

# The Nobel's Lecture

## Dalla polimerizzazione stereospecifica alla sintesi autocatalitica asimmetrica di macromolecole

di Giulio Natta

*Viene riportata l'introduzione della Nobel's Lecture pubblicata interamente su Science del gennaio 1964. Viene ricordato il ruolo che ha avuto la carriera scientifica precedente in altri settori, il ruolo che ha avuto Ziegler nelle scoperte che hanno portato al Nobel ed i risultati ottenuti nella sintesi di diversi polimeri stereoregolari ottenuti a partire da  $\alpha$ -olefine.*



*Il momento dell'assegnazione del Nobel a Ziegler e a Natta*

La chimica macromolecolare è una scienza relativamente giovane. Benché sostanze macromolecolari naturali e sintetiche siano conosciute da molto, è stato soltanto tra il 1920 e il 1930 che Hermann Staudinger ha posto la nostra conoscenza della struttura chimica di molte sostanze macromolecolari su una base scientifica. Sulla scia delle scoperte e ipotesi di Staudinger, la chimica macromolecolare ha compiuto considerevoli progressi. Molte sostanze macromolecolari sintetiche sono state preparate, sia per polimerizzazione che per policondensazione; sono stati trovati metodi per la regolazione del valore e la distribuzione dei pesi molecolari; e sono stati compiuti tentativi per chiarire le relazioni esistenti tra struttura, regolarità chimica, peso molecolare e proprietà fisiche e tecnologiche di sostanze macromolecolari. È stato molto più difficile ottenere macromolecole sintetiche con una struttura regolare sia da un punto di vista chimico che da quello sterico. Un primo successo in questo campo, che ha sollevato un certo interesse in relazione agli elastomeri, è stata la preparazione di un polibutadiene con un elevato contenuto di unità monomeriche *trans*-1,4, in presenza di catalizzatori eterogenei.

Un maggiore sviluppo in questo campo è stato reso possibile dalla recente scoperta della polimerizzazione stereospecifica. Questo ha portato alla sintesi sia di polimeri stericamente regolari che di una nuova classe di polimeri cristallini. Prima

di passare a considerare le polimerizzazioni stereospecifiche e i loro sviluppi successivi, vorrei fare un breve resoconto delle particolari condizioni che permisero alla mia Scuola di ottenere rapidamente risultati conclusivi sulla genesi e la struttura di nuove classi di macromolecole. Vorrei anche descrivere i primi stadi della sintesi e caratterizzazione dei primi polimeri stereoregolari di  $\alpha$ -olefine.

L'ottenimento di questi risultati ha ricevuto un aiuto anche dalla ricerca che feci nel 1924 quando ero uno studente ricercatore sotto la guida del prof. Brunì. A quel tempo cominciai ad applicare lo studio a raggi X delle strutture dei cristalli alla risoluzione di problemi chimici e strutturali. In un primo momento, le ricerche furono primariamente dirette allo studio di sostanze inorganiche a basso peso molecolare e fenomeni di isomorfismo; ma, dopo che ebbi la fortuna di incontrare il Prof. Staudinger a Friburgo nel 1932, fui attratto dallo studio di altri polimeri lineari e provai a determinare le loro strutture reticolari. A questo fine impiegai anche i metodi di diffrazione elettronica che avevo appreso dal Dott. Seemann a Friburgo, e che apparivano particolarmente adatti per lo studio di queste pellicole finemente orientate. Impiegai i raggi X e la diffrazione degli elettroni anche per lo studio delle strutture dei catalizzatori eterogenei usati per certe importanti sintesi organiche industriali, e così ebbi la possibilità di studiare in laboratorio i processi per la sintesi di metanolo e di

alcoli superiori, e anche di seguire i loro sviluppi industriali in Italia e all'estero. In vista dell'esperienza che avevo acquisito nel campo della chimica industriale, certi enti pubblici italiani ed industrie mi affidarono nel 1938 il compito di intraprendere studi di ricerca e di sviluppo della produzione della gomma sintetica in Italia. In questo modo la prima produzione industriale di copolimeri butadiene-stirene fu realizzata in Italia negli impianti di Ferrara, dove un processo puramente fisico di assorbimento frazionato fu applicato per la prima volta al processo di separazione di butadiene da 1-butene.

A quel tempo incominciai anche ad interessarmi alle possibili applicazioni chimiche dei derivati del petrolio, ed in particolare all'uso di olefine e diolefine come materiali di partenza per sintesi chimiche come ossosintesi e polimerizzazioni. La conoscenza acquisita nel campo della polimerizzazione di olefine mi permise di apprezzare le singolarità dei metodi per la dimerizzazione di  $\alpha$ -olefine che Karl Ziegler aveva descritto in una lezione presentata a Francoforte nel 1952; fui colpito dal fatto che in presenza di catalizzatori organometallici era possibile ottenere solo un dimero da ogni  $\alpha$ -olefina, mentre sapevo che i catalizzatori cationici ordinari usati precedentemente conducevano a miscele complesse di isomeri con strutture differenti. A quel tempo ero venuto anche a conoscenza dei risultati di Ziegler sulla produzione di oligomeri di etilene strettamente lineari, ottenuti in

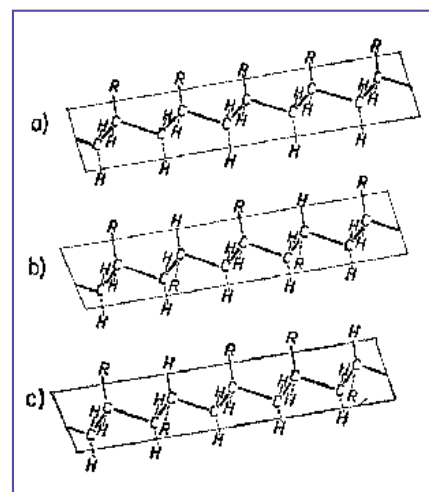
presenza di catalizzatori omogenei. Questo suscitò il mio interesse e, al fine di conoscere meglio il meccanismo di reazione, a riguardo del quale molto poco si conosceva, cominciai lo studio cinetico di tali polimerizzazioni. Nel frattempo Ziegler scoprì il processo per la polimerizzazione di etilene a bassa pressione. Decisi allora di concentrare l'attenzione sulla polimerizzazione di monomeri diversi dall'etilene; in particolare studiai le  $\alpha$ -olefine, che erano facilmente disponibili a basso prezzo nell'industria del petrolio.

All'inizio del 1954 riuscimmo a polimerizzare propilene, altre  $\alpha$ -olefine, e stirene, in questo modo ottenemmo polimeri con proprietà molto diverse da quelle manifestate dai polimeri ottenuti da questi monomeri che erano già conosciuti. Subito osservai che i primi polimeri grezzi di  $\alpha$ -olefine e di stirene, inizialmente ottenuti in presenza di certi catalizzatori di Ziegler ( $\text{TiCl}_4$ +alluminio alchili), non erano omogenei, ma consistevano di una miscela di prodotti differenti, alcuni amorfi e non cristallizzabili, altri più o meno cristallini o cristallizzabili. Conseguentemente, studiai la separazione di diversi tipi di polimeri con solventi e le strutture dei singoli prodotti separati.

Anche se i polimeri più solubili erano amorfi e avevano un peso molecolare più basso dei polimeri cristallini, ma molto meno solubili, derivanti dallo stesso prodotto grezzo, osservai che qualche frazione cristallina poco solubile aveva un peso molecolare soltanto leggermente più alto di quello di altre frazioni amorfie. Quindi, convinto del ben noto detto *nature non facit saltus*, non attribuii la cristallinità ad un peso molecolare elevato, ma ad una differente struttura sterica delle macromolecole presenti nelle diverse frazioni. Infatti tutti i polimeri vinilici possono essere visti come costruiti a partire da unità monomeriche contenenti un atomo di carbone terziario.

Così, in un polimero di lunghezza finita, un tale atomo di carbone può essere considerato asimmetrico, e dunque potrebbero esistere due tipi di unità monomeriche enantiomorfe. Poiché tutti i polimeri di idrocarburi vinilici precedentemente conosciuti, anche quelli riconosciuti aventi una concatenazione testacoda come il polistirene, erano amorfi, esaminammo la possibilità che la cristallinità che avevamo osservato fosse dovuta ad una struttura chimicamente regolare (testa-coda), accompagnata da una successione regolare di configurazioni steriche delle singole unità monomeriche.

Difatti, analisi a raggi X ci permisero di determinare le costanti di reticolo di polipropilene e polistirene cristallini. Il periodo di identità lungo l'asse di catena nello spettro della fibra risultò di circa 6,5 Å e poteva essere attribuito ad un segmento di catena contenente tre unità monomeriche. Questo ci condusse ad escludere l'idea che la cristallinità fosse dovuta ad un'alternanza regolare di unità monomeriche aventi opposta configurazione sterica. Così poteva essere previsto, come fu infatti successivamente provato da calcoli più accurati dei fattori di struttura, che le catene polimeriche consistevano di successioni regolari di unità monomeriche, tutte aventi la stessa configurazione sterica. Nel successivo studio di polimeri di butadiene, che preparammo in presenza di catalizzatori organometallici (per esempio, catalizzatori contenenti cromo) che hanno un incatenamento di 1,2, furono isolati e purificati due diversi tipi di polimeri cristallini. Le analisi a raggi X e a diffrazione elettroni-



Figura

ca di questi prodotti ci permise di stabilire che la struttura di uno di loro è analoga alle strutture di poli- $\alpha$ -olefine - cioè, caratterizzata da una ripetizione di unità monomeriche aventi la stessa configurazione. Stabilimmo anche che l'altro pro-

## Premi Nobel 1963

*Vengono riportate le motivazioni del conferimento del premio Nobel a Ziegler e Natta, lette dal prof. A. Fredga, membro del comitato Nobel per la Chimica. Risulta chiaro che le motivazioni del premio a Ziegler sono basate sulla scoperta del catalizzatore e quelle a Natta sulla scoperta della polimerizzazione stereospecifica.*

La nostra epoca è stata testimone della graduale sostituzione di materiali tradizionali con nuovi. Abbiamo tutti visto che le plastiche possono spesso sostituire il vetro, la porcellana, il legno, metalli, ossa e corni: questi sostituti sono nella maggior parte dei casi frequentemente più leggeri meno fragili, più facili da modellare e da lavorare.

Si dice che viviamo nell'Età delle Plastiche. Le plastiche consistono di molecole molto grandi o macromolecole, spesso formanti lunghe catene di migliaia di atomi. Esse sono preparate unendo insieme molecole di dimensioni normali che costituiscono le

unità base. Queste molecole devono essere reattive, ma un aiuto esterno e anche necessario per farle reagire

Quest'aiuto esterno spesso è fornito da radicali liberi aggiunti per innescare la reazione di polimerizzazione. Il termine radicale libero può rimandare a connotazioni politiche, e in verità i radicali liberi hanno molto in comune con i rivoluzionari: essi sono pieni di energia, difficili da controllare ed hanno comportamenti imprevedibili. Così le reazioni con radicali liberi generano polimeri con ramificazioni ed altre anomalie.

In ogni modo, il Prof. Ziegler, ha trovato metodi di polimerizzazione assolutamente nuovi. Studiando composti organometallici scoprì che questi sono facili da preparare e particolarmente adatti per lavorare in scala industriale. Peculiarità forze elettriche operano intorno al legame alluminio-carbonio in una catena: molecole reattive sono attratte e s'inseriscono fra l'atomo di carbo-

nio e l'atomo di alluminio aumentando così la lunghezza della catena. Tutto questo avviene in una maniera più tranquilla che in una polimerizzazione a radicali liberi. Quando la catena è lunga abbastanza si stacca l'alluminio e così si ferma l'ulteriore crescita della molecola. La combinazione dei composti di alluminio con altri composti formano i catalizzatori Ziegler. Questi possono essere utilizzati per controllare la polimerizzazione e per ottenere catene di lunghezza richiesta. In ogni modo molti esperimenti sistematici, e in verità qualche scoperta accidentale, furono necessari per raggiungere questo stadio. I catalizzatori di Ziegler, ora ampiamente utilizzati, hanno semplificato e razionalizzato i processi di polimerizzazione ed hanno dato a noi migliori materiali sintetici. Le molecole individuate che si mettono insieme per formare polimeri sono spesso costruite in maniera che la catena risultante presenti pic-

dotto cristallino è caratterizzato da una successione di unità monomeriche che sono chimicamente equivalenti ma hanno una configurazione sterica alternativamente opposta, come confermato da una accurata analisi a raggi X della struttura. Al fine di distinguere queste diverse strutture proposi l'adozione di termini derivanti dal greco antico, e questi termini sono adesso comunemente usati: ovvero, *isotattico* e *sindiotattico*.

La Figura (riportata a lato, ndr) mostra la prima strategia che impieghiamo per una facile distinzione dei diversi tipi di stereoisomeri di polimeri vinilici, le catene principali sono state ipotizzate allungate arbitrariamente su un piano. Attraverso un accurato esame della struttura di polimeri isotattici su spettri di fibra, riuscimmo a stabilire che tutti i polimeri cristallini isotattici hanno una struttura ad elica, analoga a quella trovata da Pauling e Corey per l' $\alpha$ -cheratina; infatti solo l'elica permette una ripetizione regolare delle unità monomeriche contenenti atomi di carbone asimme-

trici, come previsto da Bunn. Subito, dopo le prime polimerizzazioni di  $\alpha$ -olefine, realizzammo l'importanza e la vastità dei campi che si erano aperti per la ricerca, sia da un punto di vista teorico che da quello pratico. I nostri sforzi si diressero verso tre principali campi di ricerca:

- 1) lo studio delle strutture dei nuovi polimeri al fine di stabilire le relazioni esistenti tra struttura chimica, configurazione, e conformazione delle macromolecole allo stato cristallino;
- 2) la ricerca delle condizioni che permettano la sintesi di olefine a lunga catena aventi un determinato tipo di struttura sterica, con elevate rese e un alto grado di regolarità sterica, così come lo studio del meccanismo di reazione e la regolazione del peso molecolare;
- 3) il tentativo di realizzare la sintesi, possibilmente in presenza di catalizzatori non-organometallici, di polimeri stereoregolari corrispondenti ad altre classi di monomeri aventi una natura chimica diversa da quella delle  $\alpha$ -olefine.

## Motivazioni dei premi a Ziegler e a Natta

coli gruppi laterali o catene laterali in certe posizioni, generalmente ogni atomo di carbonio successivo. Ma la situazione è più complessa dato che i gruppi laterali possono essere orientati sia a sinistra sia a destra.

Quando l'orientazione è casualmente distribuita, la catena presenta una configurazione spaziale irregolare. Comunque il Prof. Natta ha trovato che certi tipi di catalizzatori Ziegler portano a macromolecole stereoregolari, ossia macromolecole con una struttura spaziale uniforme. In queste catene tutti i gruppi laterali sono indirizzati o a sinistra o a destra, queste catene sono chiamate isotattiche. Come questo può accadere quando la microstruttura del catalizzatore è probabilmente altamente irregolare? Il segreto risiede nell'intorno molecolare dell'atomo metallico al quale nuove unità s'inseriscono sulla catena, come detto prima, che ha una conformazione spaziale tale che per-

mette solo una definita orientazione del gruppo laterale. Polimeri isotattici mostrano caratteristiche molto interessanti. Così, mentre catene di idrocarburi normali presentano conformazioni a zig zag, catene isotattiche formano eliche con le catene laterali che puntano verso l'esterno. Tali polimeri hanno portato allo sviluppo di nuovi prodotti sintetici, come le fibre, che sono più leggere e più forti allo stesso tempo, e gomitoli che galleggiano sull'acqua, giusto per menzionare due esempi. La Natura sintetizza molecole polimeriche stereoregolari per esempio cellulosa e gomma. Questa abilità si pensava che fosse un monopolio della Natura che opera con biocatalizzatori noti come enzimi. Ma ora il Prof. Natta ha rotto questo monopolio. Verso la fine della sua vita Alfred Nobel pensava a produrre gomma artificiale. Dopo allora molti materiali simili alla gomma sono stati prodotti, ma solo l'uso di catalizzatori

Ziegler ha permesso di sintetizzare sostanze identiche alla gomma naturale. Professor Ziegler il suo eccellente lavoro sui composti organometallici ha inaspettatamente portato a nuove reazioni di polimerizzazione e così ha aperto la via a nuovi e altamente utili processi industriali.

In riconoscimento dei vostri servizi alla Scienza e alla tecnologia l'accademia reale delle scienze ha deciso di conferirLe il premio Nobel.

Professor Natta lei è riuscito a preparare con nuovi metodi macromolecole aventi strutture spaziali regolari. Le conseguenze scientifiche e tecniche della sua scoperta sono immense e non possono ancora essere pienamente stimate. L'Accademia Svedese delle Scienze desidera esprimere il suo apprezzamento conferendoLe il premio Nobel. Io vorrei anche esprimere l'ammirazione dell'Accademia per l'intensità con cui lei continua il suo lavoro nonostante alcune difficoltà.

## Convenzioni per i soci della Società Chimica Italiana

### Sconti con catene alberghiere

- *Best Western Hotels Italia - Estero*  
Sconto del 10% (circa). Centro di prenotazione: Best Western "Top Line" 800 820080. Convenzione 01215650.
- *Bettoja Hotels*  
Sconto del 20% (circa). Centro di prenotazione: 800 860004. Convenzione Bettoja Hotels/Società Chimica Italiana.
- *Viva Hotels - Firenze*  
Sconto del 20% (circa).  
Centro di prenotazione:  
055 284722/294687. Convenzione Viva Hotels/Società Chimica Italiana.

### Sconti con case editrici

- *Licosa Libreria Commissionaria Sansoni SpA* - Sconto 20% sui soli testi stranieri. Convenzione 001700/PG. Tel. 055 645415 (FI) e 02 3272513 (MI).
- *Piccin Nuova Libreria SpA*  
Sconto 20% presentando la tessera di socio Sci. Tel. 049 655566 (PD).

### Riviste della biblioteca Sci "Francesco Selmi"

Ricordiamo ai soci che è possibile, facendone richiesta alla Sci, ricevere le fotocopie degli articoli delle riviste sotto elencate con il solo addebito delle spese:

- *Soviet Journal of Coordination Chemistry* \*
- *Journal of Organic Chemistry of the USSR* \*
- *Journal of General Chemistry of the USSR* \*
- *Journal of Analytical Chemistry of the USSR* \*
- *Kinetics and Catalysis* \*
- *Doklady Chemistry* \*
- *Bulletin of the Academy of Sciences of USSR Division of Chemical Sciences* \*
- *Biochemistry* \*
- *Journal Prikladnoj Chimii* \*\*
- *Chimija Gheterocikliceskich Soedinienij* \*\*
- *Polish Journal of Chemistry* °
- *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis* °°
- *Latvijas Zinatnu Akamemijas Vestis - Fizikas un Tehnisko Zinatnu Serija* °°
- *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis - Kimijas Serija* °°

\* traduzione in inglese dal russo; \*\* edizione in lingua russa; ° edizione in lingua inglese; °° edizione in cirillico.

**Tutte le informazioni relative alle convenzioni possono essere richieste a: Società Chimica Italiana - Ufficio Soci Viale Liegi, 48/c - 00198 Roma. Tel. 06 8549691 - Fax 06 8548734**