



Giuseppe Zerbi

Ricostruzione del bancone da laboratorio dove, per opera di Giulio Natta, nasce la prima plastica sintetica di seconda generazione: il polipropilene isotattico

LE CONSEGUENZE DELLE SCOPERTE DI G. NATTA SULLO SVILUPPO DELLA SPETTROSCOPIA VIBRAZIONALE DEI POLIMERI

Vengono messi in luce i contributi metodologici, sperimentali e di calcolo dati dalla spettroscopia vibrazionale infrarossa agli inizi della nuova scienza dei polimeri nata nel gruppo diretto del Prof. Giulio Natta a seguito della scoperta e degli studi strutturali del polipropilene isotattico. Il contributo interdisciplinare fra chimici e fisici nell'ultimo mezzo secolo ha permesso di offrire la spettroscopia vibrazionale (infrarossa, Raman e neutronica) come mezzo di indagine strutturale o analitico utile alla scienza di base ed applicata. In questa nota viene curiosamente fatto notare che alcuni aspetti di chimica analitica nel settore polimerico non si sono ancora adeguati alle conoscenze attualmente comunemente accettate.

Chi sente il fascino della vera ricerca scientifica può senz'altro valutare l'impatto umano e intellettuale su un giovane neolaureato che viene inserito in un gruppo di ricercatori, giovani e meno giovani, entusiasticamente impegnati

nell'aprire un nuovissimo campo della scienza che avrà inimmaginabili ricadute applicative.

Nel 1956 ebbi la fortuna di iniziare la mia vita scientifica nell'Istituto diretto dal Prof. Giulio Natta. Durante l'iter universitario ero stato

attratto dai fenomeni associati all'assorbimento della luce da parte della materia e dalle capacità della spettroscopia di indagare sulla natura chimica e strutturale delle molecole. Attraverso il prof. E. Mantica il prof. Natta venne a conoscenza delle mie giovanili manie spettroscopiche e, dimostrando una notevolissima disponibilità umana e scientifica, mi chiese di occuparmi, sotto la saggia ed esperta direzione del Prof. Mantica, della spettroscopia vibrazionale dei nuovi polimeri che di giorno in giorno nascevano nei laboratori chimici dell'Istituto da lui diretto.

Negli anni Cinquanta la spettroscopia vibrazionale nell'infrarosso godeva di una gloriosa infanzia. Le basi teoriche di meccanica classica e di meccanica quantistica per la comprensione della fisica dell'oscillatore armonico erano state già ampiamente elaborate dalle scuole dei fisici, ma il passaggio dalle piccole molecole poliatomiche a quelle a struttura complessa, comuni per il chimico di sintesi, non era così immediato [1].

La strumentazione disponibile per la registrazione di spettri vibrazionali era ammirevole, ma artigianale e primordiale ed i calcolatori disponibili erano sostanzialmente simili ai registratori di cassa meccanici dei migliori grandi magazzini.

Il mio primo exploit nella previsione teorica delle sole frequenze vibrazionali della metilazide (CH_3N_3 , 7 atomi, 15 modi normali di vibrazione) nel 1960 ha richiesto circa 6 mesi di calcolo meccanico, circa 5 minuti nel 1961 per un voluminoso calcolatore elettronico di una università americana, oggi è richiesta una piccolissima frazione di secondo con un portatile].

Come accade spesso anche oggi, i fisici hanno un reverenziale timore delle molecole organiche e, una volta che i principi fisici di un fenomeno sono stati elaborati, lasciano al chimico l'eventuale utilizzo critico dei risultati ottenuti applicando le loro teorie. Dall'altra parte i chimici di sintesi evitano con orrore tutte le pagine dei libri di fisica piene di formule complicate, ma chiedono risultati concreti e pratici utili per la comprensione delle loro reazioni sviluppate in laboratorio. Così è successo anche per la spettroscopia vibrazionale delle molecole poliatomiche allora limitata alla radiazione infrarossa. Più tardi si riproporrà lo stesso problema con l'avvento della spettroscopia vibrazionale Raman e, più tardi ancora, con lo sviluppo della spettroscopia neutronica.

Il Laboratorio di Spettroscopia del Politecnico

All'inizio delle mie attività di ricerca non mi resi conto che il laboratorio di spettroscopia nell'infrarosso dell'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano era l'unico in Italia ad essere attrezzato con la allora più completa e "moderna" apparecchiatura spettroscopica (erano richieste molte ore per registrare uno spettro che veniva disegnato a mano sulla memorabile carta millimetrata!).

È giusto evidenziare il fatto che, per quel tempo ed in quel laboratorio, lavoravano un ingegnere (prof. E. Mantica) specialista, dopo esperienze all'estero, di strumentazione spettroscopica, il dott. Morero

con due lauree (chimica e fisica) ed il dr. M. Peraldo grande esperto nelle correlazioni spettroscopiche per la diagnosi strutturale molecolare. Ebbi anche l'occasione di interagire con il Prof. E. Clementi (il capo scuola mondiale della quanto-chimica delle grandi molecole organiche e biologiche) che era in partenza per gli Stati Uniti dopo una permanenza di due anni al Politecnico di Milano con G. Natta.

Il concetto di interdisciplinarietà, oggi tanto invocato nelle moderne scienze, era già stato acutamente percepito e saggiamente applicato da Natta all'interno del gruppo di spettroscopia che lavorava nel proprio Istituto. Queste erano le ideali condizioni culturali e tecniche che il Prof. Natta era riuscito a creare per indagare sulla natura chimica e strutturale dei polimeri di sintesi mediante la spettroscopia vibrazionale che si presentava, allora, come una delle poche tecniche chimico-fisiche per la caratterizzazione molecolare dei materiali.

Con incredibile rapidità, favorita dal rapidissimo sviluppo, in tutti i campi della scienza, delle applicazioni della spettroscopia vibrazionale, la tecnologia ha offerto nuovi spettrometri di assorbimento nell'infrarosso che sono stati via via installati nel nostro laboratorio ed hanno permesso una più rapida e sistematica analisi chimica e caratterizzazione strutturale dei nuovi materiali prodotti dai laboratori di sintesi. Molti anni dopo arrivarono gli interferometri a trasformata di Fourier nell'infrarosso che hanno completamente rivoluzionato la sperimentazione spettroscopica, anche nel caso dei polimeri.

Gli spettri infrarossi dei polimeri

Negli anni 1955-1962 le vibrazioni molecolari evidenziabili mediante la spettroscopia di assorbimento nell'infrarosso venivano empiricamente correlate con le vibrazioni che erano assunte come caratteristiche di gruppi funzionali ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ ecc.) o di altri gruppi di atomi ($\text{C}-\text{C}$, $\text{C}=\text{C}$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ ecc.). Questo approccio correlativo agli spettri vibrazionali è ancor oggi utilizzato specialmente dal chimico organico ed è indicato come "analisi delle frequenze di gruppo" (che indicheremo come AFG).

Questi tipi di dati spettroscopici compaiono fin nel primo lavoro pubblicato da Natta e coll. nel 1955 [2] che annuncia la sintesi del polipropilene isotattico. Segue nel 1959 un dettagliata analisi dello spettro del polipropilene isotattico basato su AFG [3, 4]. Negli anni successivi viene sintetizzato, con opportuni catalizzatori, il polipropilene sindiotattico [5-7] che, da calcoli di energia conformazionale [6], è previsto esistere in due forme cristalline (forme 1 e 2) con strutture diverse della catena polimerica.

Nella forma 1 si individua una catena con conformazione TGGTTG'G'T mentre la forma 2 ha struttura planare zig-zag. Lo spettro infrarosso della forma 2 in luce polarizzata di campioni orientati per stiro è stata studiata da Peraldo e Cambini [8].

Il metodo AFG è stato utilizzato per molti anni per nello studio di numerosi polimeri nati al Politecnico. Ancora oggi nel mondo della sintesi organica (dal laboratorio alla produzione industriale) [9] e in special modo nel campo dei polimeri, il metodo AFG è forse troppo liberamente utilizzato.

Fin dal 1962 l'approccio AFG nel campo dei polimeri ha dimostrato i suoi limiti causati dall'incertezza delle assegnazioni di bande di assorbimento a determinati gruppi funzionali specialmente nel campo dei polimeri che potevano presentare complesse strutture chimiche e conformazionali; tali assegnazioni richiedevano ulteriori supporti sperimentali e teorici.

Due sono i fattori importanti che hanno permesso ai chimico-fisici teorici di sviluppare un approccio più rigoroso per l'interpretazione degli spettri vibrazionali dei polimeri. Partendo dalla scoperta del polipropilene isotattico, seguita da numerosi altri polimeri, la scuola di G. Natta ha offerto alla scienza ed alla tecnologia metodi per ottenere materiali costituiti da *catene polimeriche con struttura ripetitiva sostanzialmente perfetta*.

Generalmente queste catene polimeriche sono costituite da atomi che esercitano solo deboli *interazioni intermolecolari* con le molecole adiacenti, tali da poterli considerare, con ottima approssimazione, come catene isolate nel vuoto.

Proprio i polimeri sintetizzati nella scuola di G. Natta hanno permesso ai chimico-fisici teorici di introdurre per la prima volta il concetto di *cristallo monodimensionale* come catena infinita e isolata dalle altre molecole adiacenti generando così un ponte fra la chimica delle molecole e la fisica dello stato solido [10-15].

La disponibilità di calcolatori elettronici sufficientemente veloci (negli anni 1960-1962) ha permesso di svolgere calcoli proprio sui polimeri sintetizzati nel gruppo di G. Natta [11-16]. In molti casi la possibilità di calcolare gli spettri vibrazionali ha ampliato le capacità di analisi delle strutture dei polimeri e ha fornito una base critica più sicura alle precedenti interpretazioni basate sull'approccio AFG. Sono state studiate le simmetrie, elaborata la meccanica molecolare (le vibrazioni degli atomi) considerando la catena polimerica come costituita da un insieme di oscillatori armonici accoppiati per *interazioni intramolecolari*, rendendo possibile il calcolo delle frequenze (e in seguito anche delle intensità) degli spettri vibrazionali (infrarossi, Raman, neutronici) fornendo così una solida base teorica all'interpretazione degli spettri [16]. Per una rassegna si vedano [17-19].

I polimeri come cristalli monodimensionali

La rilevanza della spettroscopia vibrazionale nella scienza dei polimeri ed i risultati ottenuti in alcuni laboratori nel mondo nell'intervallo 1955-1962 hanno portato G. Natta ad organizzare nel 1963 a Milano un simposio dal titolo "Conference on the Vibrational Spectra of High Polymers". Gli atti di questo Simposio pubblicati nel 1963 [20] descrivono lo stato dell'arte della spettroscopia vibrazionale dei polimeri e indicano le vie di sviluppo.

Questo congresso ha realizzato l'incontro a Milano del gruppo di rinomati esperti mondiali di spettroscopia dei polimeri (S. Krimm, T. Miyazawa, J. Rud Nielsen, A. Elliott, T. Shimanouchi, J.H. Shachtschneider, M. Tsuboi) che si è confrontato con la scuola di strutturalistica dei polimeri del Politecnico di Milano rappresentata dal Prof. P. Corradini e dal gruppo di sintesi dei polimeri (M. Farina, P. Pino).



Nella storia della scienza dei polimeri questo Simposio segna l'inizio della *Scienza dei polimeri come cristalli monodimensionali* che ha reso possibile una più critica razionalizzazione degli studi correlativi degli spettri vibrazionali (AFG) ed ha, d'altra parte, sostenuto la validità della trattazione mediante tecniche e calcoli (semiempirici o *ab-initio*) di dinamica molecolare.

La storia negli anni seguenti vedrà ulteriori entusiasmanti sviluppi: a) l'arrivo dominante della spettroscopia Raman-laser e della varietà di fenomeni fisici ad essa associati, b) la disponibilità di calcolatori ultrarapidi con capacità di trattare grandi sistemi molecolari, c) l'intervento della fisica dello stato solido per la trattazione dei fononi dei cristalli monodimensionali perfetti (curve di dispersione fononica, densità di stati vibrazionali a uno o più fononi, calcolo dei calori specifici), d) lo sviluppo della dinamica dei polimeri non più considerati perfetti, ma contenenti difetti conformazionali e/o chimici (per una rassegna sulla spettroscopi dei polimeri si veda [17-19]). Da ultimo la disponibilità di moderne sorgenti di neutroni permetterà di completare la conoscenza della dinamica vibrazionale dei polimeri.

Non si può trascurare che negli stessi anni di intensa attività nella scienza dei polimeri G. Natta e collaboratori avevano annunciato che mediante l'uso del catalizzatore Ziegler-Natta era possibile polimerizzare l'acetilene ottenendo il poliacetilene, materiale insolubile, intrattabile e difficile da caratterizzare. Dall'esame qualitativo dello spettro infrarosso Natta aveva intuito che il polimero ottenuto poteva appartenere alla classe dei "carotenoidi", cioè alla classe di polieni ove la delocalizzazione degli elettroni π lungo la catena poteva generare forti interazioni intramolecolari offrendo quindi nuove ed imprevedibili proprietà chimiche e fisiche. Dopo la nota pubblicata nel 1958 [21] purtroppo il gruppo di Natta ha abbandonato la ricerca sul poliacetilene.

Questa sarà ripresa solo negli anni 1970-75 dalla scuola di Shirakawa che ha sintetizzato il poliacetilene con la medesima procedura descritta da Natta e coll. e ha in seguito scoperto che, mediante opportune reazioni redox, il poliacetilene si trasformava in un materiale con elevatissima conducibilità elettrica raggiungendo i valori dei metalli quali, per esempio, il Cu [22].

Iniziava così un esplosivo interesse scientifico ed industriale in un nuovo settore della scienza dei materiali detti "Metalli sintetici". Essi hanno aperto un futuro per la moderna elettronica molecolare, la fotonica, la sensoristica e le nanoscienze basate su materiali organici policoniugati. Al team interdisciplinare di tre scienziati Shirakawa (chimico), MacDiarmid (chimico fisico) e Heeger (fisico) nel 2000 è stato assegnato il premio Nobel per la chimica. Le spettroscopie vibrazionali nell'infrarosso e nel Raman hanno costituito uno strumento essenziale per la comprensione dei fenomeni associati alla conducibilità elettrica di questa classe di materiali.

Scienza e tradizione nella spettroscopia dei polimeri

In questa breve nota abbiamo voluto presentare il contributo fondamentale iniziale dato dalla scuola di Natta allo sviluppo della spettroscopia dei polimeri nata e sviluppatasi proprio sui primi polimeri stereospecifici nati del gruppo di Milano.

Vogliamo d'altra parte rendere noto al ricercatore o al lettore interessati alla spettroscopia vibrazionale dei polimeri che molti dei concetti scientifici iniziali e tutta la metodologia sperimentale ha subito sviluppi fondamentali. Tuttavia alcuni concetti, nati nel Sessanta, sono rimasti inspiegabilmente immutati anche nel 2013 evidenziando il curioso fatto che spesso nel mondo della ricerca una allora utile ed approssimata ed empirica metodologia analitica oggi ancora non voglia cedere il passo ad una più rigorosa, ma forse meno comoda, analisi scientifica.

Nel congresso di Milano, fin dal 1963, è curiosamente emerso un apparente contrasto fra le determinazioni strutturali ottenute dalla diffrazione di raggi X e dalla spettroscopia infrarossa [20]. Nella storia della scienza troviamo spesso che l'utilizzo acritico di dati o tecniche può tramandarsi per molti anni costruendo un cosiddetto "dendrimero degli errori o delle incertezze".

È inequivocabilmente noto che dalla diffrazione dei raggi X è possibile derivare la struttura della molecola organizzata in un reticolo cristallino. Gli studi del gruppo di Strutturistica del Politecnico di Milano hanno dato un contributo fondamentale alla conoscenza della struttura del polipropilene isotattico e di altri polimeri [21]. Sono state determinate le simmetrie del cristallo, le geometrie della catena polimerica descritta dalla sequenza degli angoli di torsione dello scheletro molecolare, le distanze interatomiche *intracatena* e le distanze *intercatena* nel reticolo tridimensionale.

Nel periodo 1955-1965 questi lavori non erano né immediati né semplici: per la maggior parte degli studi successivi in tutti i laboratori di ricerca di base o applicata o industriale che si occupavano di strutture

dei polimeri era sufficiente registrare uno spettro di diffrazione da fibra da cui si deduceva il periodo di identità della catena.

L'osservazione sperimentale della periodicità della catena polimerica veniva implicitamente associata all'esistenza nel materiale polimerico esaminato di una frazione cristallina.

Nel caso dei polimeri allo stato solido gli spettri di diffrazione di raggi X mostrano sempre picchi di diffrazione larghi associati alla parte "amorfa" sui quali galleggiano i picchi di diffrazione associati alla frazione cristallina. La misura quantitativa della frazione amorfo/cristallino era immediata ed è, ancora oggi, adottata come dato analitico in laboratorio e nella produzione industriale.

Nel decennio 1955-1965 per analogia con le misure di diffrazione la spettroscopia di assorbimento infrarosso (e, più tardi, la spettroscopia Raman) procedeva con criteri analoghi; la differenza fra lo spettro infrarosso di un polimero allo stato fuso (o in soluzione) rispetto allo spettro del solido era attribuita al fatto che si passava da una fase "amorfa" ad una fase "cristallina". Il valore del rapporto cristallino/amorfo misurato da misure di diffrazione X avrebbe dovuto coincidere con quello misurato con l'infrarosso. Questo non è sempre accaduto generando talvolta confusione o incertezza.

Dal punto di vista della caratterizzazione dei materiali polimerici la misura della cosiddetta "cristallinità all'infrarosso" risulta rapida e poco costosa ed è entrata nella tradizione degli studi delle materie plastiche in generale, purtroppo ancora oggi.

Al congresso di Milano del 1963 sono state messe le basi concettuali per chiarire il tipo di informazioni che può fornire lo spettro infrarosso di un polimero [23].

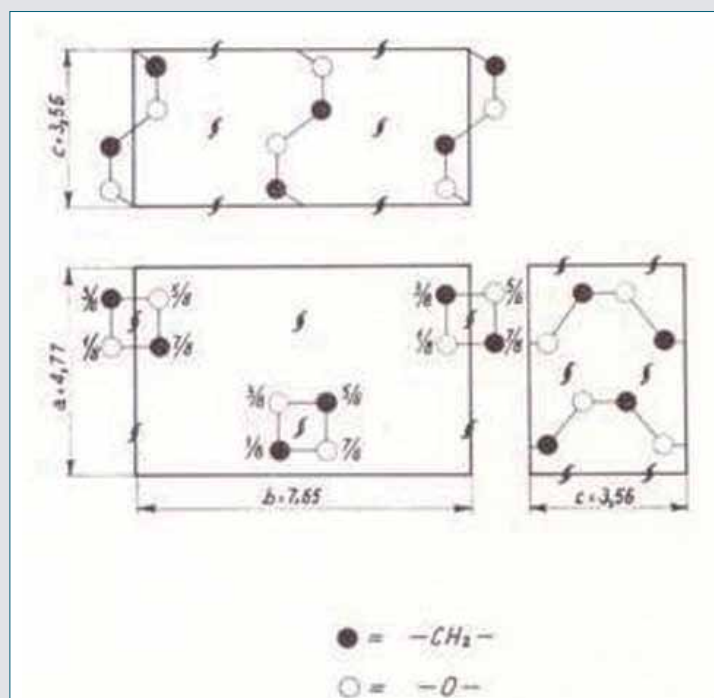
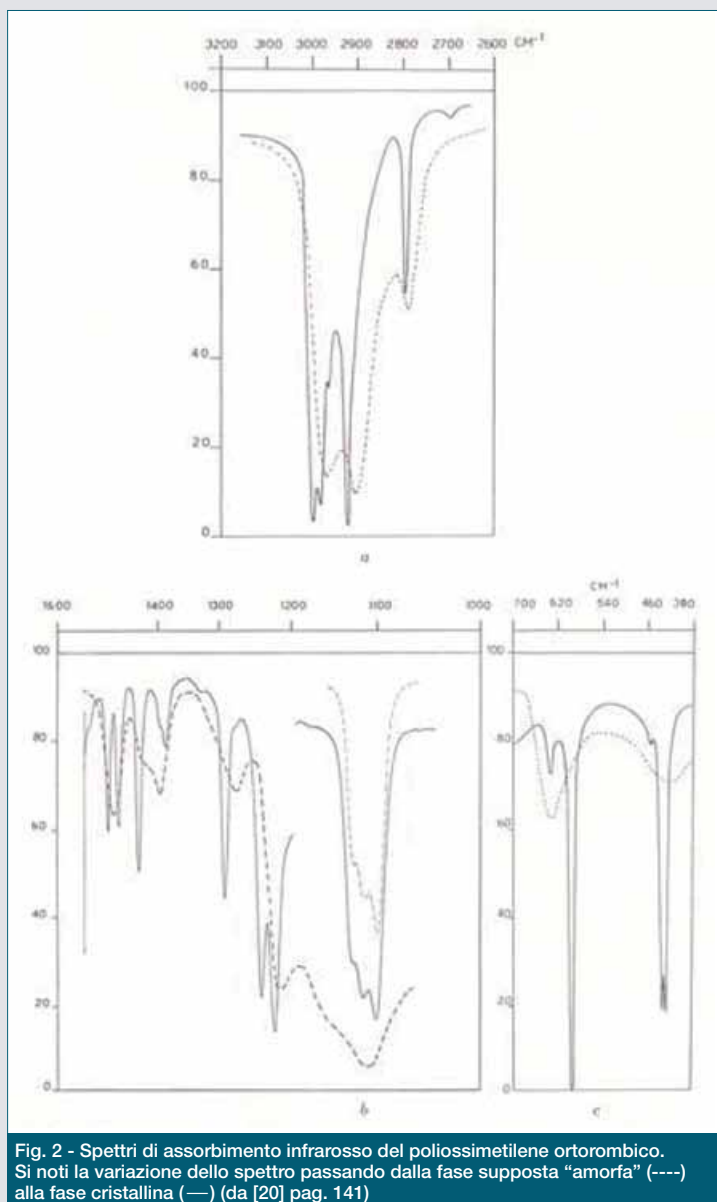


Fig. 1 - Struttura cristallina del poliossimetilene ortorombico. La cella unitaria contiene due catene; il periodo di identità della catena polimerica è costituito da due unità monomeriche



Il modello del *cristallo monodimensionale* discusso in precedenza implica l'esistenza nella molecola polimerica di: a) una regolarità chimica (concatenamento), b) una regolarità strutturale (stereoregolarità e conformazione), c) una ripetitività delle unità chimiche all'interno dell'unità ripetitiva cristallografica.

Come discusso nelle pagine precedenti si deve tenere presente che la maggior parte degli spettri infrarossi (e/o Raman) dei polimeri che popolano cinquant'anni di scienza dei polimeri ha trovato piena giustificazione nel modello del cristallo monodimensionale che ancora non conosce la esistenza di una *periodicità tridimensionale* dovuta al reticolo cristallino nel quale è immersa. In [24] vengono discussi i criteri per identificare separatamente nello spettro vibrazionale (infrarosso e/o Raman) bande associate: a) alla natura chimica del polimero, b) alla conformazione della catena polimerica, c) alla stereoregolarità, d) alla regolarità della catena (la catena isolata è considerata regolare

quando si può individuare nella catena stessa una operazione di rototraslazione che genera una unità chimica ripetitiva equivalente ad una determinata distanza).

In altre parole, quando si forma una *periodicità monodimensionale* lungo la catena si generano specifici modi normali di oscillazioni collettivi (fononi) osservabili nell'IR o nel Raman che danno origine nello spettro a "*bande di regolarità*" che ovviamente scompaiono quando la struttura molecolare collassa per fusione.

L'intensità delle bande di regolarità misura quindi la *concentrazione della materia organizzata in fasci di catene* che hanno raggiunto il minimo di energia potenziale per formare una opportuna elica.

Nulla è ancora detto dallo spettro vibrazionale sul fatto che i fasci di cristalli monodimensionali si siano organizzati con una ripetitività tridimensionale, cioè nel cristallo.

Questa informazione ulteriore può essere ottenuta dopo accurati trattamenti di ricottura (annealing) o registrando gli spettri a basse temperature. In questo caso, se la simmetria delle molecole e del cristallo lo permettono, compaiono negli spettri "splitting" di bande che ci informano che le interazioni intercatena sono attive evidenziando la presenza di materia con la periodicità tridimensionale dello stato cristallino. Queste bande sono chiamate "*bande di cristallinità*".

Si veda il notissimo caso del polietilene ortorombico [25] e del poliossimetilene ortorombico [26] (Fig. 1 e 2). Lo spettro vibrazionale del polipropilene isotattico è un caso emblematico che permette di individuare tutti gli stati della formazione del polimero fino allo stato cristallino (18-20) (Fig. 3).

Alcuni autori giudicano dalla forma e dalla larghezza a metà altezza

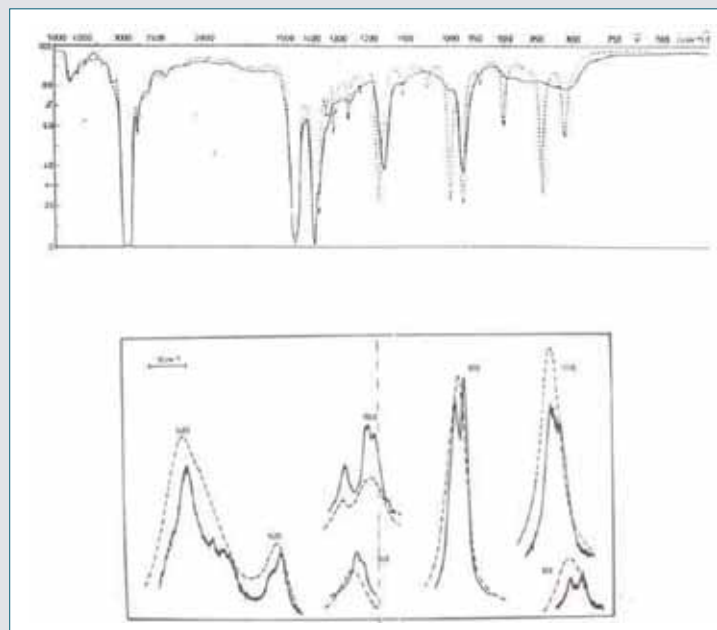


Fig. 3 - Spettro di assorbimento del polipropilene isotattico: a) campione "regolare" in luce polarizzata dopo stiramento uniassiale; b) variazione dello spettro Raman del polipropilene isotattico solido dalla fase monodimensionale (smettico) (----) alla fase cristallina tridimensionale (—). Si noti la comparsa di numerosi picchi (bande di cristallinità) associati alle interazioni intermolecolari nella cella unitaria

della banda di assorbimento (o di scattering Raman) se il campione polimerico è più “cristallino” o “amorfo”.

Oggi c'è una convergenza di consensi nel considerare che la trattazione teorica della forma e larghezza di una banda in spettroscopia molecolare è già così complessa per una molecola biatomica tale da escludere l'attendibilità scientifica di individuazione di cristallinità polimerica (3D) dall'analisi della forma e dell'ampiezza della banda, anche se affidata a coraggiosi tentativi di deconvoluzione grafica delle bande. Al massimo si possono considerare i contributi di molecole con sufficiente ripetitività (regolarità) 1D.

Il nostro scopo sarebbe quello di ridurre il propagarsi dendrimerico di dati scientificamente non chiari nella spettroscopia dei polimeri. Il messaggio che vorremmo ri-inviare a chi si occupa oggi di sintesi

o lavorazione di materie plastiche è che la storia della spettroscopia vibrazionale dei polimeri nata nel gruppo di G. Natta nel lontano 1960 ha dimostrato che per i polimeri quando si passa dallo stato solido allo stato fuso la scomparsa nello spettro infrarosso o Raman di una o più bande non è evidenza certa che nello stato iniziale il polimero (o una frazione di esso) fosse allo stato cristallino (3D).

La regolarità di concatenamento, la stereospecificità, la conformazione della catena, la struttura regolare dell'elica (cristallo 1-d, cioè con periodicità monodimensionale) e l'organizzazione in 3-d delle catene rappresentano stati della materia polimerica identificabili separatamente negli spettri e oggi possono anche essere razionalizzati mediante calcoli facilmente accessibili con i moderni calcolatori.

Bibliografia

- [1] G. Herzberg, Van Nostrand, New York, 1959; E.B. Wilson, J.C. Decius, P.C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [2] G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**(6), 1708.
- [3] M. Peraldo, *Gazz. Chim. Ital.*, 1959, **89**, 798.
- [4] M. Peraldo, M. Farina, *Chim. Ind. (Milano)*, 1959, **42**, 1349.
- [5] G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra, *Makromol. Chem.*, 1964, **75**, 215.
- [6] G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *J. Polym. Sci.*, 1965, **58**, 1191.
- [7] G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *Makromol. Chem.*, 1960, **39**, 238.
- [8] M. Peraldo, M. Cambini, *Spectrochim. Acta*, 1509, **21**, 1965.
- [9] Per un'aggiornata discussione si veda, ad esempio G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, 2^a Ed., Wiley, New York, 1997.
- [10] P.W. Higgs, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1953, **A220**, 472.
- [11] T. Miyazawa, *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, 693.
- [12] J.H. Shachtschneider, R.G. Snyder, *Spectrochim. Acta*, 1963, **19**, 117.
- [13] J.H. Shachtschneider, R.G. Snyder *J. Polymer Sci. Part C, Polymer Symposia*, 1963, **7**, 99.
- [14] L. Piseri, G. Zerbi, *J. Mol. Spectr.*, 1968, **26**, 254.
- [15] L. Piseri, G. Zerbi *J. Chem. Phys.*, 1968, **49**, 3840.
- [16] G. Zerbi, M. Gussoni, *Spectrochim. Acta*, 1966, **22**, 211.
- [17] G. Zerbi, *Applied Spectroscopy Reviews*, E.G. Brame (Ed.), Dekker, New York, 1969, vol. 2, pag. 193.
- [18] G. Zerbi, *Probing the Real Structure of Chain Molecules by Vibrational Spectroscopy*, *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, 1983, pag. 487.
- [19] G. Zerbi in *Modern Polymer Spectroscopy*, G. Zerbi (Ed.), VCH, Weinheim, 1999.
- [20] G. Natta, G. Zerbi (Ed.), *Conference on Vibrational Spectra of High Polymers, J. Pol. Sci., Part C, Polymer Symposia*, **7**, 1963.
- [21] Per gli studi sulla struttura del polipropilene isotattico, del polistirene isotattico ecc. si vedano i lavori di G. Natta, P. Corradini e I.W. Bassi raccolti in *Nuovo Cimento*, 1960, Supplemento al vol. **XV**, serie **X**.
- [22] S. Roth, *One Dimensional Metals*, VCH, Weinheim, 1995.
- [23] Per una recente rassegna si veda: G. Zerbi, *Vibrational Spectroscopy of Conducting Polymers: Theory and Practice*, in *Vibrational Spectroscopy of Polymers*, N.J. Everall, J.M. Chalmers, P.R. Griffith (Eds.), Wiley, New York, 2007, pag. 487.
- [24] G. Zerbi, F. Ciampelli, V. Zamboni, ref. 20, pag. 141.
- [25] S. Krimm, *Advances in Polymer Science*, 1960, **2**, 51.
- [26] V. Zamboni, G. Zerbi, ref. 20, pag. 141.

ABSTRACT

The Consequences G. Natta's Discoveries on the Development of Vibrational Spectroscopy of Polymers

In this report efforts are made to outline the contributions (methods, experiments and calculations) given to vibrational spectroscopy of polymeric materials seeded by the group in Milano led by Professor Giulio Natta following the discovery of isotactic polypropylene. The interdisciplinary efforts by chemists and physicists in the last 50 years have allowed to offer vibrational spectroscopy (infrared, Raman and neutron) as a unique tool for the structural or analytical studies in the basic and/or applied research on polymers. In this short report it is also highlighted the curious fact that after 50 years some aspects of analytical chemistry via spectroscopy of polymers have not yet been reformulated by the polymer community in terms of the present knowledge of polymer material science.