

Lido Porri

La Polimerizzazione stereospecifica. Come la Natura perse un monopolio The Stereospecific Polymerization. How Nature lost a monopoly

Synthetic macromolecular chemistry started around the '30s, after it was clarified, mainly as a result of Staudinger's research, that the high-molecular-weight organic substances have a covalent structure as the common low-molecular-weight organic compounds.

Chemists very soon identified various methods for macromolecule synthesis, based either on polycondensation reactions or on the use of radical, anionic and cationic initiators.

However, chemists were unable to synthesize macromolecules having a regular structure when sites of steric isomerism, i.e., tertiary carbon atoms (which can adopt two different configuration) or double bonds (which also can adopt two different configurations, E and Z) were formed in the course of the polymerization process.

Nature only Natta was able to produce, through complex reactions catalyzed by enzymes, stereoregular polymers. Cellulose, natural rubber, guttapercha, proteins, DNA, some polyesters produced by bacteria are examples of stereoregular natural polymers.

In the years 1952-1954, polymerization methods were discovered that allowed chemists to synthesize stereoregular polymers, crystalline or capable of crystallizing: it was the beginning of a new era in polymer science, the era of the stereospecific polymerization.

The first act of this story began in Mühlheim, Germany, in the laboratories of "Max-Planck

La chimica macromolecolare sintetica prese inizio intorno agli anni '30, dopo che fu chiarito, attraverso i lavori di Herman Staudinger, che le sostanze ad alto peso molecolare hanno struttura covalente, come i comuni composti organici.

I chimici individuavano ben presto vari metodi per la sintesi di macromolecole, mediante policondensazione, con l'impiego di iniziatori radicalici, cationici od anionici. Nel corso degli anni trenta sorse anche una fiorente industria dei polimeri.

I chimici tuttavia non riuscivano ad ottenere macromolecole a struttura regolare quando nella polimerizzazione si formano siti di isomeria sterica, cioè atomi di carbonio terziari (che possono assumere due opposte configurazioni) o doppi legami (che possono anch'essi assumere due diverse configurazioni, E o Z). Solo la natura sapeva produrre, attraverso reazioni catalizzate da enzimi, polimeri stereoregolari, come la cellulosa, la gomma naturale, la guttaperca, le proteine, il DNA, alcuni poliesteri prodotti da batteri. Tuttavia, negli anni 1952-1954 furono scoperti metodi di polimerizzazione che permisero anche ai chimici di ottenere in laboratorio polimeri regolari, cristallini od in grado di cristallizzare: ebbe inizio l'era della polimerizzazione stereospecifica.

Il primo atto di questa storia ha inizio a Mühlheim, in Germania, al Max-Planck Institut für Kohlenforschung, dove il Professor Karl Ziegler, direttore dell'Istituto, e il suo gruppo arrivarono ad individuare, attraverso ricerche sistematiche, che il sistema catalitico costituito dal prodotto di reazione tra alluminio trietile e titanio tetracloruro era in grado di polimerizzare l'etilene ad alto polimero essenzialmente lineare in condizioni blande. Si trattava di una grande scoperta, destinata a rivoluzionare la chimica macromolecolare.

Natta seguiva da tempo gli studi di Ziegler ed aveva suggerito alla Montecatini, di cui era consulente, di acquisirne i brevetti. Per poterci rendere conto degli sviluppi che ebbe in seguito la vicenda, occorre tenere presente che nell'Istituto di Natta lavoravano fino dal 1952 una ventina circa di chimici neoassunti dalla Montecatini, che seguivano un corso biennale di perfezionamento, costituito essenzialmente da lavoro di ricerca. Oltre ai chimici, la Montecatini aveva fornito anche strumenti scientifici e materiale di laboratorio.

Una volta a conoscenza dei brevetti Ziegler sulla polimerizzazione dell'etilene col sistema $AlEt_3-TiCl_4$, Natta iniziò col suo gruppo ad esaminare la polime-

stitut für Kohlenforschung". Professor Karl Ziegler, Institut Director, and his group after a systematic research, discovered that the product of the reaction between triethyl aluminum and titanium tetrachloride was an active catalyst for the polymerization of ethylene to essentially linear high polymers, under very mild conditions. It was a great discovery, destined to revolutionize macromolecular chemistry in the following years.

Natta was paying much attention since 1952 to Ziegler's research and had suggested to Montecatini, for which he was consulting, to purchase the rights of Ziegler's patents.

It is necessary to mention at this point that since 1952 about 20 Montecatini chemists were working in Natta's Institute, for a training period consisting almost exclusively of research work. In addition to young chemists, Montecatini also supplied Natta's Institute with modern instrumentation and laboratory equipment.

Once informed of the results obtained by Ziegler on the polymerization of ethylene with the catalyst aluminum triethyl - titanium tetrachloride, Natta and his group started to investigate the polymerization of propylene, using the same catalyst of Ziegler. Propylene was polymerized in March 1954, and a patent was filed in June of the same year. The polymerization product appeared heterogeneous in composition, but the group of Milan used an innovative fractionation process, based on the extraction with successive solvents, which allowed the composition of the polymerization product to be fully clarified.

Extraction with boiling acetone allowed one to separate the low-molecular-weight oily products; extraction with boiling diethyl ether allowed one to separate amorphous polypropylene; the residue consisted of crystalline polypropylene. X-ray investigation of the crystalline fraction showed that the crystallinity was due to the fact that the tertiary carbon atoms of each chain had the same configuration, at least for long sections of the main chain. Natta coined the term *isotactic* to indicate polymers with this steric structure.

Shortly after, isotactic polymers were also obtained from 1-butene and from styrene.

In August 1954 also the group of Ziegler filed a patent on the polymerization of propylene and other patents were filed later by other groups. This means that the polymerization of propylene with Ziegler catalyst was not by itself a difficult task,

rizzazione del propilene, usando inizialmente lo stesso catalizzatore di Ziegler. Il propilene fu polimerizzato nel marzo '54 ed un brevetto di prodotto e di procedimento fu depositato nel giugno dello stesso anno. Il prodotto di polimerizzazione appariva eterogeneo ed il gruppo di Milano mise a punto un processo di frazionamento innovativo, basato sulla estrazione con solventi successivi all'ebollizione, che permise di chiarire la composizione del prodotto di polimerizzazione.

L'estrazione con acetone permetteva di separare i prodotti a basso peso molecolare, oleosi; l'estrazione con etere all'ebollizione permetteva di separare il polipropilene amorfo; il residuo all'estrazione eterica era costituito da polimero cristallino. L'esame di quest'ultimo mediante i raggi-x mostrò che la cristallinità era dovuta al fatto che gli atomi di carbonio terziari di ogni catena avevano, almeno per lunghi tratti, la stessa configurazione. Natta conìò il termine isotattico per questi polimeri stereoregolari.

Poco dopo polimeri isotattici vennero ottenuti anche dal butene-1 e dallo stirene.

Nell'agosto 1954 anche il gruppo di Ziegler depositò un brevetto sulla polimerizzazione del propilene ed altri brevetti furono depositati successivamente da gruppi che erano a conoscenza del sistema catalitico scoperto da Ziegler. Il che significa che la polimerizzazione del propilene non era di per se una cosa difficile, una volta noto il sistema Ziegler, ma se si confronta il brevetto Natta con gli altri brevetti depositati poco dopo ci si rende conto di quanto grande fosse la distanza fra il gruppo di Natta e gli altri gruppi. Nel brevetto Natta il prodotto viene frazionato con un metodo innovativo che risultò estremamente efficiente per separare prodotti secondo la loro stereoregolarità; viene riportata una caratterizzazione completa di ogni frazione; si afferma che i polimeri cristallini hanno struttura isotattica; si riconosce l'importanza della stereoregolarità sulle proprietà dei polimeri e quindi sul loro impiego pratico. Nei brevetti depositati da altri gruppi il prodotto di polimerizzazione non viene frazionato, non si parla di cristallinità, e ovviamente neanche di stereoregolarità. In altre parole, il gruppo di Natta si era reso conto dell'importanza di quello che aveva ottenuto, gli altri gruppi no.

Nell'ottobre del 1954 il catalizzatore Ziegler venne modificato sostituendo il $TiCl_4$ con $TiCl_3$ cristallino. Il catalizzatore modificato risultò di importanza notevole sul piano pratico perché permetteva di ottenere un prodotto di polimerizzazione contenen-

what was difficult was to recognize what was obtained. If one compares the patent filed by Natta's group with those filed later by other groups he immediately realizes how big the distance was between Natta's group and the other groups.

In Natta's patent the polymerization product was fractionated by an innovative method that was found to be extremely efficient in separating macromolecules having a different degree of stereoregularity. In addition, every fraction was fully characterized; it was demonstrated by x-ray data that the crystalline fraction had an isotactic structure; it was recognized the importance of stereoregularity on the polymer properties and hence on their practical use. In the patents of the other groups polypropylene characterization was made only by infrared methods, no fractionation or x-ray examinations were reported. In conclusion, Natta's group recognized the importance of what they had obtained, while the other groups did not.

In November 1954 the group of Milan made a significant change to Ziegler's catalysts. $TiCl_4$ was replaced by $TiCl_3$, which increased stereospecificity from about 40% to about 80%. This paved the way for the commercial production of isotactic polypropylene, which started in Ferrara in 1958. However, the synthesis of isotactic polymers from propylene, 1-butene and styrene was only the beginning of a long story, Natta understood that the new catalysts were causing a revolution in polymer chemistry and therefore decided to extend the investigation to other classes of monomers: conjugated diolefins, cycloalkenes, acetylenes. Surprising results were obtained.

In april 1955, butadiene was polymerized to a crystalline polymer having a 1,2 structure characterized by the fact that in each macromolecule the tertiary carbon atoms had alternately an opposite configuration. Natta coined the term syndiotactic to indicate polymers of this structure (from the greek *sin*duo, every two).

A few months later, in October 1955, butadiene was polymerized to a polymer having a 1,2 isotactic structure, which showed for the first time that a monomer can be polymerized to isotactic or syndiotactic polymers depending on the catalyst used. It now appears obvious that a monomer can give, at least in principle, isotactic or syndiotactic polymers, but at that time, 1955, it was not. Another two stereoregular polymers were obtained from butadiene (with a cis-1,4 and a trans-1,4

te un'alta frazione di polimero isotattico, circa l'80% contro circa il 40% del catalizzatore a base di $TiCl_4$. Il nuovo catalizzatore facilitò la via per la produzione industriale di polipropilene, che iniziò a Ferrara 4 anni dopo.

La sintesi del polipropilene, polibutene e polistirene isotattici fu solo l'inizio di una lunga storia. Natta si era reso conto prima di altri che i catalizzatori a base di metalli di transizione stavano provocando una rivoluzione per la loro capacità di controllare stericamente una polimerizzazione e decise di estendere il lavoro ad altre classi di monomeri idrocarburi, come le diolefine coniugate, le cicloolefine, i monomeri acetilenici. I risultati furono sorprendenti.

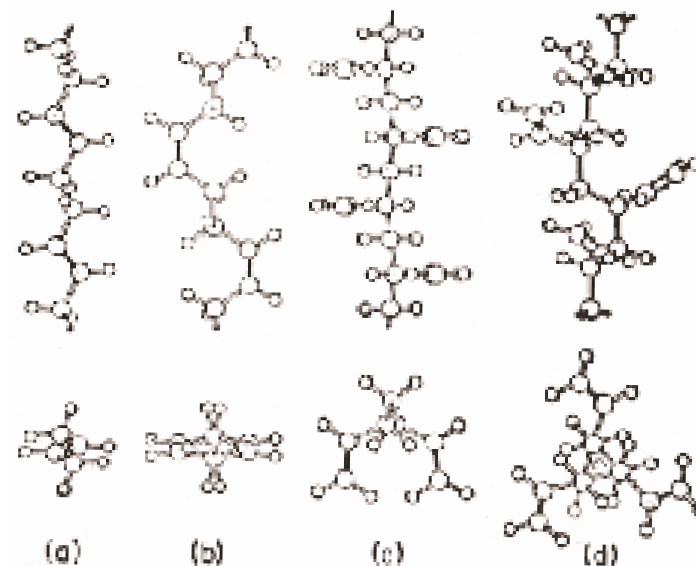
Nell'aprile '55 dal butadiene fu sintetizzato un polimero a struttura 1,2, che presentava un nuovo tipo di stereoregolarità: gli atomi di carbonio terziati di ogni catena avevano alternativamente configurazione opposta. Natta conì il termine sindiotattico per indicare polimeri aventi questo tipo di ordine sterico (dal greco *sin*duo, ogni due). Nell'ottobre dello stesso anno, sempre dal butadiene, fu ottenuto un polimero 1,2 a struttura isotattica, il che dimostrò per la prima volta che uno stesso monomero poteva essere polimerizzato a polimero isotattico o sindiotattico, secondo il catalizzatore usato. Questi concetti appaiono ovvi ora, ma erano innovativi nel '55. In rapida successione, polimeri stereoregolari nuovi furono ottenuti dal butadiene, dall'isoprene, dal pentadiene e altre diolefine coniugate.

Polimeri stereoregolari furono ottenuti anche da cicloolefine tensionate, quali il ciclobutene e il norbornene. Furono ottenuti copolimeri alternati stereoregolari da etilene e rispettivamente butene-2, ciclopentene e butadiene; fu isolato e caratterizzato il polipropilene sindiotattico e ottenuto un polimero cristallino dall'acetilene.

Il mondo chimico assisteva sorpreso ai risultati che arrivavano da Milano, inattesi e fortemente innovativi. Appariva chiaro che il lavoro di Natta e del suo gruppo aveva segnato l'inizio di una nuova era nel campo della scienza dei polimeri. Negli anni dal 1954 al 1963 il gruppo del Professor Natta aveva sintetizzato alcune decine di polimeri stereoregolari; ne aveva determinato la struttura cristallina; ne aveva esaminato le proprietà chimiche, fisiche e tecnologiche; ne aveva studiato il meccanismo di formazione; aveva posto le basi della stereochemica macromolecolare.

Vogliamo qui riportare due documenti che testimo-

2.
Conformazioni di catena
dei quattro stereoisomeri
cristallini del polibutadiene,
determinati nell'Istituto
di Giulio Natta
Chain conformations of the
four crystalline polybutadiene
stereoisomers as determined
in the Institute of Giulio Natta



structure), so that all the four foreseeable stereoregular polybutadienes were obtained in a few months.

Stereoregular polymers were also obtained from other conjugated dienes, such as isoprene, 1,3-pentadiene, several other substituted butadienes, as well as from small ring cycloalkenes such as cyclobutene and norbornene. Crystalline alternating copolymers of ethylene/cyclopentene, ethylene/2-butene and ethylene/butadiene were obtained, syndiotactic polypropylene was also isolated and characterized, acetylene was

niano di quanta stima godesse il Professore Natta ed il suo gruppo presso la comunità chimica internazionale.

I) Nel 1961 il Journal of Polymer Science, una delle più quotate riviste internazionali di chimica macromolecolare dell'epoca, dedicò un numero a Natta (Vol. 51, Issue 156) "to express appreciation to the man who first established with vigorous scientific methods the existence of stereoregular polymers". L'Editor della rivista, che chiamò Natta il "padre dei polimeri stereoregolari", scrisse nell'introduzione al numero:

polymerized to crystalline trans polymers. The chemical world watched surprised at the results, unexpected and highly innovative, coming from the group of Milan. It was clear that the work of Natta and his group was marking the beginning of a new era in polymer science. In the years 1954-1963 Natta's group had synthesized a large number of stereoregular polymers; had determined their crystalline structure; had examined their chemical, physical and technological properties; had studied their mechanism of formation; had laid the fundamentals of polymer stereochemistry.

We report here two documents that witness how Natta and his group were highly appreciated by the international chemical community.

I) In 1961 the Journal of Polymer Science, one of the highly ranked journals of polymer science at the time, dedicated an issue (Vol. 51; Issue 156) to Natta "to express appreciation to the man who first established with vigorous scientific method the existence of stereoregular polymers". The Editor of the Journal, who called Natta "the father of stereoregular polymers", wrote in the Introduction to the Issue:

"Seldom has a scientific contribution aroused such profound fundamental interest and has been followed by such a rapid technical development as the series of publications by Professor Giulio Natta and coworkers on the stereospecific polymerizations of olefins, which started to appear in Italian journals several years ago and have continued ever since. Many prominent scientists in very large research laboratories have become interested in the new technique and have focused their interests and efforts on its promotion. Yet Professor Natta has succeeded in maintaining undisputed leadership and continues to surprise his colleagues by new and unexpected discoveries along the general principles of stereoregulation".

II) A prominent English scientist, Professor Robert Robinson, Nobel Prize in Chemistry 1947, wrote the following comment on Natta's research (Rubber and Plastic Age, 1961, pag. 1195):

"Natta has developed the theme of polymerization as a grandiose fugue. The successful initiation, prosecution and completion of so much and so varied research is the result of his unusual originality, drive and power of sustained work".

Even today many think that Natta was awarded the Nobel Prize for the synthesis of isotactic polypropylene. This polymer is certainly the most important stereoregular polymer from the practical

2.

La foto, ripresa nell'autunno 1963, ritrae il Prof. Natta insieme con alcuni collaboratori. Da sinistra: Lido Porri, Mario Pegoraro, Piero Pino, Raffaele Ercoli, Enrico Mantica, Ferdinando Danusso, Giulio Natta, Gino Dall'Asta, Mario Farina

Photo, taken in autumn 1963, show Prof. Natta with some collaborators.

From the left: Lido Porri, Mario Pegoraro, Piero Pino, Raffaele Ercoli, Enrico Mantica, Ferdinando Danusso, Giulio Natta, Gino Dall'Asta, Mario Farina



"Seldom has a scientific contribution aroused such profound fundamental interest and has been followed by such a rapid technical development as the series of publications by Professor Giulio Natta and coworkers on the stereospecific polymerization of olefins, which started to appear in Italian journals several years ago and have continued ever since. Many prominent scientists in very large research laboratories have become interested in the new technique and have focused their interests and efforts on its promotion. Yet Professor Natta has succeeded in maintaining undisputed leadership and continues to surprise his colleagues

point of view, but Natta received the Nobel Prize because he opened a new era in polymer science, the era of stereospecific polymerization. From the motivation of the Prize:

"Nature synthesizes many stereoregular polymers, for example cellulose and rubber. This ability has so far been thought to be a monopoly of Nature operating with biocatalysts known as enzymes. But now Professor Natta has broken this monopoly".

We may ask what determined the scientific success of Natta and his group. In my opinion, the following two factors are of particular importance.

by new and unexpected discoveries along the general principles of stereoregulation".

II) Un eminente scienziato inglese, il Professor Robert Robinson, premio Nobel per la Chimica 1947, scrisse nel 1961 (Rubber and Plastics Age, 1961, pag. 1195), a proposito del lavoro svolto al Politecnico di Milano.

"Natta has developed the theme of polymerization as a grandiose fugue. The successful initiation, prosecution and completion of so much and so varied research is the result of his most unusual originality, drive and power of sustained work".

3.

Da sinistra di spalle Gino Dall'Asta, Piero Pino, Italo Pasquon, Lido Porri, Giulio Natta, Raffaele Ercoli, Enrico Mantica.



- 1) The intuition of Natta, who was the first to recognize that the transition metal catalysts, because of their power to stereocontrol a polymerization, were causing a revolution in polymer science.
- 2) The organization that Natta gave to his Institute, where chemists, physicists, spectroscopists, crystallographers were working together on the same project, which allowed an interdisciplinary approach to the problems. Most of the people working in Natta's Institute were Montecatini employees and without the work of this group and Montecatini's financial support it would have been difficult to maintain for several years the leadership in polymer science.

From the left with his back to the camera Gino Dall'Asta, Piero Pino, Italo Pasquon, Lido Porri, Giulio Natta, Raffaele Ercoli, Enrico Mantica.

4.

Da sinistra.
In prima fila: Ferdinando Danusso, Giuseppe Allegra, Giulio Natta.
In seconda fila: Lido Porri, Piero Pino, Mario Farina, Gino Dall'Asta, Raffaele Ercoli, Italo Pasquon, Giovanni Crespi.

From the left.

First row:
Ferdinando Danusso, Giuseppe Allegra, Giulio Natta.
Behind: Lido Porri, Piero Pino, Mario Farina, Gino Dall'Asta, Raffaele Ercoli, Italo Pasquon, Giovanni Crespi.

Ancora oggi molti ritengono che Natta abbia ricevuto il premio Nobel per la sintesi del polipropilene isotattico. Questo polimero è certamente il più importante sul piano industriale tra i polimeri stereoregolari sintetizzati a Milano, ma il Premio Nobel è stato attribuito a Natta perché le sue ricerche hanno dato inizio ad una nuova era nella scienza dei polimeri, l'era della polimerizzazione stereospecifica.

Dalla motivazione del Premio Nobel:

“La natura sintetizza molti polimeri stereoregolari, per esempio la cellulosa e la gomma. Si era finora ritenuto che questa capacità fosse un monopolio della Natura, che agisce con biocatalizzatori noti come enzimi. Ma ora il Professor Natta ha rotto questo monopolio.”

Ci si può chiedere quali fossero i fattori che determinarono il successo di Natta e del suo gruppo. A giudizio di chi scrive due sono i fattori più importanti.

- 1) L'intuito di Natta, che si era accorto prima di altri che i catalizzatori a base di metalli di transizione stavano provocando, per la loro capacità di controllare stericamente una polimerizzazione, una rivoluzione nel campo della chimica macromolecolare.
- 2) L'organizzazione che Natta aveva dato al suo istituto, dove chimici, strutturisti, fisici lavoravano sullo stesso progetto, rendendo possibile un approccio interdisciplinare ai problemi. La maggior parte dei ricercatori del gruppo Natta erano giovani dipendenti Montecatini; senza il loro contributo e senza il supporto in mezzi della Montecatini sarebbe stato certamente difficile mantenere per tanti anni (almeno otto o nove) quella “undisputed leadership” nel campo della polimerizzazione stereospecifica di cui parla il Journal of Polymer Science.

