., Grassi A., Pellecchia C., Zambelli A. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1015.
30. Pino P., Cioni P., Wei J., Rotzinger B., Arizzi S. // Transition Metal Catalyzed Polymerizations. Ziegler-Natta and Metathesis Polymerizations / Ed. by Quirk R.P. Cambridge University Press, 1988. P. 1.
31. Ishihara N., Seimiya T., Kuramoto M., Koi M. // Macromolecules. 1986. V. 19. P. 2464.
32. Corradini P., De Rosa C., Panunzi A., Petrucci G., Pino P. // Chimia. 1990. V. 44. P. 52.
33. Natta G., Corradini P. // Makromol. Chem. 1955. B. 16. S. 77.
34. Guerra G., Vitagliano V.M., De Rosa C., Petraccone V., Corradini P. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 1539.
35. De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Corradini P. // Polymer J. 1991. V. 23. P. 1435.
36. Corradini P., Guerra G., Petraccone V., Pirozzi B. // Eur. Polym. J. 1980. V. 16. P. 1089.
37. Immirzi A., De Candia F., Iannelli P., Vittoria V., Zambelli A. // Makromol. Chem., Rapid Commun. 1988. B. 9. S. 761.
38. Corradini P., Napolitano R., Pirozzi B. // Eur. Polym. J. 1990. V. 26. P. 157.
39. Corradini P. // The Stereochemistry of Macromolecules. Ed. by Ketley A.D. New York: Marcel Dekker Inc., 1968. V. 3.
40. Meille S.W., Bruckner S., Porzio W. // Macromolecules. 1990. V. 23. P. 4114.
41. Corradini P., Vacatello M. // Chemtracts (Makromol. Chem.). 1991. V. 2. P. 48.
42. De Rosa C., Venditto V., Guerra G., Pirozzi B., Corradini P. // Macromolecules. 1991. V. 24. P. 5645.
43. De Rosa C., Venditto V., Guerra G., Pirozzi B., Corradini P. // Macromolecules. 1992. V. 25. P. 6938.

# Stereospecific Polymerization Processes and Stereoregular Polymers. Our Present Understanding of Mechanisms and Structure at 40 Years from the Discovery

Paolo Corradini and Gaetano Guerra

*Dipartimento di Chimica, Universita Federico II, Via Mezzocannone 4, I-80134, Napoli, Italy*

**Abstract** – Several aspects of the mechanism of the stereospecific polymerization and of the structure of the stereoregular polymers are shortly reviewed. In the first section, a short history of the Macromolecular Chemistry, before the discovery and characterization of stereoregular synthetic polymers, is presented. Then, the paper recalls some aspects of the fascinating history of the discovery of how to synthesize stereoregular polymers and some early characterization studies of stereoregular polymers. In a following section, the most relevant recent advances in the synthesis with heterogeneous supported catalysts and with homogeneous metallocene-based catalysts are recalled. Another section discusses the present understanding of the mechanism that leads to the extremely high stereoregularity which can be achieved for polyolefins, through the heterogeneous and the homogeneous Ziegler–Natta catalysts. In the final section recent structural studies of new stereoregular polymers obtained after the discovery of the soluble catalysts are shortly reviewed. In particular, some structural aspects are recalled for some of the polymorphic forms of syndiotactic polystyrene, for the gamma form of isotactic polypropylene and for some new syndiotactic polyolefins.