

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE,
FISICHE E NATURALI



DOTTORATO IN SCIENZE CHIMICHE XIX CICLO

**Studio del polimorfismo in polimeri ottenuti da
catalizzatori di coordinazione**

Tutore:

Prof. Vittorio Petraccone

Relatore:

Prof. Gustavo Avitabile

Coordinatore:

Prof. Rosa Lanzetta

Candidato:

Giuseppe Esposito

Indice

Premessa	1
Introduzione	3
Costituzione e configurazione dei polimeri cristallini	3
Conformazione di catene polimeriche nello stato cristallino	7
Impacchettamento di macromolecole nei cristalli polimerici	10
Lavoro di tesi	13
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	14
Capitolo 1	17
1.1 - Polimorfismo del poli(<i>p</i>-metilstirene) sindiotattico (s-PPMS)	17
1.1.1 - Le forme cristalline pure	17
1.1.1.1 - Le forme cristalline I e II	22
1.1.1.2 - Le forme cristalline III, IV e V	24
1.1.2 - Le forme cristalline clatrate	25
1.2 – Polimorfismo del polistirene e del poli(<i>m</i>-metilstirene) sindiotattico	31
1.2.1 - Polimorfismo del polistirene sindiotattico (s-PS)	31
1.2.1.1 – Le forme cristalline α e β	34
1.2.1.2 - Le forme cristalline δ e γ	38
1.2.1.3 – Le forme cristalline clatrate ed intercalate del s-PS	39
1.2.2 - Polimorfismo del poli(<i>m</i>-metilstirene) sindiotattico	42
1.2.2.1 – Le forme clatrate	44
1.3 – Applicazioni	45
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	47
Capitolo 2	50
Una nuova classe di clatrati del poli(<i>p</i>-metilstirene) con una differente conformazione della catena	50
2.1 - Evidenze di una nuova conformazione della catena di s-PPMS	50

2.2 - Evidenze di una nuova classe di clatrati di s-PPMS	55
2.3 - Analisi della conformazione della catena	59
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	65
Capitolo 3	67
Risoluzione strutturale della forma I	67
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	77
Capitolo 4	78
Differenze strutturali tra due clatrati aventi molecole ospiti di forma e volume simili	78
4.1 - Risoluzione strutturale dei clatrati di s-PPMS contenenti clorobenzene e toluene	79
4.1.1 - Risoluzione strutturale del clatrato di s-PPMS contenente clorobenzene	81
4.1.2 - Risoluzione strutturale del clatrato di s-PPMS contenente toluene	89
4.2 - Ulteriori considerazioni strutturali	94
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	97
Capitolo 5	98
Forme clatrate miste (α e β) di poli(p-metilstirene) sindiotattico contenente benzilcloruro	98
Capitolo 6	110
Conclusioni	110
Risoluzione strutturale della forma I del s-PPMS	110
Una nuova classe di clatrati del s-PPMS con una differente conformazione della catena	111
Strutture cristalline dei clatrati di s-PPMS contenenti clorobenzene e toluene	111
Forme clatrate miste (α e β) di s-PPMS contenente benzilcloruro	112

Appendice	114
Metodologie Sperimentali e Tecniche di Calcolo	114
A.1 - Tecniche sperimentali	114
A.2 - Calcoli dell'energia di impacchettamento	116
A.3 - Calcolo dei fattori di struttura	118
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	120

Abstract

This thesis sums up the most significant results obtained during my 3 year PhD course concerning the study of the polymorphic behavior of syndiotactic poly(*p*-methylstyrene) (s-PPMS) and the determination of the crystal structure of some of its several polymorphic forms. The aim of this work is to point out and rationalize the extreme variability of the polymorphic behavior of s-PPMS in dependence of the experimental crystallization conditions with particular attention, in the case of the clathrate forms, to the different co-crystallizing molecules.

In this framework, I successfully carried out the structural resolution of some pure and clathrate forms of this polymer, together with the discovery of a new polymorphic form in which the polymer helices present a conformation never found before for this polymer. Moreover, I have described for the first time the obtainment and characterization of disordered clathrate forms in which, in the same crystalline structure are present different kinds of cavities.

Following the most important results are briefly reported.

A new clathrate class of syndiotactic poly(*p*-methylstyrene) with a different chain conformation

Chapter 2 describes a new polymorphic form of s-PPMS that has been found when this polymer is crystallized from cyclohexanone, cyclohexane or norbornadiene solutions. This new form is characterized by polymer chains having a repetition period of $11.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$, never observed in the other polymorphs of s-PPMS. This repetition period is very similar to the one

found for the form IV of syndiotactic poly(propylene) and for the form I of syndiotactic 1,2-poly(4-methyl-1,3-pentadiene). Similarly to those polymers, a $T_6G_2T_2G_2$ chain conformation has been proposed, supported by molecular mechanics calculations. The conformation proposed is characterized by an orientation of the tolylic rings generating cavities in which properly shaped molecules can be nested, this is particularly favourable to the formation of clathrate structures. The fact that this new form represents a new type of clathrate form has been demonstrated through thermal and diffractometric analyses. For this new class of clathrate forms the term γ class is proposed.

Crystal structure of form I of syndiotactic poly(*p*-methylstyrene)

The crystalline structure of form I of s-PPMS is described in the chapter 3. The structure presents a monoclinic unit cell with $a = 24.5 \text{ \AA}$, $b = 12.4 \text{ \AA}$, $c = 8.1 \text{ \AA}$ and $\gamma = 143.5^\circ$, in which $s(2/1)_2$ polymer chains are packed according to the space group $P2_1/a$. The proposed model may be described by a staking of layers of alternating right- and left-handed helical chains. Within each layer, polymer helices are efficiently packed through an “*interdigital structure*” in which tolylic rings belonging to one chain interlock with the tolylic rings of the two adjacent chains of opposite chirality. The proposed structure seems strictly related to that of the α class clathrate forms (according to the experimental observation that it can be obtained with the emptying of the α class clathrates) if it is supposed a closer approach of the polymer chains along the direction in which the cavities are formed, until the tolylic rings of a chain interlock with those of adjacent chains of opposite chirality.

It is worth noting that the emptying behavior of s-PPMS α class clathrates through acetone is completely different from that known for the syndiotactic polystyrene (s-PS). Also for the clathrate forms of s-PS, acetone can be used as emptying agent, but at variance of s-

PPMS, those clathrates give rise to an emptied metastable nanoporous form, δ form, characterized by a crystal structure basically identical to that of the clathrate from which it has been obtained, in which α class cavities are still present even if with a smaller volume. This nanoporous structure is able to rapidly absorb selectively some organic substances from various environments, also when they are present at low concentration, suggesting various interesting applications. The resolution of this structure explains why s-PPMS doesn't give rise to a nanoporous form as observed in the case of s-PS.

Crystal structures of two syndiotactic poly(*p*-methylstyrene) clathrates with two guest molecules having very similar shape and volume

Chapter 4 reports on the clathrate structures of s-PPMS containing chlorobenzene (cell constants: $a = 23.5 \text{ \AA}$, $b = 12.0 \text{ \AA}$, $c = 7.9 \text{ \AA}$ and $\gamma = 112.4^\circ$; space group: $P2_1/a$) and toluene (cell constants: $a = 19.5 \text{ \AA}$, $b = 13.5 \text{ \AA}$, $c = 7.9 \text{ \AA}$ and $\gamma = 90^\circ$; space group: $P2_1$). Despite the extreme similarity between the shape and volume of these two molecules, they give rise to completely different clathrate structures, the first belonging to α class, the second belonging to β class. Moreover the clathrate form containing chlorobenzene represents the first case in which an α class clathrate form of s-PPMS contains two guest molecules in each cavity (this fact could bring to interesting developments for the possibility of confining in the same cavity two potentially reactive molecules) while the crystal structure here proposed for the s-PPMS/toluene clathrate represents a new example of chiral crystalline phase in which the polymer helices assume all the same chirality in the lattice (it suggests the possibility to obtain only crystals of the same chirality introducing an appropriate chiral guest molecule and such clathrates could be used for the realization of polymeric materials with a very high optical activity).

These results, combined with the great variability already pointed out in literature for the clathrate structures of s-PPMS underline the fact that, for this polymer, the choice of a particular structural organization in the process of clathrates' formation is not easily referable only to steric effects, but seems to be strictly dependant even on the chemical structure of the guest molecules.

Mixed (α and β) clathrate forms of syndiotactic poly(*p*-methylstyrene) containing benzylchloride

Chapter 5 presents the structural resolution of the clathrate form of s-PPMS containing benzylchloride. This clathrate form represents the second case of α class clathrate containing two guest molecules for each cavity (the first one has been described in chapter 4 in the case of the clathrate structure containing chlorobenzene). Nevertheless, at variance with s-PPMS/chlorobenzene clathrate, a good agreement between observed and calculated structure factors is achieved when a disordered structure is considered, according to which each chain site can be occupied by a right or left handed helical chain. This kind of disorder locally transforms an α type cavity in a β one.

The feasibility of this kind of disorder has been demonstrated through molecular mechanics calculations, that show that there is no energy increase when a chain of a certain type of chirality is substituted, meaning that this kind of disorder is perfectly compatible with the preexistent packing.

This result indicates that the clathrate structures containing chlorobenzene and toluene (Chapter 4), presenting a chain disposition basically similar to that presented in the benzylchloride clathrate form, can be considered the limited ordered structures containing respectively only α cavities and only β cavities of a continuum of disordered structures (mixed $\alpha + \beta$) of which the case of s-PPMS/benzylchloride clathrate form is an example.

Premessa

Le materie plastiche

La storia delle materie plastiche di sintesi è relativamente recente dato che la produzione industriale delle principali resine risale al decennio che va dal 1930 al 1940; tuttavia in circa mezzo secolo questi materiali hanno saputo conquistarsi un gran numero di applicazioni come nessun altro materiale, sia per il loro basso costo di produzione che per la loro versatilità.

Nell'ottocento Goodyear ideò il trattamento chimico noto col nome di vulcanizzazione della gomma che gli permise di ottenere un nuovo materiale per la costruzione di pneumatici e di tutta una serie di manufatti in gomma.

E' solo negli anni trenta che macromolecole costituite da catene lineari cominciarono ad essere prodotte industrialmente per sintesi. I primi furono polivinilcloruro e polistirene da catalisi radicalica. Lo stesso polietilene (a bassa densità) iniziò ad essere commercializzato verso la fine degli anni trenta. Anche un noto polimero di condensazione come il nylon 6,6, che può essere filato in fibre di grande resistenza ed eccezionali proprietà, fu brevettato in quegli anni.

La chimica delle macromolecole, accompagnata da importanti realizzazioni industriali e dall'impulso datole dall'avvento della seconda guerra mondiale, era agli inizi degli anni cinquanta su solide basi.

L'industria di polimeri era in pieno sviluppo e produceva fibre (nylon e poliestere), gomme (gomma butile, gomma stirene-butadiene), varie resine termoplastiche (polietilene, polivinilcloruro) e termoindurenti (vari tipi di resine, tra cui per esempio la bakelite).

I metodi preparativi di cui allora disponeva la chimica macromolecolare non erano tuttavia in grado di fornire, partendo dai più comuni monomeri, come quelli vinilici ed olefinici, macromolecole a struttura ordinata. Dalla maggior parte di questi monomeri si ottenevano, infatti, polimeri amorfi o a bassissima cristallinità. Si era ben lontani dall'ordine strutturale dei polimeri naturali, tutti altamente cristallini.

Un decisivo progresso in questo campo fu raggiunto soltanto negli anni cinquanta, quando Natta ottenne, a bassa pressione, polimeri altamente cristallini dalla polimerizzazione, con catalizzatori isospecifici, dell'etilene (1953) e del propilene (1954), due olefine ottenibili molto economicamente e in grandissime quantità dal petrolio. Grazie all'utilizzo di $TiCl_4$

supportato su $MgCl_2$, adoperando alluminio trialchili come cocatalizzatori, si ottenne il primo polimero sintetico isotattico, altamente stereoregolare. Da allora sono stati condotti innumerevoli studi al fine di migliorare ed estendere ad altre olefine la polimerizzazione stereospecifica. Nella maggior parte dei casi sono stati ottenuti buoni risultati per quanto riguarda polimeri isotattici ma rari esempi di polimeri sindiotattici altamente stereoregolari. E' solo negli anni ottanta, con la messa a punto di sistemi catalitici metallocenici, che è stato possibile ottenere polimeri sindiotattici in modo altamente stereospecifico.

Introduzione

Molte delle proprietà dei materiali polimerici derivano dal loro elevato peso molecolare, cioè dall'essere costituiti da un lungo concatenamento di atomi.

Le proprietà chimico-fisiche di un polimero dipendono non solo dalla struttura primaria, cioè da come gli atomi sono legati per formare le catene, ma anche dal modo in cui le catene si dispongono nello spazio, stabilendo tra di esse delle interazioni reciproche.

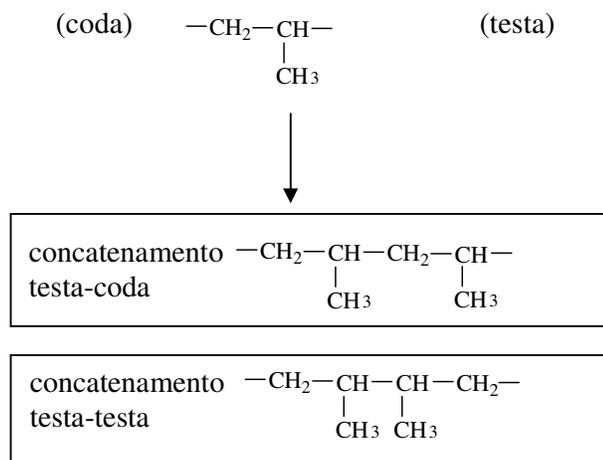
Tali interazioni sono ottimizzate quando le catene formano una fase cristallina, che per definizione è caratterizzata da ordine a lungo raggio. Quando ciò si verifica, a partire da un'unità strutturale chiamata cella elementare, è possibile ricostruire l'intero cristallo tramite operazioni di traslazione lungo le tre direzioni dello spazio.

Lo stato cristallino è quindi caratterizzato dalla presenza di ordine tridimensionale.

Costituzione e configurazione dei polimeri cristallini

È ben noto che i requisiti generali per cui un polimero possa cristallizzare sono la regolarità costituzionale e configurazionale di lunghe sequenze di unità monomeriche.^{1,2} Questo implica innanzitutto che, per lunghe sequenze di monomeri polimerizzati, tutte le unità ripetenti hanno la stessa struttura chimica. Inoltre, qualora un'unità monomerica possa assumere differenti configurazioni, la successione delle configurazioni deve essere regolare.

Affinché un polimero sia regolare è necessario che la polimerizzazione porti alla formazione di un'unica unità costituzionale. Questo però non è sufficiente, in quanto è necessario che sia regolare anche l'orientamento di tali unità all'interno della catena. Infatti, un monomero vinilico, quale per esempio il propilene, può avere due diversi orientamenti nella catena. Di seguito sono riportati i due diversi orientamenti:



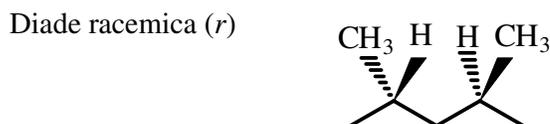
Per i polimeri vinilici regolari del tipo testa-coda, un diverso orientamento di un'unità monomerica, del tipo per esempio testa-testa, rappresenta un difetto di *regioregolarità*.

Se non vi sono difetti costituzionali (inserzioni di unità monometriche differenti o errori di regioregolarità) si dice che la catena è regolare. Ma la regolarità costituzionale non è sufficiente a garantire l'ordine tridimensionale e quindi la cristallinità di un polimero. Bisogna che vi sia ordine anche nella successione delle configurazioni degli atomi di carbonio terziari della catena; bisogna cioè che vi sia *stereoregolarità*. Infatti, le unità possono avere la stessa costituzione e lo stesso orientamento all'interno della catena, ma differire nella cosiddetta configurazione o disposizione relativa degli atomi nello spazio. Per esempio, ogni qualvolta si ha lungo la catena un doppio legame, si possono avere due diverse configurazioni, che determinano la regolarità configurazionale del polimero stesso. I due poliisopreni presenti in natura, per esempio, si differenziano per la configurazione del doppio legame della catena.



Analogamente quando lungo la catena vi sono atomi di carbonio asimmetrici, il polimero può essere caratterizzato da un maggiore o minore grado di regolarità stereochimica.

La presenza di atomi di carbonio asimmetrici è diffusissima nei polimeri naturali. Per tali polimeri la configurazione degli atomi di carbonio è univocamente determinata. Anche per i polimeri sintetici è oggi possibile ottenere regolarità chimica e stereochimica. Facendo riferimento ai polimeri vinilici, per ogni coppia di unità monomeriche adiacenti (diade), si possono avere due diverse configurazioni relative degli atomi di carbonio terziari. Se tali atomi hanno la stessa configurazione la diade viene detta *meso* (*m*), se le configurazioni relative sono opposte la diade viene detta *racemica* (*r*). Di seguito sono mostrate le due possibili diadi per un polimero a costituzione regolare:



Un polimero viene detto *isotattico* se le diadi sono meso; viceversa viene detto *sindiotattico* se le diadi sono racemiche. Se invece non vi è nessuna prevalenza, ma vi è una distribuzione statistica di diadi diverse, allora si dice che il polimero è *atattico*. A questo punto è facile comprendere che una diade meso rappresenta un difetto stereochimico per un polimero *sindiotattico*, mentre una diade racemica rappresenta un difetto stereochimico per un polimero *isotattico*.

Un modo utile di classificare le possibili configurazioni è associato con la chiralità dei legami chimici piuttosto che degli atomi.¹ Siano l_1 e l_2 due legami adiacenti ad un atomo di carbonio C_i , che porta due differenti sostituenti R_1 e R_2 (figura 1). I due legami l_1 e l_2 sono chirali anche se l'atomo C_i non è asimmetrico. Un legame adiacente ad un centro di stereoisomeria C_i lungo una catena $C_{i-1}-C_i-C_{i+1}$ è definito con il segno (+) quando, guardando lungo il legame $C_{i-1}-C_i$ o $C_{i+1}-C_i$, vediamo i sostituenti R_1, R_2, C_{i+1} o R_1, R_2, C_{i-1} succedersi l'un l'altro in senso orario,¹ con la convenzione che R_1 è più ingombrante di R_2 ³ (figura 1). Se questi sostituenti si succedono l'un l'altro in senso antiorario, il legame è definito con il segno (-).¹ È evidente dalla figura 1 che se il legame l_1 ha carattere (+) rispetto al centro di stereoisomeria C_i , l_2 deve avere carattere (-) e viceversa.

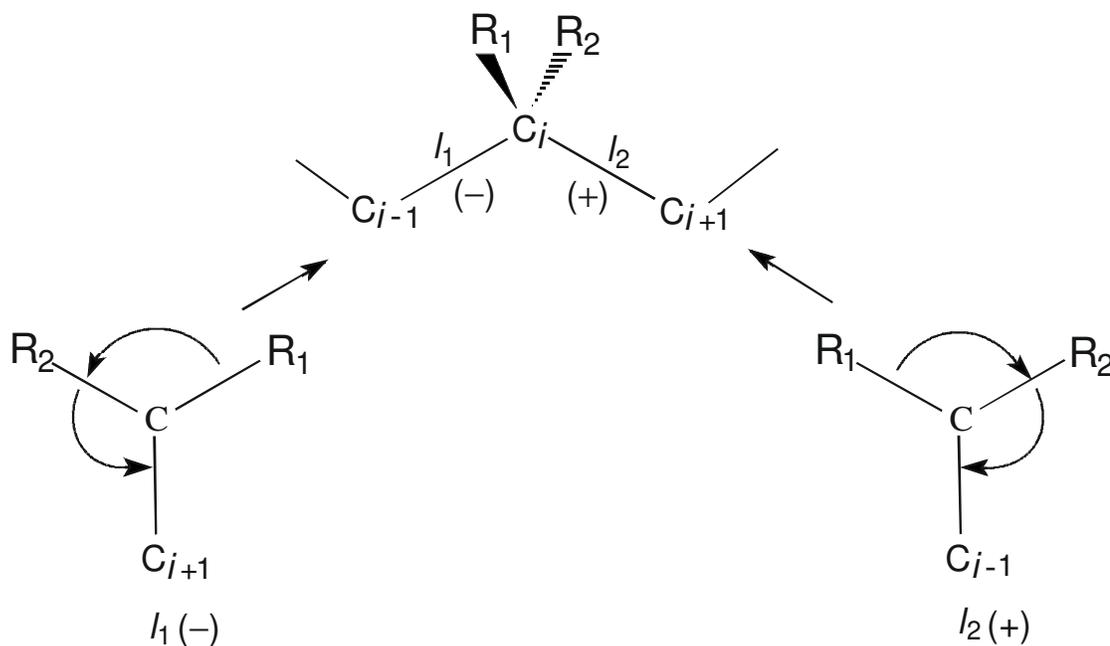


Figura 1 - Definizioni dei legami (+) e (-) adiacenti ad un centro di stereoisomeria tetraedrico.

Due unità monomeriche hanno la stessa configurazione quando i legami corrispondenti adiacenti ai centri di stereoisomeria tetraedrici sono caratterizzati dagli stessi segni (+) e (-); essi sono enantiomorfi, se i corrispondenti legami hanno segni (+) e (-) opposti (figura 2a).¹ La stereoregolarità di una catena polimerica implica una successione regolare di coppie di legami (+) e (-).

Polimeri isotattici sono caratterizzati da un concatenamento regolare di unità monomeriche aventi la stessa configurazione, quindi da una successione regolare di legami (+) e (-) (figura 2b). Polimeri sindiotattici sono caratterizzati da un concatenamento regolare di unità monomeriche aventi alternativamente configurazioni enantiomorfe, che produce coppie di legami adiacenti aventi lo stesso segno (figura 2c).¹

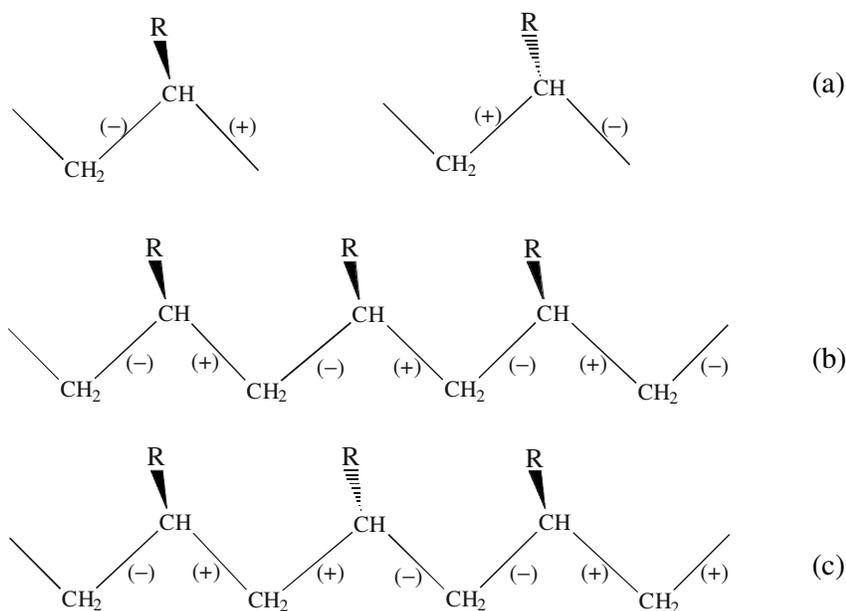


Figura 2 - (a) Unità viniliche con configurazioni enantiomorfe e sequenze di legami (+) e (-) in polimeri (b) isotattici e (c) sindiotattici.

Sebbene le definizioni di polimeri isotattico, sindiotattico e atattico, sono chiare in termini di successioni di diadi meso (*m*) e racemo (*r*),⁴ in accordo alle regole IUPAC, il simbolismo (+) e (-) dei legami permette il facile trattamento delle possibili configurazioni in casi di ogni complessità.¹ Il carattere (+) o (-) dei legami in una catena polimerica è strettamente relazionata alla accessibilità delle conformazioni *gauche*⁺ o *gauche*⁻ dei legami e, quindi, all'ottenimento delle conformazioni elicoidali destra o sinistra.¹

Conformazione di catene polimeriche nello stato cristallino

Per conformazione si intende la disposizione degli atomi nello spazio ottenuta tramite rotazione intorno ai legami semplici.

La conformazione assunta dalle catene polimeriche nello stato cristallino dipende dalla configurazione dei centri di stereoisomeria presenti lungo le catene ed è definito da due principi base.^{1,2,5-7.}

Principio di equivalenza: “La conformazione di una catena polimerica nello stato cristallino è definita da una successione di unità strutturali equivalenti che occupano posizioni geometricamente (non necessariamente cristallograficamente) equivalenti rispetto all’asse di catena.” L’asse di catena è parallelo ad un asse cristallografico del cristallo. Tali unità strutturali coincidono spesso con l’unità monomerica, oppure in casi più rari con metà o con due unità monomeriche. In questo modo singole parti della catena occupano posizioni equivalenti, così come accade per le molecole piccole allo stato cristallino. Affinché vi sia una struttura periodica rispetto all’asse di catena è necessario non solo che le unità strutturali siano chimicamente e stericamente uguali, ma anche che sia uguale la loro conformazione. Questo significa che, quando le catene sono allo stato cristallino, si ha una successione periodica dei valori assunti dagli angoli torsionali e quindi, in definitiva, una conformazione regolare.¹

Principio della minima energia interna conformazionale: “La conformazione di una catena polimerica nel cristallo corrisponde ad uno dei minimi dell’energia interna conformazionale di una catena isolata soggetta ai vincoli imposti dal principio di equivalenza”.

Sulla base di questo principio è possibile prevedere la conformazione assunta da un polimero nel cristallo, calcolando l’energia conformazionale di una catena isolata soggetta alle restrizioni imposte dal principio di equivalenza. I minimi energetici che si trovano attraverso calcoli di questo tipo corrispondono molto spesso a conformazioni realmente assunte dalle catene nello stato cristallino. In questo modo è possibile per esempio trovare che la conformazione assunta dal polipropilene isotattico è quella di un’elica ternaria, così come per il polipropilene sindiotattico si trovano due possibili conformazioni (elicoidale e *trans-planare*).

La necessaria equivalenza geometrica di unità strutturali lungo un asse permette di definire i possibili tipi di simmetrie geometriche che una macromolecola lineare può raggiungere nello stato cristallino. La conformazione di una macromolecola è generalmente definita in termini della sua simmetria e, precisamente, di uno dei possibili gruppi di simmetria di ripetizione lineari.^{1,4,8} Sono stati definiti tredici gruppi di ripetizione lineari.¹ I

possibili elementi di simmetria per una conformazione di catena devono essere compatibili con la costituzione e configurazione chimica. Per esempio, gli elementi di simmetria *screw* (*s*) e piano *glide* (*c*) corrispondenti ai gruppi di ripetizione lineari $s(M/N)$, $s(M/N)2$, tc , e tcm sono i soli possibili per i polimeri vinilici.⁹ La ripetizione *screw* di M unità strutturali in N giri dell'elica è caratterizzata da una rotazione di $t = 2\pi(N/M)$ (*unit twist*) intorno all'asse di catena (*c*) e da una traslazione $h = c/M$ (*unit height*) lungo l'asse di catena. La simmetria di catena $s(M/N)$ è l'unica compatibile con la configurazione isotattica, mentre le simmetrie di ripetizione lineari $s(M/N)2$, tc , e tcm sono compatibili con la configurazione sindiotattica.¹

I polimeri che mostrano modificazioni mesomorfe cristalline, caratterizzate da catene in conformazioni disordinate, sono eccezioni al principio di equivalenza.

Una volta assegnate le possibili simmetrie della catena ad un polimero avente una configurazione regolare, la reale conformazione assunta dalla catena nei cristalli è determinata da fattori energetici, come definito dal principio della minima energia interna conformazionale. In molecole sature, le conformazioni *trans* e *gauche* dei legami sono favorite.¹⁰ Deviazioni da queste conformazioni possono essere indotte da interazioni intramolecolari tra atomi separati da più di due legami, come ad esempio, gli atomi dei gruppi laterali in polimeri isotattici. Gli effetti di impacchettamento generalmente non influenzano la conformazione delle catene purché l'energia conformazionale della catena isolata corrisponda ad un minimo energetico stretto e molto profondo rispetto agli altri minimi.

Quando le differenze energetiche tra differenti conformazioni di una catena isolata sono basse, le interazioni intermolecolari possono influenzare la scelta della conformazione nel cristallo.

Le conformazioni elicoidali trovate nei cristalli di polimeri isotattici possono essere facilmente spiegate dall'applicazione di questi principi.

Nel caso del polipropilene isotattico (iPP), la configurazione corrisponde ad una successione alternata di legami (+) e (-) (figura 3a). Se θ_1 e θ_2 sono gli angoli di torsione di due legami successivi della catena, il principio di equivalenza impone che unità monomeriche successive assumono conformazioni equivalenti nello stato cristallino e quindi legami successivi assumono gli stessi angoli di torsione θ_1 e θ_2 .

In accordo a quanto detto precedentemente, gli angoli di torsione θ_1 e θ_2 tendono ad essere *trans* (T) o *gauche* (G). Le interazioni intramolecolari impongono alcuni vincoli ben definiti;¹ in particolare, i legami (+) tendono ad assumere solo conformazioni G^+ o T, mentre i legami (-) tendono ad assumere solo conformazioni G^- o T. In ogni caso, i legami G^+ non possono essere seguiti da legami G^- , e le coppie degli angoli di torsione θ_1 e θ_2 adiacenti

all'atomo di carbonio metilenico non possono essere TT per un polimero isotattico e non possono essere TG o GT per un polimero sindiotattico. Queste condizioni impongono che le sole possibili conformazioni per il polipropilene isotattico sono $(TG)_n$ e $(G^+T)_n$, corrispondenti rispettivamente a conformazioni elicoidali ternarie destra e sinistra.¹¹

Nel caso del polipropilene sindiotattico (sPP), la configurazione corrisponde ad una successione alternata di coppie di legami (+), (+) e (-), (-) (figura 3b). Se θ_1 e θ_2 sono gli angoli di torsione di due legami successivi della catena, il principio di equivalenza impone che le sole possibili successioni degli angoli di torsione sono quelle mostrate in figura 3b, $\dots\theta_1\cdot\theta_1\mid\theta_2\cdot\theta_2\mid\theta_1\cdot\theta_1\mid\theta_2\cdot\theta_2\dots$, $\dots\theta_1\cdot\theta_2\mid-\theta_1\cdot-\theta_2\mid\theta_1\cdot\theta_2\mid-\theta_1\cdot-\theta_2\dots$, e $\dots\theta_1\cdot\theta_1\mid-\theta_1\cdot-\theta_1\mid\theta_1\cdot\theta_1\mid-\theta_1\cdot-\theta_1\dots$, corrispondenti, rispettivamente alle simmetrie $s(M/N)2$, tc , e tc_m (i punti e le barre verticali indicano, rispettivamente, la posizione dei gruppi CH_2 e CH). Nella simmetria $s(M/N)2$ due unità monomeriche successive sono collegate da assi di rotazione binari perpendicolari all'asse di catena e centrati sugli atomi di carbonio metilenici. In accordo al principio della minima energia interna conformazionale, le possibili conformazioni sono $(TTG^+G^+)_n$ e $(G^-G^-TT)_n$, corrispondenti rispettivamente a conformazioni elicoidali binarie destra e sinistra, trovate nei cristalli delle forme polimorfe più stabili del sPP,^{12,13} e $(TTTT)_n$, corrispondente alla conformazione *trans*-planare.^{14,15} Nelle simmetrie tc e tc_m due unità monomeriche successive sono collegate da un piano *glide* parallelo all'asse di catena, in modo che gli angoli di torsione θ_1 e θ_2 in due unità monomeriche successive hanno valori opposti.

Quando è anche presente un piano *mirror*, perpendicolare all'asse di catena, che attraversa un atomo di carbonio di un metino (simmetria tc_m), θ_2 risulta uguale a θ_1 . Siccome le successioni G^+G^- e TG sono proibite, il principio della minima energia interna conformazionale impone che, per le simmetrie tc e tc_m , la sola conformazione possibile è $(TTTT)_n$, corrispondente alla conformazione *trans*-planare completamente estesa (figura 3b).

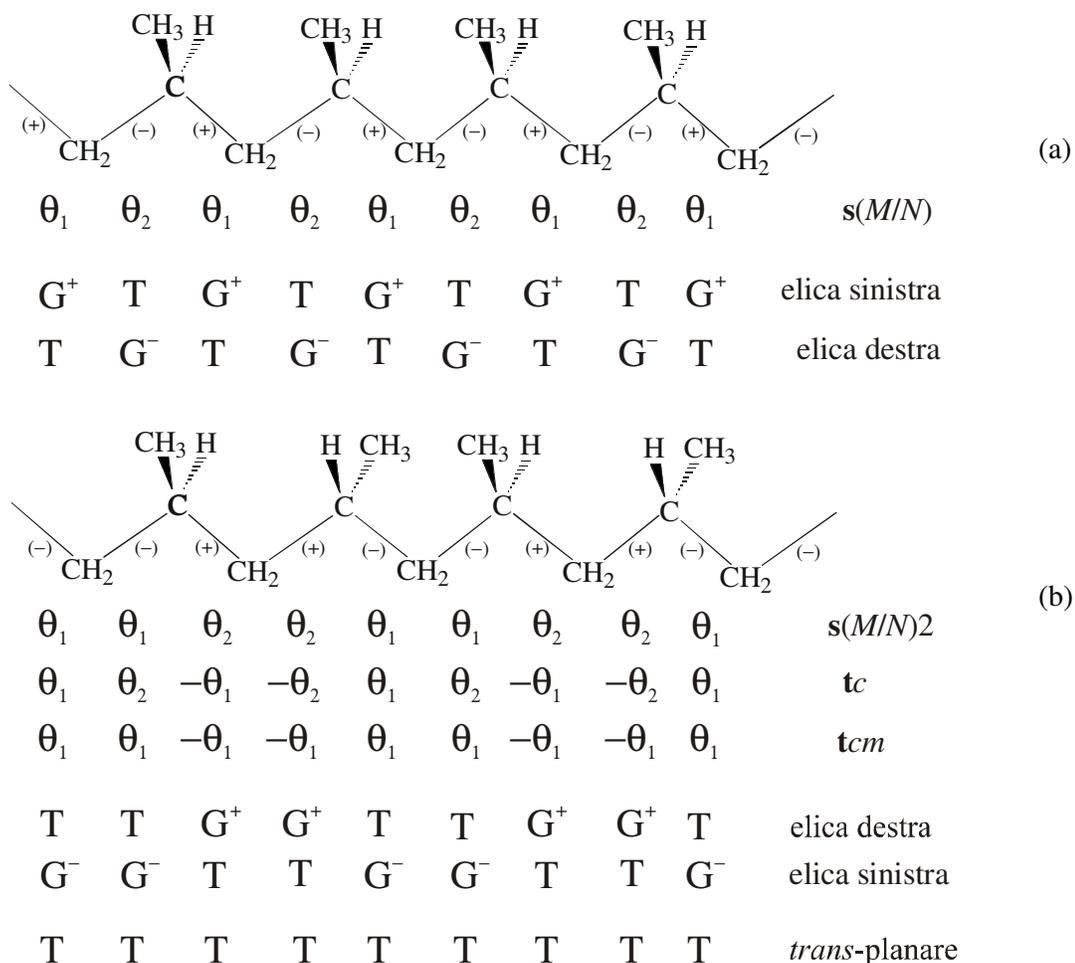


Figura 3 - Simmetrie di ripetizione lineari, in accordo al principio di equivalenza, e le corrispondenti possibili conformazioni, in accordo al principio della minima energia conformazionale per il polipropilene isotattico (a) e sindiotattico (b) (T = *trans*, G = *gauche*).

Impacchettamento di macromolecole nei cristalli polimerici

Il principio di equivalenza e il principio della minima energia interna conformazionale permettono di stabilire la conformazione assunta da una catena di polimero stereoregolare nello stato cristallino. Le regole generali riguardanti il modo di impacchettamento dei polimeri nei cristalli sono già stati descritti da Corradini.¹ Quando interazioni elettrostatiche non forti sono presenti, i cristalli polimerici sono generalmente costruiti secondo il *principio del "close packing"*,¹⁶ che stabilisce che *l'impacchettamento delle molecole nei cristalli è dominato dalla condizione che la distanza più vicina tra atomi non legati è definita dai loro raggi di van der Waals.*

Oltre ai fattori energetici, definiti dal principio del “close packing”, anche i fattori entropici intervengono nel determinare il modo secondo cui le molecole si impacchettano. Una molecola tende a mantenere parte dei suoi elementi di simmetria nel cristallo, a patto che questo non causi una grossa perdita di densità. In una posizione più simmetrica una molecola ha una più grande libertà vibrazionale, cioè la struttura corrisponde ad un minimo energetico più ampio.¹⁷

Nel caso dei polimeri l'applicazione del principio del “close packing” è più semplice che nel caso dei composti a basso peso molecolare perché la conformazione nota della catena permette di conoscere a priori la struttura lungo la direzione corrispondente all'asse di catena.¹ Inoltre, se gli elementi di simmetria delle catene sono compatibili col cristallo, essi sono generalmente mantenuti nel reticolo cristallino. Sulla base di queste considerazioni è possibile formulare dei modelli di impacchettamento a priori per un polimero cristallino.¹

I principi generali, che regolano la conformazione e il modo di impacchettamento delle macromolecole, sono molto utili e validi nella descrizione di strutture ideali, ordinate, dove le catene aventi costituzione, configurazione e conformazione regolari impacchettano secondo un certo gruppo spaziale. Nella descrizione di queste strutture ideali questi principi sono stati considerati per lungo tempo come i principi base della cristallografia dei polimeri:

1. Un polimero cristallino deve essere stereoregolare.
2. Le catene devono essere parallele.
3. La simmetria della catena tende ad essere mantenuta nel reticolo cristallino, e la simmetria locale diviene simmetria cristallografica.

Sono però possibili delle eccezioni a questi principi. Tali eccezioni si verificano, per esempio, per quei polimeri in cui si ha isomorfismo delle unità monomeriche che hanno differente costituzione o configurazione. È il caso, per esempio, di quei copolimeri per i quali, pur non essendoci regolarità costituzionale, la presenza delle unità comonomeriche lascia approssimativamente invariata la forma della catena nello stato cristallino. Per esempio, questo si verifica per i copolimeri isotattici del butene con 3-metilbutene e dello stirene con *o*-fluorostirene, che sono cristallini nell'intero intervallo di composizione.¹ Analogo isomorfismo di unità comonomeriche è stato osservato nei copolimeri del *trans*-1,4-butadiene con il 1,3-pentadiene.¹⁷ Questi esempi indicano che la necessità della regolarità della configurazione chimica (stereoregolarità) è più restrittiva di quella concernente la regolarità nella costituzione chimica affinché un polimero possa cristallizzare.¹ In ogni caso è stato

chiarito che anche polimeri stereoirregolari o caratterizzati da una conformazione disordinata possono cristallizzare.

I difetti conformazionali possono formarsi durante il processo di cristallizzazione in dipendenza di parametri quali, per esempio, la temperatura, la pressione, la concentrazione del solvente e il peso molecolare. Durante il processo di cristallizzazione, segmenti di catena conformazionalmente flessibili si avvicinano e formano agglomerati di catene parallele da cui si originano domini ordinati, detti cristalliti. La loro interconnessione è assicurata dal fatto che ogni catena prende parte alla formazione di più cristalliti. In ogni cristallita esiste ordine tridimensionale, mentre nello spazio tra i cristalliti non vi è periodicità tridimensionale, ma una matrice amorfa costituita da materiale disordinato, che può essere descritto come un agglomerato di catene conformazionalmente disordinate e sottoraffreddate.¹⁸ Altri difetti conformazionali possono essere indotti dall'esistenza di difetti chimici e/o stereochimici. Tali difetti modificano la conformazione localmente, generando dei cambiamenti nella forma della catena che possono essere più o meno compatibili con lo stato cristallino. In questi casi l'ordine tridimensionale a lungo raggio può essere mantenuto anche quando è presente il disordine nella conformazione della catena polimerica. Al limite, se i difetti chimici e stereochimici sono numerosi, la catena non può assumere una conformazione regolare e quindi la cristallizzazione è impedita.

Queste modificazioni disordinate possono, in ogni caso, essere ben studiate, e la natura e l'ammontare del disordine presenti nella struttura possono essere descritti.

L'osservazione della mancanza di simmetria nelle strutture ordinate di polimeri è strettamente relazionata alla possibilità dell'osservazione diretta degli arrangiamenti locali delle catene di polimero. Di recente, l'uso della diffrazione elettronica e la spettroscopia allo stato solido ¹³C NMR ha permesso l'osservazione diretta dell'arrangiamento locale delle catene e nuovi fenomeni come la rottura della simmetria e la frustrazione¹⁹ sono stati rivelati.

Dal momento che questi nuovi interessanti fenomeni che controllano il modo di impacchettamento dei polimeri sono stati trovati, la validità di principi base della cristallografia dei polimeri sta diventando più debole. In particolare, noi sappiamo che:

1. Un polimero atattico può cristallizzare, per esempio come nel caso del poliacrilonitrile, la cui cristallizzabilità è stata spiegata sulla base di conformazioni locali, che producono catene estese e diritte.²⁰
2. In un polimero cristallino le catene possono essere non parallele; per esempio, la struttura della forma γ del polipropilene isotattico è caratterizzato dall'impacchettamento di catene perpendicolari vicine.^{21, 22}

3. L'alta simmetria delle catene può essere rotta nei reticoli cristallini limite-ordinati di polimeri (rottura della simmetria).

Lavoro di tesi

Catalizzatori omogenei metallocenici costituiti da complessi di coordinazione η^5 -monociclopentadienilici di titanio o zirconio, in combinazione con metilallumossano, promuovono la sintesi di polimeri sindiotattici dello stirene e dello stirene sostituito in modo altamente stereospecifico.^{23,24} Alcuni dei polimeri finora ottenuti, fra cui il poli(*p*-metilstirene) sindiotattico, sono caratterizzati da un complesso polimorfismo (1) e dalla capacità di dar luogo a forme clatrate (2) con composti di basso peso molecolare.

(1) Il polimorfismo è la capacità che una sostanza ha di cristallizzare in forme o modificazioni diverse, caratterizzate cioè da una diversa disposizione degli atomi all'interno del cristallo. Un materiale polimerico può presentare un polimorfismo di tipo conformazionale, che dipende dalle diverse conformazioni che le catene polimeriche possono assumere, ed un polimorfismo di impacchettamento in cui catene aventi la stessa conformazione si impacchettano secondo una simmetria diversa all'interno della cella elementare per formare il reticolo cristallino. Il polimorfismo ha rilevanti conseguenze sulle potenziali applicazioni di un materiale polimerico: un'eventuale transizione solido-solido fra forme polimorfe può comportare, ad esempio, una perdita di stabilità dimensionale del manufatto pregiudicandone l'impiego. Allo stesso modo, variazioni (anche se piccole) nelle condizioni di lavorazione di tali materiali possono portare all'ottenimento di campioni aventi diversa forma cristallina (e, conseguentemente, diverse proprietà). È dunque di grande utilità approfondire lo studio e le conoscenze strutturali di tali composti al fine di comprendere i fattori che ne regolano il polimorfismo.

(2) Il termine "clatrato" deriva dal latino "clatratus" che significa "chiuso da una inferriata". Con tale termine si indicano composti molecolari in cui le molecole di un componente - l'ospitante - formano una struttura a gabbia entro cui si collocano molecole di una seconda specie chimica - l'ospite. I clatrati sono composti di inclusione caratterizzati da interazioni tra il reticolo ospitante e le molecole ospiti meramente di tipo sterico. Nell'ambito dei clatrati, particolare interesse rivestono i clatrati polimerici ovvero composti in cui l'ospitante è costituito da un polimero le cui catene si dispongono all'interno del reticolo

cristallino in maniera tale da formare delle cavità nelle quali vanno a collocarsi molecole di ospite, che generalmente è una specie chimica dal basso peso molecolare.

Le cavità che si generano nel reticolo ospitante sono altamente selettive in quanto sono in grado di discriminare le molecole in base alle dimensioni e al tipo di ingombro. Ciò può permettere la separazione di specie isomere difficilmente separabili per altra via, di miscele di solventi o la purificazione di acqua o di altri solventi da tracce di impurezze organiche²⁵⁻³⁰. Recentemente sono state proposte per i clatrati di polistirene sindiotattico ulteriori applicazioni nel campo della sensoristica³¹⁻³⁴ e delle memorie ottiche³⁵.

Alla luce di queste proprietà, negli ultimi anni, i composti clatrati di questa famiglia di polimeri hanno suscitato notevole interesse per il loro possibile utilizzo industriale.

In sintesi, l'oggetto di questa tesi è lo studio del comportamento polimorfo del poli(*p*-metilstirene) (s-PPMS).

In particolare, il lavoro svolto durante questa tesi è stato finalizzato (i) alla risoluzione strutturale di alcune delle forme pure non ancora risolte di questo polimero; (ii) alla caratterizzazione strutturale, termica e termogravimetrica di alcune delle forme clatrate non ancora indagate del s-PPMS con lo scopo di ottenere quante più informazioni possibili per poter capire l'influenza della molecola ospite nell'organizzazione strutturale delle forme cristalline clatrate.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- (1) P. Corradini. In *The Stereochemistry of Macromolecules*, A. D. Ketley, (Ed.). Marcel Dekker, New York, 1968, Vol. 3, p. 1.
- (2) G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* **1960**, *15*, 9.
- (3) R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* **1956**, *12*, 93.
- (4) IUPAC Commission on Macromolecules Nomenclature, *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1101; **1981**, *53*, 733.
- (5) M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 37.
- (6) C. W. Bunn, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1942**, *A180*, 67.
- (7) L. Pauling, R. B. Corey, H. R. Branson, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.* **1951**, *37*, 205.
- (8) P. Corradini, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1960**, *28*, 1.
- (9) G. Natta, P. Corradini, P. Ganis, *J. Polym. Sci.* **1962**, *58*, 1191.
- (10) C. W. Bunn, D. R. Holmes, *Discuss. Faraday Soc.* **1958**, *25*, 95.
- (11) G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento, Suppl.* **1960**, *15*, 40.

- (12) G. Natta, I. Pasquon, P. Corradini, M. Peraldo, M. Pegoraro, A. Zambelli, *Rend. Fis. Acc. Lincei* **1960**, 28, 539.
- (13) P. Corradini, G. Natta, P. Ganis, P. A. Temussi, *J. Polym. Sci. Part C* **1967**, 16, 2477.
- (14) G. Natta, M. Peraldo, G. Allegra, *Makromol. Chem.* **1964**, 75, 215.
- (15) Y. Chatani, H. Maruyama, K. Noguchi, T. Asanuma, T. Shiomura, *J. Polym. Sci., Part C* **1990**, 28, 393.
- (16) A. I. Kitajgorodskij, *Acta Crystallogr.* **1965**, 18, 585; *Molecular Crystals and Molecules* Academic, New York, **1973**.
- (17) G. Natta, L. Porri, A. Carbonaro, G. Lugli, *Makromol. Chem.* **1962**, 53, 52.
- (18) G. Zerbi *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering II edition* **1986**, VOL. IV, 606.
- (19) B. Lotz, S. Kopp, D. L. Dorset, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1996**, 322, 429.
- (20) P. Rizzo, F. Auriemma, G. Guerra, V. Petraccone, P. Corradini, *Macromolecules* **1996**, 29, 8852.
- (21) S. Bruckner, S. V. Meille, *Nature* **1989**, 340, 455.
- (22) S. V. Meille, S. Bruckner, W. Porzio. *Macromolecules* **1990**, 23, 4114
- (23) N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi. *Macromolecules* **1986**, 19, 65
- (24) A. Zambelli, P. Longo, C. Pellicchia, A. Grassi. *Macromolecules* **1987**, 20, 2035
- (25) C. Manfredi, M.A. Del Nobile, G. Mensitieri, G. Guerra, M. Rapacciuolo. *J Polym Sci, Polym. Phys. Ed* **1997**, 35, 133.
- (26) G. Guerra, G. Milano, V. Venditto, P. Musto, C. De Rosa, L. Cavallo. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 363.
- (27) P. Musto, G. Mensitieri, S. Cotugno, G. Guerra, V. Venditto. *Macromolecules* **2002**, 35, 2296.
- (28) M. Sivakumar, Y. Yamamoto, D. Amutharani, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, T. Kinoshita. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 77.
- (29) Y. Yamamoto, M. Kishi, D. Amutharani, M. Sivakumar, Y. Tsujita, H. Yoshimizu. *Polym. J.* **2003**, 35, 465.
- (30) C. Daniel, D. Alfano, V. Venditto, S. Cardea, E. Reverchon, D. Larobina, G. Mensitieri, G. Guerra. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1515.
- (31) G. Mensitieri, V. Venditto, G. Guerra. *Sensors and Actuators B* **2003**, 92, 255.
- (32) M. Giordano, M. Russo, A. Cusano, A. Cutolo, G. Mensitieri, L. Nicolais. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5349.
- (33) M. Giordano, M. Russo, A. Cusano, G. Mensitieri, G. Guerra. *Sensors and Actuators B* **2005**, 109, 177.

- (34) P. Arpaia, G. Guerra, G. Mensitieri, R. Schiano Lo Moriello. *IEEE Trans. Instr. Meas.* **2005**, *54*, 31.
- (35) P. Stegmeier, A. De Girolamo Del Mauro, V. Venditto, G. Guerra. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1166.

Capitolo 1

1.1 - Polimorfismo del poli(*p*-metilstirene) sindiotattico

1.1.1 - Le forme cristalline pure

La scoperta, a metà degli anni ottanta, di sistemi catalitici omogenei, a base di composti di titanio o zirconio e metilalumossano^{1,2} condusse alla sintesi di polistirene sindiotattico e polistireni sindiotattici sostituiti³, tra cui il poli(*p*-metilstirene) sindiotattico (s-PPMS).

Come ottenuto dalla sintesi³⁻⁶, il s-PPMS è generalmente cristallino. Pur tuttavia esso non riesce a cristallizzare per raffreddamento del fuso o per ricottura della fase amorfa, ma presenta interessanti fenomeni di cristallizzazione in presenza di particolari solventi. Infatti esso cristallizza per *casting*, per precipitazione da soluzione per aggiunta di un non-solvente così come per esposizione di campioni amorfi ad opportuni solventi. Il s-PPMS ha un'elevata temperatura di fusione (180-225 °C a seconda della forma polimorfa considerata) e la sua temperatura di transizione vetrosa è di circa 113 °C.

Il s-PPMS utilizzato per gli studi condotti nei nostri laboratori è stato sintetizzato dalla dott.a Lucia Caporaso nei laboratori del Dipartimento di Chimica dell'Università di Salerno usando un sistema catalitico omogeneo composto da pentametilciclopentadieniltitanio tricloruro (Cp^*TiCl_3) e metilalumossano in toluene. Solo la frazione di polimero insolubile in 2-butanone è stata utilizzata. La frazione di pentadi $[rrrr]$, valutata mediante ¹³C-NMR, è risultata maggiore del 95%.

Il poli(*p*-metilstirene) sindiotattico presenta un polimorfismo complesso⁷⁻¹². Le diverse procedure di cristallizzazione conducono, infatti, a varie forme cristalline pure e a diverse forme clatrate a seconda della natura del solvente, della tecnica e delle condizioni di cristallizzazione. Accanto a numerose forme clatrate, raggruppate in passato nelle classi α e β , sono state riconosciute quattro modificazioni cristalline (forma I, II, III, e V) ed una forma mesomorfa (forma IV). La forma I, la forma II e le forme clatrate di classe α e β sono caratterizzate da catene in conformazione elicoidale con simmetria $s(2/1)2$ e con periodo di ripetizione pari a 7.8 Å mentre le forme III, IV, V sono caratterizzate da catene in conformazione *trans*-planare con simmetria *tcm*, con periodo di ripetizione di 5.1 Å. Durante questo lavoro è stata riscontrata con particolari solventi la presenza di una nuova classe di

clatrati (classe γ) dove sono presenti catene in conformazione a simmetria $t2$ con una sequenza di angoli di torsione $T_6G_2T_2G_2$, mai riscontrata prima per questo polimero.¹³ Le conformazioni descritte sopra sono riportate nelle figure 1.1 (conformazione elicoidale), 1.2 (conformazione *trans*-planare) ed 1.3 (conformazione a simmetria $t2$).

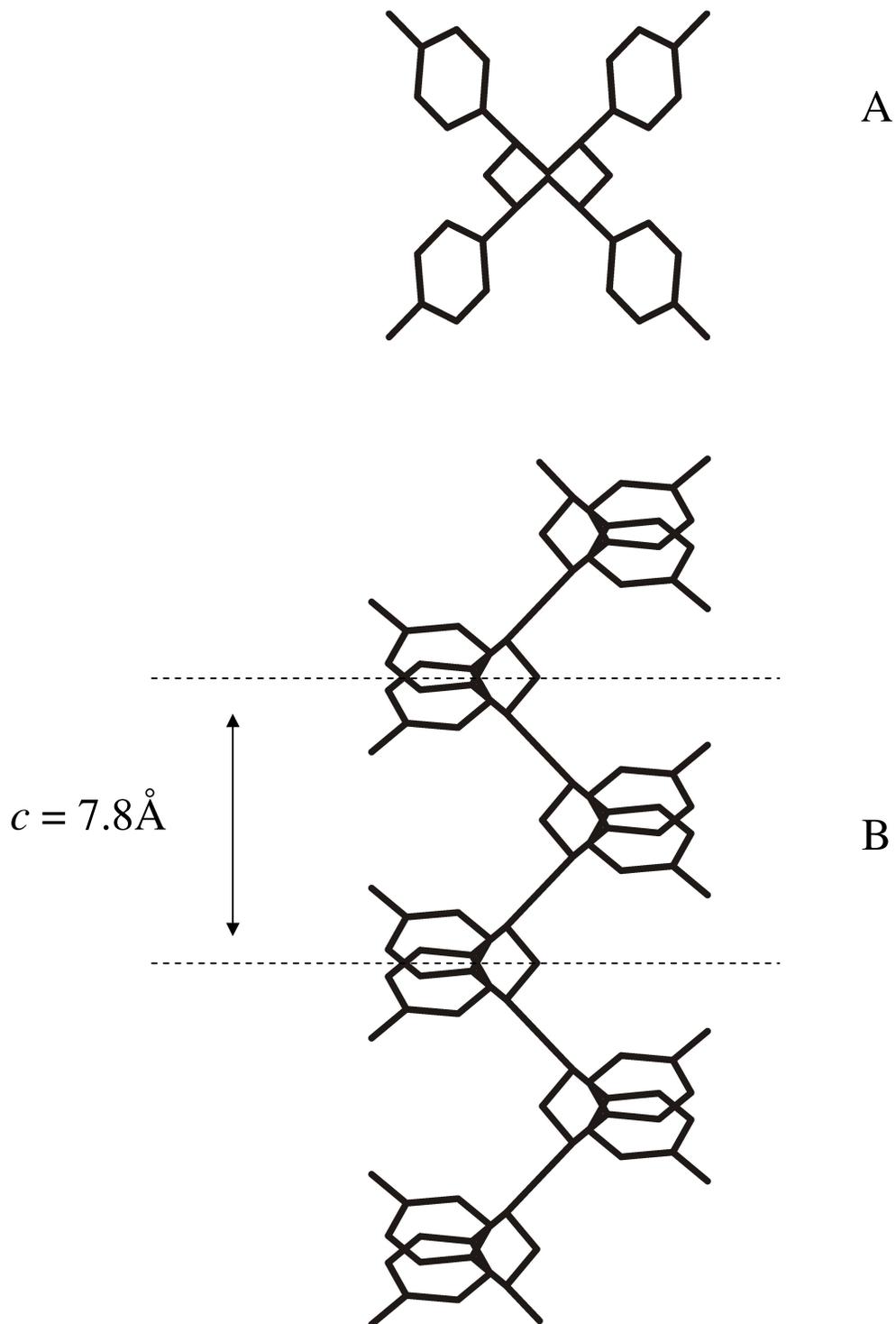


Figura 1.1 - Proiezioni schematiche della catena di s-PPMS in conformazione elicoidale s(2/1)2: A) lungo l'asse di catena e B) in un piano contenente l'asse di catena.

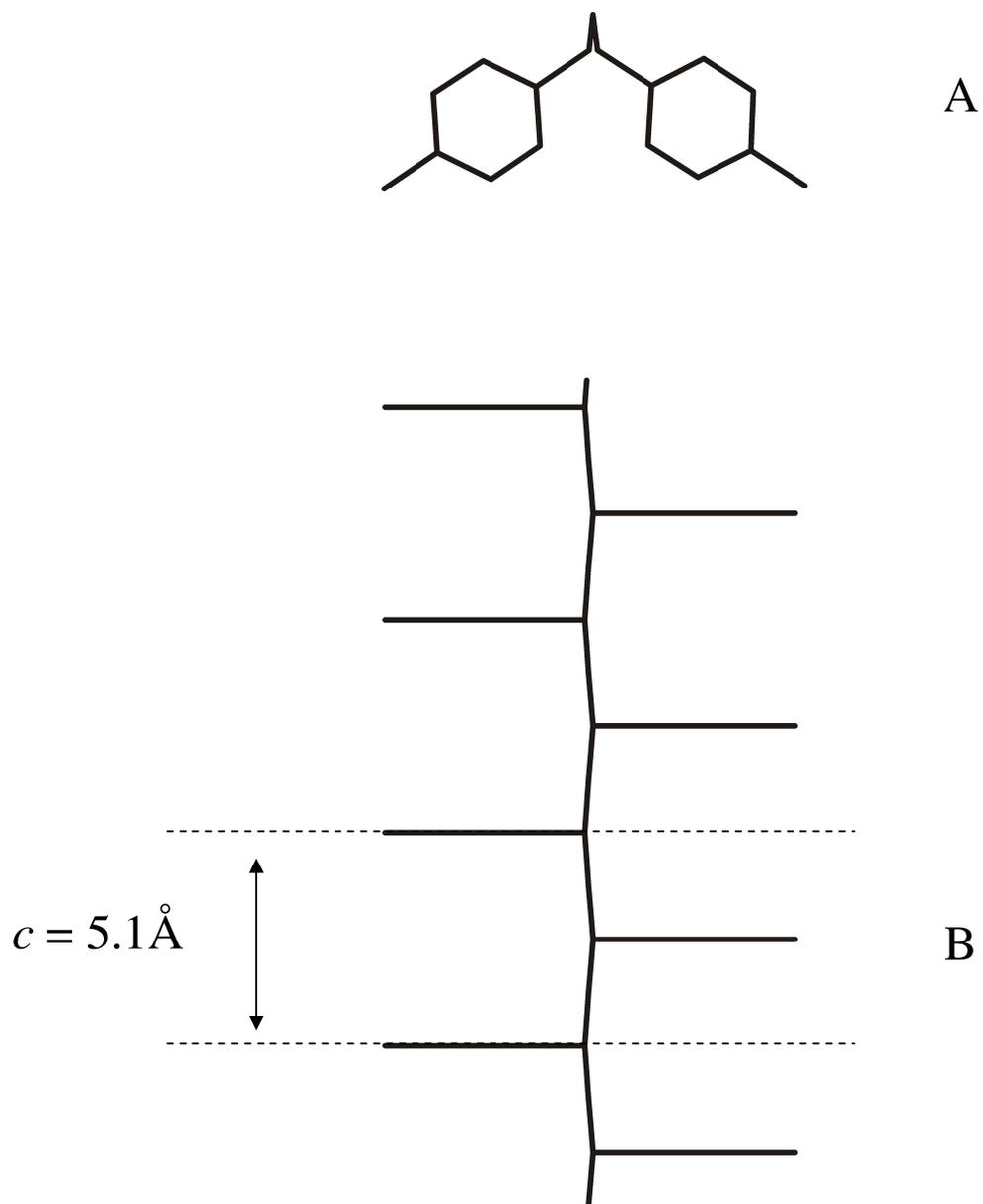


Figura 1.2 - Proiezioni schematiche della catena di s-PPMS in conformazione *trans*-planare: A) lungo l'asse di catena e B) in un piano contenente l'asse di catena.

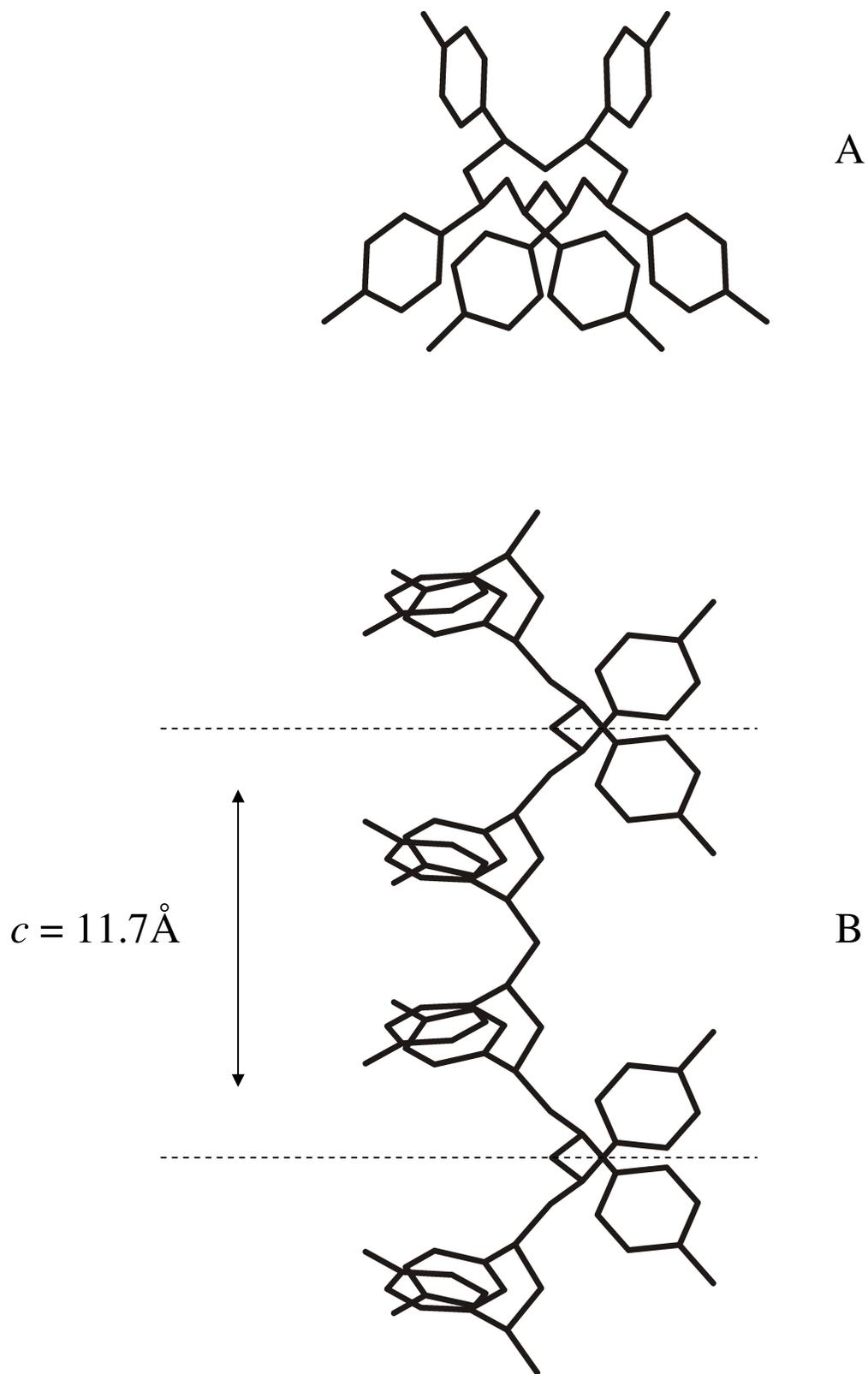


Figura 1.3 - Proiezioni schematiche della catena di s-PPMS in conformazione a simmetria $t2$: A) lungo l'asse di catena e B) in un piano contenente l'asse di catena.

1.1.1.1 - Le forme cristalline I e II

Le forme I e II possono essere ottenute con vario grado di cristallinità mediante procedure di *casting*, per precipitazione da soluzione oppure per ricottura di opportuni campioni clatrati.

Più precisamente campioni disorientati di forma I possono essere ottenuti per *casting* a 120 °C da soluzione di tetracloroetano oppure a 70 °C da soluzioni di toluene, per ricottura di campioni clatrati di classe α (ricottura di campioni clatrati contenenti *o*-diclorobenzene (*o*-DCB) a 120°C per due ore) oppure per precipitazione a temperatura ambiente da soluzione di toluene per aggiunta di un non-solvente.

La forma II viene ottenuta per ricottura di campioni clatrati di classe β a temperature comprese tra i 100°C ed i 120°C, per ricottura dei clatrati di classe γ a temperature comprese tra i 130°C ed i 160°C (ricottura del clatrato con cicloesano a 160°C per 30 minuti) oppure per *casting* a 120 °C da soluzioni di toluene.

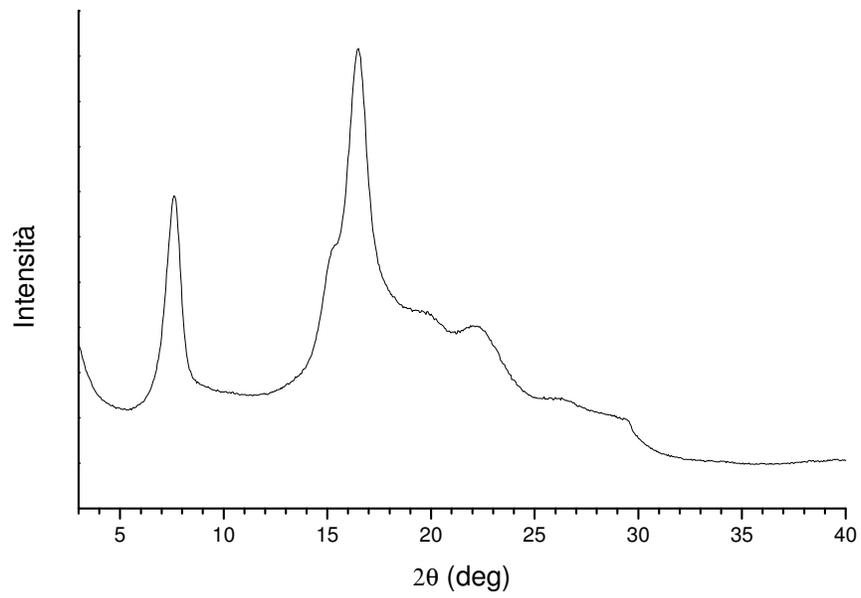
La forma I fonde a circa 180 °C mentre la forma II fonde a circa 200 °C.

Il comportamento termico di queste due forme è notevolmente diverso.⁷ La forma I, per temperature (≥ 210 °C) al di sopra la sua temperatura di fusione tende a ricristallizzare in forma III. Inoltre il comportamento della forma I è influenzato dalla presenza di solvente. Ad esempio, per ricotture a temperature superiori a 160°C di campioni non perfettamente asciutti si ottiene la forma II.

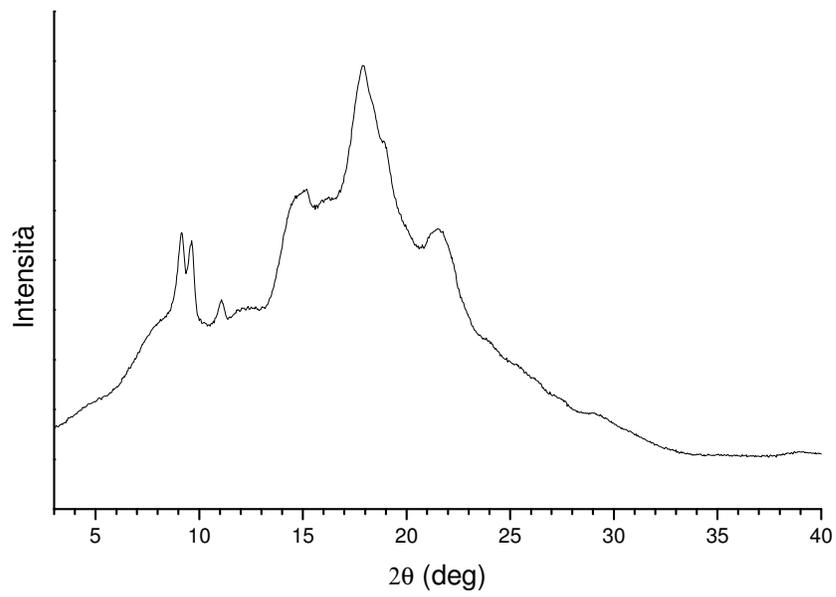
Il comportamento termico della forma II è invece più semplice dal momento che non si osservano transizioni ad altre forme cristalline, né fenomeni di ricristallizzazioni dal fuso.

Per la forma I in questa tesi verrà presentato un modello di risoluzione strutturale.¹⁴ Nessun modello strutturale è ancora stato proposto per la forma II.

Nella figura 1.4 sono riportati i profili di diffrazione dei raggi X di campioni disorientati di forma I e II.



A



B

Figura 1.4 - Profili di diffrazione dei raggi X di polveri di campioni di s-PPMS in forma I (A) e forma II (B).

1.1.1.2 - Le forme cristalline III, IV e V

La forma III si ottiene facendo ricristallizzare a 210°C per 16 ore campioni di forma I. Tale forma cristallina fonde a 225°C.

Campioni disorientati di forma IV si ottengono per ricottura di alcune forme clatrate come quelle contenenti *o*-DCB e tetraidrofurano (THF) a temperature comprese tra 160 °C e 180 °C. Fibre di forma IV invece si ottengono per stiro al di sopra della temperatura di transizione vetrosa di una qualsiasi delle forme disorientate del s-PPMS. Lo spettro di fibra di tale forma mostra essenzialmente tre riflessi equatoriali larghi e mal definiti e un forte riflesso di primo strato a $2\theta = 20^\circ$. Per tale motivo, questa forma è considerata una forma mesomorfa, cioè con un grado di ordine intermedio fra gli stati amorfo e cristallino. Essa fonde a circa 194°C. Tale forma mesomorfa orientata è il punto di partenza per l'ottenimento di tutti i campioni orientati di clatrato e della forma III.

Infine, ricotture a 180°C di fibre di forma IV portano all'ottenimento della forma V.⁷

Nella figura 1.5 sono riportati i profili di diffrazione di raggi X di campioni disorientati di forma III e IV.

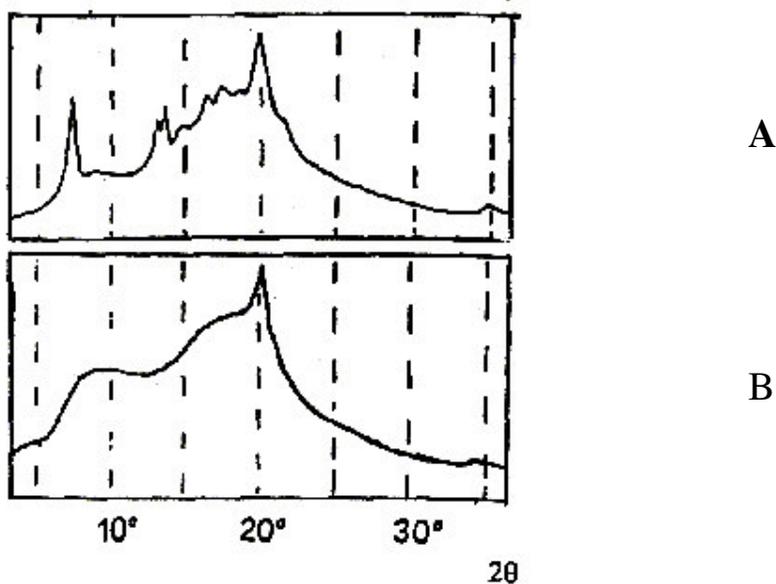


Figura 1.5 - Profili di diffrazione dei raggi X di campioni disorientati di s-PPMS in forma III (A) e forma IV (B).

Le strutture delle forme III⁹ e IV¹² del s-PPMS sono state già risolte, mentre nessun modello strutturale è stato ancora proposto per la forma polimorfa V.

Nella forma III le catene sono impacchettate in una cella ortorombica con assi $a = 13.4$ Å, $b = 23.2$ Å e $c = 5.1$ Å (vedi figura 1.6) mentre la forma IV può essere descritta in termini di piccoli aggregati di catene in conformazione *trans*-planare aventi un impacchettamento molto simile a quello della forma III, nel quale è però presente un certo disordine nella disposizione relativa di catene limitrofe.

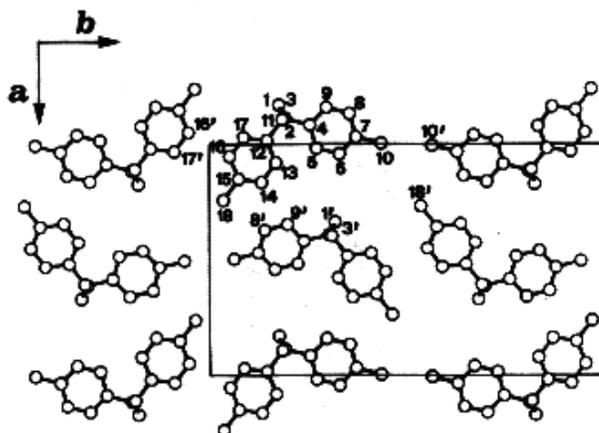


Figura 1.6 - Modello di impacchettamento della Forma III del s-PPMS secondo il gruppo spaziale Pnam.

1.1.2 - Le forme cristalline clatrate

Anche il s-PPMS, oltre al più noto s-PS, può formare clatрати polimerici con sostanze dal basso peso molecolare.¹¹

Questa proprietà comune a questi due polimeri, emerge dal fatto che in entrambi la catena assume una conformazione corrispondente ad un'elica $s(2/1)2$ con un periodo di ripetizione di circa 7.8 Å caratterizzata da un'orientazione degli anelli toluilici che genera pre-cavità (condizione favorevole alla formazione di una struttura clatrata) nelle quali possono annidarsi molecole di forma e dimensione opportuna.

Nel caso del s-PPMS, a seconda dell'avvicinamento delle catene nel processo di cristallizzazione delle forme clatrate queste pre-cavità possono dare luogo alla realizzazione di due differenti tipi di cavità che hanno portato all'identificazione di due tipi di clatрати: clatрати di classe α e β .

Durante questo lavoro di tesi è stata riscontrata con particolari solventi la formazione di una nuova classe di clatrati (classe γ) dove sono presenti catene in conformazione a simmetria $t2$. Tale classe di clatrati verrà illustrata in uno dei capitoli successivi.

Per quanto riguarda i clatrati di classe α , è stata proposta una completa caratterizzazione strutturale solo nel caso del clatrato contenente *o*-diclorobenzene (*o*-DCB).¹⁵

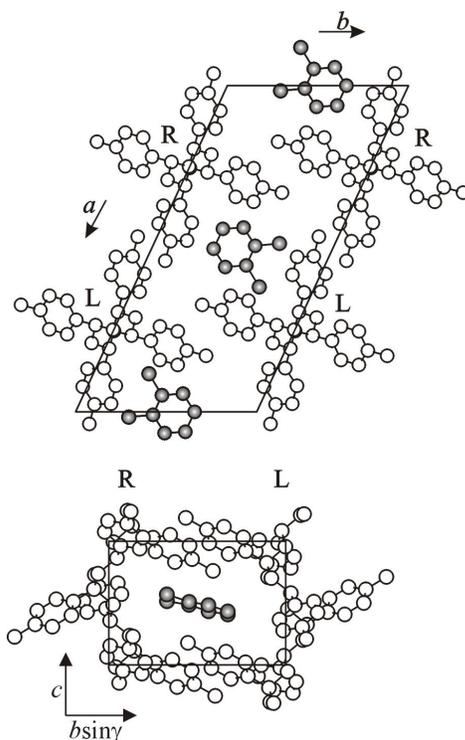


Figura 1.7 - Modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma clatrata del s-PPMS contenente *o*-DCB. In basso è mostrata solo una coppia di catene enantiomorfe in proiezione $cbsin\gamma$. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa

Analoga struttura è stata ipotizzata anche per i clatrati contenenti *o*-xilene,¹¹ *o*-clorofenolo,¹¹ *N*-metil-2-pirrolidone¹¹ e tetraidronaftalene in quanto essi si presentano estremamente simili ai campioni clatrati contenenti *o*-DCB sia alla diffrazione dei raggi X che alle analisi termogravimetriche. Queste strutture sono caratterizzate da cavità centrosimmetriche (cavità di classe α) delimitate da otto anelli toluilici di due catene elicoidali adiacenti ed enantiomorfe. In questo caso due pre-cavità presenti in due differenti catene realizzano un'unica cavità più grande. Conseguentemente nella cella elementare vi è una cavità per catena. Nei casi sinora studiati, si è trovato che queste cavità sono occupate da un'unica molecola ospite.

Questo genere di cavità sono estremamente simili a quelle presenti in tutte le forme

clatrate note del s-PS che per questa ragione sono state classificate anch'esse di classe α .¹⁶

Per quanto riguarda i clatrati di classe β , le cavità nelle quali le molecole sono ospitate sono delimitate da quattro anelli toluilici appartenenti ad una catena e due anelli toluilici appartenenti ad una catena isomorfa legata alla prima da un'asse elicogiro 2_1 , formando in tal modo cavità più piccole rispetto a quelle di tipo α . In questo tipo di clatrati ci sono due cavità per catena nella cella elementare (il doppio rispetto ai clatrati di classe α) ed anche per questo tipo di struttura è presente una sola molecola ospite per cavità.

Sino ad ora, sono state completamente risolte le strutture cristalline delle forme clatrate contenenti tetraidrofurano¹⁷ (THF) (mostrata in figura 1.8), benzene¹⁸ (mostrata in figura 1.9) e disolfuro di carbonio (CS₂).¹⁶

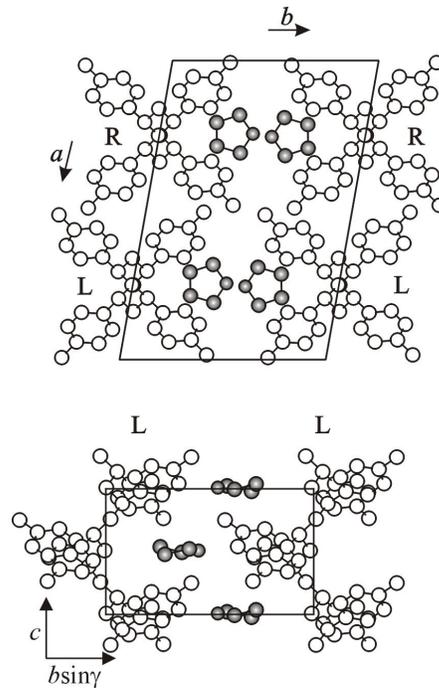


Figura 1.8 - Modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma clatrate del s-PPMS contenente THF. In basso è mostrata solo una coppia di catene isomorfe in proiezione $cb\sin\gamma$. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa

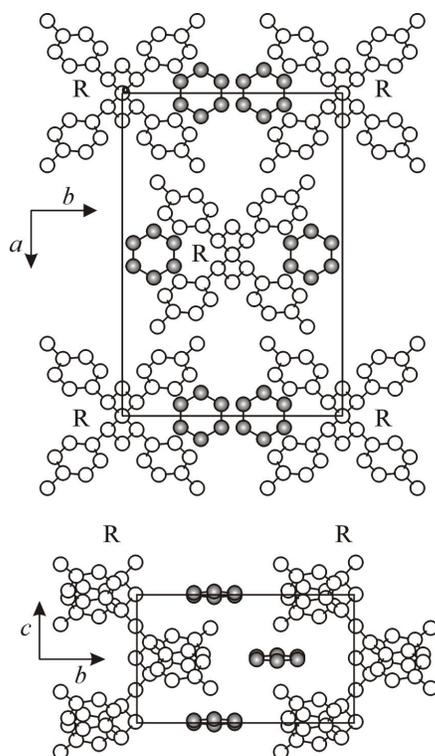


Figura 1.9 - Modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma clatrata del s-PPMS contenente benzene. In basso è mostrata solo una coppia di catene isomorfe in proiezione *cb*. R = catena destrorsa.

E' interessante notare che per le strutture mostrate sopra della classe β , nonostante l'uguaglianza della cavità, sono possibili due tipi di impacchettamenti delle catene polimeriche: un impacchettamento a simmetria monoclina (struttura del clatrato contenente THF) e un impacchettamento a simmetria ortorombica (struttura dei clatrati contenente benzene e CS_2).

Inoltre queste ultime due forme clatrate (contenenti benzene e CS_2) rappresentano due esempi di strutture cristalline in cui le catene polimeriche assumono localmente tutte la stessa chiralità.

I clatrati della classe α , per successive ricotture perdono il solvente e tendono a dare la forma I, mentre quelli della classe β e γ tendono a dare la forma II. Le immagini di diffrazione di raggi X di campioni non orientati di clatrati contenenti *o*-DCB (classe α), THF (classe β) prima e dopo una ricottura a diverse temperature sono mostrate nelle figure 1.10 e 1.11.

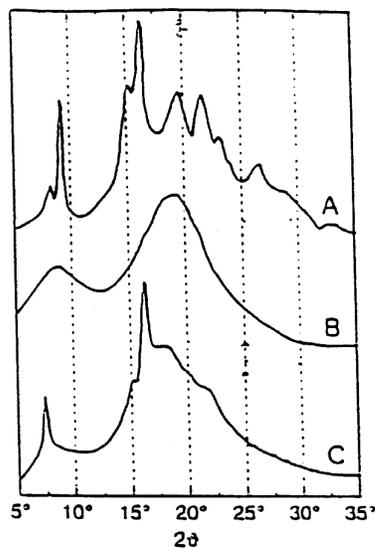


Figura 1.10 - Profili di diffrazione dei raggi X di campioni non orientati del clatrato contenente *o*-DCB (rappresentativo della classe α): campione tal quale (A) e campioni sottoposti a ricotture di 40 minuti a 80°C (B) e di un'ora a 120°C (C).

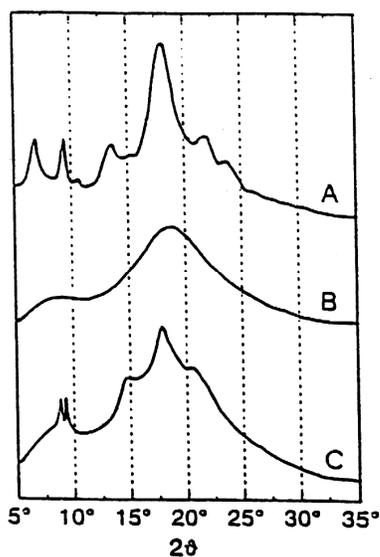
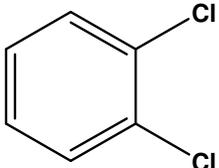
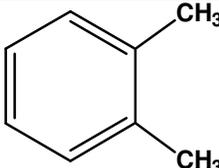
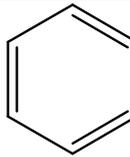
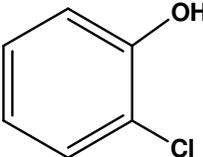
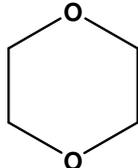
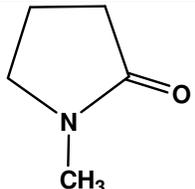
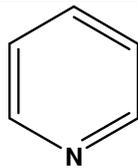


Figura 1.11 - Profili di diffrazione dei raggi X di campioni non orientati del clatrato contenente THF (rappresentativo della classe β): campione tal quale (A) e campioni sottoposti a ricotture di 40 minuti a 80°C (B) e di un'ora a 120°C (C).

Dopo la ricottura a 120°C i clatrati di classe α mostrano lo spettro caratteristico della forma I del s-PPMS, mentre i clatrati di classe β mostrano lo spettro caratteristico della forma II.

È interessante notare che nell'ambito della stessa classe l'ingombro sterico delle molecole ospiti è abbastanza simile: i clatrati di classe α possono essere ottenuti con molecole ospiti cicliche *orto*-sostituite, mentre quelli di classe β da composti di minore ingombro. In tabella 1.1 è riportato un elenco di molecole ospiti che inducono cristallizzazione in classe α e in classe β .

Tabella 1.1 - Solventi che inducono la cristallizzazione del s-PPMS nelle due diverse classi di clatrati.

Classe α	Classe β
 <chem>Clc1ccccc1Cl</chem> <i>o</i> -DICLOROBENZENE	 TETRAIDROFURANO
 <chem>Cc1ccccc1C</chem> <i>o</i> -XILENE	 BENZENE
 <chem>Oc1ccccc1Cl</chem> <i>o</i> -CLOROFENOLO	 1,4-DIOSSANO
 <chem>CN1CCCC1=O</chem> N-METIL-2-PIRROLIDONE	 PIRIDINA

1.2 - Polimorfismo del polistirene e del poli(*m*-metilstirene) sindiotattico

1.2.1 – Polimorfismo del polistirene sindiotattico (s-PS)

Il polistirene sindiotattico mostra un comportamento polimorfo piuttosto complesso:¹⁹⁻²² sono note infatti quattro forme cristalline (α , β , γ e δ), cui vanno sommate due forme mesomorfe^{23,24} e numerose forme clatrate.²⁵⁻²⁷

Le forme cristalline α e β sono caratterizzate da catene in conformazione *trans*-planare con una periodicità di circa 5.1 Å, mentre le forme cristalline γ e δ , così come le forme clatrate, contengono catene in conformazione elicoidale con simmetria $s(2/1)2$ ed una periodicità di circa 7.7 Å (si veda la figura 1.12).²¹ Nelle due forme mesomorfe, infine, le catene assumono rispettivamente conformazione *trans*-planare²³ ed elicoidale²⁴ con simmetria $s(2/1)2$.

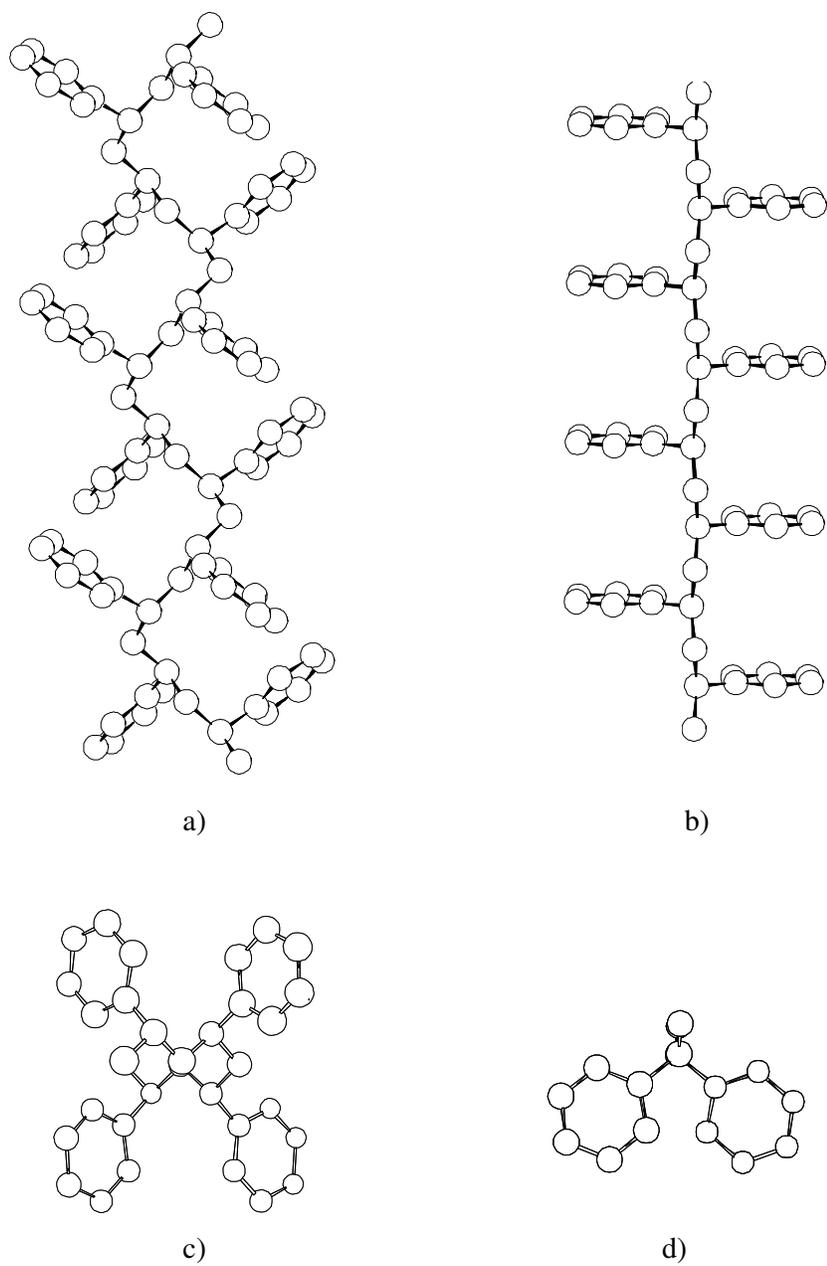


Figura 1.12 - Proiezioni schematiche della catena di s-PS in un piano contenente l'asse di catena: a) conformazione elicoidale; b) conformazione *trans*-planare. Proiezioni lungo l'asse di catena: c) conformazione elicoidale; d) conformazione *trans*-planare.

Una rappresentazione schematica delle condizioni di ottenimento delle varie forme cristalline del s-PS è riportata in figura 1.13.

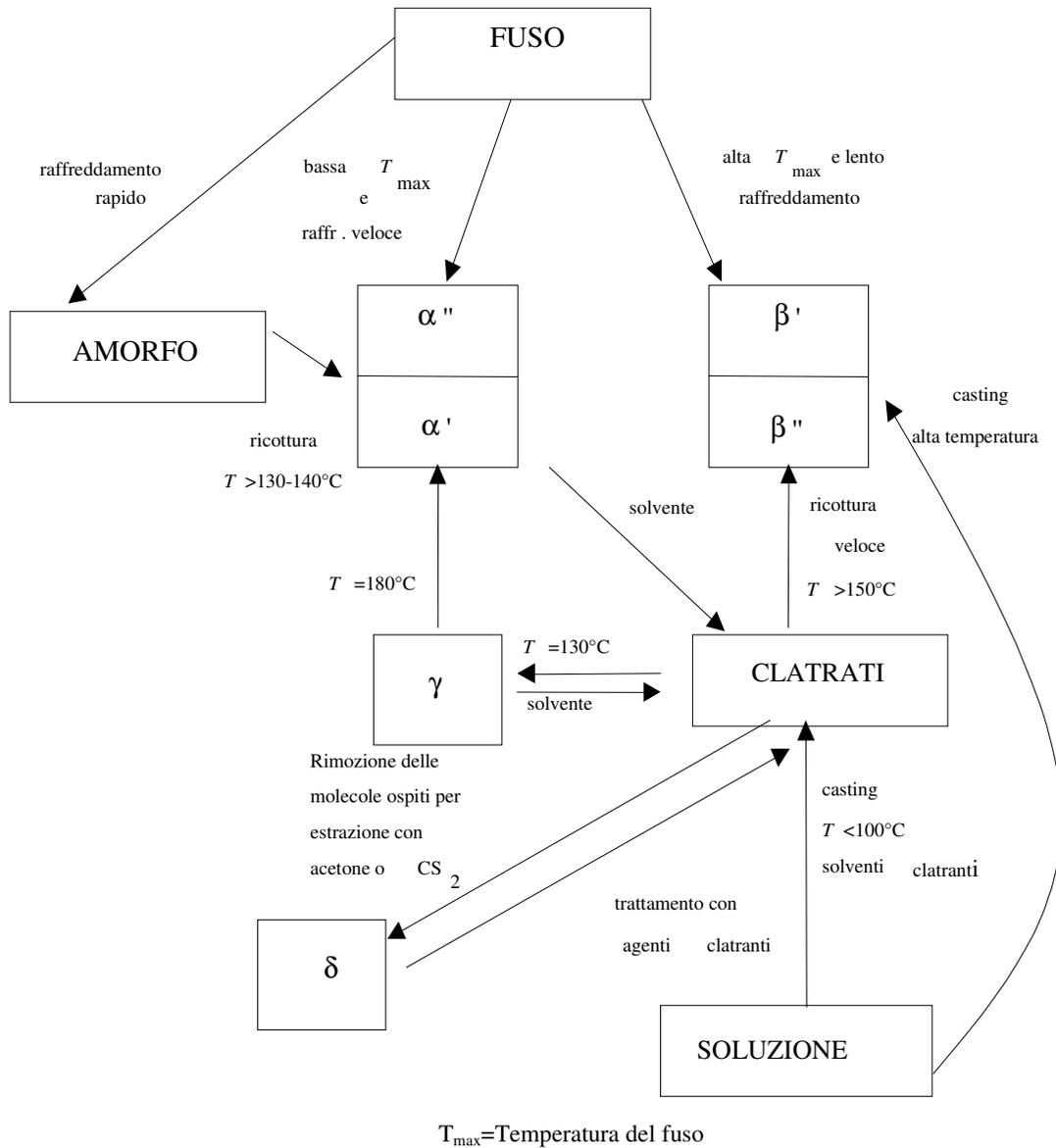


Figura 1.13 - Rappresentazione schematica delle condizioni di ottenimento e di interconversione delle varie forme polimorfe del s-PS.

1.2.1.1 - Le forme cristalline α e β

Sia il polimorfo α che β si ottengono per cristallizzazione dal fuso,²¹ a seconda delle condizioni adottate. Il risultato della cristallizzazione dipende infatti da numerosi fattori come la forma cristallina di partenza da cui si ottiene il fuso, la temperatura massima (Tmax) a cui si porta il fuso, il tempo di permanenza del fuso a tale temperatura e la velocità a cui viene condotto il raffreddamento. Il quadro del polimorfismo del s-PS è ulteriormente complicato dalla presenza di fenomeni di disordine. In dipendenza delle condizioni di ottenimento e di trattamento, infatti, le forme α e β presentano vari gradi di ordine intermedi fra due modificazioni limite “ordinate” (α'' e β'') e due modificazioni limite “disordinate” (α' e β').^{21,28-31}

Le strutture cristalline delle forme α e β sono state da tempo risolte.^{28-30,32,33} Il primo modello strutturale della forma α , che ne ha colto gli aspetti essenziali, è stato proposto da Greis *et al.*³² La cella suggerita è esagonale ($a = 26.26 \text{ \AA}$ e $c = 5.04 \text{ \AA}$) e contiene nove catene in conformazione *trans*-planare, raggruppate in triplette (figura 1.14). In tale modello le triplette si trovano tutte alla stessa quota e sono impacchettate secondo il gruppo spaziale $\bar{P}62c$. Successivamente, al fine di migliorare l'accordo con i dati sperimentali, altri autori hanno proposto una serie di affinamenti^{28,29,34} del modello originale di Greis, che differiscono da quest'ultimo per la quota a cui si trovano le triplette e la loro orientazione. In particolare, De Rosa²⁹ ha elaborato un modello per la modificazione α'' in cui queste triplette si impacchettano nella cella con simmetria trigonale secondo il gruppo spaziale $P3$. Secondo questo modello, le triplette possono assumere due diverse orientazioni (indicate come A e B in figura 1.14) che si ottengono l'una dall'altra a seguito di una rotazione di 60° accompagnata da una traslazione di $\frac{1}{2}c$ lungo l'asse di catena. Le due triplette così ottenute hanno un analogo ingombro sterico dal momento che i gruppi fenilici, come mostrato in figura 1.14 C, si trovano sempre nella stessa posizione. Nel modello proposto, sono contenute tre triplette di catene indipendenti che possono effettuare rotazioni indipendenti attorno all'asse ternario. Il modello di struttura proposto per la forma limite ordinata α'' è riportato nella figura 1.15. La modificazione limite α' è caratterizzata dalla presenza di disordine statistico nelle orientazioni A e B delle triplette.

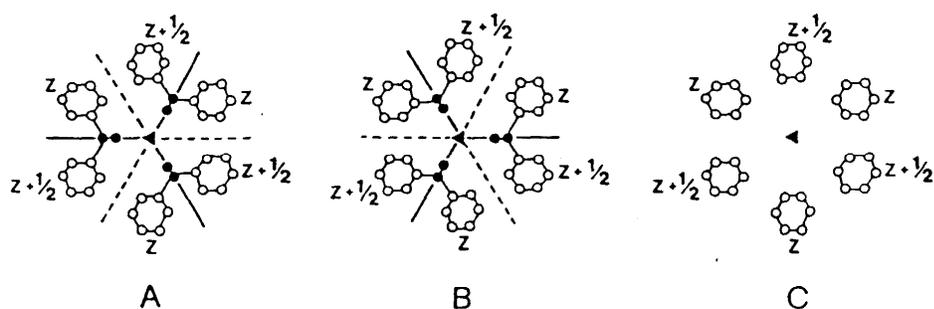


Figura 1.14 - Orientazioni differenti di triplette di catene di s-PS. Le triplette di catene **A** e **B**, ottenibili l'una dall'altra per rotazione di 60° e traslazione di $\frac{1}{2}c$, presentano un ingombro sterico pressoché identico a quello dell'insieme dei gruppi fenilici mostrato in **C**.

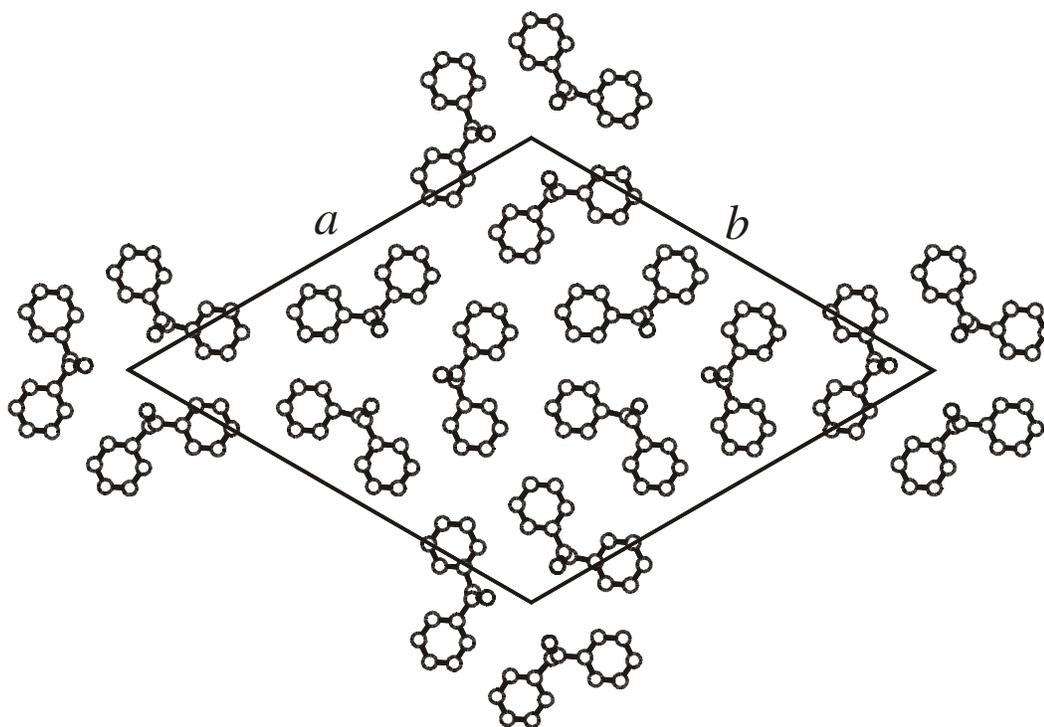


Figura 1.15 - Rappresentazione schematica del modello di impacchettamento proposto per la struttura cristallina della forma limite ordinata α' del s-PS.

Nel modello ordinato proposto per la struttura cristallina della forma β le catene, anche qui in conformazione *trans*-planare, si impacchettano in una cella elementare ortorombica con assi $a = 8.81 \text{ \AA}$, $b = 28.28 \text{ \AA}$ e $c = 5.1 \text{ \AA}$ secondo il gruppo spaziale $P2_12_12_1$ (figura 1.16).^{30,33}

Il modello proposto per la forma limite disordinata β' è caratterizzato da una successione statistica di strati ac di catene, come mostrato in figura 1.17, in accordo col gruppo spaziale statistico $Cmcm$.³⁰

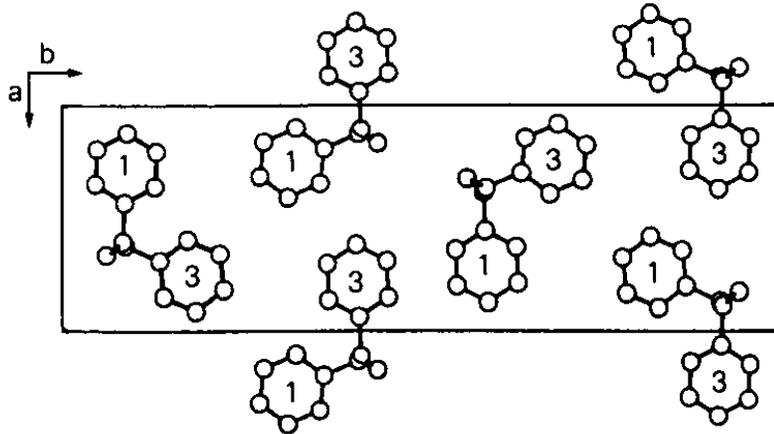


Figura 1.16 - Modello di impacchettamento proposto per la struttura cristallina della forma β del s-PS. Gruppo spaziale $P2_12_12_1$. Sono riportate le altezze relative dei gruppi benzenici espresse in $c/6$.

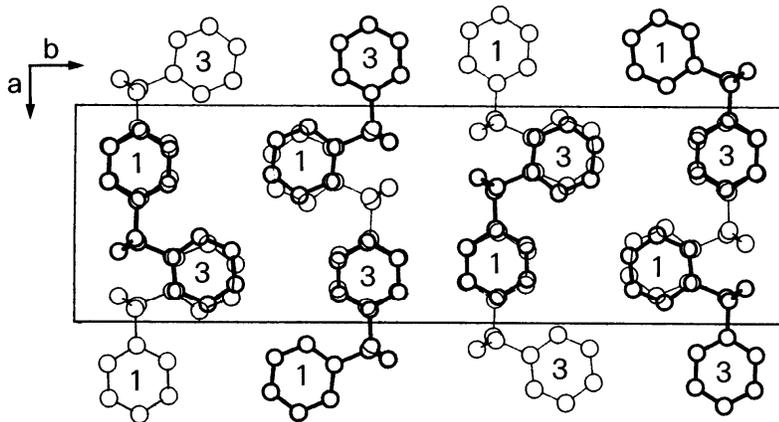


Figura 1.17 - Modello di impacchettamento statistico proposto per la modificazione limite β' del s-PS nel gruppo spaziale $Cmcm$. Il disordine consiste nel posizionamento statistico delle catene nei due modi possibili rappresentati in figura con linee di diverso spessore. Le altezze relative dei gruppi benzenici sono espresse in $c/6$.

Il disordine può essere descritto considerando che la struttura della forma β di figura 1.16 sia caratterizzata, lungo l'asse b , da una successione di doppi strati ac di macromolecole, indicati in figura 1.18 come A e B. I simboli (\setminus) e ($/$) indicano l'orientazione dei segmenti congiungenti gli anelli fenilici adiacenti di ogni catena all'interno dei doppi strati.¹⁴ Una successione regolare di tipo ...ABAB..., dà luogo alla modificazione ordinata β'' (figura 1.18a e 1.16). E' possibile, però, avere difetti nell'alternanza degli strati A e B come mostrato in figura 1.18b, dove è presente un difetto di tipo ...AA... in una successione di strati ...AB... . Una successione statistica di strati A e B lungo l'asse b corrisponde alla modificazione limite disordinata β' rappresentata in figura 1.17, descritta dal gruppo spaziale statistico $Cmcm$.

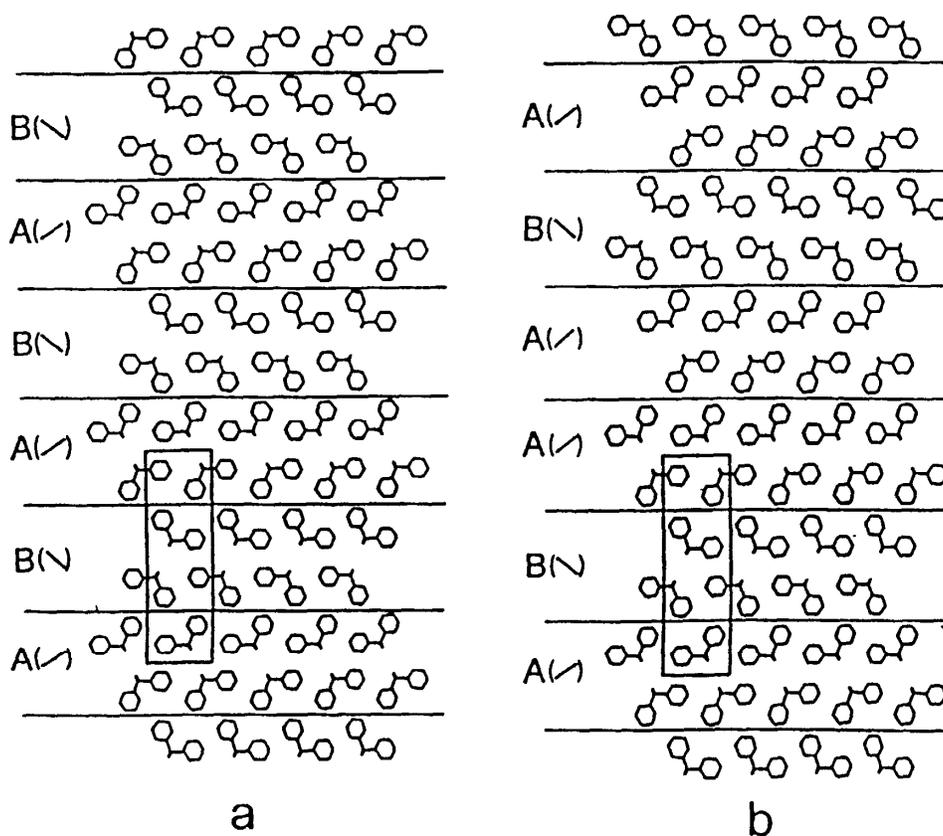


Figura 1.18 - Sequenze di doppi strati di macromolecole, indicati con A e B, nei cristalli di forma β . Una successione regolare di doppi strati ...ABAB... dà luogo alla modificazione ordinata β'' (**a**); un disordine nelle sequenze, corrispondente alla presenza di coppie di strati ..AA.. o ..BB.., caratterizza la modificazione disordinata β' (**b**). I simboli ($/$) e (\setminus) indicano l'orientazione dei segmenti congiungenti gli anelli benzenici adiacenti di ogni catena all'interno dei doppi strati.

1.2.1.2 - Le forme cristalline δ e γ

Il termine “forma δ ” è stato inizialmente usato per indicare una serie di forme cristalline clatrate contenenti specie chimiche di basso peso molecolare (toluene²⁵, iodio²⁶, 1,2-dicloroetano,²⁷ cloroformio), ottenute per cristallizzazione del s-PS da soluzione o per esposizione del polimero ai vapori del composto ospite. Oggi invece, con tale termine si tende ad indicare la cosiddetta “forma svuotata”, (inizialmente chiamata “delta vuota” (δ_e)),³⁵ ottenuta dalle forme clatrate per estrazione dell'agente clatrante con opportuni trattamenti termici o con solventi bollenti.²⁴ Questa forma semicristallina è metastabile e presenta una densità (0.98 g/cm^3) più bassa di quella dell'amorfo (1.05 g/cm^3) a causa della sua struttura cristallina nanoporosa.

La forma δ è caratterizzata da spettri di diffrazione dei raggi X differenti da quelli delle forme clatrate.

Una proiezione schematica della sua struttura cristallina è mostrata in figura 1.19.

Se le forme clatrate sono sottoposte a ricottura a temperature superiori a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ si ottiene la forma γ . È importante notare che la forma γ (la cui struttura non è stata ancora risolta) differisce dalla forma δ , anche se entrambe includono solo catene di s-PS in conformazione elicoidale $s(2/1)2$, senza molecole ospiti.^{21,24}

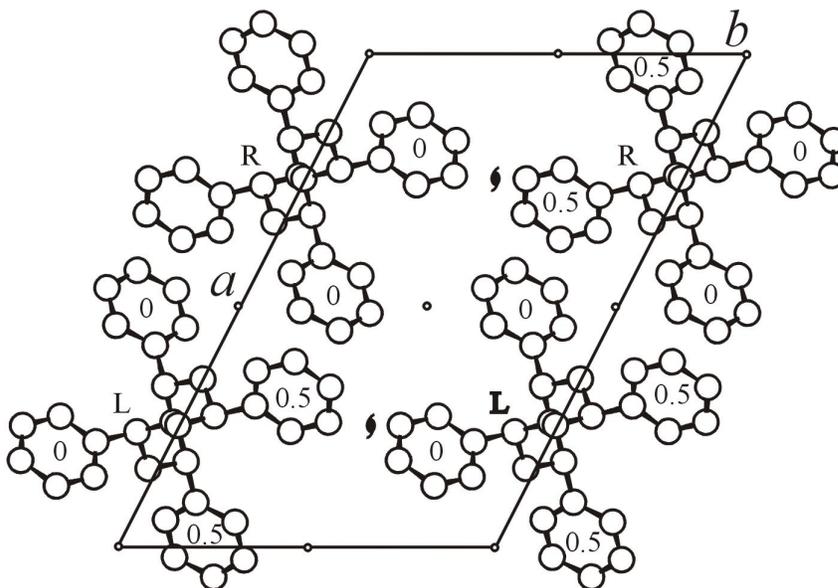


Figura 1.19 - Rappresentazione schematica del modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma δ del s-PS. Sono indicate le quote approssimative dei baricentri degli anelli benzenici. Sono riportati inoltre alcuni elementi di simmetria del gruppo spaziale $P2_1/a$. R= catena destrorsa, L= catena sinistrorsa

1.2.1.3 - Le forme clatrate ed intercalate

Le strutture cristalline delle forme clatrate contenenti toluene,²⁵ iodio²⁶ e 1,2-dicloroetano²⁷ sono state determinate mediante analisi dei profili di diffrazione dei raggi X di campioni orientati e, indipendentemente dalla natura della molecola ospite, mostrano caratteristiche strutturali pressoché identiche.

In tutti i casi, nelle strutture clatrate di polistirene sindiotattico, le molecole ospiti occupano cavità centrosimmetriche isolate delimitate da otto anelli benzenici di due catene polimeriche adiacenti di opposta chiralità. Nelle figure seguenti si riportano le proiezioni schematiche nel piano *ab* delle strutture dei clatrati del s-PS includenti toluene (figura 1.20) e 1,2-dicloroetano (figura 1.21).

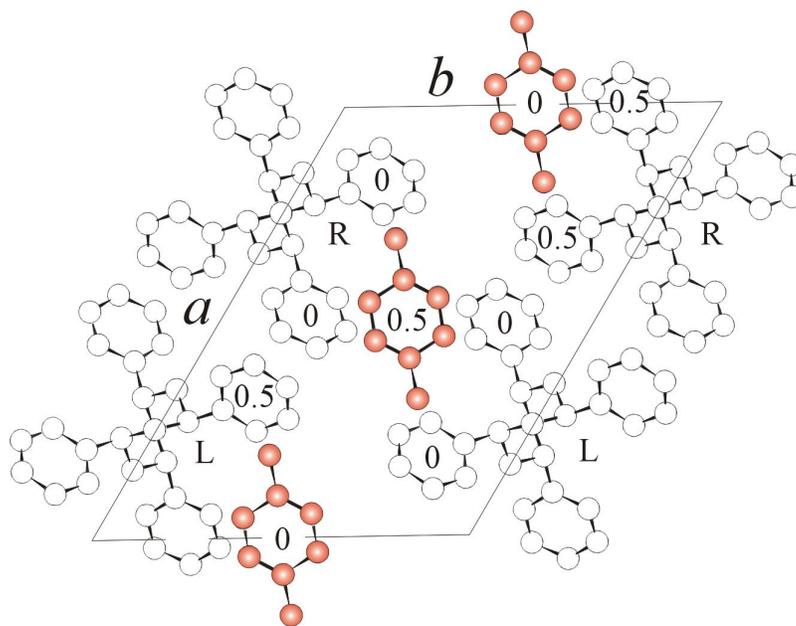


Figura 1.20 - Modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma clatrate del s-PS contenente toluene. I carboni metilici delle molecole di toluene occupano “statisticamente” (con probabilità 0.5) le due posizioni para. Sono inoltre riportate le coordinate frazionarie approssimate z/c del baricentro degli anelli fenilici. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

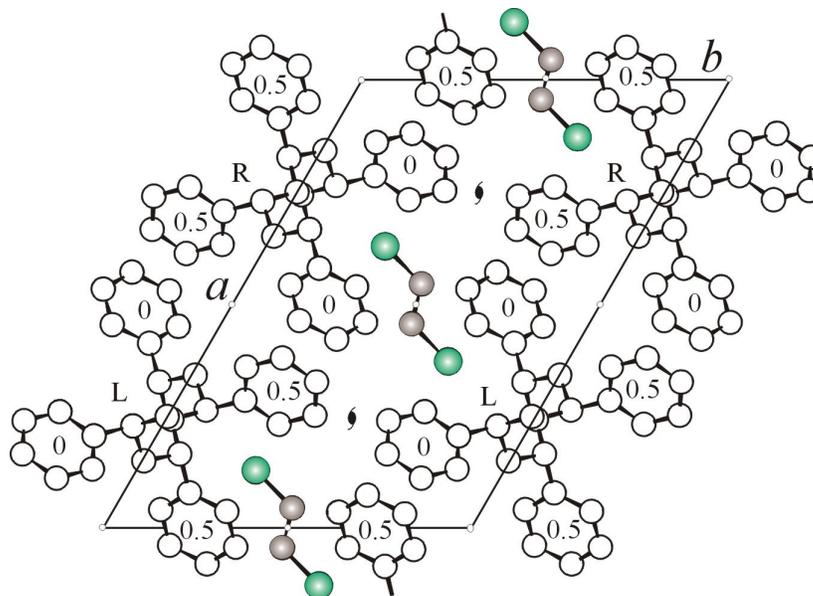


Figura 1.21 - Modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma clatrata del s-PS contenente 1,2-dicloroetano. Sono inoltre riportate le coordinate frazionarie approssimate z/c del baricentro degli anelli fenilici. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

Per le strutture clatrate del s-PS includenti altre molecole ospite (ad esempio benzene, clorobenzene, *p*-xilene) è stato ipotizzato un sostanziale isomorfismo con le strutture appena presentate²⁵ sulla base dei profili di diffrazione di raggi X, sebbene le intensità e le posizioni dei riflessi dipendano dal tipo e dalla quantità di molecola ospite.

Da tutte le forme clatrate di questo polimero, per trattamenti termici o mediante l'utilizzo di opportuni solventi, è possibile ottenere la forma cristallina δ , priva di molecole di solvente, già descritta in un precedente paragrafo.³⁵

Recentemente sono state ritrovati nuovi tipi di complessi molecolari di polistirene sindiotattico denominati intercalati.^{36,37} In particolare, esponendo la forma cristallina δ ai vapori di norbornadiene, si è ottenuta una struttura cristallina differente da quella dei clatrati di classe α sopra descritta, dove la molecola ospite è confinata in una cavità ben precisa e delimitata da otto anelli benzenici. La nuova struttura è invece costituita da layers di catene enantiomorfe di polimero (impacchettate lungo il piano *ac* allo stesso modo delle strutture clatrate) alternate a layers di molecole ospiti contigue. Inoltre gli intercalati, ottenuti anche con altre molecole ospiti tra cui 1,3,5-trimetil-benzene³⁷ e 1,4-dimetil-naftalene,³⁷ presentano un contenuto di molecole ospiti doppio rispetto ai clatrati. Nella figura 1.22 è riportata la

proiezione schematica nel piano ab (figura 1.22A), nel piano $cb\sin\gamma$ (figura 1.22B) e nel piano cb (figura 1.22C) della struttura dell'intercalato del s-PS contenete norbornadiene.³⁶

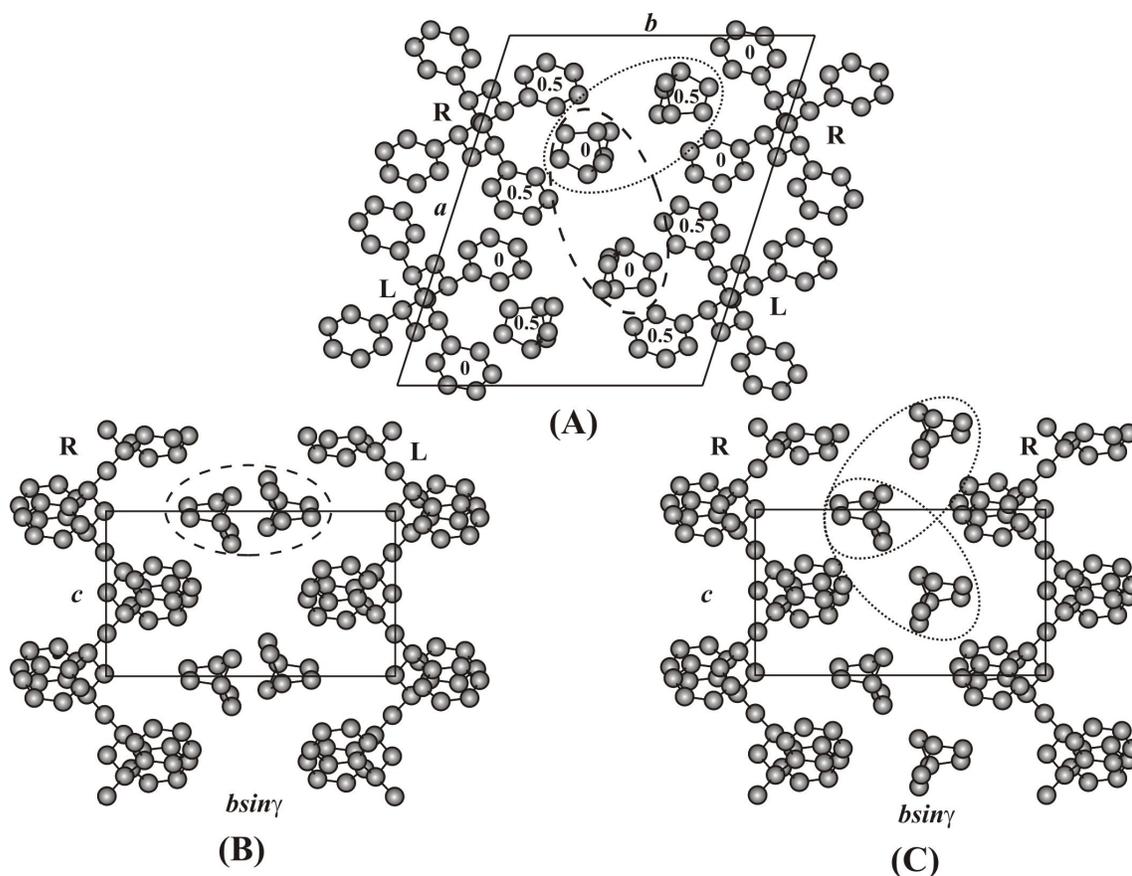


Figura 1.22 - Modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma intercalata del s-PS contenente nobornadiene. In (A) è mostrato tutto il contenuto della cella elementare nella proiezione ab , sono inoltre riportate le coordinate frazionarie approssimate z/c del baricentro degli anelli fenilici. In (B) e (C) sono rispettivamente mostrate solo una coppia di catene enantiomorfe (lungo la direzione $b+a/2$) e solo una coppia di catene isomorfe (lungo b) in proiezione $cb\sin\gamma$. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

1.2.2 - Polimorfismo del poli(*m*-metilstirene) sindiotattico (s-PMMS)

La caratterizzazione strutturale di questo polimero è stata avviata solo recentemente.³⁸

Come il s-PS ed il s-PPMS, anche questo polimero presenta un'elevata temperatura di fusione (≈ 230 °C) e numerose forme polimorfe ma una più bassa temperatura di transizione vetrosa (≈ 80 °C). Allo stato attuale sono state individuate due forme cristalline, una mesomorfa (rispettivamente indicate come forme I, II, e III) e alcune forme clatrate. Le condizioni di ottenimento e interconversione delle varie forme polimorfe sono schematizzate in figura 1.23.

A seconda della procedura di cristallizzazione, da soluzione (per *casting* o precipitazione) o dal fuso (per lento raffreddamento), si ottengono diverse forme cristalline. La forma I, caratterizzata da catene in conformazione elicoidale, si ottiene per lenta cristallizzazione del fuso o per ricottura di campioni amorfi ad alta temperatura e presenta una temperatura di fusione di circa 220°C. Un raffreddamento veloce dal fuso produce campioni amorfi.

La forma II può essere ottenuta per cristallizzazione da soluzioni di solventi che non formano strutture clatrate (ad esempio toluene, cicloesano o cicloesanone), oppure per rimozione (tramite ricottura ad alta temperatura) della molecola ospite dalle forme clatrate. Questo comportamento è simile a quello del s-PS, per il quale le forme clatrate si trasformano nella forma γ per rimozione di molecole di solvente (attraverso trattamenti di ricottura a 130°C), ma differente dal s-PPMS dove si osserva un comportamento più complesso. La forma II presenta una temperatura di fusione di 216°C, leggermente inferiore a quella della forma I.

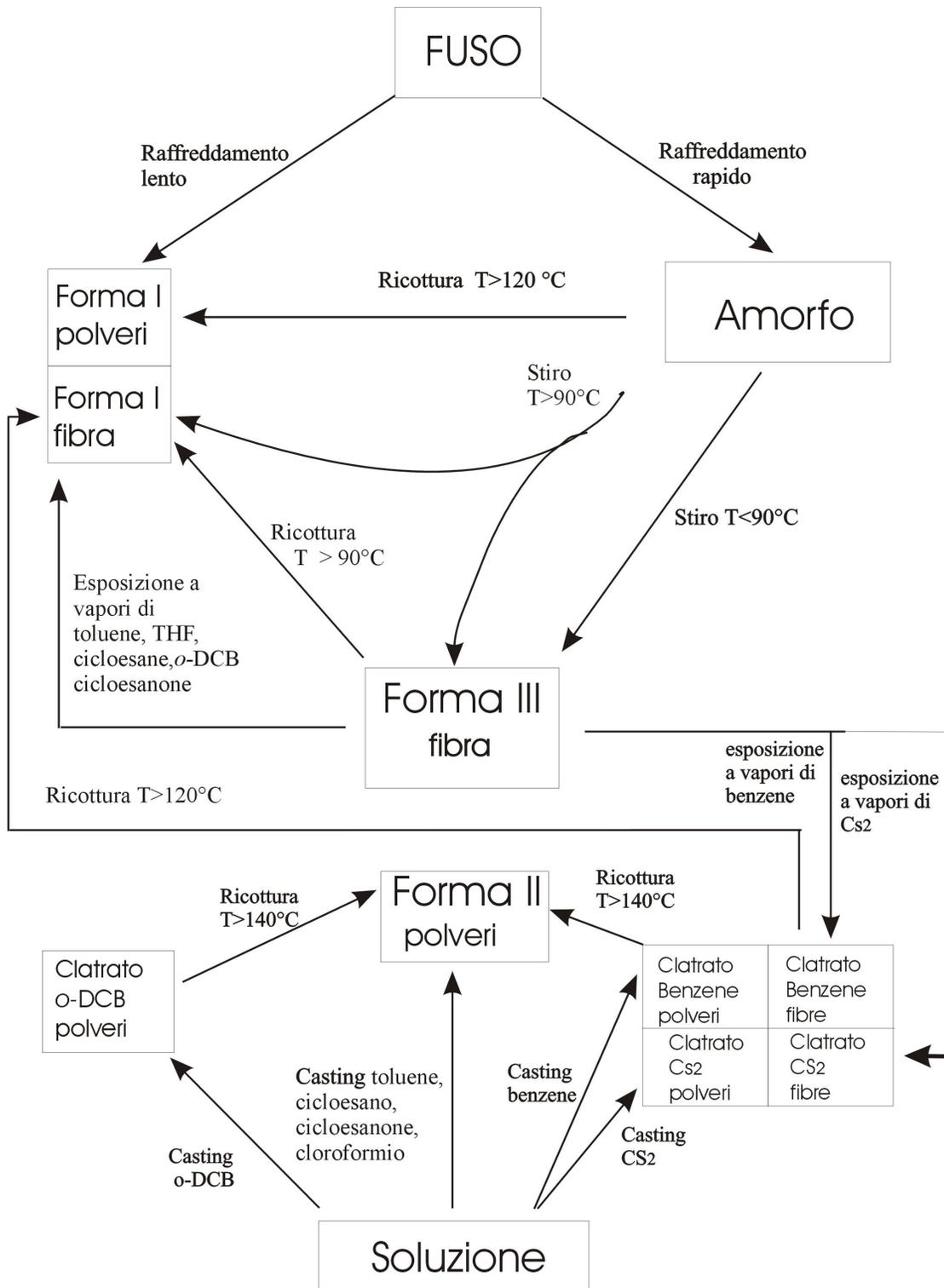


Figura 1.23 - Schema delle possibili condizioni di ottenimento ed interconversione delle diverse forme polimorfe del s-PMMS.

Campioni orientati si ottengono per stiro di campioni amorfi a differenti temperature. A temperature minori di 90 °C si ottiene un campione orientato in forma III, avente periodo di ripetizione pari a 5.1 Å, che rivela già di per se una conformazione delle catene *trans*-planare. La presenza di aloni diffusi nell'immagine di diffrazione ai raggi X di questi campioni è indice di un elevato grado di disordine nell'impacchettamento delle catene e quindi della natura mesomorfa di questa forma.

Per stiro dell'amorfo a temperature maggiori di 90 °C, si ottengono invece campioni orientati che presentano una miscela di forma I e di forma III che, sottoposti a ricotture a temperatura maggiore o uguale a 90 °C, permettono di ottenere fibre di forma I. Dallo spettro di diffrazione di queste fibre si ricava un periodo di ripetizione pari a 7.9 Å, caratteristico di una conformazione elicoidale delle macromolecole. La forma I può essere ottenuta anche per esposizione a solventi (*o*-diclorobenzene, tetraidrofurano, cicloesano, cicloesanone, toluene) di un campione in forma III pura.

Nessuna fibra della forma II è stata finora ottenuta, per cui non è stato possibile determinarne la conformazione.

1.2.2.1 - Le forme clatrate

Strutture clatrate non orientate del s-PMMS si ottengono per cristallizzazione da soluzioni di solventi come benzene o *o*-diclorobenzene³⁸. Per quanto riguarda clatrati in morfologia orientata sono stati ottenuti campioni per esposizione di fibre in forma III a vapori di CS₂ e benzene. Il clatrato contenente CS₂ è caratterizzato da cavità che ospitano le molecole di ospite tipiche della classe β, formate cioè da quattro anelli fenilici di una catena polimerica e due anelli fenilici della catena isomorfa adiacente. Tale struttura è caratterizzata da catene polimeriche in conformazione elicoidale aventi simmetria s(2/1)2 e molecole di CS₂ impacchettate in una cella ortorombica con assi $a = 17.8 \text{ \AA}$, $b = 13.1 \text{ \AA}$, e $c = 7.8 \text{ \AA}$, secondo il gruppo spaziale *Pcaa*. Per quanto concerne il packing delle catene lungo l'asse a , queste sono impacchettate in modo tale da realizzare un close-packing simile a quello trovato lungo l'asse a delle forme clatrate e della forma δ del s-PS. La presenza del metile in posizione meta sembra pertanto non essere critica per quanto concerne l'avvicinamento delle catene lungo l'asse a .

Per quanto riguarda la risoluzione strutturale dei clatrati contenenti *o*-DCB e benzene, alcune analogie fra gli spettri di questi ultimi due clatrati con quello contenente CS₂ hanno suggerito che tutti e tre i clatrati potessero avere una struttura simile. Di conseguenza, sia per

la forma clatrata contenente benzene che per quella contenente *o*-DCB è stata ipotizzata una cella ortorombica in analogia con quanto fatto nel caso del clatrato con CS₂.

1.3 - Applicazioni

Il polistirene è fra i polimeri vinilici più noti e richiesti dal mercato nonché uno dei primi polimeri sintetici ad essere stato prodotto su larga scala.

Grazie alla scoperta di catalizzatori omogenei per la polimerizzazione stereospecifica delle olefine, oltre a quello atattico ed isotattico, ottenuti rispettivamente per via radicalica e con i tradizionali catalizzatori Ziegler–Natta eterogenei, si è reso recentemente disponibile anche quello sindiotattico (s-PS).^{1,2} Il polistirene atattico ha numerose applicazioni nel campo industriale (imballaggi, edilizia, ecc.). Accanto ad una buona trasparenza e stabilità dimensionale, questo polimero presenta però alcune caratteristiche negative quali una scarsa resistenza ai solventi ed un'elevata fragilità. Il polistirene isotattico, invece, nonostante sia caratterizzato da una maggiore resistenza ai solventi (rispetto al polimero atattico) e una più elevata temperatura di fusione, non ha mai trovato alcuna applicazione pratica a causa della sua lenta velocità di cristallizzazione.

Al contrario, a neanche due decenni dalla sua sintesi, il polistirene sindiotattico è divenuto un prodotto commerciale ed è stato prodotto industrialmente dalla Dow Chemical Company. Esso presenta buone proprietà meccaniche associate ad un'alta temperatura di fusione ($\approx 270^\circ\text{C}$), un'alta temperatura di transizione vetrosa ($\approx 102^\circ\text{C}$) ed ha la capacità di cristallizzare dal fuso molto rapidamente. Altri aspetti interessanti sono legati alla sua capacità di cocristallizzare con sostanze di basso peso molecolare, infatti esposto a particolari solventi cristallizza in strutture chiamate clatrati che rappresentano composti molecolari in cui le molecole di un componente - l'ospitante - formano una struttura a gabbia entro cui si collocano molecole di una seconda specie chimica - l'ospite. I clatrati sono composti di inclusione caratterizzati da interazioni tra il reticolo ospitante e le molecole ospiti solamente di tipo sterico. Queste strutture clatrate, una volta ottenute, possono essere svuotate della molecola ospite, divenendo nanoporose e presentando molteplici possibilità di applicazione. Le cavità che si generano nel reticolo ospitante, infatti, sono altamente selettive in quanto sono in grado di riassorbire le molecole discriminandole in base alle dimensioni e al tipo di ingombro.

La presenza di nanopori, derivati dalle cavità in cui nella forma clatrata erano ospitate le molecole di solvente, rende questa struttura capace di riformare clatrati (assorbendo selettivamente molecole di ospiti da miscele liquide e gassose) molto più rapidamente di quanto non avvenga per le altre forme del s-PS, persino in condizioni di bassa attività dell'agente clatrante.

Ciò può permettere la separazione di miscele di solventi o la purificazione di acqua o di altri solventi da tracce di impurezze organiche,³⁹⁻⁴³ inoltre la selettività nei riguardi della forma e delle dimensioni nell'assorbimento di sostanze organiche specifiche può permettere la separazione di specie isomere difficilmente separabili per altra via.

Recentemente sono state proposte ulteriori applicazioni per questo tipo di materiale nanoporoso nel campo della sensoristica⁴⁴⁻⁴⁷ e delle memorie ottiche.⁴⁸ Infatti sono stati condotti studi in cui un film di s-PS nella forma cristallina δ nanoporosa è stato utilizzato come elemento sensoriale in un sensore a base di cristalli di quarzo (QCM) per la rivelazione della concentrazione di cloroformio nell'ambiente. La sensibilità di tale apparato si è rivelata molto più alta rispetto allo stesso apparato rivestito di polistirene atattico. È importante sottolineare che tali risultati possono essere ottenuti per un elevato numero di sostanze organiche (cloroformio, benzene, toluene, cloruro di metilene, tetracloroetilene, tricoloroetilene, etc.), tutte capaci di essere riassorbite dalla forma cristallina δ del s-PS per formare clatrati.

Inoltre è stato proposto, almeno in linea di principio, l'utilizzo dell'intercalato di s-PS contenente norbornadiene come memoria ottica. Infatti è noto che irradiando con radiazione ultravioletta il norbornadiene, esso si trasforma in quadriciclano. Sulla base di tale reazione, producendo film di intercalato contenente norbornadiene è possibile ottenere un materiale che potrebbe essere usato come memoria di dati in quanto, solo dove irradiato esso presenterebbe, come molecola ospite, non il norbornadiene bensì il quadriciclano.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- (1) Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2464.
- (2) Zambelli, A.; Longo, P.; Pellecchia, C.; Grassi, A. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2035.
- (3) Pellecchia, C.; Longo, P.; Grassi, A.; Ammendola, P.; A., Z. *Makromol.Chem., Rapid Commun.* **1987**, *8*, 277.
- (4) Grassi, A.; Pellecchia, C.; Longo, P.; Zambelli, A. *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, *20*, 2035.
- (5) Ishihara, N.; Kuramoto, M.; Uoi, M. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3356.
- (6) Grassi, A.; Longo, P.; Proto, A.; A., Z. *Macromolecules* **1989**, *22*, 104.
- (7) Iuliano, M.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Corradini, P.; Pellecchia, C. *New Polymeric Materials* **1992**, *3*, 133-144.
- (8) Guerra, G.; Dal Poggetto, F.; Iuliano, M.; Manfredi, C. *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 2413.
- (9) De Rosa, C.; Petraccone, V.; Dal Poggetto, F.; Guerra, G.; Pirozzi, B.; Di Lorenzo, M. L.; Corradini, P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5507-5511.
- (10) De Rosa, C.; Petraccone, V.; Guerra, G.; Manfredi, C. *Polymer* **1996**, *37*, 5247-5253.
- (11) Dell'Isola, A.; Floridi, G.; Rizzo, P.; Ruiz de Ballesteros, O.; Petraccone, V. *Macromolecular Symposia* **1997**, *114*, 243-249.
- (12) Auriemma, F.; Ruiz de Ballesteros, O.; De Rosa, C.; Floridi, G.; Petraccone, V. *Polymer* **1998**, *39*, 3523.
- (13) Petraccone, V.; Esposito, G.; Tarallo, O.; Caporaso, L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5668.
- (14) Esposito, G.; Tarallo, O.; Petraccone, V. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5037.
- (15) Petraccone, V.; La Camera, D.; Caporaso, L.; De Rosa, C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2610-2615.
- (16) Petraccone, V.; Tarallo, O. *Macromolecular Symposia* **2004**, *213*, 385.
- (17) Petraccone, V.; La Camera, D.; Pirozzi, B.; Rizzo, P.; De Rosa, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5830-5836.
- (18) La Camera, D.; Petraccone, V.; Artimagnella, S.; Ruiz de Ballesteros, O. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7762-7766.
- (19) Immirzi, A.; de Candia, F.; Iannelli, P.; Zambelli, A.; Vittoria, V. *Makromol.Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 761.
- (20) Vittoria, V.; de Candia, F.; Iannelli, P.; Immirzi, A. *Makromol.Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 765.

- (21) Guerra, G.; Vitagliano, V. M.; De Rosa, C.; Petraccone, V.; Corradini, P. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1539-1544.
- (22) Chatani, Y.; Shimane, Y.; Inoue, Y.; Inagaki, T.; Ishioka, T.; Ijitsu, T.; Yukinari, T. *Polymer* **1992**, *33*, 488.
- (23) Auriemma, F.; Petraccone, V.; Dal Poggetto, F.; De Rosa, C.; Guerra, G.; Manfredi, C.; Corradini, P. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3772-3777.
- (24) Manfredi, C.; De Rosa, C.; Guerra, G.; Rapacciuolo, M.; Auriemma, F.; Corradini, P. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196*, 2795-2808.
- (25) Chatani, Y.; Inagaki, T.; Shimane, Y.; Ijitsu, T.; Yukimori, T.; Shikuma, H. *Polymer* **1993**, *34*, 1620.
- (26) Chatani, Y.; Shimane, Y.; Inagaki, T.; Shikuma, H. *Polymer* **1993**, *34*, 4841.
- (27) De Rosa, C.; Rizzo, P.; De Ballesteros, O. R.; Petraccone, V.; Guerra, G. *Polymer* **1998**, *40*, 2103-2110.
- (28) De Rosa, C.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Corradini, P. *Polymer Journal (Tokyo, Japan)* **1991**, *23*, 1435-1442.
- (29) De Rosa, C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8460-8465.
- (30) De Rosa, C.; Rapacciuolo, M.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Corradini, P. *Polymer* **1992**, *33*, 1423-1428.
- (31) Corradini, P.; De Rosa, C.; Guerra, G.; Napolitano, R.; Petraccone, V.; Pirozzi, B. *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 1173.
- (32) Greis, O.; Xu, Y.; Asano, T.; Peterman, J. *Polymer* **1989**, *30*, 590.
- (33) Chatani, Y.; Shimane, Y.; Ijitsu, T.; Yukinari, T. *Polymer* **1993**, *34*, 1625.
- (34) Cartier, L.; Okihara, T.; Lotz, B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3303.
- (35) De Rosa, C.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Pirozzi, B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4147-4152.
- (36) Petraccone, V., Tarallo, O., Venditto, V., Guerra, G. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6965
- (37) Tarallo, O., Petraccone, V., Venditto, V., Guerra, G. *Polymer* **2006**, *47*, 2402.
- (38) De Rosa, C.; Buono, A.; Caporaso, L.; Petraccone, V. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7349-7354.
- (39) C. Manfredi, M.A. Del Nobile, G. Mensitieri, G. Guerra, M Rapacciuolo. *J Polym Sci, Polym. Phys. Ed* **1997**, *35*, 133.
- (40) G. Guerra, G. Milano, V. Venditto, P. Musto, C. De Rosa, L. Cavallo. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 363.

- (41) P. Musto, G. Mensitieri, S. Cotugno, G. Guerra, V. Venditto. *Macromolecules* **2002**, 35, 2296.
- (42) M. Sivakumar, Y. Yamamoto, D. Amutharani, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, T. Kinoshita. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 77.
- (43) Y. Yamamoto, M. Kishi, D. Amutharani, M. Sivakumar, Y. Tsujita, H. Yoshimizu. *Polym. J.* **2003**, 35, 465.
- (44) C. Daniel, D. Alfano, V. Venditto, S. Cardea, E. Reverchon, D. Larobina, G. Mensitieri, G. Guerra. *Adv. Mater.* **2005**, 17, 1515.
- (45) G. Mensitieri, V. Venditto, G. Guerra. *Sensors and Actuators B* **2003**, 92, 255.
- (46) M. Giordano, M. Russo, A. Cusano, A. Cutolo, G. Mensitieri, L. Nicolais. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 5349.
- (47) M. Giordano, M. Russo, A. Cusano, G. Mensitieri, G. Guerra. *Sensors and Actuators B* **2005**, 109, 177.
- (48) P. Arpaia, G. Guerra, G. Mensitieri, R. Schiano Lo Moriello. *IEEE Trans. Instr. Meas.* **2005**, 54, 31.
- (49) P. Stegmeier, A. De Girolamo Del Mauro, V. Venditto, G. Guerra. *Advanced Materials* **2005**, 17, 1166.

Capitolo 2

Una nuova classe di clatrati del poli(*p*-metilstirene) con una differente conformazione della catena

2.1 - Evidenze di una nuova conformazione della catena di s-PPMS

Tutte le forme clatrate descritte in letteratura del polistirene sindiotattico e dei polistireni sindiotattici sostituiti, sono caratterizzate da una conformazione della catena $s(2/1)2$, corrispondente alle due sequenze isoenergetiche di angoli di torsione $(TTG^+G^+)_n$ o $(TTG^-G^-)_n$ con un periodo di ripetizione di 7.7-7.8 Å.¹⁻¹² Questa conformazione è quella che si riscontra anche nella maggior parte delle forme pure cristalline dei polimeri sindiotattici (forma I¹³ e II¹⁴ del polipropilene sindiotattico, forma γ ¹⁵⁻¹⁶ e δ ¹⁷ del s-PS, forma I e forma II del s-PPMS¹⁸ e forma 1 del s-PMMS¹⁹).

Durante la preparazione di clatrati di s-PPMS da procedure di casting contenenti cicloesano, sono stati ottenuti campioni che mostravano due tipi di spettri di diffrazione dei raggi X sostanzialmente differenti (tipo A e tipo B) che sono riportati in figura 2.1. Il pattern di diffrazione di tipo A era già stato ottenuto in passato²⁰ ed era stato supposto per tale tipo di clatrato l'appartenenza alla classe β .²¹ Il pattern di diffrazione di tipo B, invece non era mai stato riscontrato in precedenza e non era riconducibile a nessuna delle forme pure di questo materiale polimerico.²⁰

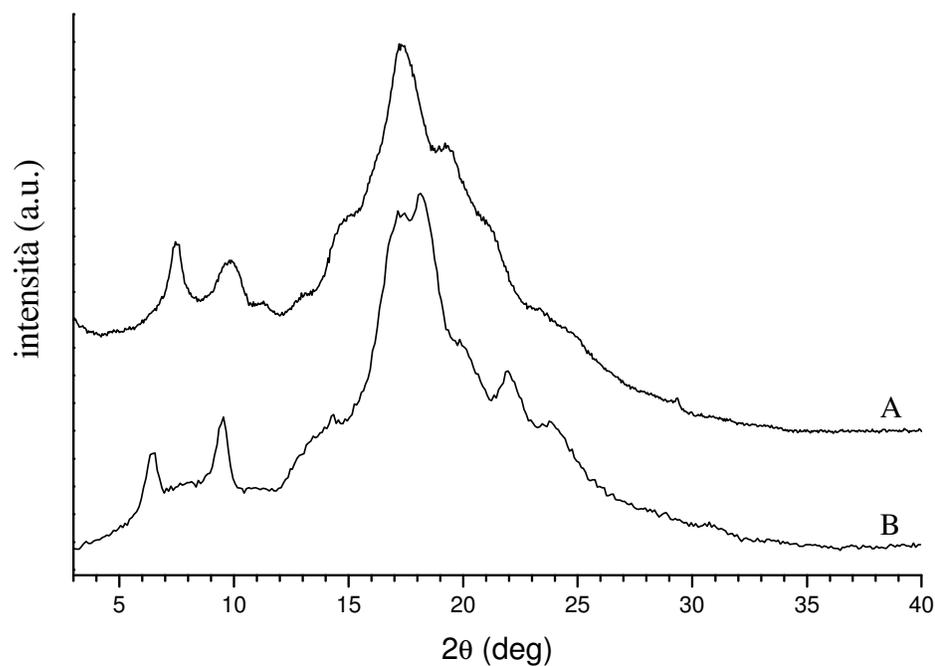


Figura 2.1 - Profili di diffrazione dei raggi X di campioni disorientati delle due differenti forme A e B ottenute da procedure di casting con cicloesano.

Per capire meglio questo comportamento, sono stati fatti diversi tentativi di produrre campioni orientati che dessero i pattern di diffrazione di fibre riconducibili a quelli mostrati sopra (di tipo A e di tipo B) in modo da avere più informazioni.

Dopo diversi tentativi, esponendo fibre di forma IV a vapori di cicloesano, a differenti temperature sono state ottenute diverse fibre clatrate che presentavano l'immagine di diffrazione mostrata in figura 2.2.



Figura 2.2 - Immagine di diffrazione dei raggi X di una fibra della forma cristallina di s-PPMS ottenuta esponendo un campione orientato di forma mesomorfa IV a vapori di cicloesano. La freccia indica la presenza di un residuo di forma mesomorfa.

La posizione e l'intensità dei riflessi dell'immagine di diffrazione di figura 2.2 sono in buon accordo con quelli osservati dal pattern di diffrazione di polveri di figura 2.1A. In tabella 2.1 viene riportato un paragone per i riflessi con $2\theta < 20^\circ$ tra i riflessi osservati nell'immagine di diffrazione dei raggi X della fibra di figura 2.2 e quelli del campione disorientato di figura 2.1A. Dall'analisi della tabella si evince che si tratta della stessa forma cristallina.

Tabella 2.1 - Intensità relative ed angoli di diffrazione (2θ) osservati nell'immagine di diffrazione di fibra della forma cristallina ottenuta esponendo un campione orientato di forma IV a vapori di cicloesanoone (vedi figura 2.2) e del campione cristallino denominato forma A ottenuto da procedure di casting (vedi figura 2.1A).

<i>Riflessi dell'immagine di diffrazione di fibra</i>			<i>Riflessi del profilo forma A</i>			
<i>Equatore</i>	<i>Primo strato</i>	<i>Secondo strato</i>				
<i>Intensità</i>	<i>$2\theta(deg)$</i>	<i>Intensità</i>	<i>$2\theta(deg)$</i>	<i>Intensità</i>	<i>$2\theta(deg)$</i>	
s	7.5			}	ms	7.5
		vw	8.0			
		w	9.4	}	ms	9.8
ms	10.1					
		mw	11.3		w	11.3
		w	13.2		w	13.1
m	14.5			}	ms	15.0
		m	15.1			
mw	16.3					
ms	17.4	ms	17.4	}	vs	17.3
			s			
		m	19.5		m	19.2

L'analisi dell'immagine di diffrazione dei raggi X del clatrato contenente cicloesanoone, riportata figura 2.2, indica chiaramente che è stata trovata una nuova conformazione per questo polimero.

Infatti, misurando la separazione tra le linee di strato (y_l) che si deduce dall'analisi dell'immagine di figura 2.2 e utilizzando la formula per la determinazione dell'asse di catena c

$$c = \frac{l\lambda}{\sin\left[\tan^{-1}\left(\frac{y_l}{R}\right)\right]}$$

deduciamo un asse c di 11.8°\AA , differente da quello relativo alla conformazione *trans*-planare ($c = 5.1\text{\AA}$) e da quello relativo alla conformazione ad elica $s(2/1)2$ ($c = 7.8\text{\AA}$) che si ritrovano in alcune delle forme pure e clatrate di questo polimero¹⁸.

Per capire se questa nuova conformazione potesse essere generata anche da altri solventi, sono state esposte fibre di forma IV ai vapori di diversi solventi. Ottimi risultati si sono avuti utilizzando cicloesano e norbornadiene.

Tali solventi hanno prodotto campioni caratterizzati dalla nuova conformazione della catena sia in forma disorientata che in forma orientata. Le immagini di diffrazione ai raggi X di fibre e di polveri delle forme cristalline contenenti cicloesano (figura 2.3 A e B) e norbornadiene (figura 2.4 A e B) sono riportate di seguito.

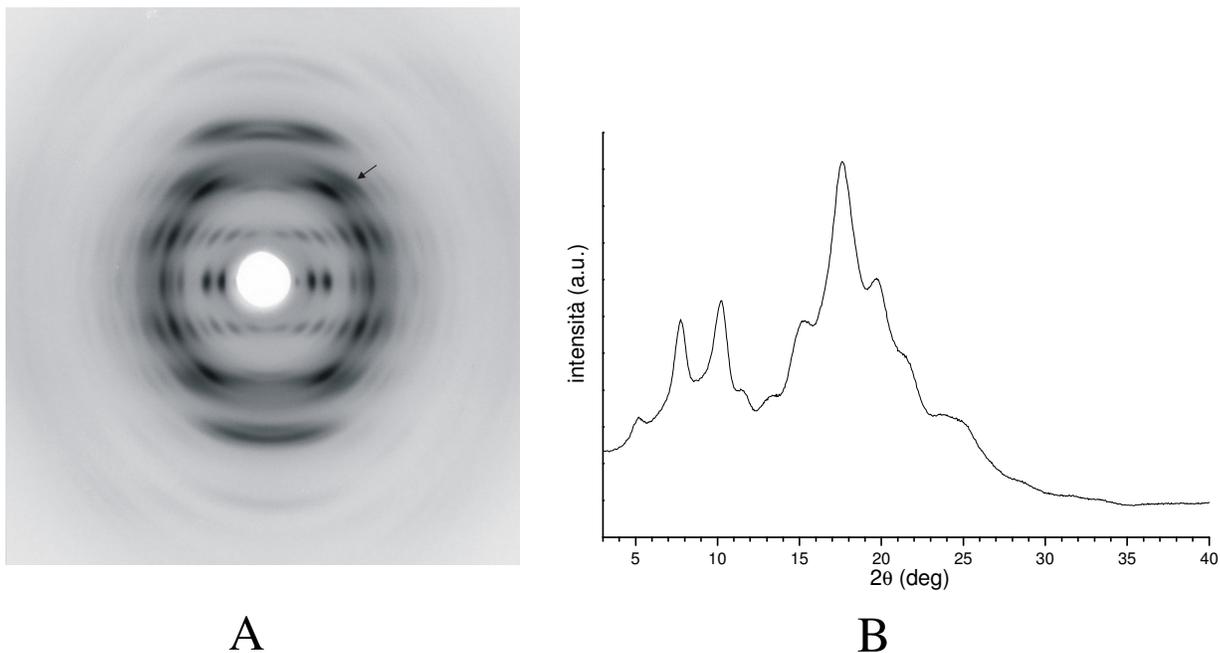


Figura 2.3 - (A) Immagine di diffrazione dei raggi X di fibra della forma cristallina di *s*-PPMS ottenuta esponendo un campione orientato di forma mesomorfa IV a vapori di cicloesano. La freccia indica la presenza di un residuo di forma mesomorfa. (B) Profilo di diffrazione dei raggi X di un campione disorientato ottenuto da procedure di casting da cicloesano.

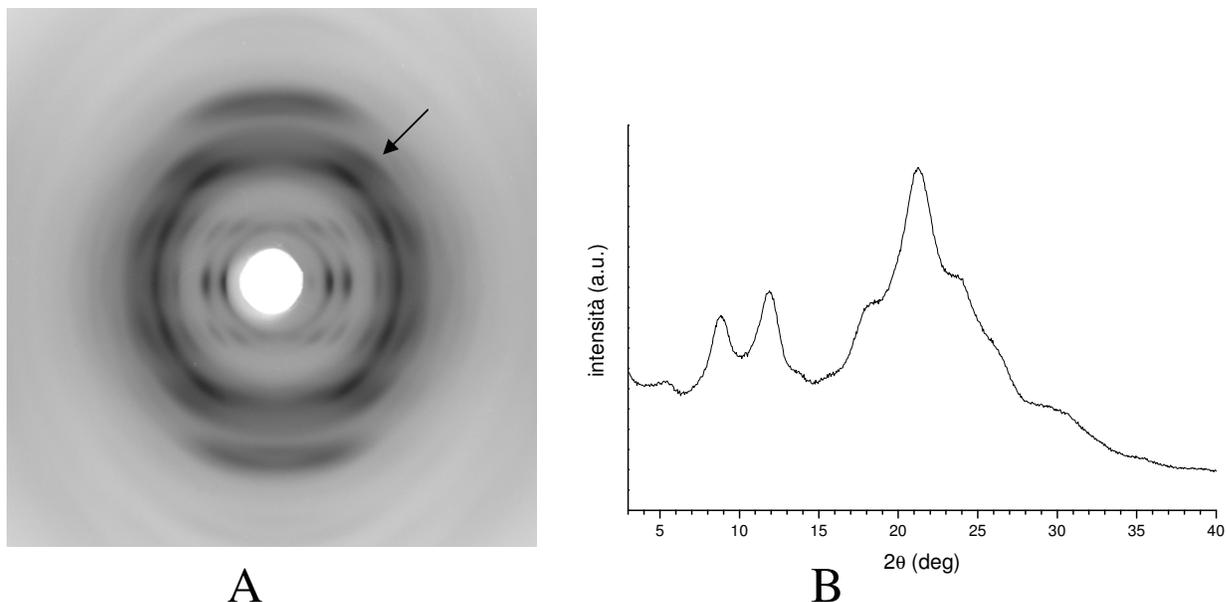


Figura 2.4 - (A) Immagine di diffrazione dei raggi X di fibra della forma cristallina di s-PPMS ottenuta esponendo un campione orientato di forma mesomorfa IV a vapori di norbornadiene. La freccia indica la presenza di un residuo di forma mesomorfa. (B) Profilo di diffrazione dei raggi X di un campione disorientato ottenuto da procedure di casting da norbornadiene.

2.2 - Evidenze di una nuova classe di clatrati di s-PPMS

E' importante sottolineare che sia le tre immagini di diffrazione dei raggi X di fibre (figure 2.2, 2.3A e 2.4A) che gli spettri di polveri (figure 2.1A, 2.3B e 2.4B) sono tra loro molto simili. Questo fatto potrebbe essere consistente sia con il fatto che si tratti di una forma cristallina pura sia che si tratti di tre forme clatrate con una struttura molto simile. Per distinguere tra queste due ipotesi, sui campioni disorientati contenenti cicloesano, sono state effettuate analisi di diffrazione dei raggi X, analisi calorimetriche (DSC) ed analisi termogravimetriche (TGA) sia su campioni appena preparati (asciutti al tatto) sia su campioni ricotti. I risultati di tale studio, con buona approssimazione possono essere ritenuti validi anche per le altre due forme clatrate contenenti cicloesanone e norbornadiene.

Nelle figure 2.5 e 2.6 sono mostrati rispettivamente il termogramma DSC e TGA per il campione appena preparato, secco al tatto, ottenuto da casting con cicloesano, il cui pattern di diffrazione dei raggi X è mostrato in figura 2.3B.

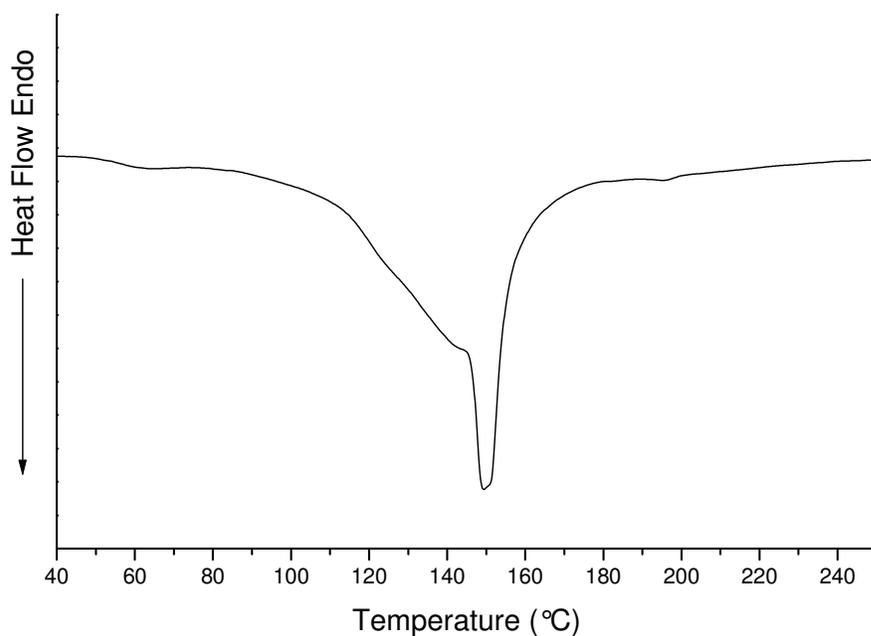


Figura 2.5 - Scansione DSC del campione ottenuto da procedure di casting con cicloesano il cui profilo di diffrazione dei raggi X è mostrato in figura 2.3B.

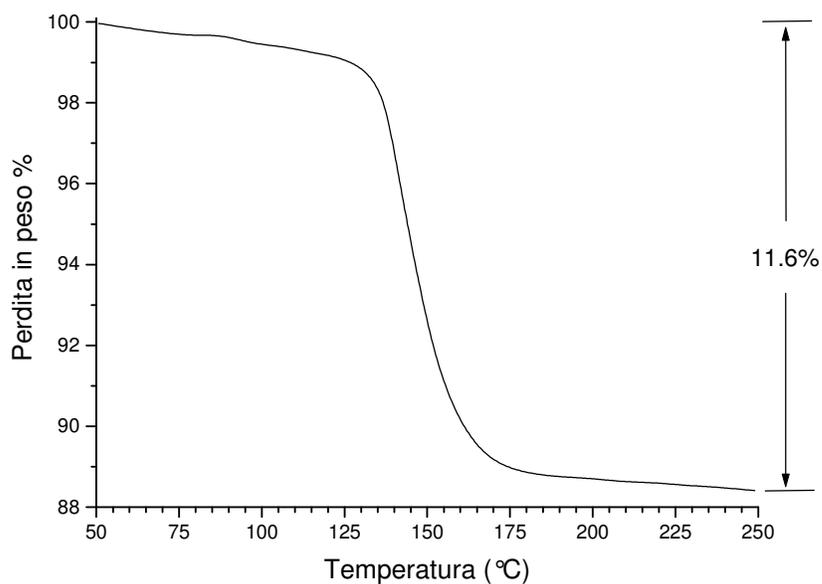


Figura 2.6 - Scansione TGA del campione ottenuto da procedure di casting con cicloesano il cui profilo di diffrazione dei raggi X è mostrato in figura 2.3B. La perdita in peso è indicata in figura.

Nella scansione DSC è evidente un picco endotermico a 150°C ed alla stessa temperatura, corrisponde una marcata perdita di peso del campione nel termogramma TGA dovuta alla perdita di solvente. Questi dati sono in buon accordo con l'ipotesi che questa nuova forma cristallina ottenuta da casting da cicloesano sia una forma clatrata che fonde a 150°C. Questa ipotesi è confermata dall'analisi dei profili di diffrazione dei raggi X di campioni ricotti per trenta minuti (figura 2.7) e per ventiquattro ore (figura 2.8) a temperature comprese tra 25 e 160°C.

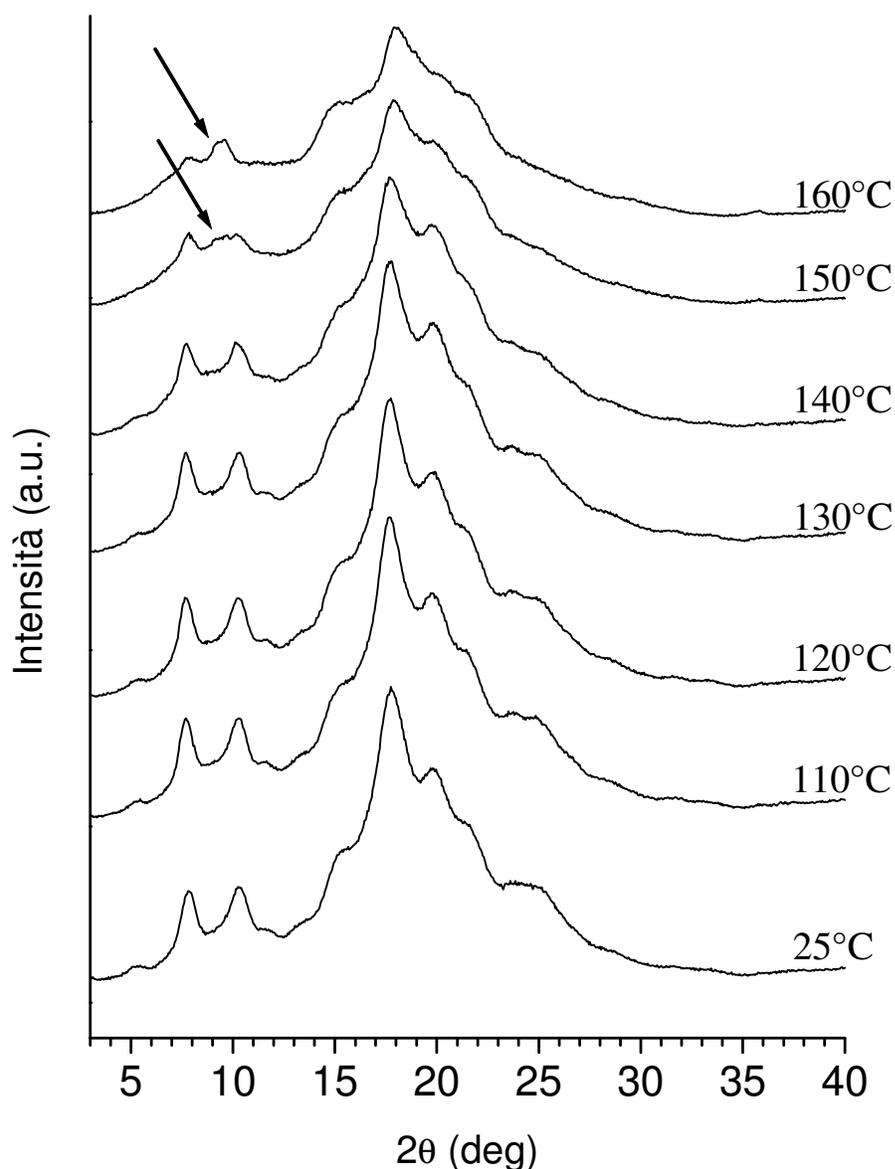


Figura 2.7 - Profili di diffrazione dei raggi X di un campione disorientato ottenuto da procedure di casting con cicloesano, ricotto per 30 minuti alle temperature indicate. Le frecce indicano il picco a $2\theta = 9.5^\circ$ indicativo della forma II.

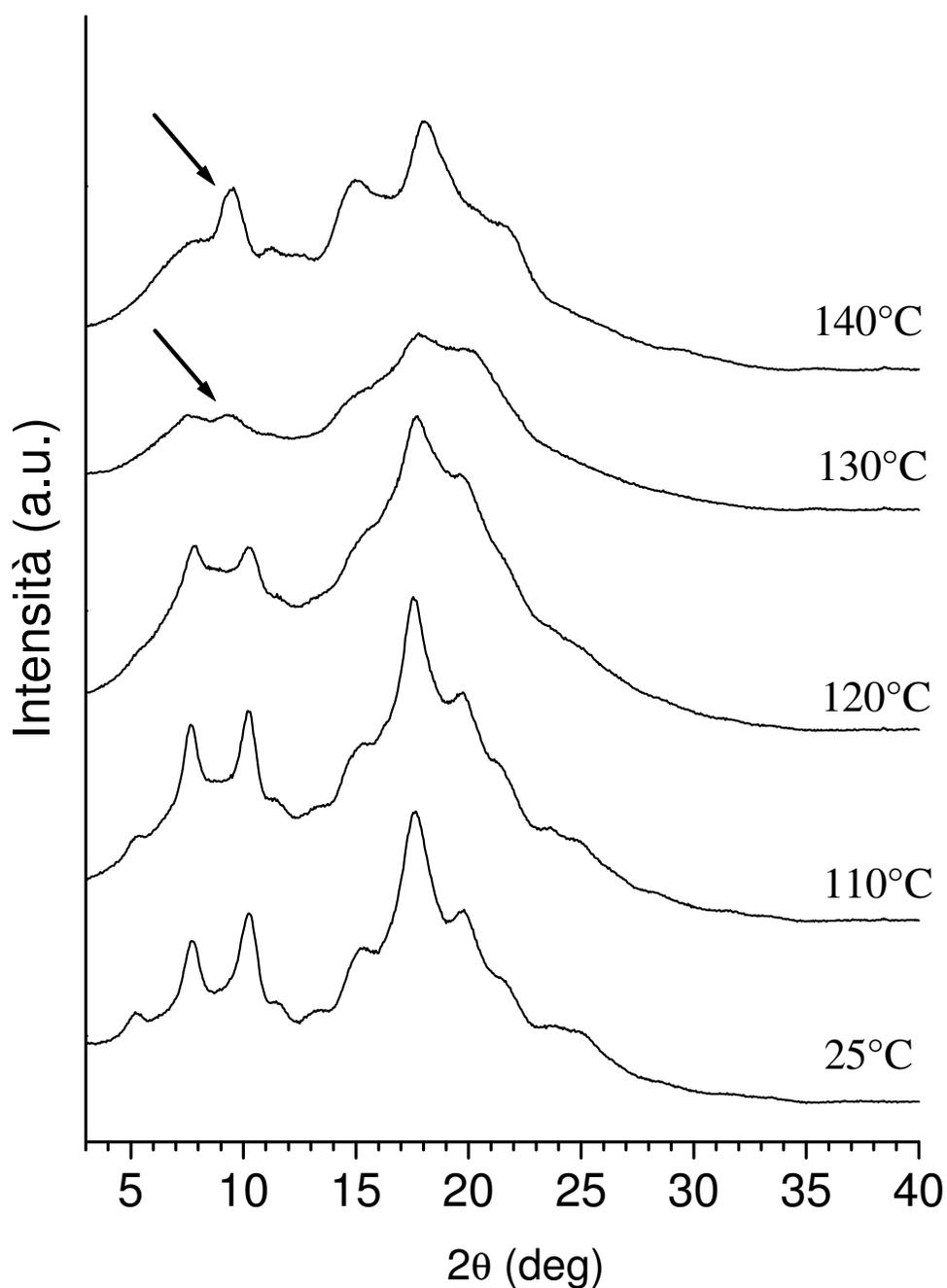


Figura 2.8 - Profili di diffrazione dei raggi X di un campione disorientato ottenuto da procedure di casting con cicloesano, ricotto per 24 ore alle temperature indicate. Le frecce indicano il picco a $2\theta = 9.5^\circ$ indicativo della forma II.

Il campione usato per tali misure è parte dello stesso campione per cui sono stati riportati precedentemente il profilo di diffrazione di polveri (figura 2.3B), il termogramma

DSC (figura 2.5) e TGA (figura 2.6). Prendendo in considerazione la figura 2.7 si nota che la forma cristallina, per ricotture di 30 minuti, è stabile sino a 140°C, mentre a 150°C può essere notata una parziale trasformazione in forma II, sottolineata dalla presenza del picco a $2\theta = 9.5^\circ$. Questa trasformazione è quasi completa per il campione ricotto a 160°C anche se una piccola aliquota di forma cristallina di partenza è ancora presente. Per quanto riguarda le ricotture di 24 ore (i cui profili di diffrazione sono riportati in figura 2.8) la nuova forma cristallina è stabile sino a 110°C. A 120°C essa è ancora presente anche se con un basso grado di cristallinità. A 130°C invece inizia a comparire il picco a $2\theta = 9.5^\circ$ caratteristico della forma II, anche se il campione presenta una cristallinità molto bassa. Infine a 140°C la trasformazione in forma II è completa.

Il differente comportamento rispetto alle differenti condizioni di ricottura può essere facilmente spiegato con il fatto che i campioni esaminati sono clatrati. Infatti, l'abbassamento del grado di cristallinità osservato nei profili di diffrazione all'aumentare della temperatura di ricottura e all'aumentare del tempo di ricottura per una data temperatura (range 120°C-130°C di fig 2.7 e 2.8), con le posizioni dei riflessi invariate (escludendo i riflessi della forma II), possono solo essere spiegate con il fatto che questa forma cristallina sia un clatrato, nel quale la rimozione del solvente dal cristallo (e quindi la distruzione del cristallo stesso) viene favorita dalle alte temperature e dai lunghi tempi di ricottura. D'altro canto questi dati sono in contrasto con l'ipotesi di una forma cristallina pura semplicemente imbibita di solvente, infatti nel caso di strutture cristalline rigonfie di solvente, le ricotture per temperature minori della temperatura di fusione del composto, dovrebbero lasciare inalterato il grado di cristallinità (o migliorarlo di poco) e spostare di poco la posizione dei riflessi per la diminuzione delle costanti di cella.

Per distinguere queste nuove strutture clatrate da quelle raggruppate nelle classi α e β è stato proposto per esse una nuova classe: classe γ .

2.3 - Analisi della conformazione della catena

La maggior parte dei polimeri vinilici sindiotattici assume nello stato cristallino conformazioni di catena ad elica $s(2/1)_2$ o *trans*-planare. La conformazione elicoidale presenta una sequenza degli angoli di torsione interna $(TTG^+G^+)_n$ o $(TTG^-G^-)_n$ mentre quella *trans*-planare corrisponde ad una sequenza del tipo $(TTTT)_n$. Come sottolineato da Chatani,²² la maggior parte delle conformazioni permesse ai polimeri sindiotattici (esclusa quella

completamente *trans*-planare) sono descrivibili dalla formula generale $T_{2(2n+1)}G_2T_{2(2n'+1)}G_2T_{2(2n''+1)}\dots$. La conformazione ad elica $(TTGG)_n$ a simmetria $s(2/1)2$ (osservata nelle altre forme clatrate del nostro polimero) rappresenta un caso particolare della formula generale ($n = n' = n'' = \dots = 0$). La sequenza $(T_6G_2T_2G_2)_n$ con simmetria $t2$ rappresenta un ulteriore caso particolare della formula proposta da Chatani in cui $n = n' = \dots = 1$ e $n'' = n''' = \dots = 0$. La conformazione a simmetria $t2$ può essere vista come una delle molte situazioni intermedie fra la conformazione *trans*-planare e la conformazione elicoidale. Questo è evidente nello schema mostrato sotto nel quale si riscontrano, nella sequenza espressa dalla formula $(T_6G_2T_2G_2)_n$ caratteristica della simmetria $t2$, tratti di catena tipo $TTGG$ caratteristici della conformazione elicoidale e tratti $TTTT$ caratteristici della conformazione *trans*-panare.



Il valore della ripetizione osservato dall'immagine di diffrazione di figura 2.2 suggerisce che la conformazione del backbone è simile a quella trovata per altri due polimeri sindiotattici, le cui strutture sono state risolte e che mostrano un simile periodo di ripetizione. In particolare la conformazione di catena $T_6G_2T_2G_2$, proposta per la forma IV del polipropilene sindiotattico ($c = 11.6\text{\AA}$)^{22,23} e per la forma I del 1,2-poli(4-metil-1,3-pentadiene) ($c = 11.25\text{\AA}$),^{24,25} entrambe caratterizzate da una simmetria $t2$, è stata anche ipotizzata per il poli(*p*-metilstirene) sindiotattico in queste strutture clatrate.

Per descrivere più in dettaglio questa conformazione, sono stati condotti calcoli energetici utilizzando un software disponibile commercialmente (Cerius2 dell'Accelrys). Il campo di forza usato è stato il Compass.²⁶ E' stata imposta la simmetria $t2$ ed è stata considerata come unità strutturale l'unità contenente tre unità monomeriche (vedi figura 2.9).

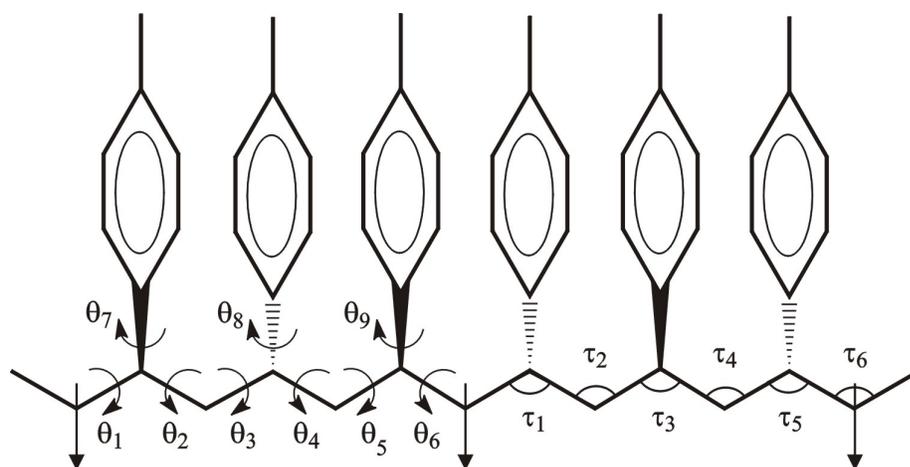


Figura 2.9 - Rappresentazione schematica di due unità strutturali della catena di s-PPMS. In figura sono mostrati i parametri interni più significativi dell'unità strutturale (riferimento alla tabella 2.2). E' anche indicata la posizione dell'asse binario.

Per confronto, lo stesso tipo di calcolo è stato condotto anche imponendo le simmetrie ad elica $s(2/1)2$ e *trans*-planare (*tcm*), trovate per le forme cristalline descritte in letteratura¹⁸. La minimizzazione energetica è stata condotta senza imporre alcuna costrizione sul periodo di ripetizione. I risultati sono presentati in tabella 2.2, in cui sono riportati anche i valori sperimentali trovati per tutte le conformazioni dell's-PPMS. Il periodo di ripetizione calcolato è in buon accordo con quello sperimentale nel caso delle simmetrie $s(2/1)2$ e *tcm*, mentre è leggermente più lungo per la simmetria *t2*. Per quest'ultimo caso, il calcolo è stato ripetuto imponendo il periodo di ripetizione uguale a quello sperimentale. L'energia calcolata per la conformazione risultante è di solo 0,01 Kcal/(unità monomerica) più grande di quella precedente. Una rappresentazione schematica per la conformazione di catena per quest'ultimo caso è riportata in figura 2.10, mentre in tabella 2.3 ne sono riportati i parametri interni più significativi. È importante notare che i parametri del backbone trovati per la conformazione *t2* dell's-PPMS non differiscono significativamente da quelli riportati da Chatani *et al.*²² per la struttura della forma IV del polipropilene sindiotattico.

Tabella 2.2 - Energia, periodo di ripetizione calcolato (c_{calc}) e sperimentale (c_{exp}) per le conformazioni di s-PPMS.

<i>Conformazione</i>	<i>Energia (kcal/m.u.*)</i>	c_{calc} (Å)	c_{exp} (Å)
<i>tcm</i>	0.09	5.17	5.1
<i>s(2/1)2</i>	0.09	7.79	7.8
<i>t2</i>	0.00	12.01	11.7
<i>t2[#]</i>	0.01 [#]	11.70 [#]	11.7

* m.u. = unità monomerica

[#] Questi dati sono stati ottenuti imponendo che il periodo di ripetizione fosse uguale a quello sperimentale.

Tabella 2.3 - Angoli di torsione ed angoli di legame trovati per la conformazione di minima energia con simmetria *t2* imponendo $c = 11.7$ Å. La nomenclatura si riferisce alla figura 2.9.

<i>Angoli di Torsione</i>	(deg)	<i>Angoli di legame</i>	(deg)
θ_1	179.7	τ_1	110.9
θ_2	-58.3	τ_2	115.4
θ_3	-58.8	τ_3	113.6
θ_4	-179.5	τ_4	114.6
θ_5	177.1	τ_5	113.3
θ_6	176.9	τ_6	115.5
θ_7	117.9		
θ_8	-109.5		
θ_9	112.6		

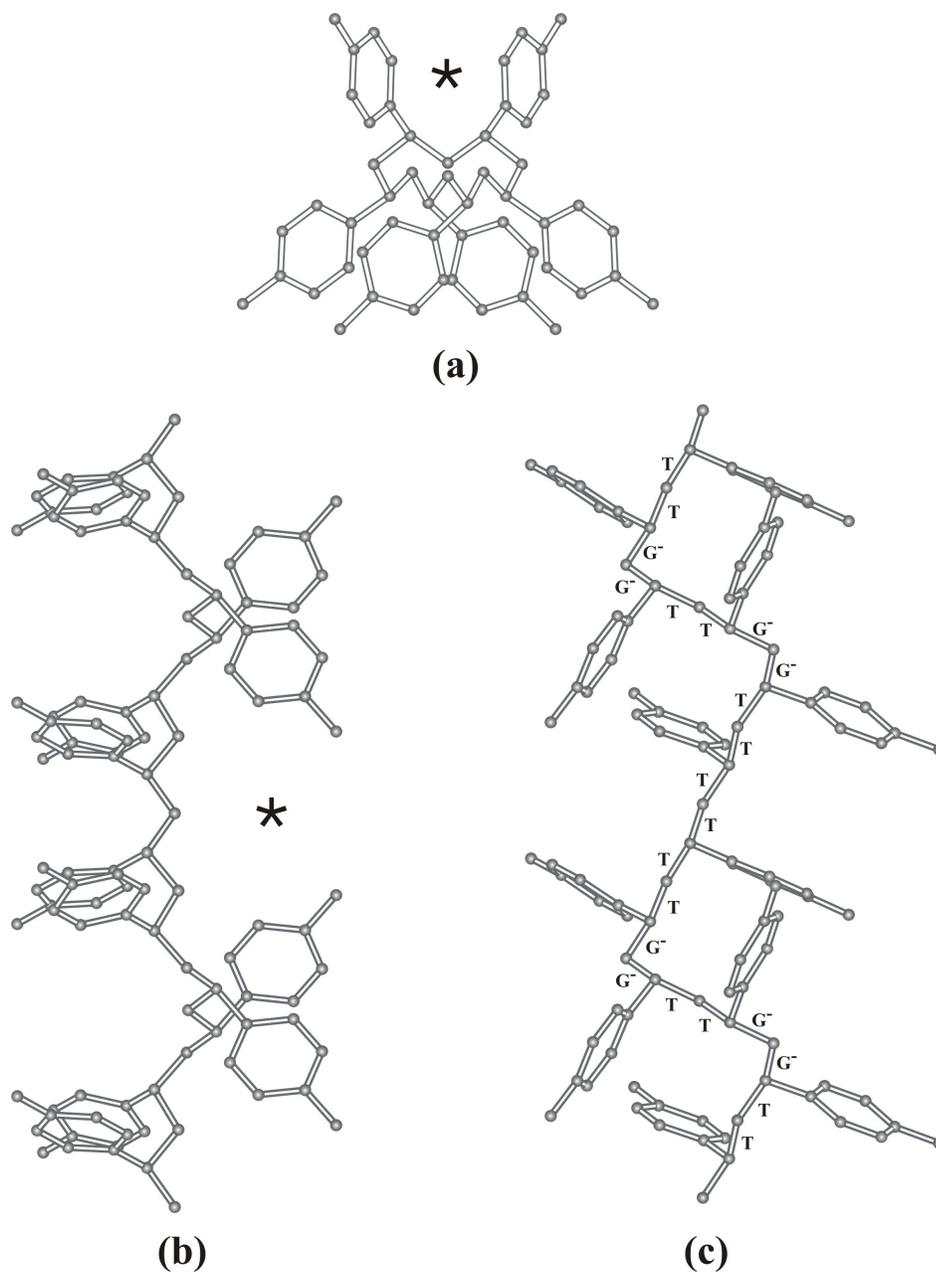


Figura 2.10 - Proiezione lungo l'asse di catena (a) e due viste di lato (b) e (c) del modello suggerito per la conformazione di catena presente nella forma cristallina clatrata del s-PPMS contenente cicloesano, cicloesanone o norbornadiene. Nella proiezione (c) è stata riportata la conformazione di ogni legame aggiungendo alla figura, vicino ad ogni legame i termini *trans* (T) *gauche*⁺ (G⁺) o *gauche*⁻ (G⁻). Per ottenere la catena isoenergetica enantiomorfa i G⁻ devono essere cambiati in G⁺. Gli asterischi indicano il lato della catena favorevole alla formazione delle cavità nella struttura

La conformazione proposta è caratterizzata da un'orientazione degli anelli toluilici che genera su un lato (vedi fig. 2.10) cavità nelle quali si possono annidare molecole di opportuna forma, un fatto questo favorevole alla formazione delle strutture clatrate. D'altro canto, la conformazione $s(2/1)2$ trovata per tutte le forme clatrate di questa famiglia di polimeri, presenta pre-cavità su entrambi i lati.^{6-9,12} Per quanto riguarda la forma delle cavità, in figura 2.11 è presentato un confronto tra le due conformazioni e sono mostrate due viste di lato relative alle conformazioni $t2$ (a) e $s(2/1)2$ (b). Come è evidente, la dimensione delle cavità, lungo l'asse di catena, che per la conformazione $s(2/1)2$ è circa $7,8\text{\AA}$, in quella a simmetria $t2$ diviene circa $11,7\text{\AA}$. Allo stesso tempo la dimensione della cavità in direzione perpendicolare all'asse di catena tende a diminuire rispetto a quella formata dalla conformazione elicoidale in quanto gli anelli toluilici che delimitano la cavità presentano una diversa orientazione.

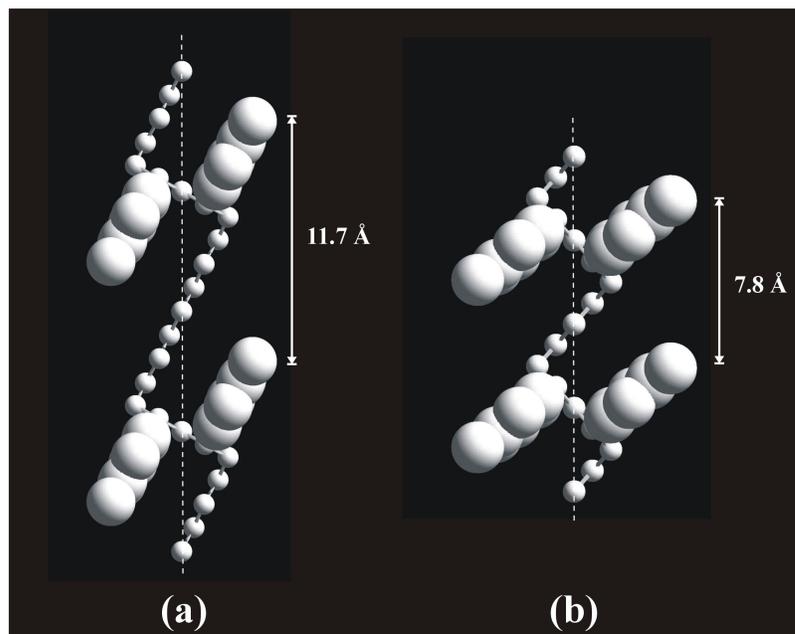


Figura 2.11 - Vista laterale del modello per la catena di s-PPMS nella conformazione $t2$ (a) e in quella $s(2/1)2$ (b). Gli anelli toluilici che delimitano le cavità in cui le molecole si annidano sono evidenziati. Per ogni conformazione è indicato il periodo di ripetizione. Le linee tratteggiate indicano la direzione dell'asse di catena.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- (1) Chatani, Y.; Shimane, Y.; Inagaki, T.; Iijtsu, T.; Yukimori, T.; Shikuma, H.; *Polymer*, **1993**, *34*, 1620-1624.
- (2) Chatani, Y.; Inagaki, T.; Shimane, Y.; Shikuma, H.; *Polymer*, **1993**, *34*, 4841-4845.
- (3) De Rosa, C.; Rizzo, P.; Ruiz de Ballesteros, O.; Petraccone, V.; Guerra, G.; *Polymer*, **1999**, *40*, 2103-2110.
- (4) Tarallo, O.; Petraccone, V.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, *205*, 1351-1360.
- (5) Tarallo, O.; Petraccone, V.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 672-679.
- (6) Petraccone, V.; La Camera, D.; Pirozzi, B.; Rizzo, P.; De Rosa, C.; *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5830-5836.
- (7) Petraccone, V.; La Camera, D.; Caporaso, L.; De Rosa, C.; *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2610-2615.
- (8) La Camera, D.; Petraccone, V.; Artimagnella, S.; Ruiz de Ballesteros, O.; *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7762-7766.
- (9) Petraccone, V.; Tarallo, O.; *Macromol. Symp.*, **2004**, *213*, 385-394.
- (10) De Rosa, C.; Buono, A.; Caporaso, L.; Petraccone, V.; *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7349-7354.
- (11) Petraccone, V.; Tarallo, O.; Califano, V.; *Macromolecules*, **2003**, *36*, 685-691.
- (12) Tarallo, O.; Buono, A.; Califano, V.; Petraccone, V.; *Macromol. Symp.*, **2003**, *203*, 123-130.
- (13) Lotz, B.; Lovinger, A. J.; Cais, R. E. *Macromolecules*, **1988**, *21*, 2375.
- (14) Corradini, P.; Natta, G.; Ganis, P.; Temussi, P. A. *J. Polym. Sci., Part C*, **1967**, *16*, 2477.
- (15) Immirzi, A.; de Candia, F.; Ianelli, P.; Zambelli, A.; Vittoria, V.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1988**, *9*, 761-764.
- (16) Guerra, G.; Vitagliano, M.V.; De Rosa, C.; Petraccone, V.; Corradini, P.; *Macromolecules* **1990**, *23*, 1539-1544.

- (17) De Rosa, C.; Guerra, G.; Petraccone, V. ; Pirozzi, B. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4147.
- (18) De Rosa, C.; Petraccone, V.; Guerra, G.; Manfredi, C; *Polymer*, **1996**, *37*, 5247-5253
- (19) De Rosa, C.; Buono, A.; Caporaso, L.; Petraccone, V.; *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7349-7354.
- (20) Iuliano, M.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Corradini, P.; Pellicchia, C; *New Polym. Mater.*, **1992**, *3*, 133-144.
- (21) Dell'Isola, A.; Floridi, G.; Rizzo, P.; Ruiz de Ballesteros, O.; Petraccone, V.; *Macromol. Symp.*, **1997**, *114*, 243-249.
- (22) Chatani, Y.; Maruyama, H.; Asanuma, T.; Shiomura, T.; *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.*, **1991**, *29*, 1649-1652.
- (23) Auriemma,F.; De Rosa, C.; Ruiz De Ballesteros, O.; Vinti, V.; Corradini, P.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1998**, *36*, 395-402.
- (24) Meille, S. V.; Capelli, S.; Ricci, G.; *Macromol. Rapid Commun.*, **1995**, *16*, 891-897
- (25) Immirzi, A.; Tedesco, C.; Meille, S. V.; Famulari, A.; van Smaalen, S.; *Macromolecules*, **2003**, *36*, 3666-3672.
- (26) Sun, H; *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 7338-7364

Capitolo 3

Risoluzione strutturale della forma I

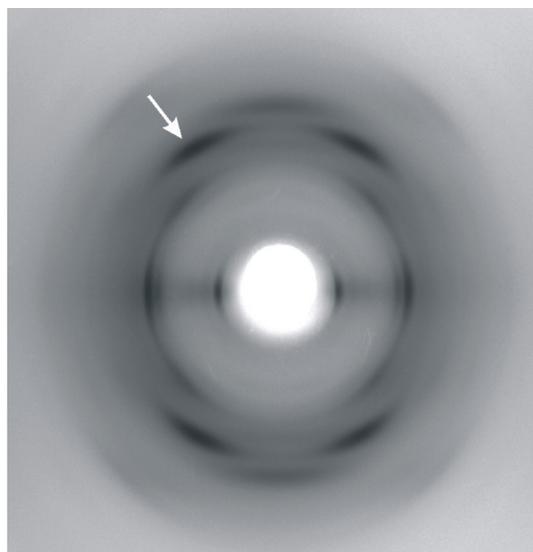
Come è stato già accennato in precedenza il s-PPMS presenta un ricco polimorfismo in quanto al momento sono note ben quattro forme cristalline pure (forma I, II, III e V), una forma mesomorfa (forma IV) e numerose forme cristalline clatrate.¹⁻⁶ Per quanto concerne le forme cristalline pure è stata risolta solo la struttura della forma III.⁵ E' stata anche risolta la struttura della forma mesomorfa (forma IV⁶), ma nessun studio strutturale era stato finora condotto con buon esiti sulle forme cristalline I e II.

In questo capitolo viene presentata la risoluzione strutturale della forma I determinata sulla base di calcoli di fattori di struttura e di energia di impacchettamento.⁷

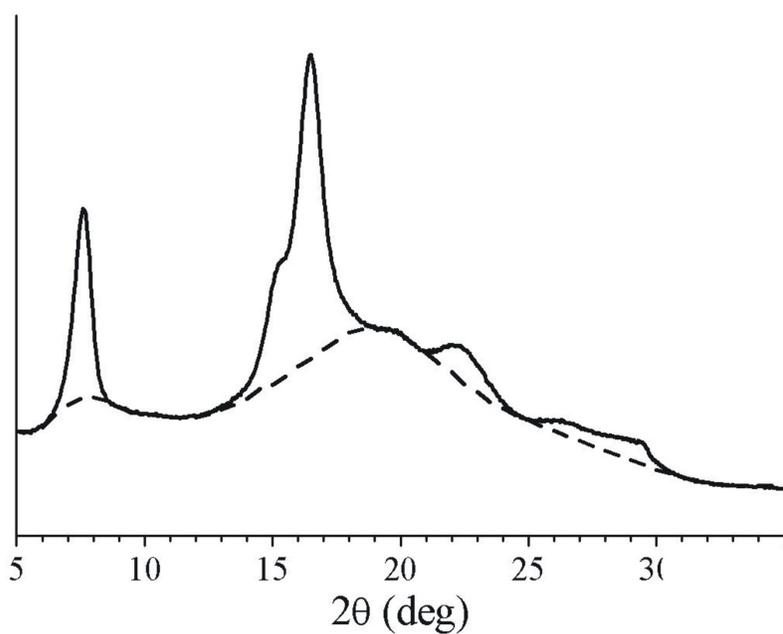
Campioni disorientati di forma I possono essere ottenuti da cristallizzazione da soluzione,¹ da trattamenti termici di clatrati di classe α nel range 120-160°C^{1,3} o per trattamento con acetone a temperatura ambiente dei clatrati di classe α .³

Per cristallizzazione da soluzione si producono campioni di forma I contenenti piccole quantità di forma II, mentre per trattamenti termici di clatrati di classe α si ottengono campioni di forma I che presentano quantità crescenti di forma IV all'aumentare della temperatura. I campioni disorientati utilizzati per la risoluzione strutturale della forma I, che non contengono altre forme cristalline, sono stati preparati da campioni di clatrato contenente *o*-diclorobenzene (*o*-DCB) trattato con acetone a temperatura ambiente. Campioni disorientati di clatrato contenente *o*-DCB sono stati preparati da casting. Per quanto riguarda i campioni orientati di forma I, questi possono essere ottenuti solo da fibre di clatrati di classe α ricotti o trattati con acetone.³ Il trattamento con acetone produce campioni con un basso grado di orientazione, mentre dalla ricottura si ottengono campioni ben orientati anche se presentano un piccolo ammontare di forma IV. Comunque siccome tale forma presenta una differente periodicità di catena (5.1\AA)² rispetto alla forma I (8.1\AA), l'unico forte riflesso che caratterizza il suo pattern di diffrazione non si sovrappone a quelli di forma I. Per queste ragioni i campioni orientati utili alla risoluzione strutturale della forma I sono stati ottenuti sottoponendo a ricottura fibre di campioni clatrati contenenti *o*-DCB a 120°C per 2 ore. Le fibre di clatrato sono state ottenute esponendo fibre di forma IV a vapori di *o*-DCB a temperatura ambiente, tenendo il provino fisso agli estremi. Fibre di forma mesomorfa sono state ottenute stirando provini di polimero amorfo a circa 120°C.

Il pattern di diffrazione dei raggi X di un campione orientato di forma I di s-PPMS è riportato in figura 3.1(a), mentre il profilo di diffrazione dei raggi X di un campione di forma I è riportato in figura 3.1(b). Il pattern di diffrazione si presenta povero di riflessi in quanto mostra solo tre riflessi sull'equatore, uno sul primo strato e due riflessi slargati sul secondo strato. Ciò ha fatto subito pensare ad una struttura disordinata. Come è solito in tale tipo di pattern, la cui fibra non presenta una completa orientazione dei cristalliti, è da sottolineare la presenza di un riflesso meridionale la cui intensità non è stata valutata. La posizione e l'intensità dei riflessi del pattern di figura 3.1(a) sono riportati nella tabella 3.1. La tabella 3.1 riporta anche la posizione di tutti i riflessi osservati nello spettro di diffrazione di polveri riportati in figura 3.1(b). E' chiara la corrispondenza tra la posizione dei riflessi dell'immagine di diffrazione di figura 3.1(a) e la posizione dei riflessi del profilo di diffrazione di figura 3.1(b).



(a)



(b)

Figura 3.1 - Immagine di diffrazione dei raggi X di un campione orientato (a) e disorientato (b) di forma I di s-PPMS. In (a) è indicata la presenza di forma IV dal riflesso a $2\theta = 20.4^\circ$ (indicato da una freccia) corrispondente al più forte riflesso di questa forma.² In (b) la linea tratteggiata indica il contributo della fase amorfa alla diffrazione.

Tabella 3.1 - Angoli di diffrazione ($2\theta_o$), distanze di Bragg (d_o), ed intensità (I_o) in unità arbitrarie (AU) dei riflessi osservati sugli strati (l) dell'immagine di diffrazione dei raggi X della fibra di forma I di s-PPMS mostrata in figura 3.1(a). Sono riportati per paragone anche gli angoli di diffrazione del profilo di polveri di figura 3.1(b).

fibra				polveri
l	$2\theta_o$ (deg)	d_o (Å)	I_o (AU)	$2\theta_o$ (deg)
0	7.6	11.63	4459	7.60
0	15.2	5.83	3610	15.35
0	16.3	5.44	9465	16.50
1	16.5	5.37	5275	
2	22.0 ^{a)}	4.04 ^{a)}	n.e. ^{b)}	22.5 (broad)
2	26.8 (broad)	3.33	842	26.8 (broad)
2	28.6 (broad)	3.12	2201	28.7 (broad)

^{a)} I valori di 2θ e d_o riportati qui sono stati letti nell'immagine di diffrazione della fibra in geometria "titled".

^{b)} L'intensità del riflesso meridionale non è stata valutata (n.e.).

La scelta di una cella elementare univoca sulla base di un così basso numero di riflessi osservati, si è rivelata piuttosto problematica. Per arrivare ad una possibile cella elementare noi siamo partiti dall'ipotesi che questa struttura fosse strettamente correlata a quella dei clatrati di classe α , guidati dall'osservazione sperimentale che la forma I è ottenibile da essi per trattamento con acetone o per ricottura.^{1,3,8} In particolare è stato supposto che la forma I potesse conservare la disposizione delle catene del clatrato contenente *o*-DCB,⁹ ipotizzando l'avvicinamento delle catene, che nel clatrato delimitano la cavità, sino a raggiungere un efficiente impacchettamento. Questo approccio è risultato vincente e ci ha portato ad indicizzare i riflessi sperimentali con una cella monoclinica con costanti $a = 24.5\text{Å}$, $b = 12.4\text{Å}$, $c = 8.1\text{Å}$ e $\gamma = 143.5^\circ$. Il gruppo spaziale suggerito è il $P2_1/a$ con le sistematiche assenze dei riflessi $hk0$ con $h = 2n+1$ e dei riflessi $00l$ con $l = 2n+1$. Considerando due catene polimeriche in conformazione elicoidale $s(2/1)2$ incluse nella cella elementare, la densità cristallina è 1.06g/cm^3 , in ragionevole accordo con il valore sperimentale per un campione

completamente amorfo (1.02g/cm^3).¹⁰ La densità della fase cristallina della forma I è paragonata a quella di un campione amorfo in quanto la densità di un campione di forma I preparato a partire da un campione clatrato, misurata sperimentalmente, risulta ingannevolmente più bassa a causa della natura microporosa dei campioni derivanti da clatrati come discusso in casi di altri clatrati di polistireni sindiotattici in letteratura (vedi nota 23 del riferimento 11).

Il modello strutturale, ottimizzato attraverso calcoli di meccanica molecolare, è mostrato in figura 3.2. I fattori di struttura calcolati (F_c) sono paragonati in tabella 3.2 a quelli sperimentali (F_o) valutati dall'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 3.1(a). Un buon accordo è apparente, infatti il fattore di discrepanza è $R = 15\%$ per tutti i riflessi osservati.

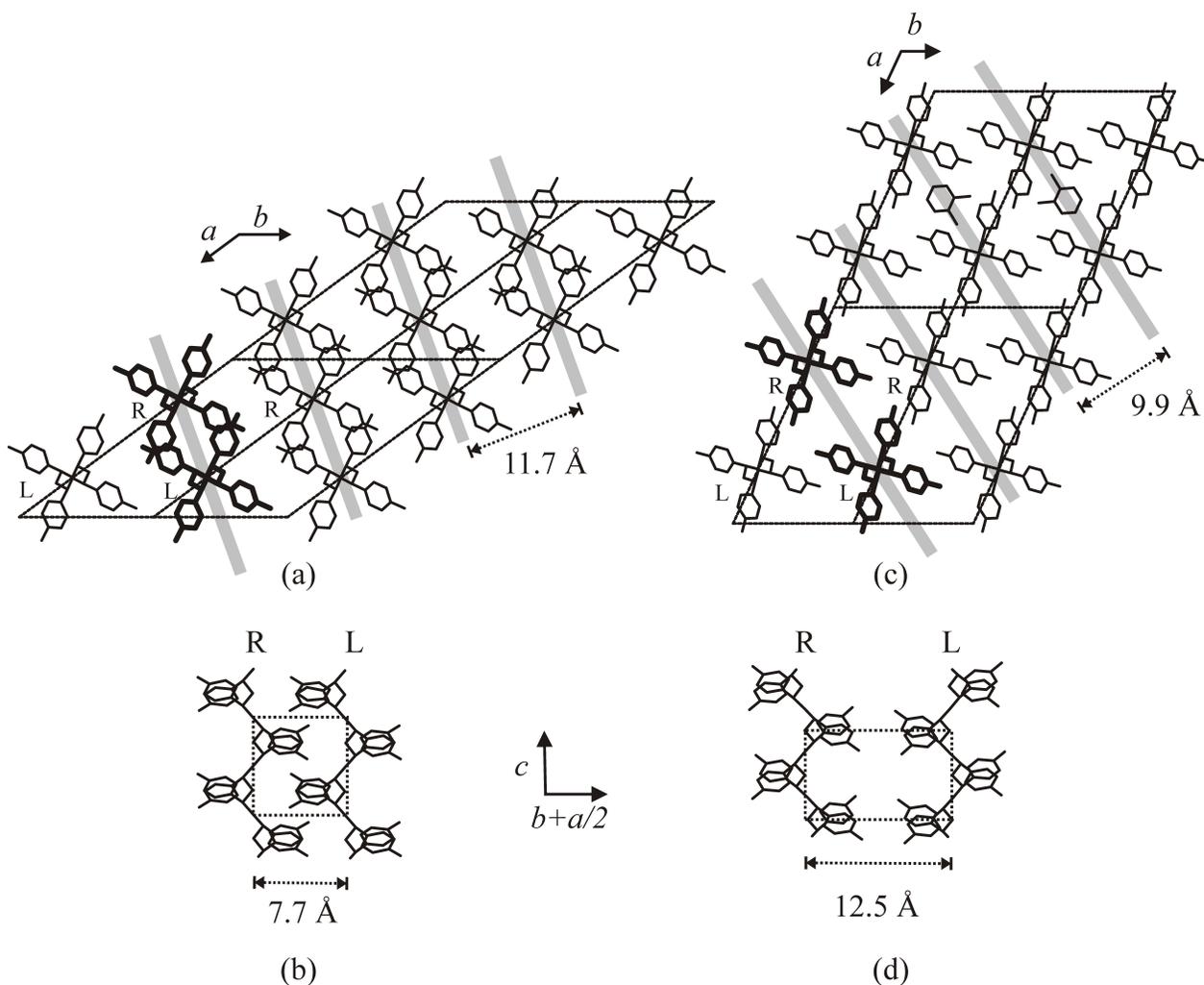


Figura 3.2 - Paragone tra il modello proposto per la forma I dell'*s*-PPMS (a, b) e il modello della struttura del clatrato contenente *o*-DCB⁹ (c, d). In (a) ed in (c), è mostrato il contenuto di quattro celle elementari nella proiezione ab . Nelle due celle in alto di (c), sono mostrati due possibili arrangiamenti differenti della molecola di *o*-DCB nella struttura clatrata, mentre in quelle inferiori ed in (d), è mostrata la struttura svuotata delle molecole ospiti. Le strisce grigie indicano la direzione lungo la quale è stato supposto che le catene si avvicinino le une alle altre passando dalla struttura clatrata alla forma I. Nell'immagine è mostrata anche la distanza tra due filari contigui $c(b+a/2)$ di catene di polimero. In (b) e (d) è riportato l'impacchettamento tra coppie di catene enantiomorfe, evidenziate in grassetto in (a) e (c), in proiezione perpendicolare alla direzione dei filari.

Tabella 3.2 - Confronto tra i fattori di struttura osservati (F_o), valutati sulla base dell'intensità dei riflessi dell'immagine di diffrazione dei raggi X di fibra di figura 3.1(a), e i fattori di struttura calcolati (F_c) per il modello di impacchettamento di figura 3.2(a,b), nel gruppo spaziale $P2_1/a$. Sono inoltre mostrate le distanze di Bragg, ricavate dai riflessi osservati nell'immagine di diffrazione di figura 3.1(a) e quelle calcolate per la cella monoclinica proposta ($a = 24.5 \text{ \AA}$, $b = 12.4 \text{ \AA}$, $c = 8.1 \text{ \AA}$ e $\gamma = 143.5^\circ$). I riflessi calcolati ma non osservati con F_c minore di 30 non sono stati riportati.

hkl	$2\theta_o$ (deg)	$2\theta_c$ (deg)	d_o (Å)	d_c (Å)	F_o	$F_{c_ordinato}$	$F_{c_disordinato}$
$\bar{2}10$	7.60	7.55	11.63	11.70	91	79	79
$\bar{4}20$	15.20	15.14	5.83	5.85	117	93	93
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2}20 \\ \bar{4}10 \end{array} \right.$	16.30	$\begin{array}{l} 15.99 \\ 16.32 \end{array}$	5.44	$\begin{array}{l} 5.54 \\ 5.43 \end{array}$	196	$\left. \begin{array}{l} 126 \\ 130 \end{array} \right\} 181$	$\left. \begin{array}{l} 126 \\ 130 \end{array} \right\} 181$
210	-	23.04	-	3.86	-	49	49
$\left\{ \begin{array}{l} 011 \\ 201 \end{array} \right.$	16.50	$\begin{array}{l} 16.25 \\ 16.36 \end{array}$	5.37	$\begin{array}{l} 5.45 \\ 5.42 \end{array}$	127	$\left. \begin{array}{l} 97 \\ 95 \end{array} \right\} 135$	$\left. \begin{array}{l} 97 \\ 95 \end{array} \right\} 135$
$\bar{3}21$	-	18.05	-	4.91	-	42	34
$\bar{5}21$	-	21.20	-	4.19	-	57	46
$\bar{5}31$	-	24.22	-	3.66	-	60	48
$\bar{4}31$	-	24.63	-	3.61	-	34	34
$\bar{6}21$	-	24.99	-	3.56	-	40	40
$\bar{7}31$	-	27.83	-	3.21	-	37	30
121	-	31.42	-	2.85	-	37	30
002	22.0 ^{a)}	22.0	4.04 ^{a)}	4.04	n.e. ^{b)}	87	87
102	n.e. ^{b)}	22.79	n.e. ^{b)}	3.90	n.e. ^{b)}	46	37
$\bar{2}12$	n.e. ^{b)}	23.24	n.e. ^{b)}	3.83	n.e. ^{b)}	60	60
$\bar{1}12$	n.e. ^{b)}	23.38	n.e. ^{b)}	3.80	n.e. ^{b)}	66	53
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{3}22 \\ \bar{4}22 \end{array} \right.$	26.80	$\begin{array}{l} 26.31 \\ 26.77 \end{array}$	3.33	$\begin{array}{l} 3.39 \\ 3.33 \end{array}$	56	$\left. \begin{array}{l} 73 \\ 59 \end{array} \right\} 94$	$\left. \begin{array}{l} 58 \\ 59 \end{array} \right\} 83$
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{5}22 \\ 302 \end{array} \right.$	28.60	$\begin{array}{l} 28.60 \\ 28.70 \end{array}$	3.12	$\begin{array}{l} 3.12 \\ 3.11 \end{array}$	99	$\left. \begin{array}{l} 103 \\ 14 \end{array} \right\} 104$	$\left. \begin{array}{l} 83 \\ 11 \end{array} \right\} 84$
$\bar{5}32$	-	30.95	-	2.89	-	55	44
$\bar{4}32$	-	31.27	-	2.86	-	49	49
$\bar{6}22$	-	31.57	-	2.83	-	66	66
$\bar{6}32$	-	31.85	-	2.81	-	37	37

^{a)} I valori di 2θ e d_o riportati qui sono stati letti nell'immagine di diffrazione della fibra in geometria "titled".

^{b)} Non valutato.

Il modello proposto può essere descritto in termini di filari di catene alternate destre e sinistre nel piano definito dall'asse c e dalla direzione $b+a/2$. In ogni filare, le catene sono efficientemente impacchettate a formare una "struttura interdigitale" in cui gli anelli toluilici appartenenti ad una catena sono incastrati con i toluili delle due catene adiacenti di opposta chiralità (vedi figura 3.2b). Questo tipo di impacchettamento genera distanze tra atomi non legati (carbonio sp^2 - carbonio sp^2 e metile - carbonio sp^2) dell'ordine 3.4-3.6 Å. Queste distanze possono essere giustificate in quanto i toluili sono sistemati in modo parallelo tra loro, allo stesso modo dei fenili nella struttura della grafite. Questa struttura interdigitale che si viene a creare è probabilmente anche la causa del valore dell'asse c leggermente più grande rispetto a quello riscontrato in tutte le altre forme cristalline con simmetria $s(2/1)2$ della catena ($7.8 \pm 0.1 \text{Å}$). Tutte le altre distanze tra atomi di carbonio dello stesso filare sono maggiori di 3.6Å, mentre quelle tra atomi di carbonio appartenenti a catene di filari adiacenti sono maggiori di 3.7Å.

La figura 3.2 mostra anche un paragone tra la struttura cristallina proposta per la forma I del s-PPMS (figure 3.2a e 3.2b) e quella trovata per il clatrato di questo polimero, contenente *o*-DCB⁹ (figure 3.2c e 3.2d). Come ipotizzato in precedenza la forma I è strettamente legata alla forma cristallina del clatrato contenente *o*-DCB⁹, infatti riferendoci alla figura 3.2, è possibile affermare che i cristalli di forma I possono essere ottenuti partendo dalla struttura vuota del clatrato di *o*-DCB attraverso un avvicinamento delle catene polimeriche lungo la direzione $b+a/2$, accompagnata da uno shift di $c/2$ della catena polimerica lungo l'asse c , in modo tale che i toluili possano creare quella struttura interdigitale descritta precedentemente.

Questo comportamento è differente da quanto si conosce per il s-PS. Anche per i clatrati di questo polimero l'acetone può essere usato come agente svuotante ma differentemente da quello che accade per il s-PPMS, i clatrati di s-PS per trattamento con acetone portano ad una forma cristallina nanoporosa, la forma δ , caratterizzata da un'organizzazione strutturale delle catene praticamente identica a quella del clatrato di partenza, in cui le cavità di tipo α sono ancora presenti anche se con un volume leggermente inferiore.¹² Di conseguenza, la densità della forma nanoporosa δ è di 0.98g/cm^3 , notevolmente più bassa della densità dell'amorfo (1.05g/cm^3).¹² Queste strutture cave possono ospitare piccole molecole come dicloroetano¹³ senza modificare le dimensioni della cella elementare oppure molecole più grandi come *o*-DCB¹⁴ variando di poco i parametri di cella.¹⁵

Dalla tabella 3.2 è possibile vedere che il modello presentato per la forma I è caratterizzato da un buon accordo tra i fattori di struttura calcolati e quelli sperimentali anche

se presenta alcuni riflessi calcolati ma non osservati leggermente più forti dei riflessi osservati più deboli (vedi colonna F_c ordinato). Questi riflessi sono tutti sugli strati e per 2θ maggiore di 20° . Questo fatto fa supporre la presenza di un leggero grado di disordine nella struttura, legato soprattutto alla coordinata z degli atomi. Un disordine possibile e compatibile con il tipo di struttura a filari descritto per la forma I è la traslazione random di un filare (nella direzione $a/2+b$) rispetto agli altri. Un esempio di questo disordine è mostrato in figura 3.3.

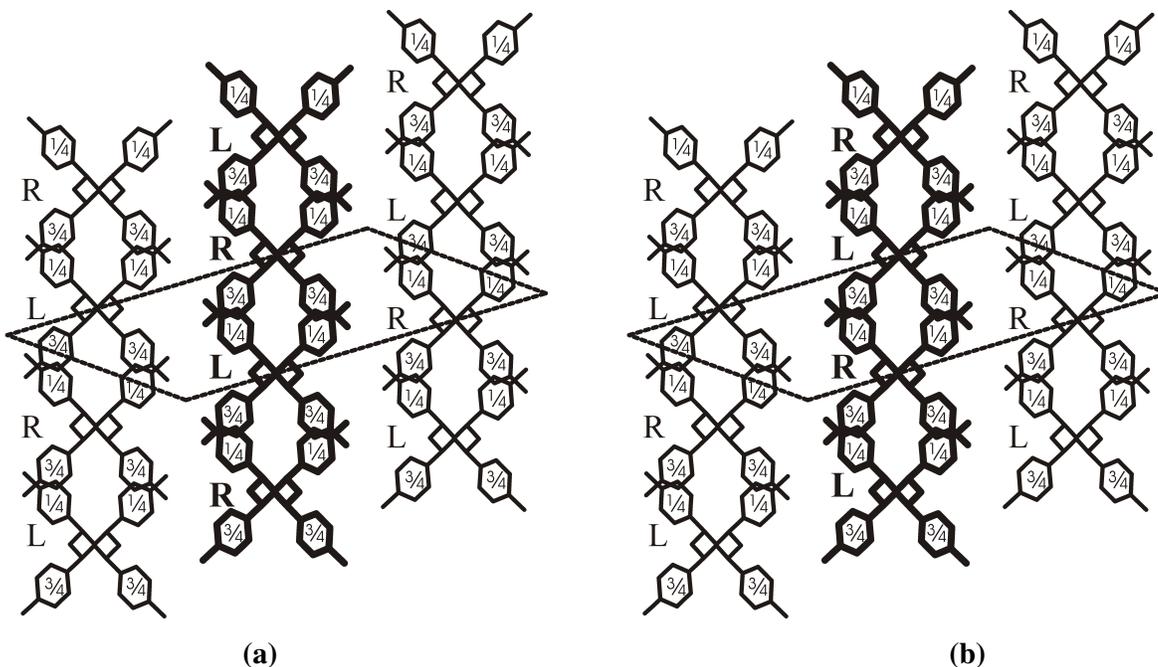


Figura 3.3 - Possibile disordine presente nel modello proposto per la forma I di s-PPMS. In (a) è rappresentata la successione di $c(b/2+a)$ filari di catene ordinati (vedi anche figura 3.2a) secondo la simmetria $P2_1/a$ mentre in (b) è mostrato un possibile errore. Sono inoltre riportate le coordinate frazionarie approssimate z/c del baricentro degli anelli toluilici. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

Questo genere di disordine è certamente compatibile con la struttura cristallina proposta, perché sia per la struttura ordinata che per quella disordinata la minima distanza tra atomi non legati appartenenti a catene adiacenti è maggiore di 3.7\AA , rimanendo praticamente inalterata. La conseguenza di questo disordine è l'abbassamento (sino a raggiungere il valore nullo per il caso del completo disordine statistico) dei riflessi calcolati di strato hkl , con $h = 2n + 1$. Questo fatto è favorevole per la maggior parte dei riflessi calcolati ma non osservati, discussi sopra, mentre lascia inalterato l'unico grosso riflesso di primo strato (indicizzato come $001 + 201$). Allo stesso tempo questo disordine migliora l'accordo con i dati

sperimentali per quanto riguarda il primo riflesso sul secondo strato a $2\theta = 26.8^\circ$, ma allo stesso tempo rende troppo basso il riflesso calcolato a $2\theta = 28.6^\circ$ sul secondo strato rispetto a quello osservato sperimentalmente.

Il miglior compromesso per il quale è stato calcolato il più basso indice di disaccordo ($R = 13\%$) si è avuto introducendo un disordine parziale relativo al 15 % di strati sfalsati rispetto alla struttura ordinata. Una rappresentazione alternativa dell'effetto di un possibile disordine sul profilo di diffrazione dei raggi X di campioni disorientati è mostrata in figura 3.4, dove sono riportati il profilo di diffrazione di un campione disorientato di forma I (sottratto del contributo della fase amorfa) (figura 3.4a), il profilo di diffrazione calcolato del modello ordinato proposto (figura 3.4b) e il profilo di diffrazione calcolato per il modello limite disordinato in cui ogni sito è occupato da un 50% di catene destre e sinistre (figura 3.4c).

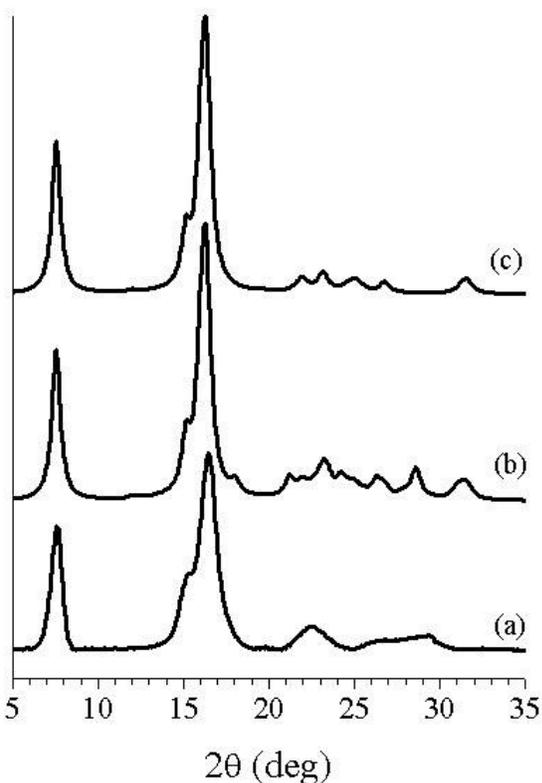


Figura 3.4 - Paragone tra il profilo di diffrazione di polvere del campione di forma I di s-PPMS riportato in figura 3.1b, dopo la sottrazione dell'amorfo (profilo a) e i profili calcolati del modello ordinato di figura 3.2(a,b) (profilo b) e del modello completamente disordinato (profilo c).

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- (1) Iuliano, M.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Corradini, P.; Pellecchia, C. *New Polym. Mater.* **1992**, *3*, 133-144.
- (2) De Rosa, C.; Petraccone, V.; Guerra, G.; Manfredi, C. *Polymer* **1996**, *37*, 5247-5253.
- (3) Dell'Isola, A.; Floridi, G.; Rizzo, P.; Ruiz de Ballesteros, O.; Petraccone, V. *Macromol. Symp.* **1997**, *114*, 243-249.
- (4) Petraccone, V.; Esposito, G.; Tarallo, O.; Caporaso, L. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5668-5674.
- (5) De Rosa, C.; Petraccone, V.; Dal Poggetto, F.; Guerra, G.; Pirozzi, B.; Di Lorenzo, M. L.; Corradini, P. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5507-5511.
- (6) Ruiz de Ballesteros, O.; Auriemma, F.; De Rosa, C.; Floridi, G.; Petraccone, V. *Polymer* **1998**, *39*, 3523-3528.
- (7) Esposito, G., Tarallo, O., Petraccone, V. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 5037
- (8) Rizzo, P.; Ruiz de Ballesteros, O.; De Rosa, C.; Auriemma, F.; La Camera, D.; Petraccone, V.; Lotz, B. *Polymer* **2000**, *41*, 3745-3749.
- (9) Petraccone, V.; La Camera, D.; Caporaso, L.; De Rosa, C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2610-2615.
- (10) Petraccone, V.; La Camera, D.; Pirozzi, B.; Rizzo, P.; De Rosa, C. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5830-5836.
- (11) Petraccone, V.; Tarallo, O.; Califano, V. *Macromolecules* **2003**, *36*, 685-691.
- (12) De Rosa, C.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Pirozzi, B. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4147-4152.
- (13) De Rosa, C.; Rizzo, P.; Ruiz de Ballesteros, O.; Petraccone, V.; Guerra, G. *Polymer* **1999**, *40*, 2103-2110.
- (14) Tarallo, O.; Petraccone, V. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 1351-1360.
- (15) Tarallo, O.; Petraccone, V.; Venditto, V.; Guerra, G. *Polymer* **2006**, *47*, 2402-2410.

Capitolo 4

Differenze strutturali tra due clatrati aventi molecole ospiti di forma e volume simili

In passato, la driving-force della cristallizzazione in una determinata struttura clatrata di s-PPMS, appartenente alla classe α o β , si pensava fosse dovuta al solo ingombro sterico delle molecole ospiti.¹ Con le risoluzioni strutturali di due clatrati di s-PPMS contenenti clorobenzene e toluene, ciò deve essere parzialmente rivisto. Infatti, nonostante la forma ed il volume delle molecole ospiti sia molto simile, esse inducono la cristallizzazione in due tipi di strutture completamente differenti tra loro e appartenenti l'una alla classe α , l'altra alla classe β .

In questo capitolo vengono presentate le risoluzioni strutturali dei clatrati di s-PPMS contenenti clorobenzene e toluene in base ai fattori di struttura ed in base a calcoli di energia di impacchettamento.

4.1 - Risoluzione strutturale dei clatrati di s-PPMS contenenti clorobenzene e toluene

Le fibre orientate delle forme clatrate contenenti clorobenzene e toluene sono state ottenute esponendo fibre di forma IV ai vapori delle sostanze clatranti per 24 ore a temperatura ambiente, tenendo fisse le estremità dei provini. L'immagine di diffrazione dei raggi X della fibra di clatrato di s-PPMS contenente clorobenzene è riportata in figura 4.1A, mentre quella del campione contenente toluene è riportata in figura 4.1B. La posizione e l'intensità dei riflessi osservati nelle immagini di diffrazione di figura 4.1A e 4.1B sono riportate in tabella 4.1 e 4.2 rispettivamente.



Figura 4.1 - Immagini di diffrazione dei raggi X di campioni orientati di forme clatrate di s-PPMS contenenti clorobenzene (A) e toluene (B). In (A) la presenza di una piccola quantità di forma IV [15] è rivelata dal riflesso a $2\theta = 20.4^\circ$ (indicato da una freccia) corrispondente al più forte riflesso di questa forma.

Tabella 4.1 - Angoli di diffrazione ($2\theta_o$), distanze di Bragg (d_o), e intensità (I_o) in unità arbitrarie (AU) dei riflessi osservati sulle linee di strato (l) dell'immagine di diffrazione dei raggi X del clatrato di s-PPMS contenente clorobenzene mostrato in figura 4.1A.

l	$2\theta_o$ (deg)	d_o (Å)	I_o (AU)
0	7.9	11.2	625
0	8.9	9.9	7030
0	13.4	6.6	635
0	16.1	5.5	7005
0	17.9	5.0	735
0	20.3	4.4	490
0	24.2	3.7	650
0	28.3	3.2	565
0	30.5	2.9	330
1	11.6	7.6	307
1	15.3 (broad)	5.8	12016
1	19.2	4.6	7299
1	21.2	4.2	3661
1	23.0	3.9	835
1	25.9	3.4	2256
2	23.3	3.8	5428
2	27.1	3.3	3651
2	28.7	3.1	1313
2	32.1	2.8	433

Tabella 4.2 - Angoli di diffrazione ($2\theta_o$), distanze di Bragg (d_o), e intensità (I_o) in unità arbitrarie (AU) dei riflessi osservati sulle linee di strato (l) del pattern di diffrazione dei raggi X del clatrato di s-PPMS contenente toluene mostrato in figura 4.1B.

l	$2\theta_o$ (deg)	d_o (Å)	I_o (AU)
0	8.0	11.1	8016
0	9.1	9.7	7319
0	13.1	6.7	1889
0	16.1	5.5	10150
0	19.9	4.5	1712
0	22.4	4.0	551
0	24.2	3.7	355
0	28.0	3.2	900
1	13.8	6.4	3439
1	17.2	5.2	8284
1	18.9	4.7	15541
1	21.2	4.2	3216
1	26.4	3.4	1200
1	29.5	3.0	332
1	32.7	2.7	100
2	23.8	3.7	4398
2	26.9	3.3	3358
2	32.0	2.8	1096

4.1.1 - Risoluzione strutturale del clatrato di s-PPMS contenente clorobenzene

I riflessi sperimentali mostrati in figura 4.1A e listati in tabella 4.1 possono essere indicizzati in termini di una cella monoclinica con costanti $a = 23.5\text{Å}$, $b = 12.0\text{Å}$, $c = 7.9\text{Å}$ e $\gamma = 112.4^\circ$. Il gruppo spaziale suggerito è il $P2_1/a$, in accordo con le assenze sistematiche dei riflessi $hk0$ con $h = 2n+1$ e dei riflessi $00l$ con $l = 2n+1$.

La densità calcolata per la fase cristallina, assumendo una molecola per catena, è 0.94g/cm^3 mentre assumendo due molecole ospiti per catena la densità risulta uguale a 1.12g/cm^3 . Il valore della densità misurata con la tecnica della flottazione è nell'intervallo $1.02\text{-}1.03\text{ g/cm}^3$. Il paragone tra la densità calcolata e quella sperimentale, così come detto nel precedente capitolo, è nel caso dei campioni clatrati alquanto arduo, a causa della natura microporosa della fase amorfa di tali campioni. In ogni caso il valore di densità ricavato sperimentalmente indica la presenza di due molecole di ospite per catena di polimero. Inoltre l'analisi termogravimetrica eseguita su campioni appena preparati asciugati al tatto, che ha dato una perdita in peso del 16-18%, unita al dato di cristallinità ($X_c=30\text{-}40\%$, determinato dai raggi X) e al fatto che il contenuto di ospite nella fase amorfa è sempre più basso di quello della fase cristallina conferma il rapporto di due molecole di ospite per catena di polimero.

Sulla base delle strutture cristalline determinate sino ad ora, questo rapporto host/guest avrebbe potuto suggerire che si trattasse di un clatrato di classe β . Tuttavia, l'estrema somiglianza tra la cella proposta e quella del clatrato di classe α contenente *o*-DCB ($a = 23.4\text{\AA}$, $b = 11.8\text{\AA}$, $c = 7.7\text{\AA}$ e $\gamma = 115^\circ$)² e l'assunzione della simmetria $P2_1/a$ lascia ipotizzare, che si tratti di un clatrato di classe α contenente non una ma due molecole ospiti, l'un l'altra legate da un centro di inversione. Seguendo questa ipotesi di lavoro, al fine di ottenere un modello per questa struttura, le catene di polimero sono state disposte allo stesso modo di quelle presenti nella struttura già risolta del clatrato contenente *o*-DCB, in quanto quello rappresenta, nella cella proposta l'unico modo di disporre le catene al fine di ottenere un buon impacchettamento delle stesse e spazio sufficiente per disporre le molecole ospiti (vedi figura 4.2).

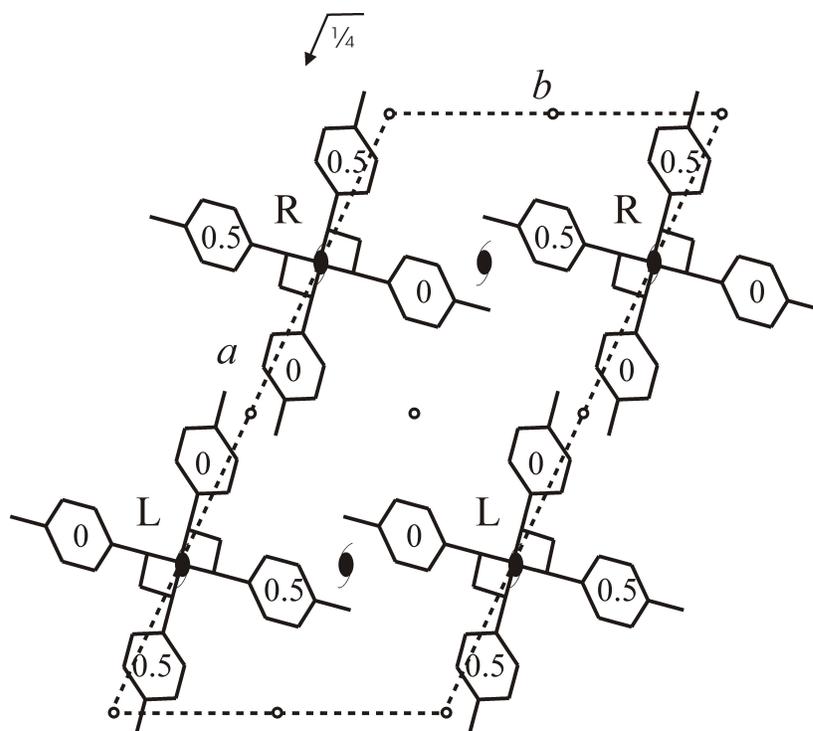


Figura 4.2 - Proiezione ab del modello di impacchettamento delle catene di s-PPMS nella cella monoclinica ($a = 23.4 \text{ \AA}$, $b = 11.8 \text{ \AA}$, $c = 7.7 \text{ \AA}$, $\gamma = 115^\circ$) secondo il gruppo spaziale $P2_1/a$ proposto per la struttura cristallina clatrata di s-PPMS contenente *o*-diclorobenzene. In figura sono mostrati gli elementi cristallografici di simmetria del gruppo spaziale considerato. Sono inoltre mostrate le coordinate frazionarie approssimate z/c dei baricentri degli anelli toluilici. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

Conseguentemente, sono stati condotti calcoli di energia di impacchettamento secondo il gruppo spaziale $P2_1/a$, considerando una unit\`a asimmetrica composta da due unit\`a monomeriche di s-PPMS ed una molecola ospite, tenendo fisso l'asse della cella elementare e partendo da un arrangiamento delle catene di polimero come mostrato in figura 4.2. Con procedura di trial and error sono stati trovati diversi modi di sistemare le molecole di ospite, che sono stati ottimizzati attraverso calcoli di meccanica molecolare. I modelli migliori sono riportati in figura 4.3.

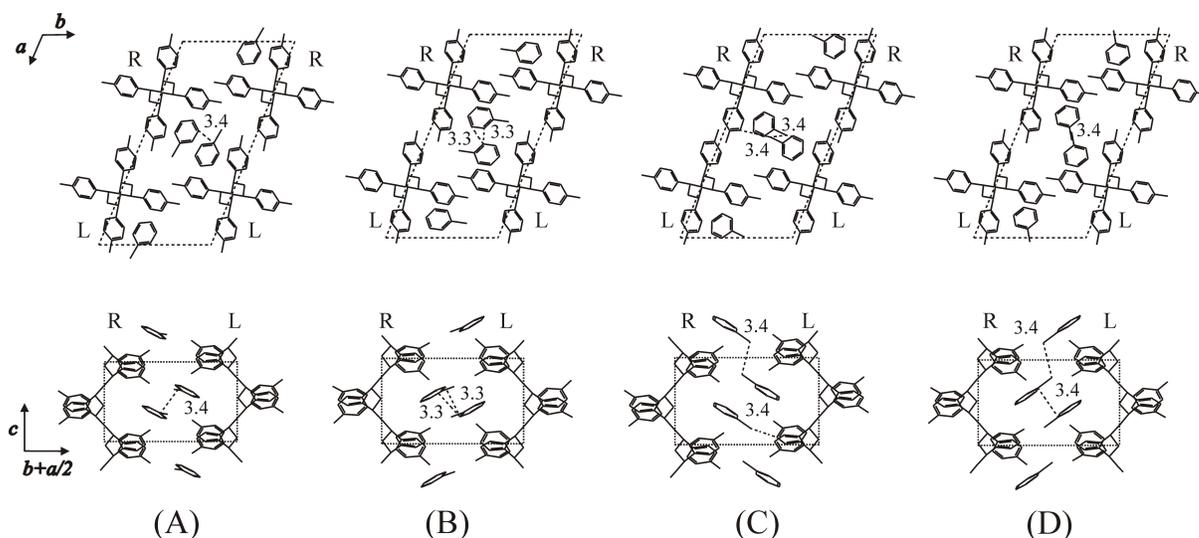


Figura 4.3 - Modelli di impaccettamento proposti per la struttura cristallina clatrata di s-PPMS contenente clorobenzene nel gruppo spaziale $P2_1/a$. Nella proiezione $c(b+a/2)$ sono mostrate solo una coppia di catene enantiomorfe. Le distanze di non legame più corte tra gli atomi sono espresse in Å. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

E' apparente che le coppie di modelli di figura 4.3A - 4.3B e 4.3C - 4.3D sono legate da un asse binario perpendicolare all'asse di catena che giace lungo la direzione $b+a/2$, memore della quasi simmetria $s(2/1)2$ della catena (tale simmetria non è mantenuta in questi modelli in quanto sono state eseguite minimizzazioni secondo la simmetria $P2_1/a$). E' da notare che le coppie di modelli di figura 4.3A - 4.3B e 4.3C - 4.3D sono circa isoenergetiche e la prima coppia corrisponde alle situazioni di minima energia, mentre gli altri due modelli hanno energia leggermente più alta (circa 1Kcal/moli di unità asimmetrica). In figura 4.3 sono inoltre mostrate una o due distanze corte tra atomi non legati di 3.3-3.4Å che possono essere considerate accettabili poiché coinvolgono o coppie di atomi di carboni sp^2 appartenenti agli anelli aromatici o atomi di cloro. Tutte le distanze di non legame tra atomi appartenenti a diverse catene di polimero sono invece maggiori di 3.7Å.

I calcoli dei fattori di struttura mostrano, per ognuno dei modelli di figura 4.3, un ragionevole accordo sugli stati ma deludente sull'equatore. Questo indica che nessuno dei modelli, preso singolarmente, può essere considerato completamente rappresentativo della struttura reale. L'accordo tra fattori di struttura calcolati ed osservati non migliora significativamente se noi consideriamo modelli statistici ottenuti dalla somma dei modelli (4.3A + 4.3B) e (4.3C + 4.3D), dando agli atomi di ogni modello un fattore di occupazione di 0.5. Un buon accordo si ottiene invece se si considera una combinazione statistica dei quattro modelli descritti. L'indice di disaccordo R tra i fattori di struttura calcolati e quelli osservati è

del 16%. La tabella 4.3 presenta il confronto tra i fattori di struttura calcolati e quelli osservati sperimentalmente.

Questo risultato indica che probabilmente ci sono molti modi possibili di sistemare le molecole ospiti nelle cavità e i quattro modelli proposti possono essere solo rappresentativi di una situazione più complessa.

La correttezza di questa ipotesi è confermata dai risultati ottenuti da un modello ipotetico nel quale le molecole ospiti di clorobenzene sono state sostituite nell'unità asimmetrica da molecole di esaclorobenzene. Minimizzando l'energia di impacchettamento per modelli con esaclorobenzene, si giunge ad ottenere due modelli isoenergetici mostrati in figura 4.4, legati anch'essi tra loro da un quasi asse binario perpendicolare all'asse di catena lungo la direzione $b+a/2$.

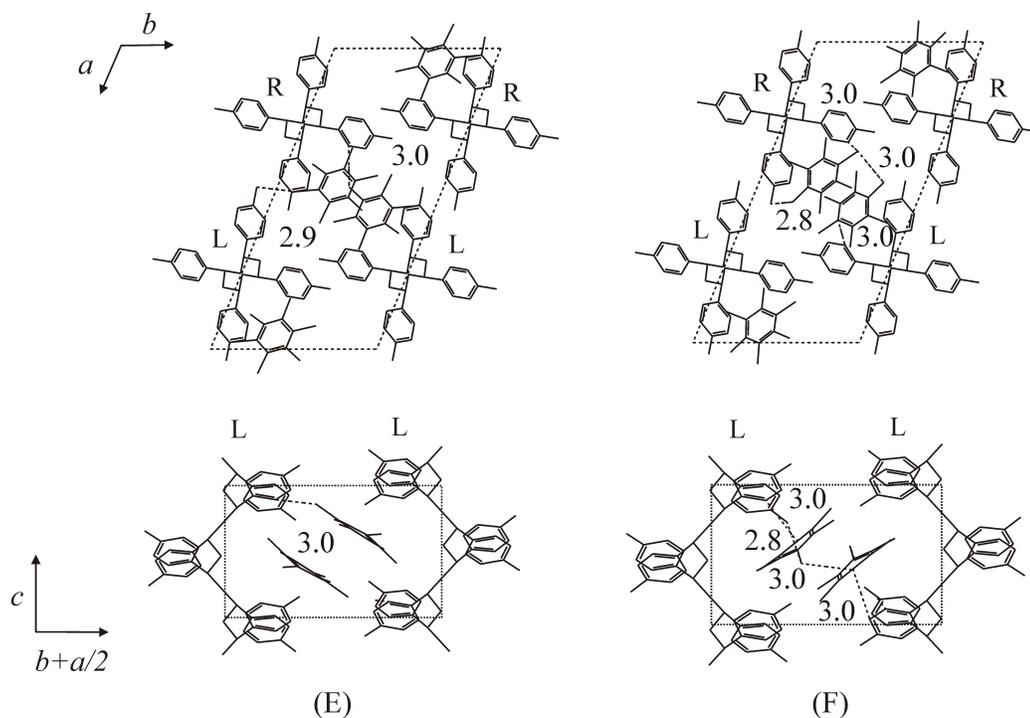


Figura 4.4 - Modelli di impacchettamento proposti per la struttura cristallina clatrata di un ipotetico modello di s-PPMS contenente esaclorobenzene nel gruppo spaziale $P2_1/a$. Nella proiezione $c(b+a/2)$ sono mostrate solo una coppia di catene enantiomorfe. Le distanze di non legame più corte tra gli atomi sono espresse in Å. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

In questi modelli (i) le molecole ospiti sono disposte circa nello stesso piano in cui sono disposte le molecole ospiti dei modelli di figura 4.3A, 4.3B, 4.3C e 4.3D e (ii) le distanze più corte di non legame tra atomi di cloro e carboni sp² appartenenti alle catene di polimero sono di circa 3Å, indicando indirettamente che nella cavità creata tra le catene c'è abbastanza spazio per ospitare una coppia di molecole di clorobenzene disposte con molte differenti possibili orientazioni.

Un'ulteriore conferma della validità del nostro modello è data dal basso indice di disaccordo ($R=15\%$) tra i fattori di struttura calcolati ed osservati ottenuti per la statistica di modelli di figura 4.4E e 4.4F (ottenuta considerando le unità asimmetriche dei modelli 4.4E e 4.4F ognuna con un fattore di occupazione uguale a 0.5 per gli atomi di carbonio ed idrogeno e 1/12 per gli atomi di cloro), che è equivalente (o addirittura inferiore) a quello ottenuto dalla statistica dei modelli 4.3A, 4.3B, 4.3C e 4.3D. Nell'ultima colonna di tabella 4.3 è riportato il paragone tra i fattori di struttura calcolati ed osservati della statistica dei modelli 3E+3F.

Tabella 4.3 - Paragone tra i fattori di struttura osservati (F_o), determinati dalle intensità osservate nell'immagine di diffrazione dei raggi X di fibra mostrata in figura 4.1A e i fattori di struttura calcolati per la statistica dei modelli di figura 4.3 (F_{cABCD}) e per la statistica dei modelli di figura 4.4 (F_{cEF}), nel gruppo spaziale $P2_1/a$. Sono inoltre riportate le distanze di Bragg, osservate nell'immagine di diffrazione dei raggi X di fibra mostrata in figura 4.1A e calcolate per la cella monoclinica proposta ($a = 23.5 \text{ \AA}$, $b = 12.0 \text{ \AA}$, $c = 7.9 \text{ \AA}$ e $\gamma = 112.4^\circ$). I riflessi non osservati con F_c minore di 30 non sono stati riportati.

hkl	d_o (Å)	d_c (Å)	$F_o^{(a)}$	F_{cABCD}	F_{cEF}
$\left\{ \begin{array}{l} 010 \\ 200 \end{array} \right\}$	11.2	$\left\{ \begin{array}{l} 11.09 \\ 10.86 \end{array} \right\}$	26	$\left. \begin{array}{l} 10 \\ 21 \end{array} \right\} 23$	$\left. \begin{array}{l} 40 \\ 24 \end{array} \right\} 47$
$2\bar{1}0$	9.9	9.87	93	109	107
210	6.6	6.60	34	27	59
$4\bar{1}0$	-	5.83	-	8	33
$\left\{ \begin{array}{l} 020 \\ 400 \end{array} \right\}$	5.5	$\left\{ \begin{array}{l} 5.55 \\ 5.43 \end{array} \right\}$	126	$\left. \begin{array}{l} 95 \\ 90 \end{array} \right\} 131$	$\left. \begin{array}{l} 72 \\ 107 \end{array} \right\} 129$
$4\bar{2}0$	5.0	4.93	43	20	34
$\left\{ \begin{array}{l} 220 \\ 410 \end{array} \right\}$	4.4	$\left\{ \begin{array}{l} 4.32 \\ 4.28 \end{array} \right\}$	38	$\left. \begin{array}{l} 29 \\ 18 \end{array} \right\} 34$	$\left. \begin{array}{l} 51 \\ 37 \end{array} \right\} 63$
$2\bar{3}0$	-	4.00	-	38	42
$6\bar{1}0$	-	3.91	-	22	36
$4\bar{3}0$	-	3.80	-	33	9

$\left\{ \begin{array}{l} 030 \\ 600 \end{array} \right\}$	3.7	$\begin{array}{l} 3.70 \\ 3.62 \end{array}$	48	$\left. \begin{array}{l} 37 \\ 19 \end{array} \right\} 42$	$\left. \begin{array}{l} 25 \\ 23 \end{array} \right\} 34$
420	-	3.30	-	31	6
$\left\{ \begin{array}{l} 6\bar{3}0 \\ 230 \end{array} \right\}$	3.2	$\begin{array}{l} 3.29 \\ 3.15 \end{array}$	48	$\left. \begin{array}{l} 13 \\ 45 \end{array} \right\} 47$	$\left. \begin{array}{l} 21 \\ 48 \end{array} \right\} 53$
610	-	3.11	-	64	47
$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{4}0 \\ 4\bar{4}0 \\ 8\bar{2}0 \\ 8\bar{1}0 \end{array} \right\}$	2.9	$\begin{array}{l} 2.97 \\ 2.97 \\ 2.92 \\ 2.91 \end{array}$	39	$\left. \begin{array}{l} 13 \\ 33 \\ 48 \\ 12 \end{array} \right\} 61$	$\left. \begin{array}{l} 11 \\ 25 \\ 16 \\ 13 \end{array} \right\} 34$
101	7.6	7.42	15	31	19
011	-	6.43	-	9	46
$\left\{ \begin{array}{l} 111 \\ 3\bar{1}1 \\ 301 \end{array} \right\}$	5.8 (broad)	$\begin{array}{l} 5.83 \\ 5.44 \\ 5.34 \end{array}$	185	$\left. \begin{array}{l} 136 \\ 59 \\ 57 \end{array} \right\} 159$	$\left. \begin{array}{l} 121 \\ 74 \\ 88 \end{array} \right\} 168$
$\left\{ \begin{array}{l} 1\bar{2}1 \\ 2\bar{2}1 \\ 4\bar{1}1 \\ 021 \\ 3\bar{2}1 \\ 401 \\ 311 \end{array} \right\}$	4.6	$\begin{array}{l} 4.75 \\ 4.75 \\ 4.69 \\ 4.54 \\ 4.54 \\ 4.48 \\ 4.36 \end{array}$	177	$\left. \begin{array}{l} 39 \\ 3 \\ 35 \\ 66 \\ 83 \\ 58 \\ 46 \end{array} \right\} 140$	$\left. \begin{array}{l} 34 \\ 18 \\ 46 \\ 53 \\ 104 \\ 22 \\ 50 \end{array} \right\} 143$
$\left\{ \begin{array}{l} 121 \\ 4\bar{2}1 \\ 5\bar{1}1 \end{array} \right\}$	4.2	$\begin{array}{l} 4.19 \\ 4.18 \\ 4.04 \end{array}$	135	$\left. \begin{array}{l} 62 \\ 103 \\ 101 \end{array} \right\} 157$	$\left. \begin{array}{l} 57 \\ 126 \\ 72 \end{array} \right\} 156$
$\left\{ \begin{array}{l} 501 \\ 221 \\ 5\bar{2}1 \end{array} \right\}$	3.9	$\begin{array}{l} 3.81 \\ 3.79 \\ 3.78 \end{array}$	69	$\left. \begin{array}{l} 31 \\ 31 \\ 17 \end{array} \right\} 71$	$\left. \begin{array}{l} 46 \\ 7 \\ 8 \end{array} \right\} 47$
$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{3}1 \\ 3\bar{3}1 \\ 6\bar{1}1 \\ 1\bar{3}1 \\ 4\bar{3}1 \\ 321 \\ 6\bar{2}1 \\ 031 \end{array} \right\}$	3.4	$\begin{array}{l} 3.57 \\ 3.54 \\ 3.50 \\ 3.50 \\ 3.43 \\ 3.40 \\ 3.39 \\ 3.35 \end{array}$	122	$\left. \begin{array}{l} 35 \\ 55 \\ 28 \\ 38 \\ 81 \\ 12 \\ 82 \\ 35 \end{array} \right\} 145$	$\left. \begin{array}{l} 27 \\ 42 \\ 6 \\ 25 \\ 47 \\ 7 \\ 53 \\ 50 \end{array} \right\} 103$
6 $\bar{3}$ 1	-	3.04	-	42	19

611	-	2.89	-	36	19
521	-	2.74	-	20	35
8 $\bar{2}$ 1	-	2.74	-	8	41
$\left\{ \begin{array}{l} 1\bar{1}2 \\ 012 \\ 202 \\ 2\bar{1}2 \end{array} \right.$	3.8	$\left\{ \begin{array}{l} 3.75 \\ 3.72 \\ 3.71 \\ 3.67 \end{array} \right.$	113	$\left. \begin{array}{l} 67 \\ 20 \\ 80 \\ 54 \end{array} \right\} 138$	$\left. \begin{array}{l} 89 \\ 4 \\ 69 \\ 58 \end{array} \right\} 127$
$\left\{ \begin{array}{l} 302 \\ 212 \\ 1\bar{2}2 \\ 2\bar{2}2 \\ 4\bar{1}2 \\ 022 \\ 3\bar{2}2 \\ 402 \end{array} \right.$	3.3	$\left\{ \begin{array}{l} 3.47 \\ 3.39 \\ 3.29 \\ 3.29 \\ 3.27 \\ 3.22 \\ 3.22 \\ 3.19 \end{array} \right.$	180	$\left. \begin{array}{l} 19 \\ 91 \\ 48 \\ 35 \\ 9 \\ 61 \\ 57 \\ 60 \end{array} \right\} 151$	$\left. \begin{array}{l} 63 \\ 71 \\ 19 \\ 48 \\ 30 \\ 55 \\ 74 \\ 38 \end{array} \right\} 150$
$\left\{ \begin{array}{l} 312 \\ 122 \\ 4\bar{2}2 \\ 5\bar{1}2 \end{array} \right.$	3.1	$\left\{ \begin{array}{l} 3.15 \\ 3.09 \\ 3.08 \\ 3.02 \end{array} \right.$	118	$\left. \begin{array}{l} 12 \\ 17 \\ 83 \\ 88 \end{array} \right\} 123$	$\left. \begin{array}{l} 6 \\ 21 \\ 55 \\ 84 \end{array} \right\} 103$
222	-	2.91	-	42	41
412	-	2.90	-	41	33
$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{3}2 \\ 3\bar{3}2 \\ 6\bar{1}2 \\ 1\bar{3}2 \\ 4\bar{3}2 \\ 322 \\ 6\bar{2}2 \end{array} \right.$	2.8	$\left\{ \begin{array}{l} 2.81 \\ 2.80 \\ 2.78 \\ 2.78 \\ 2.74 \\ 2.73 \\ 2.72 \end{array} \right.$	78	$\left. \begin{array}{l} 35 \\ 46 \\ 25 \\ 3 \\ 43 \\ 1 \\ 14 \end{array} \right\} 78$	$\left. \begin{array}{l} 45 \\ 17 \\ 13 \\ 5 \\ 51 \\ 24 \\ 21 \end{array} \right\} 78$

a) F_o sono stati scalati per paragonarli con F_{cABCD}

4.1.2 - Risoluzione strutturale del clatrato di s-PPMS contenente toluene

L'immagine di diffrazione dei raggi X di fibra del clatrato contenente toluene (vedi figura 4.1B) è molto simile a quella del clatrato contenente benzene.³ Anche la cella elementare ortorombica proposta ($a = 19.5 \text{ \AA}$, $b = 13.5 \text{ \AA}$, $c = 7.9 \text{ \AA}$) che indicizza tutti i riflessi osservati nell'immagine di diffrazione di figura 4.1B è quasi identica a quella proposta per il clatrato contenente benzene ($a = 19.5 \text{ \AA}$, $b = 13.3 \text{ \AA}$, $c = 7.7 \text{ \AA}$). Inoltre, come nel caso del clatrato contenente benzene, i riflessi possono essere indicizzati in accordo con le assenze sistematiche hkl con $h+k=2n+1$. Questa stretta somiglianza tra le due forme clatrate ha fatto ipotizzare anche in questo caso una struttura impacchettata secondo il gruppo spaziale $C222_1$ in cui tutti gli elementi di simmetria della catena sono mantenuti anche nel cristallo. Per tale motivo le catene sono state disposte così come nella struttura del clatrato contenente benzene, come mostrato in figura 4.5, in modo tale che lungo l'asse b della cella ci fosse abbastanza spazio per ospitare le molecole ospiti.

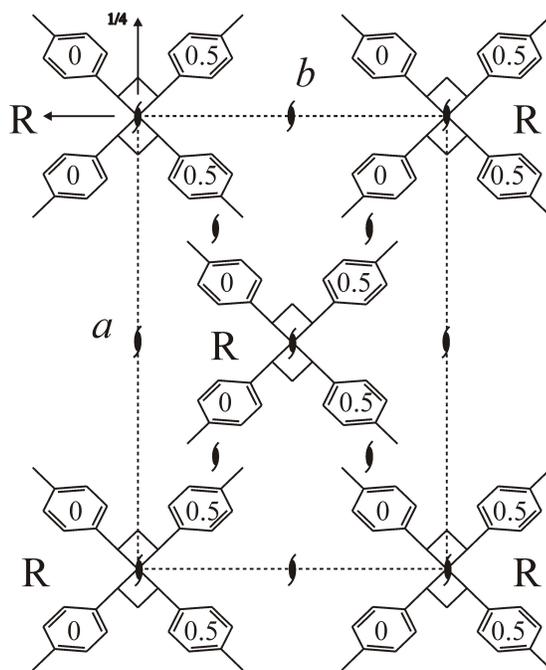


Figura 4.5 - Proiezione ab del modello di impacchettamento delle catene di s-PPMS nella cella ortorombica ($a = 19.5 \text{ \AA}$, $b = 13.3 \text{ \AA}$ e $c = 7.7 \text{ \AA}$) secondo il gruppo spaziale $C222_1$ proposto per la struttura cristallina clatrata di s-PPMS contenente benzene. Solo alcuni degli elementi cristallografici di simmetria sono mostrati. Sono inoltre mostrate le coordinate frazionarie approssimate z/c dei baricentri degli anelli toluilici. R = catena destrorsa.

Di seguito sono stati ricercati arrangiamenti ragionevoli per le molecole ospiti nelle cavità. La possibilità che il toluene potesse essere disposto nei modi mostrati in figura 4.6, con il suo asse binario coincidente con l'asse cristallografico 2 della catena (parallelo all'asse b della cella), in modo simile a come era stato trovato per la forma clatrata contenente benzene, è stata rapidamente scartata in quanto le distanze di non legame tra le molecole ospiti e la catena polimerica erano troppo corte (nell'intervallo 3.1-3.2Å).

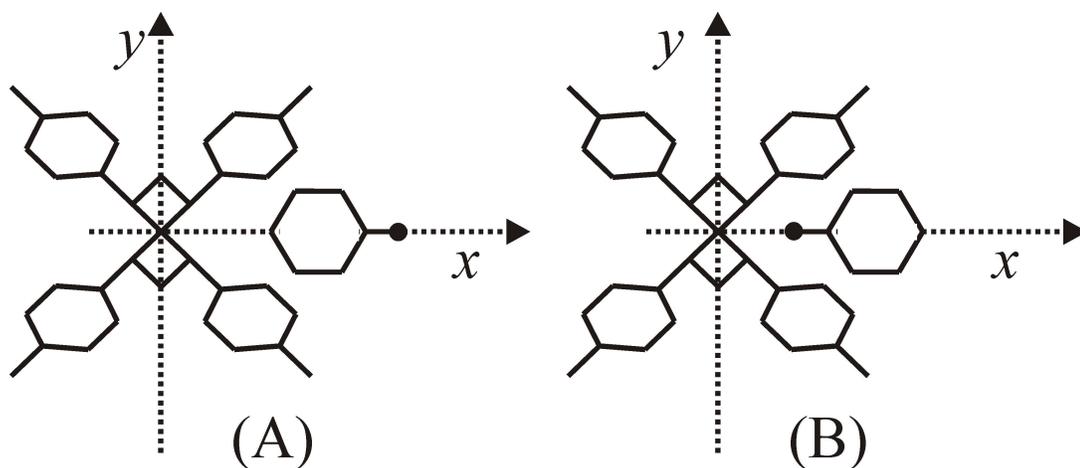


Figura 4.6 - Due possibili differenti orientazioni della molecola di toluene rispetto alla catena polimerica, con il suo asse binario coincidente con l'asse cristallografico 2 della catena (parallelo all'asse b della cella elementare).

Successivamente sono state ricercate orientazioni delle molecole ospiti (equivalenti dal punto di vista energetico e corrispondenti ad un buon impacchettamento) che conservassero l'asse binario anche se solo statisticamente. Per questa ragione, sono stati eseguiti calcoli di meccanica molecolare tenendo fisse le catene che delimitano le cavità come mostrato in figura 4.5 ma permettendo alle molecole ospiti di muoversi liberamente nella cavità. I due arrangiamenti, quasi isoenergetici, trovati in questo modo sono mostrati in figura 4.7. Essi sono differenti principalmente solo per l'orientazione dei gruppi metili del toluene rispetto alla catena di polimero.

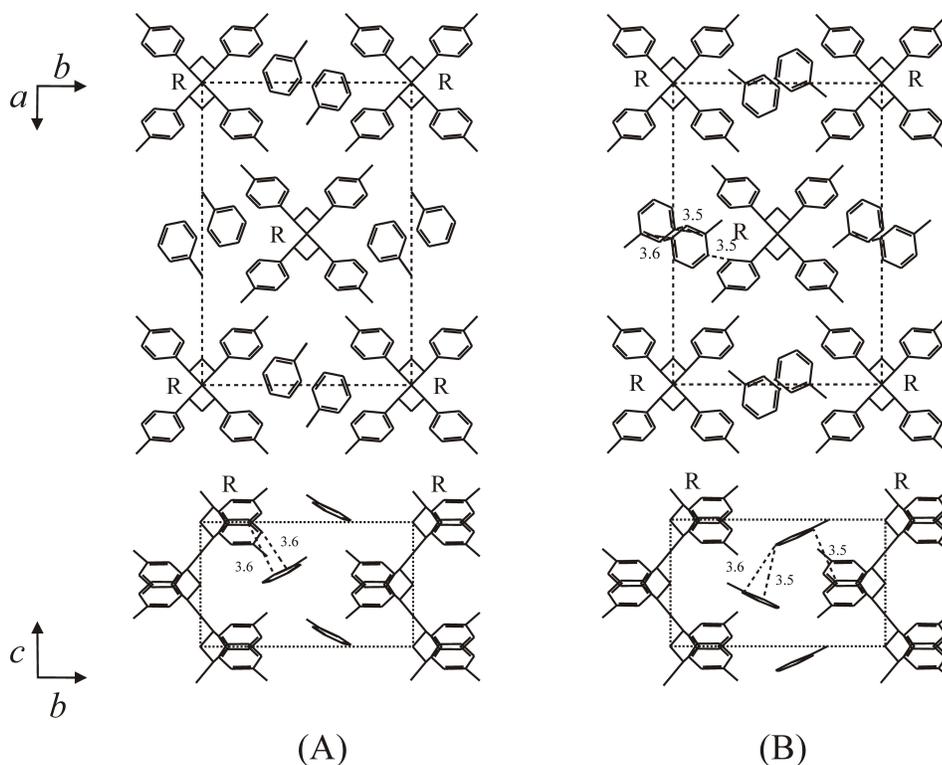


Figura 4.7 - Modelli di impacchettamento proposti per la struttura cristallina clatrata di s-PPMS contenente toluene secondo il gruppo spaziale $C222_1$. Nella parte inferiore sono mostrate le coppie di catene isomorfe lungo l'asse b . Sono inoltre mostrate in Å le distanze più corte di non legame. R = catena destrorsa.

L'accordo tra i fattori di struttura calcolati e quelli osservati per entrambi i modelli non è soddisfacente (in particolare si osserva un accordo accettabile per quanto riguarda i riflessi equatoriali ma deludente per i riflessi di primo e secondo strato). Un valore di R promettente (circa 20%) si ottiene quando viene considerato un modello statistico dei due, attribuendo alle molecole di toluene un fattore di occupazione di 0.5. Per migliorare ulteriormente l'accordo, si è pensato di abbassare la simmetria dei modelli mostrati in figura 4.7, ipotizzando che fosse possibile mantenere la simmetria $C222_1$ solo statisticamente, anche per quel che concerne la conformazione delle catene che possono subire piccole variazioni dipendenti dalla particolare orientazione assunta dalle adiacenti molecole ospiti. E' stato quindi preso in considerazione un modo alternativo di impacchettare le catene di polimero nella stessa cella elementare ortorombica secondo un gruppo spaziale $P2_1$, considerando indipendenti due catene di polimero per cella elementare. Seguendo questa ipotesi, è stata minimizzata l'energia di packing, secondo il gruppo spaziale $P2_1$, partendo dai quattro modelli relativi agli arrangiamenti delle catene e delle molecole già ritrovati nei modelli di figura 4.7. Sono stati

ottenuti quattro modelli isoenergetici mostrati in figura 4.8. Questi modelli sono a coppie legati da un quasi asse binario e sono sostanzialmente analoghi a quelli di figura 4.7, differenti solo per piccole variazioni conformazionali della catena di polimero e piccoli cambiamenti nell'orientazione delle molecole ospiti.

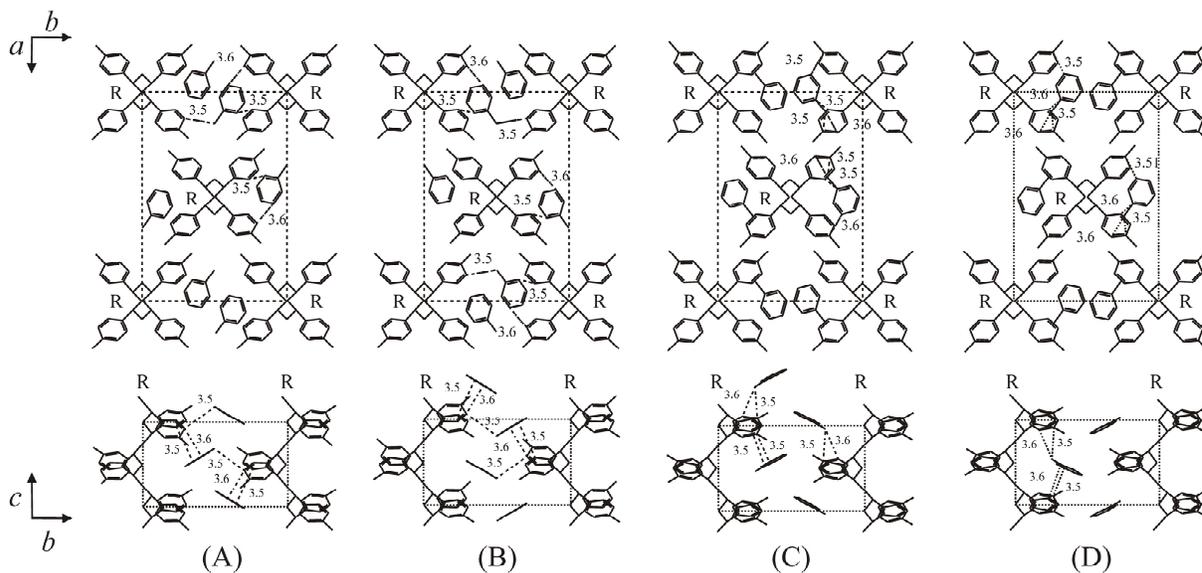


Figura 4.8 - Modelli di impacchettamento proposti per la struttura cristallina clatrata di s-PPMS contenente toluene secondo il gruppo spaziale $P2_1$. Nella parte inferiore sono mostrate le coppie di catene isomorfe lungo l'asse b . Sono inoltre mostrate in Å le distanze più corte di non legame. R = catena destrorsa.

Tutti i modelli di figura 4.8 sono caratterizzati da distanze corte di non legame tra atomi di carbonio sp^2 appartenenti agli anelli toluilici paralleli maggiori di 3.5Å che possono essere considerate ragionevoli. E' stato ottenuto un buon accordo ($R=16\%$) tra i fattori di struttura calcolati e osservati se viene fatto un modello statistico ottenuto dalla combinazione dei quattro modelli presentati (vedi tabella 4.4), che può ancora migliorare se consideriamo solo una parziale occupazione delle cavità ($R=14\%$ per un fattore di occupazione del 80%). E' importante sottolineare che il modello statistico finale ha quasi una simmetria $C222_1$, come risulta apparente dal valore circa nullo dei riflessi con indici di Miller hkl uguali a $h+k=2n+1$.

Tabella 4.4 - Paragone tra i fattori di struttura calcolati (F_c) per il modello statistico ottenuto dalla combinazione dei quattro modelli della forma clatrata di s-PPMS contenente toluene nel gruppo spaziale $P2_1$ presentati in figura 4.8 e quelli osservati (F_o), valutati dalle intensità osservate nell'immagine di diffrazione dei raggi X di figura 4.1B. Per le molecole di ospite è stato considerato un fattore di occupazione di 0.8. In tabella sono inoltre riportate le distanze di Bragg osservate (d_o), ricavate dall'immagine di diffrazione dei raggi X e quelle calcolate (d_c) per le cella elementare ortorombica proposta ($a = 19.5 \text{ \AA}$, $b = 13.5 \text{ \AA}$, $c = 7.9 \text{ \AA}$). I riflessi non osservati con F_c minore di 30 non sono stati riportati.

hkl	d_o (Å)	d_c (Å)	F_o	F_c
110	11.1	11.10	69	67
200	9.7	9.75	71	68
020	6.7	6.75	43	64
220	5.5	5.55	111	88
400	-	4.86	-	32
130	4.5	4.38	51	43
420	4.0	3.95	31	34
330	3.7	3.70	26	30
$\left\{ \begin{array}{l} 600 \\ 240 \end{array} \right\}$	3.2	$\left\{ \begin{array}{l} 3.25 \\ 3.19 \end{array} \right\}$	45	$\left. \begin{array}{l} 21 \\ 48 \end{array} \right\} 53$
150	-	2.67	-	34
$\left\{ \begin{array}{l} 111 \\ 201 \end{array} \right\}$	6.4	$\left\{ \begin{array}{l} 6.44 \\ 6.14 \end{array} \right\}$	61	$\left. \begin{array}{l} 72 \\ 6 \end{array} \right\} 72$
021	5.2	5.14	122	122
$\left\{ \begin{array}{l} 311 \\ 221 \end{array} \right\}$	4.7	$\left\{ \begin{array}{l} 4.70 \\ 4.54 \end{array} \right\}$	181	$\left. \begin{array}{l} 110 \\ 83 \end{array} \right\} 138$
401	4.2	4.15	90	121
$\left\{ \begin{array}{l} 511 \\ 331 \end{array} \right\}$	3.4	$\left\{ \begin{array}{l} 3.39 \\ 3.35 \end{array} \right\}$	64	$\left. \begin{array}{l} 61 \\ 30 \end{array} \right\} 68$
041	-	3.10	-	31
$\left\{ \begin{array}{l} 601 \\ 241 \end{array} \right\}$	3.0	$\left\{ \begin{array}{l} 3.01 \\ 2.96 \end{array} \right\}$	36	$\left. \begin{array}{l} 18 \\ 23 \end{array} \right\} 29$
$\left\{ \begin{array}{l} 531 \\ 621 \end{array} \right\}$	2.7	$\left\{ \begin{array}{l} 2.76 \\ 2.75 \end{array} \right\}$	21	$\left. \begin{array}{l} 13 \\ 23 \end{array} \right\} 26$
$\left\{ \begin{array}{l} 112 \\ 202 \end{array} \right\}$	3.7	$\left\{ \begin{array}{l} 3.72 \\ 3.66 \end{array} \right\}$	91	$\left. \begin{array}{l} 59 \\ 77 \end{array} \right\} 97$

022	3.3	3.41 3.38 3.36 3.27 3.22 3.07	120	62	116
302				1	
122				1	
312				64	
222				37	
402				66	
132	2.8	2.93 2.84 2.79 2.78 2.72 2.70	87	28	85
232				0	
422				66	
502				0	
512				43	
332				14	

4.2 - Ulteriori considerazioni strutturali

Nello studio strutturale della forma clatrata contenente toluene è stata anche presa in considerazione la possibilità che essa potesse essere una forma clatrata appartenente alla classe α con due molecole di ospite per cavità come ottenuto nel caso del clorobenzene. I riflessi sperimentali sono stati indicizzati con una cella monoclinica (mostrata in figura 4.9), equivalente a quella ortorombica prima descritta, con costanti di cella $a = 23.7\text{\AA}$, $b = 11.9\text{\AA}$, $c = 7.9\text{\AA}$ e $\gamma = 110.6^\circ$.

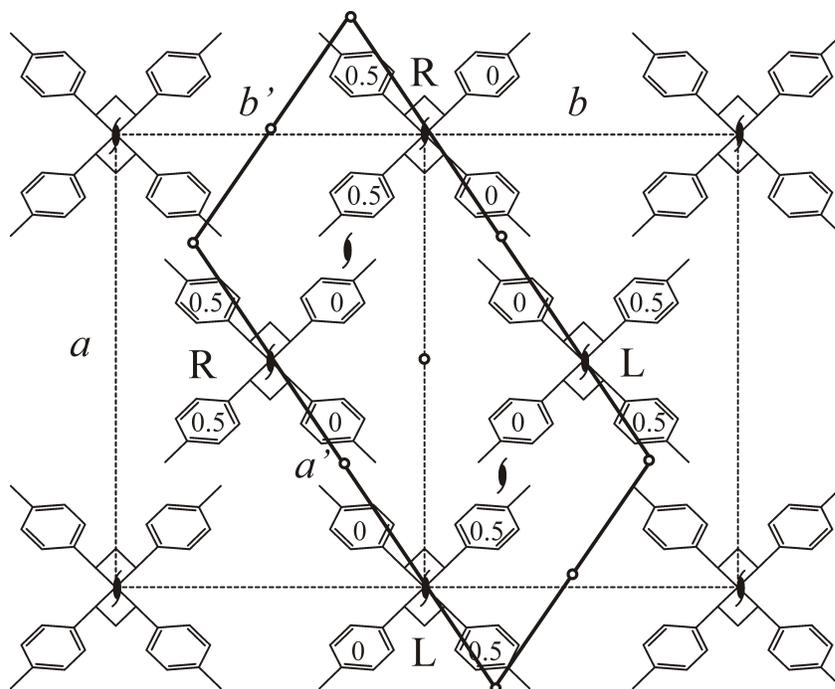


Figura 4.9 - Rappresentazione schematica della disposizione delle catene nelle celle elementari ortorombica (linea tratteggiata) e monoclina (linea continua) proposte per la struttura della forma clatrata di s-PPMS contenente toluene. In figura sono mostrati anche gli elementi cristallografici di simmetria e le coordinate frazionarie z/c approssimate del baricentro degli anelli per la cella monoclina secondo il gruppo spaziale $P2_1/a$. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

E' interessante notare che questa ultima cella è molto simile a quella descritta prima in questo capitolo per la forma clatrata contenente clorobenzene ed inoltre ha un volume quasi uguale (2085\AA^3 rispetto a 2055\AA^3 del clatrato di clorobenzene). E' possibile ciò in quanto tutti i riflessi osservati possono essere indicizzati anche con una cella monoclina con gruppo spaziale $P2_1/a$, in accordo con le assenze sistematiche dei riflessi $hk0$ con $h=2n+1$, come nel caso del clatrato contenente clorobenzene. Analogamente noi abbiamo cercato di trovare delle ragionevoli disposizioni delle molecole ospiti nelle cavità formate da catene enantiomorfe lungo la direzione $b'+a'/2$ (vedi figura 4.9). Come risultato finale sono stati trovati due situazioni di minima energia, quasi isoenergetiche, nelle quali le molecole di toluene sono disposte in modo molto simile alle molecole di clorobenzene dei modelli di figura 4.3A e 4.3B. E' importante sottolineare che l'energia di questi modelli è la stessa di quelli a più bassa energia trovati per la simmetria $P2_1$. Comunque, anche se questi ultimi modelli sono uguali da un punto di vista energetico ai precedenti, un accordo soddisfacente tra i fattori di struttura

(per una combinazione statistica dei due modelli) calcolati ed osservati si ha solo per i riflessi equatoriali, mentre risulta alquanto deludente per i riflessi di strato. Questo risultato non è sorprendente se si considera (i) che le catene destre e sinistre hanno la stessa proiezione lungo l'asse c ma differiscono significativamente per quanto riguarda l'orientazione dei toluili nello spazio e (ii) che il primo modello presenta tutte eliche della stessa chiralità mentre il secondo ha il 50% di eliche destre e il 50% di eliche sinistre.

Nel caso della forma clatrata contenente clorobenzene un paragone analogo non può essere fatto in quanto non è possibile indicizzare i riflessi sperimentali con una cella ortorombica equivalente a quella monoclinica preposta. Tuttavia, per questo ultimo caso, abbiamo cercato di trovare dei possibili modelli di impacchettamento nell'ipotesi di un clatrato di classe β usando la stessa cella ortorombica trovata per il clatrato contenente toluene. I modelli di impacchettamento trovati per questa ipotesi attraverso calcoli di energia di impacchettamento sono analoghi a quelli già trovati per il clatrato contenente toluene e sono caratterizzati dalle stesse energie di impacchettamento dei modelli proposti nel paragrafo 4.1.1 per il clatrato di s-PPMS contenente clorobenzene appartenente alla classe α .

Queste analisi strutturali addizionali sulle forme clatrate di s-PPMS contenenti clorobenzene e toluene sono in accordo con l'aspettativa che molecole isomorfe come queste avrebbero dovuto dare lo stesso tipo di struttura clatrata, come suggerito dai calcoli di energia di impacchettamento che mostrano che entrambi potevano dare clatratati di classe α e β con la stessa probabilità. Tuttavia queste due molecole si comportano in maniera differente; la prima porta ad una struttura clatrata di classe α mentre la seconda ad una di classe β . Questo differente comportamento potrebbe trovare una possibile spiegazione nel fatto che il clorobenzene è una molecola molto più polare rispetto al toluene. Per questa ragione l'accoppiamento nella cavità di tipo α di due molecole di clorobenzene in modo antiparallelo potrebbe generare un guadagno energetico che non è stato possibile evidenziare con i nostri calcoli di meccanica molecolare. Probabilmente, metodi di calcolo *ab initio* potrebbero valutare in modo migliore il contributo delle molecole ospiti all'energia di impacchettamento.

In conclusione, è possibile affermare che questi risultati sottolineano il fatto che per questo polimero la scelta di una particolare organizzazione strutturale nel processo di formazione del clatrato non è facilmente riconducibile solo ad effetti di natura sterica ma sembra essere strettamente dipendente anche dalla natura chimica della molecola ospite.

Questo comportamento è molto differente da ciò che si osserva nel caso delle strutture clatrate di s-PS, per le quali sono stati trovati solo clatratati di classe α , nel cui packing dominano le interazioni intermolecolari tra le catene di polimero. Infatti essi presentano tutti

una simmetria $P2_1/a$ con lo stesso impacchettamento di eliche enantiomorfe lungo il piano ac e la sostituzione di una molecola ospite con un'altra produce come unico effetto uno shift degli strati di catene lungo il piano ac ed una piccola variazione della distanza tra loro, come sottolineato dai cambiamenti dei soli parametri di cella b e γ .

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- (1) La Camera D, Petraccone V, Artimagnella S, Ruiz De Ballesteros Macromol. Symp. **2001**;166:157-163.
- (2) Petraccone V, La Camera D, Caporaso L, De Rosa C. Macromolecules **2000**;33:2610-2615.
- (3) La Camera D, Petraccone V, Artimagnella S, Ruiz De Ballesteros O. Macromolecules **2001**;34:7762-7766.

Capitolo 5

Forme clatrate miste (α e β) di poli(*p*-metilstirene) sindiotattico contenente benzilcloruro

Nel capitolo 4 sono state presentate le risoluzioni strutturali dei clatrati contenenti clorobenzene e toluene. E' stato visto che questi due clatrati, nonostante il simile ingombro sterico delle due molecole ospiti, cristallizzano in strutture diverse anche se dal punto di vista energetico è stato sottolineato che queste due strutture sono caratterizzate quasi dalla stessa energia di impacchettamento e ciò è in accordo con l'aspettativa che molecole isomorfe come queste avrebbero dovuto dare lo stesso tipo di struttura clatrata, o quantomeno clatrati di classe α e β con la stessa probabilità. Il clatrato contenente clorobenzene è risultato appartenere ai clatrati di classe α mentre quello contenente toluene a quelli di classe β . Vedremo che tali strutture possono essere considerate come strutture limite ordinate di possibili clatrati disordinati contenenti cavità sia di tipo α che β . Situazioni disordinate sono infatti state ottenute utilizzando come molecole ospiti benzilcloruro e stirene.

In questo capitolo viene presentata la risoluzione strutturale del clatrato di s-PPMS contenente benzilcloruro, una molecola che potrebbe essere considerata omologa superiore sia al toluene che al clorobenzene, che genera strutture clatrate disordinate che presentano cavità sia di tipo α che β .

Fibre orientate della forma clatrata contenenti benzilcloruro sono state ottenute esponendo fibre di forma IV ai vapori di benzilcloruro per 4 giorni a temperatura ambiente, tenendo fisse le estremità dei provini. L'immagine di diffrazione dei raggi X di una fibra del clatrato di s-PPMS contenente benzilcloruro è riportata in figura 5.1.

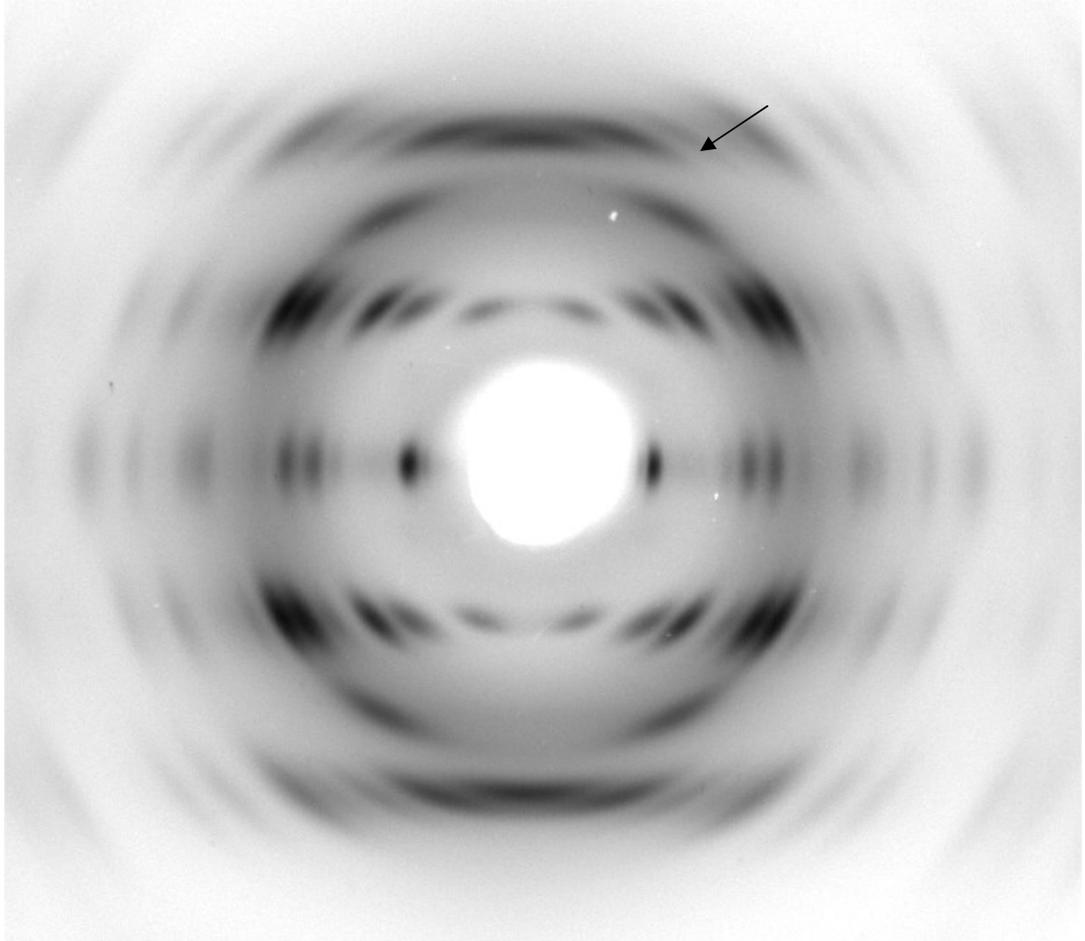


Figura 5.1 - Immagine di diffrazione dei raggi X di un campione orientato di forma clatrata di s-PPMS contenente benzilcloruro. La presenza di una piccola quantità di forma IV è rivelata dal riflesso a $2\theta = 20.4^\circ$ (indicato da una freccia) corrispondente al più forte riflesso di questa forma.

I riflessi osservati possono essere indicizzati in termini di una cella elementare monoclinica con costanti $a = 26.2\text{\AA}$, $b = 11.8\text{\AA}$, $c = 7.9\text{\AA}$ e $\gamma = 116^\circ$. Il gruppo spaziale suggerito è il $P2_1/a$, in accordo con le assenze sistematiche dei riflessi $hk0$ con $h = 2n+1$ e dei riflessi $00l$ con $l = 2n+1$.

Di seguito viene riportato lo spettro di polveri di un campione clatrato di s-PPMS contenente benzilcloruro ottenuto da procedure di casting, sciogliendo il polimero in benzilcloruro alla temperatura di circa 60°C e lasciando evaporare il solvente a temperatura ambiente.

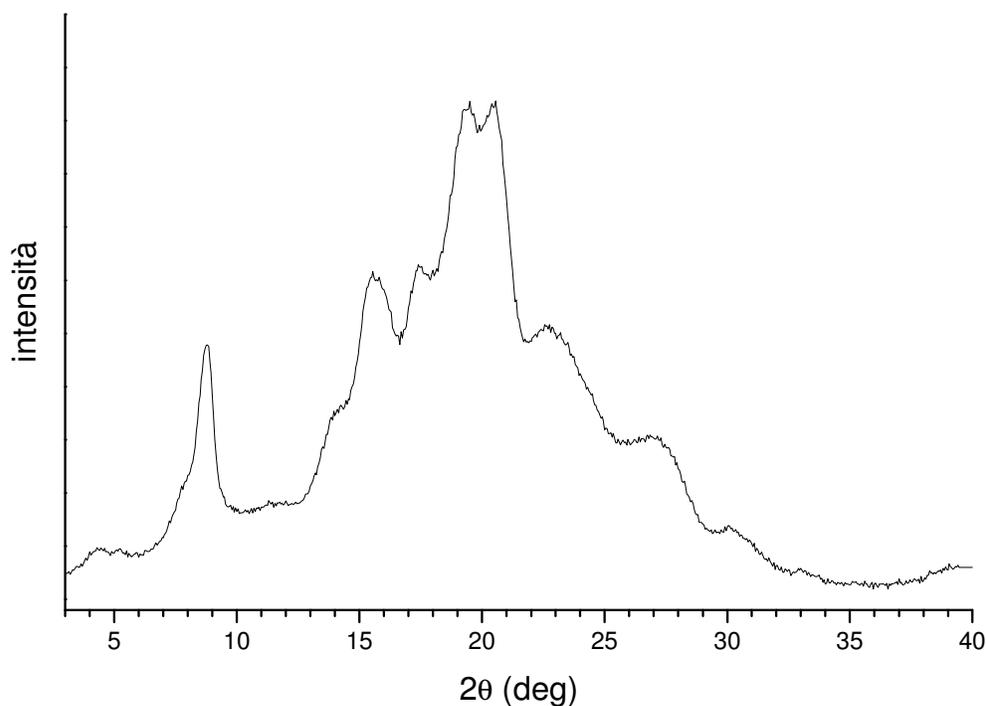


Figura 5.2 - Profilo di diffrazione dei raggi X di un campione disorientato ottenuto da procedure di casting con benzilcloruro.

La posizione e l'intensità dei riflessi osservati nell'immagine di diffrazione di figura 5.1 e nel profilo di diffrazione di polveri di figura 5.2 sono riportate in tabella 5.1. Dall'analisi della tabella si evince che si tratta della stessa forma cristallina in forma orientata e disorientata.

L'analisi termogravimetrica eseguita sul campione cristallino disorientato, il cui spettro di diffrazione dei raggi X è riportato in figura 5.2, indica una perdita in peso del 27%, che insieme al dato di densità ricavato con il metodo della flottazione ($d = 1.05\text{g/cm}^3$) ci lascia ipotizzare un rapporto molecola/catena di polimero nella cella elementare pari a due. La somiglianza tra la cella elementare proposta e quella dei clatrati di classe α contenenti *o*-diclorobenzene e clorobenzene ci suggerisce che questo clatrato può essere un clatrato di classe α contenente due molecole per cavità. Seguendo questa ipotesi, attraverso calcoli di meccanica molecolare, sono stati trovati diversi modelli di impacchettamento e i migliori, aventi circa la stessa energia, sono riportati in figura 5.3.

Tabella 5.1. Angoli di diffrazione ($2\theta_o$), distanze di Bragg (d_o), ed intensità (I_o) in unità arbitrarie (AU) dei riflessi osservati sugli strati (l) dell'immagine di diffrazione dei raggi X della fibra di clatrato di s-PPMS contenente benzilcloruro mostrata in figura 5.1. Sono riportati per paragone anche gli angoli di diffrazione del profilo di polveri di figura 5.2.

fibra				polveri
l	$2\theta_o$ (deg)	d_o (Å)	I_o (AU)	$2\theta_o$ (deg)
0	7.4	11.9	99	7.5
0	8.5	10.4	6395	8.8
1	11.7	7.6	906	11.6
0	13.8	6.4	676	13.9
1	13.9	6.4	3287	
0	15.1	5.9	3015	15.5
1	15.4	5.8	5381	
0	16.9	5.2	2655	17.5
1	17.8	5.0	1114	
1	19.2	4.6	7110	19.5
1	20.2	4.4	9630	20.5
1	21.9	4.1	1480	22.5
0	22.7	3.9	2063	
2	23.7	3.7	7000	23.8
2	25.0	3.6	1607	
1	26.5	3.4	894	26.8
2	27.4	3.3	2994	
0	27.5	3.2	520	
1	29.7	3.0	620	30.1
2	30.5	2.9	455	
0	30.7	2.9	1248	

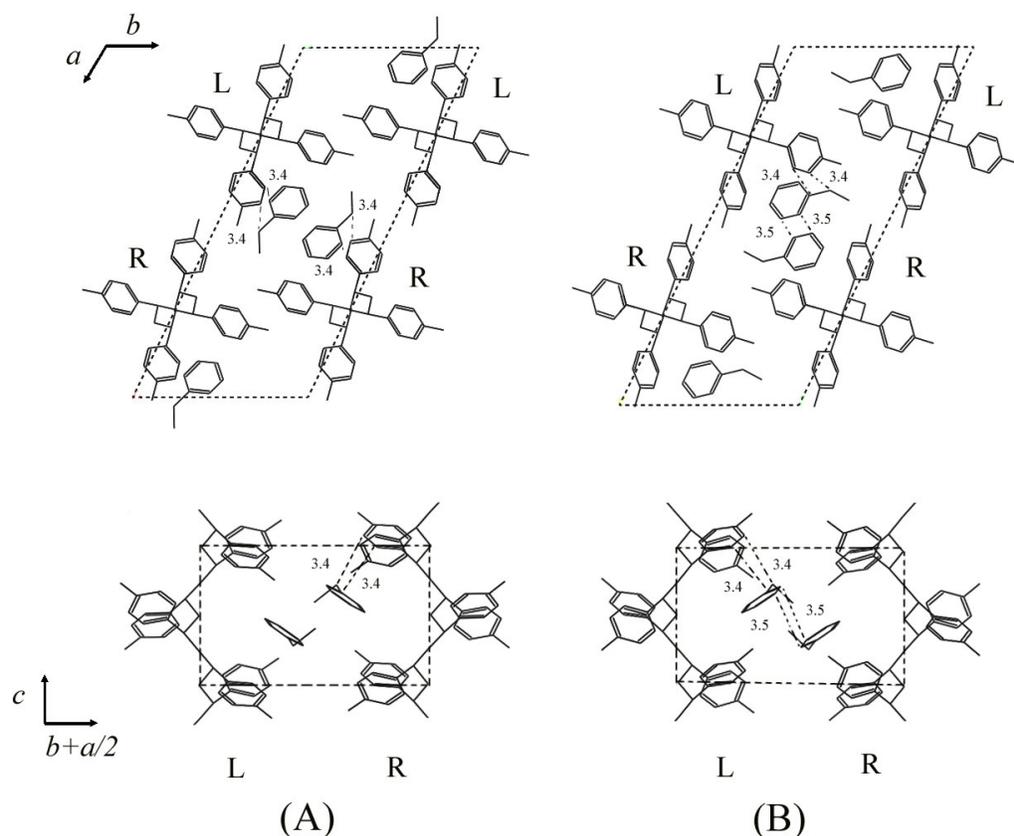


Figura 5.3. Modelli di impacchettamento proposti per la struttura cristallina clatrata di s-PPMS contenente benzilcloruro nel gruppo spaziale $P2_1/a$ (classe α). Nella proiezione $c(b+a/2)$ sono mostrate solo una coppia di catene enantiomorfe. Le distanze di non legame più corte tra gli atomi sono espresse in Å. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

E' interessante notare che le disposizioni delle coppie di molecole ospiti nei due modelli è tale che le molecole di benzilcloruro sono correlate da un quasi asse binario, così come accade per il clatrato contenente clorobenzene. Le distanze più corte tra atomi non legati sono di 3.4-3.5Å e sono mostrate in figura 5.3. Tutte le distanze di non legame tra atomi appartenenti a diverse catene di polimero sono maggiori di 3.7Å.

Purtroppo non si ottiene un buon accordo tra i fattori di struttura calcolati e quelli osservati per nessuno dei due modelli presi singolarmente anche se per una combinazione statistica dei due modelli si ottiene un ottimo accordo per i riflessi equatoriali mentre sugli strati l'accordo resta alquanto deludente. Ciò ci ha indotto a considerare la possibilità di strutture disordinate nelle quali le catene di polimero di una data chiralità possono essere sostituite da quelle di chiralità opposta mantenendo inalterata la posizione dei gruppi metilici,

trasformando così una originale cavità α , delimitata da catene enantiomorfe, in due cavità β delimitate da catene isomorfe.

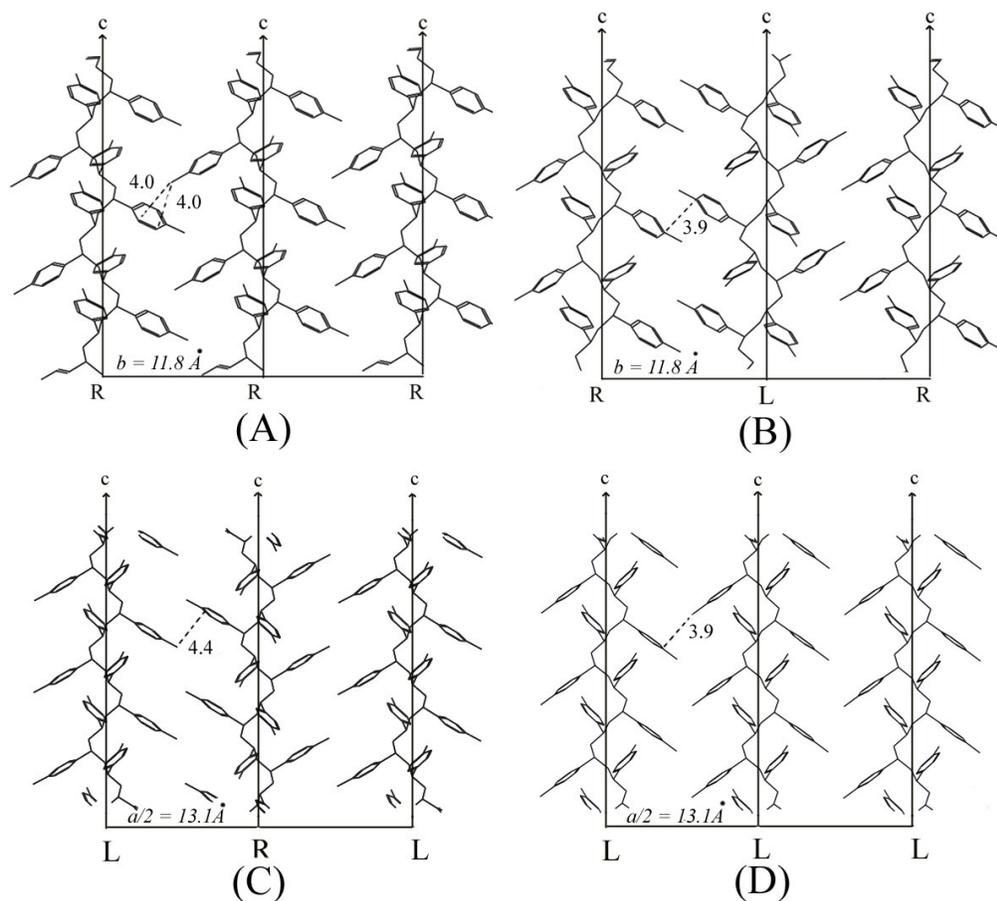
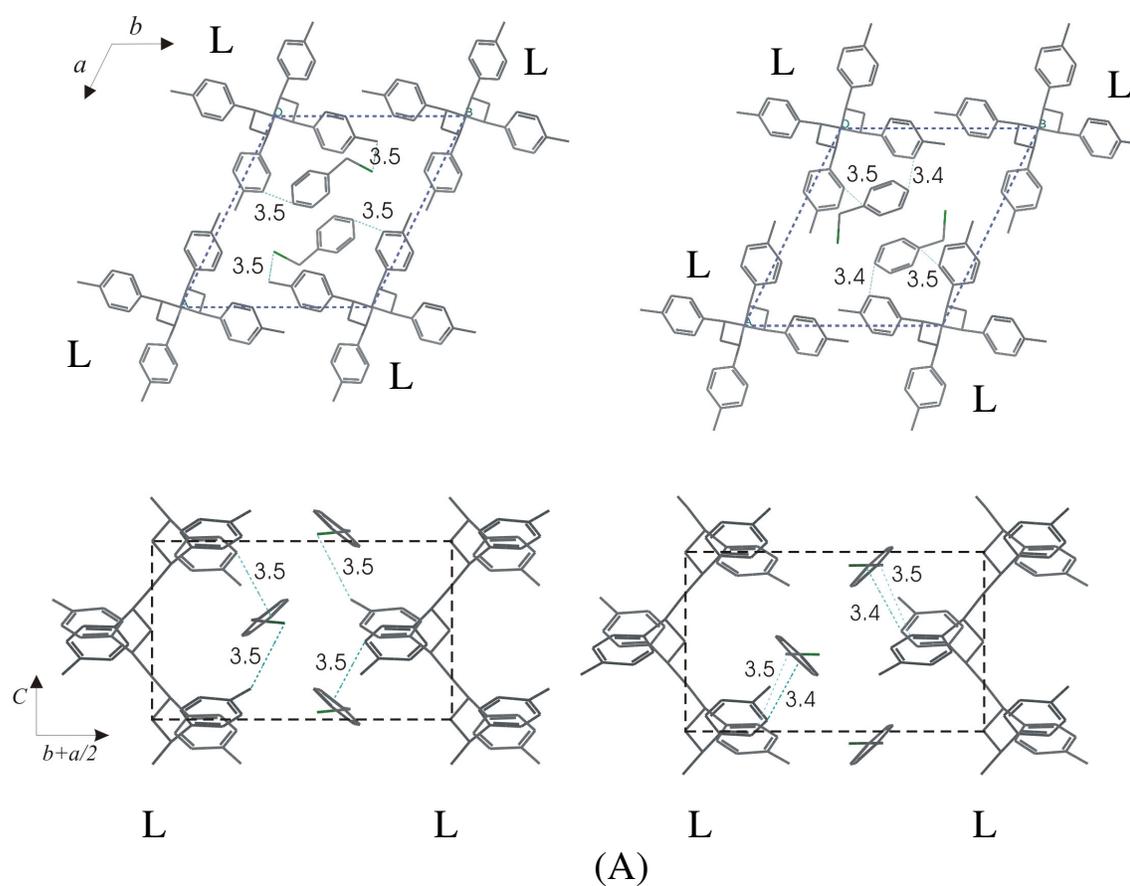


Figura 5.4 – Proiezione perpendicolare al piano bc (A,B) e ac (C,D) per uno strato di catene nella struttura cristallina clatrata di *s*-PPMS contenente benzilcloruro. In A e C sono mostrate le successioni di catene con la giusta chiralità, mentre in B e D sono rappresentati due successioni in cui una catena di chiralità R è stata sostituita con una di chiralità L. Le distanze di non legame più corte tra gli atomi sono espresse in Å. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

Per verificare la fattibilità di questo disordine siamo andati a verificare l'effetto di una sostituzione di una catena R con una catena L negli strati di catene parallele ai piani bc ed ac . E' evidente dalla figura 5.4 che questa sostituzione è possibile senza significative ripercussioni sull'impacchettamento complessivo delle sole catene. Abbiamo poi verificato la

possibilità di introdurre due molecole di benzilcloruro tra le catene disposte lungo la direzione $b+a/2$ della cella elementare, quando una originale cavità α , delimitata da catene enantiomorfe, è trasformata in due cavità β delimitate da catene isomorfe per effetto del disordine ipotizzato. A questo fine sono stati ricercati, attraverso calcoli di meccanica molecolare, modelli nel gruppo spaziale $P2_1$ (utilizzando una asse a dimezzato rispetto ai modelli nel gruppo spaziale $P2_1/a$) atti a simulare un clatrato di classe β contenente benzilcloruro, del tipo che si genererebbe nella struttura disordinata. I quattro modelli trovati, ad energia più bassa, sono risultati circa isoenergetici con quelli trovati in precedenza per l'impacchettamento di tipo α (descritti in figura 5.3) e sono riportati in figura 5.5.



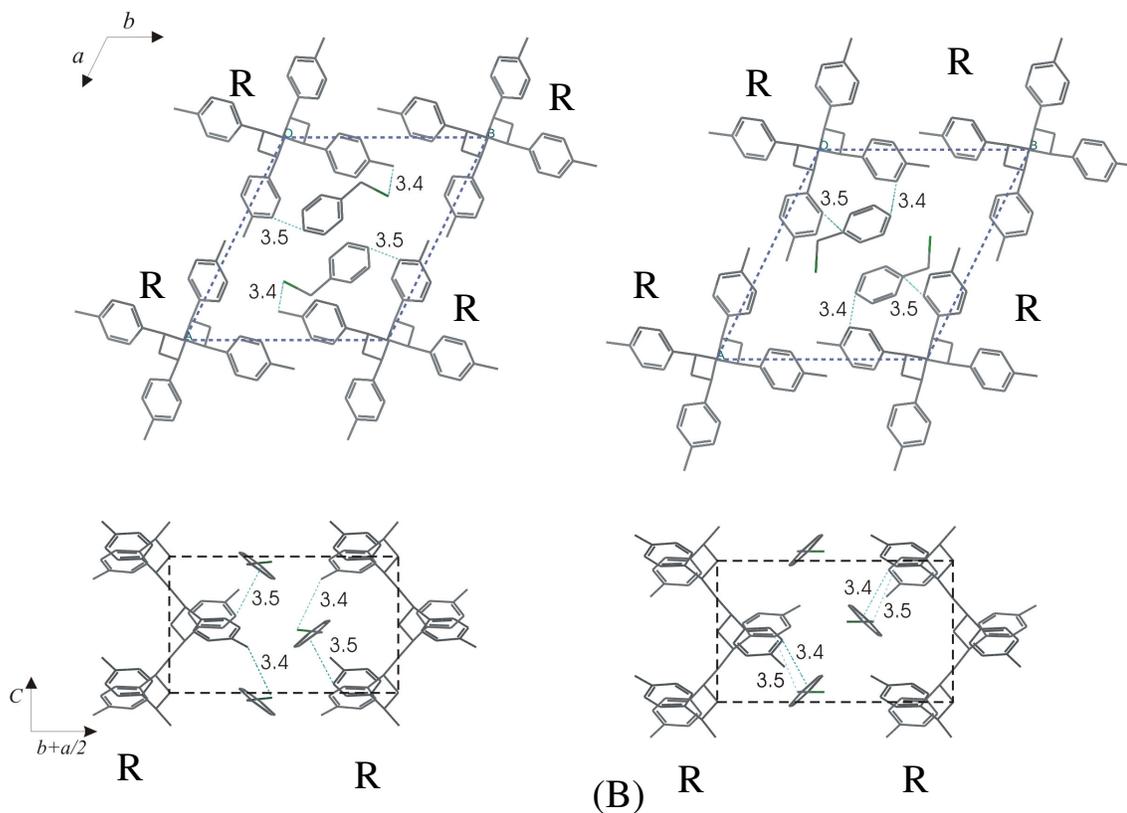


Figura 5.5 (A) – (B) Modelli di impacchettamento proposti per la struttura cristallina clatrata di *s*-PPMS contenente benzilcloruro nel gruppo spaziale $P2_1$ (classe β). Questi modelli sono stati ottenuti dimezzando l'asse *a* delle corrispondenti celle nel gruppo spaziale $P2_1/a$ (riportate in figura 5.3). Nella proiezione $c(b+a/2)$ sono mostrate coppie di catene isomorfe. Le distanze di non legame più corte tra gli atomi sono espresse in Å. R = catena destrorsa, L = catena sinistrorsa.

Il confronto con i modelli di figura 5.3 e l'analisi precedentemente presentata in figura 5.4 permettono di concludere che il disordine ipotizzato è decisamente possibile.

Per simulare questo disordine R/L abbiamo preso in considerazione modelli statistici, ottenuti combinando i modelli clatrati di tipo α (riportati in figura 5.3) e quelli di tipo β (riportati in figura 5.5). Tali modelli statistici vanno a introdurre in ogni sito occupato dalle catene un disordine R/L di catene dipendenti dalle frazioni di strutture α/β considerate.

Nei modelli statistici il peso dato alle strutture α viene equiripartito nei due modelli α proposti (figura 5.3) e il peso dato alle strutture β viene ripartito equamente nei quattro modelli β proposti (figura 5.5). Questo disordine, corrispondente ad una mescolanza nei

crystalli di cavità α e β , ben riproduce i dati sperimentali. La conseguenza di questo disordine è infatti l'abbassamento dei fattori di struttura calcolati di strato hkl , con $h = 2n + 1$. Questo fatto è favorevole per la maggior parte dei riflessi calcolati di strato il cui accordo con quelli sperimentali era deludente, mentre lascia praticamente inalterata la proiezione delle catene e delle molecole lungo l'asse di catena c non disturbando quindi il buon accordo per il profilo equatoriale che era stato calcolato prima per le sole celle di classe α . Il miglior accordo tra i fattori di struttura calcolati e quelli ricavati dalle intensità sperimentali (vedi tabella 5.2) (per il quale è stato calcolato il più basso indice di disaccordo $R = 16\%$) si è avuto mescolando le strutture $\alpha + \beta$ in una proporzione pari al 40/60. Dai calcoli sinora effettuati risulta evidente che anche per il clatrato contenente stirene come molecola ospite esiste un disordine del tipo $\alpha + \beta$ presentato per il clatrato contenente benzilcloruro. Dati circa le frazioni di strutture $\alpha + \beta$ utilizzate per descrivere al meglio il disordine nella struttura clatrata contenente stirene non sono al momento disponibili.

Alla luce di questo risultato è possibile concludere che le strutture dei clatrati con il toluene ed il clorobenzene, che presentano un arrangiamento delle catene sostanzialmente analogo a quello presentato dal clatrato contenente benzilcloruro, possono essere considerate le due strutture limite ordinate contenenti solo cavità di tipo α o solo cavità di tipo β di un continuum di strutture disordinate del tipo $\alpha + \beta$ di cui la struttura risolta rappresenta un caso particolare.

Tabella 5.2. Paragone tra i fattori di struttura osservati (F_o), determinati dalle intensità osservate nell'immagine di diffrazione dei raggi X di fibra mostrata in figura 5.1 e i fattori di struttura calcolati per la statistica dei modelli di figura 5.3 e 5.5 nel gruppo spaziale $P2_1$. Sono inoltre riportate le distanze di Bragg, osservate e calcolate per la cella monoclinica proposta ($a = 26.2\text{\AA}$, $c = 11.8\text{\AA}$, $c = 7.9\text{\AA}$ e $\gamma = 116^\circ$). I riflessi non osservati con F_c minore di 30 non sono stati riportati.

hkl	d_o (Å)	d_c (Å)	$F_o^{a)}$	F_c
200	11.9	11.77	11	10
$\left\{ \begin{array}{l} 010 \\ 2\bar{1}0 \end{array} \right.$	10.4	$\left. \begin{array}{l} 10.61 \\ 10.49 \end{array} \right\}$	79	$\left. \begin{array}{l} 10 \\ 83 \end{array} \right\} 83$
$\left\{ \begin{array}{l} 210 \\ 4\bar{1}0 \end{array} \right.$	6.4	$\left. \begin{array}{l} 6.58 \\ 6.50 \end{array} \right\}$	33	$\left. \begin{array}{l} 18 \\ 27 \end{array} \right\} 33$

$\left. \begin{matrix} \bar{2}20 \\ 400 \end{matrix} \right\}$	5.9	$\begin{matrix} 5.90 \\ 5.89 \end{matrix}$	73	$\left. \begin{matrix} 41 \\ 46 \end{matrix} \right\}$ 61
$\left. \begin{matrix} 020 \\ \bar{4}20 \end{matrix} \right\}$	5.3	$\begin{matrix} 5.30 \\ 5.25 \end{matrix}$	73	$\left. \begin{matrix} 53 \\ 64 \end{matrix} \right\}$ 83
410	-	4.39	-	53
220	-	4.20	-	38
$6\bar{2}0$	-	4.14	-	46
$\left. \begin{matrix} 600 \\ \bar{2}30 \\ \bar{4}30 \end{matrix} \right\}$	3.9	$\begin{matrix} 3.92 \\ 3.89 \\ 3.87 \end{matrix}$	75	$\left. \begin{matrix} 52 \\ 30 \\ 49 \end{matrix} \right\}$ 77
$\left. \begin{matrix} 420 \\ \bar{8}20 \\ 610 \\ \bar{8}\bar{1}0 \end{matrix} \right\}$	3.2	$\begin{matrix} 3.29 \\ 3.25 \\ 3.25 \\ 3.22 \end{matrix}$	42	$\left. \begin{matrix} 15 \\ 42 \\ 12 \\ 2 \end{matrix} \right\}$ 46
$\left. \begin{matrix} 230 \\ \bar{4}40 \\ 800 \\ \bar{2}40 \\ \bar{6}40 \end{matrix} \right\}$	2.9	$\begin{matrix} 3.04 \\ 2.95 \\ 2.94 \\ 2.87 \\ 2.85 \end{matrix}$	69	$\left. \begin{matrix} 9 \\ 37 \\ 8 \\ 42 \\ 14 \end{matrix} \right\}$ 58
101	7.6	7.49	13	1
$\left. \begin{matrix} 201 \\ 011 \\ \bar{2}\bar{1}1 \end{matrix} \right\}$	6.4	$\begin{matrix} 6.56 \\ 6.33 \\ 6.31 \end{matrix}$	48	$\left. \begin{matrix} 21 \\ 15 \\ 10 \end{matrix} \right\}$ 27
$\left. \begin{matrix} 111 \\ \bar{3}\bar{1}1 \\ 301 \end{matrix} \right\}$	5.7	$\begin{matrix} 5.75 \\ 5.71 \\ 5.57 \end{matrix}$	71	$\left. \begin{matrix} 66 \\ 10 \\ 36 \end{matrix} \right\}$ 76
$\left. \begin{matrix} 211 \\ \bar{4}\bar{1}1 \end{matrix} \right\}$	5.0	$\begin{matrix} 5.05 \\ 5.02 \end{matrix}$	37	$\left. \begin{matrix} 32 \\ 24 \end{matrix} \right\}$ 40
$\left. \begin{matrix} \bar{2}21 \\ 401 \\ \bar{1}21 \\ \bar{3}21 \end{matrix} \right\}$	4.6	$\begin{matrix} 4.73 \\ 4.72 \\ 4.64 \\ 4.62 \end{matrix}$	101	$\left. \begin{matrix} 15 \\ 74 \\ 28 \\ 27 \end{matrix} \right\}$ 85

$\left. \begin{array}{l} 021 \\ 311 \\ 4\bar{2}1 \\ 5\bar{1}1 \end{array} \right\}$	4.4	$\begin{array}{l} 4.40 \\ 4.40 \\ 4.37 \\ 4.37 \end{array}$	122	$\left. \begin{array}{l} 48 \\ 11 \\ 109 \\ 37 \end{array} \right\} 125$
$\left\{ \begin{array}{l} 121 \\ 501 \\ 5\bar{2}1 \end{array} \right.$	4.1	$\begin{array}{l} 4.07 \\ 4.05 \\ 4.03 \end{array}$	51	$\left. \begin{array}{l} 27 \\ 30 \\ 25 \end{array} \right\} 48$
$6\bar{1}1$	-	3.81	-	39
$6\bar{2}1$	-	3.67	-	77
$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{3}1 \\ 4\bar{3}1 \\ 1\bar{3}1 \\ 511 \\ 5\bar{3}1 \\ 7\bar{1}1 \\ 321 \\ 7\bar{2}1 \end{array} \right.$	3.4	$\begin{array}{l} 3.49 \\ 3.48 \\ 3.38 \\ 3.38 \\ 3.36 \\ 3.36 \\ 3.35 \\ 3.32 \end{array}$	47	$\left. \begin{array}{l} 41 \\ 68 \\ 13 \\ 4 \\ 20 \\ 1 \\ 5 \\ 2 \end{array} \right\} 83$
031	-	3.23	-	40
$\left\{ \begin{array}{l} 701 \\ 131 \\ 421 \\ 7\bar{3}1 \\ 8\bar{2}1 \\ 611 \\ 8\bar{1}1 \end{array} \right.$	3.0	$\begin{array}{l} 3.09 \\ 3.04 \\ 3.04 \\ 3.01 \\ 3.00 \\ 3.00 \end{array}$	42	$\left. \begin{array}{l} 12 \\ 13 \\ 21 \\ 7 \\ 28 \\ 26 \\ 7 \end{array} \right\} 48$
$\left\{ \begin{array}{l} 102 \\ 1\bar{1}2 \\ 202 \\ 012 \\ 2\bar{1}2 \end{array} \right.$	3.8	$\begin{array}{l} 3.90 \\ 3.75 \\ 3.74 \\ 3.70 \\ 3.70 \end{array}$	73	$\left. \begin{array}{l} 19 \\ 38 \\ 29 \\ 8 \\ 67 \end{array} \right\} 85$
$\left\{ \begin{array}{l} 112 \\ 3\bar{1}2 \\ 302 \\ 212 \end{array} \right.$	3.6	$\begin{array}{l} 3.57 \\ 3.56 \\ 3.53 \\ 3.39 \end{array}$	65	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 14 \\ 1 \\ 43 \end{array} \right\} 45$

$\left\{ \begin{array}{l} 4\bar{1}2 \\ 2\bar{2}2 \\ 402 \\ 1\bar{2}2 \\ 3\bar{2}2 \\ 022 \\ 312 \\ 4\bar{2}2 \\ 5\bar{1}2 \end{array} \right.$	3.2	$\left\{ \begin{array}{l} 3.37 \\ 3.28 \\ 3.28 \\ 3.25 \\ 3.25 \\ 3.17 \\ 3.17 \\ 3.16 \\ 3.15 \end{array} \right.$	116	$\left. \begin{array}{l} 26 \\ 36 \\ 74 \\ 1 \\ 25 \\ 66 \\ 72 \\ 5 \end{array} \right\} 132$
$\left\{ \begin{array}{l} 412 \\ 6\bar{1}2 \\ 222 \\ 6\bar{2}2 \end{array} \right.$	2.9	$\left\{ \begin{array}{l} 2.94 \\ 2.93 \\ 2.88 \\ 2.86 \end{array} \right.$	53	$\left. \begin{array}{l} 19 \\ 15 \\ 34 \\ 16 \end{array} \right\} 45$

Capitolo 6

Conclusioni

Durante questa tesi di dottorato mi sono occupato dello studio del polimorfismo del poli(*p*-metilstirene) sindiotattico (s-PPMS) nelle sue forme pure e nelle sue forme clatrate, utilizzando principalmente l'analisi termica, termogravimetrica e diffrattometrica nonché calcoli di meccanica molecolare. Nel corso di questo studio sono state definite le strutture di alcune forme cristalline già note ma non ancora risolte ed è stata individuata l'esistenza di una nuova classe di clatrati in cui le catene del polimero presentano una conformazione diversa da quelle descritte in letteratura. E' stato anche messo in luce un interessante fenomeno di disordine nelle strutture dei clatrati che genera cavità differenti nello stato cristallino.

I principali risultati raggiunti sono sintetizzati di seguito.

Risoluzione strutturale della forma I del s-PPMS

La struttura della forma I presenta una cella monoclinica con assi $a = 24.5 \text{ \AA}$, $b = 12.4 \text{ \AA}$, $c = 8.1 \text{ \AA}$ e $\gamma = 143.5^\circ$ in cui le catene di polimero in conformazione $s(2/1)2$ sono impacchettate secondo il gruppo spaziale $P2_1/a$.

Il modello proposto può essere descritto in termini di filari di catene alternate destre e sinistre nel piano definito dall'asse c e dalla direzione $b+a/2$. In ogni filare le catene sono efficientemente impacchettate a formare una "struttura interdigitale" in cui gli anelli toluilici appartenenti ad una catena sono incastrati con i toluili delle due catene adiacenti di opposta chiralità. La struttura proposta sembra essere strettamente correlata alla struttura dei clatrati di classe α (in accordo con l'osservazione sperimentale che essa può essere ottenuta svuotando i clatrati di classe α) se si suppone un avvicinamento delle catene di polimero lungo la direzione in cui erano presenti le cavità fino a che gli anelli toluilici non formano quella struttura interdigitale già descritta.

Va sottolineato che il comportamento allo svuotamento con acetone dei clatrati di classe α di s-PPMS è completamente differente da quanto si conosce per i clatrati di s-PS. Anche per i clatrati di questo polimero l'acetone può essere usato come agente svuotante producendo una forma cristallina nanoporosa metastabile, la forma δ , caratterizzata da un'organizzazione strutturale delle catene praticamente identica a quella del clatrato di partenza, in cui le cavità di tipo α sono ancora

presenti anche se con un volume leggermente inferiore. Questa struttura nanoporosa è in grado di riassorbire rapidamente molecole piccole da ambienti in cui queste molecole sono presenti in bassa attività suggerendo tutta una serie di interessanti applicazioni.

La risoluzione strutturale della forma I del s-PPMS ci ha chiarito definitivamente come mai il s-PPMS non da origine anch'esso ad una simile forma nanoporosa.

Una nuova classe di clatrati del s-PPMS con una differente conformazione della catena

Nell'ambito dello studio delle forme clatrate di questo polimero, è stata trovata una nuova classe di clatrati del s-PPMS (contenente cicloesano, cicloesanone o norbornadiene), caratterizzata da una nuova conformazione della catena polimerica con un periodo di ripetizione di 11.7Å, differente dalla conformazione *trans*-planare ($c = 5.1\text{Å}$) e dalla conformazione ad elica $s(2/1)2$ ($c = 7.8\text{Å}$) che si ritrovano in tutte le forme pure e clatrate note di questo polimero. Abbiamo suggerito per questa nuova conformazione una simmetria $t2$ ed una sequenza di angoli di torsione $T_6G_2T_2G_2$, già proposta in letteratura per la forma IV del polipropilene sindiotattico ($c = 11.6\text{Å}$) e per la forma I del 1,2-poli(4-metil-1,3-pentadiene) ($c = 11.25\text{Å}$).

Sulla base della diffrazione dei raggi X e di analisi calorimetriche (DSC) e termogravimetriche (TGA) sia su campioni appena preparati che su campioni ricotti, abbiamo dimostrato che si trattava di forme clatrate e le abbiamo classificate di classe γ per differenziarle dalle altre forme clatrate trovate in passato. Questo risultato è in accordo con la conformazione proposta che è caratterizzata da un'orientazione degli anelli toluilici che genera su un lato della catena cavità nelle quali si possono annidare molecole di opportuna forma, un fatto questo favorevole alla formazione di strutture clatrate.

Strutture cristalline dei clatrati di s-PPMS contenenti clorobenzene e toluene

Queste due molecole, che hanno circa la stessa forma e volume, danno luogo a forme clatrate caratterizzate da due differenti strutture cristalline. In particolare, il clatrato contenente benzilcloruro è classificabile come clatrato di classe α mentre quello contenente toluene come clatrato di classe β .

Nella cella elementare per entrambe le strutture clatrate si realizza un rapporto molecola ospite/catena di polimero pari a 2. Questo rapporto, atteso nel caso di clatrati di classe β che sono

tipicamente associati a piccole molecole ospiti, di dimensioni paragonabili alla precavità formata dalla catena in conformazione $s(2/1)2$, non era mai stato trovato per clatrati di classe α che finora sono stati ottenuti solo per molecole di maggiori dimensioni che richiedono una cavità più grande generata dall'unione di due precavità.

La forma clatrata contenente clorobenzene rappresenta il primo caso di clatrato di classe α di s-PPMS contenente in ogni cavità due molecole ospiti che sono disposte in modo antisimmetrico. Questo fatto potrebbe portare ad interessanti sviluppi circa la possibilità di confinare nella stessa cavità due molecole potenzialmente reattive.

Per quanto riguarda la struttura clatrata contenente toluene è interessante sottolineare che essa rappresenta un nuovo caso (dopo le strutture clatrate contenenti benzene e disolfuro di carbonio) in cui la fase cristallina è caratterizzata da cristalli in cui le catene polimeriche assumono tutte la stessa chiralità. Questo risultato suggerisce la possibilità di ottenere solo cristalli della stessa chiralità introducendo appropriate molecole ospiti chirali. Tali materiali potrebbero essere usati per la realizzazione di materiali polimerici con alta attività ottica.

L'analisi strutturale di questi due clatrati, unita alla conoscenza della gran varietà di strutture clatrate del s-PPMS (già precedentemente individuate), sottolineano il fatto che per questo polimero la scelta di una particolare organizzazione strutturale nel processo di formazione del clatrato non è facilmente riconducibile solo ad effetti di natura sterica ma sembra essere strettamente dipendente anche dalla natura chimica della molecola ospite.

Questo comportamento è molto differente da ciò che si osserva nel caso delle strutture clatrate di s-PS, per le quali sono stati trovati solo clatrati di classe α , nel cui impacchettamento dominano le interazioni intermolecolari tra le catene di polimero. Infatti essi presentano tutti una simmetria $P2_1/a$ con lo stesso impacchettamento di eliche enantiomorfe lungo il piano ac e la sostituzione di una molecola ospite con un'altra produce come unico effetto uno sfalsamento degli strati di catene lungo il piano ac ed una piccola variazione della distanza tra loro, come sottolineato dai cambiamenti dei soli parametri di cella b e γ .

Forme clatrate miste (α e β) di s-PPMS

Il clatrato di s-PPMS contenente benzilcloruro rappresenta un secondo caso di clatrato di classe α con due molecole di ospite per cavità dopo quello contenente clorobenzene. Tuttavia un buon accordo tra i fattori di struttura calcolati e quelli ricavati dall'intensità dei riflessi osservati dall'immagine di diffrazione dei raggi X richiede l'introduzione nella struttura di un disordine

locale in cui catene di chiralità destra o sinistra possono essere sostituite da catene di chiralità opposta. Questo tipo di disordine ha la caratteristica di trasformare localmente cavità di tipo α in cavità di tipo β . La fattibilità di questo disordine è stata dimostrata attraverso analisi di meccanica molecolare che hanno mostrato che sia nell'impacchettamento delle catene sia nella disposizione delle molecole ospiti il disordine non introduce nessun significativo aumento dell'energia, risultando perfettamente compatibile con l'impacchettamento preesistente.

Questo disordine, in ultima analisi, è essenzialmente collegato alla particolare disposizione delle catene nei clatrati di classe α che è simile alla disposizione delle catene nei clatrati noti di classe β che presentano una cella ortorombica (clatrati contenente benzene, toluene o CS_2).

Alla luce di questo risultato è possibile concludere che le strutture dei clatrati con il clorobenzene ed il toluene, che presentano un arrangiamento delle catene sostanzialmente analogo a quello presentato dal clatrato contenente benzilcloruro, possono essere considerate le due strutture limite ordinate contenenti, rispettivamente, solo cavità di tipo α e solo cavità di tipo β di un continuum di possibili strutture disordinate del tipo $\alpha + \beta$ di cui la struttura con benzilcloruro rappresenta un caso particolare.

APPENDICE

Metodologie Sperimentali e Tecniche di Calcolo

A.1 - Tecniche sperimentali

I profili di diffrazione dei raggi X su campioni non orientati sono stati registrati mediante un diffrattometro automatico per polveri Philips utilizzando la radiazione Cu-K α filtrata da nichel, mediante una scansione discontinua con intervalli di 0.04° e impiegando 60 secondi per ogni step. Nel caso dei clatrati, tali profili sono stati registrati solo quando i campioni ottenuti apparivano secchi al tatto.

Le immagini di diffrazione dei raggi X di campioni in morfologia fibrosa sono state invece raccolte utilizzando la radiazione Cu-K α filtrata da nichel monocromatizzata con un cristallo di grafite su un *BAS-MS imaging plate* (FUJIFILM) usando una camera cilindrica (raggio pari a 57.3 mm) in cui veniva fatto il vuoto con una pompa a membrana, e processati con un lettore digitale (FUJIBAS 1800). Nel caso dei clatrati, al fine di evitare nel corso della misura l'allontanamento delle molecole di ospite ed un'eventuale transizione del campione in un diverso polimorfo, tutte le fibre subito dopo essere state esposte ai vapori dell'agente clatrante sono state rapidamente sigillate in capillari di Lyndemann.

Le analisi termogravimetriche sono state condotte per mezzo di un apparato Mettler TG50 in flusso d'aria ad una velocità di riscaldamento di 10 K/min. Le analisi termiche (temperature di fusione e di transizioni vetrose) sono state valutate tramite il calorimetro differenziale a scansione Mettler DSC822, effettuando scansioni in flusso di azoto e riscaldando alla velocità di 10 K/min.

Le misure di TGA, DSC e la raccolta dei profili di diffrazione di raggi X di campioni non orientati sono stati effettuati contemporaneamente su due aliquote dello stesso campione.

Il grado di cristallinità x_c dei campioni semicristallini è stato valutato dai profili di diffrazione dei raggi X secondo la formula:

$$x_c = \frac{A_c}{A_c + A_{am}}$$

dove A_c è l'area sottesa ai picchi della fase cristallina (in grigio nella figura A1) ed A_{am} è l'area sottesa all'alone amorfo.

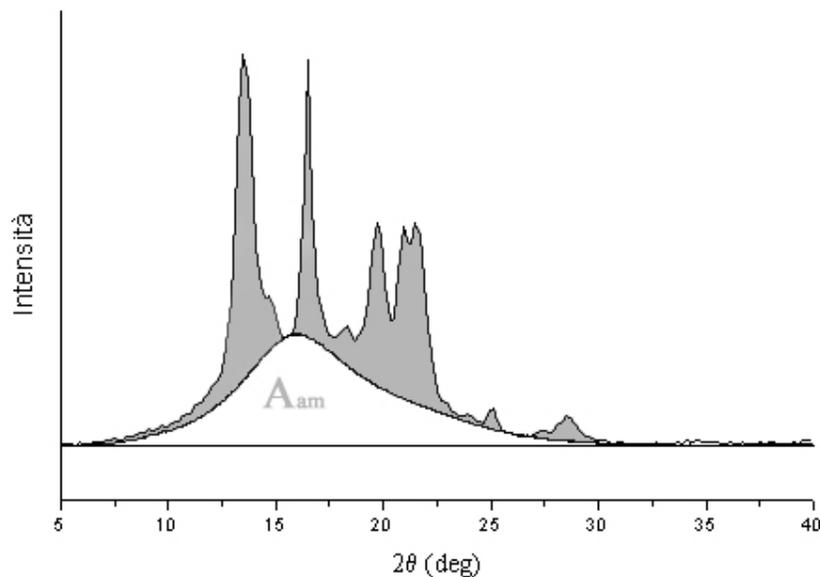


Figura A1 - Profilo di diffrazione dei raggi X di un campione di polipropilene. In grigio è stata messa in evidenza la frazione di fase cristallina del materiale in esame.

Le misure di densità sono state effettuate con il metodo della flottazione, utilizzando piccole porzioni di campione sospese in soluzioni ottenute miscelando in rapporti variabili etanolo con una soluzione di potassio iodomercurato (di densità iniziale pari a 3.17 g/cm^3).

I campioni orientati sono stati ottenuti per stiro monodimensionale di campioni amorfi (ottenuti per pressofusione) con un apparecchio Minimat (Reometric Scientific) ad una velocità di stiro di 10 mm/min . La temperatura è stata impostata a circa 120°C , valore leggermente superiore alla temperatura di transizione vetrosa del poli(*p*-metilstirene).

A.2 - Calcoli dell'energia di impacchettamento

In un cristallo, in assenza di interazioni particolari, quali legami idrogeno, l'impacchettamento delle catene polimeriche è governato dal principio di impacchettamento compatto, secondo cui le catene si dispongono in maniera tale da minimizzare l'energia d'interazione intermolecolare e, nel contempo, massimizzare la densità dell'impacchettamento. L'impacchettamento fra le catene è regolato inoltre dal principio secondo cui la distanza minima tra coppie di atomi appartenenti a differenti macromolecole

deve essere all'incirca pari alla loro distanza di van der Waals. In tal modo la componente repulsiva dell'energia di interazione di non legame viene minimizzata.

Per quanto riguarda la conformazione delle catene polimeriche, questa è stata ottenuta applicando il principio di equivalenza¹ e di minima energia conformazionale. In base a quest'ultimo principio, l'influenza delle interazioni intermolecolari sulla conformazione delle catene è trascurabile e quindi la conformazione che la catena assume nel cristallo è sostanzialmente identica alla conformazione di minima energia conformazionale che assumerebbe una catena isolata. Questo principio è quasi sempre verificato per i sistemi polimerici cristallini. L'energia di impacchettamento è stata quindi calcolata considerando fissa la conformazione delle catene. La conformazione s(2/1)2 utilizzata è stata ricavata da dati di letteratura, mentre la conformazione a simmetria t2 è stata calcolata da noi.

L'energia di impacchettamento è stata valutata come semisomma delle energie di interazione tra gli atomi di un'unità asimmetrica (appartenente ad una o due catene) e tutti gli atomi delle catene vicine. Il contributo all'energia potenziale relativo alle interazioni di non legame fra coppie di atomi può essere descritto dalla funzione di Lennard-Jones (Eq.1):

$$E_{nb} = \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} \quad \text{Eq.1}$$

dove R_{ij} è la distanza fra l'atomo i -esimo e l'atomo j -esimo mentre A_{ij} e C_{ij} rappresentano rispettivamente la costante del termine repulsivo e di quello attrattivo.²

Il fattore C_{ij} può essere calcolato applicando l'equazione di Slater-Kirkwood³ nella forma modificata da Scott e Scherana.⁴

$$C_{ij} = a_{ij} \cdot K \quad \text{Eq.2}$$

con

$$a_{ij} = \frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_{eff}^i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_{eff}^j}}} \quad \text{Eq.3}$$

dove: $K = 1.52 \times 10^3$, costante che fa sì che l'energia calcolata risulti espressa in kJ/mol^(*); α_i è la polarizzabilità atomica e N_{eff}^i rappresenta il numero di elettroni efficaci.

Quindi:

^{*} $K = 3/2 \cdot e \cdot (\hbar/m^{1/2})$ dove e ed m sono rispettivamente la carica e la massa dell'elettrone e \hbar è la costante di Planck. La carica elettronica va intesa come $e^2 = Q^2 / 4\pi\epsilon_0$ dove Q_e è la carica dell'elettrone in C e ϵ_0 è la "permittività" del vuoto che vale 8.8541 Fm^{-1} .

$$C_{ij} = \frac{\alpha_i \cdot \alpha_j}{\sqrt{\frac{\alpha_i}{N_{eff}^i}} + \sqrt{\frac{\alpha_j}{N_{eff}^j}}} \cdot K \quad \text{Eq.4}$$

Dal momento che questa funzione di potenziale presenta un minimo quando i due atomi in esame si trovano ad una distanza esattamente uguale alla distanza di van der Waals (R_{vdW}^0), derivando la Eq.1 rispetto ad R_{ij} e ponendo tale derivata pari a zero, si può ottenere un'espressione matematica anche per il coefficiente del termine repulsivo A_{ij} :

$$A_{ij} = \frac{1}{2} K \cdot a_{ij} (R_{vdW}^0)^6 = \frac{1}{2} C_{ij} (R_{vdW}^0)^6 \quad \text{Eq.5}$$

Le energie di interazione sono state calcolate utilizzando la funzione di Lennard-Jones fino ad una distanza tra gli atomi pari al doppio della rispettiva distanza di van der Waals.

I valori delle costanti A_{ij} e B_{ij} utilizzati in tale funzione sono stati ricavati come sopra mostrato da quelli trovati da Flory⁵⁻⁸ ottenuti assumendo valori dei raggi di van der Waals degli atomi espansi di 0.17 Å.^{9,10} Per i polimeri stirenici, i parametri così ottenuti sembrano meglio riprodurre alcune situazioni di avvicinamento di catene correlate da particolari operatori di simmetria tenendo conto in qualche misura dei moti termici degli atomi a temperatura ambiente.^{11,12} I valori dei raggi di van der Waals usati e i parametri A_{ij} e B_{ij} utilizzati sono riportati nelle tabelle A1.4 e A1.5.

Tabella A1 - Parametri utilizzati per il calcolo dell'energia di non legame E_{nb} . Sono stati assunti valori dei raggi di van der Waals degli atomi espansi di 0.17 Å rispetto a quelli riportati da Flory.

<i>Specie chimica</i>	$\alpha (\text{Å}^3)$	<i>N° elettroni efficaci</i>	<i>Raggio di VdW (Å)</i>	<i>Raggio di VdW espanso di 0.17 Å (Å)</i>
C_{sp3}	0.93	5	1.8	1.97
C_{sp2}	1.23	5	1.85-1.95	2.12
CH_2 o CH_3	1.77	7	2.0	2.17
H	0.42	0.9	1.3	1.47

Tabella A1 - Valori delle costanti A_{ij} e C_{ij} per ogni coppia di atomi.

<i>Specie chimica</i>	A_{ij} ($\text{kJ} \cdot \text{\AA}^{12} \cdot \text{mol}^{-1}$) (raggi non espansi)	A_{ij} ($\text{kJ} \cdot \text{\AA}^{12} \cdot \text{mol}^{-1}$) (raggi espansi di 0.17 \AA)	C_{ij} ($\text{kJ} \cdot \text{\AA}^6 \cdot \text{mol}^{-1}$)
$C_{sp^3}-C_{sp^3}$	1655252	2844635	1521
$C_{sp^3}-C_{sp^2}$	2601617	4379209	1871
$C_{sp^3}-H$	235900	440462	532
$C_{sp^3}-CH_3$	4023665	6728567	2673
$C_{sp^2}-C_{sp^2}$	4069772	6720126	2313
$C_{sp^2}-H$	391533	711270	664.5
$C_{sp^2}-CH_3$	6278238	10303836	3306
$H-H$	30246	63229	196
$H-CH_3$	613902	1105665	951
CH_3-CH_3	9676282	15786546	4725

In fase di affinamento delle strutture, i calcoli di energia sono stati effettuati usando il programma commerciale *Cerius²* (versione 4.2 by *Accelrys Inc.*) ed il campo di forza *Compass Force Field*.¹³ In questa fase, oltre all'energia di impacchettamento è stata minimizzata anche l'energia conformazionale delle catene. La conformazione di partenza corrispondeva comunque a quella utilizzata in precedenza.

A.3 - Calcolo dei fattori di struttura

I fattori di struttura calcolati sono stati ottenuti come

$$F_{calc} = \sqrt{\sum |F_i|^2 \cdot M_i}$$

dove M_i è il fattore di molteplicità e la somma è effettuata su tutti i riflessi inclusi nell'intervallo di 2θ in cui compare il riflesso corrispondente osservato nel profilo di diffrazione di raggi X di polvere o nell'immagine di diffrazione della fibra.

È stato assunto un fattore termico isotropico $B = 8 \text{ \AA}^2$ e sono stati utilizzati i fattori atomici di scattering riportati in letteratura.¹⁴

I fattori di struttura osservati, F_{obs} , sono stati valutati dalle intensità dei riflessi osservati (I_{obs}) nei profili di diffrazione di raggi X di polveri o di fibra come

$$F_{obs} = \sqrt{\frac{I_{obs}}{Lp}}$$

dove Lp è il fattore di Lorentz e polarizzazione.

Nel caso di campioni non orientati esso vale

$$Lp = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

mentre per le fibre vale

$$Lp = \frac{\left(\frac{0.5(\cos^2 2\theta + \cos^2 2\theta_M)}{1 + \cos^2 2\theta_M} + \frac{0.5(1 + \cos 2\theta_M + \cos^2 2\theta)}{1 + \cos 2\theta_M} \right)}{(\sin^2 2\theta - \zeta^2)^{1/2}}$$

dove $2\theta_M = 26.6^\circ$ è l'angolo di inclinazione del monocromatore e $\zeta = \lambda(l/c)$, dove l e c sono il numero dello strato e la periodicità dell'asse di catena. λ rappresenta invece la lunghezza d'onda utilizzata (Cu-K α pari a 1.5418 Å).

Le intensità sperimentali I_{obs} sono state valutate misurando le aree dei picchi osservati nei profili di diffrazione di fibra, letti lungo le differenti linee di strato, dopo la sottrazione dell'alone dell'amorfo.

A causa della differente forma dei riflessi sull'equatore e sul primo e secondo strato, dovuta alle differenti dimensioni dei cristalli lamellari nella direzione perpendicolare e parallela all'asse di catena, sono stati utilizzati fattori diversi per scalare i fattori di struttura osservati e calcolati sulle diverse linee di strato.

Il fattore di disaccordo R è stato valutato come

$$R = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum F_{obs}}$$

considerando solo i riflessi osservati.

Fattori di struttura calcolati sono stati ottenuti, con il programma *Cerius²* (versione 4.2 by *Accelrys Inc.*) usando un fattore termico isotropico ($B = 8 \text{ \AA}^2$) e assumendo, coerentemente con i nostri dati sperimentali, delle dimensioni lungo le direzioni degli assi a e b di 100 Å e lungo l'asse c di 80 Å. Le intensità simulate sono state ottenute calcolando i profili di diffrazione ($I_{calc, 2\theta_i}$) dai fattori di struttura calcolati F_{hkl} dei riflessi hkl

$$I_{calc, 2\theta_i} = \sum |F_{hkl}|^2 \cdot M \cdot Lp \cdot \Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$$

dove la somma è estesa su tutti i riflessi hkl con angoli di Bragg $2\theta_{hkl}$ vicini al punto $2\theta_i$ del profilo e $\Omega(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ è una funzione profilo adatta. È stata utilizzata una funzione

profilo gaussiana avente un'ampiezza a metà altezza regolata dalla funzione $H = [U \tan^2\theta + V \tan\theta + W]^{1/2}$. I parametri U , V e W sono stati scelti in modo da riprodurre al meglio la forma dei profili di diffrazione di raggi X sperimentali tipici dei materiali polimerici.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- (1) Corradini, P. In *The stereochemistry of macromolecules*; Ketley, Ed.; Marcel Dekker: New York, **1968**; p 1.
- (2) Hopfinger, A. J. *Conformational Properties of Macromolecules*; Academic Press, NY, **1973**.
- (3) Slater, J. C.; Kirkwood, J. G. *Phys. Rev.* **1931**, 682.
- (4) Scott, R. A.; Scheraga, H. A. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 2091.
- (5) Sundararajan, P. R.; Flory, P. J. *J.A.C.S.* **1974**, 96, 5025.
- (6) Suter, U. W.; Flory, P. J. *Macromolecules* **1975**, 8, 765.
- (7) Yoon, D. Y.; Sundararajan, P. R.; J., F. P. *Macromolecules* **1975**, 8, 776.
- (8) Yoon, D. Y.; Suter, U. W.; Sundararajan, P. R.; Flory, P. J. *Macromolecules* **1975**, 8, 784.
- (9) Corradini, P.; Petraccone, V.; Pirozzi, B. *Eur. Polym. J.* **1983**, 19, 299.
- (10) Napolitano, R.; Pirozzi, B.; Salvione, A. *Macromolecules* **1999**, 32, 7682.
- (11) Liccardi, F.; Università "Federico II": Napoli, **1998**.
- (12) Abbate, A.; Università "Federico II": Napoli, **1995**.
- (13) Sun, H. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7338.
- (14) Cromer, D. T.; Mann, J. B. *Acta Crystallogr.* **1968**, A24, 321.