

HERMANN STAUDINGER E LA SCOPERTA DELLE MACROMOLECOLE

di Emanuele Ortoleva*

Ci sono scoperte scientifiche che non solo hanno modificato radicalmente il corso della ricerca, ma hanno anche influenzato significativamente le abitudini del vivere quotidiano; è il caso della scoperta delle macromolecole organiche cui è seguita la possibilità di progettare polimeri per produrre materiali dalle caratteristiche più disparate e dalle molteplici applicazioni. L'autore tratteggia sia il profilo scientifico di Hermann Staudinger sia la sua statura umana, caratterizzata in particolare dalla sua ferma e dichiarata opposizione alla prima e alla seconda guerra mondiale e al possibile uso bellico di armi chimiche.

* già Professore di Chimica Fisica presso l'Università degli Studi di Milano

Hermann Staudinger nacque a Worms nel 1881; il padre, che insegnava filosofia al liceo, era d'idee socialiste e pacifiste e questo influenzò il suo giudizio sulle due guerre mondiali. Si laureò in chimica all'università di Halle nel 1899, nel 1905 fu il primo a sintetizzare un ketene ($\text{R}'\text{R}''\text{C}=\text{C}=\text{O}$) e a studiarne le applicazioni in sintesi organica; dal 1912 al 1926 insegnò al Politecnico Federale di Zurigo (ETH Zürich). Essendo la Svizzera neutrale, questo gli permise, essendo profondamente pacifista, data l'educazione ricevuta dal padre, di criticare in modo molto severo la condotta della guerra da parte della Germania sia in interventi sui giornali sia in privato; in particolare polemizzò con il chimico Fritz Haber (1868-1934). Questi era un colosso della chimica tedesca che aveva trovato il modo di sintetizzare l'ammoniaca (per questo vinse il Nobel nel 1918), sostanza fondamentale per la produzione di fertilizzanti, ma anche di esplosivi; allo scoppiare della prima guerra mondiale fu un grande sostenitore della guerra e guidò la produzione di aggressivi chimici, dirigendo anche il loro utilizzo in zona di guerra. Quando nel 1917 gli Stati Uniti entrarono in guerra, Staudinger che aveva elaborato una rigorosa analisi dell'influenza del potenziale tecnico e industriale di una nazione in guerra, dichiarò che la guerra era perduta per la Germania. Nel 1926 passò all'università di Friburgo in Brisgovia dove rimase per tutto il resto della sua carriera. Nel 1953 fu insignito del premio Nobel per la chimica, «per le sue scoperte nel campo della chimica macromolecolare». Morì a Friburgo nel 1965.



Hermann Staudinger (1881-1965)

Un cambio di paradigma

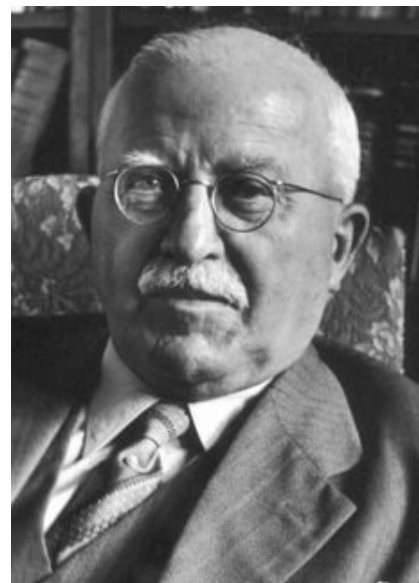
Le molecole sono aggregati di atomi legati da legami chimici molto forti, in genere covalenti, mentre altri tipi di legame più deboli, detti forze intermolecolari, fanno sì che le molecole tra loro si aggregino in solidi. Le macromolecole organiche sono

molecole di peso molecolare che può andare da 50000 uma (unità di massa atomica) a molti milioni di uma, mentre le altre molecole come l'alcool, lo zucchero, gli idrocarburi della benzina, o molti medicinali hanno peso da 50 uma a 500 uma; esempi di macromolecole sono le materie plastiche, la cellulosa e l'amido, ma anche le proteine e il DNA che nel caso dell'uomo raggiunge la massa di $1,9 \cdot 10^{12}$ uma. Data la loro grande dimensione, le macromolecole non danno soluzioni limpide ma colloidali: sono quindi torbide come per esempio il latte, perché le particelle che hanno dimensioni tra $0,01 \mu\text{m}$ e $1 \mu\text{m}$ diffondono la luce visibile; inoltre non danno precipitato perché le forze d'interazione col solvente predominano rispetto alla gravità, passano attraverso la carta da filtro e sono soggette al moto browniano.

Fin agli inizi del Novecento si riteneva che la fase dispersa di un colloide fosse sempre formata da aggregati di molecole (micelle), anche se nell'Ottocento per la gomma, la cellulosa e le proteine si erano misurati pesi molecolari anomalmente alti. A quei tempi era opinione comune che molecole di quel peso non fossero stabili per cui alcuni chimici, tra cui Wolfgang Ostwald (1853-1932), ipotizzarono la presenza di aggregati di molecole piccole in cui le forze intermolecolari fossero talmente alte da alterare la misura del peso molecolare.

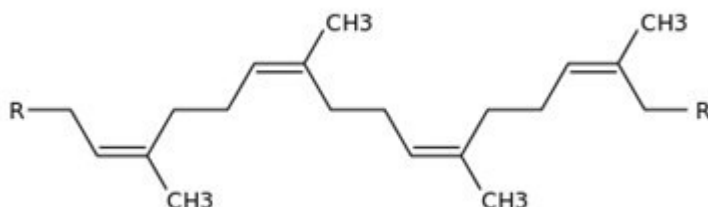
Hermann Staudinger si oppose fortemente a questa visione, sostenendo che tutte le proprietà fisiche e chimiche sono definite dalla struttura molecolare e non dalle forze al di fuori della singola molecola. Con questo sosteneva che le proprietà particolari di sostanze come gomma e carta, così diverse da quelle dell'isoprene e del glucosio che le compongono, possano derivare dalla semplice aggregazione di questi ultimi senza coinvolgere veri legami chimici. A partire dal 1920 pubblicò una serie di articoli in cui forniva prove che molecole come la gomma e il polistirene erano effettive molecole legate covalentemente. Nel 1922 in un articolo su *Helvetica Chimica Acta* conìò il termine «macromolecola» (*Makromolekel*) per definire tali molecole a lunga catena. La definizione esatta fu: «particelle colloidali in cui la molecola coincide con la particella e in cui gli atomi sono legati da legami covalenti».

Già nell'Ottocento era stato dimostrato che la gomma naturale era formata dall'isoprene ($\text{C}_5 \text{H}_8$) e nel 1909 in Germania si era riusciti a produrne una forma sintetica che divenne prodotto industriale durante la prima guerra mondiale.

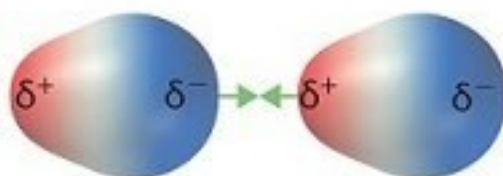


Hermann Staudinger (1881-1965)

Gomma naturale



L'opinione era che essa fosse formata da un aggregato di unità di poliisoprene unite da una «valenza parziale» dovuta ai doppi legami carbonio-carbonio. Questi legami avrebbero dovuto rompersi quando i doppi legami fossero trasformati in singoli per idrogenazione: Staudinger dimostrò che le proprietà della gomma idrogenata restavano colloidali. Questo confutava l'ipotesi di forti interazioni intramolecolari legate ai doppi legami. La cosa, descritta in termini moderni, è dovuta al fatto che gli elettroni responsabili dei doppi legami (elettroni π) sono particolarmente mobili e quindi soggetti a fluttuazioni più ampie; queste generano un più forte sbilanciamento temporaneo delle cariche e quindi un dipolo elettrico che è responsabile della maggiore attrazione tra le molecole con doppi legami. È allora chiaro che le molecole conservano le loro proprietà, perché non sono influenzate da queste forze che sono comunque molto più deboli di quelle di legame.



interazioni tra dipoli
istantanei

L'ambiente dei chimici

Le conclusioni di Staudinger furono pesantemente criticate in un simposio, organizzato da Fritz Haber nel 1926, dedicato espressamente al problema, in cui presentò una relazione dal titolo *La chimica delle sostanze alto molecolari secondo la teoria strutturale di Kekulé*; questo mostra la sua profonda convinzione nella teoria della struttura, che lui chiamava di *Kekulé*.

La storia della conferma dell'effettiva esistenza delle macromolecole fu lunga. Tenendo presente il feroce scontro con Haber, a proposito della guerra, l'ambiente del simposio non doveva essere molto accogliente per lui!

È indicativo della difficoltà che l'ambiente dei chimici aveva di accettare molecole di così grande peso molecolare il fatto che nel 1913 Emil Fischer (1852-1919) esprimeva un dubbio fondamentale sulla possibilità che esistessero molecole di peso superiore a 4000 uma. Da notare che nei suoi lavori sulle proteine aveva chiarito che esse erano formate da amminoacidi, legati tra loro covalentemente, e aveva anche sintetizzato catene di 18 amminoacidi concludendo che i polipeptidi sintetici mostravano proprietà simili alle proteine naturali.

In quel tempo stava trovando applicazioni la cristallografia a raggi X, impostata nel 1913 dai Bragg, William Henry (1862-1942) padre, e William Lawrence (1890-1961) figlio, per questo entrambi premi Nobel nel 1915; Herman Mark (1895-1992), un pioniere della cristallografia, giunse alla conclusione che le macromolecole «potevano» esistere ma alla fine, raffinando i calcoli, i suoi risultati furono più a favore della loro esistenza. Reginald O. Herzog (1878-1935) e W. Janke studiarono la diffrazione dei raggi X da parte della cellulosa ottenendo una disposizione regolare di macchie che Michael Polanyi (1891-1976), che aveva sviluppato un nuovo metodo per analizzare la diffrazione dei raggi X, interpretò come una parziale cristallinità data da lunghe catene di anelli di glucosio. Da notare che Mark e Janke lavoravano al *Kaiser Wilhelm Instituts für Faserstoffchemie* (Istituto Kaiser Guglielmo per la chimica delle fibre tessili) di Berlino di cui Herzog era a capo; il fatto che esistesse un tale istituto dedicato dimostra il forte interesse in Germania allo sviluppo di tale materia e quindi in quale ambiente si muovesse Staudinger.

Un altro modo per dimostrare la sua tesi fu lo studio del moto browniano utilizzando l'equazione sviluppata da Albert Einstein (1879-1955) nel fatidico anno 1905 e perfezionata da Marian von Smoluchowski (1872-1917) per determinare il peso molecolare.

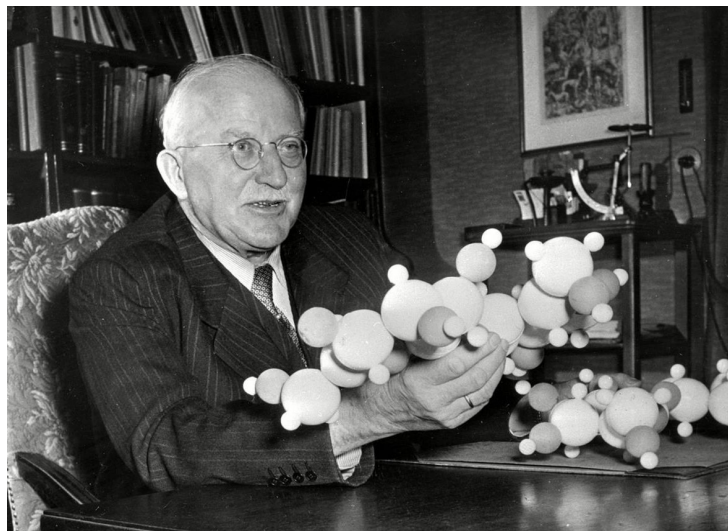
Nel frattempo, ulteriori conferme vennero dallo svedese Theodor Svedberg (1884-1971) che nel 1923 aveva sviluppato l'ultracentrifuga capace di generare una forza migliaia di volte più grande della gravità; era quindi in grado di far sedimentare le particelle colloidali separandole dal solvente e di stimare la loro massa. Nel 1924 stimò in 68000 uma la massa dell'emoglobina.

Gli sviluppi

Staudinger e il suo gruppo di ricerca cominciarono a produrre polimeri sintetici da molecole organiche come lo stirene. Variando le condizioni produssero serie di molecole in cui variava il numero di monomeri legati e riuscirono a stabilire, nel 1929, una relazione tra la viscosità e il peso molecolare. Tale relazione è oggi nota come «legge di Staudinger».

Nel 1932 pubblicarono una raccolta di articoli dal titolo *Die Hochmolekularen organischen Verbindungen* (I composti organici di alto peso molecolare) che permise di diffondere il loro approccio della chimica organica.

Staudinger, che prima di studiare chimica pensava di



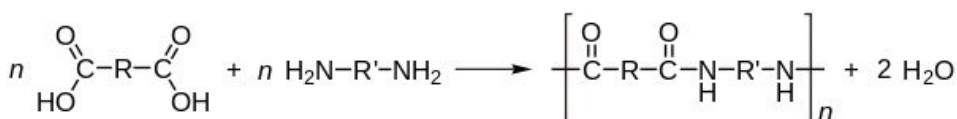
Hermann Staudinger con il modello molecolare



Hermann Staudinger e il suo gruppo nel 1935

dedicarsi alla botanica, aveva ben presente le implicazioni che il concetto di macromolecola aveva in biochimica e di questo parla ampiamente nella conferenza, tenuta in occasione della consegna del premio Nobel: «alla luce delle scoperte nella chimica delle macromolecole il miracolo della vita mostra un'eccezionale moltitudine e perfezione di architetture caratteristiche della materia vivente». Questo lo portò alla collaborazione con Magda Voita (1902-1997), una biologa lettone che si occupava di fisiologia delle piante e in particolare del funzionamento della membrana cellulare e che in seguito diventò la sua seconda moglie; insieme sono stati autori di numerosi lavori sulle proteine e le strutture biologiche e quindi possono essere considerati i pionieri della biologia molecolare.

Le teorie di Staudinger, che aveva affermato: «presto o tardi sarà trovata una via per preparare fibre artificiali sintetiche perché la forza e l'elasticità delle fibre naturali dipendono esclusivamente dalla loro struttura macromolecolare», ebbero un particolare successo applicativo negli Stati Uniti dove Wallace H. Carothers (1896-1937), che lavorava alla *Du Pont*, una delle più importanti industrie chimiche, incominciò una ricerca sistematica di nuovi materiali. Giunse così a creare le poliammidi, che vennero brevettate come *nylon*, mediante la condensazione di una diammina con un acido bicarbossilico formando lunghe catene ammina-acido. Collaborò anche alla creazione della prima vera gomma sintetica, il *neoprene*, che oggi sostituisce quasi completamente quella naturale.



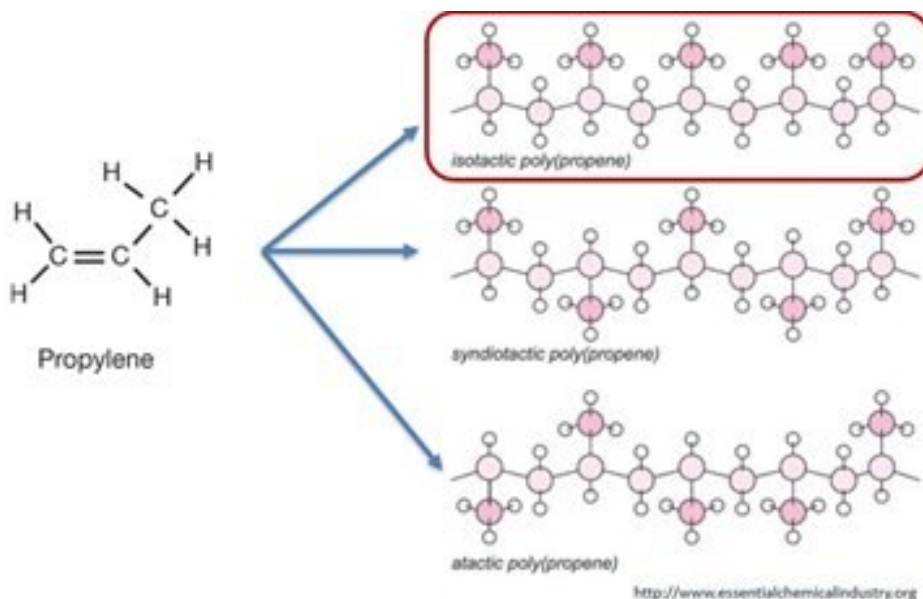
Esempio di reazione di condensazione tra diammina e acido bicarbossilico



Hermann Staudinger e Magda Voita nel 1951

Negli anni dal 1930 al 1940 si misero, così, le fondamenta del processo di polimerizzazione in cui i monomeri si legano l'un l'altro in un processo a catena in cui ogni monomero reagisce con il prodotto della reazione stessa. Seguendo la strada aperta da Staudinger è oggi possibile progettare polimeri con le caratteristiche volute che danno materiali con le proprietà più disparate: rigidi, morbidi o elastici, opachi o trasparenti, permeabili o impermeabili, isolanti termici, isolanti elettrici, conduttori anche trasparenti, o semiconduttori; inoltre questi materiali possono essere lavorati facilmente con molte tecnologie diverse.

Per quanto riguarda l'Italia occorre ricordare Giulio Natta (1903-1979) che nel 1963 vinse il premio Nobel insieme a Karl Ziegler (1898-1973), «per le loro scoperte nel campo della chimica e della tecnologia dei polimeri». Nel 1932 Natta era stato a Friburgo dove entrò in contatto con Staudinger e apprese le tecniche di diffrazione dei raggi X che, come si è già visto, sono essenziali per chiarire la struttura dei polimeri. Queste conoscenze, insieme a quelle della catalisi sviluppate con Ziegler, gli permisero di arrivare alla sintesi del polipropilene isotattico, *Moplen*, in cui anche l'orientazione dei singoli monomeri all'interno delle catene polimeriche era controllata.



Emanuele Ortoleva (già Professore di Chimica Fisica presso l'Università degli Studi di Milano)

