

**Università degli Studi di Napoli Federico II**  
**Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e**  
**Naturali**



**DOTTORATO IN SCIENZE CHIMICHE XXIII CICLO**  
**a.a. 2007-2010**

**Studio strutturale di materiali polimerici con  
fasi cristalline nanoporose e/o co-cristalline.**

***Tutore:***

*Prof. Vittorio Petraccone*

***Relatore:***

*Prof. Claudio De Rosa*

***Coordinatore:***

*Prof. Lucio Previtiera*

***Candidata:***

*Maria Maddalena Schiavone*

# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	1
<b>CAPITOLO I</b>	
<b>Polimorfismo del polistirene sindiotattico</b>	
<i>I.1 Introduzione.</i>	8
<i>I.2 Le forme cristalline pure <math>\alpha</math> e <math>\beta</math>.</i>	
Forma $\alpha$	14
Forma $\beta$	15
<i>I.3 Le due forme mesomorfe del s-PS.</i>	18
<i>I.4 La forma cristallina <math>\gamma</math>.</i>	19
<i>I.5 Le forme cristalline nanoporose del s-PS: la forma <math>\delta</math> e la forma <math>\varepsilon</math>.</i>	
Forma $\delta$	21
Forma $\varepsilon$	24
<i>I.6 Le forme co-cristalline del s-PS: co-cristalli <math>\delta</math> ed <math>\varepsilon</math>.</i>	
Co-cristalli $\delta$	29
Co-cristalli $\varepsilon$	36
<b>Riferimenti bibliografici</b>	37
<b>CAPITOLO II</b>	
<b>Caratterizzazione strutturale del clatrato <math>\delta</math> del polistirene sindiotattico contenente cloroformio.</b>	
<i>II.1 Introduzione.</i>	39
<i>II.2 Parte sperimentale.</i>	
Materiali	40

Preparazione dei campioni	41
<i>II.3 Struttura cristallina del clatrato <math>\delta</math>-PS/CHCl<sub>3</sub>.</i>	42
<b>Riferimenti bibliografici</b>	58

### CAPITOLO III

#### **Preparazione e caratterizzazione strutturale del clatrato $\epsilon$ del polistirene sindiotattico contenente cloroformio.**

<i>III.1 Introduzione.</i>	59
<i>III.2 Parte sperimentale.</i>	
Materiali	60
Preparazione di campioni orientati in forma clatrata $\epsilon$ s-PS/CHCl <sub>3</sub> a partire dalla forma mesomorfa <i>trans</i> -planare	60
Preparazione di campioni orientati in forma clatrata $\epsilon$ s-PS/CHCl <sub>3</sub> a partire dalla forma cristallina $\gamma$	77
Preparazione di campioni non orientati in forma clatrata $\epsilon$ s-PS/CHCl <sub>3</sub> a partire dalla forma cristallina $\gamma$	80
<i>III.3 Trattamenti della forma cristallina <math>\gamma</math> con vari solventi alogenati.</i>	83
<i>III.4 Struttura della forma clatrata <math>\epsilon</math> s-PS/CHCl<sub>3</sub>.</i>	85
<b>Riferimenti bibliografici</b>	92

### CAPITOLO IV

#### **Analisi strutturale della forma cristallina nanoporosa $\epsilon$ del polistirene sindiotattico.**

<i>IV.1 Introduzione.</i>	93
<i>IV.2 Parte sperimentale.</i>	
Materiali	94
Preparazione dei campioni	94
<i>IV.3 Risultati e discussione.</i>	96
<b>Riferimenti bibliografici</b>	107

**CAPITOLO V****Caratterizzazione strutturale del clatrato  $\epsilon$  del polistirene sindiotattico contenente 4-nitroanilina.**

<i>V.1 Introduzione.</i>	108
<i>V.2 Parte sperimentale.</i>	
Materiali	110
Preparazione dei campioni	110
<i>V.3 Risultati e discussione.</i>	
Determinazione della struttura cristallina	112
Spettri FT-IR del clatrato $\epsilon$ s-PS/NA	123
<b>Riferimenti bibliografici</b>	131

**CAPITOLO VI****Caratterizzazione strutturale delle forme clatrate  $\delta$  del polistirene sindiotattico con *n*-alcani.**

<i>VI.1 Introduzione.</i>	132
<i>VI.2 Parte sperimentale.</i>	
Materiali	134
Preparazione dei campioni	134
<i>VI.3 Risultati e discussione.</i>	
Effetto della lunghezza della catena dei <i>n</i> -alcani sulle fasi co-cristalline $\delta$ del s-PS	135
Struttura cristallina del co-cristallo $\delta$ del s-PS con <i>n</i> -esano	140
Struttura cristallina del co-cristallo $\delta$ del s-PS con <i>n</i> -nonano	147
Dati termogravimetrici	153
Effetto dei <i>n</i> -alcani sulla cristallizzazione di campioni amorfi di s-PS	154
<b>Riferimenti bibliografici</b>	157

**CAPITOLO VII****Co-cristalli  $\epsilon$  del polistirene sindiotattico con  $n$ -alcani:  
*guest uptake* e struttura cristallina.**

<i>VII.1 Introduzione.</i>	158
<i>VII.2 Parte sperimentale.</i>	
Materiali	159
Preparazione dei campioni	159
<i>VII.3 Risultati e discussione.</i>	160
<b>Riferimenti bibliografici</b>	175

**CONCLUSIONI** 176**APPENDICE****Metodologie sperimentali, tecniche di calcolo e tabelle.**

<i>A.1 Tecniche sperimentali.</i>	
Diffrazione di raggi X	181
Analisi termogravimetrica	181
Misure FT-IR	182
<i>A.2 Calcolo dell'energia di impacchettamento e dei volumi.</i>	183
<i>A.3 Calcolo dei fattori di struttura.</i>	183
<i>A.4 Sezione tabelle.</i>	185
<b>Riferimenti bibliografici</b>	211

# INTRODUZIONE

Il *polimorfismo* è la capacità di una sostanza di cristallizzare in forme o modificazioni diverse, caratterizzate cioè da una diversa disposizione degli atomi all'interno del cristallo. Un polimero 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 simmetrie diverse all'interno della cella elementare per formare il reticolo cristallino. Il polimorfismo ha importanti 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 in tal modo l'impiego. Analogamente variazioni anche piccole nelle condizioni di lavorazione di tali materiali possono portare all'ottenimento di campioni aventi diversa forma cristallina con differenti proprietà. Risulta 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.

Numerosi polimeri (tra i quali il poli(metilmetacrilato) sindiotattico [s-PMMA], il polietilene ossido [PEO], il poli(*p*-metilstirene) [s-PPMS] ed il poli(*m*-metilstirene) sindiotattici [s-PMMS]) accanto a forme polimorfe pure, se cristallizzati in opportune condizioni, sono in grado di dar luogo a co-cristalli con molecole di basso peso molecolare [1-5].

Attualmente non esiste una definizione univoca di *co-cristallo* ma è tuttora in corso una vivace discussione in letteratura sia in merito alla sua definizione che relativamente alla possibilità di adottare tale parola per individuare una svariata serie di composti chimici.

Infatti, come riportato in **Tabella 1**, dagli anni novanta in poi si è registrato un notevole incremento dell'utilizzo del termine co-cristallo nei titoli e/o *abstract* di articoli scientifici pubblicati nell'ambito della cristallografia bio-macromolecolare e della scienza dei polimeri a discapito di termini più classici quali addotto o complesso molecolare, cristallo molecolare multi-componente, composto di inclusione, cristallo etero-molecolare, etc. .

**Tabella 1** - Utilizzo del termine co-cristallo e di parole simili nei titoli e/o *abstract* dei giornali inclusi nel sito Web della rivista scientifica "Science" (nel periodo che va dal 1945 al 2008) tratto da Zukerman-Schpector et al.[6].

Years	Co-crystal (Cocrystal)	Molecular complex	Molecular adduct	Lattice adduct	Inclusion compound	Channel compound	Multi component molecular crystal	Solid-state complex	Hetero-molecular crystal	Organic molecular crystal	Pharmaceutical co-crystal
1945–1964	1	23	–	–	4	–	–	–	–	–	–
1965–1976	2	123	5	–	13	2	–	1	–	1	–
1977–1986	3	142	7	–	55	2	5	–	2	–	–
1987–1996	122	510	26	1	265	4	3	4	1	3	–
1997–2006	680	1034	55	1	504	7	3	26	5	2	11
2007–2008	168	88	6	–	59	1	–	2	2	–	6

Usata per la prima volta nel 1967 per descrivere un cristallo multi-componente contenente pirimidina e purina [7], la parola co-cristallo rappresenta, come si può facilmente comprendere, il risultato di un esperimento di co-cristallizzazione in cui il cristallo finale contiene almeno due specie distinte connesse da forze intermolecolari.

Alcuni autori tra i quali Desiraju [8] hanno espresso dubbi nei confronti del termine co-cristallo e sostengono che sistemi cristallini multi-componente, caratterizzati da interazioni intermolecolari non covalenti tra le molecole componenti, possano continuare ad essere chiamati in modo più opportuno come complessi molecolari. Per Desiraju, infatti, il termine co-cristallo risulta alquanto ambiguo; potrebbe applicarsi a cristalli compositi (dove due differenti cristalli si impilano insieme a livello molecolare) oppure a sistemi cristallini in cui ogni componente mantiene un qualche grado della propria identità cristallina originaria.

Al contrario Dunitz [9] suggerisce che il termine co-cristallo fornisce una sintetica, anche se forse imperfetta, definizione di cosa in realtà si intenda descrivere, un cristallo contenente due o più componenti insieme. Oltre a ritenere che la parola co-cristallo includa tutti i principali cristalli a più componenti (compresi idrati, solvati, “channel compounds”, clatrati, etc.), l'autore sottolinea di preferire co-cristallo all'utilizzo di alternative quali “complessi o composti molecolari” che potrebbero dar luogo a malintesi, in quanto possono applicarsi allo stesso modo a fasi cristalline e non cristalline ed oramai vengono usati sempre più per definire sistemi in cui le molecole costituenti sono tenute assieme, oltre che da deboli interazioni fisiche, anche da veri e propri legami covalenti e ionici.

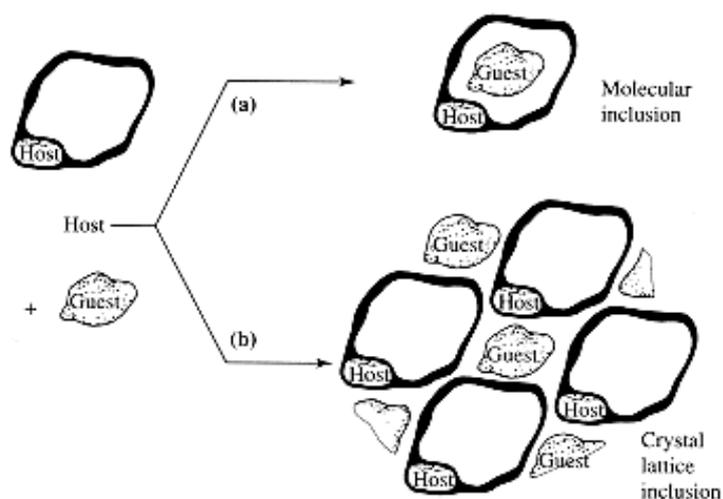
Per altri autori come ad esempio Stahly [10] “i co-cristalli consistono di due o più componenti che formano un'unica struttura cristallina avente proprietà uniche”, mentre altri come Bond [11] concordano con Dunitz nel ritenere che tuttavia la parola co-cristallo possa continuare ad essere usata semplicemente come un sinonimo conciso di cristallo molecolare multi-componente.

In chimica supramolecolare esistono innumerevoli esempi di co-cristalli che mostrano interessanti proprietà. Solo per citarne uno, il 4-*tert*-butylcalix[4]arene ad esempio forma co-cristalli con varie molecole ospiti, le quali vanno a collocarsi nello spazio dentro il calixarene, che ha la tipica forma di una ciotola. Co-cristalli del calixarene con gas quali aria, NO, SO<sub>2</sub> e Xe stabili a temperatura ambiente rilasciano le molecole ospiti solo in seguito a riscaldamento e pertanto sono stati proposti come sistemi di rilascio e immagazzinamento di gas a temperatura programmabile [12].

Se la parola co-cristallo rimane alquanto indefinita nel campo della chimica supramolecolare, altri termini comunemente usati in tale campo sono stati ufficialmente definiti nella seconda edizione del 1997 del “Compendio di Terminologia Chimica IUPAC”; ad esempio, i complessi di inclusione sono stati definiti come composti di tipo *host-guest* in cui le molecole di un componente (detto *host*) formano una cavità o, nel caso di un cristallo, un reticolo contenente spazi a forma di lunghi tunnel o canali dove si collocano molecole di una seconda specie chimica (detta *guest*) [13]. Nei complessi di inclusione non esistendo legami

covalenti tra il reticolo ospitante e le molecole ospiti, l'unica attrazione che esiste tra loro è essenzialmente dovuta a forze di tipo van der Waals, interazioni idrofobiche e di tipo meramente sterico. Se poi gli spazi nel reticolo cristallino *host* sono racchiusi su tutti i lati in modo tale che il *guest* risulti intrappolato in una struttura a gabbia, tali composti si definiscono come *clatrati* (termine coniato da H.W. Powell nel 1948) o “cage compounds” [14].

In realtà la moderna chimica *host-guest* divide i composti *host* in base alla relazione topologica che esiste tra *host* e *guest* in due principali classi: cavitandi e clatranti. I cavitandi sono specie *host* che possiedono cavità intramolecolari. La cavità disponibile per il *guest*, quindi, è una proprietà molecolare intrinseca dell'*host* ed esiste sia in soluzione che allo stato solido. I clatranti invece sono specie *host* che possiedono cavità extramolecolari (la cavità è essenzialmente uno spazio tra due o più molecole *host*) ed esiste solo allo stato solido o cristallino. Il complesso *host-guest* formato da un cavitando si chiama cavitato, mentre quello formato da un clatrando è detto clatrato. La distinzione tra le due classi di *host* è illustrata schematicamente in **Figura 1**.



**Figura 1** - Illustrazione schematica della differenza tra un cavitato ed un clatrato. (a) Trasformazione di un cavitando in un cavitato per inclusione di una molecola ospite nella cavità della molecola “host”; (b) inclusione di molecole ospiti nelle cavità formate tra le molecole “host” nel reticolo con la trasformazione di un clatrando in un clatrato [15].

Un ulteriore fondamentale suddivisione si può fare in base alle forze che agiscono tra *host* e *guest*. Se l'aggregato *host-guest* è tenuto assieme principalmente da forze elettrostatiche (interazioni ione-dipolo, dipolo-dipolo, legami a idrogeno, etc.) si parla di complesso. Quando invece l'aggregato *host-guest* è tenuto insieme da forze deboli meno specifiche e non direzionali quali interazioni di tipo idrofobico, di van der Waals o effetti di impacchettamento cristallino allora si ritiene che siano più appropriati i termini cavitato e clatrato [15].

Oggetto di questa tesi è stato lo studio di alcune fasi co-cristalline del polistirene sindiotattico (s-PS) e della sua forma nanoporosa epsilon; in particolare, il lavoro svolto ha riguardato principalmente la determinazione della struttura cristallina di nuovi co-cristalli del s-PS (alcuni dei quali ottenuti per la prima volta dalla forma nanoporosa  $\epsilon$ ) al fine di apportare un contributo alla comprensione più dettagliata della relazione proprietà-struttura che intercorre in questo tipo di materiali.

Dunque esamineremo in questo lavoro alcuni co-cristalli del polistirene sindiotattico, ovvero composti in cui l'*host* è costituito dal polimero, le cui catene si dispongono all'interno del reticolo cristallino in maniera tale da formare delle cavità in cui va a disporsi il *guest* (generalmente una specie chimica di basso peso molecolare). Tali materiali co-cristallini possono essere ottenuti facilmente sotto forma di films, fibre, membrane porose, aerogel, etc. .

A questo punto vale la pena sottolineare che in questa tesi ci riferiremo agli stessi sistemi polimerici utilizzando a volte il termine co-cristallo altre volte la parola clatrato, in quanto secondo noi in tal caso assolutamente intercambiabili.

I clatrati del s-PS presentano molteplici possibilità di applicazione. Difatti le cavità del reticolo *host* sono altamente selettive in quanto sono in grado di discriminare le molecole in base alle dimensioni, alla forma e al tipo di ingombro. Ciò può permettere la separazione di specie isomere difficilmente separabili per altra via. Inoltre, la selettività nell'assorbimento di sostanze organiche specifiche può permettere la separazione di solventi da miscele o la purificazione di acqua o di altri solventi da tracce di impurezze organiche. Negli ultimi anni in virtù di queste proprietà, i clatrati del polistirene sindiotattico si sono rilevati promettenti per

applicazioni nel campo delle separazioni chimiche [16], come setacci molecolari [17,18] o sensori di sostanze tossiche in miscele liquide o gassose [19-21].

Come già accennato, il polistirene sindiotattico è caratterizzato da due forme cristalline nanoporose, ottenute rimuovendo le molecole ospiti dalle fasi co-cristalline attraverso opportune procedure; la prima nanoporosa ad essere individuata è stata la forma  $\delta$  [22] e molti studi hanno riguardato, non solo la sua caratterizzazione, ma principalmente le sue potenziali applicazioni in vari settori; la seconda forma nanoporosa, denominata  $\epsilon$ , è stata invece solo recentemente scoperta e caratterizzata [23,24].

Fin dalla sua identificazione la forma nanoporosa  $\delta$  ha suscitato un considerevole interesse, in quanto può essere usata per la preparazione di nuovi materiali polimerici funzionalizzati, data la sua capacità di ospitare molecole diverse nelle cavità. A questo riguardo vale la pena sottolineare che usualmente gli additivi (spesso definiti impropriamente molecole ospiti) sono semplicemente dispersi a livello molecolare nelle fasi polimeriche amorfe, sebbene di frequente, per ridurre la diffusione, le molecole ospiti attive vengono attaccate covalentemente allo scheletro polimerico sia tramite polimerizzazione di adatte unità monomeriche che innesto di specie chimiche attive su polimeri preformati.

La formazione di co-cristalli può rappresentare un'alternativa più semplice rispetto ai metodi citati in precedenza per l'ottenimento di materiali polimerici funzionalizzati, oltre a presentare una serie di importanti vantaggi quali: 1) una disposizione periodica delle molecole ospiti attive; 2) una rallentata dispersione e/o aggregazione delle molecole ospiti attive all'interno o sulla superficie del materiale; 3) un'orientazione del *guest* regolabile controllando l'orientazione della fase cristallina polimerica *host*. Ad oggi, comunque, al fine di realizzare materiali avanzati, sono già stati incorporati in co-cristalli del s-PS, ottenuti a partire dalla forma nanoporosa  $\delta$ , molecole cromofore [25], fluorescenti [26,27], foto-reattive [28,29], paramagnetiche [30,31], ad attività ottica non lineare [32,33], etc. .

## Riferimenti bibliografici.

1. Kusuyama H., Miyamoto N., Chatani Y., Tadokoro H., *Polymer Communications*, **1983**, 24, 119.
2. Point J.J., Coutelier C., *Jouranal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, **1985**, 23, 231.
3. Chatani Y., Okamura S., *Polymer*, **1987**, 28, 1815.
4. Iuliano M., Guerra G., Petraccone V., Corradini P., Pellecchia C., *New Polymeric Materials*, **1992**, 3, 133.
5. De Rosa C., Buono A., Caporaso L., Petraccone V., *Macromolecules*, **2001**, 34, 7349.
6. Zukerman-Schpector J., Tiekink E.R.T., *Z. Kristallogr.*, **2008**, 223, 233.
7. Schmidt J., Snipes W., *Int. J. Rad. Biol. Rel. Stud. Phys. - Chem. & Med.*, **1967**, 13, 101.
8. Desiraju G.R., *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, 5, 466.q
9. Dunitz J.D., *Cryst. Eng. Comm.*, **2003**, 5, 506.
10. Stahly G.P., *Crystal Growth & Design*, **2007**, 7, 1007.
11. Bond A.D., *Cryst. Eng. Comm.*, **2007**, 9, 833.
12. Enright G.D., Udachin K.A., Moudrakovski I.L., Ripmeester J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 9896.
13. McNaught A.D., Wilkinson A., *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology 2<sup>nd</sup> Edition*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**, 1124; 1344.
14. McNaught A.D., Wilkinson A., *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology 2<sup>nd</sup> Edition*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**, 1097; 1328.
15. Steed J.W., Atwood J.L., *Supramolecular Chemistry*, Wiley, **2002**, 6.
16. Sivakumar M., Yamamoto Y., Amutharani D., Tsujita Y., Yoshimizu H., Kinoshita T., *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89, 2882.
17. Guerra G., Milano G., Venditto V., Musto P., De Rosa C., Cavallo L., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 363.
18. Milano G., Venditto V., Guerra G., Cavallo L., Ciambelli P., Sannino D., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1506.
19. Mensitieri, G., Venditto, V., Guerra, G. *Sens. Actuators, B*, **2003**, 92, 255.
20. Giordano, M., Russo, M., Cusano, A., Mensitieri, G., Guerra, G., *Sens. Actuators, B*, **2005**, 109, 177.
21. Pilla P., Cusano A., Cutolo A., Giordano M., Mensitieri G., Rizzo P., Sanguigno L., Venditto V., Guerra G., *Sensors*, **2009**, 9, 9816.
22. De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Pirozzi B., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4147.
23. Rizzo P., Daniel C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 3864.
24. Petraccone V., Ruiz de Ballesteros O., Tarallo O., Rizzo P., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 3663.
25. Uda Y., Kaneko F., Tanigaki N., Kawaguchi T., *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1846.
26. De Girolamo Del Mauro A., Carotenuto M., Venditto V., Petraccone V., Scoponi M., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 6041.
27. Itagaki H., Sago T., Uematsu M., Yoshioka G., Correa A., Venditto V., Guerra, G., *Macromolecules*, **2008**, 41, 9156.
28. Stegmaier P., De Girolamo Del Mauro A., Venditto V., Guerra G., *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 1166.
29. D'Aniello C., Musto P., Venditto V., Guerra G., *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 531.
30. Kaneko F., Kajiwara A., Uda Y., Tanigaki N., *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 27, 1643.
31. Albulia A.R., D'Aniello C., Guerra G., Gatteschi D., Mannini M., Sorace L., *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 4750.
32. Daniel C., Galdi N., Montefusco T., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 3302.
33. Rizzo P., Daniel C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Chem. Mater.* **2007**, 19, 3864.

# CAPITOLO I

## Polimorfismo del polistirene sindiotattico.

### *I.1 Introduzione.*

Il polistirene è un materiale termoplastico di ampia diffusione ed utilizzo; la sua produzione industriale era già stata avviata negli anni Trenta in Germania per via radicalica o anionica.

Il polimero ottenuto, completamente atattico, ha tuttora numerose applicazioni nel campo industriale (imballaggi, edilizia, etc.), tuttavia accanto ad una buona trasparenza e stabilità dimensionale presenta alcune caratteristiche negative quali scarsa resistenza ai solventi ed elevata fragilità. Invece, il polistirene isotattico ottenuto con i tradizionali catalizzatori Ziegler-Natta eterogenei, nonostante una maggiore resistenza ai solventi e un'elevata temperatura di fusione, non ha mai trovato alcuna applicazione pratica a causa della sua lenta velocità di cristallizzazione.

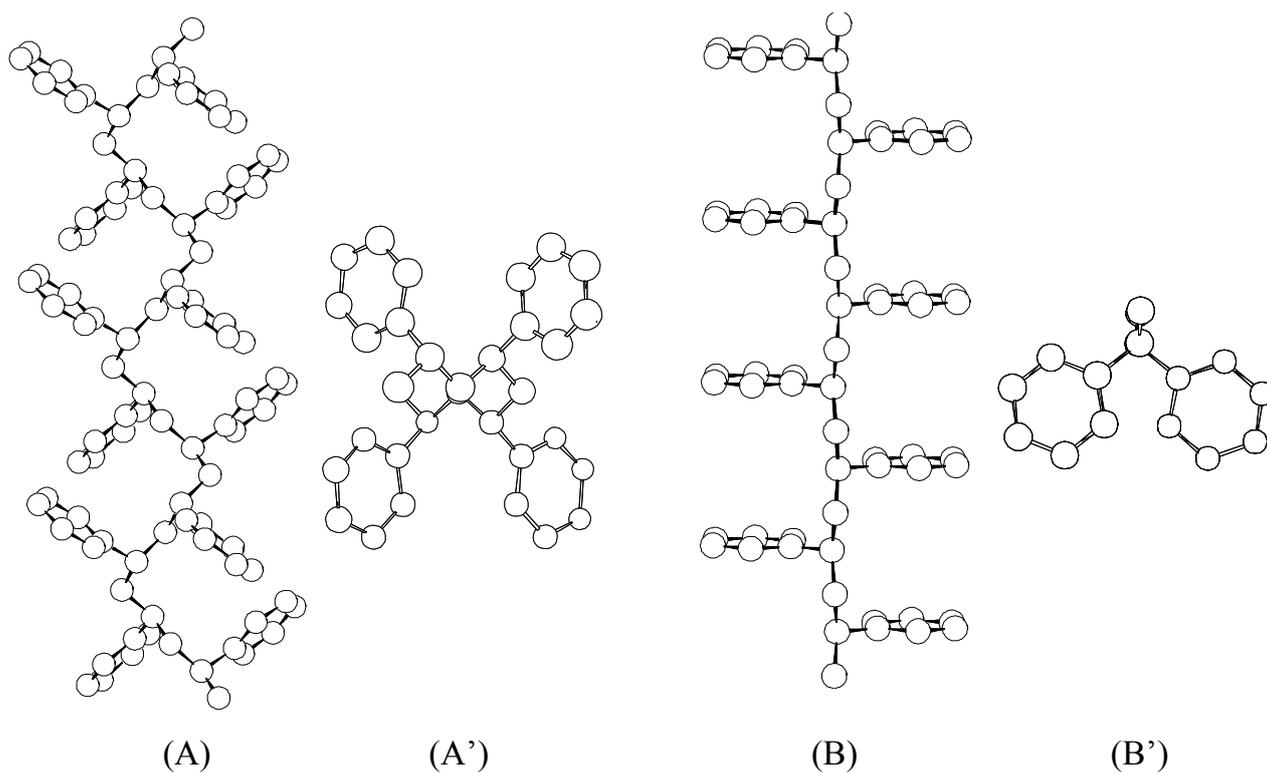
La scoperta di catalizzatori omogenei metallocenici (costituiti da complessi di coordinazione  $\eta^5$ -monociclopentadienilici di titanio o zirconio in combinazione con metilalumossano) ha permesso la sintesi di polimeri sindiotattici dello stirene e dello stirene sostituito in modo altamente stereospecifico [1,2].

In particolare, il polistirene sindiotattico (s-PS) presenta buone proprietà meccaniche ed ottiche associate ad un'elevata temperatura di fusione ( $\approx 270^\circ\text{C}$ ), un'alta temperatura di transizione vetrosa ( $\approx 102^\circ\text{C}$ ), una buona resistenza termica e ai solventi ed è in grado di cristallizzare molto rapidamente dal fuso (la sua velocità di cristallizzazione dal fuso è circa due ordini di grandezza più elevata di quella del

polistirene isotattico sotto simili condizioni di sottoraffreddamento [3]), oltre ad essere facilmente processabile e riciclabile data la sua natura termoplastica.

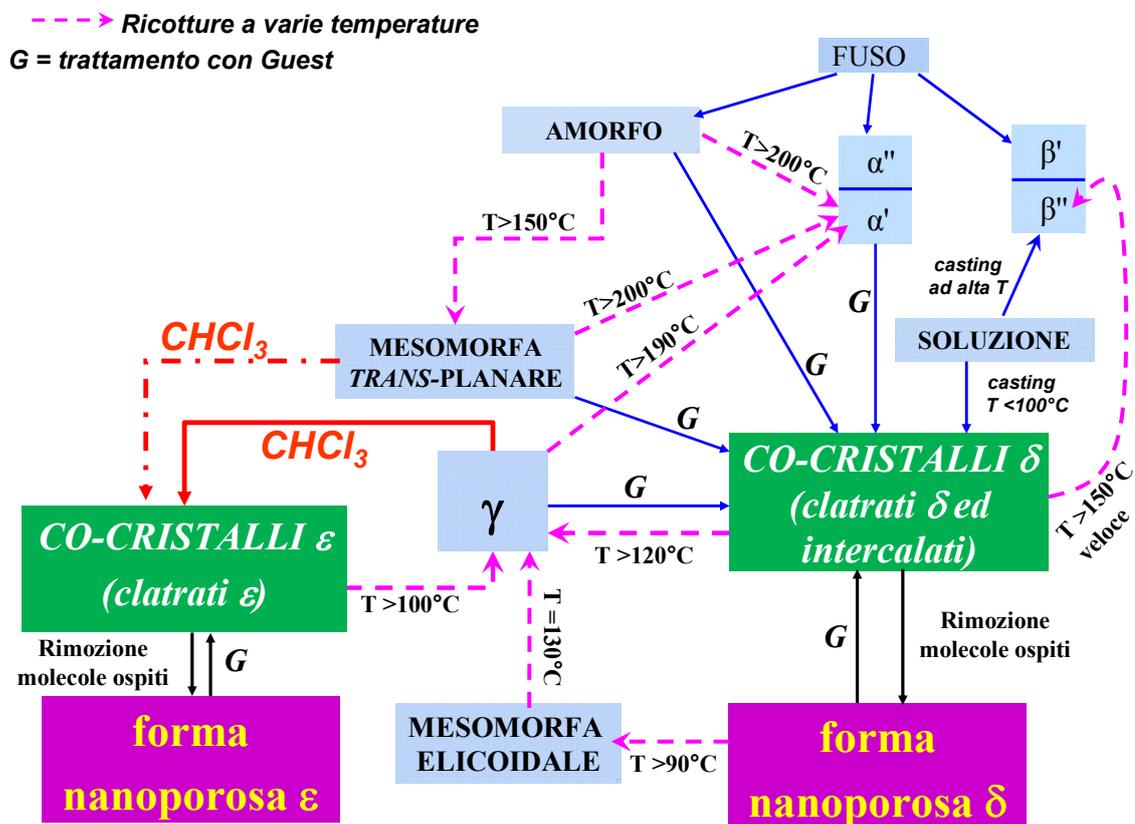
Questo polimero presenta un comportamento polimorfo piuttosto complesso [4-8]: sono note infatti tre forme cristalline ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ), due forme nanoporose cristalline ( $\delta$  ed  $\epsilon$ ) [9-12] a cui vanno sommate due forme mesomorfe [13,14] e numerose forme co-cristalline, sia clatrate [15-17] che intercalate [18-20].

Le forme cristalline  $\alpha$  e  $\beta$  ed una mesomorfa sono caratterizzate da catene in conformazione *trans*-planare ( $T_4$ ) con una periodicità di circa 0.51 nm, mentre un'altra mesomorfa e le forme cristalline  $\gamma$ ,  $\delta$  ed  $\epsilon$ , così come le forme co-cristalline, contengono catene in conformazione elicoidale  $[-(T_2G_2)_2-]$  con simmetria  $s(2/1)2$  ed una periodicità di circa 0.78 nm (si veda la **Figura I.1**) [6].



**Figura I.1** - 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: A') conformazione elicoidale; B') conformazione *trans*-planare.

Uno schema generale delle principali condizioni di ottenimento ed interconversione dei vari polimorfi del s-PS è riportato in *Figura I.2*.



*Figura I.2* - Rappresentazione schematica generale delle condizioni di ottenimento e di interconversione delle varie forme polimorfe del s-PS.

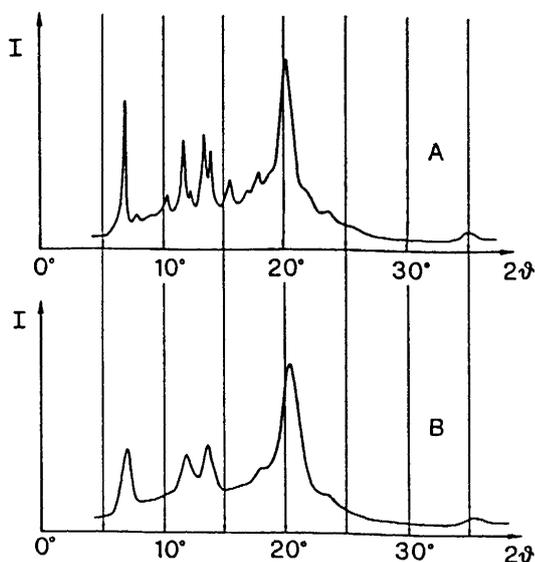
## *1.2 Le forme cristalline pure $\alpha$ e $\beta$ .*

Sia il polimorfo  $\alpha$  che  $\beta$  si ottengono per cristallizzazione dal fuso [6,7] 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 a cui si porta il fuso, il tempo di permanenza del fuso a tale temperatura e la velocità con cui si conduce il raffreddamento. La forma  $\alpha$  può essere ottenuta per rapido raffreddamento dal fuso a temperature superiori ai 170°C oppure riscaldando opportunamente tutte le rimanenti forme del s-PS (siano esse mesomorfe, forme nanoporose, co-cristalline o forma pura  $\gamma$ ) ad eccezione della forma  $\beta$  [6,7]. La forma  $\beta$  si ottiene invece generalmente per lento raffreddamento a temperature superiori ai 230°C oppure con procedure di casting da soluzioni in o-diclorobenzene ad elevate temperature [6,7]. Studi su questi fattori hanno permesso di concludere che fra le due la forma  $\beta$  è la più stabile termodinamicamente mentre la forma  $\alpha$  è la cineticamente favorita [6,7].

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  $\alpha$  e  $\beta$  presentano vari gradi di ordine intermedi fra due modificazioni limite “ordinate” ( $\alpha''$  e  $\beta''$ ) e due modificazioni limite “disordinate” ( $\alpha'$  e  $\beta'$ ) [6,21-24]. I relativi profili di diffrazione sono riportati in **Figura I.3** e **I.4**. Una modificazione vicina alla forma limite ordinata  $\alpha''$  si ottiene per lenta cristallizzazione dal fuso, mentre una modificazione vicina al modello limite disordinato  $\alpha'$  si ottiene per ricottura di campioni amorfi o in forma  $\gamma$  [6,22]. Per quanto riguarda la forma  $\beta$ , invece, una modificazione cristallina molto vicina alla forma limite ordinata  $\beta''$  si ottiene per cristallizzazione da soluzione per evaporazione del solvente ad alta temperatura ( $T > 150^\circ\text{C}$ ), mentre una modificazione vicina alla forma limite disordinata  $\beta'$  si ottiene per cristallizzazione dal fuso [6,22].

Campioni non orientati di s-PS in forma  $\alpha$  mostrano profili di diffrazioni di raggi X caratterizzati dalla presenza di riflessi a  $2\theta = 6.8, 11.7, 13.5$  e  $20.5^\circ$

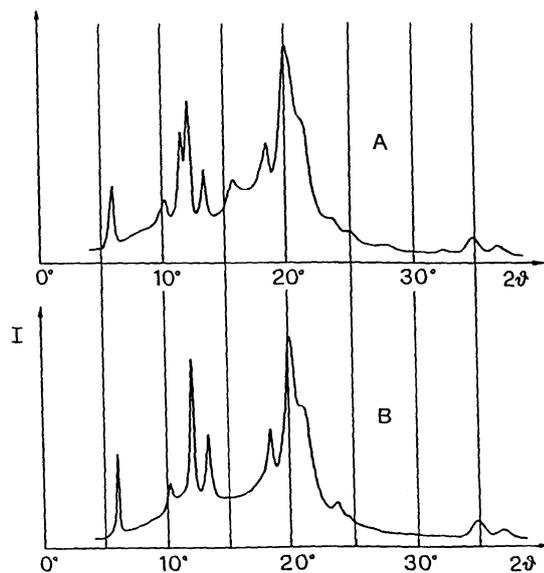
(*Tabella I.1*), mentre campioni non orientati in forma  $\beta$  mostrano riflessi caratteristici a  $2\theta = 6.2, 11.8, 13.6$  e  $20.2^\circ$  (*Tabella I.2*).



**Figura I.3** - Immagini di diffrazione di raggi X di campioni non orientati di s-PS nella modificazione cristallina ordinata  $\alpha''$  (A) e disordinata  $\alpha'$  (B) [6].

**Tabella I.1** - Posizione ( $2\theta$ ), distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) ed intensità ( $I_{obs}$ ) dei riflessi osservati negli spettri di polveri di due campioni di s-PS nelle modificazioni  $\alpha'$  e  $\alpha''$ .

$\alpha''$			$\alpha'$		
$2\theta$	$d_{obs}$	$I_{obs}$	$2\theta$	$d_{obs}$	$I_{obs}$
6.76	13.07	medio-forte	6.74	13.11	forte
			7.77	11.37	debole
			10.33	8.56	medio-debole
11.78	7.51	medio	11.67	7.58	medio-forte
13.56	6.53	medio	13.50	6.56	medio-forte
			14.03	6.31	medio-forte
			15.63	5.67	medio
			17.12	5.18	molto debole
17.95	4.94	debole	17.96	4.94	medio-debole
20.46	4.34	molto forte	20.32	4.37	molto forte
			22.17	4.01	molto debole
23.60	3.77	debole	23.79	3.74	debole
35.19	2.55	medio-debole	35.37	2.54	medio-debole



**Figura I.4** - Immagini di diffrazione di raggi X di campioni non orientati di s-PS nella modificazione cristallina ordinata  $\beta''$  (A) e disordinata  $\beta'$  (B) [6].

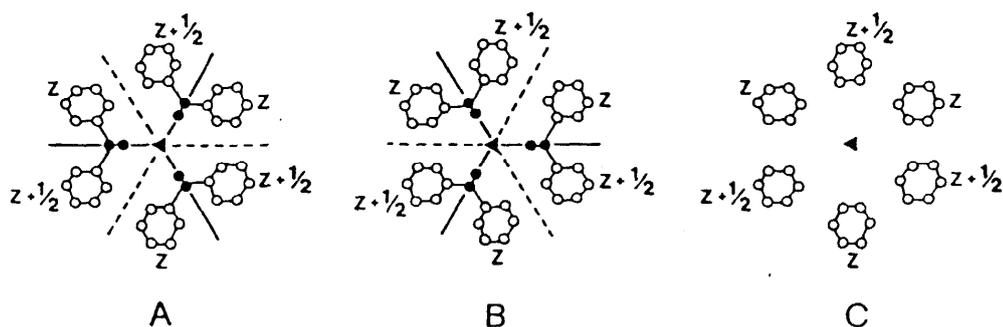
**Tabella I.2** - Posizione ( $2\theta$ ), distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) ed intensità ( $I_{obs}$ ) dei riflessi osservati negli spettri di polveri di due campioni di s-PS nelle modificazioni  $\beta'$  e  $\beta''$ .

$\beta'$			$\beta''$		
$2\theta$	$d_{obs}$	$I_{obs}$	$2\theta$	$d_{obs}$	$I_{obs}$
6.15	14.37	medio forte	6.16	14.34	medio-forte
10.46	8.46	debole	10.43	8.48	debole
			11.83	7.48	medio
12.33	7.18	molto forte	12.34	7.17	molto forte
13.58	6.52	medio	13.64	6.49	medio
			15.94	5.56	medio-debole
18.56	4.78	medio	18.56	4.78	medio
20.23	4.39	molto forte	20.27	4.38	molto forte
21.25	4.18	medio-forte	21.15	4.20	medio-forte
23.92	3.72	debole	23.92	3.72	debole
24.87	3.58	molto debole	25.01	3.56	molto debole
35.05	2.56	medio	35.19	2.55	medio-debole

Le strutture cristalline delle forme  $\alpha$  e  $\beta$  sono state da tempo risolte [21-23,25,26].

### Forma $\alpha$

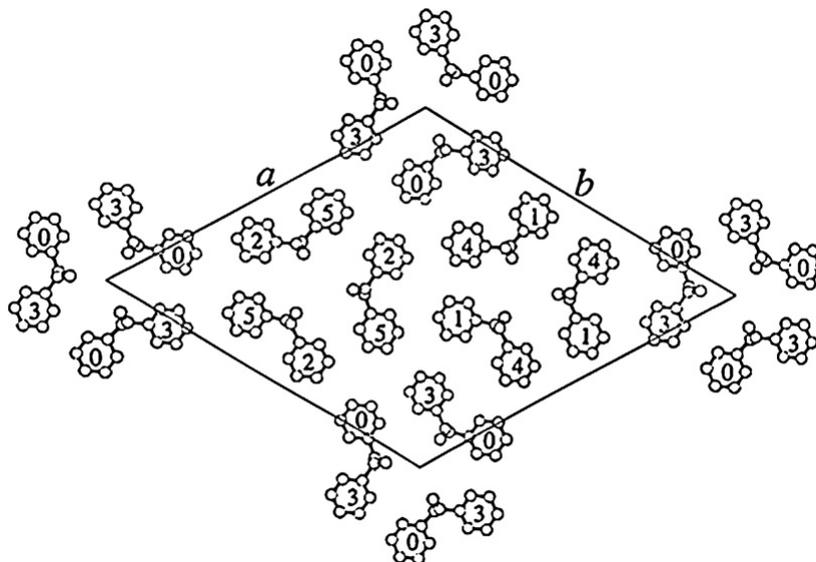
Il primo modello strutturale della forma  $\alpha$ , che ne ha colto gli aspetti essenziali, è stato proposto da Greis *et al.* [25]. La cella suggerita è esagonale ( $a = 2.63$  nm e  $c = 0.50$  nm) e contiene nove catene in conformazione *trans*-planare, raggruppate in triplette (**Figura I.5**). In tale modello le triplette si trovano tutte alla stessa quota e sono impacchettate secondo il gruppo spaziale  $P\bar{6}2c$ .



**Figura I.5** - Orientazioni differenti di triplette di catene di *s*-PS. Le triplette di catene **A** e **B**, ottenibili l'una dall'altra per rotazione di  $60^\circ$  e traslazione di  $\frac{1}{2}c$ , presentano un ingombro sterico pressoché identico a quello dell'insieme dei gruppi fenilici mostrato in **C** [22].

Successivamente, al fine di migliorare l'accordo con i dati sperimentali, altri autori hanno proposto una serie di affinamenti [21,22,27] 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 Rosa [22] ha elaborato un modello per la modificazione  $\alpha''$ , in cui queste triplette si impacchettano nella cella con simmetria trigonale secondo il gruppo spaziale  $P3$ . Secondo tale modello, le triplette possono assumere due diverse orientazioni (indicate come A e B in **Figura I.5**) che si ottengono l'una dall'altra a seguito di una rotazione di  $60^\circ$  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 I.5 C**, si trovano sempre nella stessa posizione. Nel modello proposto, sono contenute tre triplette di catene indipendenti che possono effettuare rotazioni

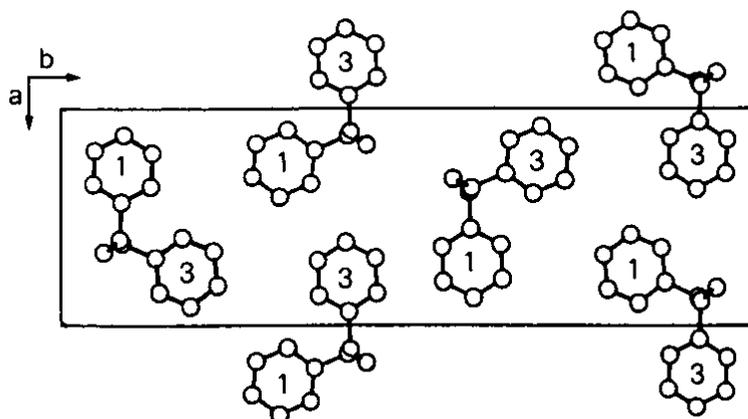
indipendenti attorno all'asse ternario. Il modello di struttura proposto per la forma limite ordinata  $\alpha''$  è riportato in **Figura I.6**. La modificazione limite  $\alpha'$  è caratterizzata dalla presenza di disordine statistico nelle orientazioni A e B delle triplette (vedi **Figura I.5**). Questi modelli riescono a spiegare in modo soddisfacente i profili di diffrazione dei raggi X di **Figura I.3** e **Tabella I.1**.



**Figura I.6** - Rappresentazione schematica del modello di impacchettamento proposto per la struttura cristallina della forma limite ordinata  $\alpha''$  del *s*-PS [22].

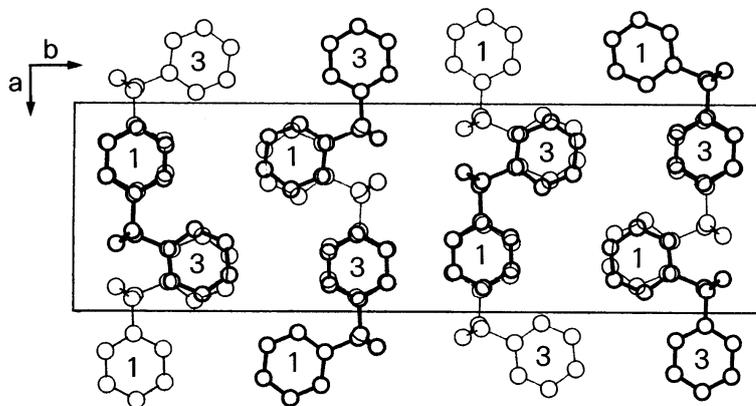
### Forma $\beta$

Nel modello proposto da Chatani [28] per la struttura cristallina della forma limite ordinata  $\beta''$  le catene, anche qui in conformazione *trans*-planare, si impacchettano in una cella elementare ortorombica con assi  $a = 0.88$  nm,  $b = 2.83$  nm e  $c = 0.51$  nm secondo il gruppo spaziale  $P2_12_12_1$  (riportato in **Figura I.7**).



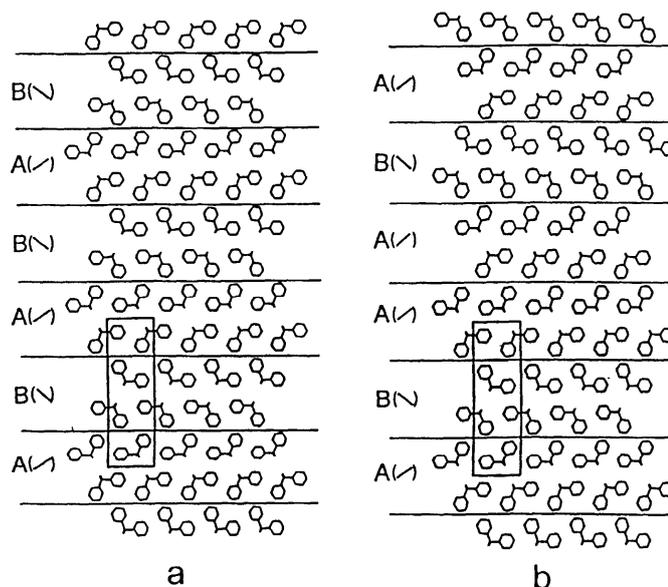
**Figura I.7** - Modello di impacchettamento proposto per la struttura cristallina della forma  $\beta''$  del *s*-PS. Gruppo spaziale  $P2_12_12_1$ . Sono riportate le altezze relative dei gruppi benzenici espresse in  $c/4$  [23].

De Rosa *et al.* [23] hanno proposto un modello di impacchettamento delle catene per la forma limite disordinata  $\beta'$ , caratterizzato da una successione statistica di strati *ac* di catene, come mostrato in **Figura I.8**, in accordo col gruppo spaziale statistico *Cmcm*.



**Figura I.8** - Modello di impacchettamento statistico proposto per la modificazione limite  $\beta'$  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  $c/4$  [23].

Il disordine può essere descritto considerando che la struttura della forma  $\beta$  di **Figura I.7** sia caratterizzata, lungo l'asse  $b$ , da una successione di doppi strati  $ac$  di macromolecole, indicati in **Figura I.9** 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 [23]. Una successione regolare di tipo ...ABAB..., dà luogo alla modificazione ordinata  $\beta''$  (**Figura I.9a** e **I.7**). E' possibile, però, avere difetti nell'alternanza degli strati A e B come mostrato in **Figura I.9b**, 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  $\beta'$  rappresentata in **Figura I.8**, descritta dal gruppo spaziale statistico  $Cmcm$ .



**Figura I.9** - Impilamento di doppi strati di macromolecole, indicati con A e B, nei cristalli di forma  $\beta$ . Una successione regolare di doppi strati ...ABAB... dà luogo alla modificazione ordinata  $\beta''$  (a); un disordine nell'impilamento, corrispondente alla presenza di coppie di strati ...AA... o ...BB..., caratterizza la modificazione disordinata  $\beta'$  (b). I simboli ( $/$ ) e ( $\setminus$ ) indicano l'orientazione dei segmenti congiungenti gli anelli benzenici adiacenti di ogni catena all'interno dei doppi strati [23].

### 1.3 Le due forme mesomorfe del s-PS.

La forma mesomorfa elicoidale si ottiene riscaldando la forma nanoporosa  $\delta$  a temperature superiori a  $90^{\circ}\text{C}$  [14]; mentre la mesomorfa *trans*-planare si ottiene per ricottura a temperature maggiori di  $135^{\circ}\text{C}$  o stiro al di sopra della temperatura di transizione vetrosa di s-PS amorfo [13].

Auriemma *et al.* [13] hanno proposto un'analisi della struttura della forma mesomorfa *trans*-planare del s-PS, attraverso calcoli di trasformata di Fourier su modelli costituiti da larghi *bundles* di catene. Un confronto tra le intensità di diffrazione di un campione orientato di s-PS in questa forma mesomorfa e le trasformate di Fourier calcolate per differenti *bundles* di catene indica che tale forma mesomorfa consiste di piccoli e imperfetti cristalli di forma cristallina  $\alpha$ . In particolare, il miglior accordo con i dati sperimentali di diffrazione è stato ottenuto per modelli in cui si è assunto il disordine paracristallino solamente tra le triplette di catene, mentre è stato ipotizzato un ordine completo dentro le triplette. L'ipotesi che la forma mesomorfa *trans*-planare sia costituita da cristalli piccoli e imperfetti di forma  $\alpha$  è stata confermata sempre in questo studio anche da una dettagliata analisi di spettri FT-IR condotta su campioni non orientati [13].

Per completezza ricordiamo che la forma mesomorfa *trans*-planare può trasformarsi in modo diretto in forma  $\alpha$  per ricottura nell'intervallo  $120\text{-}220^{\circ}\text{C}$ , mentre la mesomorfa elicoidale, prima di dare la forma  $\alpha$ , si converte prima in forma  $\gamma$ .

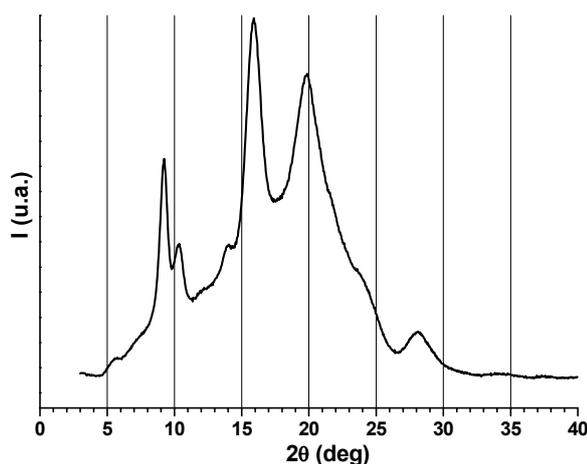
#### *I.4 La forma cristallina $\gamma$ .*

Se le forme co-cristalline o la forma  $\delta$  del s-PS sono sottoposte a ricottura a temperature superiori a 130°C si ottiene la forma  $\gamma$  (cfr. **Figura I.2**) il cui profilo di diffrazione è riportato in **Figura I.10**. La forma  $\gamma$  ottenuta direttamente per ricottura di co-cristalli  $\delta$  con molecole ospiti differenti è la stessa ed indipendente dalle molecole usate per la cristallizzazione.

La forma gamma può essere ottenuta anche per immersione di campioni amorfi in opportuni solventi quali cicloesano, acetone e CO<sub>2</sub> supercritica [29-31].

I riflessi caratteristici dell'immagine di diffrazione di campioni non orientati di s-PS in forma  $\gamma$  sono riportati in **Tabella I.3**.

La struttura cristallina della forma  $\gamma$  non è ancora nota.



**Figura I.10** - Immagine di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di s-PS in forma  $\gamma$ .

**Tabella I.3** - Posizione ( $2\theta$ ), distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) ed intensità ( $I_{obs}$ ) dei riflessi osservati nello spettro di polveri di un campione di s-PS in forma  $\gamma$ .

$\gamma$		
$2\theta$	$d_{obs}$	$I_{obs}$
9.2°	9.61	forte
10.3°	8.59	medio
13.9°	6.37	molto debole
15.9°	5.57	forte
19.8°	4.48	forte
28.0°	3.19	debole

### *1.5 Le forme cristalline nanoporose del s-PS: la forma $\delta$ e la forma $\varepsilon$ .*

Strutture cristalline nanoporose sono note per una larga varietà di composti chimici: inorganici (ad esempio le zeoliti) [32-33], metallo-organici [34-37] ed organici [38-41]. Questi materiali, spesso denominati *framework*, sono rilevanti per l'immagazzinamento ed il rilascio controllato di molecole (soprattutto gassose), per la realizzazione di nuovi sensori e nel campo delle purificazioni [32-41].

In modo analogo le due forme cristalline  $\delta$  ed  $\varepsilon$  del polistirene sindiotattico possono considerarsi *frameworks* polimerici caratterizzati dalla presenza di nanopori, ovvero di "cavità molecolari" dell'ordine dei nanometri con forma e dimensioni regolari.

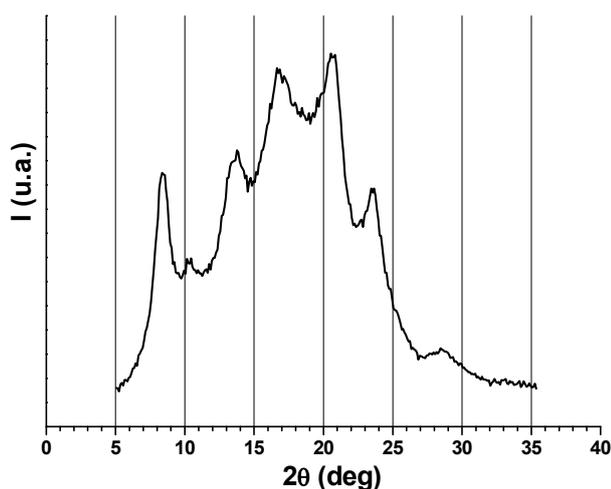
I nanopori delle due forme cristalline nanoporose del s-PS sono originati dall'allontanamento del solvente dai siti (detti anche *guest locations*) presenti nelle forme clatrate, che inizialmente ospitavano molecole di solvente. Tali nanopori permettono sia alla forma nanoporosa  $\delta$  che  $\varepsilon$  di assorbire selettivamente molecole ospiti da miscele sia liquide che gassose (persino in condizioni di bassa attività delle stesse) molto più rapidamente di quanto non avvenga per altre forme del s-PS (ad esempio per la forma  $\alpha$  o  $\gamma$ ) formando in tal modo co-cristalli. Inoltre, i materiali basati sulle fasi cristalline nanoporose del s-PS sono gli unici esempi di polimeri la cui capacità di assorbimento è più alta nella fase cristallina rispetto alla fase amorfa [42].

#### *Forma $\delta$*

L'espressione *forma  $\delta$*  è stata originariamente usata per indicare una serie di forme cristalline clatrate contenenti specie chimiche di basso peso molecolare (toluene [15], iodio [16], 1,2-dicloroetano [17]), 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",  $\delta_e$ , [9]), ottenuta dalle fasi co-cristalline del s-PS per estrazione del *guest* mediante anidride carbonica supercritica, opportuni trattamenti termici o, più tradizionalmente, con solventi bollenti (quali acetone e metanolo) [9,14].

Scoperta e brevettata nel 1994, la forma  $\delta$  del s-PS è metastabile (si trasforma infatti nella forma  $\gamma$  per riscaldamento al di sopra della  $T_g$ ) e data la sua struttura cristallina nanoporosa presenta una densità ( $0.98 \text{ g/cm}^3$ ) più bassa di quella dell'amorfo ( $1.05 \text{ g/cm}^3$ ). Tale polimorfo ha un grande interesse tecnologico per le potenziali applicazioni nel campo della purificazione di miscele e della sensoristica molecolare [43,44]. Il materiale semicristallino basato sulla forma  $\delta$  del s-PS è stato indicato da Guerra *et al.* [43] come il primo esempio di setaccio molecolare polimerico. Ad esempio esperimenti di assorbimento in combinazione con l'analisi conformazionale del *guest* nella cavità hanno mostrato che nella forma  $\delta$  esiste una selettività conformazionale che favorisce il conformero *trans* dell'1,2-dicloroetano e del 1,2-dicloropropano rispetto al corrispondente conformero *gauche* [17,43,45,46]. Altri studi hanno inoltre confermato l'elevata selettività di assorbimento della forma  $\delta$  del s-PS, dimostrando che assorbe l'isomero *para* in modo preferenziale da miscele liquide di *meta* e *para*-xilene [47].

La forma  $\delta$  è caratterizzata da spettri di diffrazione dei raggi X differenti da quelli delle forme clatrate (il profilo di diffrazione corrispondente è riportato in **Figura I.11**). I riflessi caratteristici dell'immagine di diffrazione di un campione non orientato di s-PS in forma  $\delta$  sono riportati in **Tabella 1.4**.

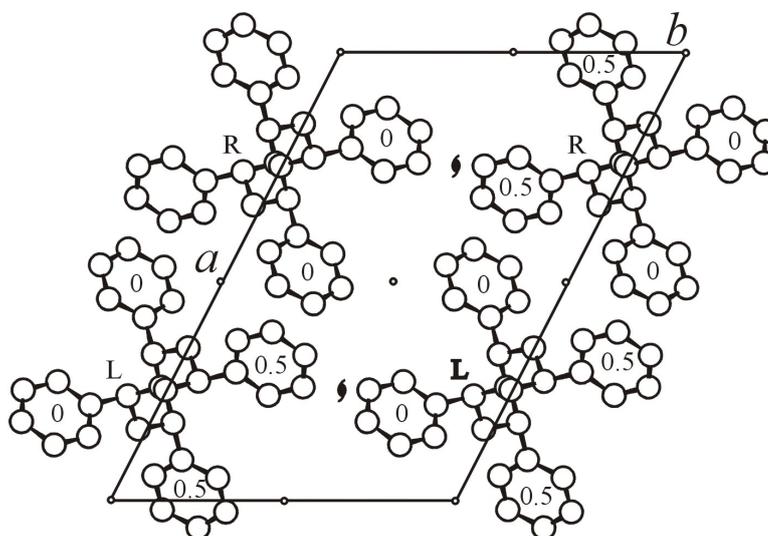


**Figura I.11** - Immagine di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di s-PS in forma  $\delta$ .

**Tabella 1.4** - Posizione ( $2\theta$ ), distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) ed intensità ( $I_{obs}$ ) dei riflessi osservati nello spettro di polveri di un campione di *s*-PS in forma  $\delta$ .

$\delta$		
$2\theta$	$d_{obs}$	$I_{obs}$
8.4°	10.52	forte
10.5°	8.42	molto debole
13.6°	6.51	medio
17.0°	5.21	forte
20.6°	4.31	forte
23.4°	3.80	medio
28.0°	3.19	debole

Pochi anni dopo la sua scoperta è stata determinata la struttura cristallina di tale forma nanoporosa [9]. Le catene elicoidali impacchettano in una cella unitaria monoclinica con assi  $a = 1.74$  nm,  $b = 1.185$  nm,  $c = 0.77$  nm e  $\gamma = 117^\circ$  secondo il gruppo spaziale  $P2_1/a$  (vedi **Figura I.12**).



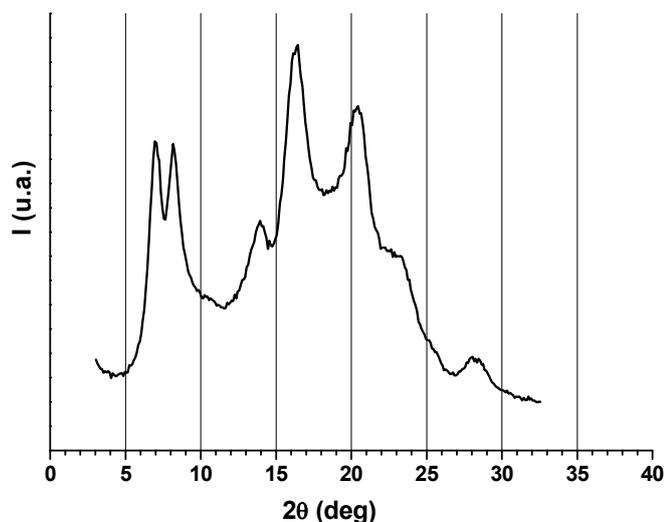
**Figura I.12** - Rappresentazione schematica del modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma  $\delta$  del *s*-PS. Sono indicate le quote approssimative dei baricentri degli anelli benzenici. R= catena destrorsa, L= catena sinistrorsa. Sono riportati inoltre alcuni elementi di simmetria del gruppo spaziale  $P2_1/a$  [9].

La struttura è simile al modello proposto per alcune strutture co-cristalline del s-PS [15-17]: l'asse  $b$  è più corto e la distanza  $b \cdot \sin\gamma$  tra gli strati  $ac$  di macromolecole è ridotta a 1.06 nm, come conseguenza della rimozione delle molecole ospiti. Dalla **Figura I.12** si deduce che lo spazio vuoto della forma cristallina nanoporosa  $\delta$  corrisponde a cavità finite (2 per cella elementare centrate sul centro di simmetria della struttura cristallina), il cui contorno è essenzialmente definito da 10 anelli fenilici: 4 a quota zero (sotto la cavità), 4 a quota  $c = 0.77$  nm (sopra la cavità) e 2 anelli fenilici a quota  $c/2$  [9,42].

#### Forma $\varepsilon$

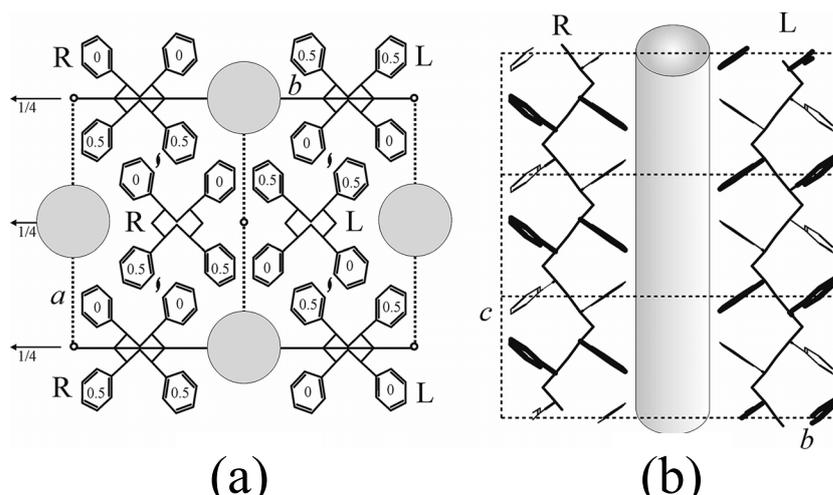
Scoperta solo nel 2007, sulla forma nanoporosa  $\varepsilon$  sono attualmente disponibili un numero minore di informazioni. All'atto di intraprendere questo studio era noto che essa può essere ottenuta esclusivamente trattando campioni di forma  $\gamma$  di s-PS con cloroformio e successivamente rimuovendo le molecole ospiti mediante trattamento con anidride carbonica supercritica o acetonitrile [10-12] (come riportato anche in **Figura I.2**).

Il tipico profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di forma  $\varepsilon$  presenta come si vede in **Figura I.13**, nell'intervallo di bassi valori di  $2\theta$ , due riflessi ben definiti a distanze di Bragg  $d = 1.28$  nm e  $d = 1.08$  nm ( $2\theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 6.9^\circ$  e  $8.2^\circ$ ), piuttosto che il singolo picco a  $d = 1.06$  nm tipico della forma  $\delta$  (a  $2\theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 8.4^\circ$ ) (mostrato in **Figura I.11**).



**Figura I.13** - Immagine di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di s-PS in forma  $\varepsilon$ .

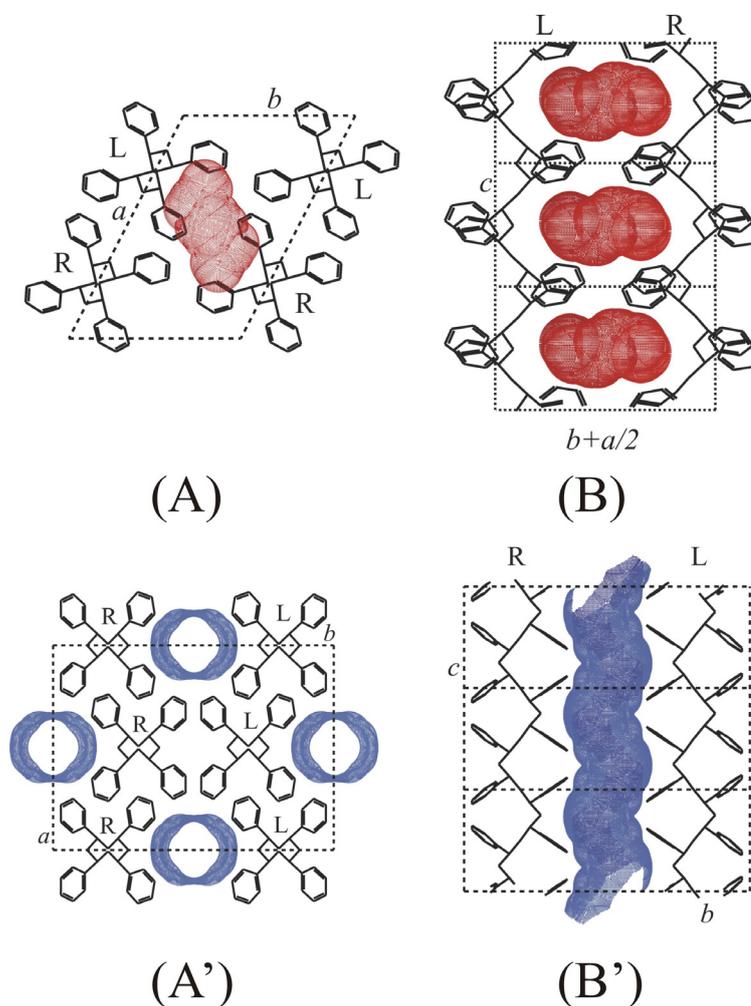
La struttura di tale polimorfo è stata risolta solo recentemente da Petraccone *et al.* [12]. L'analisi dei riflessi dei profili ottenuti per campioni uniassialmente orientati indica che la struttura impacchetta in una cella unitaria ortorombica con assi  $a = 1.61$  nm,  $b = 2.18$  nm e  $c = 0.79$  nm secondo il gruppo spaziale  $Pbcn$  con quattro catene di s-PS in conformazione elicoidale  $s(2/1)2$  ed una densità di  $0.98$  g/cm<sup>3</sup> [12] (di cui si riporta una proiezione schematica in **Figura I.14**).



**Figure I.14** - Modello di impacchettamento della forma nanoporosa  $\epsilon$  del s-PS nelle proiezioni lungo l'asse  $c$  (a) e l'asse  $a$  (b). Tutte le distanze tra gli atomi di carbonio appartenenti a catene adiacenti sono maggiori di  $0.365$  nm. In (a) sono indicate le coordinate frazionarie  $z$  approssimative dei baricentri degli anelli fenilici e alcuni elementi di simmetria cristallografici del gruppo spaziale  $Pbcn$ . I cerchi (a) e i cilindri grigi (b) indicano i canali dove il guest può essere ospitato. In (b) è rappresentata solo una coppia di catene polimeriche che delimita il canale e gli anelli fenilici delle catene elicoidali rivolti verso il lettore sono disegnati con una linea più spessa. R= catena destrorsa, L= catena sinistrorsa [12].

La struttura del polimorfo  $\epsilon$  è caratterizzata da cavità a forma di canale delimitate da catene elicoidali. Tali canali che attraversano da parte a parte le celle unitarie lungo l'asse  $c$  sono mostrati in maggior dettaglio in **Figura I.15** (A')-(B'). In particolare, è stato trovato che in questi canali molecole ospiti planari si dispongono generalmente con i loro piani molecolari quasi parallelamente all'asse

di catena. Inoltre, nella forma  $\varepsilon$  la presenza di cavità di questo genere permette l'assorbimento di *guest* con assi molecolari più lunghi della periodicità dell'asse di catena  $c$  del s-PS (come nel caso della 4-(dimetil-amino)-cinnamaldeide), che non vengono assorbiti dall'altra forma nanoporosa [10,11].



**Figura I.15** - Rappresentazione schematica delle forme cristalline nanoporose  $\delta$  (A e B) ed  $\varepsilon$  (A' e B') del s-PS: (A e A') proiezioni lungo l'asse  $c$ ; (B e B') proiezioni perpendicolari all'asse  $c$ .

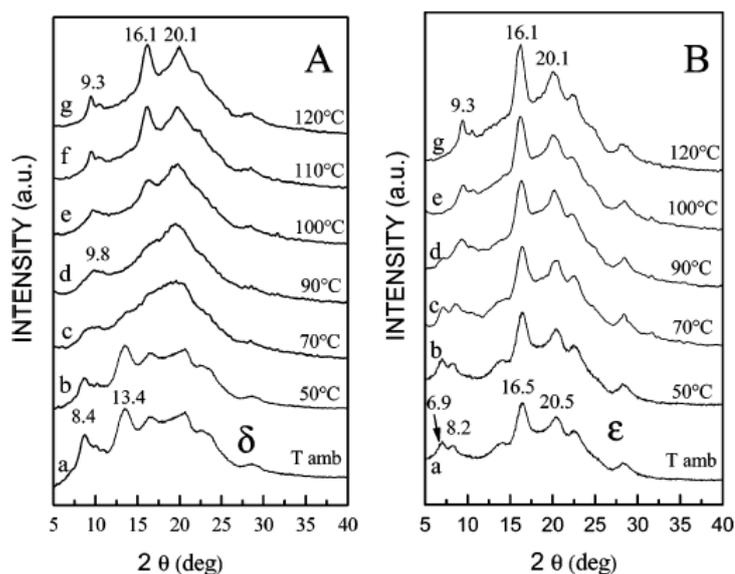
La forma delle cavità e dei canali (determinata tramite il metodo di Connolly<sup>§</sup> con un probe di raggio 0.17 nm) sono riportate rispettivamente in rosso e blu.

In (B) e (B') sono riportate solo una coppia di catene polimeriche delimitanti la cavità. R= catena destrorsa, L= catena sinistrorsa [48].

<sup>§</sup> Vedi Appendice.

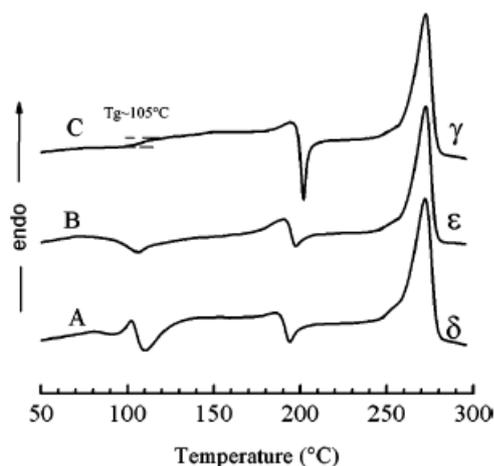
A differenza della cavità della forma nanoporosa  $\epsilon$ , quella della forma nanoporosa  $\delta$  è piuttosto “piatta”, ovvero presenta la sua dimensione maggiore ( $\approx 0.81$  nm) essenzialmente lungo la direzione  $ab$  (quasi perpendicolarmente all’asse  $c$ ), mentre la sua dimensione minore ( $\approx 0.34$  nm) si sviluppa sostanzialmente lungo l’asse  $c$  [49] come si può ben osservare in **Figura I.15** (A)-(B). Proprio per questo motivo, è stato verificato che nei clatrati  $\delta$  le molecole ospiti si orientano generalmente con i loro piani molecolari in modo quasi perpendicolare all’asse di catena [11,15,17,50-52].

Infine è da aggiungere che entrambe le forme  $\delta$  ed  $\epsilon$  vengono trasformate irreversibilmente nella forma  $\gamma$  mediante ricottura nell’intervallo di temperatura 90-120°C [53]. In particolare, in **Figura I.16** si osserva che la transizione  $\epsilon \rightarrow \gamma$  si verifica in maniera diretta, mentre quella  $\delta \rightarrow \gamma$  avviene con la formazione della forma mesomorfa elicoidale (con i suoi tipici picchi slargati a  $2\theta \approx 9.8^\circ$  e  $19.5^\circ$ ) a temperature intermedie [53].



**Figura I.16** - Profili di diffrazione di raggi X ( $\text{Cu K}\alpha$ ) a temperatura ambiente di film essenzialmente non orientati di forma  $\delta$  (A) e di forma  $\epsilon$  (B): (a) non ricotti; ricotti per 40 min a (b) 50, (c) 70, (d) 90, (e) 100, (f) 110, e (g) 120 °C [53].

Anche le scansioni DSC riportate in **Figura I.17** sottolineano un comportamento differente per le due forme nanoporose: la transizione  $\varepsilon \rightarrow \gamma$  produce solo piccoli effetti entalpici (si registra solamente un picco endotermico molto slargato centrato intorno a 105 °C) [53], mentre è noto che la transizione  $\delta \rightarrow$  mesomorfa  $\rightarrow \gamma$  presenta un picco endotermico ben definito (a 102 °C, associato con la formazione della forma mesomorfa) seguito da un picco esotermico (a 110 °C, associato con la cristallizzazione in forma  $\gamma$ ) [14,54,55]. Inoltre come mostrato in **Figura I.17** (A) e (B) si registra che, sia per il film in forma  $\delta$  che per quello in forma  $\varepsilon$ , il fenomeno della transizione vetrosa è nascosto dalla loro transizione verso la fase  $\gamma$  [53].



**Figura I.17** - Scansioni DSC di film di *s*-PS in forma  $\delta$  (A),  $\varepsilon$  (B), e in forma  $\gamma$  (C) (velocità di riscaldamento di 10 C°/min) [53].

### I.6 Le forme co-cristalline del s-PS: co-cristalli $\delta$ ed $\varepsilon$ .

La maggior parte dei co-cristalli del polistirene sindiotattico possono essere preparati tramite procedure di cristallizzazione da soluzione (ad esempio *casting*, *spin-coating*, essiccazione di gel) oppure per cristallizzazione indotta da solvente di film amorfi. Inoltre, tutti i co-cristalli possono essere ottenuti per assorbimento del *guest* in campioni di forma nanoporosa  $\delta$  o  $\varepsilon$  oppure per scambio dell'ospite (*guest exchange*) da altre fasi co-cristalline del s-PS [11].

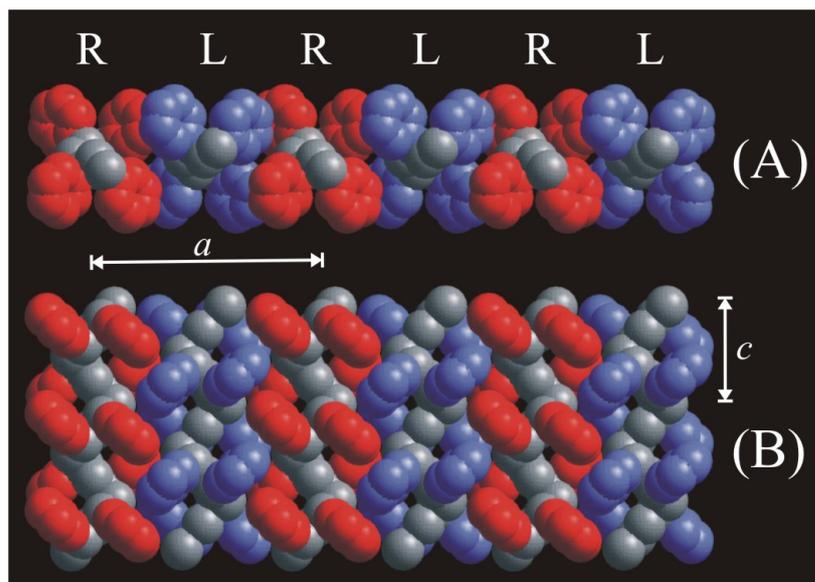
Le fasi co-cristalline del s-PS si suddividono sostanzialmente in *co-cristalli  $\delta$*  (che a sua volta si differenziano in *clatrati  $\delta$*  ed *intercalati*) e *co-cristalli  $\varepsilon$*  a seconda della loro struttura e della forma nanoporosa da cui sono ottenuti.

#### *Co-cristalli $\delta$*

La maggior parte delle strutture cristalline note dei co-cristalli  $\delta$  del polistirene sindiotattico mostrano caratteristiche pressoché identiche, comuni anche alla forma nanoporosa  $\delta$ . Come quest'ultima, infatti, tali co-cristalli sono caratterizzati da:

- 1) strutture monocline con gruppo spaziale  $P2_1/a$ ;
- 2) dimensioni dell'asse  $a$  molto simili fra loro e dell'ordine di quello della forma nanoporosa  $\delta$  ( $1.73 \pm 0.25$  nm);
- 3) strati  $ac$  di catene polimeriche elicoidali enantiomorfe alternate  $s(2/1)_2$  che impacchettano in modo molto efficiente (tipici della forma  $\delta$ ), come riportato in **Figura I.18**.

In particolare, si definiscono *clatrati  $\delta$*  i co-cristalli del s-PS in cui le molecole ospiti sono imprigionate dentro le cavità isolate proprie della forma nanoporosa  $\delta$ . In questi clatrati al variare della molecola ospite si può osservare un aumento della distanza tra gli strati  $ac$  di catene e/o una traslazione di questi strati lungo la direzione dell'asse  $a$  [50]. I clatrati  $\delta$  sono generalmente caratterizzati da un massimo rapporto molare ospite/unità monomerica di 1/4 [15-17,50,56-58], tuttavia in ciascuna cavità può essere collocato anche più di un *guest*.



**Figura I.18** - Strati ac di eliche enantiomorfe  $s(2/1)2$  densamente impacchettati del s-PS, tipici della forma  $\delta$  e delle fasi co-cristalline (clatrati  $\delta$  ed intercalati).  
 Proiezione lungo l'asse c (A) e perpendicolare agli strati ac (B).  
 R = eliche destrorse; L = eliche sinistrorse [59].

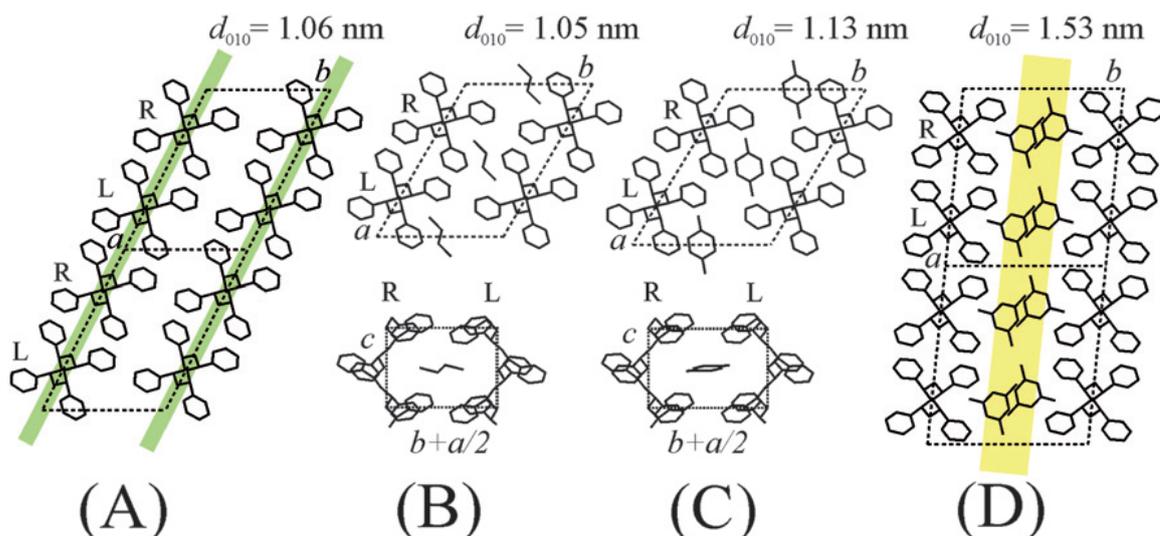
Il rapporto molare ospite/unità monomerica diviene infatti 1/2 nei clatrati  $\delta$ , in cui le molecole ospiti (ad esempio  $I_2$  [15] e  $CS_2$  [57]) possiedono volumi molto più piccoli del volume della cavità della forma nanoporosa  $\delta$  (stimato intorno a  $0.115^{**} - 0.163^{\dagger\dagger} \text{ nm}^3$ ).

A titolo esemplificativo, in **Figura I.19** (B) e (C) si riportano rispettivamente le rappresentazioni schematiche nel piano  $ab$  e lungo la direzione  $b+a/2$  di due strutture clatrate  $\delta$  del s-PS includenti 1,2-dicloroetano [17] e toluene [15].

Per i clatrati  $\delta$  includenti molecole ospiti diverse da quelle per cui sono state risolte le strutture cristalline (ad esempio benzene, clorobenzene, *para*-xilene) è stato ipotizzato un sostanziale isomorfismo [15] con le strutture riportate in **Figura I.19** (B) e (C) 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.

\*\* Volume calcolato assumendo per il *probe* un raggio di 0.18 nm riportato nei riferimenti [42,49].

$\dagger\dagger$  Volume massimo valutato sperimentalmente mediante esperimenti di assorbimento di  $N_2$  condotti a 77 K su campioni di s-PS in forma nanoporosa  $\delta$  riportato nei riferimenti [42,49].



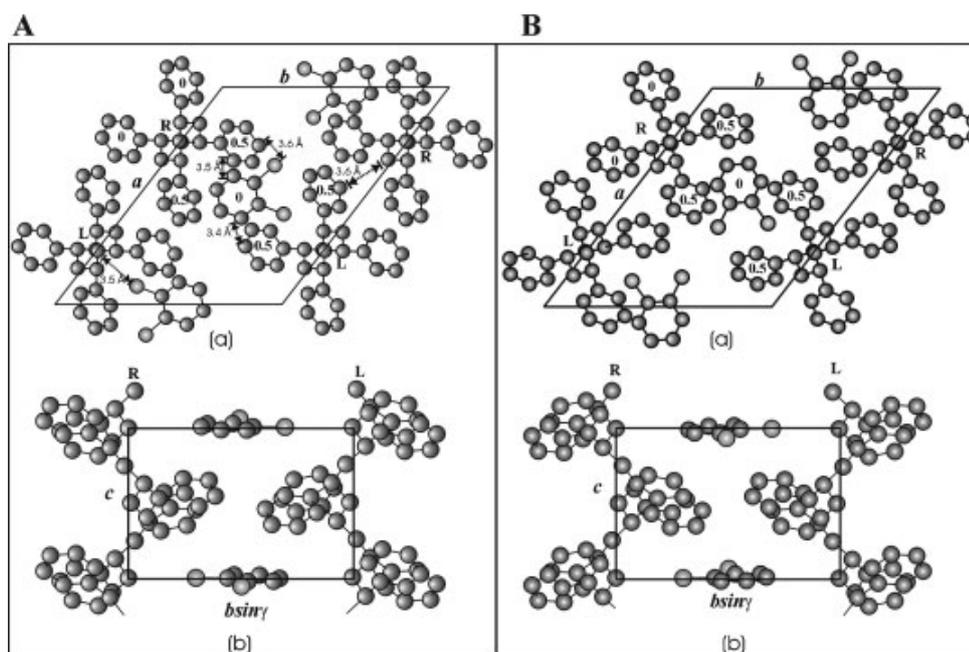
**Figura I.19** - Proiezioni schematiche che mostrano la struttura cristallina di:

(A) forma nanoporosa  $\delta$ ; (B) clatrato  $\delta$  con 1,2-dicloroetano;

(C) clatrato  $\delta$  con toluene; (D) intercalato con 1,3,5-trimetilbenzene.

Gli strati ac densamente impacchettati di eliche enantiomorfe sono stati messi in evidenza con strisce verdi solamente in (A). Nella parte più bassa di (B) e (C) è mostrata solo una coppia di eliche che delimita la cavità. In (D) la striscia gialla indica gli strati di molecole ospiti. La distanza tra gli strati ac ( $d_{010}$ ) che caratterizza le fasi cristalline è indicata per ogni struttura [58].

Singolare è invece il caso della struttura del clatrato  $\delta$  del s-PS con la molecola di *o*-diclorobenzene (*o*-DCB) [50]. Infatti questa molecola ospite, caratterizzata da una forma ed un volume piuttosto differenti rispetto a quelli delle molecole ospiti già studiate in passato, fornisce il solo esempio di clatrato  $\delta$  del s-PS che presenta una simmetria ortorombica statistica (con costanti di cella  $a = 1.75$  nm,  $b = 2.29$  nm,  $c = 0.78$  nm e gruppo spaziale  $Ccmb$ ). Questa simmetria è generata dalla coesistenza casuale nei cristalli di domini con simmetria monoclinica  $P2_1/a$  (già trovata per le altre forme clatrate) e può realizzarsi attraverso due differenti impacchettamenti delle catene energeticamente equivalenti (riportati in **Figura I.20**).



**Figura I.20** - Modello di impacchettamento proposto per la struttura cristallina del clatrato *s*-PS/*o*-diclorobenzene nel gruppo spaziale  $P2_1/a$ . Sono rappresentate le due possibili situazioni di minima energia che mostrano opposte orientazioni delle catene (A e B): (a) proiezione  $ab$ ; (b) proiezione  $cb \sin \gamma$ , in cui è mostrata solo una coppia di catene polimeriche che delimita le cavità. Sono anche riportate le coordinate frazionarie approssimative  $z/c$  di alcuni baricentri degli anelli fenilici e di alcune molecole ospiti. R = eliche destrorse, L = eliche sinistrorse. Nel modello A sono indicate anche le distanze di non legame più corte [50].

Le costanti della cella unitaria monoclinica sono  $a = 1.75$  nm,  $b = 1.44$  nm,  $c = 0.78$  nm e  $\gamma = 127.4^\circ$ . Inoltre, l'*o*-diclorobenzene produce una significativa modifica della forma della cavità (se comparata alla forma nanoporosa  $\delta$ ), realizzata principalmente attraverso uno *shift* degli strati di catene  $ac$  e che risulta dal valore molto alto dell'angolo  $\gamma$ , mai ritrovato prima per questo genere di strutture [50].

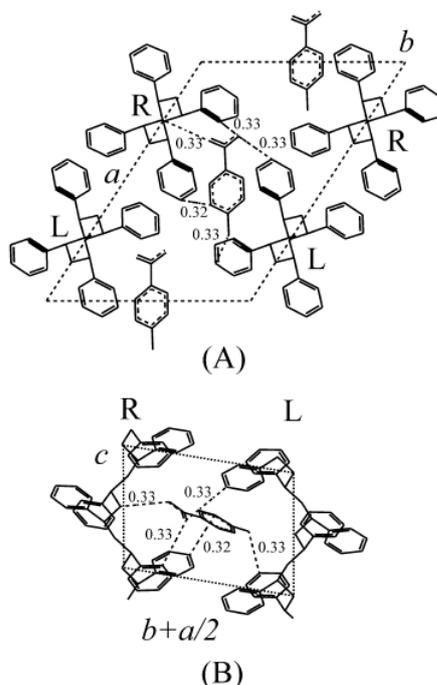
Per concludere il discorso sui clatrati  $\delta$  del *s*-PS, merita di essere descritta brevemente la struttura cristallina del clatrato  $\delta$  *s*-PS/4-nitroanilina (NA), ottenuto e caratterizzato solo recentemente [58].

Dopo quasi venti anni dalla scoperta dei co-cristalli del s-PS, sebbene diverse dozzine di co-cristalli di tale polimero siano già state descritte, tutte le molecole ospiti presentate erano apolari o poco polari. Solamente nel 2007 è stato dimostrato che fasi co-cristalline del s-PS con molecole fortemente polari possono essere facilmente ottenute tramite assorbimento di quest'ultime dissolte in opportuni *solvent-carriers* (solventi che agiscono da trasportatori) [10,11] nelle fasi nanoporose  $\delta$  ed  $\epsilon$ . Questi co-cristalli presentano una disposizione stabile e tridimensionalmente ordinata di molecole ospiti molto polari (come ad esempio la *p*-nitroanilina [ $\mu = 6.2$  D]).

Nella struttura cristallina del clatrato  $\delta$  s-PS/NA, pur sempre caratterizzata dagli strati *ac* tipici di tutti i co-cristalli  $\delta$ , le molecole ospiti non si collocano nelle cavità aumentando la distanza  $d_{010}$  e mantenendo i loro piani molecolari quasi perpendicolari all'asse di catena *c*. Piuttosto si verifica uno spostamento degli strati *ac* lungo l'asse *c* che conduce ad una cella unitaria con un angolo  $\alpha$  vicino a  $98^\circ$  (quindi triclinica e non più monoclinica) e ad un'inclinazione dei piani molecolari delle molecole ospiti non più perpendicolari rispetto all'asse di catena elicoidale.

In **Figura I.21** [58] si riporta una rappresentazione schematica della struttura del clatrato  $\delta$  s-PS/4-nitroanilina che presenta una cella unitaria triclinica con costanti  $a = 1.795$  nm,  $b = 1.29$  nm,  $c = 0.78$  nm,  $\alpha = 98^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 122.3^\circ$  secondo il gruppo spaziale  $P\bar{1}$ .

Poiché la molecola ospite presenta un forte momento dipolare, l'energia di impacchettamento varia se le molecole ospiti più vicine sono disposte con un'orientazione relativa parallela o opposta all'interno di uno strato. In particolare, la situazione di minima energia è ottenuta per un'orientazione relativa identica di tutte le molecole all'interno del cristallo; se si introducono errori nell'orientazione relativa del *guest* all'interno del cristallo l'energia può aumentare fino a quasi  $3$  kcal mol<sup>-1</sup>. Il che significa che in ogni cristallo una particolare orientazione è favorita anche se un numero significativo di errori orientazionali potrebbe essere presente. I dati energetici hanno infine suggerito che all'interno di tale struttura co-cristallina l'orientazione relativa di molecole ospiti appartenenti a strati paralleli vicini è indipendente [58].



**Figura I.21** - Modello di impacchettamento proposto per la struttura cristallina del clatrato  $\delta$  *s*-PS/4-nitroanilina secondo la cella unitaria triclinica con costanti  $a = 1.795$  nm,  $b = 1.29$  nm,  $c = 0.78$  nm,  $\alpha = 98^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 122.3^\circ$ . In proiezione  $c(b+a/2)$  è riportata solo una coppia di catene polimeriche enantiomorfe. Le distanze di non legame (più corte di 0.33 nm) sono riportate in nm.  $R$  = eliche destrorse,  $L$  = eliche sinistrorse [58].

La seconda classe di co-cristalli  $\delta$ , definiti *intercalati*, è caratterizzata come mostrato in **Figura I.19** (D) dagli stessi strati  $ac$  di eliche polimeriche enantiomorfe alternate  $s(2/1)2$ , in cui le molecole ospiti non sono più isolate nelle cavità dell'*host*, bensì contigue all'interno di strati intercalati con gli strati  $ac$  di eliche polimeriche. Queste strutture intercalate presentano distanze più grandi tra gli strati  $ac$ , come pure un più alto contenuto di molecole ospiti rispetto ai clatrati  $\delta$ . Infatti negli intercalati il rapporto molare ospite/unità monomerica generalmente è di 1/2 [18-20] piuttosto che 1/4.

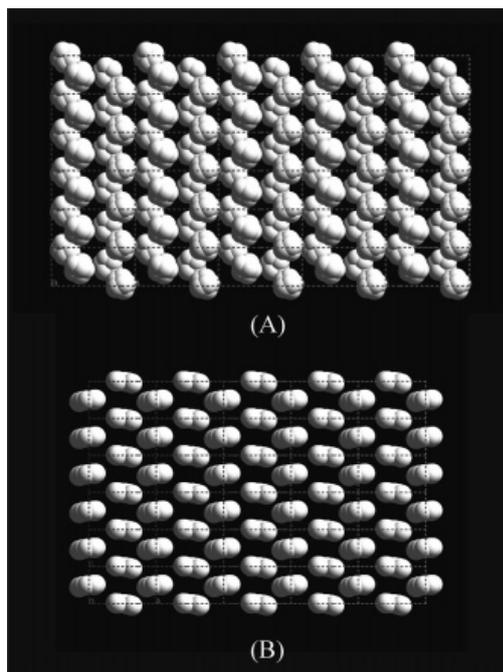
Finora sono state completamente caratterizzate solo alcune strutture cristalline intercalate del polistirene sindiotattico. Ad ogni modo esse presentano modelli di impacchettamento piuttosto simili (come quello mostrato in **Figura I.19**

(D)) con strati di molecole ospiti disposte a distanza di van der Waals le une dalle altre [19].

Un confronto tra la disposizione delle molecole ospiti negli intercalati e quello nei clatrati  $\delta$  è infine riportato in **Figura I.22**.

Quindi mentre per i clatrati  $\delta$  l'impacchettamento è in buona parte determinato da interazioni intermolecolari tra le eliche polimeriche appartenenti allo stesso strato o a strati contigui, per gli intercalati l'impacchettamento lungo gli strati *ac* è ancora controllato dallo stesso tipo di interazioni, mentre quello perpendicolare ai piani *ac* è dovuto principalmente alle interazioni che si stabiliscono tra il polimero ed il *guest* e a quelle di tipo *guest/guest*.

Inoltre vale la pena aggiungere che, sebbene negli intercalati le molecole ospiti siano collocate in strati piuttosto che essere isolate, la loro rimozione dalla fase co-cristallina conduce sempre alla forma nanoporosa  $\delta$ , di cui abbiamo discusso nel paragrafo precedente.



**Figura I.22** - Confronto tra l'ingombro di van der Waal delle molecole ospiti in una proiezione parallela al piano *ac* per l'intercalato del *s-PS* con il biciclo[2.2.1]ept-2,5-diene [norbornadiene] (A) e per il clatrato  $\delta$  *s-PS*/o-diclorobenzene (B) [18].

Per stabilire in anticipo se un co-cristallo  $\delta$  abbia una struttura clatrata o intercalata è stato suggerito da Tarallo *et al.* [19] un semplice criterio basato sulla distanza tra gli strati *ac* (ovvero la distanza tra i piani di Bragg (010),  $d_{010}$ ). Per i co-cristalli  $\delta$  con strutture cristalline note, la  $d_{010}$  corrisponde alla distanza di Bragg massima ( $d_{\max}$ ) associata con il picco cristallino al più basso angolo di diffrazione. Ipotizzando che la  $d_{\max} \approx d_{010}$  in tutti i co-cristalli  $\delta$  (anche per quelli osservati ma con strutture cristalline ancora non risolte), gli autori hanno dedotto sperimentalmente che co-cristalli  $\delta$  con  $d_{\max} < 1.20$  nm presentano con molta probabilità una struttura clatrata, mentre quelli con  $d_{\max} > 1.30$  nm sono presumibilmente degli intercalati [19,42].

Dunque, la distanza tra gli strati *ac* (pari a 1.06 nm per la forma nanoporosa  $\delta$ ) si accresce in conseguenza dell'inclusione di piccole molecole ospiti come si vede in **Figura I.19** (A-D). Tale distanza aumenta solo lievemente (fino a 1.20 nm) nei clatrati  $\delta$ , mentre essa diviene molto più grande (al di sopra di 1.30 nm) per gli intercalati, dove strati di eliche polimeriche si alternano a strati di molecole ospiti [19,42].

#### *Co-cristalli $\varepsilon$*

Per quel che concerne invece i co-cristalli di tipo  $\varepsilon$ , caratterizzati strutturalmente per la prima volta nel corso di questo lavoro di tesi, essi saranno descritti con maggior dettaglio nei prossimi capitoli.

## Riferimenti bibliografici.

1. Ishihara N., Seimiya T., Kuramoto M., Uoi M., *Macromolecules*, **1986**, *19*, 2464.
2. Zambelli, A., Longo P., Pellicchia C., Grassi A., *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2035.
3. Cimmino S., di Pace E., Martuscelli E., Silvestre C., *Polymer*, **1991**, *32*, 1080.
4. Immirzi A., de Candia F., Iannelli P., Zambelli A., Vittoria V., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1988**, *9*, 761.
5. Vittoria V., de Candia F., Iannelli P., Immirzi A., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1988**, *9*, 765.
6. Guerra G., Vitagliano V.M., De Rosa C., Petraccone V., Corradini P., *Macromolecules*, **1990**, *23*, 1539.
7. De Rosa C., Ruiz de Ballesteros O., Di Gennaro M., Auriemma F., *Polymer*, **2003**, *44*, 1861.
8. Chatani Y., Shimane Y., Inoue Y., Inagaki T., Ishioka T., Ijitsu T., Yukinari T., *Polymer*, **1992**, *33*, 488.
9. De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Pirozzi B., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 4147.
10. Rizzo P., Daniel C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2007**, *19*, 3864.
11. Daniel C., Galdi N., Montefusco T., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 3302.
12. Petraccone V., Ruiz de Ballesteros O., Tarallo O., Rizzo P., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2008**, *20*, 3663.
13. Auriemma F., Petraccone V., Dal Poggetto F., De Rosa C., Guerra G., Manfredi C., Corradini P., *Macromolecules*, **1993**, *26*, 3772.
14. Manfredi C., De Rosa C., Guerra G., Rapacciuolo M., Auriemma F., Corradini P., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **1995**, *196*, 2795.
15. Chatani Y., Inagaki T., Shimane Y., Ijitsu T., Yukimori T., Shikuma H., *Polymer*, **1993**, *34*, 1620.
16. Chatani Y., Shimane Y., Inagaki T., Shikuma H., *Polymer*, **1993**, *34*, 4841.
17. De Rosa C., Rizzo P., Ruiz De Ballesteros O., Petraccone V., Guerra G., *Polymer*, **1999**, *40*, 2103.
18. Petraccone V., Tarallo O., Venditto V., Guerra G., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6965.
19. Tarallo O., Petraccone V., Venditto V., Guerra G., *Polymer*, **2006**, *47*, 2402.
20. Malik S., Rochas C., Guenet J.M., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 1000.
21. De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Corradini P., *Polymer Journal (Tokyo, Japan)*, **1991**, *23*, 1435.
22. De Rosa C., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8460.
23. De Rosa C., Rapacciuolo M., Guerra G., Petraccone V., Corradini P., *Polymer*, **1992**, *33*, 1423.
24. Corradini P., De Rosa C., Guerra G., Napolitano R., Petraccone V., Pirozzi B., *Eur. Polym. J.*, **1994**, *30*, 1173.
25. Greis O., Xu Y., Asano T., Peterman J., *Polymer*, **1989**, *30*, 590.
26. Chatani Y., Shimane Y., Ijitsu T., Yukinari T., *Polymer*, **1993**, *34*, 1625.
27. Cartier L., Okihara T., Lotz B., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3303.
28. Chatani Y., Fujii Y., Shimane Y., Ijitsu T., *Polym Prepr Jpn (Eng Ed)*, **1988**, *37*, 428.
29. de Candia F., Romano G., Russo R., Vittoria V., *Colloid Polym Sci*, **1993**, *271*, 454.
30. Rizzo P., Costabile A., Guerra G., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 3071.
31. Ma W., Yu J., He J., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 6912.
32. Kuznicki S.M., Bell V.A., Nair S., Hillhouse H.W., Jacubinas R.M., Braunbarth C.M., Toby B.H., Tsapatsis M., *Nature*, **2001**, *412*, 720.
33. Zecchina A., Bordiga S., Vitillo J.G., Ricchiardi G., Lamberti C., Spoto C., Bjorgen M., Lillerud K.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 6361.
34. Eddaoudi M., Li H., Yaghi O.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 1391.
35. Pan L., Adams K.M., Hernandez H.E., Wang X., Zheng C., Hattori Y., Kaneko K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 3062.
36. Kitaura R., Seki K., Akiyama G., Kitagawa S., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 428.
37. Millward A.R., Yaghi O.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17998.
38. Soldatov D.V., Moudrakovski I.L., Ripmeester J.A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 6308.
39. Blau W.J., Fleming A.J., *Science*, **2004**, *304*, 1457.
40. Atwood J.L., Barbour L.J., Jerga A., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2948.
41. Sozzani P., Bracco S., Comotti A., Ferretti L., Simonutti R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1816.
42. Milano G., Guerra G., *Progress in Materials Science*, **2009**, *54*, 68.
43. Guerra G., Milano G., Venditto V., Musto P., De Rosa C., Cavallo L., *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 363.
44. Pilla P., Cusano A., Cutolo A., Giordano M., Mensitieri G., Rizzo P., Sanguigno L., Venditto V., Guerra G., *Sensors*, **2009**, *9*, 9816.

45. Guerra G., Manfredi C., Musto P., Tavone S., *Macromolecules*, **1998**, 31, 1329.
46. Milano G., Guerra G., Cavallo L., *Macromol. Theory Simul.*, **2001**, 10, 349.
47. Sivakumar M., Yamamoto Y., Amutharani D., Tsujita Y., Yoshimizu H., Kinoshita T., *Macromol. Rapid Commun.*, **2002**, 23, 77.
48. Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., *European Polymer Journal*, **2010**, 46, 456.
49. Milano G., Venditto V., Guerra G., Cavallo L., Ciambelli P., Sannino D., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1506.
50. Tarallo O., Petraccone V., *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 672.
51. Alburnia A.R., Di Masi S., Rizzo P., Milano G., Musto P., Guerra G., *Macromolecules*, **2003**, 36, 8695.
52. Alburnia A.R., Milano G., Venditto V., Guerra G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13114.
53. Rizzo P., D'Aniello C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Macromolecules*, **2007**, 40, 9470.
54. Manfredi C., Guerra G., De Rosa C., Busico V., Corradini P., *Macromolecules*, **1995**, 28, 6508.
55. Gowd E.B., Shibayama N., Tashiro K., *Macromolecules*, **2006**, 39, 8412.
56. Moyses S., Sonntag P., Spells S.J., Laveix O., *Polymer*, **1998**, 39, 3537.
57. Tarallo O., Petraccone V., *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 1351.
58. Tarallo O., Petraccone V., Daniel C., Guerra G., *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, 2381.
59. Tarallo O., Petraccone V., Alburnia A.R., Daniel C., Guerra G., *Macromolecules*, DOI: 10.1021/ma1013513 in press.

## CAPITOLO II

### Caratterizzazione strutturale del clatrato $\delta$ del polistirene sindiotattico contenente cloroformio.

#### II.1 Introduzione.

Come mostrato nello schema di **Figura I.2**, le fasi co-cristalline  $\delta$  del polistirene sindiotattico possono essere preparate in vari modi: per assorbimento del *guest* nella forma nanoporosa  $\delta$ , per cristallizzazione da soluzione oppure per trattamento di campioni di s-PS amorfi, in forma mesomorfa *trans*-planare o nelle forme cristalline  $\alpha$  e  $\gamma$  con una serie di *guest* differenti [1].

Per quanto riguarda invece la forma nanoporosa  $\varepsilon$  e i co-cristalli  $\varepsilon$  da essa derivanti un ruolo critico è svolto dalla molecola di cloroformio: finora è infatti il solo *guest* in grado di dare origine ad un co-cristallo  $\varepsilon$  per esposizione ai suoi vapori o immersione diretta in esso di campioni di s-PS in forma  $\gamma$  [2,3]. Solamente con la rimozione delle molecole ospiti di cloroformio da questo co-cristallo è possibile ottenere la forma nanoporosa  $\varepsilon$  (essenziale per l'ottenimento di tutti gli altri co-cristalli  $\varepsilon$  contenenti *guest* differenti dal  $\text{CHCl}_3$ ).

Quanto ai co-cristalli  $\delta$  con cloroformio, essi possono essere facilmente ottenuti per esposizione a  $\text{CHCl}_3$  di campioni amorfi oppure di campioni orientati e non orientati di forma  $\alpha$ . Invece trattamenti con  $\text{CHCl}_3$  di campioni orientati e non orientati in forma mesomorfa *trans*-planare formano campioni contenenti una quantità variabile sia di forma clatrata  $\delta$  che  $\varepsilon$ .

L'ottenimento di tali campioni (caratterizzati da riflessi spuri) ha indotto alcuni autori [4] ad avanzare numerose domande sulla effettiva struttura cristallina

della forma clatrata  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>, per la quale era stato genericamente ipotizzato che potesse avere una diversa simmetria cristallina [4,5].

Al momento, le condizioni sperimentali per ottenere una forma clatrata  $\delta$  o  $\varepsilon$  pura a partire da campioni mesomorfi non sono ancora ben definite.

Inoltre dato che il cloroformio rappresenta un sottoprodotto della reazione, che si verifica in seguito al trattamento di disinfezione delle acque, del cloro con composti organici eventualmente presenti e poiché rappresenta un fattore ad azione teratogena e cancerogena per l'uomo [6], vale la pena segnalare che la capacità della forma nanoporosa  $\delta$  di assorbire CHCl<sub>3</sub> per dare co-cristalli può trovare importanti applicazioni proprio nel settore della purificazione.

Dunque, per meglio comprendere il comportamento peculiare della molecola di CHCl<sub>3</sub> nei confronti del processo di formazione dell'uno o dell'altro tipo di co-cristallo del s-PS, ci è apparso utile investigare le strutture cristalline delle forme clatrate  $\delta$  ed  $\varepsilon$  contenenti cloroformio.

In questo capitolo tratteremo in particolare del clatrato di tipo  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>.

## *II.2 Parte sperimentale.*

### *Materiali*

Il polistirene sindiotattico utilizzato ci è stato fornito in *pellets* dalla *Dow Chemical Company* sotto il marchio di *Questra QM 101*. Il polimero è estremamente stereoregolare. La caratterizzazione mediante risonanza magnetica nucleare al C<sup>13</sup> mostra infatti che la percentuale di triadi è superiore al 98%; il peso molecolare medio e l'indice di polidispersità, determinati tramite cromatografia a permeazione di gel (GPC) in triclorobenzene a 135°C, sono rispettivamente  $M_w = 3.2 \times 10^5$  g/mol e  $M_w/M_n = 3.9$ .

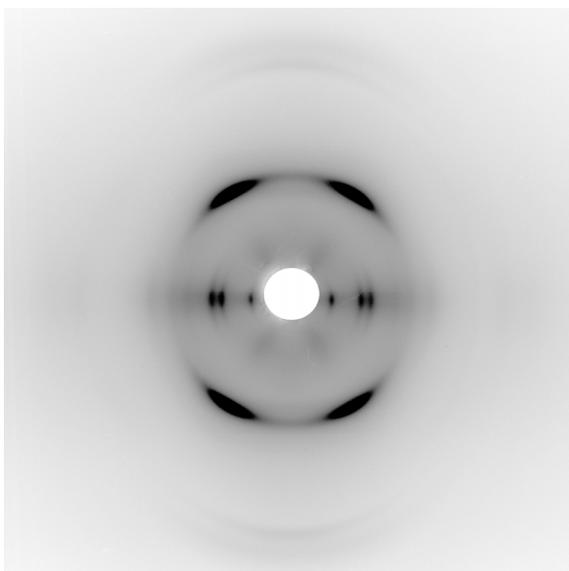
Cloroformio e tetracloruro di carbonio sono stati acquistati dalla *Aldrich* ed utilizzati direttamente senza ulteriore purificazione.

### *Preparazione dei campioni*

I campioni orientati di clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> sono stati ottenuti per esposizione di campioni orientati in forma  $\alpha$  a CHCl<sub>3</sub> liquido a temperatura ambiente, tenendo fissi gli estremi del campione.

Le fibre di forma  $\alpha$  (di cui si riporta una tipica immagine di diffrazione di raggi X in **Figura II.1**) sono state ottenute per stiro monodimensionale di campioni non orientati in forma  $\alpha$  con un apparecchio *Minimat (Reometric Scientific)* ad una velocità di stiro di 10 mm/min e ad una temperatura compresa nell'intervallo 105-110°C. I campioni di forma  $\alpha$  non orientati sono stati preparati per pressofusione a 270°C di *pellets* e successivo rapido raffreddamento.

I campioni non orientati di clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> sono stati ottenuti per immersione in cloroformio per 24-36 h a temperatura ambiente di polveri di s-PS nella forma cristallina nanoporosa  $\delta$ . A sua volta i campioni non orientati di forma  $\delta$  sono stati ottenuti rimuovendo il *guest* (mediante trattamento con acetone) da campioni di clatrati  $\delta$  s-PS/toluene, preparati per dissoluzione in toluene caldo delle *pellets* per 4 h.

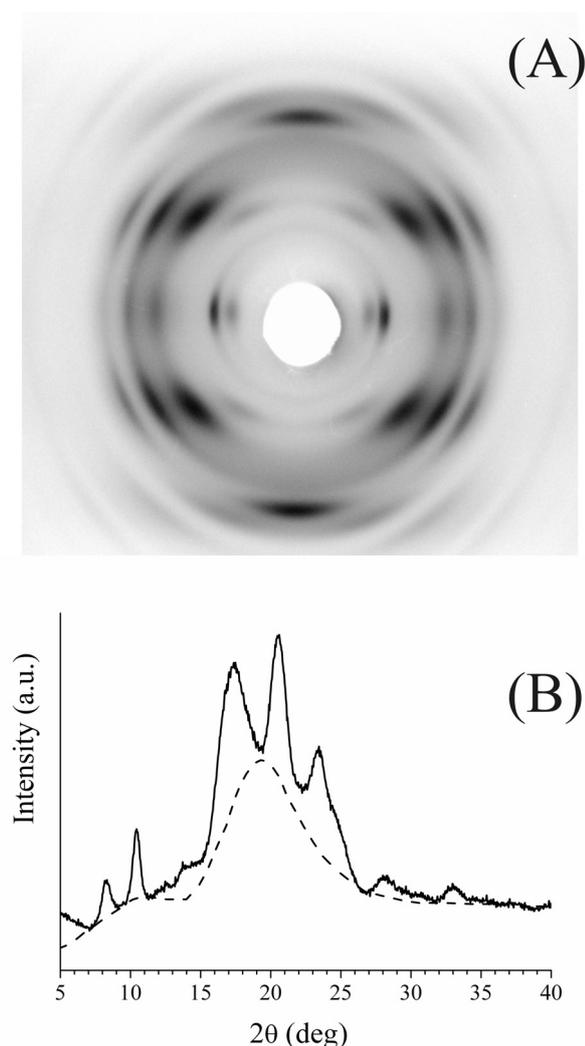


**Figura II.1** - Immagine di diffrazione di raggi X di un campione di s-PS in forma  $\alpha$ . L'asse di fibra è verticale.

### II.3 Struttura cristallina del clatrato $\delta$ s-PS/CHCl<sub>3</sub>.

L'immagine di diffrazione dei raggi X di un campione uniassialmente orientato di clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> è riportata in **Figura II.2** (A), mentre in (B) si riporta il profilo di diffrazione di un campione non orientato.

Dall'immagine di diffrazione del campione orientato è stato possibile stabilire che, così come accade per tutti gli altri clatrati noti del s-PS, anche in questo caso la struttura è caratterizzata da catene polimeriche in conformazione elicoidale a simmetria  $s(2/1)2$  e da un periodo di ripetizione di 0.78 nm.

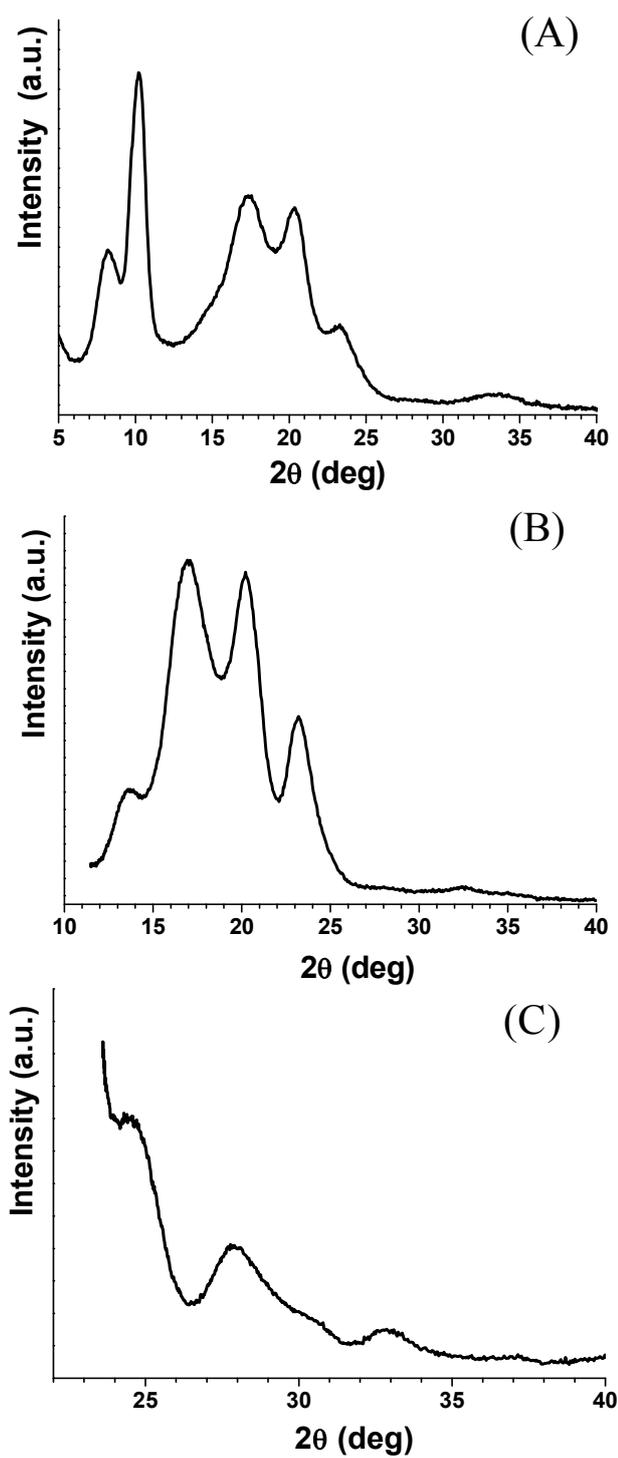


**Figura II.2** - Profilo di diffrazione di raggi X di un campione orientato (A) e non orientato (B) di clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>. In (A) l'asse di fibra è verticale. In (B) il contributo dell'amorfo e del background è stato indicato con una linea tratteggiata.

Dall'immagine di diffrazione di fibra di **Figura II.2** (A) sono stati ricavati i corrispondenti profili equatoriale, di primo e secondo strato (mostrati in **Figura II.3**), da cui sono stati letti tutti i riflessi osservati per il clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> riportati in **Tabella II.1**.

**Tabella II.1** - Angoli di diffrazione ( $2\theta_{obs}$ ), distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) ed intensità ( $I_{obs}$ ) in unità arbitrarie (u.a.) dei riflessi osservati sulle linee di strato ( $l$ ) nell'immagine di diffrazione di raggi X della fibra della forma clatrata  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> di **Figura II.2** (A) dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del background.

$l$	$2\theta_{obs}$ (deg)	$d_{obs}$ (nm)	$I_{obs}$ (u.a.)
0	8.25	1.07	3300
0	10.2	0.87	8568
0	15.5	0.57	1222
0	17.4	0.51	5389
0	20.35	0.44	3058
0	23.2	0.38	1845
0	33.3	0.27	1393
1	13.7	0.65	5423
1	17.0	0.52	27808
1	20.2	0.44	14209
1	23.2	0.38	7336
1	32.4	0.28	1292
2	24.9	0.36	11504
2	27.9	0.32	4190
2	30.45	0.29	1399
2	32.9	0.27	1501



**Figura II.3** - Profilo sperimentale di diffrazione di raggi X del campione orientato di clatrato  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$ , il cui spettro di diffrazione è riportato in Figura II.2 (A): (A) equatoriale; (B) di primo strato; (C) di secondo strato.

I dati sperimentali riportati in **Tabella II.1** possono essere ben interpretati mediante una cella unitaria monoclinica di assi  $a = 1.77$  nm,  $b = 1.32$  nm,  $c = 0.78$  nm e  $\gamma = 121.5^\circ$ . Il gruppo spaziale proposto è il  $P2_1/a$  in accordo con l'estinzione sistematica dei riflessi  $hk0$  con  $h = 2n + 1$  e dei riflessi  $00l$  con  $l = 2n + 1$ .

Dal momento che la cella unitaria proposta è quasi identica a quella riportata in letteratura per il clatrato  $\delta$  s-PS/toluene (e xilene) ( $a = 1.76$  nm,  $b = 1.33$  nm,  $c = 0.77$  nm e  $\gamma = 121.2^\circ$ ) [5], abbiamo ipotizzato una struttura isomorfa con quella già trovata per altri clatrati  $\delta$  del s-PS.

Abbiamo quindi effettuato calcoli di energia di impacchettamento assumendo per la disposizione delle catene una simmetria  $P2_1/a$ , tenendo costanti i parametri della cella unitaria e ottimizzando la posizione della molecola ospite nelle cavità. Questa disposizione delle catene crea cavità centro-simmetriche dove le molecole ospiti, almeno in principio, possono essere ospitate secondo due orientazioni centro-simmetriche. Poiché il volume<sup>†</sup> della cavità generato da due eliche polimeriche disposte come descritto in precedenza è  $\approx 0.185$  nm<sup>3</sup>, mentre il volume<sup>‡</sup> del CHCl<sub>3</sub> è  $\approx 0.075$  nm<sup>3</sup>, per selezionare modelli strutturali promettenti, abbiamo condotto minimizzazioni energetiche esaminando sia la possibilità di collocare una che due molecole ospiti in ogni cavità.

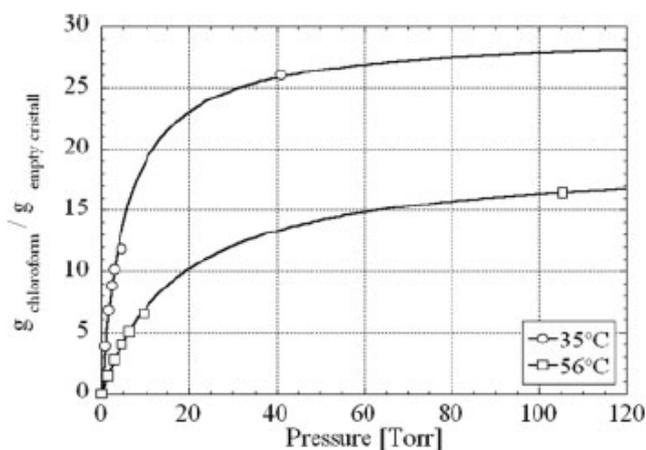
Nell'ipotesi di due molecole ospiti in ogni cavità, il modello di minima energia ottenuto (conservando la simmetria  $P2_1/a$  per l'intero cristallo) è caratterizzato da diverse distanze tra molecole ospiti ed eliche polimeriche troppo corte (0.33 nm). Di conseguenza abbiamo abbandonato questa ipotesi, prendendo anche in considerazione alcuni dati di letteratura relativi all'assorbimento all'equilibrio del cloroformio nella forma nanoporosa  $\delta$  pubblicati nel 2008 [7].

---

<sup>†</sup> Volume della cavità calcolato come la differenza tra il volume della cella unitaria ed il volume delle catene (sulla base della struttura riportata in letteratura per la forma nanoporosa  $\delta$  [12]) con un raggio del *probe* di 0.18 nm [1].

<sup>‡</sup> A meno che non sia indicato diversamente, i volumi riportati in questo capitolo sono stati determinati con il modulo *Connolly Surface* del *Cerius<sup>2</sup>* assumendo un raggio di 0.11 nm per il *probe* ed una densità di punto di 0.1 nm<sup>-2</sup> (vedi Appendice).

Nel loro studio sull'assorbimento di  $\text{CHCl}_3$  nella fase amorfa e nanoporosa cristallina del s-PS, Mensitieri *et al.* [7] infatti dimostrano che le isoterme di adsorbimento di tale molecola per la forma  $\delta$  del s-PS possono essere interpolate in modo soddisfacente con l'equazione di Langmuir\*. Il successo dell'equazione di Langmuir può essere attribuito alla somiglianza del processo descritto dall'equazione con quello che accade durante l'adsorbimento nelle cavità del reticolo cristallino nanoporoso (assumendo cioè che la fase cristallina costituisca un insieme di siti di adsorbimento). I valori ottenuti sperimentalmente della capacità di adsorbimento di Langmuir sono molto vicini a quelli calcolati teoricamente (per mezzo di simulazioni GCMC, *Grand Canonical Monte Carlo*) ipotizzando che in ogni nanocavità possa essere ospitata una sola molecola di cloroformio (ovvero 28.4 g cloroformio / 100 g cristallo come riportato in **Figura II.4**) [7].



**Figura II.4** - Isoterme di assorbimento del cloroformio in un ampio intervallo di pressione. Le linee rappresentano l'interpolazione con l'equazione di Langmuir ( $b = 0.027$  e  $C'_H = 34.4$  per  $T = 35^\circ\text{C}$ ;  $b = 0.182$  e  $C'_H = 29.4$  per  $T = 56^\circ\text{C}$ ) [7].

\* L'equazione originariamente sviluppata da Irving Langmuir nel 1916 relaziona l'adsorbimento di molecole su di una superficie solida all'attività del gas sulla superficie solida ad una fissata temperatura e trova ampia applicazione in polimeri sia amorfi che semicristallini:

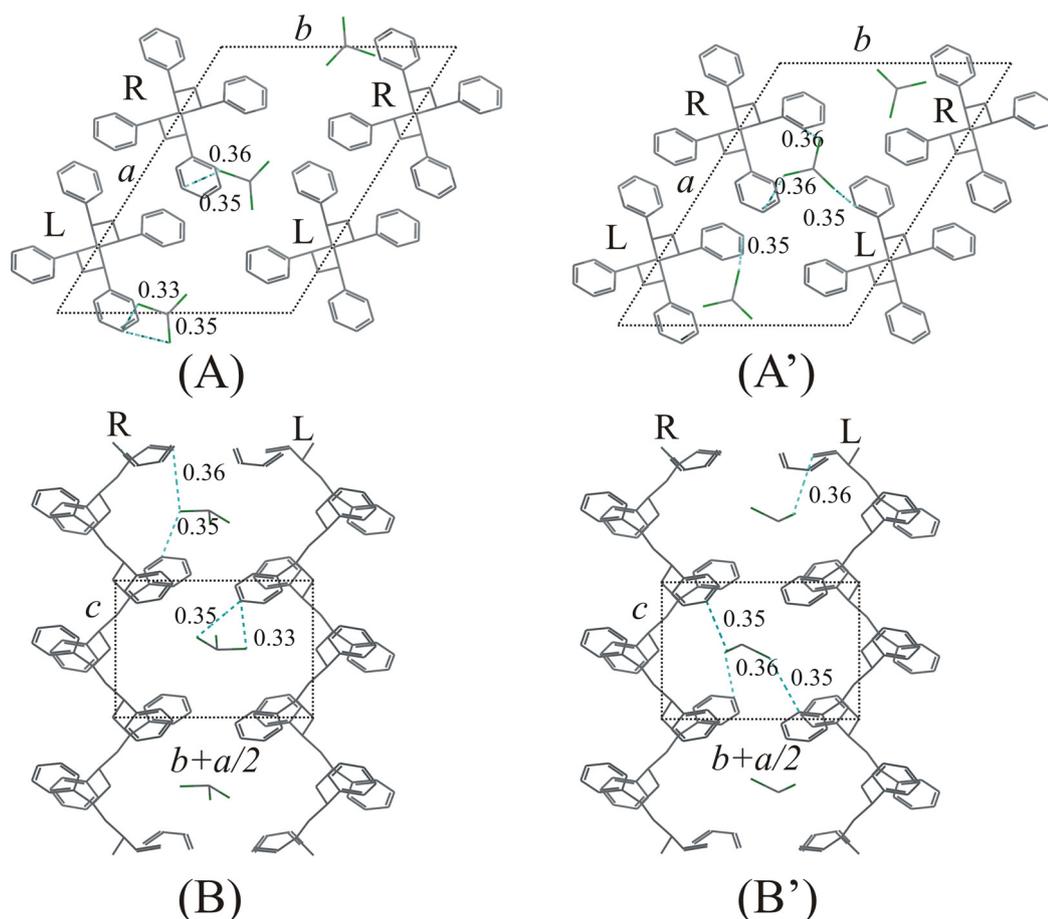
$$C = C'_H b P / (1 + b P)$$

dove  $C$  è la concentrazione della specie adsorbita sulla superficie solida,  $P$  è la pressione del gas,  $C'_H$  e  $b$  sono tipiche costanti di Langmuir (il primo parametro è relazionato al livello di saturazione del gas adsorbito, il secondo di solito è associato alla costante di affinità tra il polimero e le molecole di gas disciolte) [7].

Nell'ipotesi di una molecola di cloroformio per cavità, sono stati effettuati dapprima calcoli di energia di impacchettamento per la disposizione delle sole eliche polimeriche assumendo una simmetria  $P2_1/a$ .

Poi, mantenendo fisse le catene nella situazione di minima energia trovata, abbiamo proceduto all'ottimizzazione della posizione delle molecole ospiti dentro le cavità centro-simmetriche nel gruppo spaziale  $P1$ . Sono stati trovati per il *guest* due arrangiamenti di minima energia quasi isoenergetici (riportati in **Figura II.5**), per i quali sono stati condotti calcoli di fattori di struttura sia per modelli separati che per una loro combinazione statistica (introducendo opportuni fattori di occupazione per le molecole di cloroformio).

Il miglior accordo tra fattori di struttura osservati e calcolati è stato ottenuto per un modello in cui c'è una sola molecola ospite per ogni cavità statisticamente arrangiata secondo i due arrangiamenti di minima energia trovati e i rispettivi modi centro-simmetrici indicati in **Figura II.5** [8].

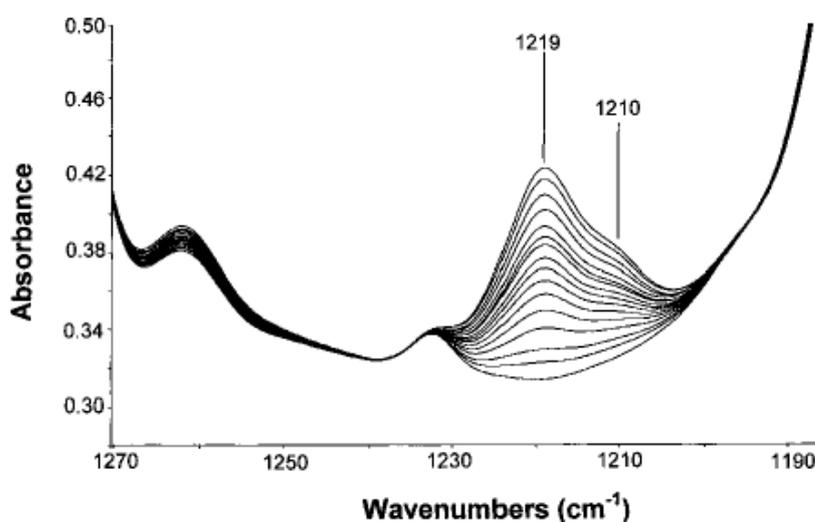


**Figura II.5** - Modelli di impacchettamento equivalenti dal punto di vista energetico per la forma clatrata  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> trovati mediante calcoli di meccanica molecolare nelle proiezioni lungo l'asse  $c$  (A, A') e lungo la direzione  $c(b+a/2)$  (B, B'). In (B) e (B') sono mostrate solo una coppia di catene polimeriche enantiomorfe. Le distanze di non legame più corte (uguali a o minori di 0.36 nm) tra gli atomi sono indicate in nm.

Le molecole ospiti sono state rappresentate nelle cavità secondo i loro entrambi possibili arrangiamenti centro-simmetrici. R = elica destrorsa, L = elica sinistrorsa [8].

Questo diverso arrangiamento potrebbe spiegare alcuni dati IR presenti in letteratura che indicano l'esistenza di due distinte popolazioni di molecole ospiti nella fase cristallina [9]. Infatti la **Figura II.6** (che riporta lo sviluppo graduale del picco del CHCl<sub>3</sub> a 1219 cm<sup>-1</sup> ( $\delta_{H-C-Cl}$ ) durante un test di assorbimento condotto a 10 Torr e 56°C su di un film di s-PS in forma nanoporosa  $\delta$ ) mostra chiaramente che il

picco possiede una struttura fine nella forma di una componente non risolta a più bassi numeri d'onda ( $\nu = 1210 \text{ cm}^{-1}$ ). Tale caratteristica è assente sia nello spettro IR della molecola di cloroformio isolata (in fase vapore) che in quello della fase amorfa del s-PS quando viene assorbito cloroformio [9] e questo sembra confermare i risultati modellistici da noi ottenuti.



**Figura II.6** - Spettri di trasmissione FTIR nell'intervallo  $1270\text{-}1190 \text{ cm}^{-1}$  raccolti a tempi differenti durante il test di assorbimento del  $\text{CHCl}_3$  condotto a  $56 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $10 \text{ Torr}$  [9].

L'indice di disaccordo  $R^{\S}$  tra fattori di struttura osservati e calcolati per il modello proposto è pari a 0.14. Le coordinate frazionarie della sua unità asimmetrica sono riportate in **Tabella II.2**. La **Tabella II.3** riporta inoltre un confronto tra fattori di struttura calcolati ed osservati.

$\S R = \sum |F_{\text{calc}} - F_{\text{obs}}| / \sum F_{\text{obs}}$ , dove  $F_{\text{calc}}$  e  $F_{\text{obs}}$  sono rispettivamente i fattori di struttura calcolati ed osservati (vedi Appendice).

**Tabella II.2** - Coordinate frazionarie degli atomi dell'unità asimmetrica del modello di minima energia per la forma clatrata  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> secondo il gruppo spaziale P2<sub>1</sub>/a. Entrambe le molecole ospiti di CHCl<sub>3</sub>, corrispondenti ai modelli di minima energia di Figura II.5, sono state considerate con un appropriato fattore di occupazione. Gli atomi di idrogeno sono stati inclusi nel calcolo dei fattori di struttura, ma sono stati omessi in questa tabella per semplicità.

<i>Atomo</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>f.o.<sup>a</sup></i>
C1	0.252	0.006	0.002	1
C2	0.230	0.076	0.130	1
C3	0.153	-0.006	0.251	1
C4	0.328	0.082	-0.126	1
C5	0.413	0.166	-0.029	1
C6	0.454	0.125	0.079	1
C7	0.531	0.203	0.168	1
C8	0.569	0.325	0.151	1
C9	0.529	0.368	0.042	1
C10	0.452	0.288	-0.046	1
C11	0.204	0.154	0.034	1
C12	0.134	0.108	-0.081	1
C13	0.111	0.180	-0.168	1
C14	0.158	0.303	-0.138	1
C15	0.229	0.351	-0.021	1
C16	0.251	0.277	0.063	1
C17	0.597	0.574	0.454	0.25
Cl1	0.709	0.623	0.504	0.25
Cl2	0.572	0.682	0.513	0.25
Cl3	0.524	0.437	0.555	0.25
Cl8	0.506	0.476	0.506	0.25
Cl4	0.430	0.504	0.400	0.25
Cl5	0.613	0.561	0.416	0.25
Cl6	0.467	0.323	0.500	0.25

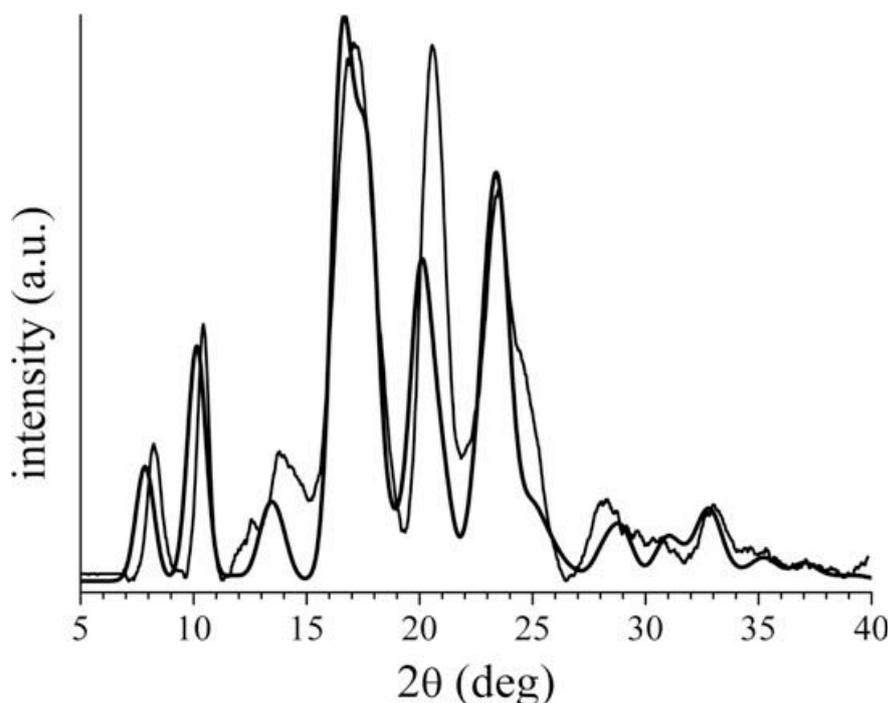
<sup>a</sup> fattore di occupazione.

**Tabella II.3** - Confronto tra i fattori di struttura osservati ( $F_{obs}$ ), valutati dalle intensità riportate in Tabella II.1, ed i fattori di struttura calcolati ( $F_{calc}$ ) per il modello del clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>, le cui coordinate frazionarie sono riportate in Tabella II.2. Sono anche mostrate le distanze di Bragg osservate nell'immagine di diffrazione di raggi X riportata in Figura II.2 (A) e quelle calcolate per la cella unitaria monoclinica proposta ( $a = 1.77$  nm,  $b = 1.32$  nm,  $c = 0.78$  nm,  $\gamma = 121.5^\circ$ ). I riflessi non osservati con  $F_{calc}$  minore di 20 non sono stati riportati.

$hkl$	$d_{obs}$ (nm)	$d_{calc}$ (nm)	$F_{obs}$	$F_{calc}$
010	1.07	1.13	48	35
$2\bar{1}0$	0.87	0.87	86	65
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2}20 \\ 020 \end{array} \right\}$	0.57	$\left\{ \begin{array}{l} 0.64 \\ 0.56 \end{array} \right\}$	40	$\left. \begin{array}{l} 35 \\ 10 \end{array} \right\} 36$
210	0.51	0.51	90	92
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{2}30 \\ 4\bar{2}0 \\ 4\bar{1}0 \end{array} \right\}$	0.44	$\left\{ \begin{array}{l} 0.44 \\ 0.44 \\ 0.43 \end{array} \right\}$	74	$\left. \begin{array}{l} 65 \\ 29 \\ 54 \end{array} \right\} 90$
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{4}30 \\ 400 \\ 030 \\ 220 \end{array} \right\}$	0.38	$\left\{ \begin{array}{l} 0.38 \\ 0.38 \\ 0.38 \\ 0.37 \end{array} \right\}$	61	$\left. \begin{array}{l} 54 \\ 31 \\ 40 \\ 36 \end{array} \right\} 82$
$\left\{ \begin{array}{l} \bar{6}40 \\ 4\bar{5}0 \\ 420 \\ \bar{2}50 \\ 600 \end{array} \right\}$	0.27	$\left\{ \begin{array}{l} 0.27 \\ 0.26 \\ 0.26 \\ 0.26 \\ 0.25 \end{array} \right\}$	65	$\left. \begin{array}{l} 47 \\ 15 \\ 1 \\ 25 \\ 34 \end{array} \right\} 65$
$\bar{4}40$	-	0.32	-	25
040	-	0.28	-	30
$1\bar{1}1$	0.65	0.66	51	32
$\left\{ \begin{array}{l} 201 \\ 111 \\ \bar{1}21 \\ \bar{2}21 \\ 3\bar{1}1 \end{array} \right\}$	0.52	$\left\{ \begin{array}{l} 0.54 \\ 0.54 \\ 0.50 \\ 0.49 \\ 0.47 \end{array} \right\}$	150	$\left. \begin{array}{l} 19 \\ 115 \\ 99 \\ 29 \\ 39 \end{array} \right\} 160$

$\left. \begin{array}{l} \overline{321} \\ 211 \\ 301 \end{array} \right\}$	0.44	$\begin{array}{l} 0.44 \\ 0.43 \\ 0.42 \end{array}$	124	$\left. \begin{array}{l} 95 \\ 26 \\ 62 \end{array} \right\}$	116
$\left. \begin{array}{l} \overline{231} \\ \overline{421} \\ \overline{411} \end{array} \right\}$	0.38	$\begin{array}{l} 0.38 \\ 0.38 \\ 0.38 \end{array}$	99	$\left. \begin{array}{l} 34 \\ 80 \\ 82 \end{array} \right\}$	120
$\overline{141}$	-	0.29	-	31	
$\left. \begin{array}{l} \overline{541} \\ \overline{621} \\ \overline{631} \\ 231 \end{array} \right\}$	0.28	$\begin{array}{l} 0.28 \\ 0.27 \\ 0.27 \\ 0.27 \end{array}$	52	$\left. \begin{array}{l} 33 \\ 31 \\ 1 \\ 14 \end{array} \right\}$	47
$\overline{611}$	-	0.26	-	21	
$\overline{641}$	-	0.26	-	24	
$\overline{551}$	-	0.24	-	26	
$\overline{251}$	-	0.24	-	24	
$\left. \begin{array}{l} \overline{112} \\ 012 \\ \overline{212} \\ 202 \\ 112 \end{array} \right\}$	0.36	$\begin{array}{l} 0.37 \\ 0.37 \\ 0.36 \\ 0.35 \\ 0.34 \end{array}$	109	$\left. \begin{array}{l} 51 \\ 44 \\ 64 \\ 1 \\ 41 \end{array} \right\}$	101
$\left. \begin{array}{l} 022 \\ \overline{322} \\ 212 \\ 302 \end{array} \right\}$	0.32	$\begin{array}{l} 0.32 \\ 0.32 \\ 0.31 \\ 0.31 \end{array}$	90	$\left. \begin{array}{l} 6 \\ 47 \\ 10 \\ 66 \end{array} \right\}$	82
$\left. \begin{array}{l} 122 \\ \overline{232} \\ \overline{422} \\ \overline{412} \end{array} \right\}$	0.29	$\begin{array}{l} 0.30 \\ 0.29 \\ 0.29 \\ 0.29 \end{array}$	60	$\left. \begin{array}{l} 16 \\ 7 \\ 18 \\ 53 \end{array} \right\}$	58
$\left. \begin{array}{l} \overline{432} \\ 402 \\ 032 \\ 222 \end{array} \right\}$	0.27	$\begin{array}{l} 0.27 \\ 0.27 \\ 0.27 \\ 0.26 \end{array}$	68	$\left. \begin{array}{l} 61 \\ 55 \\ 19 \\ 8 \end{array} \right\}$	85
$\overline{512}$	-	0.26	-	33	
$\overline{532}$	-	0.25	-	23	
$\overline{412}$	-	0.24	-	31	

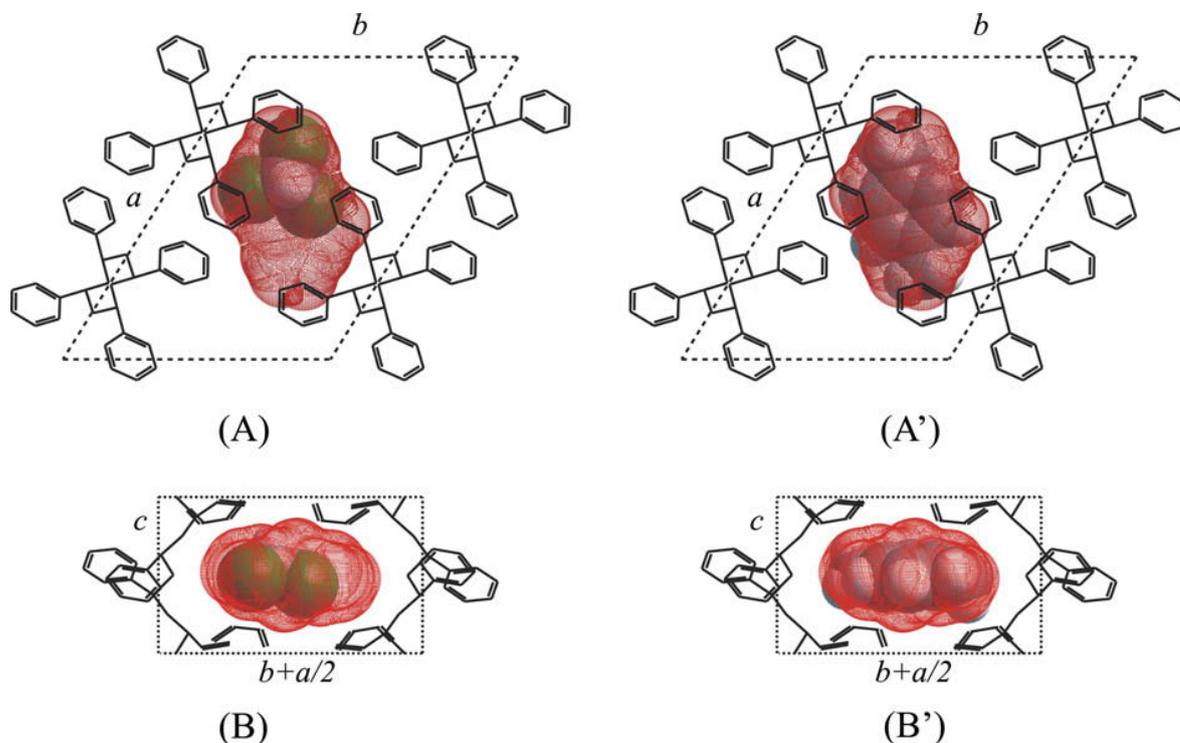
Un'ulteriore conferma della correttezza del modello proposto è data in **Figura II.7**, dove il profilo di diffrazione di un campione non orientato calcolato secondo il modello proposto è messo a confronto con un profilo di diffrazione sperimentale, dopo sottrazione dei contributi dell'amorfo e del *background*: è evidente un accordo piuttosto soddisfacente.



**Figura II.7** - Confronto tra il profilo di diffrazione di raggi X sperimentale di un campione non orientato (linea sottile) del clatrato  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  (riportato in Figura II.2 (B), dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del *background*) ed il profilo calcolato (linea spessa) secondo il modello strutturale proposto in Figura II.5.

La **Figura II.8** riporta la rappresentazione dettagliata della disposizione delle molecole di cloroformio nelle cavità della struttura del clatrato  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  trovata mediante calcoli di meccanica molecolare. Per confronto è anche riportato l'arrangiamento della molecola di toluene/xilene nel clatrato  $\delta$  s-PS/toluene secondo la struttura proposta da Chatani *et al.* [5]. E' evidente la diversa efficienza

nell'occupazione della cavità. La **Tabella II.4** estende questo confronto a tutte le forme clatrate  $\delta$  la cui struttura cristallina è stata riportata in letteratura.



**Figura II.8** - (A)-(B) Rappresentazione schematica della disposizione e dell'efficienza di riempimento dello spazio della molecola ospite  $\text{CHCl}_3$  secondo uno dei modelli di minima energia riportati in Figura II.5. In (A') e (B') per confronto sono presentate le stesse rappresentazioni per il caso della molecola ospite xilene secondo la struttura proposta da Chatani et al. [5]. Le molecole ospiti sono riportate con i loro raggi di van der Waals. Le cavità delimitate dalle eliche sono indicate dalle regioni delineate a punti calcolate assumendo un raggio per il probe di 0.17 nm (uguale al raggio di van der Waals dell'atomo di Cl) secondo il metodo di Connolly.

Questi dati sottolineano, come già affermato in letteratura [10,11], che in dipendenza delle richieste steriche del *guest*, la forma nanoporosa  $\delta$  può adattarsi variando il volume della cavità e modificando leggermente anche la forma. Comunque, in tutti i casi riportati in **Tabella II.4**, l'efficienza di occupazione del

volume della cavità è sempre alta (60-70%). La sola eccezione è rappresentata dalla forma clatrata  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> per cui l'efficienza del riempimento è decisamente più bassa (intorno al 40%).

In questo caso, infatti, la cavità generata dalle catene sembra essere molto più grande di quello che uno si potrebbe aspettare dal volume del *guest*. Secondo la nostra opinione questa efficienza insolitamente bassa potrebbe essere attribuita alla forma non planare (tetraedrica) della molecola di cloroformio rispetto alle altre molecole ospiti riportate (tutte perfettamente lineari o planari [5,10,11,14-18]), che non si adatta perfettamente alla forma “quasi planare” della cavità della nanoporosa  $\delta$  [13] (vedi **Figura II.8**). In questo contesto, può essere utile comparare questo clatrato con quello formato con l'1,2-dicloroetano (DCE) [16]. Per collocare le molecole di cloroformio, nel processo di formazione della fase co-cristallina, gli strati *ac* sono costretti a stare ad una distanza più grande rispetto a quella caratteristica della forma nanoporosa  $\delta$ , lasciando spazio a sufficienza per arrangiare le molecole ospiti in più di un modo, così come prima evidenziato dai calcoli effettuati. Al contrario, nel caso del clatrato  $\delta$  del s-PS con DCE (una molecola che ha lo stesso volume del CHCl<sub>3</sub> ma una forma differente) gli strati *ac* addirittura si avvicinano leggermente [16].

Inoltre, è da notare che in entrambe le situazioni di minima energia che abbiamo riportato in **Figura II.5**, la molecola ospite è collocata con il piano che connette i tre atomi di cloro quasi perpendicolarmente all'asse di catena polimerico (all'incirca lungo la direzione di massima estensione della cavità), mentre l'atomo di idrogeno è costretto ad adattarsi verso il centro della cavità, dove lo spessore della cavità è più grande (vedi **Figura II.8**).

**Tabella II.4** - Parametri delle strutture cristalline, volume (della cella unitaria, cavità vuota e della molecola ospite) ed efficienza di riempimento della cavità per alcune forme clatrate  $\delta$  del s-PS. Sono riportati anche i dati per la forma nanoporosa  $\delta$ .

Clatrato $\delta$	Parametri della struttura cristallina				Volume <sup>a</sup> della cella unitaria ( $\text{nm}^3 \times 10^{-3}$ )	Volume <sup>b</sup> della cavità vuota ( $\text{nm}^3 \times 10^{-3}$ )	Volume dell'ospite ( $\text{nm}^3 \times 10^{-3}$ )	Efficienza relativa al riempimento della cavità (%)
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\gamma$ (deg)				
s-PS forma $\delta$ [8]	1.74	1.19	0.77	117.0	1433	125	-	-
s-PS/CHCl <sub>3</sub>	1.77	1.32	0.78	121.5	1554	185	73	39
s-PS/DCE [12]	1.71	1.22	0.77	120.0	1407	112	76	68
s-PS/toluene [3]	1.76	1.33	0.77	121.2	1555	186	104	56
s-PS/CS <sub>2</sub> [11] <sup>c</sup>	1.73	1.27	0.79	120.0	1484	150	106 <sup>c</sup>	70
s-PS/NB [7]	1.80	1.32	0.78	122.0	1572	194	110	57
s-PS/ <i>o</i> -DCB [6]	1.75	1.44	0.78	127.4	1562	189	117	62
s-PS/xylene <sup>d</sup>	1.76	1.33	0.77	121.2	1555	186	121	65
s-PS/NA [7] <sup>e</sup>	1.80	1.29	0.78	122.3	1506	161	121	75
s-PS/I <sub>2</sub> [10] <sup>c</sup>	1.73	1.29	0.78	120.3	1496	156	122 <sup>c</sup>	78
s-PS/EB [13]	1.77	1.34	0.80	121.7	1574	195	124	64

DCE = 1,2-dicloroetano; NB = nitrobenzene; *o*-DCB = *o*-diclorobenzene; NA = 4-nitroanilina; EB = etilbenzene.

<sup>a</sup> Nel calcolo del volume della cella unitaria *c* è stato considerato uguale a 0.78 nm per tutte le strutture.

<sup>b</sup> Volume dell'ipotetica cavità generata ignorando la presenza della molecola ospite in ogni struttura clatrata. E' stato determinato come la differenza tra il volume della cella unitaria ed il volume delle catene (calcolate sulla base della struttura riportata in letteratura per la forma nanoporosa  $\delta$  [12]) con un raggio del *probe* di 0.18 nm [13].

<sup>c</sup> Per due molecole ospiti [14,15].

<sup>d</sup> Per il clatrato  $\delta$  s-PS/toluene sono stati usati i parametri della cella unitaria riportati nel riferimento [5].

<sup>e</sup> In realtà, il co-cristallo  $\delta$  s-PS/4-nitroanilina presenta una cella unitaria triclina con costanti  $a = 1.795$  nm,  $b = 1.29$  nm,  $c = 0.78$  nm,  $\alpha = 98^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 122.3^\circ$  [11].

Se l'atomo di idrogeno è sostituito da un atomo più grande, come nel caso della molecola di tetracloruro di carbonio, ci attendiamo che una disposizione simile della molecola ospite nella cavità non sia più possibile senza un ulteriore allontanamento degli strati *ac*, un fatto che potrebbe rendere instabile la struttura clatrata. Per supportare questa ipotesi abbiamo trattato campioni di s-PS amorfi ed in forma nanoporosa  $\delta$  con  $\text{CCl}_4$ , ma nessuna struttura clatrata o intercalata è stata ottenuta. Vale la pena di notare infine che per altre molecole ospiti a forma di bulbo (come il [2.2.1]epta-2,5-diene (norbornadiene) [18] o il radicale 2,2,6,6-tetrametil-N-ossi-piperidina (TEMPO) [19]) sono state descritte solo strutture intercalate.

## Riferimenti bibliografici.

1. Milano G., Guerra G., *Progress in Materials Science*, **2009**, 54, 68.
2. Rizzo P., Daniel C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 3864.
3. Petraccone V., Ruiz de Ballesteros O., Tarallo O., Rizzo P., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 3663.
4. Gowd E.B., Tashiro K., Ramesh C., *Progress in Polymer Science*, **2009**, 34, 280.
5. Chatani Y., Shimane Y., Inagaki T., Ijitsu T., Yukinari T., Shikuma H., *Polymer*, **1993**, 34, 1620.
6. Mensitieri G., Venditto V., Guerra G., *Sensors and Actuators B*, **2003**, 92, 255.
7. Mensitieri G., Larobina D., Guerra G., Venditto V., Fermeglia M., Pricl S., *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **2008**, 46, 8.
8. Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., *European Polymer Journal*, **2010**, 46, 456.
9. Musto P., Mensitieri G., Cotugno S., Guerra G., Venditto V., *Macromolecules*, **2002**, 35, 2296.
10. Tarallo O., Petraccone V., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2005**, 206, 672.
11. Tarallo O., Petraccone V., Daniel C., Guerra G., *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, 2381.
12. De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Pirozzi B., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4147.
13. Milano G., Venditto V., Guerra G., Cavallo L., Ciambelli P., Sannino D., *Chemistry of Materials*, **2001**, 13, 1506.
14. Chatani Y., Inagaki T., Shimane Y., Shikuma H., *Polymer*, **1993**, 34, 4841.
15. Tarallo O., Petraccone V., *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2004**, 205, 1351.
16. De Rosa C., Rizzo P., Ruiz De Ballesteros O., Petraccone V., Guerra G., *Polymer*, **1999**, 40, 2103.
17. Moyses S., Sonntag P., Spells S.J., Laveix O., *Polymer*, **1998**, 39, 3537.
18. Tarallo O., Petraccone V., Venditto V., Guerra G., *Polymer*, **2006**, 47, 2402.
19. Kaneko F., Uda Y., Kajiwara A., Tanigaki N., *Macromolecular Rapid Communications*, **2006**, 27, 1643.

## CAPITOLO III

### Preparazione e caratterizzazione strutturale del clatrato $\epsilon$ del polistirene sindiotattico contenente cloroformio.

#### *III.1 Introduzione.*

Poiché il co-cristallo  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> rappresenta il precursore della forma nanoporosa  $\epsilon$ , ci è sembrato interessante studiarne in dettaglio sia l'ottenimento che la struttura.

Infatti, come già accennato nel capitolo precedente, per ottenere co-cristalli di tipo  $\epsilon$  con vari tipi di molecole è necessario un percorso a più stadi, in cui la molecola di cloroformio svolge un ruolo decisivo. Il primo stadio di tale processo richiede infatti la formazione di co-cristalli  $\epsilon$  contenenti CHCl<sub>3</sub>, mediante esposizione di campioni di s-PS in forma  $\gamma$  a cloroformio in fase liquida o vapore [1,2]. Tali co-cristalli sono il necessario punto di partenza sia per l'ottenimento della forma nanoporosa  $\epsilon$  (per allontanamento del *guest* mediante trattamento con anidride carbonica in condizioni supercritiche oppure per immersione in acetonitrile) che di co-cristalli di tipo  $\epsilon$  con altre molecole ospiti (tramite procedure di *guest-exchange* o per immersione nel *guest* puro o in combinazione con appositi *solvent carriers*) [1-3].

Inoltre, dal momento che all'atto di intraprendere questo lavoro di tesi, le procedure di ottenimento dei cocristalli  $\epsilon$  -e quindi della forma nanoporosa  $\epsilon$ - riportate in letteratura erano state solo preliminarmente descritte e tutti i campioni ottenuti fino a quel momento erano immancabilmente inquinati da una percentuale variabile di forma  $\gamma$ , al fine di ottenere campioni puri di questo polimorfo e dei suoi co-cristalli ci è sembrato interessante provare ad ottimizzare le procedure di

ottenimento di tali co-cristalli già riportate in letteratura e, parallelamente, indagare la possibilità di ottenere co-cristalli  $\epsilon$  a partire da forme del s-PS diverse dalla forma  $\gamma$ . In particolare, è stato esaminato sia il trattamento con cloroformio di campioni di polistirene sindiotattico in forma  $\gamma$  che in forma mesomorfa *trans-planare*. Purtroppo, entrambe le procedure hanno portato sempre all'ottenimento di campioni co-cristallini misti, di tipo  $\epsilon+\gamma$  o  $\epsilon+\delta$ , rispettivamente. A tal riguardo va comunque evidenziato che sono state effettuate numerose prove sperimentali per cercare di capire quali siano i fattori che maggiormente influenzano la comparsa dell'una o dell'altra forma co-cristallina. Infine, partendo dai dati sperimentali ottenuti, si è proceduto ad un'analisi della struttura cristallina del clatrato  $\epsilon$  del s-PS con  $\text{CHCl}_3$ .

### *III.2 Parte sperimentale.*

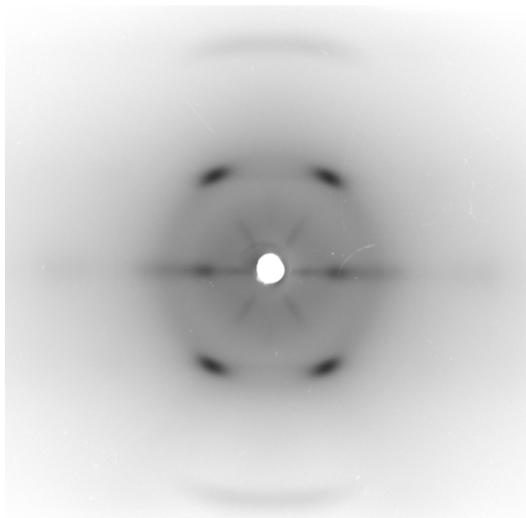
#### *Materiali*

Il polimero utilizzato è lo stesso di quello descritto nel capitolo precedente. I solventi utilizzati (diclorometano, cloroformio, bromoformio, bromodiclorometano, tetracloruro di carbonio, disolfuro di carbonio, toluene, acetone ed acetonitrile) sono stati tutti acquistati dalla *Aldrich* ed utilizzati direttamente senza ulteriore purificazione.

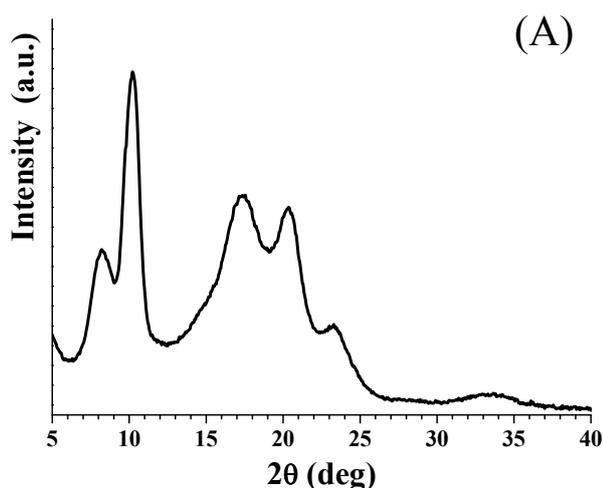
#### *Preparazione di campioni orientati in forma clatrata $\epsilon$ s-PS/ $\text{CHCl}_3$ a partire dalla forma mesomorfa *trans-planare**

Partendo da campioni orientati in forma mesomorfa *trans-planare* (di cui si riporta una tipica immagine di diffrazione in **Figura III.1**) con diversi rapporti di stiro e variando le condizioni operative (temperatura, tempo e modo di esposizione al *guest*) sono stati generalmente ottenuti campioni co-cristallini di tipo misto ( $\delta$ - $\epsilon$ ) con rapporti variabili dei due polimorfi. Per rendere più facile l'analisi ed il confronto di tali campioni, in **Figura III.2** è stato riportato un tipico profilo

equatoriale di diffrazione di raggi X di un campione orientato di clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>, già presentato in **Figura II.3** (A).



**Figura III.1** - Immagine di diffrazione di raggi X di un campione di s-PS in forma mesomorfa *trans-planare*. L'asse di fibra è verticale.



**Figura III.2** - Tipico profilo equatoriale sperimentale di diffrazione di raggi X di un campione orientato di clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>.

I campioni orientati di s-PS in forma mesomorfa *trans-planare* sono stati ottenuti stirando uniassialmente, a velocità di stiro di  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , film amorfi con rapporti di stiro  $\lambda = (\text{lunghezza finale}/\text{lunghezza iniziale}) \approx 3, 4 \text{ e } 6$  nell'intervallo di temperatura  $105\text{-}110^\circ\text{C}$  con un dinamometro *INSTRON 4301*. I campioni studiati sono stati forniti dal dott. Christophe Daniel del Dipartimento di Chimica dell'Università degli Studi di Salerno. I film amorfi di polistirene sindiotattico (con spessori di 100-

120  $\mu\text{m}$ ) sono stati ottenuti a loro volta per estrusione dal fuso con una testa di estrusione di 200 mm  $\times$  0.5 mm.

A titolo esemplificativo si riporta di seguito una breve descrizione della preparazione e dei profili sperimentali di diffrazione di quattro degli innumerevoli campioni co-cristallini, maggiormente rappresentativi, contenenti cloroformio ottenuti a partire da s-PS in forma mesomorfa *trans-planare*.

### ***Campione 1***

Il campione orientato 1 (di cui si riporta un'immagine di diffrazione di raggi X in **Figura III.3** (A)) è stato ottenuto immergendo in  $\text{CHCl}_3$  liquido un campione di s-PS in forma mesomorfa *trans-planare* [ $\lambda \approx 6$ ] in un sistema chiuso a  $T = 45^\circ\text{C}$  per 48 h.

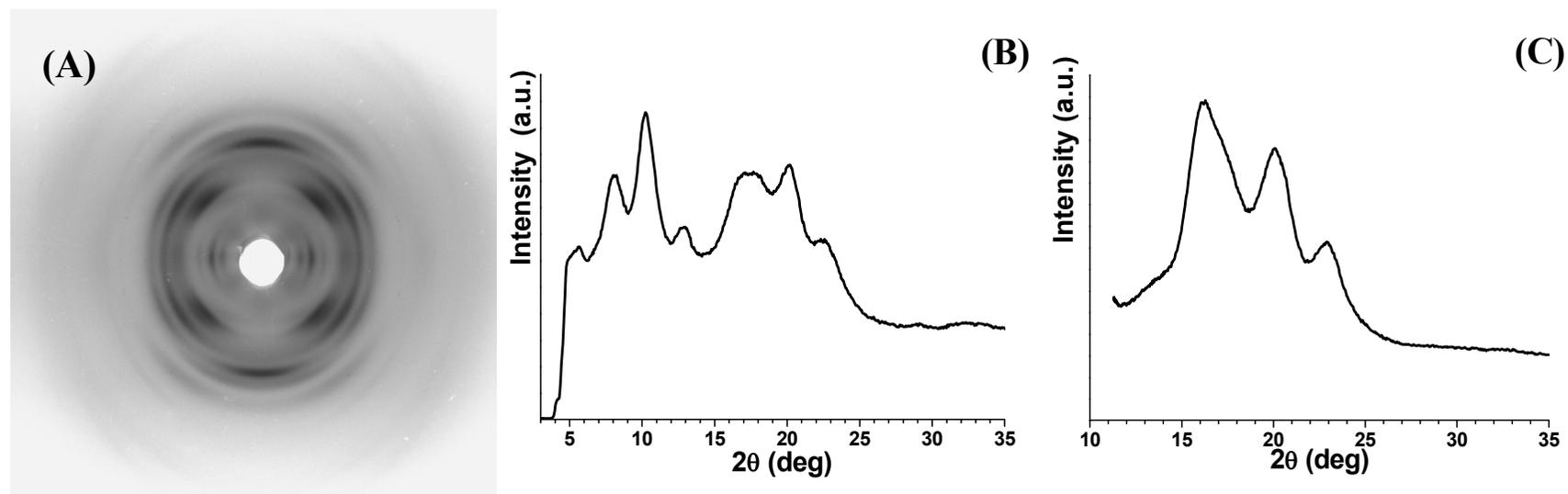
La **Figura III.3** (B) riporta il profilo dell'intensità letto lungo la linea equatoriale dell'immagine di diffrazione di raggi X di **Figura III.3** (A). Dal confronto con la **Figura III.2**, in cui è riportato il corrispondente profilo per un campione orientato di clatrato  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$ , si può concludere che il campione 1 è un clatrato misto  $\delta$ - $\epsilon$ . Analogamente al tipico profilo del clatrato  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  (*cf.* **Figura III.2**), il profilo di **Figura III.3** (B) è caratterizzato infatti da un forte riflesso a  $2\theta \approx 10.2^\circ$ , indice della presenza di co-cristalli di tipo  $\delta$  [4]. La presenza nel campione di co-cristalli di tipo  $\epsilon$  è rivelata invece dai riflessi a  $2\theta \approx 8.1$  e  $12.9^\circ$  che possono essere considerati indicatori della formazione di questa fase, in quanto assenti nel profilo di **Figura III.2** relativo al co-cristallo di tipo  $\delta$ . E' inoltre necessario sottolineare che l'intensità del primo riflesso a  $8.1^\circ$  per la forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/cloroformio dipende dal grado di riempimento del campione: più è alto il grado di riempimento e tanto meno intenso risulterà tale riflesso e viceversa. Di conseguenza l'analisi dei primi due riflessi (e del loro rapporto d'intensità) non ci può fornire in modo chiaro informazioni in merito a quale fase si sia formata in misura maggiore nel campione. E' perciò fondamentale fare altre considerazioni e procedere allo svuotamento del campione.

Sul primo strato invece (vedi **Figura III.3** (C)), l'ottenimento della forma co-cristallina  $\epsilon$  è rivelabile dalla presenza di un picco forte a  $16.1^\circ$  che però in questo caso appare asimmetrico e slargato per la presenza di una spalla nella regione intorno a  $17.0^\circ$  (riflesso proprio dei clatrati di tipo  $\delta$  del s-PS con cloroformio) [4] che conferma la formazione di una percentuale non trascurabile di forma co-cristallina  $\delta$ . Gli altri due picchi presenti sullo strato (a  $2\theta \approx 20$  e  $23^\circ$ ) sono purtroppo di scarsa utilità per il riconoscimento e la stima della quantità di fase  $\epsilon$  ottenuta nel campione, in quanto sono praticamente coincidenti con quelli tipici della forma clatrata  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  (vedi **Figura II.3**).

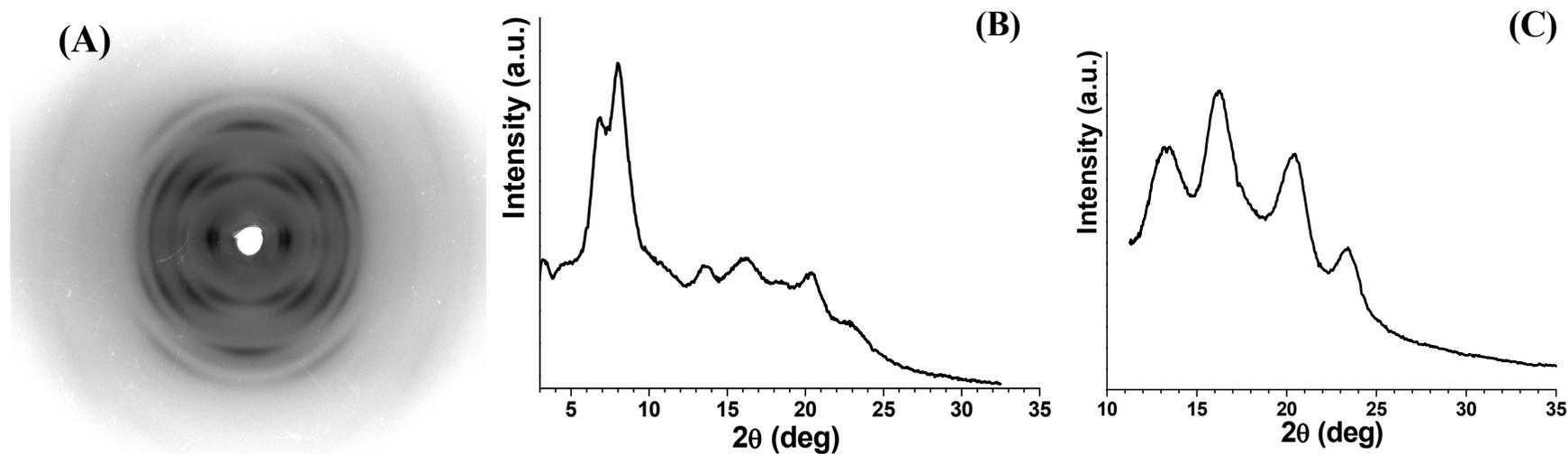
Successivamente, procedendo allo svuotamento del campione orientato 1 (mediante immersione in acetonitrile per 120 min), appare ancora più evidente che il trattamento con cloroformio della fase mesomorfa ha condotto alla formazione di entrambe le forme co-cristalline  $\delta$  ed  $\epsilon$ . Infatti, dalla **Figura III.4** (A-B) risulta evidente la presenza sia della forma nanoporosa  $\epsilon$  (dato che il profilo equatoriale mostra un riflesso di forte intensità centrato a  $6.9^\circ$  e due riflessi a  $2\theta \approx 13.6^\circ$  e  $16.4^\circ$ , caratteristici di questa forma nanoporosa (vedi **Figura III.5** (a,a')) [2]) e sia di una quantità non trascurabile di forma nanoporosa  $\delta$  (rivelata dal riflesso equatoriale caratteristico e molto forte a  $2\theta \approx 8.4^\circ$ , come mostrato in **Figura III.5** (b,b')), dato che, contrariamente a quanto riportato in [2], dal confronto dei primi due picchi il secondo riflesso a  $2\theta \approx 8.3^\circ$  risulta più intenso del primo a  $6.9^\circ$ .

Ulteriore, e definitiva, conferma che il campione iniziale contenga in larga misura clatrato  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  (e, dopo rimozione del cloroformio, forma nanoporosa  $\delta$ ) è deducibile infine dalla presenza sul profilo sperimentale di diffrazione di primo strato (riportato in **Figura III.4** (C)), di un riflesso molto forte a  $13.35^\circ$ , tipico del polimorfo  $\delta$  (e di indici  $\bar{1}11$ ) [5].

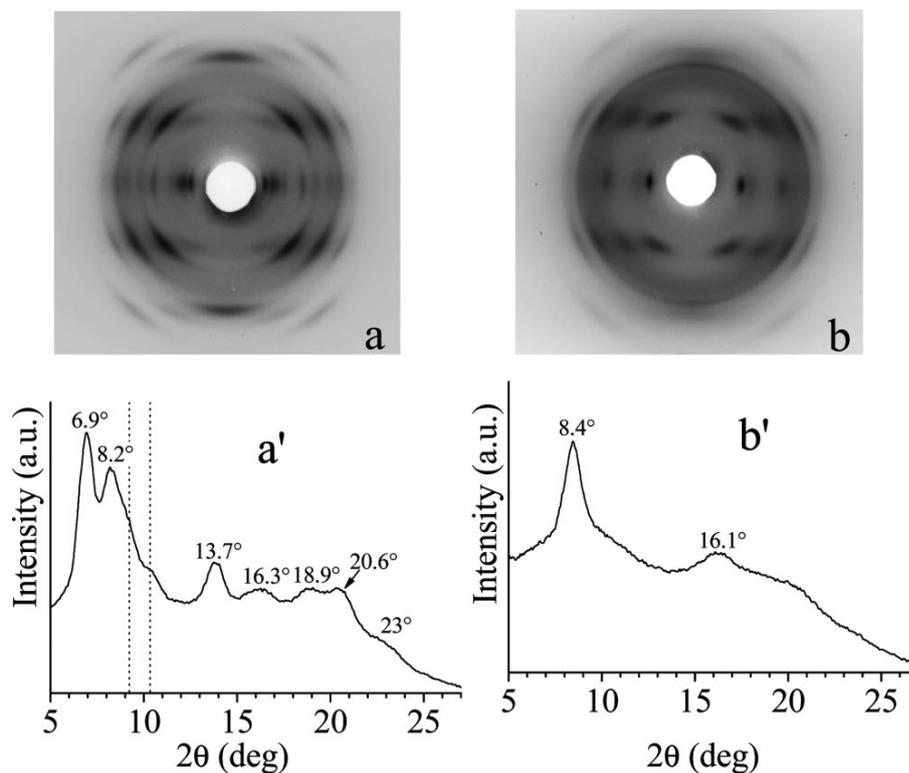
Profili sperimentali di diffrazione di raggi X analoghi a quelli mostrati in **Figura III.3** (A-C) e **Figura III.4** (A-C) sono stati registrati anche partendo da campioni di s-PS in forma mesomorfa *trans*-planare con rapporti di stiro più bassi ( $\approx 4$ ) immersi in  $\text{CHCl}_3$  liquido a temperatura ambiente per tempi variabili (circa 16-48 h).



**Figura III.3** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X del campione orientato 1 trattato con  $\text{CHCl}_3$ . L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano rispettivamente i profili di diffrazione equatoriale e di primo strato.



**Figura III.4** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X del campione orientato 1 svuotato. L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano rispettivamente i profili di diffrazione equatoriale e di primo strato.



**Figura III.5** - Immagini di diffrazione di raggi X di campioni orientati uniaxialmente di *s*-PS in forma nanoporosa  $\varepsilon$  (a) e  $\delta$  (b). In basso sono mostrati i corrispondenti profili equatoriali per la forma  $\varepsilon$  (a') e  $\delta$  (b'). Sono anche indicate le posizioni  $2\theta$  dei picchi [2].

### Campione 2

Il campione orientato 2 (di cui si riporta un'immagine di diffrazione di raggi X in **Figura III.6** (A)) è stato ottenuto, variando leggermente le condizioni operative, immergendo in  $\text{CHCl}_3$  liquido un campione di *s*-PS in forma mesomorfa *trans*-planare [ $\lambda \approx 6$ ] a  $T = 60^\circ\text{C}$  per circa 48 h a riflusso.

Rispetto al profilo equatoriale di **Figura III.3** (B) relativo al campione 1, il profilo per il campione 2 riportato in **Figura III.6** (B) mostra delle lievi differenze (la comparsa del riflesso a  $6.9^\circ$  e lo *shift* di  $0.2^\circ$  verso valori di  $2\theta$  più alti del riflesso che cade nell'intervallo di  $13^\circ \leq 2\theta \leq 14^\circ$ ), le quali fanno supporre che il campione in questione non è probabilmente del tutto pieno.

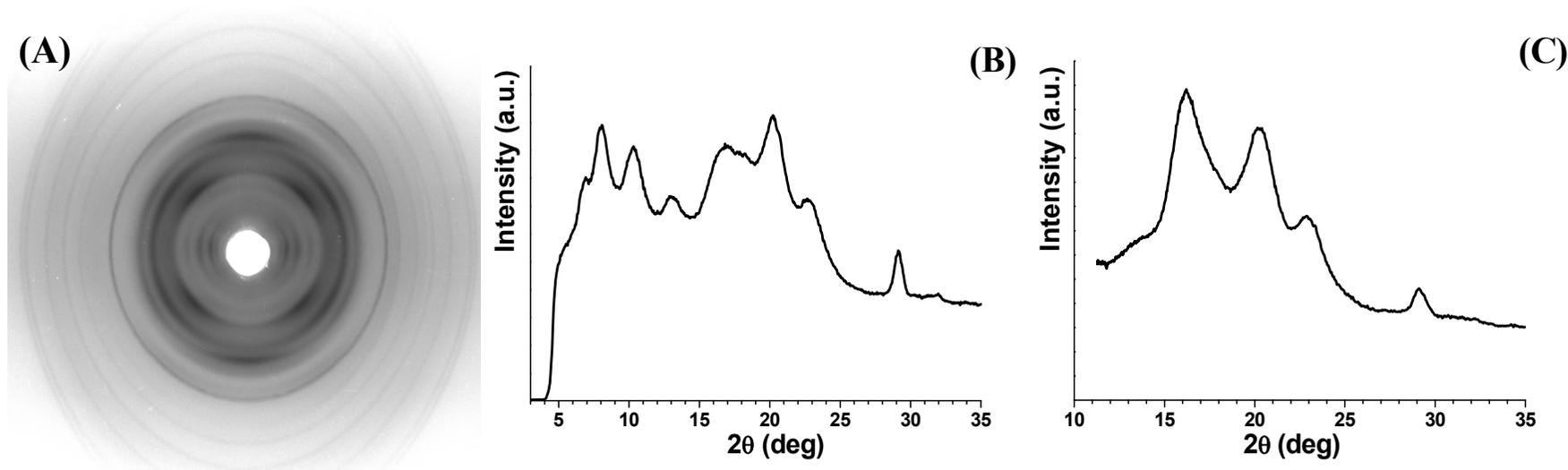
A questo punto vale la pena sottolineare che la regione di  $2\theta$  compresa tra  $12.8^\circ$  e  $13.8^\circ$ , in realtà, fornisce una misura indicativa del grado di riempimento di

un co-cristallo  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>; infatti quando il riflesso ricade a valori dell'angolo di diffrazione vicini a 12.8° la fase co-cristallina  $\epsilon$  formatasi è piena di *guest*, al contrario se il riflesso è spostato a valori più elevati di  $2\theta$  allora il campione co-cristallino è solo parzialmente pieno (come confermato dai risultati dell'analisi strutturale condotta sia sulla forma nanoporosa  $\epsilon$  che su altri co-cristalli di tipo  $\epsilon$  riportata nei capitoli seguenti [2,6]).

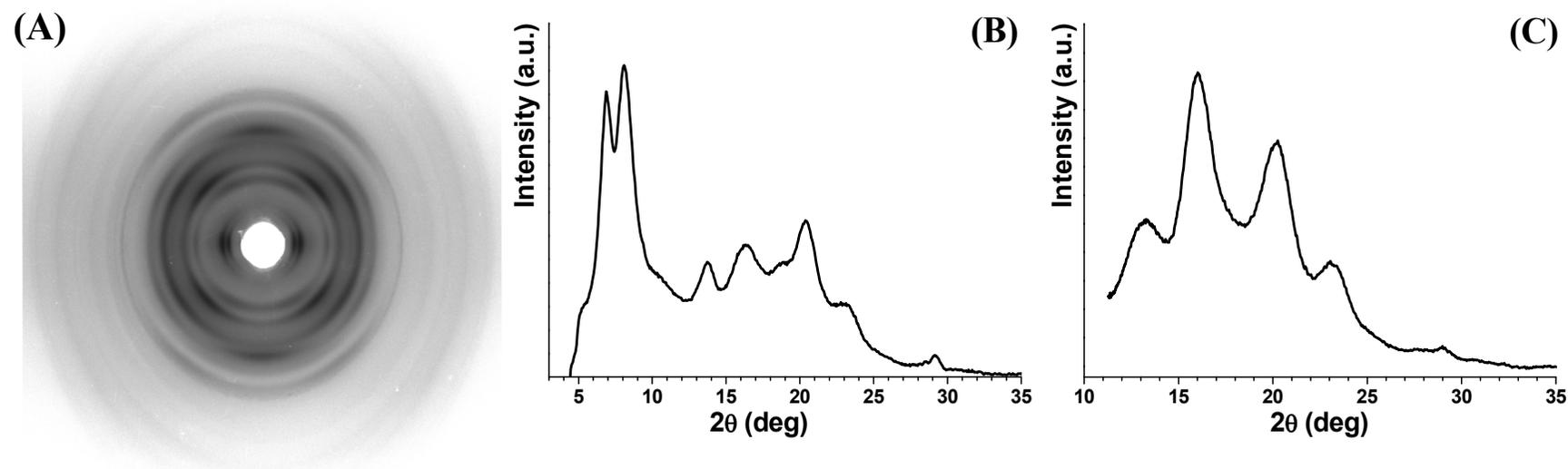
Il confronto dei profili equatoriali di **Figura III.3 (B)** e **III.6 (B)** mostra che il rapporto tra le intensità relative dei primi due riflessi per i campioni orientati 1 e 2 è decisamente differente. In particolare, mentre per il campione 1 il secondo riflesso presenta un'intensità relativa quasi doppia rispetto al riflesso centrato a  $2\theta \approx 8.1^\circ$ , in questo campione al contrario il rapporto tra le intensità relative dei primi due riflessi risulta all'incirca pari a uno; ma, come detto in precedenza, questo dato non ci permette *a priori* di pervenire ad alcuna conclusione.

Anche in questo caso il riflesso centrato intorno a  $13.1^\circ$  nel profilo equatoriale di **Figura III.6 (B)** fa ipotizzare la formazione di una certa quantità di fase clatrata  $\epsilon$ , mentre in **Figura III.6 (C)** si può osservare che il riflesso di primo strato ( $2\theta \approx 16.2^\circ$ ) risulta, ancora una volta, alquanto asimmetrico e slargato, il che può essere dovuto alla presenza di un certo ammontare di forma clatrata  $\delta$ .

Considerazioni analoghe a quelle già riportate per il campione 1 possono essere fatte procedendo allo svuotamento (effettuato con le stesse modalità) del campione 2, come è possibile desumere dal confronto delle immagini di diffrazione e dei profili sperimentali riportati in **Figura III.4** e **Figura III.7 (A-C)**, che ci portano a concludere che, anche nel caso del campione 2, si è formato un co-cristallo misto  $\delta + \epsilon$  contenente cloroformio.



**Figura III.6** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X del campione orientato 2 trattato con  $\text{CHCl}_3$ . L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano rispettivamente i profili di diffrazione equatoriale e di primo strato.



**Figura III.7** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X del campione orientato 2 svuotato. L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano rispettivamente i profili di diffrazione equatoriale e di primo strato.

### **Campione 3**

Il campione orientato 3 (di cui si riporta un'immagine di diffrazione di raggi X in **Figura III.8 (A)**) è stato preparato invece operando a temperatura ambiente ed esponendo a vapori di  $\text{CHCl}_3$  un campione di s-PS in forma mesomorfa *trans-planare* [ $\lambda \approx 3$ ] mantenuta a estremi fissi su tendifibra per circa 10 giorni.

L'analisi dei profili di diffrazione (riportati in **Figura III.8 (B-C)**) per questo campione lascia supporre che si sia formata, ancora una volta, una miscela di co-cristalli delle due forme, in cui è prevalente però la percentuale di fase co-cristallina  $\epsilon$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  rispetto ai casi mostrati in precedenza.

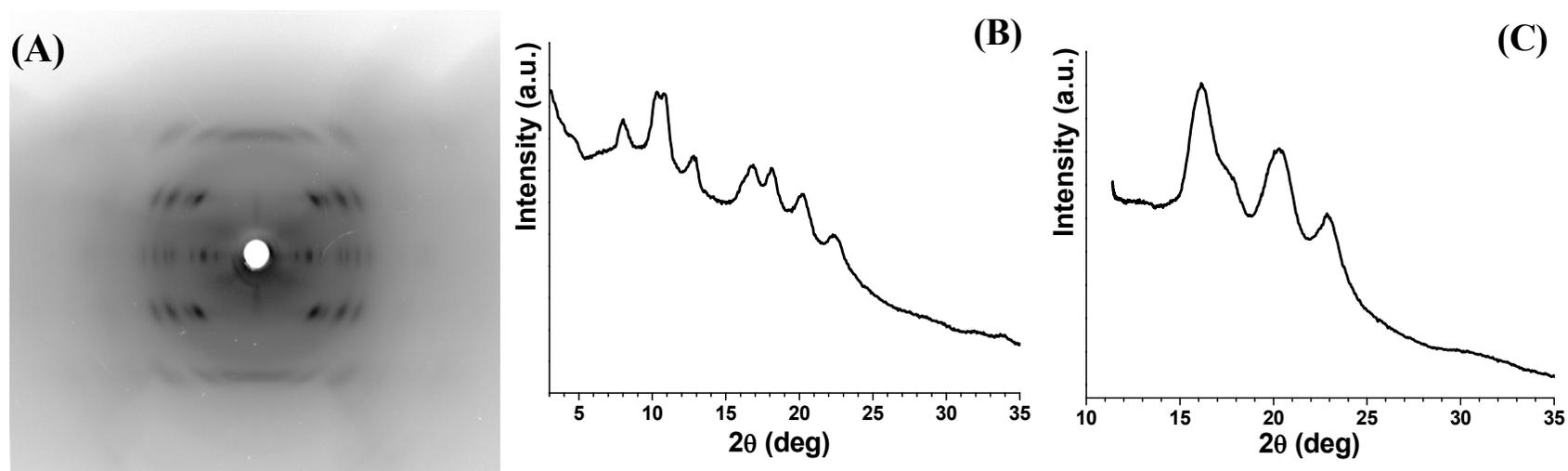
Nel profilo di diffrazione equatoriale (vedi **Figura III.8 (B)**) appare interessante osservare la regione di  $2\theta$  compresa tra  $10^\circ$  e  $11^\circ$ , dove il secondo riflesso (centrato intorno a  $10.6^\circ$ ) risulta essere la composizione di due componenti precisamente individuabili, una a  $\approx 10.2^\circ$  (riflesso caratteristico del clatrato  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$ ) [4] e l'altra a  $10.8^\circ$ , valore prossimo a  $10.9^\circ$  caratteristico di un co-cristallo singolo  $\epsilon$  di s-PS contenente  $\text{CHCl}_3$  [2].

Il riflesso equatoriale piuttosto forte centrato intorno a  $18.1^\circ$  (non identificabile nel profilo equatoriale di **Figura III.3 (B)** ed appena accennato in **Figura III.6 (B)**) può essere attribuito alla forma co-cristallina  $\epsilon$ , confermando l'ipotesi che in questo campione si sia formata una maggior quantità di co-cristallo  $\epsilon$  rispetto ai campioni esaminati in precedenza.

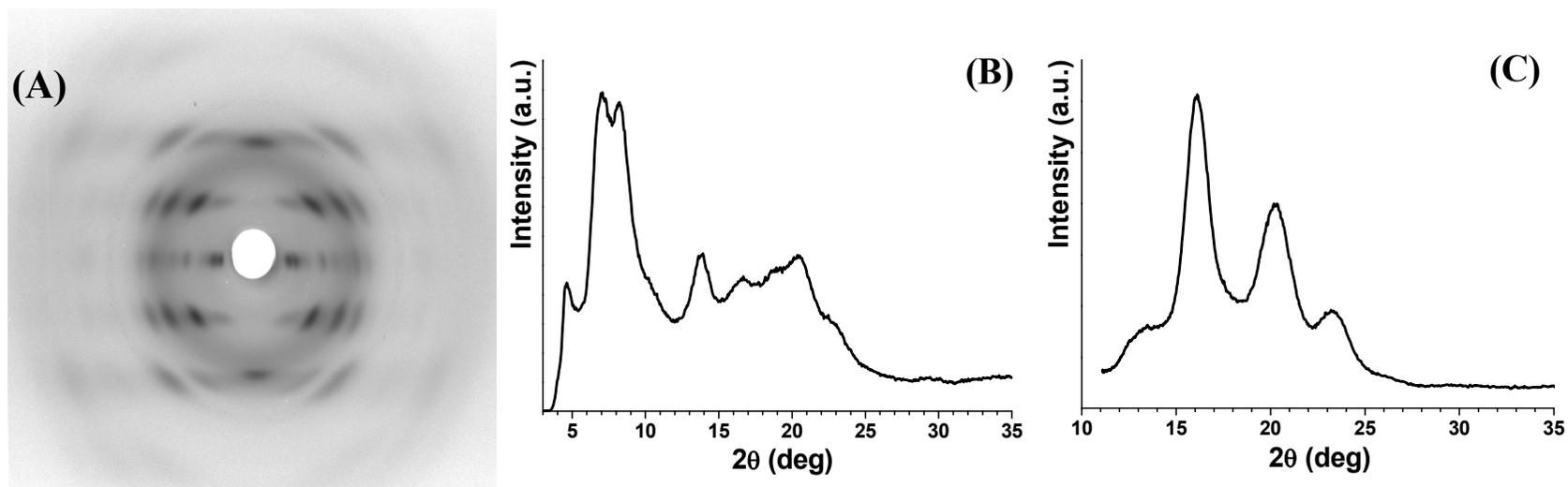
L'analisi del profilo di diffrazione di primo strato (vedi **Figura III.8 (C)**) mostra la presenza di una spalla piuttosto marcata ( $2\theta \approx 17.6^\circ$ ) che si trova a ridosso del riflesso di primo strato del clatrato  $\epsilon$  ( $2\theta \approx 16.1^\circ$ ), che, rispetto ai casi precedenti, non è più molto slargato; questo tipo di spalla è nuovamente attribuibile ad una bassa percentuale di forma clatrata  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  ( $2\theta \approx 17.0^\circ$ ) [4].

Se si procede allo svuotamento del campione 3, mediante la procedura già descritta per i primi due campioni esaminati, si può notare che il profilo di intensità equatoriale (riportato in **Figura III.9 (B)**) è molto simile a quello pubblicato in letteratura per la forma nanoporosa  $\epsilon$  [2] (vedi **Figura III.5 a'**), anche se il secondo riflesso ( $2\theta \approx 8.2^\circ$ ) presenta ancora un'intensità leggermente elevata dovuta alla

forma nanoporosa  $\delta$  presente. Tuttavia, nel profilo di diffrazione sperimentale di primo strato (mostrato in **Figura III.9** (C)) il riflesso di forte intensità ( $\bar{1}11$ ) a  $2\theta \approx 13.35^\circ$ , tipico del polimorfo  $\delta$  [5], è quasi completamente scomparso, il che suggerisce che la forma clatrata  $\delta$  si è formata solo in percentuale molto bassa rispetto alla fase  $\epsilon$  nel campione co-cristallino 3 preparato.



**Figura III.8** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X del campione orientato 3 trattato con  $\text{CHCl}_3$ . L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano rispettivamente i profili di diffrazione equatoriale e di primo strato.



**Figura III.9** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X del campione orientato 3 svuotato. L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano rispettivamente i profili di diffrazione equatoriale e di primo strato.

### **Campione 4**

Infine il campione orientato 4 (di cui si mostra un'immagine di diffrazione di raggi X in **Figura III.10** (A)) è stato preparato operando a temperatura ambiente ed immergendo tra vetrini in  $\text{CHCl}_3$  liquido un campione di s-PS in forma mesomorfa *trans*-planare [ $\lambda \approx 3$ ] per un tempo complessivo di circa 42 h.

Dall'esame dell'immagine e dei profili di diffrazione di raggi X riportati in **Figura III.10** (B-C) (*cf.* **Figura III.8** (A-C)) si può ritenere che il campione orientato 4 sia costituito quasi esclusivamente da fase co-cristallina  $\epsilon$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$ ; in linea generale, valgono le stesse considerazioni già effettuate nella descrizione del campione orientato 3.

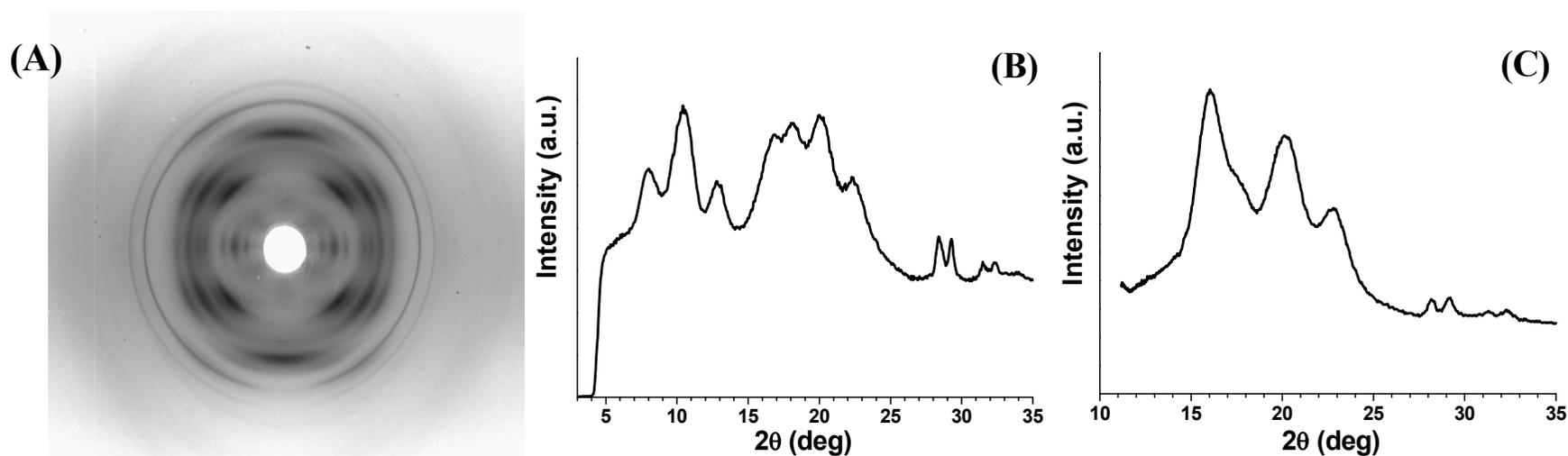
Vale la pena riportare che per il campione orientato 4 e campioni analoghi (preparati adottando la medesima procedura) sono stati registrati anche spettri di diffrazione (vedi **Figura III.11**) per tempi di trattamento con cloroformio intermedi.

Il profilo equatoriale di diffrazione (mostrato in **Figura III.11**) mostra una variazione della posizione del picco, che passa da  $2\theta \approx 10.1^\circ$  per un'esposizione di circa 17 h a  $2\theta \approx 10.5^\circ$  quando trattato con cloroformio per altre 24 h. Questo spostamento del picco si può interpretare ipotizzando che la forma clatrata  $\delta$  si formi più rapidamente di quella  $\epsilon$  e che, per bassi riempimenti, il picco a  $10.9^\circ$  della forma  $\epsilon$  è ancora poco intenso e di conseguenza il riflesso risultante ha una forma dettata dalla forma co-cristallina  $\delta$ . Invece, per tempi più lunghi ed alti gradi di riempimento il picco della forma  $\epsilon$  inizia ad aumentare fino a prevalere su quello della  $\delta$  ed il riflesso si sposta ai valori più alti previsti dalla diffrazione elettronica [2].

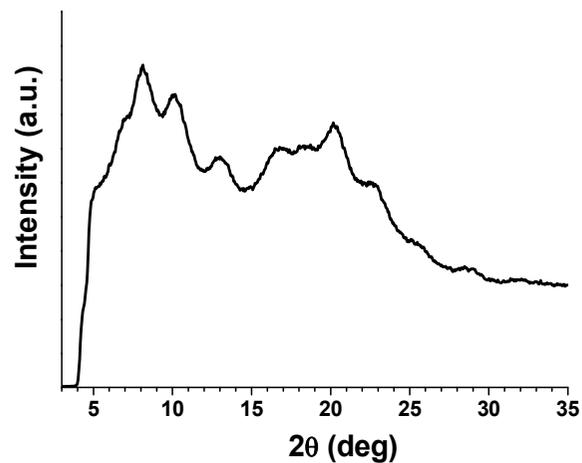
Se si procede allo svuotamento completo del campione 4 si può notare che il profilo di intensità equatoriale (riportato in **Figura III.12** (B)) è identico a quello pubblicato in letteratura per la forma nanoporosa  $\epsilon$  [2] (vedi **Figura III.5** a') ed anche il profilo di diffrazione di primo strato (riportato in **Figura III.12** (C)) non mostra alcuna evidenza di polimorfo  $\delta$ . Vale la pena sottolineare che nel profilo equatoriale di **Figura III.12** (B) nella regione di  $9.0^\circ \leq 2\theta \leq 11.5^\circ$  è presente uno *strike* dovuto alla formazione di forma cristallina  $\gamma$  per trattamento con acetonitrile (ACN).

In **Figura III.13** (A-C) si riportano invece l'immagine di diffrazione e i profili equatoriali e di primo strato per il campione 4 svuotato solo parzialmente (attraverso un rapido trattamento con  $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Vale la pena notare che anche il riflesso a  $2\theta \approx 18.1^\circ$  (come quello a  $2\theta \approx 12.8^\circ$ ) subisce durante lo svuotamento uno spostamento a valori di  $2\theta$  più alti ( $\approx 18.5^\circ$ ), mentre dal confronto di **Figura III.12** e **III.13** (C) si osserva che il profilo di diffrazione di primo strato non subisce alcuna significativa variazione procedendo ulteriormente nello svuotamento del campione.

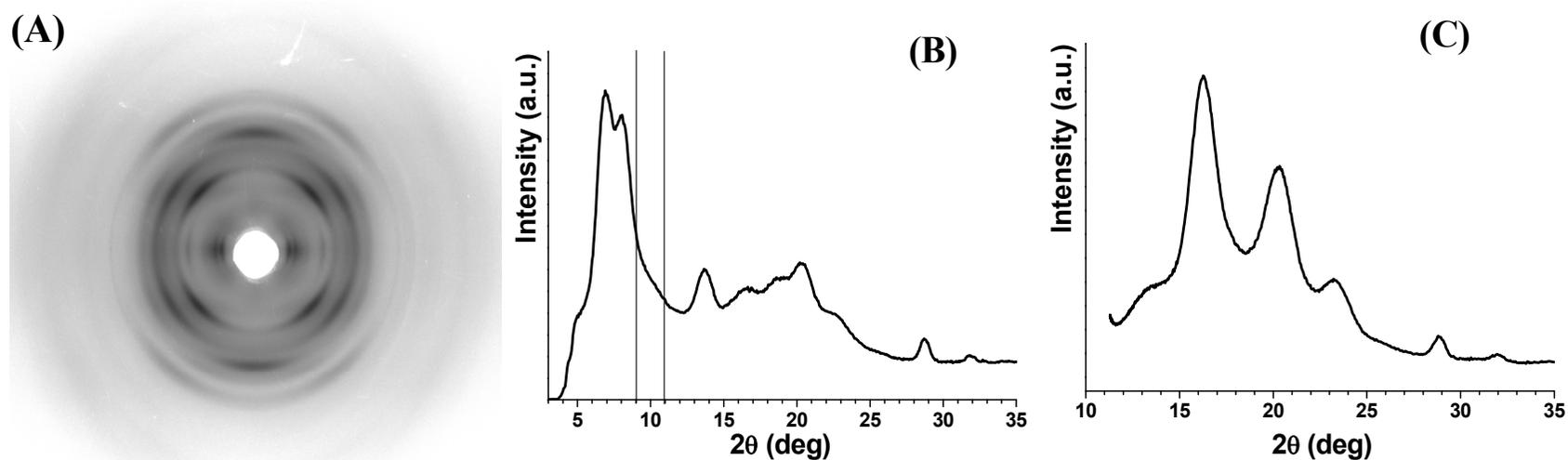
Infine è stato trovato che trattando campioni mesomorfi orientati ( $\lambda \approx 3$ ) di s-PS con cloroformio (vapore saturo o liquido), sia a temperatura ambiente che a basse temperature ( $T \approx 4^\circ\text{C}$ ) per tempi variabili (da 1 h a 24 h), si ottengono generalmente campioni clatrati  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$ , che presentano *pattern* di diffrazione simili a quello mostrato in **Figura III.2**. E' da sottolineare comunque che campioni, sottoposti per tempi brevi a trattamenti con vapori saturi di  $\text{CHCl}_3$ , presentano ancora tracce ben evidenti di forma mesomorfa *trans*-planare (riflesso molto intenso di primo strato a  $\approx 20.5^\circ$  nel *pattern* di diffrazione).



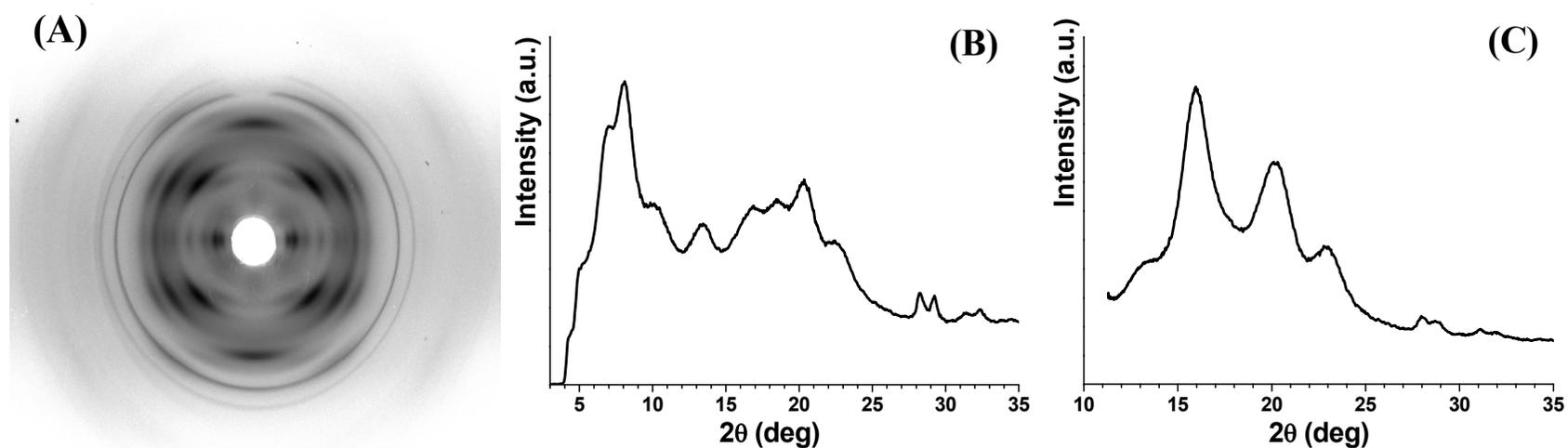
**Figura III.10** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X del campione orientato 4 trattato con  $\text{CHCl}_3$ . L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano rispettivamente i profili di diffrazione equatoriale e di primo strato.



**Figura III.11** - Profilo di diffrazione equatoriale del campione orientato 4 di *s*-PS in forma mesomorfa *trans-planare* trattato con  $\text{CHCl}_3$  liquido per circa 17h.



**Figura III.12** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X del campione orientato 4 svuotato completamente. L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano rispettivamente i profili di diffrazione equatoriale e di primo strato.

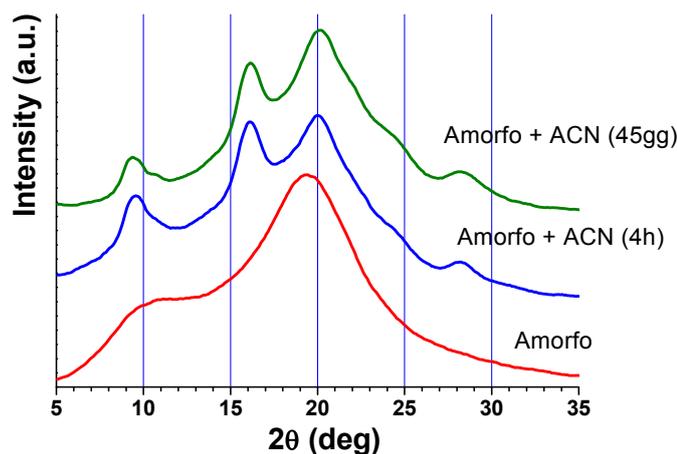


**Figura III.13** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X del campione orientato 4 parzialmente svuotato. L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano rispettivamente i profili di diffrazione equatoriale e di primo strato.

L'osservazione dei profili di diffrazione equatoriali relativi alle forme nanoporose  $\varepsilon$  dei campioni descritti (vedi **Figura III.4**, **III.7**, **III.9** e **III.12**) ci dà la possibilità di discutere brevemente della “insolita” comparsa della forma cristallina  $\gamma$  nei campioni di polimorfo  $\varepsilon$  provenienti da mesomorfa *trans*-planare. Infatti tali profili equatoriali mostrano, a prescindere dalla quantità relativa di forma nanoporosa  $\delta$  o  $\varepsilon$  presente nei campioni, uno *strike* sull'equatore nella regione compresa tra  $9.0^\circ \leq 2\theta \leq 11.5^\circ$  (a tal proposito si ricorda che i primi due riflessi della forma cristallina  $\gamma$  si trovano a  $2\theta \approx 9.2^\circ$  e  $10.4^\circ$ ).

La comparsa della forma  $\gamma$  in questi campioni semicristallini è da attribuire verosimilmente all'azione dell'acetonitrile (ACN) (cioè del solvente utilizzato per svuotare le fasi clatrate), che induce la cristallizzazione dell'amorfo in forma  $\gamma$ ; in particolare, dato che si osserva solo uno *strike* equatoriale nei vari *pattern* di diffrazione, è plausibile che si formino solo piccoli domini cristallini di forma  $\gamma$ .

Prove sperimentali effettuate immergendo film amorfi di s-PS (spessori di 150-200  $\mu\text{m}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  sia per tempi molto lunghi (circa 45 giorni) che brevi (circa 4h) hanno evidenziato difatti l'ottenimento di campioni in forma cristallina  $\gamma$  pura, così come si può osservare in **Figura III.14**.



**Figura III.14** - Profilo di diffrazione di raggi X di un film non orientato: amorfo (in rosso), amorfo trattato con ACN per 4h (in blu) e per 45 giorni (in verde).

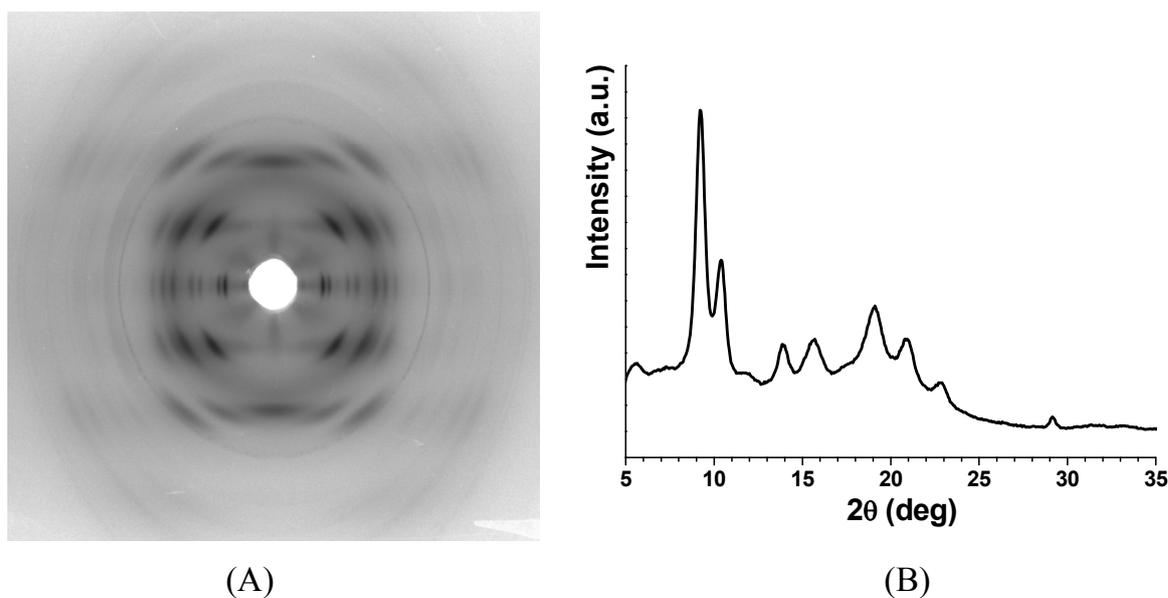
In conclusione, come confermato dalle numerose prove sperimentali condotte e dagli esempi riportati, possiamo affermare che l'ottenimento di campioni in forma clatrata  $\epsilon$  con cloroformio (e, a partire da essi, in forma nanoporosa  $\epsilon$ ) è sicuramente possibile per trattamento con solvente di campioni di s-PS in forma mesomorfa *trans*-planare. Purtroppo, nonostante i tentativi effettuati, le condizioni per l'ottenimento di campioni in forma co-cristallina  $\epsilon$  pura non risultano ben definite, infatti a partire da forme mesomorfe *trans*-planari sono stati ottenuti anche clatrati  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>.

Va infine segnalato che, recentemente, Daniel *et al.* [7] hanno mostrato, mediante misure di diffrazione di raggi X e di microscopia FT-IR in luce polarizzata, l'ottenimento di campioni clatrati  $\delta$  ed  $\epsilon$  per trattamento di film di s-PS stirati uniassialmente [ $\lambda \approx 3$ ] in forma mesomorfa *trans*-planare (a partire da film amorfi) con cloroformio liquido per 3 h. In particolare, hanno trovato (una volta svuotati i campioni) che le forme cristalline nanoporose  $\delta$  ed  $\epsilon$  prevalgono rispettivamente nella regione centrale e laterale del film analizzato ed hanno dedotto che la forma nanoporosa  $\epsilon$  prevale rispetto alla forma  $\delta$  nelle regioni del film, dove sono presenti più bassi gradi di orientazione assiale delle catene elicoidali [7].

*Preparazione di campioni orientati in forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> a partire dalla forma cristallina  $\gamma$*

I campioni orientati di clatrato  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> sono stati preparati trattando campioni orientati in forma  $\gamma$  con cloroformio liquido per 24-36 h a temperatura ambiente (tenendone fissi gli estremi).

I campioni orientati di s-PS in forma cristallina  $\gamma$  (di cui si riporta una tipica immagine di diffrazione in **Figura III.15** (A)) sono stati ottenuti per ricottura a 135°C per 24 h di film in forma nanoporosa  $\delta$  che, a loro volta, sono stati preparati mediante trattamenti a temperatura ambiente di film mesomorfi (orientati uniassialmente) con vapori di CS<sub>2</sub> per 48 h, seguiti da trattamenti termici a 40°C sotto vuoto per 48 h.



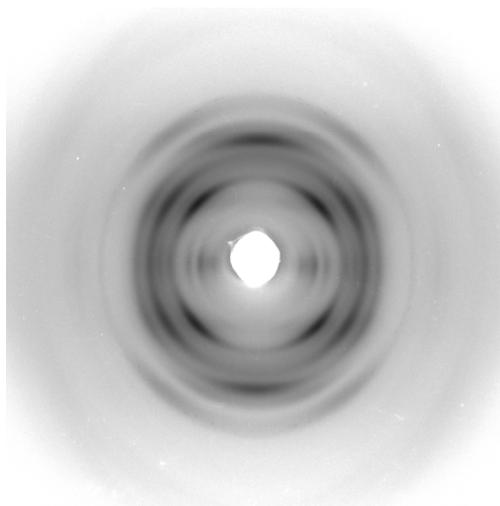
**Figura III.15** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X di un campione orientato di s-PS in forma cristallina  $\gamma$ . L'asse di fibra è verticale. In (B) si riporta anche il corrispondente profilo di diffrazione equatoriale.

I campioni orientati di s-PS in forma mesomorfa *trans*-planare sono stati ottenuti stirando uniassialmente, a velocità di stiro di 0.1 s<sup>-1</sup>, film amorfi con rapporti di stiro  $\lambda = (\text{lunghezza finale}/\text{lunghezza iniziale}) \approx 3$  nell'intervallo di temperatura 105-110 °C con un dinamometro *INSTRON 4301*. I film amorfi di

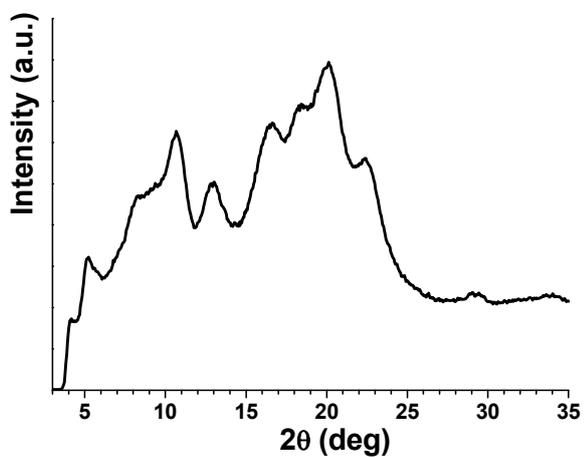
polistirene sindiotattico sono stati preparati come già descritto nel paragrafo precedente.

In **Figura III.16** (A-C) sono riportati l'immagine di diffrazione di raggi X ed i relativi profili di intensità equatoriali, di primo e di secondo strato per un tipico campione orientato di clatrato  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> ottenuto da forma  $\gamma$  per esposizione a cloroformio. Confrontando la **Figura III.16** con la **Figura III.10** (A-C) non si registra alcuna significativa differenza tra i *pattern* di diffrazione ottenuti per trattamento con cloroformio dalla forma mesomorfa *trans*-planare e quelli preparati a partire dalla forma cristallina pura  $\gamma$ ; l'unica variazione vera, che si registra nei profili di diffrazione equatoriali dei due campioni in questione, riguarda la zona di  $9^\circ \leq 2\theta \leq 11^\circ$ , dove nel campione proveniente dalla cristallizzazione della forma  $\gamma$  non vi è una netta separazione tra i primi due riflessi, presumibilmente per il fatto che una parte dei domini cristallini della forma  $\gamma$  di partenza non riesce a cristallizzare nella forma clatrata  $\epsilon$ .

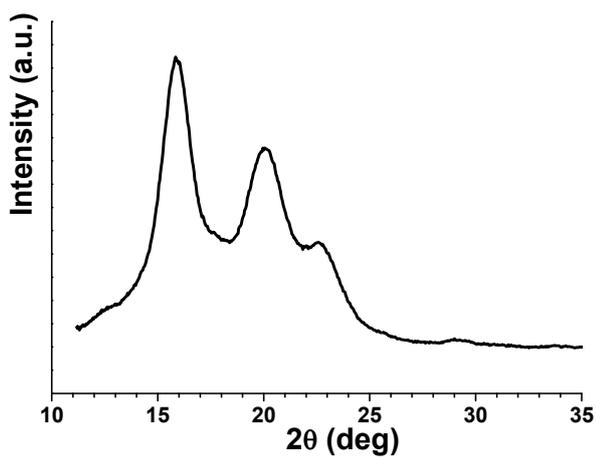
Applicando la solita procedura di svuotamento al campione riportato in **Figura III.16** (A-C) si ottiene un campione di s-PS in forma nanoporosa  $\epsilon$ , la cui immagine di diffrazione di raggi X ed i cui profili di diffrazione sono identici a quelli riportati in **Figura III.12** (A-C).



(A)



(B)



(C)

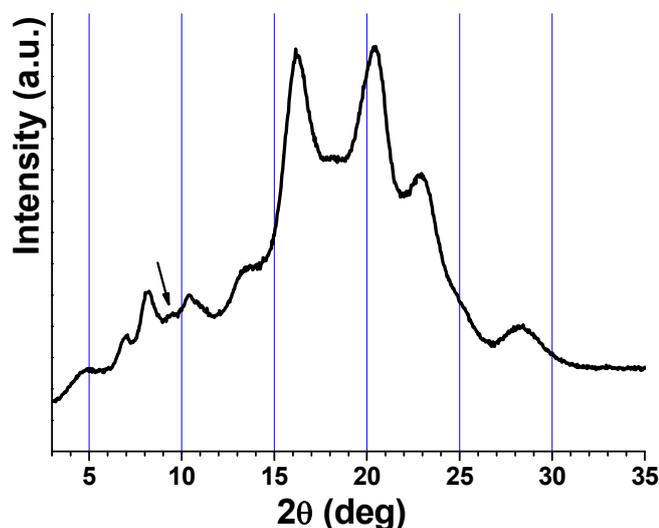
**Figura III.16** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X di un campione orientato di *s*-PS in forma clatrata  $\epsilon$  *s*-PS/CHCl<sub>3</sub> ottenuto a partire dalla forma cristallina pura  $\gamma$ . L'asse di fibra è verticale. In (B) e (C) si riportano i corrispondenti profili di

diffrazione letti lungo la linea equatoriale e di primo strato del pattern di diffrazione mostrato in (A).

*Preparazione di campioni non orientati in forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> a partire dalla forma cristallina  $\gamma$*

I campioni non orientati di clatrato  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> sono stati preparati per immersione in cloroformio liquido di polveri in forma cristallina  $\gamma$  a temperatura ambiente per tempi differenti generalmente per 24-36 h. Le polveri di forma cristallina  $\gamma$  sono state ottenute a loro volta per ricottura a 135°C per 12 h di polveri clatrate  $\delta$  s-PS/toluene, ottenute per *casting* a partire da una soluzione di *pellets* di s-PS disciolte in toluene.

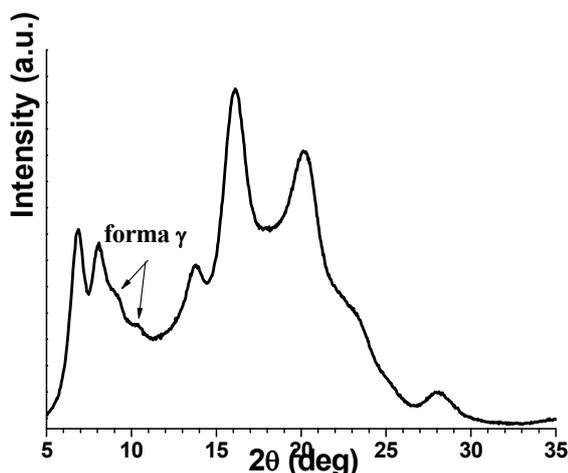
In **Figura III.17** si riporta il profilo di diffrazione di raggi X di un tipico campione non orientato di forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>.



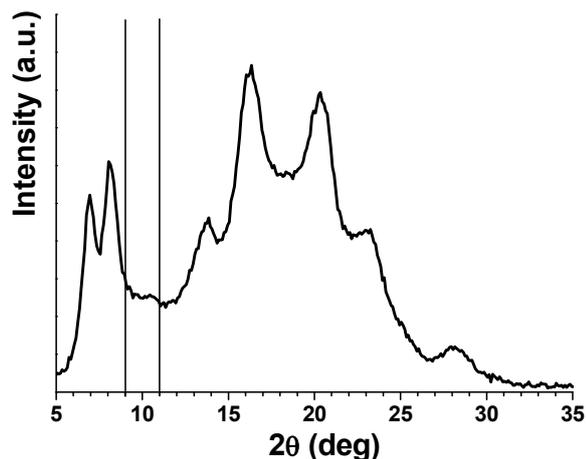
**Figura III.17** - Profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di clatrato  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> ottenuto per scansione di 12 h. La freccia indica che nel campione è ancora presente della forma cristallina  $\gamma$ .

Come indicato dalla freccia riportata nel *pattern* di diffrazione di **Figura III.17** si può osservare che, così come avviene per i campioni in morfologia fibrosa (vedi **Figura III.16 (B)**), anche nel caso di campioni in polvere è presente della forma cristallina  $\gamma$  che non è riuscita a cristallizzare in forma clatrata  $\epsilon$ .

Particolarmente interessante risulta l'analisi dei profili di diffrazione di raggi X di questo stesso campione ottenuti dopo svuotamento. Il campione infatti è stato suddiviso in due aliquote ed è stato sottoposto a due diversi trattamenti di svuotamento: in un caso il campione co-cristallino  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> è stato svuotato immergendolo in CH<sub>3</sub>CN per 30 min (ed è stato registrato il profilo di diffrazione di **Figura III.18**), nell'altro caso esso è stato svuotato esponendolo semplicemente all'aria per un lungo periodo di tempo, senza sottoporlo ad alcun trattamento con solvente (vedi profilo di diffrazione riportato in **Figura III.19**). Confrontando i due profili di diffrazione riportati in **Figura III.18 e III.19**, si può dedurre il risultato già ottenuto nel caso dei campioni in morfologia fibrosa, ovvero che, nonostante nel campione vi sia una certa quantità residua di forma  $\gamma$  di partenza, l'acetonitrile utilizzato per svuotare il campione clatrato induce la formazione di un'ulteriore quantità non trascurabile di forma cristallina  $\gamma$ .



**Figura III.18** - Profilo di diffrazione di raggi X del campione non orientato di s-PS in forma nanoporosa  $\epsilon$ , ottenuto a partire dal clatrato  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> (il cui profilo di diffrazione è riportato in **Figura III.17**) dopo svuotamento con acetonitrile per 30 min.



**Figura III.19** - Profilo di diffrazione di raggi X del campione non orientato di s-PS in forma nanoporosa  $\varepsilon^*$ , ottenuto a partire dal clatrato  $\varepsilon$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  (il cui profilo di diffrazione è riportato in Figura III.17) dopo svuotamento all'aria.

Dunque ciò conferma ulteriormente l'ipotesi che il solvente usato per svuotare le fasi co-cristalline  $\varepsilon$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  può svolgere un ruolo non secondario nell'ottenimento di campioni puri di s-PS in forma nanoporosa  $\varepsilon$ .

---

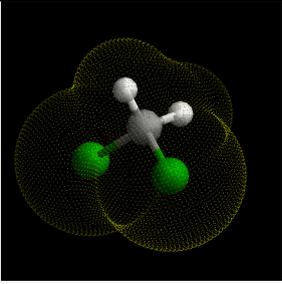
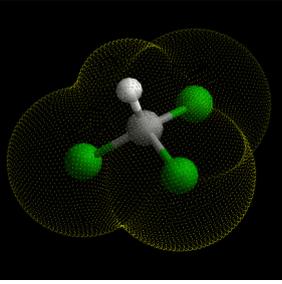
\* Si noti che il secondo riflesso a  $2\theta \approx 8.1^\circ$  risulta più intenso del primo riflesso a  $2\theta \approx 6.9^\circ$  perché il campione non è ancora completamente svuotato.

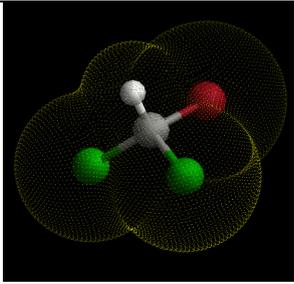
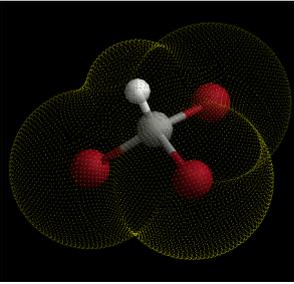
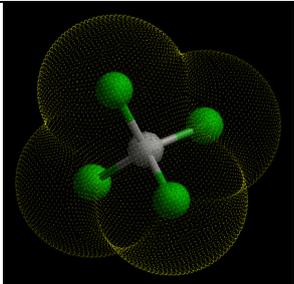
### III.3 Trattamenti della forma cristallina $\gamma$ con vari solventi alogenati.

Poiché fino ad oggi l'unico solvente che induce la cristallizzazione della forma nanoporosa  $\epsilon$  a partire dalla forma  $\gamma$  risulta essere il cloroformio, ci è apparso interessante verificare se esiste la possibilità che il trattamento di campioni di s-PS in forma cristallina  $\gamma$  con altre molecole, diverse dal cloroformio, possa dare luogo alla formazione di fasi co-cristalline di tipo  $\epsilon$ .

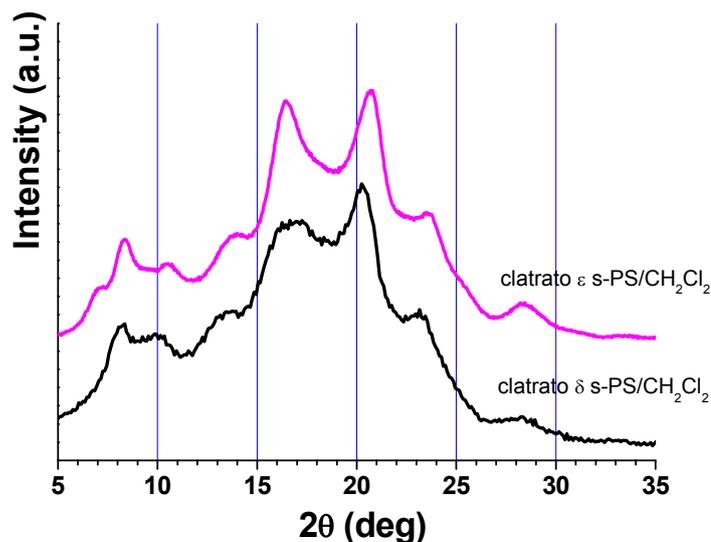
A tal proposito, tenendo presente la forma della molecola del cloroformio, che ha una struttura pressoché perfettamente tetraedrica, ed il suo volume molecolare, sono state scelte quattro molecole organiche alogenate (vedi **Tabella III.1**) che presentano volumi e forma simili a quelli presentati dal  $\text{CHCl}_3$  e differiscono da essa per sostituzione di uno o più atomi con atomi di idrogeno o di alogeni.

**Tabella III.1** - Volume e rappresentazione schematica delle molecole ospiti organiche esaminate.

molecola		Volume ( $\text{nm}^3$ )	T <sub>ebollizione</sub> (°C)
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$		0.058	40
$\text{CHCl}_3$		0.073	61

CHBrCl <sub>2</sub>		0.078	90
CHBr <sub>3</sub>		0.087	150
CCl <sub>4</sub>		0.088	77

In particolare, tutti i campioni di s-PS preparati a partire da polveri di forma cristallina  $\gamma$  per immersione diretta o per esposizione ai vapori delle molecole riportate in **Tabella III.1** per tempi variabili (da 1 h a 72 h) non mostrano alcuna evidenza che si sia formata della fase co-cristallina  $\varepsilon$  (anche dopo svuotamento dei campioni mediante acetonitrile e/o acetone), ma è stata osservata in alcuni casi formazione di clatrati di tipo  $\delta$  (per CHBr<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), mentre non si ha alcuna cristallizzazione della forma cristallina  $\gamma$  indotta da solvente nel caso del CCl<sub>4</sub>. A titolo esemplificativo in **Figura III.20** si riporta il confronto tra il profilo di diffrazione di un campione non orientato di clatrato s-PS/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  $\delta$  (ottenuto trattando una polvere in forma cristallina  $\gamma$  con diclorometano) ed  $\varepsilon$  (ottenuto per assorbimento del *guest* in una polvere di forma nanoporosa  $\varepsilon$ ).



**Figura III.20** - Confronto tra i profili di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di clatrato s-PS/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: δ (in nero) ed ε (in magenta).

#### III.4 Struttura della forma clatrata ε s-PS/CHCl<sub>3</sub>.

Nel 2008 Petraccone *et al.* [2] hanno riportato modelli preliminari che riproducevano qualitativamente un *pattern* di diffrazione elettronica della forma clatrata ε s-PS/CHCl<sub>3</sub> (vedi **Figura III.21**).

Riprendendo quei risultati e sfruttando i dati di diffrazione di raggi X ottenuti sui campioni di s-PS orientati preparati a partire da campioni in forma cristallina γ presentati nei precedenti paragrafi, si è cercato di condurre un'analisi di tipo strutturale più approfondita.

Dall'immagine di diffrazione del campione orientato in forma co-cristallina ε s-PS/CHCl<sub>3</sub> riportata in **Figura III.16** (A) sono stati ricavati i profili equatoriali, di primo strato (vedi **Figura III.16** (B-C)) ed il profilo di secondo strato (non mostrato). Le posizioni e le distanze di Bragg di tutti i riflessi osservati in tali profili sono riportati in **Tabella III.2**.



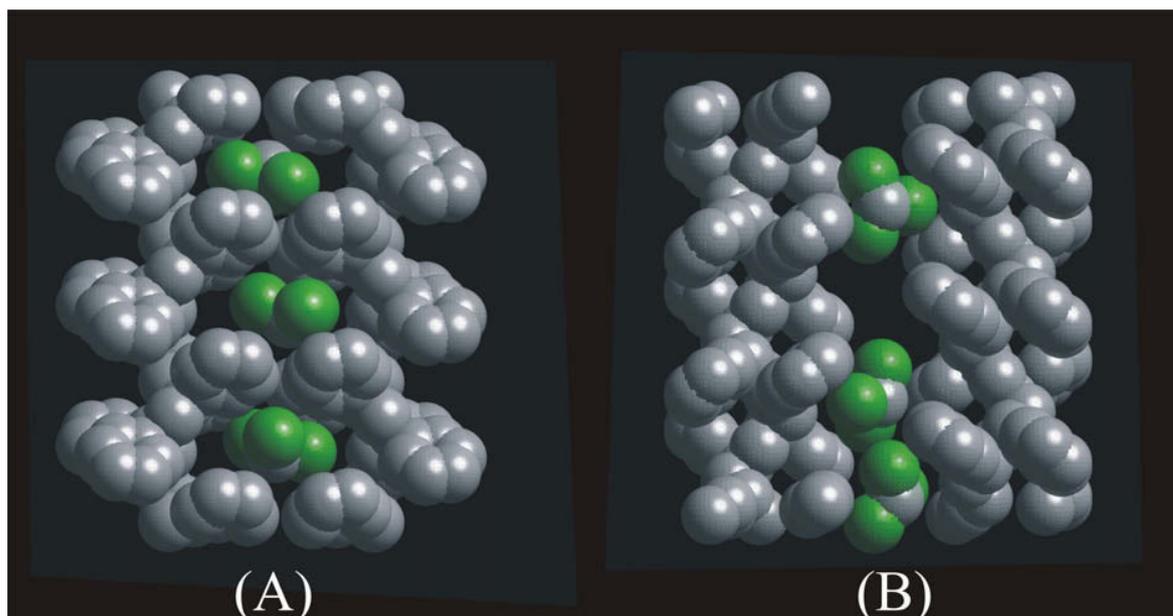
I dati sperimentali riportati in **Tabella III.2** sono stati quindi interpretati utilizzando la cella unitaria ortorombica di assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm già proposta nel rif. [2].

Il gruppo spaziale  $Pbcn$  proposto per la forma vuota non è compatibile con i dati sperimentali a meno di ignorare la presenza del riflesso a  $18.1^\circ$  di  $2\theta$  (che, in base alla cella proposta, è indicizzabile solo con  $h + k = 2n + l$ ). Va osservato che tale riflesso non è presente nella forma nanoporosa  $\varepsilon$  e nei co-cristalli di tipo  $\varepsilon$  con 4-nitroanilina e  $n$ -alcani [vedi capitoli V e VII].

Come approccio preliminare abbiamo quindi provato ad effettuare calcoli di energia di impacchettamento secondo la simmetria  $PI$  tenendo costanti i parametri della cella unitaria e mantenendo fisse le catene nella situazione di minima energia trovata nel caso della struttura della forma nanoporosa  $\varepsilon$ . Abbiamo quindi proceduto all'ottimizzazione della posizione delle molecole ospiti dentro i canali così ottenuti.

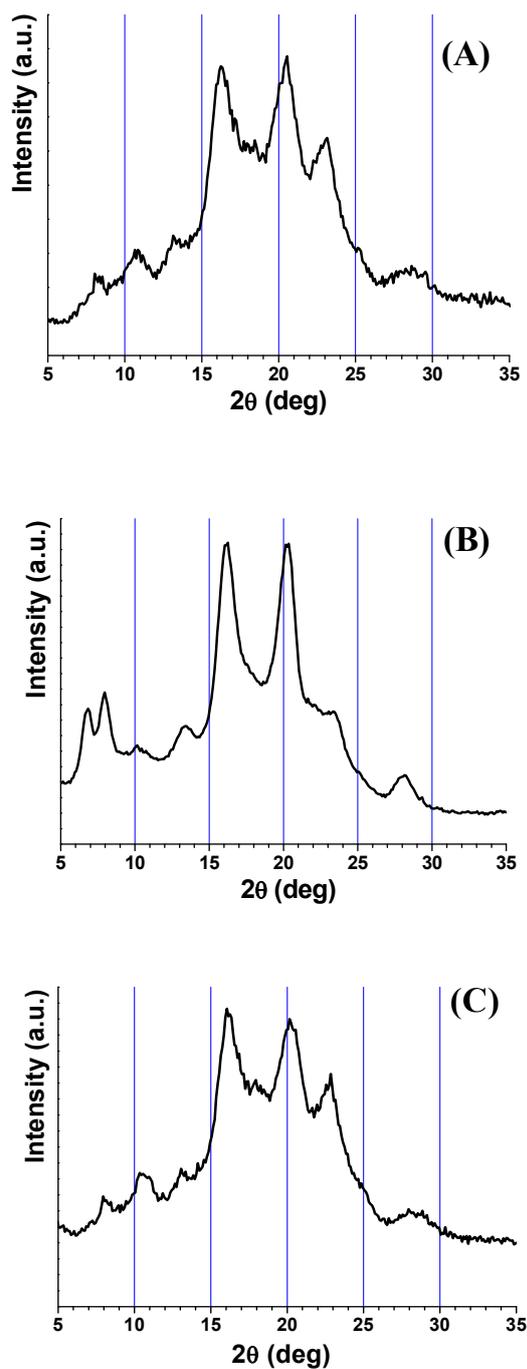
I risultati indicano che ci sono diversi arrangiamenti della molecola ospite dentro i canali, aventi tutti come caratteristica comune un'orientazione del piano individuato dai tre atomi di cloro quasi parallela all'asse di catena polimerico, diversamente da quanto trovato nel caso del clatrato  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  [4], in cui gli stessi piani sono orientati quasi perpendicolarmente all'asse di catena (vedi capitolo II, **Figura II.5**). Un confronto tra queste due differenti orientazioni è mostrato in **Figura III.22**.

Va però rilevato che, purtroppo, tutti i modelli trovati sono caratterizzati da distanze fra atomi non legati troppo corte e non prevedono un riflesso di intensità adeguata a  $2\theta \approx 18.1^\circ$ .



**Figura III.22** - Possibili arrangiamenti delle molecole ospiti di  $\text{CHCl}_3$  tra una coppia di catene polimeriche nelle cavità della forma  $\delta$  (A) e nei canali della forma  $\epsilon$  (B). Lungo la direzione  $c$  sono mostrate tre celle elementari. Le molecole ospiti e le eliche polimeriche sono riportate 0.7 volte i loro raggi di van der Waals per chiarezza [4].

Questi risultati preliminari poco incoraggianti ci hanno spinto quindi a formulare l'ipotesi che la struttura cristallina del clatrato  $\epsilon$  del s-PS contenente cloroformio potesse avere una simmetria più bassa di quella ortorombica proposta nel caso della forma nanoporosa  $\epsilon$ . Tale ipotesi trova supporto nella seguente evidenza sperimentale: preparando campioni co-cristallini non orientati  $\epsilon$  s-PS/ $n$ -alcano per scambio a partire da clatrati  $\epsilon$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  è stato osservato che i primi presentano, a parità di tempo di scansione, spettri di diffrazione con riflessi meglio definiti, come si può osservare nei profili di diffrazione riportati in **Figura III.23** (A-C). Questo andamento è reversibile, ovvero re-immerso in cloroformio campioni clatrati  $\epsilon$  s-PS/ $n$ -alcano si ottengono clatrati contenenti cloroformio, che presentano lo stesso profilo di diffrazione iniziale della forma co-cristallina  $\epsilon$  con cloroformio, caratterizzato da riflessi piuttosto slargati.

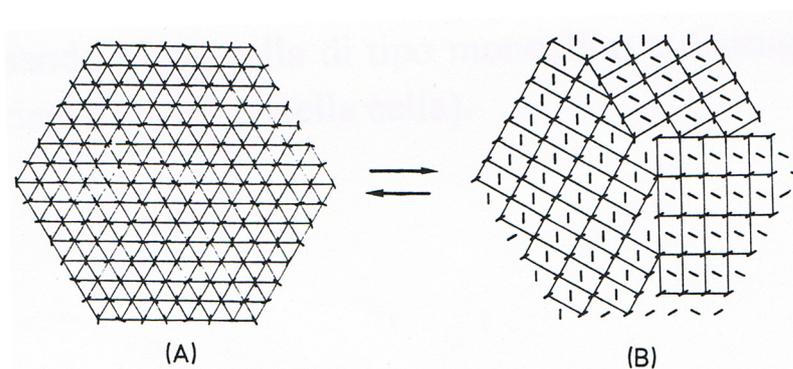


**Figura III.23** - Profilo di diffrazione di raggi X di polveri di *s*-PS in forma clatrata  $\epsilon$  con (A)  $\text{CHCl}_3$  (ottenuto per immersione di una polvere  $\gamma$  in  $\text{CHCl}_3$  per 36 h); (B)  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  (ottenuto dal campione il cui profilo è riportato in (A) per immersione in *n*-eptano per 72 h) e (C)  $\text{CHCl}_3$  (ottenuto per immersione del clatrato  $\epsilon$  *s*-PS/*n*-eptano il cui profilo è riportato in (B) per immersione in cloroformio per 5 giorni).

Questo allargamento dei riflessi si può osservare anche confrontando il profilo di diffrazione di raggi X dei co-cristalli  $\epsilon$  del s-PS contenenti cloroformio con quello della forma nanoporosa  $\epsilon$  che si ottiene per svuotamento da essi e con quello della forma cristallina  $\gamma$  di partenza (quest'ultime forme cristalline presentano difatti sempre riflessi più netti).

Si può supporre quindi che l'allargamento dei riflessi sia dovuto al fatto che i domini cristallini nei clatrati  $\epsilon$  con  $\text{CHCl}_3$  siano più piccoli di quelli presenti nei clatrati  $\epsilon$  contenenti  $n$ -alcani. In particolare si potrebbe ipotizzare che, durante la transizione clatrato  $\epsilon$  contenente  $n\text{-C}_7\text{H}_{16} \rightarrow \text{CHCl}_3$ , cristalli di dimensioni maggiori si frammentano in domini cristallini più piccoli [8] con una diminuzione dell'ordine a lungo raggio e/o aumentando le distorsioni all'interno del reticolo cristallino.

Di conseguenza è stato ipotizzato che il disordine provocato dall'ingresso della molecola di cloroformio comporti un abbassamento della simmetria  $Pbcn$  caratteristica della struttura nanoporosa  $\epsilon$  con conseguente riduzione della dimensione dei domini cristallini. Va ricordato che un fenomeno analogo è stato già proposto in letteratura nel caso di copolimeri etilene-tetrafluoroetilene contenenti il 50-80% in moli di tetrafluoroetilene (vedi **Figura III.24**) [8].



**Figura III.24** - Rappresentazione schematica di una trasformazione topotattica reversibile di un cristallo esagonale di mesofase (A) in più piccoli cristalli ortorombici (B). Sono mostrate le proiezioni dello scheletro di catena trans-planare in un piano perpendicolare agli assi di catena. (A): Un cristallo esagonale di mesofase in cui è conservata una disposizione ordinata degli assi di catena, mentre

*è presente un disordine nelle orientazioni di catena. (B): Tre possibili cristalli ortorombici corrispondenti alle tre possibili differenti orientazioni della cella unitaria ortorombica rispetto alla struttura esagonale [8].*

## Riferimenti bibliografici.

1. Rizzo P., Daniel C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2007**, 19, 3864.
2. Petraccone V., Ruiz de Ballesteros O., Tarallo O., Rizzo P., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 3663.
3. Daniel C., Galdi N., Montefusco T., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 3302.
4. Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., *European Polymer Journal*, **2010**, 46, 456.
5. De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Pirozzi B., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4147.
6. Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., *Macromolecules*, **2010**, 43, 1455.
7. Daniel C., Montefusco T., Rizzo P., Musto P., Guerra G., *Polymer*, **2010**, 51, 4599.
8. Iuliano M., De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Corradini P., *Makromol. Chem.*, **1989**, 190, 827.

## CAPITOLO IV

### **Analisi strutturale della forma cristallina nanoporosa $\epsilon$ del polistirene sindiotattico.**

#### *IV.1 Introduzione.*

Prima di intraprendere la caratterizzazione strutturale di alcuni co-cristalli  $\epsilon$  del polistirene sindiotattico ci è sembrato interessante riesaminare la struttura cristallina della forma nanoporosa  $\epsilon$ , per la quale in letteratura è stata solo presentata una descrizione nei suoi aspetti più rilevanti [1].

Tale analisi è stata resa possibile grazie all'opportunità di utilizzare nuovi campioni, sia orientati che non orientati, preparati durante questo lavoro di tesi caratterizzati da una componente particolarmente bassa di forma cristallina  $\gamma$ .

Vale la pena ricordare infatti che ad oggi non è stato mai ottenuto un campione di forma nanoporosa  $\epsilon$  in forma completamente pura, come ampiamente discusso nel capitolo III.

## IV.2 Parte sperimentale.

### Materiali

I solventi utilizzati (cloroformio, acetonitrile, toluene) sono stati tutti acquistati dalla *Aldrich* ed utilizzati direttamente senza ulteriore purificazione; il polimero utilizzato presenta le stesse caratteristiche chimico-fisiche già riportate nei capitoli precedenti.

### Preparazione dei campioni

Finora in letteratura sono stati presentati solo campioni di s-PS in forma nanoporosa  $\epsilon$  ottenuti a partire da campioni in forma  $\gamma$  trattati con cloroformio liquido (per 4-20 h a seconda della morfologia del campione) e poi svuotati successivamente per estrazione con anidride carbonica supercritica o trattamento con molecole volatili, quali acetone o acetonitrile [2-4].

In questo studio, invece, campioni orientati di s-PS in forma nanoporosa  $\epsilon$  sono stati preparati partendo da film orientati di forma mesomorfa *trans*-planare (immersi, tenendo fissi gli estremi del campione, in  $\text{CHCl}_3$  liquido per 24 h a temperatura ambiente). La successiva rimozione del  $\text{CHCl}_3$  è stata effettuata immergendo i campioni in acetonitrile per 30 min. I campioni di forma nanoporosa  $\epsilon$  così ottenuti presentavano solo un piccolo contenuto di forma cristallina  $\gamma$ .

Ricordiamo che la comparsa della forma cristallina  $\gamma$  nei suddetti campioni è probabilmente da attribuire all'azione dell'acetonitrile, che induce la cristallizzazione dell'amorfo in forma gamma. Infatti, prove sperimentali effettuate immergendo film amorfi di s-PS (spessori di 150 - 200  $\mu\text{m}$ ) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  sia per tempi molto lunghi che brevi hanno evidenziato l'ottenimento di campioni in forma cristallina  $\gamma$  pura.

I film mesomorfi di polistirene sindiotattico a loro volta sono stati preparati per stiro uniassiale al 300% di film amorfi ad una velocità di stiro di  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , nell'intervallo di temperatura 105-110°C con un dinamometro *INSTRON 4301*. I film amorfi (spessori di 150 - 200  $\mu\text{m}$ ) sono stati ottenuti per estrusione dal fuso con una testa di estrusore di 200 mm  $\times$  0.5 mm.

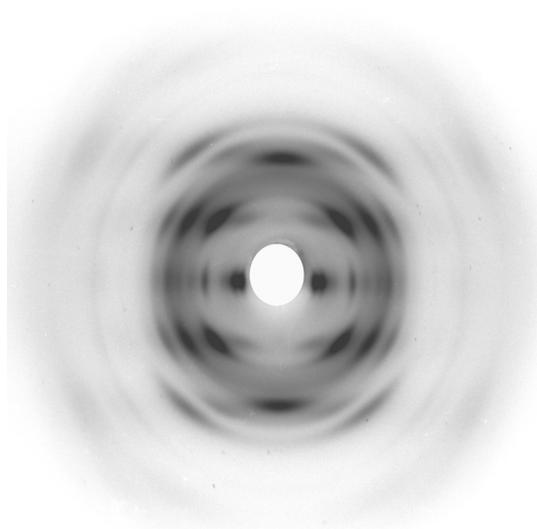
I campioni non orientati di forma nanoporosa  $\epsilon$  sono stati ottenuti invece immergendo per 24 h campioni non orientati di forma  $\gamma$  a temperatura ambiente in cloroformio liquido e poi rimuovendo il solvente mediante trattamenti con acetonitrile per 6 h. Le polveri di s-PS in forma  $\gamma$  sono state preparate per ricottura a  $135^{\circ}\text{C}$  (per 8 h) di campioni non orientati di clatrato  $\delta$  s-PS/toluene ottenuti a loro volta per dissoluzione in toluene di *pellets* commerciali per 4 h.

### IV.3 Risultati e discussione.

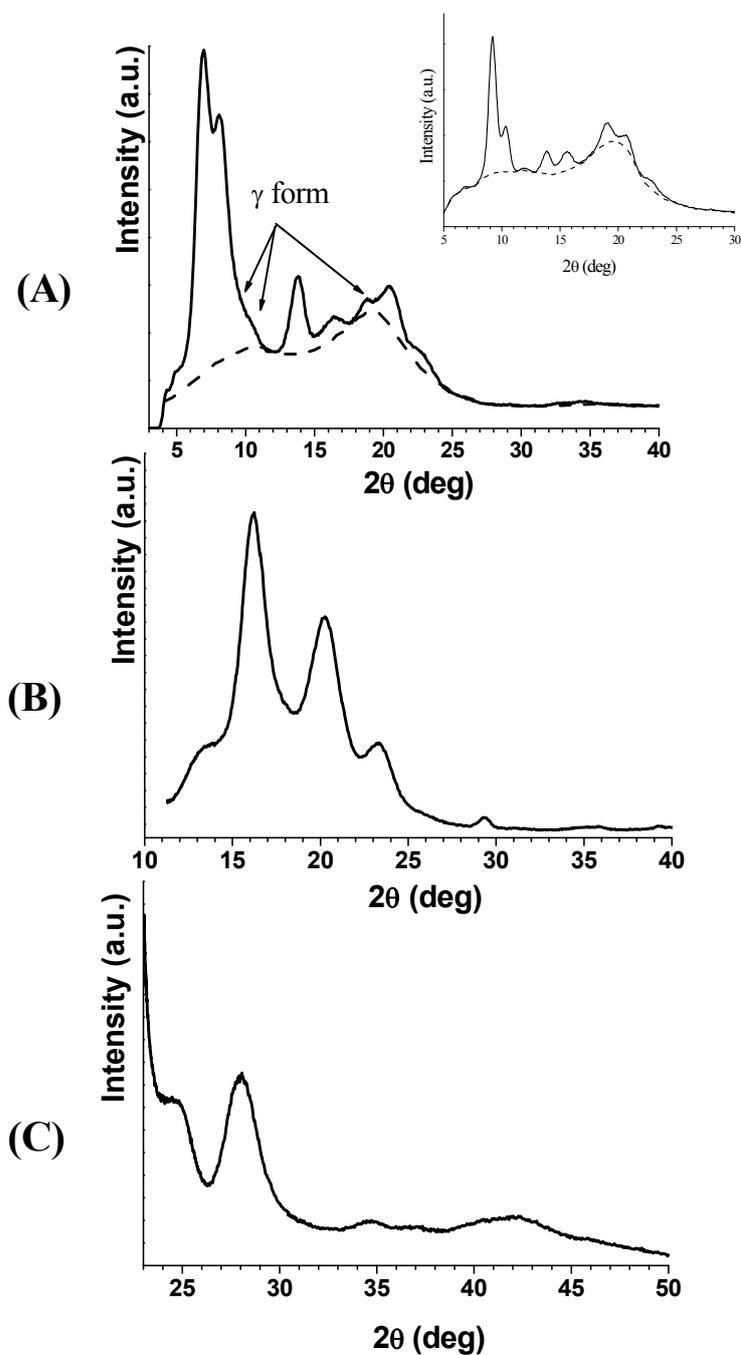
L'immagine di diffrazione di raggi X di un campione orientato uniaissialmente di s-PS in forma cristallina nanoporosa  $\epsilon$  è stata riportata in **Figura IV.1**. Da essa si ricava un periodo di ripetizione di 0.78 nm.

La **Figura IV.2** mostra i relativi profili di intensità letti lungo la linea equatoriale, di primo e secondo strato. La **Figura IV.3** riporta invece il profilo di diffrazione di un campione non orientato.

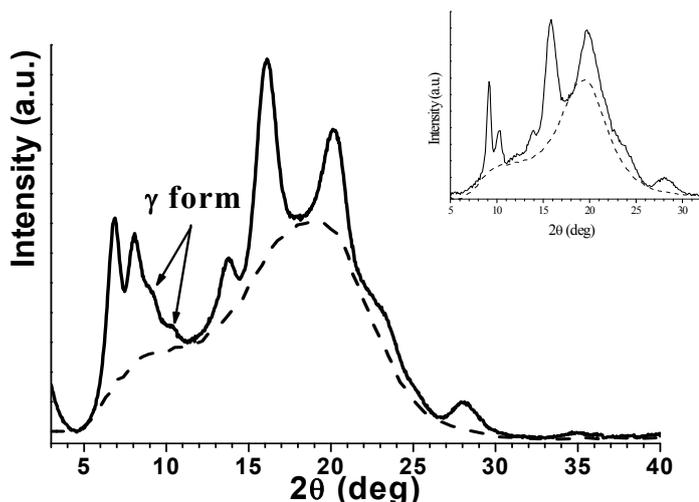
Come per il campione presentato nel riferimento [1] (il cui profilo equatoriale è riportato di seguito in **Figura IV.4**), sia i campioni orientati che non orientati di **Figura IV.1 - IV.3** mostrano la presenza di una piccola quantità di forma cristallina  $\gamma$ , come rivelato dalla larga spalla a  $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$  tra  $9^\circ$  e  $11^\circ$  (indicata dalle frecce nel profilo di **Figura IV.2** (A) ed in **Figura IV.3**), corrispondente ai due riflessi più forti della forma  $\gamma$ , che alterano l'intensità e la forma del picco a  $2\theta = 8.1^\circ$  della forma  $\epsilon$ . Per quanto riguarda gli altri riflessi (sia quelli equatoriali che sulle linee di strato) attribuibili alla forma  $\gamma$ , è da notare che questi riflessi non sono direttamente osservabili, anche sul profilo di diffrazione di fibra, poiché si sovrappongono sempre a quelli della forma  $\epsilon$  (la sola eccezione è un riflesso equatoriale molto debole a  $2\theta = 19^\circ$ ).



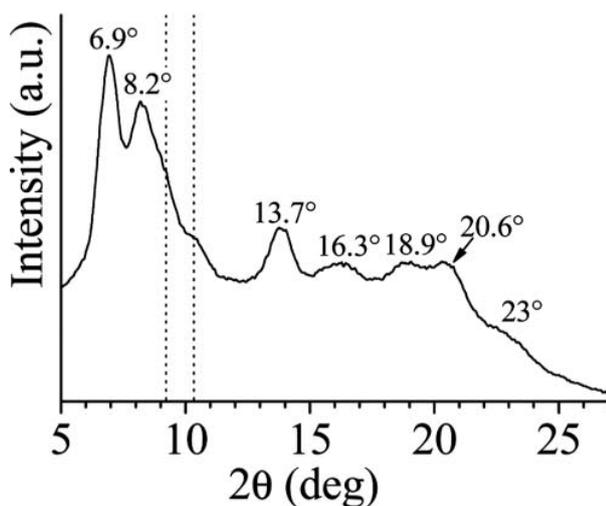
**Figura IV.1** - Immagine di diffrazione di raggi X di un campione orientato di s-PS in forma nanoporosa  $\epsilon$ . L'asse di fibra è verticale.



**Figura IV.2** - Profilo sperimentale di diffrazione di raggi X di un campione orientato di *s*-PS in forma nanoporosa  $\varepsilon$ , il cui spettro di diffrazione è riportato in Figura IV.1: (A) equatoriale; (B) di primo strato; (C) di secondo strato. In (A) le frecce indicano le posizioni dei riflessi dovuti ad una piccola quantità di forma  $\gamma$ . L'insero in alto mostra il tipico profilo di intensità equatoriale di un campione orientato di forma  $\gamma$ . I contributi dell'amorfo e del background sono indicati con una linea tratteggiata.

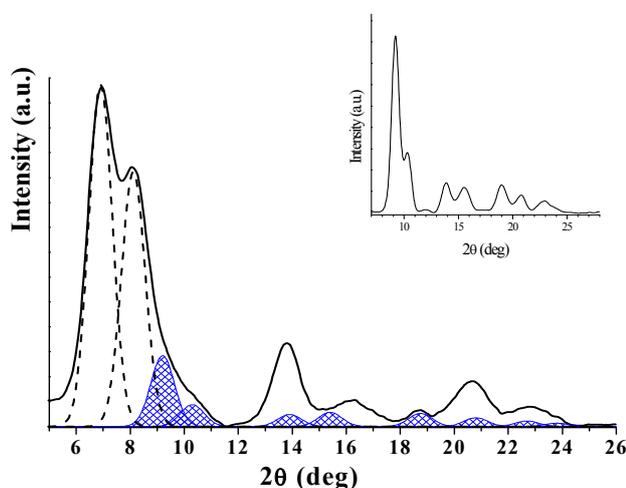


**Figura IV.3** - Profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di *s*-PS in forma nanoporosa  $\varepsilon$ . Le frecce indicano la posizione dei riflessi dovuti ad una piccola quantità di forma  $\gamma$ . L'inserto in alto mostra il tipico profilo di intensità di un campione di forma  $\gamma$  in polvere. I contributi dell'amorfo e del background sono indicati con una linea tratteggiata.



**Figura IV.4** - Profilo di diffrazione di raggi X del campione orientato uniaxialmente di *s*-PS in forma nanoporosa  $\varepsilon$  pubblicato in letteratura [1]. Le linee tratteggiate verticali indicano le posizioni dei due riflessi più forti (a  $2\theta = 9.2^\circ$  e  $10.3^\circ$ ) della forma  $\gamma$ , che si presentano come una spalla per i campioni di forma  $\varepsilon$ . Sono anche indicate le posizioni  $2\theta$  dei picchi [1].

Per stimare l'intensità dei riflessi della forma  $\epsilon$ , il contributo all'intensità di diffrazione della forma  $\gamma$  è stato sottratto ai profili di diffrazione di raggi X dei campioni orientati mediante una procedura di deconvoluzione che ha permesso di stabilire l'intensità dei due riflessi più intensi a  $2\theta = 9.2^\circ$  e  $10.3^\circ$ . Successivamente, le intensità dei riflessi appartenenti alla forma  $\gamma$  a  $2\theta = 13.9^\circ$ ,  $15.4^\circ$ ,  $18.9^\circ$ ,  $20.8^\circ$ ,  $22.7^\circ$  e  $23.8^\circ$  sono state fissate secondo i rapporti di intensità derivati dal profilo sperimentale (presentato nell'inserito di **Figura IV.5**), relativo a un tipico profilo equatoriale di un campione di s-PS in forma  $\gamma$ .



**Figura IV.5** - Valutazione del contributo della forma  $\gamma$  (picchi in blu) nel profilo di intensità equatoriale (linea nera continua) dell'immagine di diffrazione di raggi X del s-PS in forma nanoporosa  $\epsilon$  (Figura IV.2 (A)), dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del background.

Le intensità dei riflessi fino a  $2\theta = 12^\circ$  sono state valutate tramite procedura di deconvoluzione, mentre i rimanenti sono stati imposti secondo i rapporti ottenuti da un tipico profilo equatoriale di intensità del s-PS in forma  $\gamma$  (mostrato nell'inserito), dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del background.

Per quanto riguarda i riflessi delle linee di strato, i contributi alle intensità di diffrazione dovuti ai riflessi della forma  $\gamma$  centrati a  $16.0^\circ$ ,  $20.0^\circ$  e  $23.6^\circ$  per il primo strato e centrati a  $24.3^\circ$ ,  $28.0^\circ$  e  $34.6^\circ$  per il secondo strato sono stati solo

approssimativamente valutati e sottratti. Le intensità risultanti sono riportate in **Tabella IV.1**.

**Tabella IV.1** - Angoli di diffrazione ( $2\theta_{obs}$ ), distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) ed intensità ( $I_{obs}$ ) espresse in unità arbitrarie (u.a.) dei riflessi osservati sulle linee di strato ( $l$ ) nell'immagine di diffrazione di raggi X della fibra di forma nanoporosa  $\epsilon$  del s-PS di Figura IV.1 dopo sottrazione dei contributi dell'amorfo, del background e della forma  $\gamma$ .

$l$	$2\theta_{obs}$ (deg)	$d_{obs}$ (nm)	$I_{obs}$ (u.a.)
0	6.9	1.28	11739
0	8.1	1.09	8616
0	13.8	0.64	2546
0	16.4	0.54	778
0	20.4	0.435	1466
0	22.3	0.40	988
1	13.2	0.67	5980
1	16.1	0.55	66740
1	20.2	0.44	38516
1	23.2	0.38	9348
2	24.6	0.36	5200
2	28.0	0.32	9890
2	34.7	0.26	772

I dati sperimentali riportati in **Tabella IV.1** possono essere ben interpretati secondo la cella unitaria ortorombica (con assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm) ed il gruppo spaziale  $Pbcn$  (in accordo con l'estinzione dei riflessi  $hk0$  con  $h + k = 2n + 1$ ) proposti nel riferimento [1]. L'unità strutturale è costituita da due unità monomeriche ed il solo elemento di simmetria della catena elicoidale isolata  $s(2/1)_2$  conservato nel gruppo spaziale  $Pbcn$  è un asse binario perpendicolare all'asse di catena. In tale gruppo spaziale sono applicabili due differenti orientazioni dell'unità strutturale del s-PS, che differiscono l'una dall'altra per una rotazione di  $90^\circ$  della catena attorno al suo asse ed una traslazione lungo  $z$  di  $\frac{1}{4}c$ . Per ognuna di queste due orientazioni sono stati effettuati calcoli dell'energia di impacchettamento minimizzando l'energia rispetto alla traslazione dell'unità strutturale lungo l'asse  $b$ ,

ottenendo in tal modo un modello di minima energia [1]. E' stato confermato di conseguenza il modello di minima energia presentato nel riferimento [1] (già mostrato in **Figura I.14** e le cui coordinate frazionarie sono state riportate in **Tabella IV.2**).

**Tabella IV.2** - Coordinate frazionarie degli atomi dell'unità asimmetrica del modello di minima energia per la forma nanoporosa  $\varepsilon$  del s-PS secondo il gruppo spaziale Pbcn. Gli atomi di carbonio appartenenti agli anelli fenilici sono indicati in grassetto. Gli atomi di idrogeno sono stati inclusi nel calcolo dei fattori di struttura, ma sono stati omessi in questa tabella per semplicità.

<i>Atomo</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>o.f.*</i>
C1	-0.006	0.196	0.497	1
C2	-0.056	0.158	0.368	1
C3	0.000	0.121	0.250	0.5
<b>C4</b>	-0.113	0.113	0.457	1
<b>C5</b>	-0.084	0.070	0.571	1
<b>C6</b>	-0.136	0.028	0.646	1
<b>C7</b>	-0.220	0.028	0.606	1
<b>C8</b>	-0.251	0.071	0.493	1
<b>C9</b>	-0.198	0.113	0.420	1
C10	-0.056	0.231	0.632	1
C11	0.000	0.268	-0.250	0.5
<b>C12</b>	-0.118	0.273	0.549	1
<b>C13</b>	-0.095	0.322	0.450	1
<b>C14</b>	-0.153	0.362	0.380	1
<b>C15</b>	-0.237	0.352	0.409	1
<b>C16</b>	-0.261	0.302	0.505	1
<b>C17</b>	-0.202	0.264	0.574	1

\* fattore di occupazione.

Sulla base dei dati di intensità riportati in **Tabella IV.1**, l'indice di disaccordo R tra fattori di struttura sperimentali e calcolati è risultato pari a 0.16 secondo questo modello. Il confronto tra fattori di struttura sperimentali e calcolati è riportato in **Tabella IV.3**.

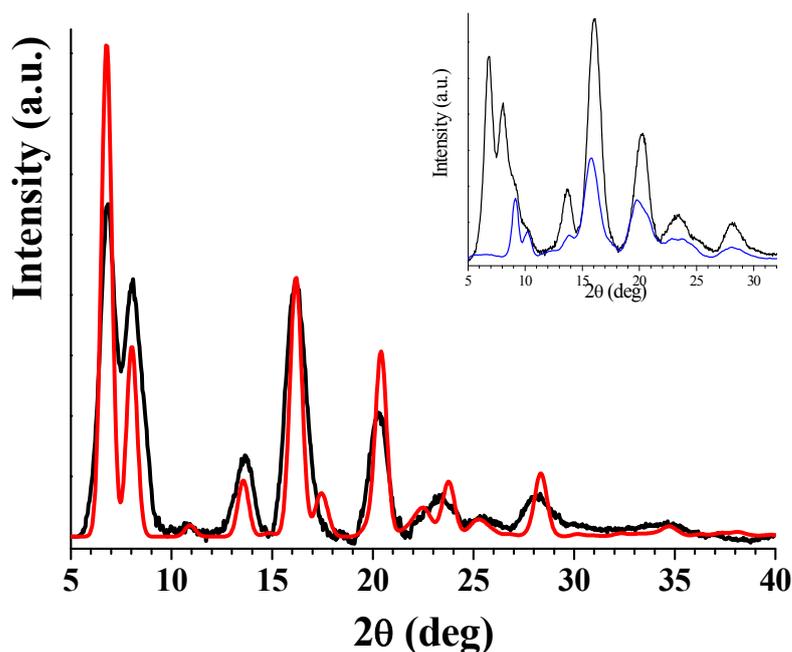
**Tabella IV.3** - Confronto tra i fattori di struttura osservati ( $F_{obs}$ ), valutati dalle intensità riportate in **Tabella IV.1**, ed i fattori di struttura calcolati ( $F_{calc}$ ) per il modello della forma nanoporosa  $\varepsilon$  del s-PS, le cui coordinate frazionarie sono riportate in **Tabella IV.2**. Sono anche mostrate le distanze di Bragg osservate nell'immagine di diffrazione di raggi X riportata in **Figura IV.1** e quelle calcolate per la cella unitaria ortorombica proposta ( $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm). I riflessi non osservati con  $F_{calc}$  minore di 40 non sono stati riportati.

$hkl$	$d_{obs}$ (nm)	$d_{calc}$ (nm)	$F_{obs}$	$F_{calc}$
110	1.28	1.31	191	208
020	1.09	1.10	177	153
200	-	0.81	-	51
$\left\{ \begin{array}{l} 130 \\ 220 \end{array} \right.$	0.64	$\left\{ \begin{array}{l} 0.67 \\ 0.65 \end{array} \right.$	126	$\left. \begin{array}{l} 20 \\ 140 \end{array} \right\}$ 142
$\left\{ \begin{array}{l} 040 \\ 310 \end{array} \right.$	0.54	$\left\{ \begin{array}{l} 0.55 \\ 0.53 \end{array} \right.$	76	$\left. \begin{array}{l} 15 \\ 13 \end{array} \right\}$ 20
$\left\{ \begin{array}{l} 330 \\ 150 \end{array} \right.$	0.44	$\left\{ \begin{array}{l} 0.44 \\ 0.43 \end{array} \right.$	118	$\left. \begin{array}{l} 163 \\ 27 \end{array} \right\}$ 165
$\left\{ \begin{array}{l} 400 \\ 420 \end{array} \right.$	0.40	$\left\{ \begin{array}{l} 0.41 \\ 0.38 \end{array} \right.$	101	$\left. \begin{array}{l} 75 \\ 68 \end{array} \right\}$ 101
530	-	0.30	-	66
600	-	0.27	-	70
550	-	0.26	-	48
$\left\{ \begin{array}{l} 111 \\ 021 \end{array} \right.$	0.67	$\left\{ \begin{array}{l} 0.68 \\ 0.64 \end{array} \right.$	65	$\left. \begin{array}{l} 2 \\ 9 \end{array} \right\}$ 10
$\left\{ \begin{array}{l} 211 \\ 131 \\ 221 \end{array} \right.$	0.55	$\left\{ \begin{array}{l} 0.55 \\ 0.51 \\ 0.50 \end{array} \right.$	282	$\left. \begin{array}{l} 272 \\ 102 \\ 70 \end{array} \right\}$ 299
$\left\{ \begin{array}{l} 041 \\ 231 \\ 311 \\ 141 \end{array} \right.$	0.44	$\left\{ \begin{array}{l} 0.45 \\ 0.45 \\ 0.44 \\ 0.44 \end{array} \right.$	260	$\left. \begin{array}{l} 39 \\ 52 \\ 28 \\ 259 \end{array} \right\}$ 268
321	-	0.41	-	50
$\left\{ \begin{array}{l} 331 \\ 151 \end{array} \right.$	0.38	$\left\{ \begin{array}{l} 0.38 \\ 0.37 \end{array} \right.$	142	$\left. \begin{array}{l} 15 \\ 171 \end{array} \right\}$ 172

341	-	0.35	-	48
421	-	0.34	-	47
061	-	0.33	-	42
531	-	0.28	-	44
{ 022 122 202 212	0.36	0.37 0.36 0.36 0.35	147	{ 61 35 118 79
{ 042 232 302 312 142	0.32	0.32 0.32 0.32 0.32	277	{ 17 43 18 9 240
{ 162 432 352 262	0.26	0.27 0.26 0.26 0.26	100	{ 57 7 92 52

Un miglioramento dell'accordo tra fattori di struttura sperimentali e calcolati, rispettando i vincoli imposti dalla simmetria, può essere ottenuto traslando le catene lungo l'asse  $b$ . Questo spostamento produce comunque l'accorciamento di alcune distanze tra atomi di carbonio non legati appartenenti a catene vicine. Un compromesso (per il quale  $R$  si abbassa a 0.14 e le distanze più corte tra atomi di carbonio non legati appartenenti a catene adiacenti diventano 0.35 nm) si ottiene per una traslazione di +0.01 nm rispetto al modello di minima energia [4]. Ad ogni modo, riteniamo che questo miglioramento dell'accordo non sia abbastanza significativo da giustificare un cambiamento nel modello strutturale già proposto nel riferimento [1].

Un'ulteriore conferma della correttezza del modello è data in **Figura IV.6**, dove il profilo calcolato di diffrazione di raggi X di un campione non orientato è paragonato a quello sperimentale, dopo sottrazione dei contributi dell'amorfo e della forma  $\gamma$ . Come si può osservare l'accordo ottenuto è piuttosto buono.

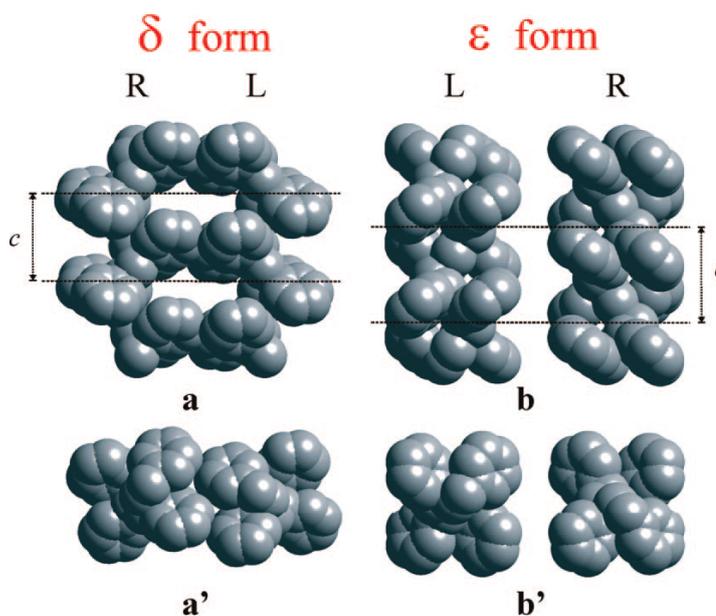


**Figura IV.6** - Confronto tra il profilo di diffrazione di raggi X sperimentale di un campione non orientato (linea nera) di forma  $\epsilon$  del s-PS dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e della forma  $\gamma$  (riportato in Figura IV.3) ed il profilo calcolato (linea rossa) secondo il modello strutturale proposto in Figura IV.8. L'insero mostra il contributo della forma  $\gamma$  (in blu), sottratto al profilo di diffrazione del campione prevalentemente in forma  $\epsilon$ .

Per quanto riguarda le cavità, esse sono generate da una coppia di eliche enantiomorfe  $s(2/1)_2$  che sono ruotate di quasi  $90^\circ$  attorno all'asse di catena rispetto all'arrangiamento trovato per la forma nanoporosa  $\delta$  (come mostrato in **Figura IV.7**). In particolare queste cavità a forma di canale corrispondono al volume libero disponibile per le molecole ospiti. Il diametro di tali canali è stato stimato nell'intervallo 0.45-0.50 nm.

Infine in **Figura IV.8** si riporta una rappresentazione schematica del modello di minima energia che mette bene in luce la struttura fine<sup>§</sup> dei nanopori presenti in questa forma cristallina.

E' proprio la presenza di questi canali a rendere particolarmente interessante la forma cristallina  $\epsilon$ , in quanto data la vicinanza *guest-guest* nei canali si potrebbero realizzare reazioni (topochimiche) in fase solida tra le molecole ospiti ed ottenere così nuove classi di materiali ibridi.

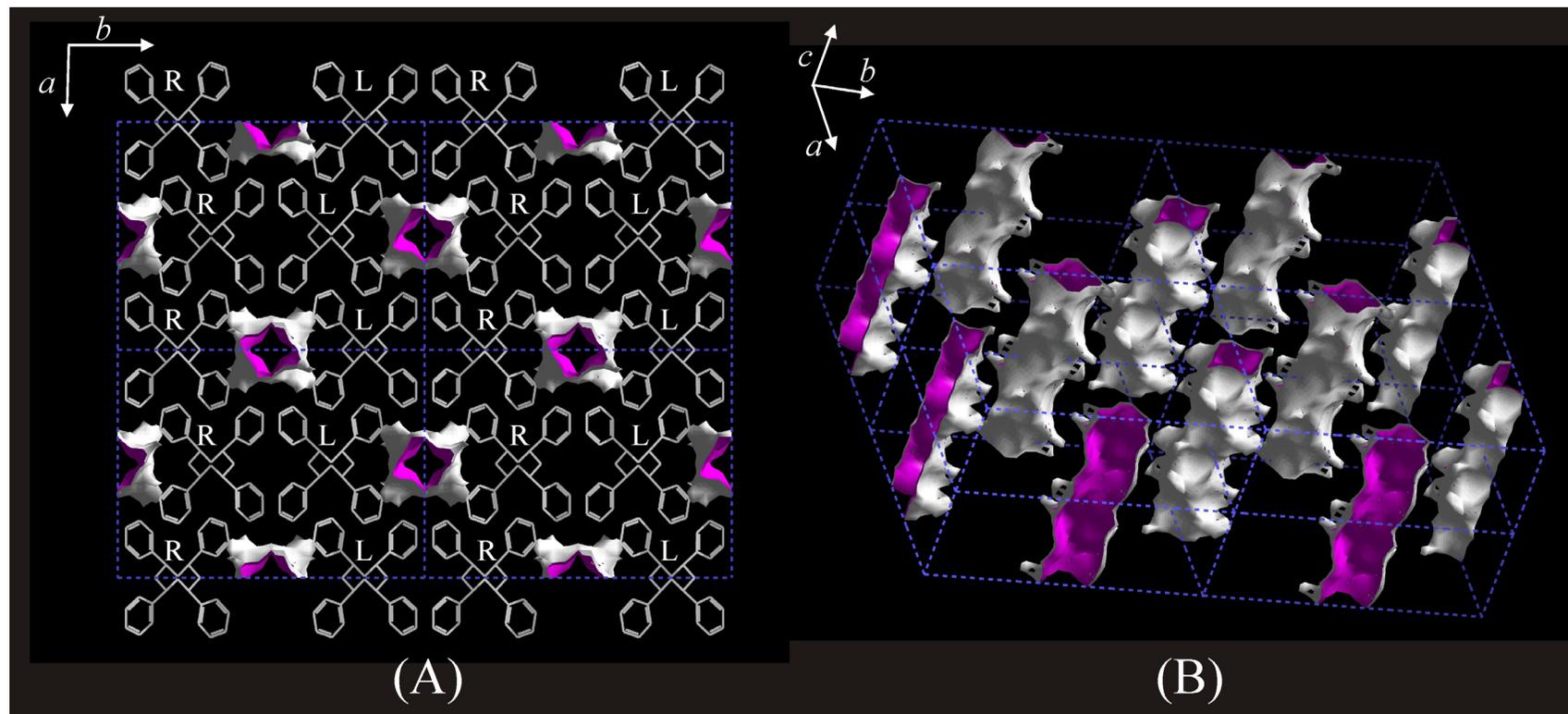


**Figura IV.7** - (a, a', b, b') Rappresentazione tridimensionale delle cavità della forma nanoporosa  $\delta$  e dei canali della forma nanoporosa  $\epsilon$  di s-PS.

(a, b) Proiezioni perpendicolari all'asse di catena; (a', b') proiezioni lungo l'asse di catena.

Le sfere rappresentano l'ingombro di van der Waals dei gruppi CH e CH<sub>2</sub>. Entrambe le cavità ed i canali delle forme cristallina  $\delta$  ed  $\epsilon$  sono delimitate da due catene enantiomorfe (R = catene destrorse; L = catene sinistrorse) ma con una differente rotazione attorno al loro asse di catena [1].

<sup>§</sup> Forma determinata mediante il modulo *Free Volume* del *Cerius<sup>2</sup>* calcolando la regione della struttura cristallina accessibile ad un *probe* (con un raggio di 0.1 nm) che diffonde nel modello dall'esterno (vedi Appendice).



**Figura IV.8** - Modello di impacchettamento della forma nanoporosa  $\epsilon$  del s-PS nella proiezione lungo  $c$  (A) ed in una proiezione inclinata (B). E' anche mostrata la forma dei canali dove possono essere collocate le molecole ospiti.

Il lato interno dei canali è riportato in magenta, mentre quello esterno (verso le catene) è riportato in bianco. Nella parte (B) è indicata solo la porzione di canali che attraversano otto celle unitarie vicine, mentre le eliche polimeriche sono state omesse.

$R$  = elica destrorsa,  $L$  = elica sinistrorsa [4].

**Riferimenti bibliografici.**

1. Petraccone V., Ruiz de Ballesteros O., Tarallo O., Rizzo P., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 3663.
2. Rizzo P., Daniel C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2007**, *19*, 3864.
3. Rizzo P., D'Aniello C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 9470.
4. Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., *Macromolecules*, **2010**, *43*, 1455.

## CAPITOLO V

### Caratterizzazione strutturale del clatrato $\epsilon$ del polistirene sindiotattico contenente 4-nitroanilina.

#### *V.1 Introduzione.*

In questo capitolo presenteremo la prima descrizione dettagliata della struttura cristallina di un co-cristallo  $\epsilon$  del polistirene sindiotattico.

La rilevanza di questo studio strutturale è associata soprattutto all'alta polarità della molecola ospite [1,2], la 4-nitroanilina (NA) ( $\mu = 6.2$  D), che è di tipo A- $\pi$ -D (dove A e D sono rispettivamente gruppi elettron-accettori ed elettron-donatori) e quindi particolarmente adatta alla realizzazione di materiali che presentano proprietà ottiche non lineari e piezoelettriche. Vale la pena notare che le molecole cromofore di NA ed analoghe di tipo A- $\pi$ -D sono state già incluse nei canali di strutture cristalline inorganiche (zeoliti) [3] oppure *host-guest* organiche [4,5], portando alla formazione di cristalli che mostrano effetti piroelettrici\* e di generazione della seconda armonica (SHG)<sup>†</sup>.

Questi effetti richiedono come condizione necessaria per avere luogo che in tali strutture cristalline non siano presenti centri di simmetria sia a livello

---

\* Per effetto piroelettrico si intende un fenomeno di elettrizzazione consistente nella comparsa sulle facce opposte di cristalli di cariche elettriche di segno opposto per effetto di una differenza di temperatura esistente tra le facce stesse. Tutti i cristalli che presentano tale fenomeno sono anche piezoelettrici, ovvero l'applicazione di una sollecitazione meccanica induce in essi la formazione di una carica elettrica.

<sup>†</sup> Quando due radiazioni coerenti di frequenza  $\omega_1$  ed  $\omega_2$  interagiscono con un mezzo ottico non lineare, viene prodotta una terza radiazione di frequenza  $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$ ; tale fenomeno prende il nome di *frequency mixing*. Nel caso in cui  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  si genera una radiazione di frequenza  $2\omega$  ed il fenomeno è noto come generazione della seconda armonica (SHG), ovvero questo effetto consiste nella generazione di un campo a frequenza doppia rispetto a quella del campo monocromatico di eccitazione.

Tale effetto fu osservato per la prima volta nel 1961 da P. Franken che focalizzando un laser a rubino alla lunghezza d'onda di 694 nm su una lamina di quarzo cristallino osservò con uno spettrometro che la radiazione emergente conteneva una frequenza doppia (ovvero una lunghezza d'onda dimezzata) rispetto a quella in ingresso.

microscopico che macroscopico; la formazione di composti *host-guest* rappresenta uno dei possibili modi per realizzare praticamente questa caratteristica [6,7].

Infatti l'inserimento di un *guest* in un *host* centro-simmetrico può portare alla formazione di un co-cristallo non centro-simmetrico che può produrre SHG [8,9]. Ad esempio sebbene la 4-nitroanilina possieda un elevato valore di iperpolarizzabilità ( $\beta = 9.2 \cdot 10^{-3}$  esu) [10] e quindi sia un'ottima candidata per materiali ad attività ottica non lineare, i suoi cristalli non presentano SHG, in quanto le molecole impacchettano in strutture centro-simmetriche. Quando invece la NA forma composti *host-guest* con la  $\beta$ -ciclodestrina [6,7] oppure viene assorbita nei pori di alcune zeoliti (come ALPO-5) manifesta SHG [8,9].

Il principale vantaggio di co-cristalli polimerici rispetto a quelli inorganici e organici è la facilità di produzione di campioni sotto forma di film di ogni spessore, che possono avere anche alti gradi di orientazione della fase co-cristallina. Per la fase nanoporosa  $\epsilon$ , è stato recentemente descritto il raggiungimento di tre differenti generi di orientazioni uni-planari (con gli assi cristallini  $a$ ,  $b$  e  $c$  di preferenza perpendicolari al piano del film), che corrispondono a tre differenti orientazioni dei canali vuoti rispetto al piano del film [11]. Il controllo dell'orientazione dell'*host* polimerico insieme alla conoscenza dettagliata della struttura cristallina del clatrato  $\epsilon$  con NA può permettere di ottenere un controllo dell'ordine orientazionale tridimensionale delle molecole ospiti polari anche a livello macroscopico. A tal proposito, sarebbe auspicabile il raggiungimento di un'orientazione del dipolo della molecola ospite quasi perpendicolare al piano del film, in quanto una tale orientazione risulta molto adatta per i processi di *poling* elettrico<sup>‡</sup>.

---

<sup>‡</sup> Consiste nell'applicazione, sotto opportune condizioni di temperatura, di un forte campo elettrostatico attraverso il materiale che induce le molecole cromofore ad orientarsi lungo la direzione del campo stesso.

## V.2 Parte sperimentale.

### *Materiali*

I reagenti utilizzati (cloroformio, 4-nitroanilina, acetonitrile, disolfuro di carbonio) sono stati tutti acquistati dalla *Aldrich* ed utilizzati direttamente senza ulteriore purificazione; il polimero utilizzato presenta le stesse caratteristiche chimico-fisiche già riportate nei capitoli precedenti.

### *Preparazione dei campioni*

I campioni orientati in forma co-cristallina  $\epsilon$  s-PS/4-nitroanilina sono stati ottenuti per immersione in una soluzione satura di 4-nitroanilina in acetonitrile (per 36-48 h) di film orientati in forma cristallina nanoporosa  $\epsilon$  tenendo fissi gli estremi del campione. La forma nanoporosa  $\epsilon$  utilizzata è stata ottenuta mediante trattamento a temperatura ambiente con cloroformio liquido di film orientati in forma  $\gamma$  e successiva rimozione di  $\text{CHCl}_3$  con acetonitrile. I film in forma cristallina  $\gamma$  sono stati ottenuti per ricottura a  $135^\circ\text{C}$  (per 24 h) di film in forma  $\delta$  che, a loro volta, sono stati preparati tramite trattamenti con vapori di  $\text{CS}_2$  (per 48 h) a temperatura ambiente di film mesomorfi stirati uniassialmente, seguiti da trattamenti termici a  $40^\circ\text{C}$  sotto vuoto (per 48 h). Infine i film mesomorfi di polistirene sindiotattico sono stati preparati per stiro uniassiale al 300% di film amorfi ad una velocità di stiro di  $0.1 \text{ s}^{-1}$ , nell'intervallo di temperatura  $105\text{-}110^\circ\text{C}$  con un dinamometro *INSTRON 4301*. I film amorfi (spessori di 150 - 200  $\mu\text{m}$ ) sono stati ottenuti per estrusione dal fuso con una testa di estrusore di  $200 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ .

I campioni non orientati del clatrato  $\epsilon$  con 4-nitroanilina sono stati ottenuti per immersione (per 24 h) a temperatura ambiente di polveri in forma cristallina nanoporosa  $\epsilon$  in una soluzione satura di 4-nitroanilina in acetonitrile (per 10-12 giorni).

Per motivi di confronto sono stati anche utilizzati clatrati  $\delta$  s-PS/NA ottenuti come riportato nella *Sezione sperimentale* del riferimento [2].

La quantità totale di molecole ospiti di 4-nitroanilina nei campioni semicristallini  $\epsilon$  s-PS/NA è stata valutata attraverso misure di assorbanza FT-IR del picco a  $1119\text{ cm}^{-1}$  della NA, utilizzando la calibrazione ottenuta da un'analisi termogravimetrica condotta con una *TG 209 F1* della *Netzsch*.

Il grado di cristallinità è stato valutato mediante la procedura FT-IR descritta nel riferimento [12]. Tutti i campioni considerati sono risultati semicristallini con un grado di cristallinità nell'intervallo 30-40 %.

La quantità relativa delle molecole di NA incluse nella fase amorfa dei campioni co-cristallini s-PS/NA ( $\epsilon$  o  $\delta$ ) è stata valutata dagli spettri FT-IR, per sottrazione, utilizzando il picco di *stretching* simmetrico del legame NH ( $\nu_s(\text{NH}_2)$ ) di un campione clatrato s-PS/NA ( $\epsilon$  o  $\delta$ ) con tutte le molecole di NA presenti come *guest* solo nella fase co-cristallina (cioè dopo completa rimozione dell'acetone).

La frazione di molecole di NA incluse nella fase amorfa ( $X_{NA,am}$ ) è data da:

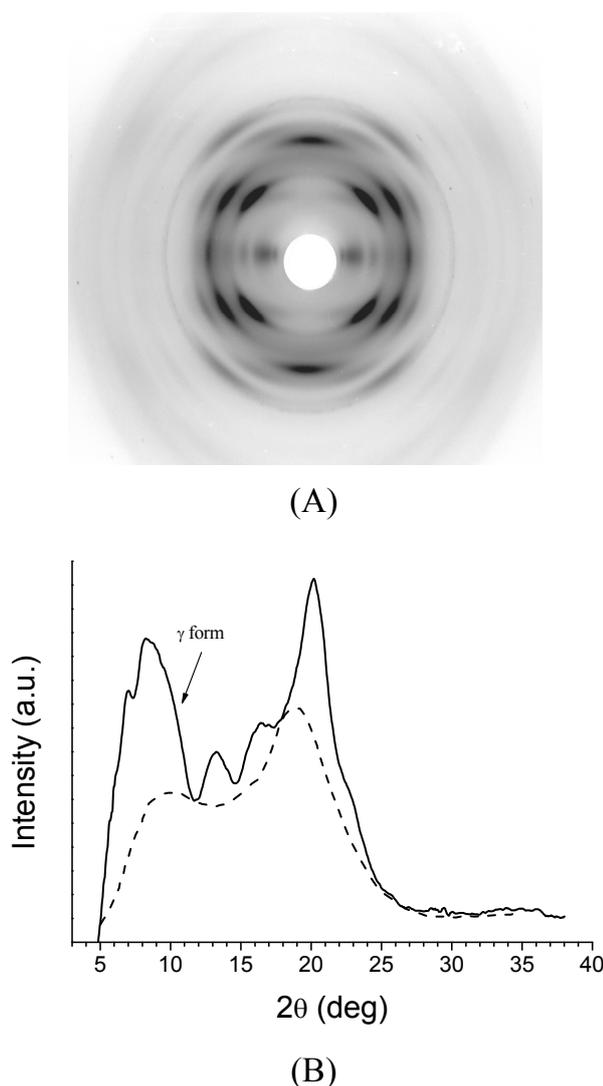
$$X_{NA,am} = \frac{A_{total}(\nu_s(\text{NH}_2)) - KA_{NA,c}(\nu_s(\text{NH}_2))}{A_{total}(\nu_s(\text{NH}_2))}$$

dove  $A_{total}(\nu_s(\text{NH}_2))$  è l'area dell'assorbanza totale del picco  $\nu_s(\text{NH}_2)$  del campione analizzato,  $A_{NA,c}(\nu_s(\text{NH}_2))$  è l'area dell'assorbanza del picco  $\nu_s(\text{NH}_2)$  corrispondente al campione clatrato s-PS/NA ( $\epsilon$  o  $\delta$ ) con tutte le molecole ospiti di NA presenti come *guest* in fase co-cristallina (ovvero il picco  $\nu_s(\text{NH}_2)$  posizionato a  $3400\text{ cm}^{-1}$ ), e K è un parametro valutato durante la sottrazione spettrale per ridurre a zero (alla linea di base) l'assorbanza del campione a  $3400\text{ cm}^{-1}$ .

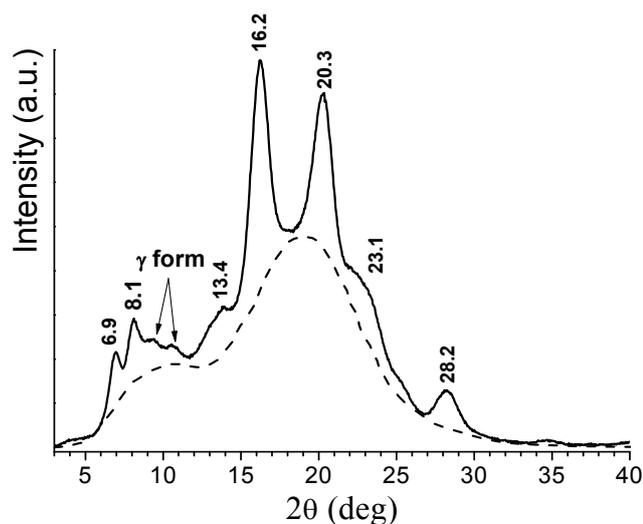
### V.3 Risultati e discussione.

#### Determinazione della struttura cristallina

L'immagine di diffrazione di raggi X di un campione uniassialmente orientato di co-cristallo  $\epsilon$  s-PS/4-nitroanilina ed il relativo profilo di intensità letto lungo la linea equatoriale sono riportati in **Figura V.1**. Inoltre la **Figura V.2** riporta il profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato.



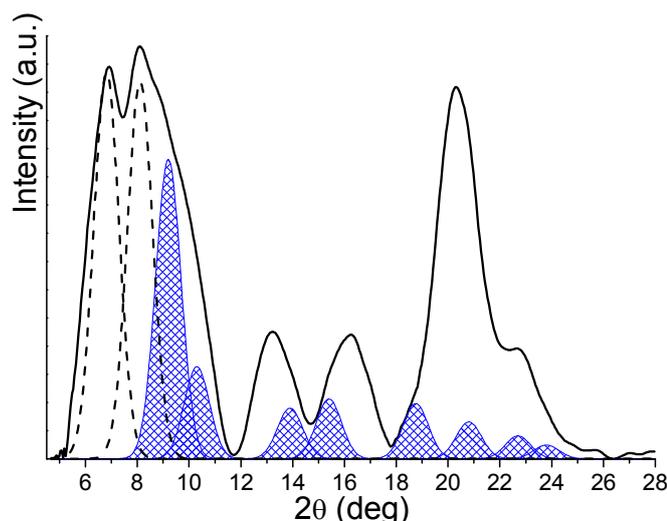
**Figura V.1** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X di un campione orientato di forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/NA. L'asse di fibra è verticale. Nel corrispondente profilo di intensità equatoriale (B), la freccia indica la posizione di una spalla attribuibile alla presenza di una certa quantità di polimorfo  $\gamma$ . In (B) i contributi dell'amorfo e del background sono indicati con una linea tratteggiata.



**Figura V.2** - Profilo di diffrazione di un campione non orientato di forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/NA. Il contributo dell'amorfo e del background è indicato con una linea tratteggiata. Le frecce indicano le posizioni dei riflessi direttamente attribuibili alla presenza nel campione di una piccola quantità di forma  $\gamma$ .

Entrambi i profili di diffrazione di **Figura V.1** (B) e **V.2** mostrano chiaramente che i campioni contengono una piccola quantità di forma cristallina  $\gamma$ . Per quanto riguarda il profilo di diffrazione di fibra, per eliminare il contributo della forma  $\gamma$  ai riflessi sperimentali è stata condotta una procedura, analoga a quella applicata nel capitolo precedente nel caso della forma nanoporosa  $\epsilon$ , per i riflessi equatoriali (come mostrato in **Figura V.3**). Nessuna correzione per il contributo della forma  $\gamma$  è stata effettuata per i riflessi delle linee di strato. I dati sperimentali risultanti sono riportati in **Tabella V.1**.

I dati sperimentali riportati in **Tabella V.1** sono in accordo con la cella unitaria ortorombica (assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm) ed il gruppo spaziale  $Pbcn$  proposti per la forma nanoporosa  $\epsilon$ . Questo indica che l'impacchettamento cristallino delle catene nella forma clatrata rimane essenzialmente inalterato.



**Figura V.3** - Valutazione del contributo della forma  $\gamma$  (picchi in blu) nel profilo di intensità equatoriale (linea nera) dell'immagine di diffrazione di raggi X del clatrato  $\epsilon$  s-PS/NA riportato in Figura V.1 (B) dopo sottrazione dell'amorfo e del background. Le intensità dei riflessi fino a  $2\theta \approx 12^\circ$  sono state valutate tramite una procedura di deconvoluzione, mentre quelle degli altri riflessi sono state imposte secondo i rapporti sperimentali ottenuti da un tipico profilo di intensità equatoriale del s-PS in forma  $\gamma$  (riportato nell'insero di Figura IV.5), dopo sottrazione dei contributi dell'amorfo e del background.

**Tabella V.1** - Angoli di diffrazione ( $2\theta_{obs}$ ), distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) ed intensità ( $I_{obs}$ ) espresse in unità arbitrarie (u.a.) dei riflessi osservati sulle linee di strato ( $l$ ) nell'immagine di diffrazione di fibra della forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/NA di Figura V.1 (A), dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del background. Solo per i riflessi equatoriali è stato sottratto il contributo della forma  $\gamma$  (mostrato in Figura V.3).

$l$	$2\theta_{obs}$ (deg)	$d_{obs}$ (nm)	$I_{obs}$ (u.a.)
0	6.9	1.28	6596
0	8.1	1.09	6251
0	13.2	0.67	1929
0	16.3	0.54	2200
0	20.2	0.44	8386

0	23.0	0.39	2176
1	13.10	0.68	527
1	15.95	0.56	6565
1	19.90	0.45	2857
1	23.00	0.39	771
2	24.60	0.36	1236
2	28.00	0.32	1801
2	34.60	0.26	71

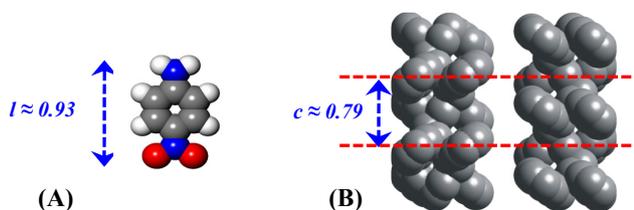
Come sottolineato più volte, la struttura cristallina della forma nanoporosa  $\epsilon$  del s-PS è caratterizzata dalla presenza di cavità a forma di canale che attraversano la cella unitaria da lato a lato. Vale la pena notare a tal punto che, poiché non ci sono requisiti stechiometrici da rispettare, la natura continua dei canali permette l'impilamento di un numero variabile di molecole ospiti per unità monomerica, il cui massimo valore dipende solamente dal loro ingombro di van der Waals. Per questa ragione in questo tipo di cavità anche molecole ospiti con assi molecolari più lunghi della periodicità dell'asse di catena del s-PS possono essere ospitate con il proprio asse parallelo all'asse di catena polimerico, come già sottolineato da misure IR [1]. In questi casi, per quanto riguarda le molecole ospiti, la periodicità  $c$  della forma  $\epsilon$  sarà necessariamente persa.

E' da notare che, se nel reticolo le catene sono disposte secondo il gruppo spaziale  $Pbcn$ , le cavità che sono da loro delimitate avranno le simmetrie che derivano da quel gruppo spaziale. Di conseguenza, le molecole ospiti possono arrangiarsi in differenti regioni dei canali secondo modi diversi ma energeticamente equivalenti, connessi da questi elementi di simmetria. Per questo motivo ci si può aspettare che la struttura, almeno nella proiezione equatoriale, possa essere considerata periodica con la simmetria richiesta dal gruppo spaziale  $Pbcn$ . Quindi, come descriveremo a breve, è stata effettuata una valutazione dell'indice di disaccordo con i dati derivanti dal profilo di diffrazione di fibra solamente per i riflessi equatoriali imponendo una simmetria  $Pbcn$ .

Una valutazione dell'accordo tra dati sperimentali e dati calcolati sull'intero spettro è stata condotta solo per il profilo di diffrazione di polvere. In questo caso abbiamo descritto il modello utilizzando una simmetria  $PI$  ed una "supercella" con

gli stessi assi  $a$  e  $b$  riportati in precedenza, ma con un asse  $c$  che è un multiplo del periodo di ripetizione di catena, scelto in modo tale da ottenere la più piccola cella con il massimo riempimento del canale (espresso da un numero intero di molecole ospiti).

Nel caso della molecola di NA (il cui ingombro di van der Waals lungo il proprio asse molecolare principale è  $\approx 0.93$  nm come riportato in **Figura V.4**), nell'ipotesi che le molecole ospiti si dispongano con il loro asse esattamente parallelo all'asse  $c$ , la “supercella” che soddisfa le condizioni di cui sopra ha un periodo di ripetizione di 3.95 nm (cinque volte quello della forma nanoporosa  $\epsilon$ ). In questa “supercella” in ogni canale possono essere ospitate un massimo di quattro molecole ospiti di 4-nitroanilina.



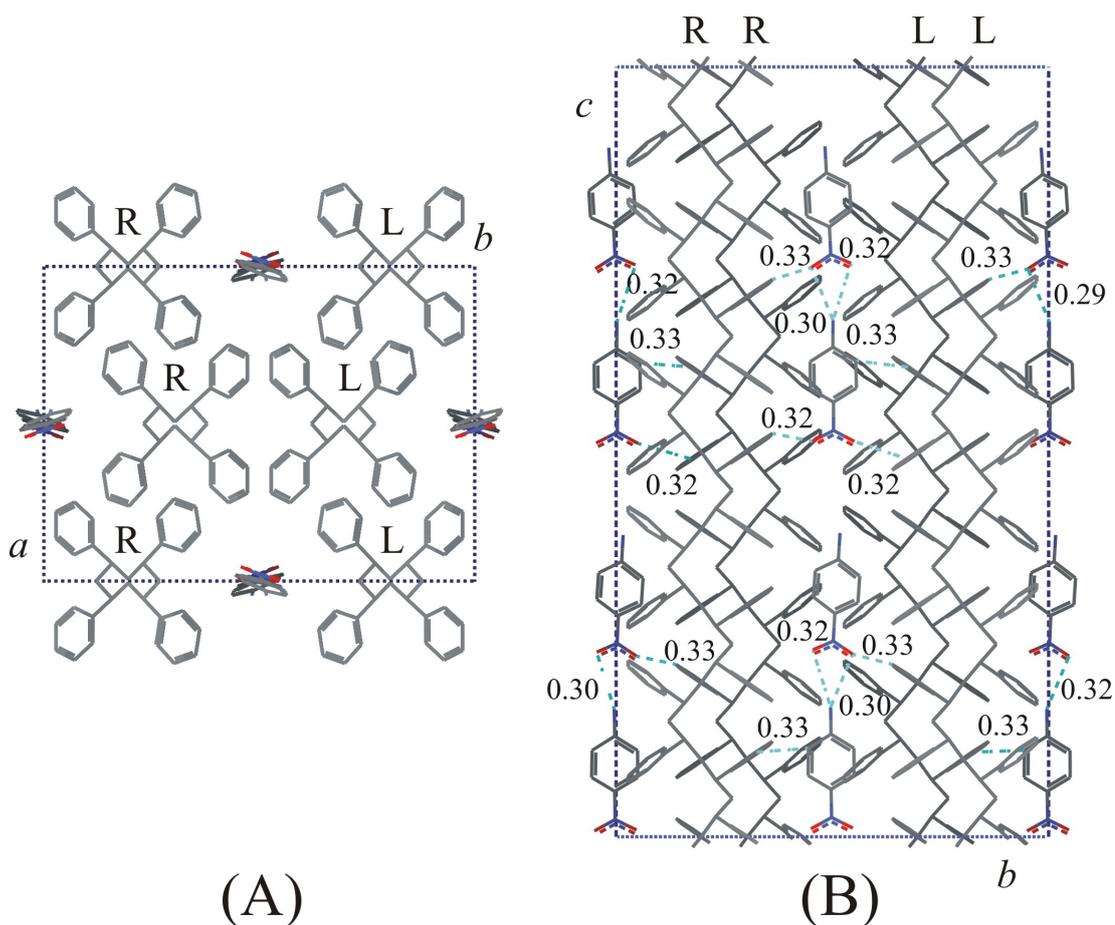
**Figura V.4** - (A) Rappresentazione schematica dell'ingombro sterico di van der Waals della molecola di 4-nitroanilina. (B) Rappresentazione tridimensionale dei canali della forma  $\epsilon$  del  $s$ -PS. Proiezione perpendicolare all'asse di catena. Le sfere rappresentano l'ingombro di van der Waals dei gruppi  $-CH$  e  $-CH_2$ .

La disposizione delle molecole ospiti nei canali è stata trovata attraverso calcoli di meccanica molecolare. In questa analisi è stata usata la “supercella” precedentemente descritta, in cui le eliche polimeriche sono state fissate secondo la situazione di minima energia trovata per la simmetria  $Pbcn$  (nel caso della forma nanoporosa  $\epsilon$ ) [13]. In un primo momento è stata analizzata la disposizione di una singola molecola ospite in ogni canale. Poi sono stati riempiti i canali con il massimo numero (quattro) di *guest*.

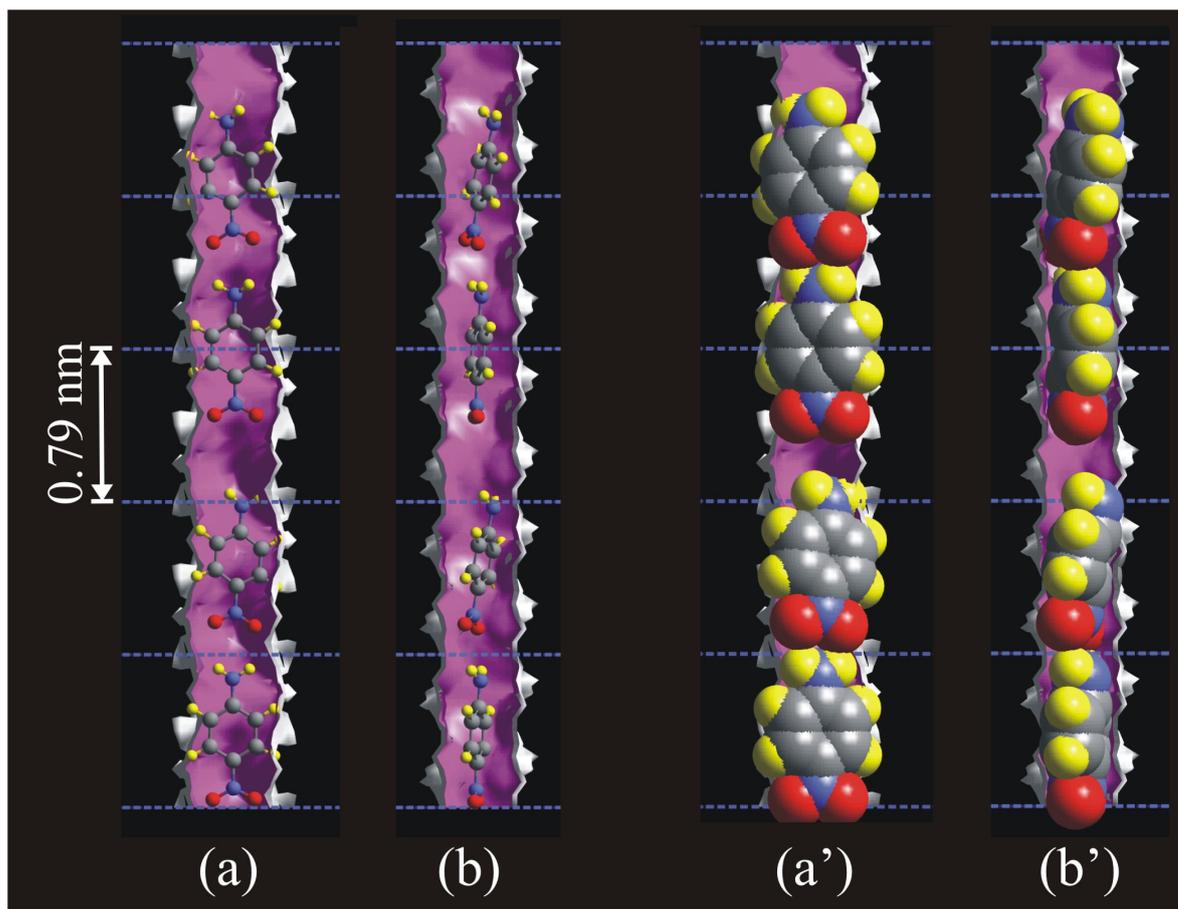
Nel primo caso abbiamo trovato diversi arrangiamenti della singola molecola ospite caratterizzati da un'energia di impacchettamento molto simile (oltre a quelli correlati dalla simmetria dei canali come prima discusso). Si noti che in tutti questi

modi di disporsi c'è un ampio grado di libertà per la posizione della molecola lungo l'asse del canale, mentre il piano molecolare principale del *guest* forma sempre con il piano *bc* un angolo di circa  $\pm 20^\circ$  ed il suo dipolo è quasi parallelo all'asse di catena.

La ricerca di modelli di minima energia imponendo il massimo riempimento per la “supercella” utilizzata mostra che, a causa della polarità della molecola ospite, l'energia di impacchettamento varia se le molecole ospiti più vicine si dispongono con orientazione relativa parallela od opposta. In particolare si ottiene la situazione di minima energia se le molecole di NA sono collocate nel canale tutte con la stessa orientazione relativa del dipolo (come nel caso mostrato in **Figura V.5** e **V.6**) [14].



**Figura V.5** - Modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma co-cristallina  $\epsilon$  s-PS/NA corrispondente ad una delle possibili situazioni di minima energia trovate imponendo il massimo riempimento della cella unitaria ortorombica con costanti  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 3.95$  nm. (A) Proiezione lungo l'asse  $c$  e (B) proiezione lungo l'asse  $a$ . Le distanze di non legame (più corte di 0.34 nm) sono riportate in nm. R = catene elicoidali destrorse, L = catene elicoidali sinistrorse.



**Figura V.6** - Rappresentazione schematica di alcuni possibili arrangiamenti di minima energia delle molecole ospiti di NA nei canali dei co-cristalli  $\epsilon$  del s-PS trovati tramite calcoli di meccanica molecolare.

(a, a') Proiezione di una cavità lungo l'asse a. (b, b') Proiezione di una cavità lungo l'asse b. In (a') e (b') le molecole ospiti sono rappresentate con i loro ingombri sterici di van der Waals. Il periodo di ripetizione della catena polimerica è indicato da linee blu tratteggiate [14].

Se si introducono errori nello stesso canale nell'orientazione relativa del *guest*, l'energia può aumentare fino a circa 4 kcal/mol di NA. Al contrario l'energia calcolata non dipende dalle orientazioni relative delle molecole di 4-nitroanilina nei differenti canali. Limitando la nostra analisi ai modelli in cui le molecole ospiti hanno il loro dipolo tutte con la stessa orientazione relativa, è stato mostrato che le molecole di NA non si distribuiscono in maniera uniforme nel canale, ma si dispongono in "coppie". In esse molecole consecutive vicine sono unite da legami a

idrogeno (tra i gruppi  $-\text{NO}_2$  e  $-\text{NH}_2$ ) analogamente a quanto è stato trovato per la struttura cristallina della NA (dove le molecole sono organizzate in filari in cui sono tenute tutte assieme dalla formazione di legami a idrogeno [15]). Il fatto che i nostri calcoli non prevedano un concatenamento continuo delle molecole ospiti di NA lungo  $c$  potrebbe essere dovuto alla struttura fine del canale. Inoltre si constata che la formazione di queste coppie non altera l'orientazione dei piani delle singole molecole rispetto al piano  $bc$  che abbiamo descritto in precedenza. Un modello di minima energia rappresentativo<sup>§</sup> è quello mostrato in **Figura V.5**.

Una rappresentazione più dettagliata della disposizione del *guest* nei canali secondo il modello di **Figura V.5**, che mette in risalto anche la forma dei canali della forma nanoporosa  $\varepsilon$ , è riportata in **Figura V.6**. Da quest'ultima figura è evidente che la forma del canale non è cilindrica, ma esso presenta una struttura fine che induce le molecole di NA a disporre il loro dipolo quasi parallelo all'asse di catena polimerico ed il loro piano molecolare pressoché parallelo al piano  $bc$ .

Sulla base del modello descritto abbiamo valutato l'accordo tra fattori di struttura sperimentali e calcolati utilizzando separatamente i dati ottenuti dalla linea di strato equatoriale dell'immagine di diffrazione di fibra mostrata in **Figura V.1** ed il profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato riportato in **Figura V.2**.

I fattori di struttura sono stati calcolati solamente per i riflessi equatoriali nel gruppo spaziale  $Pbcn$  utilizzando la cella unitaria della forma nanoporosa  $\varepsilon$  (assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm). L'unità asimmetrica è costituita da mezza elica polimerica (due unità di ripetizione successive) e da una delle molecole ospiti del modello riportato in **Figura V.5**. Le coordinate frazionarie della molecola ospite sono riportate in **Tabella V.2**. Un fattore di occupazione uguale a  $1/4 k$  con  $0 < k < 0.8$  ( $k = 0.8$  corrispondente all'incirca alla massima occupazione) è stato attribuito alle

---

<sup>§</sup> Secondo i nostri calcoli, la struttura più probabile in una cella unitaria dovrebbe essere quella con un'orientazione antiparallela delle catene di NA tra due cavità. Poiché l'accordo tra fattori di struttura sperimentali e calcolati rimane in pratica invariato se si considerano modelli con orientazione del dipolo del *guest* parallela o antiparallela, in **Figura V.5** e **V.6** abbiamo scelto come rappresentativa una situazione "poled", con molecole ospiti che possiedono un'orientazione del dipolo parallela, per cui le proprietà di non linearità ottica e piezoelettriche (almeno in linea teorica possibili per un materiale polimerico realizzato con co-cristalli  $\varepsilon$  s-PS/NA) sono massimizzate.

coordinate del *guest*. Il migliore accordo tra fattori di struttura sperimentali e calcolati si ottiene per  $k = 0.5$ . Questo corrisponde ad un contenuto di *guest* nella fase co-cristallina del 5.9 % in peso.

Il confronto tra fattori di struttura sperimentali e calcolati è mostrato in **Tabella V.3**. L'indice di disaccordo  $R$  è 0.09. L'accordo rimane praticamente costante se si considerano differenti modelli, dove nei canali adiacenti si ha orientazione opposta del dipolo della molecola ospite.

**Tabella V.2** - Coordinate frazionarie degli atomi della molecola ospite 4-nitroanilina nel modello per la struttura cristallina del co-cristallo  $\epsilon$  s-PS/NA riportato in Figura V.5 con costanti  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 3.95$  nm secondo il gruppo spaziale  $Pbcn$ . Le coordinate frazionarie degli atomi della catena polimerica sono riportate in Tabella IV.2 per la forma nanoporosa  $\epsilon$ . Gli atomi di idrogeno inclusi nel calcolo dei fattori di struttura sono stati omessi per semplicità in questa tabella.

<i>Atomo</i>	$x/a$	$y/b$	$z/c$	<i>o.f.*</i>
C1	-0.005	0.500	0.367	0.125
C2	-0.020	0.552	0.462	0.125
C3	-0.008	0.551	0.636	0.125
C4	0.018	0.498	0.720	0.125
C5	0.033	0.446	0.623	0.125
C6	0.023	0.447	0.448	0.125
N1	-0.017	0.500	0.185	0.125
N2	0.031	0.498	0.895	0.125
O1	-0.007	0.452	0.110	0.125
O2	-0.036	0.547	0.118	0.125

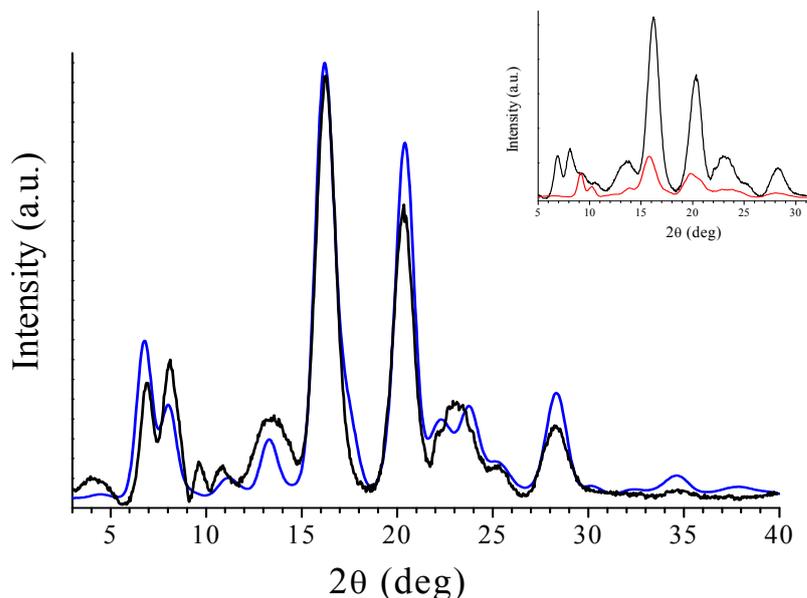
\*fattore di occupazione.

**Tabella V.3** - Confronto tra i fattori di struttura equatoriali osservati ( $F_{obs}$ ), valutati dalle intensità osservate nell'immagine di diffrazione di fibra mostrata in Figura V.1 (A), ed i fattori di struttura calcolati per il modello del clatrato  $\varepsilon$  s-PS/NA riportato in Figura V.5 assumendo una simmetria Pbcn. Sono anche riportate le distanze di Bragg osservate nell'immagine di diffrazione di fibra mostrata in Figura V.1 (A) e calcolate per la cella unitaria ortorombica con assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm. I riflessi non osservati con  $F_{calc}$  minore di 40 non sono stati riportati.

$hkl$	$d_{obs}$ (nm)	$d_{calc}$ (nm)	$F_{obs}$	$F_{calc}$
110	1.28	1.31	111	114
020	1.09	1.10	117	95
$\left\{ \begin{array}{l} 130 \\ 220 \end{array} \right.$	0.67	$\left\{ \begin{array}{l} 0.67 \\ 0.65 \end{array} \right.$	83	$\left. \begin{array}{l} 82 \\ 67 \end{array} \right\} 106$
$\left\{ \begin{array}{l} 040 \\ 310 \end{array} \right.$	0.54	$\left\{ \begin{array}{l} 0.55 \\ 0.53 \end{array} \right.$	99	$\left. \begin{array}{l} 15 \\ 86 \end{array} \right\} 87$
$\left\{ \begin{array}{l} 240 \\ 330 \\ 150 \end{array} \right.$	0.44	$\left\{ \begin{array}{l} 0.46 \\ 0.44 \\ 0.43 \end{array} \right.$	216	$\left. \begin{array}{l} 53 \\ 211 \\ 50 \end{array} \right\} 224$
$\left\{ \begin{array}{l} 400 \\ 420 \end{array} \right.$	0.39	$\left\{ \begin{array}{l} 0.41 \\ 0.38 \end{array} \right.$	118	$\left. \begin{array}{l} 117 \\ 17 \end{array} \right\} 119$
440	-	0.33	-	43
530	-	0.30	-	96
600	-	0.27	-	47

Per quanto riguarda i dati di diffrazione raccolti per i campioni non orientati, il profilo di diffrazione calcolato è stato generato per il modello riportato in **Figura V.5** ottenuto utilizzando una simmetria  $PI$  ed una “supercella” con assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 3.95$  nm. Le coordinate frazionarie delle molecole ospiti sono riportate nella **Tabella A.1** dell'Appendice. L'accordo con il profilo sperimentale di diffrazione è stato ottimizzato variando il fattore di occupazione delle molecole ospiti. Il migliore accordo (vedi **Figura V.7**) in riferimento al modello di **Figura V.5** si ottiene considerando un fattore di occupazione di 0.8. E' evidente che

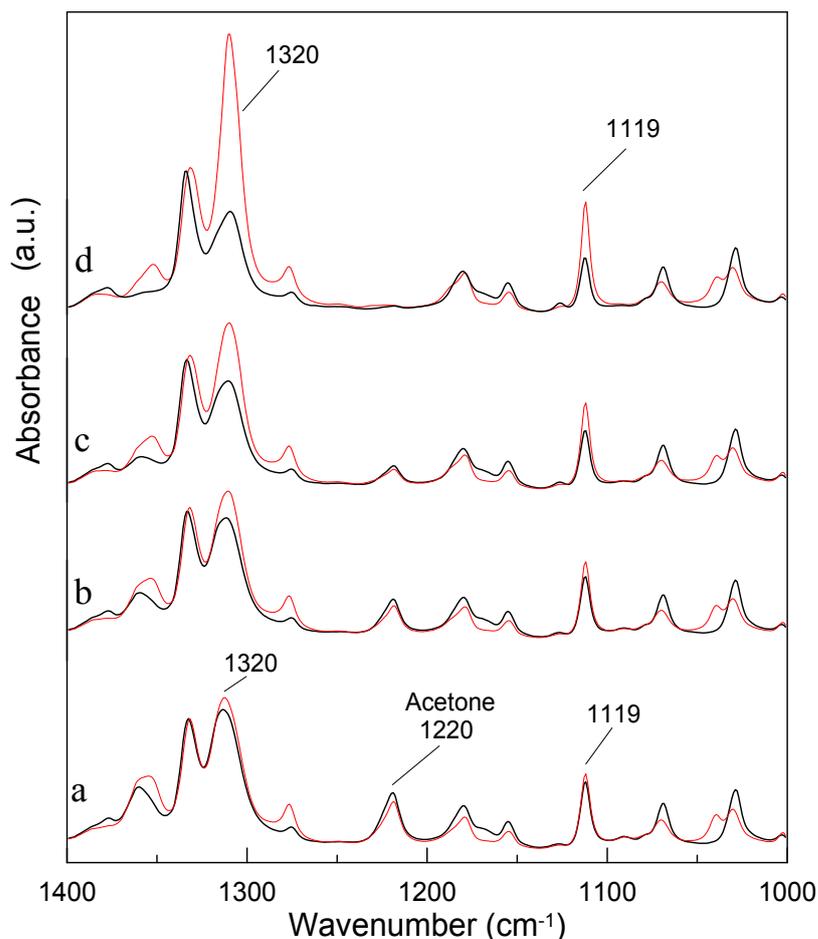
l'accordo con i dati sperimentali è abbastanza buono. Anche in questo caso l'accordo rimane praticamente costante se si considerano differenti modelli, dove nei canali adiacenti si ha orientazione opposta del dipolo della molecola ospite.



**Figura V.7** - Confronto tra il profilo sperimentale (linea nera) di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di clatrato  $\epsilon$  s-PS/NA, dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e della forma  $\gamma$ , con il profilo calcolato (linea blu) secondo il modello strutturale di Figura V.5. Nell'inserto è mostrato il contributo della forma  $\gamma$  (in rosso) sottratto al profilo di diffrazione della forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/NA.

#### Spettri FT-IR del clatrato $\epsilon$ s-PS/NA

Come già riportato in letteratura [1,2] e ricordato nel capitolo I, i co-cristalli del s-PS con molecole ospiti polari sono facilmente ottenuti mediante trattamenti di campioni in forma nanoporosa  $\delta$ ,  $\epsilon$  ed in fase co-cristallina con soluzioni concentrate di questi *guest* in opportuni “carrier solvent” volatili come l'acetone e l'acetonitrile. In **Figura V.8** si riportano gli spettri FT-IR in luce polarizzata di un film stirato uniassialmente di forma cristallina  $\epsilon$  trattato con una soluzione satura di 4-nitroanilina in acetone, registrati durante il progressivo desorbimento dell'acetone.

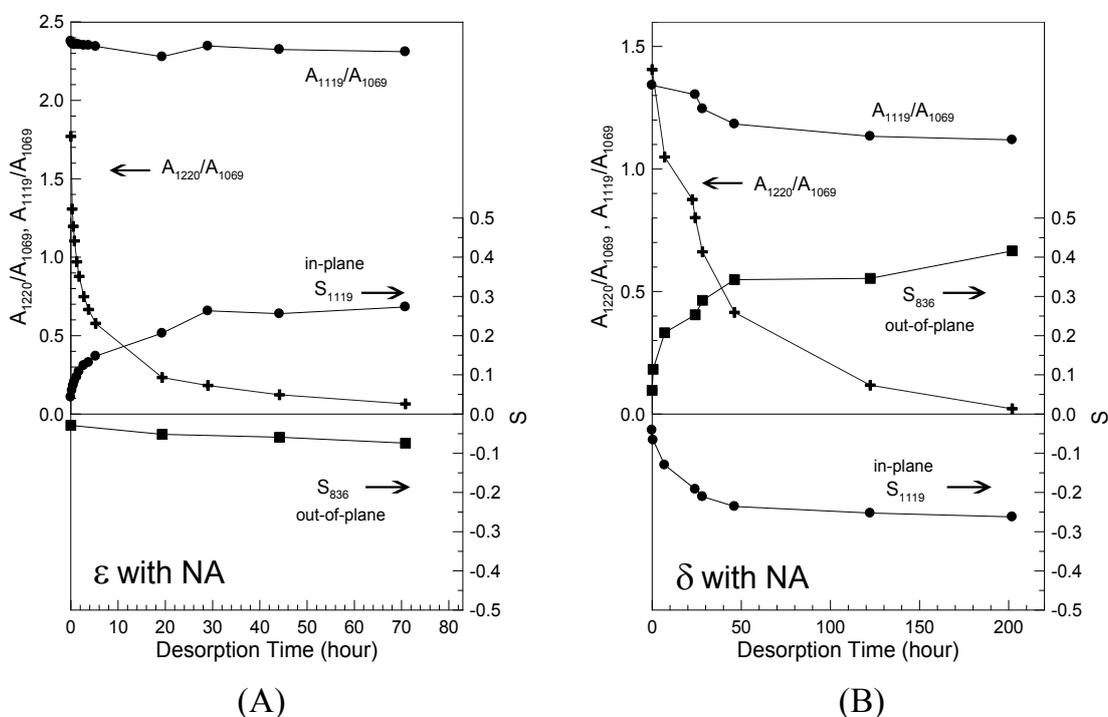


**Figura V.8** - Spettri FTIR nell'intervallo dei numeri d'onda  $1400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  presi con il piano di polarizzazione parallelo (linea rossa) e perpendicolare (linea nera) alla direzione di stiro per un film  $\epsilon$  stirato uniaissialmente trattato con una soluzione di acetone/4-nitroanilina durante il progressivo desorbimento dell'acetone:  $t_{des} = 0$  (a),  $t_{des} = 45\text{ min}$  (b),  $t_{des} = 6\text{ h}$  (c) e  $t_{des} = 70\text{ h}$  (d).

Possiamo osservare che immediatamente dopo la rimozione del film dalla soluzione, il dichroismo di tutti i picchi della NA (a  $1119$  e  $1320\text{ cm}^{-1}$ ) è basso, il che sta ad indicare (curva a) che la maggior parte delle molecole di NA sono non orientate e quindi localizzate nella fase amorfa del film. Successivamente, durante il desorbimento spontaneo dell'acetone il dichroismo dei picchi della molecola di 4-nitroanilina aumenta (curve b-d). Quindi, come conseguenza del desorbimento del

solvente, le molecole ospiti di NA migrano dalla fase amorfa alla fase cristallina nanoporosa  $\varepsilon$ .

Questo fenomeno è mostrato in modo più chiaro in **Figura V.9** (A) dove il contenuto di acetone (valutato in base all'assorbanza del picco a  $1220\text{ cm}^{-1}$ ), quello di NA (valutato in base all'assorbanza del picco a  $1119\text{ cm}^{-1}$ ) ed il parametro d'ordine ( $S$ )\*\* dei due picchi della NA (il picco *out of plane* a  $836\text{ cm}^{-1}$  ed *in plane* a  $1119\text{ cm}^{-1}$  [16,17]) sono riportati in funzione del tempo di desorbimento. Per confronto sono stati riportati in **Figura V.9** (B) anche i risultati ottenuti da Daniel *et al.* [2] per il campione clatrato  $\delta$  s-PS/NA<sup>††</sup>.



**Figura V.9** - Assorbanza del picco dell'acetone a  $1220\text{ cm}^{-1}$  e del picco della NA a  $1119\text{ cm}^{-1}$  (scala a sinistra) e del dichroismo lineare dei picchi della NA (scala a destra) a  $836\text{ cm}^{-1}$  (*out of plane*) e  $1119\text{ cm}^{-1}$  (*in plane*) versus il tempo di desorbimento per i campioni in forma clatrata s-PS/NA  $\varepsilon$  (A) e  $\delta$  (B, [2]).

\*\* Per ogni picco infrarosso di campioni orientati uniaissialmente, si può definire un parametro di ordine S:

$$S = (R - 1) / (R + 2)$$

dove  $R = A_{\parallel} / A_{\perp}$  è il rapporto dicroico,  $A_{\parallel}$  e  $A_{\perp}$  sono le assorbanze misurate per i vettori elettrici rispettivamente paralleli e perpendicolari alla direzione di stiro (vedi Appendice).

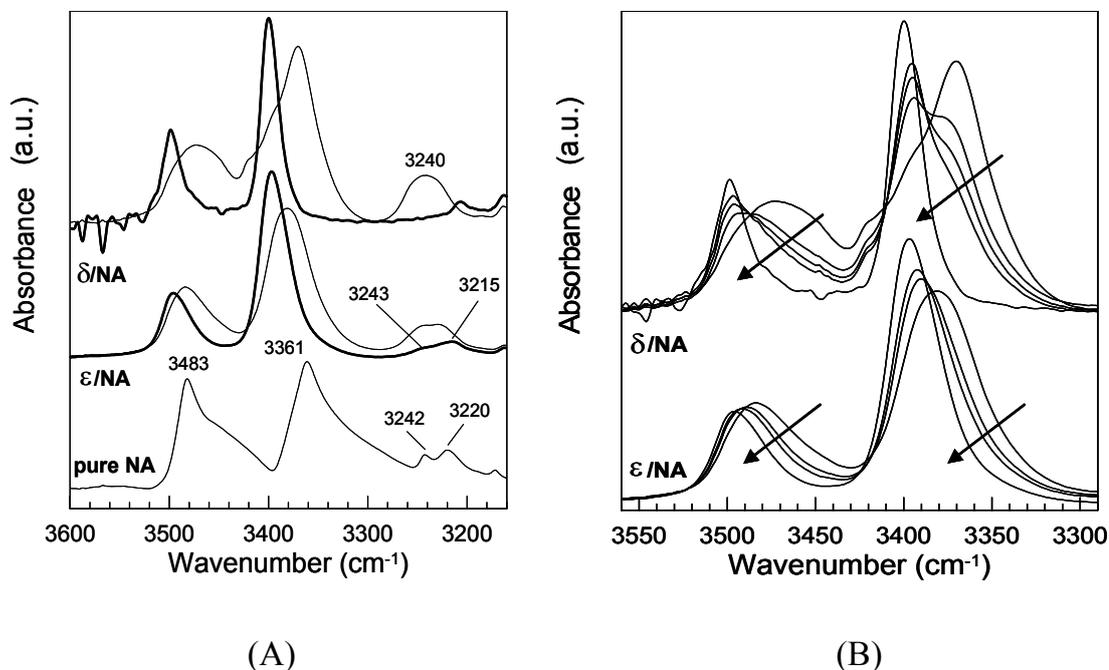
†† Per la struttura del clatrato  $\delta$  s-PS/NA si rimanda alla sezione I.6 del capitolo I.

Si può osservare che per entrambi i campioni  $\delta$  ed  $\varepsilon$  il dicroismo dei loro picchi (di NA) aumenta con il procedere del desorbimento dell'acetone. Comunque è ben chiaro che il segno del dicroismo dei picchi di NA dipende dalla fase cristallina *host*. In particolare per il film in fase clatrata  $\delta$  s-PS/NA, il dicroismo del picco *out of plane* a  $836\text{ cm}^{-1}$  ( $(\gamma(\text{CH-17b}))$ , simmetria  $b_1$ ) [16,17] diventa marcatamente positivo, mentre il dicroismo del picco *in plane* a  $1119\text{ cm}^{-1}$  ( $(\nu(7a, \text{ph-NO}_2) + \nu(\text{ph-1}))$ , simmetria  $a_1$ ) [16,17] diventa negativo (vedi **Figura V.9 (B)**). Al contrario, per il film in fase clatrata  $\varepsilon$  s-PS/NA, il dicroismo dei picchi a  $836$  e  $1119\text{ cm}^{-1}$  [16,17] diventa rispettivamente negativo e positivo (vedi **Figura V.9 (A)**). Questi dati possono essere interpretati con una orientazione differente delle molecole di NA nelle due fasi co-cristalline: nel clatrato  $\delta$  le molecole di 4-nitroanilina presentano un'orientazione dei loro momenti dipolari quasi perpendicolare all'asse di catena [18]; mentre nel clatrato  $\varepsilon$  le molecole ospiti di NA tendono ad assumere un'orientazione tale che il loro dipolo molecolare si dispone pressoché parallelo all'asse di catena, come già sottolineato dall'analisi modellistica strutturale descritta in precedenza.

La forma e la posizione dei picchi di *stretching* del legame N-H delle molecole di NA a  $\approx 3400\text{ cm}^{-1}$  e  $3500\text{ cm}^{-1}$  [16,17] permettono di valutare la quantità relativa di 4-nitroanilina nella fase amorfa ed in quella cristallina. Infatti, la posizione di questi picchi di *stretching* è fortemente dipendente dalla possibile formazione di legami a idrogeno. Per esempio, questi picchi sono localizzati a  $3360\text{-}3363\text{ cm}^{-1}$  e  $3481\text{-}3485\text{ cm}^{-1}$  per molecole di NA in fase solida cristallina, mentre sono posizionati rispettivamente a circa  $3410$  e  $3510\text{ cm}^{-1}$  per molecole di NA completamente isolate [19-21].

In **Figura V.10 (A)** sono confrontati gli spettri FT-IR nell'area dei modi di *stretching* del legame N-H per un campione di NA cristallina pura e per film in forma clatrata s-PS/NA  $\delta$  ed  $\varepsilon$ , registrati subito dopo la loro rimozione dalla soluzione di acetone (linea sottile) e dopo il completo desorbimento del solvente (linea più spessa). Per la 4-nitroanilina cristallina lo spettro mostra, oltre a due

intense bande di assorbimento a 3483 ( $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ ) e a 3361  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_s(\text{NH}_2)$ ), altre due bande con assorbanze più basse a 3242 e 3220  $\text{cm}^{-1}$ . Queste due bande sono dovute ai gruppi  $-\text{NH}_2$  coinvolti nei legami a idrogeno [19-21].



**Figura V.10** - (A) Spettri FT-IR nell'intervallo dei numeri d'onda 3600-3160  $\text{cm}^{-1}$  di un campione di NA cristallina pura e di film clatrati s-PS/NA  $\delta$  ed  $\epsilon$  registrati subito dopo essere stati rimossi dalla soluzione di acetone (linea sottile) e dopo completo desorbimento del solvente (linea spessa). (B) Spettri FT-IR nell'intervallo dei numeri d'onda 3290-3560  $\text{cm}^{-1}$  registrati durante il progressivo processo di desorbimento di acetone per i campioni in forma clatrata s-PS/NA  $\delta$  ed  $\epsilon$ .

E' possibile osservare che, prima della rimozione dell'acetone, per il campione in forma clatrata  $\delta$  s-PS/NA è presente una larga banda centrata intorno a 3240  $\text{cm}^{-1}$ , che possiamo attribuire al legame a idrogeno tra il gruppo  $-\text{NH}_2$  e quello  $-\text{NO}_2$  delle molecole di NA incluse nell'amorfo. Successivamente quando tutte le molecole di 4-nitroanilina sono incluse nella fase cristallina  $\delta$ , questa banda scompare. L'assenza di legami a idrogeno è dovuta all'inclusione delle molecole di NA nelle cavità isolate della forma  $\delta$ .

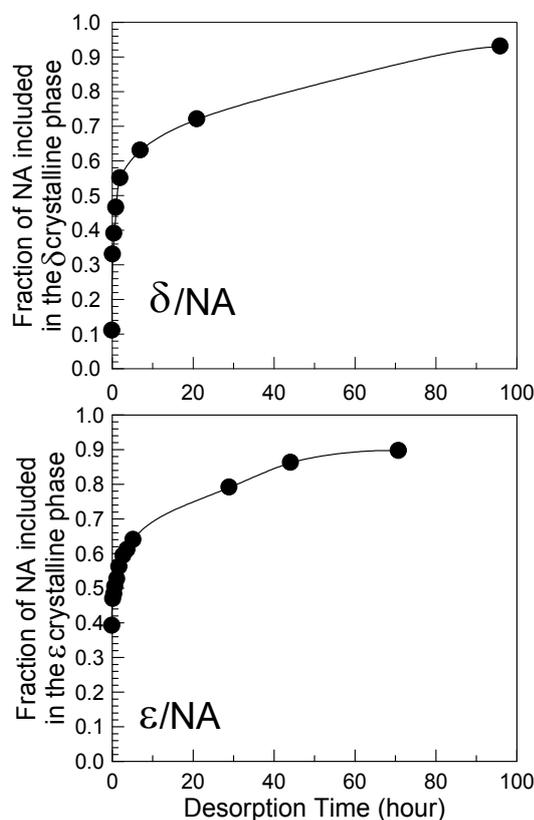
Per il campione in forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/NA, si osserva che l'assorbanza delle due bande dovute al legame a idrogeno diminuisce dopo l'inclusione delle molecole di NA nella fase cristallina  $\epsilon$ . Ad ogni modo, al contrario dei campioni clatrati  $\delta$  s-PS/NA, le bande non svaniscono completamente e i due picchi localizzati a 3243 e 3215  $\text{cm}^{-1}$  sono ancora presenti. Questo risultato suggerisce che alcune molecole di NA incluse nei canali dei co-cristalli  $\epsilon$  sono ancora coinvolti in legami a idrogeno.

Inoltre vale la pena aggiungere che, per il campione clatrato  $\delta$  s-PS/NA, dopo desorbimento dell'acetone, entrambi i picchi di *stretching* del legame -NH (a 3400 e 3500  $\text{cm}^{-1}$ ) diventano stretti e simmetrici e la loro posizione non è lontana da quella osservata per molecole isolate di NA in opportuni solventi come il cloroformio [19,21]. Questo indica che la maggior parte delle molecole di NA, dopo desorbimento dell'acetone, sono posizionate come *guest* isolate nella fase co-cristallina. Per quanto riguarda il campione clatrato  $\epsilon$  s-PS/NA, anche dopo il completo desorbimento dell'acetone, i picchi della NA restano slargati e asimmetrici, conservando una componente a più bassi numeri d'onda, confermando in tal modo il mantenimento di alcuni legami a idrogeno *guest-guest*. Questa asimmetria dei picchi relativi allo *stretching* del legame -NH è stata confermata per molti campioni clatrati  $\epsilon$  s-PS/NA di vario spessore, preparati a partire da differenti soluzioni di NA in acetone.

In **Figura V.10** (B) sono riportati gli spettri FT-IR nell'intervallo dei numeri d'onda 3290-3560  $\text{cm}^{-1}$  registrati durante la graduale migrazione delle molecole di NA dalla fase amorfa alla fase  $\epsilon$  e a quella  $\delta$ . Assumendo che i picchi di *stretching* del legame -NH dei campioni clatrati (dopo completa rimozione dell'acetone) corrispondano alle molecole di NA presenti come *guest* nei co-cristalli, la relativa quantità di molecole di 4-nitroanilina incluse nella fase cristallina e nella fase amorfa dei campioni s-PS/NA  $\epsilon$  e  $\delta$  può essere determinata mediante sottrazione spettrale (vedi Appendice).

La **Figura V.11** riporta la variazione della frazione di molecole ospiti di NA incluse nelle fasi co-cristalline  $\epsilon$  e  $\delta$  durante il desorbimento del solvente. Per il

campione  $\epsilon$ -s-PS/NA si può osservare che, appena dopo la rimozione del film dalla soluzione satura di NA in acetone, sono già incluse nella fase co-cristallina circa il 40% delle molecole di 4-nitroanilina; tale percentuale raggiunge quasi il 90 % dopo 70 h di desorbimento.



**Figura V.11** - Variazione della frazione di molecole di NA incluse nelle fasi cristalline  $\epsilon$  (in basso) e  $\delta$  (in alto), durante il progressivo processo di desorbimento dell'acetone.

Applicando questa analisi FT-IR al campione in forma clatrata  $\epsilon$ -s-PS/NA orientato uniassialmente usato per la determinazione della struttura cristallina, è stato trovato che la quantità totale di molecole di NA nel campione è circa il 5.5 % in peso e che più del 98 % delle molecole di NA sono incluse nella fase cristallina  $\epsilon$ . Questa quantità di molecole ospiti è in buon accordo con quella valutata in precedenza (5.9 % in peso) attraverso il confronto tra fattori di struttura osservati e calcolati.

La frazione di molecole ospiti di NA della fase clatrata  $\epsilon$  che presenta legami a idrogeno è stata stimata confrontando i picchi a  $3400\text{ cm}^{-1}$  dei clatrati  $\delta$  ed  $\epsilon$  (linee più spesse in **Figura V.10** (A)). In particolare è stato assunto che l'asimmetria del picco del clatrato  $\epsilon$  (dopo completo desorbimento di acetone) è dovuta alla formazione di legami a idrogeno *guest-guest* nei canali. Quindi, sulla base della sottrazione dei picchi del clatrato  $\delta$  (dove tutte le molecole di NA sono isolate) [18], la frazione di gruppi  $-\text{NH}_2$  coinvolti in legami a idrogeno è stata valutata nell'intervallo 25-35 %. Questo indica che la frazione di molecole di NA coinvolte in legami  $\text{NH}_2\cdots\text{NO}_2$  nei canali della fase co-cristallina  $\epsilon$  s-PS/NA è nell'intervallo 50-70 %. Tale risultato conferma qualitativamente le previsioni effettuate basandosi su calcoli di meccanica molecolare riportate prima, mostrando che le molecole di NA non sono uniformemente distribuite nei canali, ma disposte principalmente in "coppie".

## Riferimenti bibliografici.

1. Rizzo P., Daniel C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 3864.
2. Daniel C., Galdi N., Montefusco T., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 3302.
3. Wübbenhorst M., van Turnhout J., Klap G., Jansen J.C., Quintel A., Hulliger J., *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, **2000**, 7, 523.
4. Hertzsch T., Kluge S., Weber E., Budde F., Hulliger J., *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1864.
5. Gervais C., Hertzsch T., Hulliger J., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 7961.
6. Tomaru S., Zembutsu S., Kawachi M., Kobayashi M.J., *Incl. Phenom.*, **1984**, 2, 885.
7. Tomaru S., Zembutsu S., Kawachi M., Kobayashi M.J., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1207.
8. Cox S.D., Gier T.E., Stucky G.D., *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 609.
9. Cox S.D., Gier T.E., Stucky G.D., Berlein J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 2986.
10. Cheng L.T., Tam W., Stevenson S.H., Meredith G.R., Rikken G., Marder S.R., *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10631.
11. Alburnia A.R., Rizzo P., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2009**, 21, 3370.
12. Alburnia A.R., Musto P., Guerra G., *Polymer*, **2006**, 47, 234.
13. Petraccone V., Ruiz de Ballesteros O., Tarallo O., Rizzo P., Guerra G., *Chemistry of Materials*, **2008**, 20, 3663.
14. Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., *Macromolecules*, **2010**, 43, 1455.
15. Trueblood K.N., Goldish E., Donohue J., *Acta Cryst.*, **1961**, 14, 1009.
16. Vijama Kumar D., Ashok Babu V., Ramana Rao G., Pandey G.C., *Vib. Spectrosc.*, **1992**, 4, 39.
17. Kozich V., Werncke W., Dreyer J., Brzezinka K.W., Rini M., Kummrow A., Elsaesser T., *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117, 719.
18. Tarallo O., Petraccone V., Daniel C., Guerra G., *Cryst. Eng. Comm.*, **2009**, 11, 2381.
19. Marlow F., Demuth D., Stucky G., Schüth F., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 1306.
20. Binder G., Scandella L., Kritzenberger J., Gobrecht J., Koegler J.H., Prins R., *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 483.
21. Kinski I., Daniels P., Deroche C., Marler B., Gies H., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2002**, 56, 11.

## CAPITOLO VI

### **Caratterizzazione strutturale delle forme clatrate $\delta$ del polistirene sindiotattico con *n*-alcani.**

#### *VI.1 Introduzione.*

Molto recentemente è stato mostrato che all'interno della classe dei clatratati  $\delta$ , oltre a strutture cristalline monocline, possono essere ottenute anche strutture di tipo triclinico [1,2] in cui i piani delle molecole ospiti sono inclinati rispetto all'asse di catena polimerico. Inoltre, nell'ambito dei clatratati  $\delta$  triclino sono state descritte due organizzazioni strutturali decisamente differenti [1,2]. Finora il primo tipo di clatratati  $\delta$  triclino è stato descritto solamente nel caso della fase co-cristallina contenente 4-nitroanilina, in cui sono ancora presenti il massimo rapporto molecola ospite/unità monomerica di  $\frac{1}{4}$  e l'efficiente impacchettamento delle eliche enantiomorfe lungo il piano *ac* (tipico della forma nanoporosa  $\delta$ ), ma questi piani sono traslati lungo la direzione dell'asse *c* della cella unitaria rispetto alle forme monocline [1]. Nel secondo tipo di clatratati  $\delta$  triclino, descritto per molecole voluminose come il dibenzofurano (DBF) [2], il massimo rapporto molecola ospite/unità monomerica si dimezza poiché, per far spazio a queste molecole molto ingombranti, coppie di catene polimeriche strettamente impacchettate si alternano a coppie di eliche polimeriche che delimitano le cavità in cui si trovano le molecole ospiti. Di

conseguenza l'efficiente impacchettamento delle eliche polimeriche all'interno degli strati *ac* viene parzialmente perso [2].

In questo capitolo ci occuperemo delle strutture co-cristalline dei clatrati  $\delta$  del s-PS contenenti *n*-alcani (da *n*-pentano a *n*-dodecano). Essi rappresentano una classe di molecole ospiti flessibili che sono state studiate solo in modo marginale dal punto di vista strutturale [3,4-7]. Inoltre lo studio sistematico di serie di *guest* omologhi caratterizzati da un volume molecolare crescente può essere utile per comprendere, in maniera più approfondita, i fattori che governano la formazione di un particolare tipo di struttura clatrata  $\delta$  fra quelle appena descritte.

Sinora, differenti autori hanno già investigato i clatrati  $\delta$  del s-PS con queste molecole ospiti attraverso diverse tecniche [3,4-7]. In particolare, Kaneko *et al.* [5,7] hanno sottolineato l'insolito comportamento di questi co-cristalli; nello specifico il cambiamento della distanza interplanare  $d_{010}$  rispetto alla lunghezza di catena dei *n*-alcani. In realtà, a differenza di ciò che era stato mostrato in letteratura fino a quel periodo, essi hanno notato che procedendo da molecole più piccole a molecole più voluminose (cioè da *n*-esano a *n*-decano) il valore della  $d_{010}$  sembra dapprima accrescersi dal *n*-esano al *n*-eptano, per poi diminuire marcatamente passando al *n*-ottano ed infine aumentare leggermente ancora fino al *n*-decano [7]. Un comportamento simile è stato recentemente discusso per molecole ospiti rigide da Tarallo *et al.* e chiarito in termini di variazioni della simmetria della struttura (da monoclinica a triclina) e di ingombro molecolare [2]. Kaneko *et al.* non hanno esaminato in dettaglio la struttura cristallina ma, dai dati di spettroscopia Raman e da quelli raccolti al  $^{13}\text{C}$ -NMR, hanno attribuito questo insolito comportamento a cambiamenti conformazionali delle molecole ospiti nella fase co-cristallina [7]. In particolare, secondo i loro dati, le molecole di *n*-esano e *n*-eptano assumono una conformazione di catena estesa, mentre *n*-alcani a catena più lunga assumono una conformazione ripiegata [7].

Questi dati di letteratura ci hanno spinto ad esaminare ulteriormente queste strutture cristalline in dettaglio. Inoltre abbiamo per la prima volta indagato l'effetto delle molecole di *n*-alcani sulla cristallizzazione di campioni amorfi di s-PS.

## VI.2 Parte sperimentale.

### Materiali

I solventi utilizzati (cloroformio, *n*-alcani (da *n*-esano a *n*-dodecano), acetone e toluene) sono stati tutti acquistati dalla *Aldrich* ed utilizzati direttamente senza ulteriore purificazione; il polimero utilizzato presenta le stesse caratteristiche chimico-fisiche già riportate nei capitoli precedenti.

### Preparazione dei campioni

I campioni orientati di clatrato  $\delta$  s-PS/*n*-alcano sono stati ottenuti per immersione diretta (fino a un mese) nei vari idrocarburi liquidi di campioni orientati in forma clatrata  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente, tenendo fissi gli estremi dei campioni. I campioni orientati di clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> sono stati a loro volta preparati trattando campioni orientati in forma cristallina  $\alpha$  con cloroformio liquido per 36-48 h a temperatura ambiente (sempre tenendone fissi gli estremi). I campioni in morfologia fibrosa di forma  $\alpha$  sono stati ottenuti per stiro di campioni non orientati in forma  $\alpha$  con un apparecchio *Minimat (Reometric Scientific)* ad una velocità di stiro di 10 mm/min e ad una temperatura compresa nell'intervallo 105-110°C. I campioni di forma  $\alpha$  non orientati sono stati preparati per pressofusione a 270°C di *pellets* e successivo rapido raffreddamento.

I campioni non orientati di clatrati  $\delta$  con *n*-alcani sono stati ottenuti per immersione di polveri in forma clatrata  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente nell'idrocarburo liquido puro fino ad un mese in dipendenza della lunghezza della molecola di *n*-alcano. I campioni non orientati di clatrato  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> sono stati ottenuti per immersione in cloroformio di polveri di s-PS nella forma cristallina nanoporosa  $\delta$  per 24-36 h a temperatura ambiente. A sua volta i campioni non orientati di forma  $\delta$  sono stati ottenuti rimuovendo il *guest* (mediante trattamento con acetone) da campioni di clatrati  $\delta$  s-PS/toluene, preparati per *casting* di soluzioni delle *pellets* di s-PS in toluene.

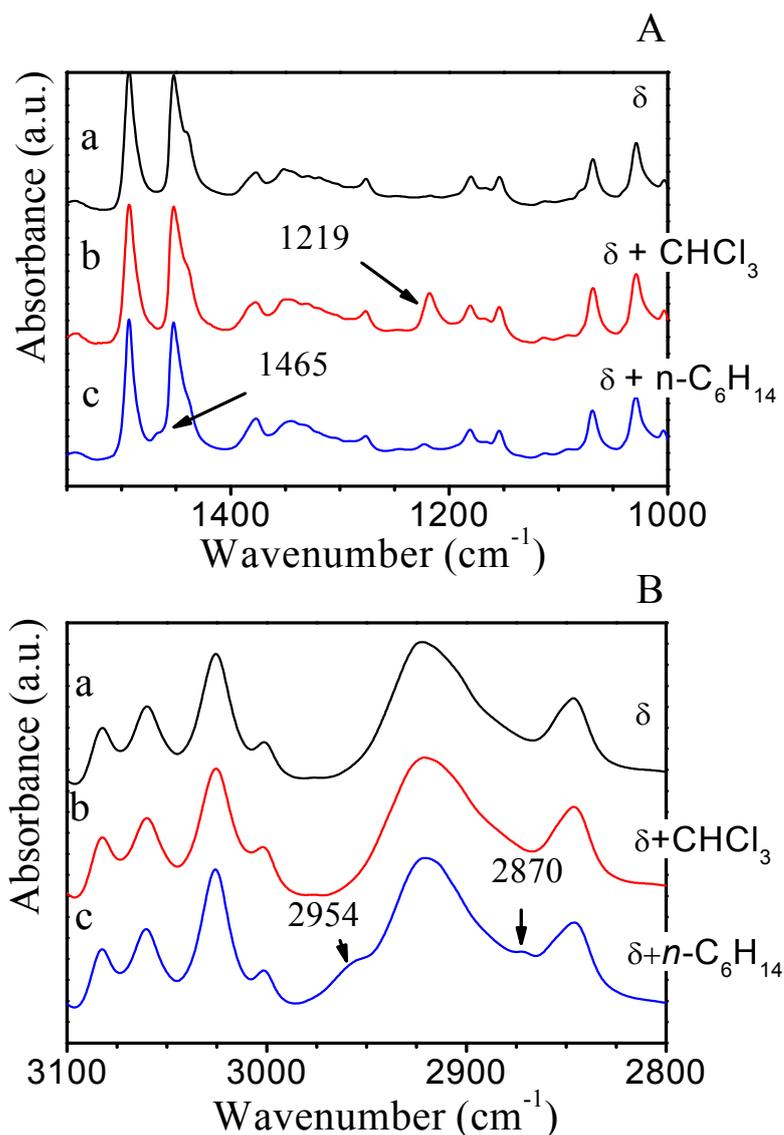
I campioni di s-PS amorfo sono stati preparati per pressofusione delle *pellets* a 300°C e successivo rapido raffreddamento in acqua e ghiaccio.

### *VI.3 Risultati e discussione.*

#### *Effetto della lunghezza della catena dei n-alcani sulle fasi co-cristalline $\delta$ del s-PS*

I campioni non orientati di co-cristalli  $\delta$  del s-PS con diversi *n*-alcani (da *n*-esano a *n*-decano) sono stati preparati attraverso *guest-exchange* a partire da co-cristalli  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>. Il processo di scambio è stato monitorato attraverso spettroscopia FT-IR. Come già riportato in letteratura [5], noi abbiamo osservato che il processo di scambio procede molto più lentamente con l'aumentare della lunghezza della catena del *n*-alcano. Ad esempio, esso risulta completo in 6 giorni nel caso del *n*-esano, mentre richiede quasi un mese nel caso del *n*-decano. La **Figura VI.1** (A-B) mostra il cambiamento dello spettro FT-IR della forma clatrata contenente cloroformio dopo trattamento con *n*-esano. La sostituzione delle molecole di cloroformio nel campione con le molecole di *n*-esano provoca una diminuzione dell'intensità della banda a 1219 cm<sup>-1</sup> (dovuta alla deformazione del legame C-H del cloroformio) [8], mentre la banda a 1465 cm<sup>-1</sup> (dovuta al *bending* simmetrico del CH<sub>2</sub>) aumenta d'intensità [9] (vedi **Figura VI.1** (A)). Lo scambio del CHCl<sub>3</sub> con *n*-esano è rivelato anche dalla comparsa delle bande a 2956 cm<sup>-1</sup> e a 2870 cm<sup>-1</sup> dovute rispettivamente allo *stretching* asimmetrico e simmetrico del gruppo metile del *n*-esano [9-11]. D'altra parte vale la pena sottolineare che i picchi di assorbimento caratteristici della conformazione della catena polimerica elicoidale *s*(2/1)2 (ovvero delle catene polimeriche incluse nella fase cristallina  $\delta$  del s-PS), come il modo di deformazione del C-H a 1276 cm<sup>-1</sup>, rimangono quasi invariati [12].

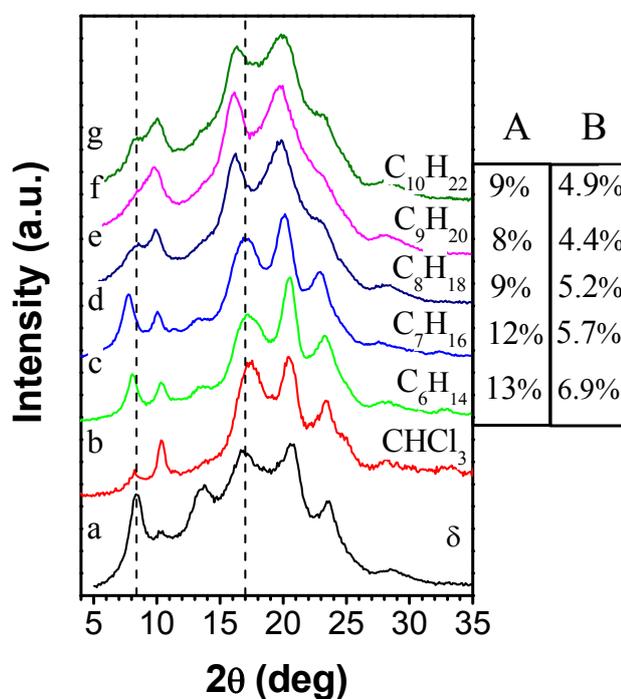
Risultati analoghi sono stati ottenuti per tutti gli altri campioni co-cristallini contenenti i *n*-alcani esaminati.



**Figura VI.1** - Variazioni dello spettro FT-IR durante il processo di scambio del *n*-esano (curva c) in un campione co-cristallino  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> (curva b). (A) Intervallo dei numeri d'onda 1550-1000 cm<sup>-1</sup>. (B) Intervallo dei numeri d'onda 3100-2800 cm<sup>-1</sup>. Le stesse regioni dello spettro sono state riportate per confronto anche per la forma nanoporosa  $\delta$  (curva a).

Quando la sostituzione delle molecole ospiti di CHCl<sub>3</sub> ha luogo, la banda a 1219 cm<sup>-1</sup> (dovuta alla deformazione del legame C-H del cloroformio) diminuisce in intensità, mentre la spalla a 1465 cm<sup>-1</sup> (dovuta al bending simmetrico del CH<sub>2</sub>), a 2870 cm<sup>-1</sup> (dovuta allo stretching simmetrico del CH<sub>3</sub> del *n*-esano) e a 2954 cm<sup>-1</sup> (dovuta allo stretching asimmetrico del CH<sub>3</sub> del *n*-esano) aumentano d'intensità [8-11].

Una volta che ci siamo assicurati che il cloroformio non fosse più presente nei campioni co-cristallini  $\delta$  s-PS/*n*-alcano, gli stessi campioni sono stati caratterizzati tramite analisi termogravimetrica e diffrazione di raggi X. Le analisi termogravimetriche sono state condotte a tempi differenti per seguire la rimozione del *guest* dalla fase amorfa dei campioni. La **Figura VI.2** mostra i profili di diffrazione di raggi X di campioni non orientati. Per ognuno di essi sono riportate anche le frazioni in peso dei *n*-alcani asciugati all'aria per due giorni e dopo tre mesi. Durante questo arco di tempo, non è stato notato nessun cambiamento degno di rilievo nei profili di diffrazione di raggi X dei campioni in polvere considerati.

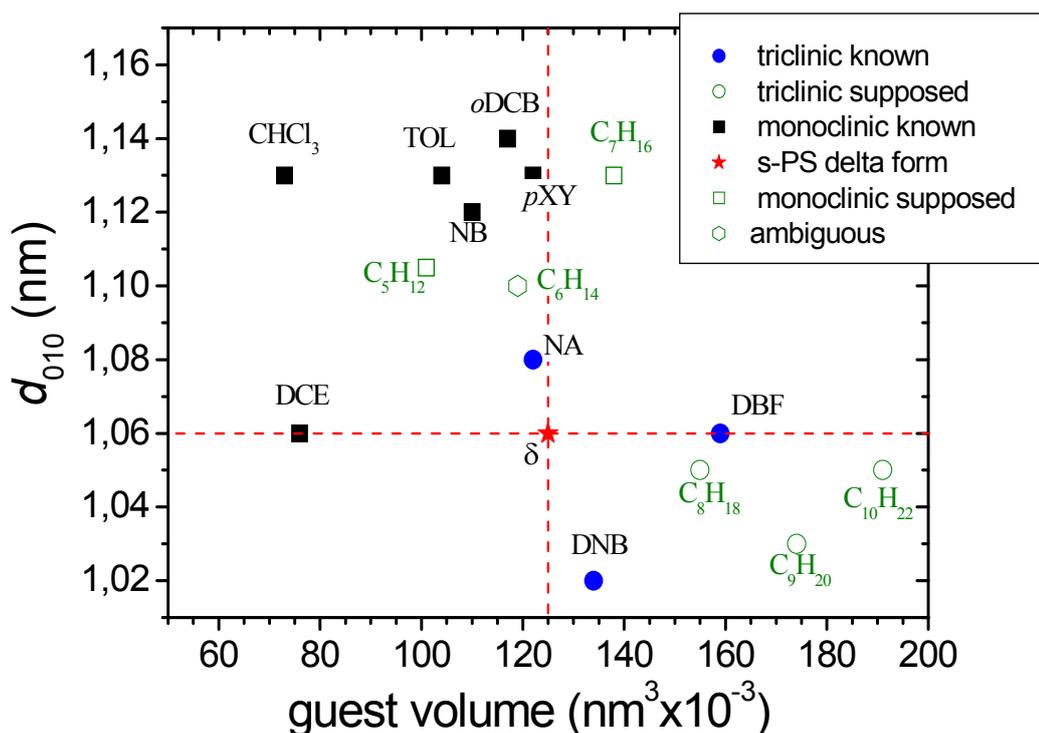


**Figura VI.2** - Profili di diffrazione di raggi X di campioni non orientati nelle forme clatrate  $\delta$  s-PS/*n*-alcano includenti: (c) *n*-esano, (d) *n*-eptano, (e) *n*-ottano, (f) *n*-nonano and (g) *n*-decano. Per ognuno di essi, sono indicate le frazioni in peso del *n*-alcano determinate tramite analisi termogravimetrica (colonna A: campioni asciugati all'aria per 2 giorni; colonna B: campioni asciugati all'aria per 3 mesi). Per confronto si riportano anche in (a) e (b) i profili di diffrazione di raggi X di campioni non orientati in forma nanoporosa  $\delta$  e clatrata  $\delta$  s-PS/ $CHCl_3$ , da cui sono stati ottenuti i campioni co-cristallini contenenti *n*-alcani.

I dati di diffrazione di raggi X mostrati in **Figura VI.2** sono in buono accordo con quelli riportati in letteratura da Gowd *et al.* [3] (anche se nei loro campioni contenenti *n*-alcani più lunghi è presente una certa quantità di forma  $\epsilon$ , forse dovuta alla procedura sperimentale usata per ottenere i campioni [13]). Inoltre, sulla base della posizione dei riflessi a più basso angolo di  $2\theta$ , corrispondenti al piano (010), si può notare che, in accordo con quanto sottolineato da Kaneko *et al.* [7], la  $d_{010}$  aumenta passando dal *n*-esano al *n*-eptano, ma diminuisce significativamente nel caso del *n*-ottano e poi rimane praticamente costante (entro l'errore sperimentale) con il crescere della lunghezza della catena del *n*-alcano, assumendo valori leggermente più bassi di quello della forma nanoporosa  $\delta$  [vedi **Figura VI.3**].

A tal punto, vale la pena ricordare che è stato dimostrato in un recente articolo [2] che per alcune molecole ospiti molto voluminose, nonostante il loro volume molto più grande rispetto a quello della cavità della forma  $\delta$ , la distanza  $d_{010}$  risultava simile se non ridotta rispetto a quella della forma  $\delta$  [2,14]. Questo è stato razionalizzato in termini di formazione di un nuovo tipo di strutture clatrate tricline descrivibili come una sequenza di strati di catene quasi paralleli ai piani  $\bar{2}10$  in cui coppie di catene strettamente impacchettate si alternano a coppie di eliche che delimitano le cavità in cui si trovano le molecole ospiti [2]. In quell'articolo Tarallo *et al.* [2] hanno suggerito anche una sorta di criterio per determinare *a priori* la natura monoclinica o triclinica di un clatrato  $\delta$ . In realtà, riportando il valore della distanza  $d_{010}$  *versus* il volume molecolare del *guest* si può osservare che i clatrati  $\delta$  monoclinici si ottengono con molecole ospiti il cui volume è significativamente più basso di quello della cavità della fase cristallina nanoporosa  $\delta$  ( $\approx 0.125 \text{ nm}^3$ ) [15,16]. Viceversa, i clatrati  $\delta$  triclinici si ottengono con molecole ospiti il cui volume è molto più grande di quello della cavità della fase cristallina nanoporosa  $\delta$ . Le molecole ospiti che hanno un volume simile a quello della cavità della fase  $\delta$ , invece, presentano un comportamento più complesso e per stabilire a quale delle due classi appartenga il clatrato, è importante approfondirne l'analisi strutturale. In particolare, per una distanza  $d_{010}$  decisamente più alta di quella della forma

nanoporosa  $\delta$ , è ipotizzabile che la struttura sia monoclinica, mentre per le altre distanze  $d_{010}$  ci aspettiamo una struttura triclina con rapporto molecola ospite/unità monomerica di 1/4 (tipo co-cristallo  $\delta$  contenente 4-nitroanilina) o di 1/8 (tipo co-cristallo  $\delta$  contenente dinitrobenzene) [1,2].



**Figura VI.3** - Le distanze  $d_{010}$  per i clatrati  $\delta$  s-PS/n-alcane studiati e per alcuni clatrati  $\delta$ , la cui struttura è descritta in letteratura [1,15,17-19], versus il volume molecolare del guest. Clatrati monoclini noti o ipotizzati tali sono indicati con quadrati rispettivamente pieni o vuoti, mentre clatrati triclini noti o ipotizzati tali sono indicati con cerchi rispettivamente pieni o vuoti. La stella rossa (la cui posizione è messa in evidenza da due linee rosse tratteggiate) indica la  $d_{010}$  ed il volume delle cavità della forma  $\delta$  del s-PS [15,16]. Per quanto riguarda il clatrato  $\delta$  s-PS/n-pentano, si rimanda all'ultimo paragrafo di questo capitolo.

TOL = toluene; NB = nitrobenzene; pXY = p-xilene; oDCB = o-diclorobenzene; NA = 4-nitroanilina; DCE = 1,2-dicloroetano; DBF = dibenzofurano; DNB = 1,4-dinitrobenzene.

La **Figura VI.3** riporta il grafico della distanza  $d_{010}$  vs. il volume molecolare del *guest* per alcuni clatrati  $\delta$  del s-PS, la cui struttura cristallina è stata già determinata, insieme con quella per le forme clatrate contenenti *n*-alcani, i cui profili di diffrazione sono stati riportati in **Figura VI.2**. Dalla posizione di questi punti sperimentali si può dedurre che nei casi delle forme clatrate contenenti *n*-ottano, *n*-nonano e *n*-decano potrebbe essere presente una struttura triclina del nuovo tipo (con un massimo rapporto molecola ospite/unità monomerica di 1/8), mentre nel caso del *n*-eptano la struttura cristallina dovrebbe essere monoclinica. Un'ipotesi attendibile che riguardi la forma clatrata contenente *n*-esano non può essere formulata, poiché il dato sperimentale si colloca in una regione ambigua tra il "classico" caso monoclinico [17-21] ed il triclino, simile a quello trovato nel caso della forma clatrata contenente NA [1].

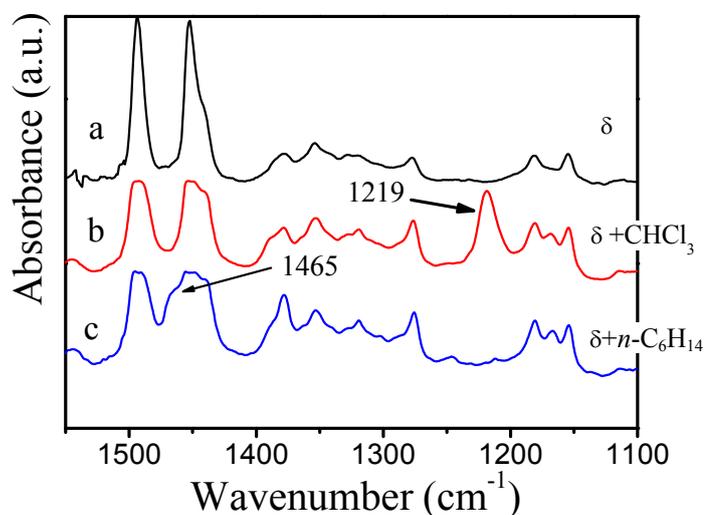
Per convalidare queste ipotesi e confermare allo stesso tempo anche le capacità del metodo proposto di prevedere il tipo di struttura clatrata che si formerà in base al volume della molecola ospite, abbiamo esaminato in dettaglio le strutture cristalline delle forme clatrate  $\delta$  del s-PS contenenti *n*-esano e *n*-nonano.

#### *Struttura cristallina del co-cristallo $\delta$ del s-PS con *n*-esano*

I campioni orientati di forma clatrata  $\delta$  s-PS/*n*-esano sono stati preparati come descritto nella *Parte sperimentale*. La rimozione della molecola di  $\text{CHCl}_3$  e la sua sostituzione con *n*-esano è stata confermata dalla spettroscopia FT-IR (vedi **Figura VI.4**). L'immagine di diffrazione di raggi X di un campione orientato in forma clatrata  $\delta$  del s-PS contenente *n*-esano è riportata in **Figura VI.5**, mentre la **Figura VI.6** mostra il profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato (già presentato in **Figura VI.2 c**). Tutti i riflessi osservati nell'immagine di diffrazione di fibra di **Figura VI.5** sono riportati in **Tabella VI.1**.

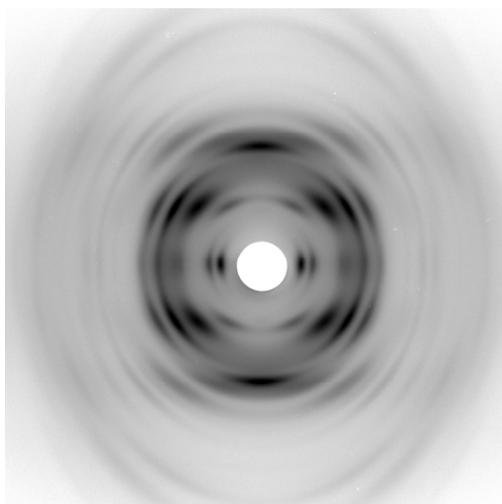
In maniera simile alle altre forme clatrate  $\delta$  di questo polimero, la cui struttura è stata già riportata in letteratura [17-21], anche in questo caso è possibile indicizzare i dati sperimentali in termini di una cella unitaria monoclinica (con costanti  $a = 1.78$  nm,  $b = 1.29$  nm,  $c = 0.77$  nm e  $\gamma = 120^\circ$ ) e proporre il gruppo

spaziale  $P2_1/a$ , in accordo con l'estinzione sistematica dei riflessi  $hk0$  con  $h = 2n + 1$  e dei riflessi  $00l$  con  $l = 2n + 1$ .

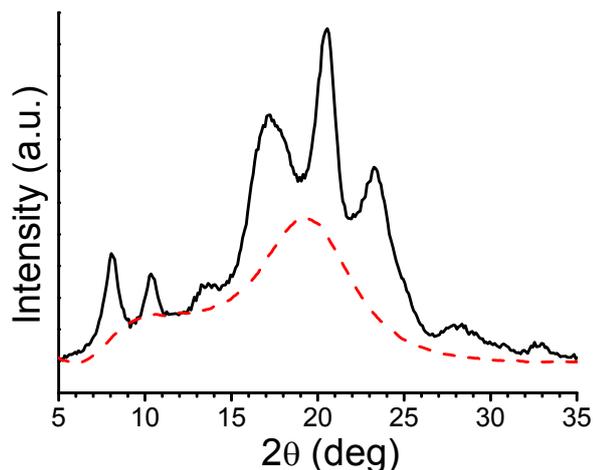


**Figura VI.4** - Variazioni dello spettro FT-IR durante il processo di scambio del *n*-esano (curva c) in un campione orientato co-cristallino  $\delta s$ -PS/ $\text{CHCl}_3$  (curva b). La stessa regione dello spettro è stata riportata per confronto anche per la forma nanoporosa  $\delta$  (curva a).

La sostituzione del  $\text{CHCl}_3$  con le molecole ospiti di *n*-esano provoca la scomparsa della banda a  $1219 \text{ cm}^{-1}$  (dovuta alla deformazione del legame C-H del cloroformio) e la comparsa della spalla a  $1465 \text{ cm}^{-1}$  (dovuta al bending simmetrico del  $\text{CH}_2$  del *n*-esano) [8,9].



**Figura VI.5** - Immagine di diffrazione di raggi X di un film stirato uniazialmente in forma clatrata  $\delta s$ -PS/*n*-esano. L'asse di fibra è verticale.

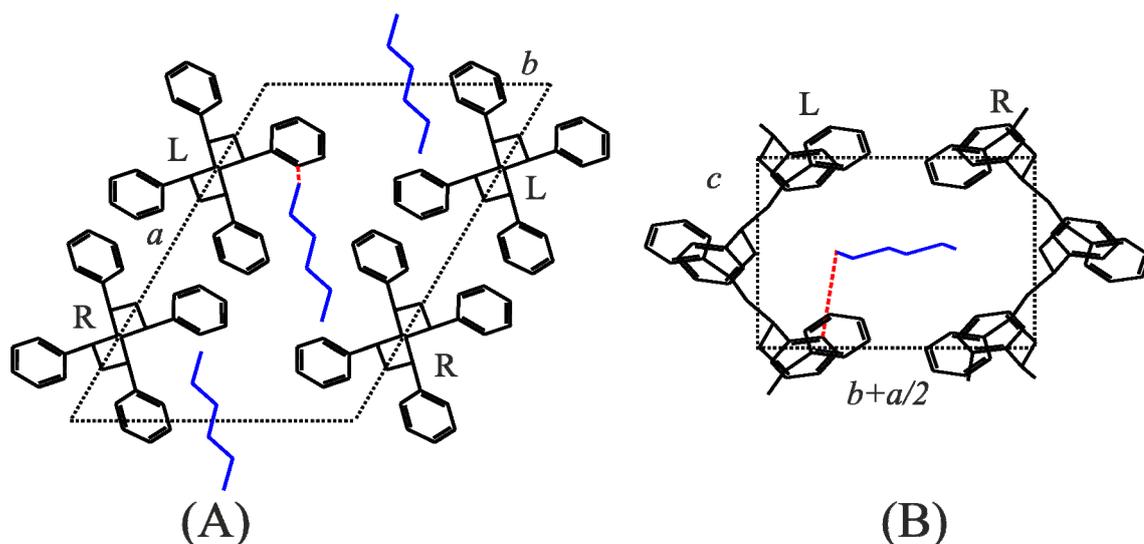


**Figura VI.6** - Profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato in forma clatrata  $\delta$  s-PS/n-esano. Il contributo dell'amorfo e del background è indicato con una linea tratteggiata.

**Tabella VI.1** - Angoli di diffrazione ( $2\theta_{obs}$ ), distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) e intensità ( $I_{obs}$ ) in unità arbitrarie (u.a.) dei riflessi osservati sulle linee di strato ( $l$ ) nell'immagine di diffrazione di fibra di Figura VI.5 dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del background.

$l$	$2\theta_{obs}$ (deg)	$d_{obs}$ (nm)	$I_{obs}$ (u.a.)
0	8.0	1.11	4265
0	10.25	0.86	1556
0	16.9	0.52	2256
0	20.4	0.44	1180
0	23.3	0.38	741
1	13.3	0.67	1047
1	16.7	0.53	4735
1	20.35	0.44	2887
1	23.3	0.38	1331
2	24.3	0.37	436
2	28.1	0.32	362
2	32.8	0.27	58

Seguendo l'ipotesi di una struttura isomorfa con quelle già trovate per altri clatrati  $\delta$  del polistirene sindiotattico, abbiamo condotto calcoli dell'energia di impacchettamento assumendo una simmetria  $P2_1/a$ , tenendo costanti i parametri della cella unitaria e ottimizzando la posizione della molecola ospite nelle cavità. Il miglior risultato è stato trovato per la situazione rappresentata in **Figura VI.7**.

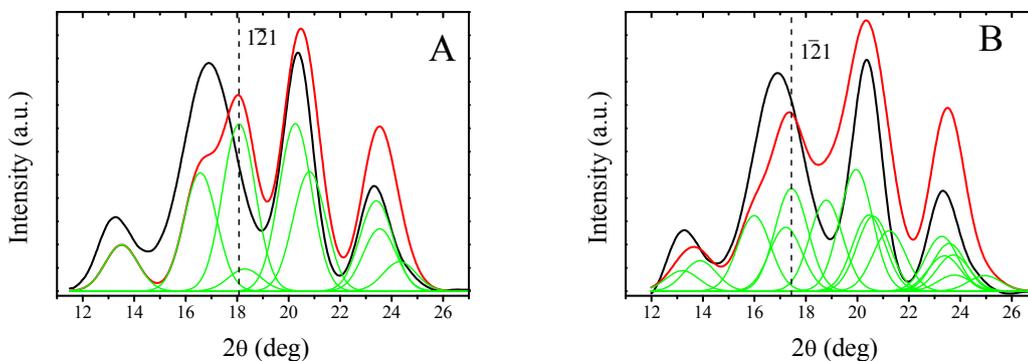


**Figura VI.7** - Modello di impacchettamento proposto per la struttura cristallina della forma clatrata  $\delta$  s-PS/n-esano secondo il gruppo spaziale  $P2_1/a$ . (A) Proiezione lungo l'asse c. (B) Proiezione nel piano  $c(b+a/2)$ . In (B) sono mostrate solo una coppia di catene polimeriche enantiomorfe. Le distanze di non legame più corte (0.36 nm) tra gli atomi sono indicate con linee tratteggiate rosse.

R = elica destrorsa, L = elica sinistrorsa.

Nonostante il convincente impacchettamento del modello monoclinico proposto mostrato in **Figura VI.7** (le cui coordinate frazionarie sono riportate nella **Tabella A.2** dell'Appendice) ed il promettente indice di disaccordo R (uguale a 0.15) tra fattori di struttura sperimentali e calcolati (riportati nella **Tabella A.3** dell'Appendice), se analizziamo in dettaglio il confronto tra i profili di diffrazione sperimentali e calcolati (in **Figura VI.8** sono mostrati i profili di primo strato) possono essere messi in evidenza alcuni problemi. In particolare il modello

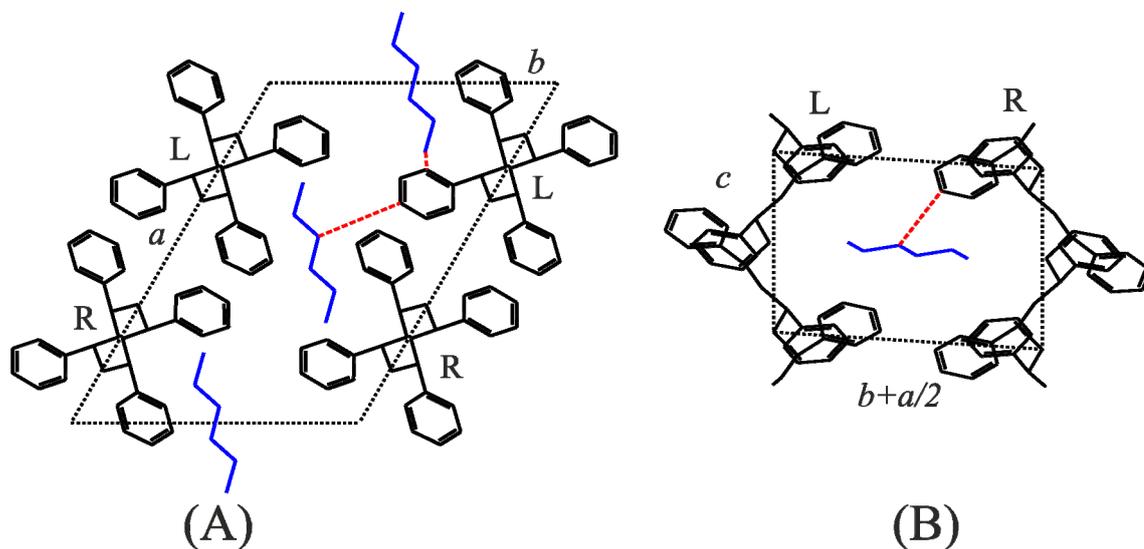
proposto dà un cattivo accordo sul primo strato, principalmente per la posizione del riflesso  $\bar{1}\bar{2}1$  (vedi **Figura VI.8 (A)**).



**Figura VI.8** - Profili di intensità di primo strato per il clatrato  $\delta$  s-PS/n-esano: sperimentali (linea nera) e calcolati (linea rossa) secondo il modello (A)  $P2_1/a$  di Figura VI.7 e (B)  $P\bar{1}$  di Figura VI.9. Le linee verdi sottili riportano i contributi (come Gaussiane) al profilo calcolato di ogni singolo significativo riflesso. E' anche indicata la posizione calcolata per il riflesso  $\bar{1}\bar{2}1$ .

Come già riportato in letteratura da Tarallo *et al.* [1] nel caso della forma clatrata  $\delta$  contenente NA, la posizione di questo riflesso può essere aggiustata variando l'angolo  $\alpha$  della cella unitaria. Questa variazione corrisponde ad una traslazione degli strati  $ac$  delle eliche polimeriche lungo la direzione  $c$  della cella unitaria, trasformando la cella unitaria proposta da monoclinica in triclinica [1]. Questo spostamento ha un effetto significativo sulla posizione del riflesso  $\bar{1}\bar{2}1$  già per una piccola variazione dell'angolo  $\alpha$ , mentre restano quasi invariate tutte le posizioni e le intensità dei riflessi equatoriali [1]. Quindi per posizionare bene il riflesso  $\bar{1}\bar{2}1$  abbiamo variato l'angolo  $\alpha$  della cella unitaria in un *range* angolare molto piccolo centrato attorno a  $90^\circ$ , raffinando ogni modello attraverso calcoli di meccanica molecolare ed assumendo una simmetria  $P\bar{1}$ . L'accordo migliore con i dati sperimentali si ottiene con un angolo  $\alpha = 94^\circ$  (vedi **Figura VI.8 (B)**). Per una distorsione così piccola dal caso monoclinico, non è necessario alcun cambiamento

degli altri parametri di cella per mantenere con successo l'indicizzazione di tutti gli altri riflessi osservati. Il modello finale è riportato in **Figura VI.9** ed è caratterizzato da un'energia solo leggermente più alta del valore minimo che corrisponde al modello monoclinico riportato in **Figura VI.7** ( $\approx 1$  Kcal/mol di cella unitaria).

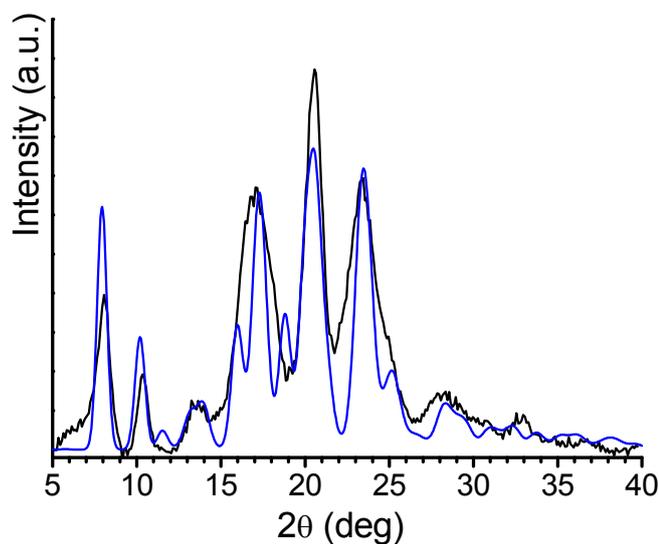


**Figura VI.9** - Modello di impacchettamento proposto per la struttura cristallina della forma clatrata  $\delta s$ -PS/*n*-esano secondo la cella unitaria triclina con costanti  $a = 1.78$  nm,  $b = 1.29$  nm,  $c = 0.77$  nm,  $\alpha = 94^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$  ed il gruppo spaziale  $P\bar{1}$ . (A) Proiezione lungo l'asse  $c$ . (B) Proiezione nel piano  $c(b+a/2)$ . In (B) sono mostrate solo una coppia di catene polimeriche enantiomorfe. Le distanze di non legame più corte (0.36 nm) tra gli atomi sono indicate con linee tratteggiate rosse. R = elica destrorsa, L = elica sinistrorsa.

In questo modello la molecola di *n*-esano assume una conformazione completamente *trans* e come trovato nel caso di altri clatrati  $\delta$  triclina [1,2], il suo asse molecolare non è perfettamente perpendicolare all'asse della catena polimerica ma leggermente inclinato.

Per questo modello l'impacchettamento è ancora molto buono e l'indice di disaccordo R risulta pari a 0.14 (vedi **Tabella A.4** in Appendice). Le coordinate frazionarie degli atomi di carbonio dell'unità asimmetrica per il modello di **Figura VI.9** sono invece riportate nella **Tabella A.5** dell'Appendice.

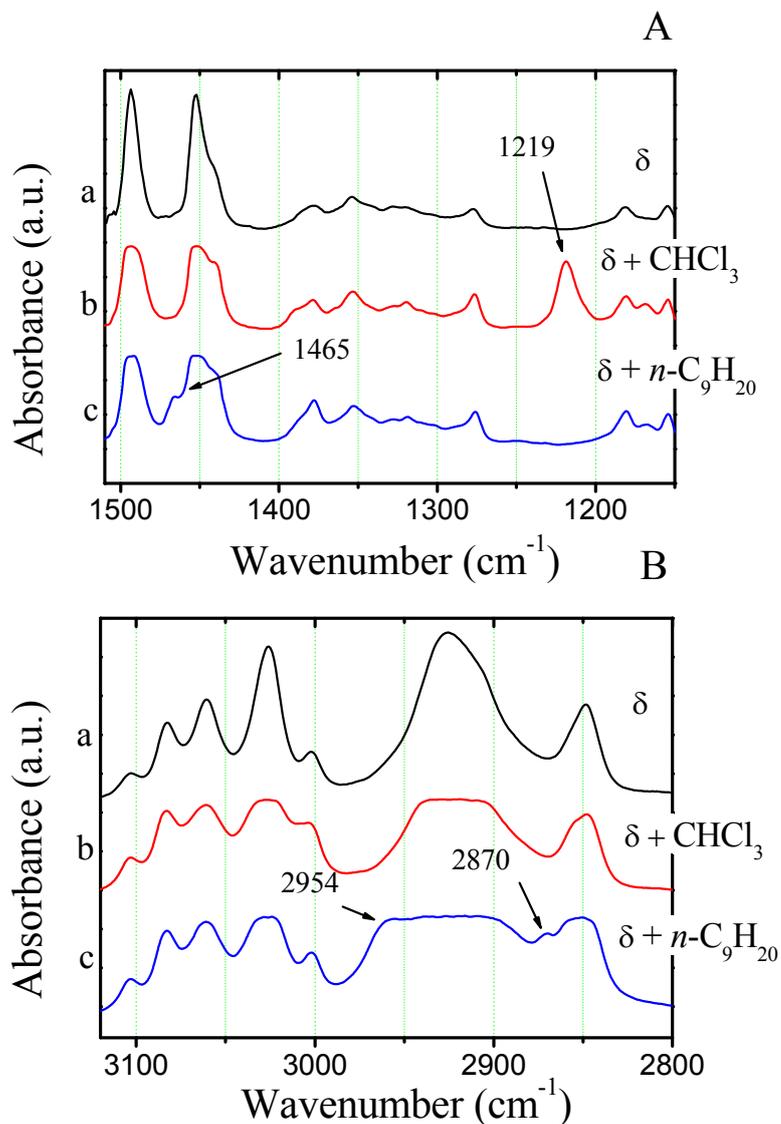
Un'ulteriore conferma della correttezza del modello è data in **Figura VI.10**, dove il profilo di diffrazione di polvere calcolato è confrontato con il profilo di diffrazione sperimentale (riportato in **Figura VI.6**), dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del background. Appare evidente un accordo abbastanza buono.



**Figura VI.10** - Confronto tra il profilo sperimentale (linea nera) di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di clatrato  $\delta$  s-PS/n-esano, dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del background (vedi Figura VI.6), con il profilo calcolato (linea blu) secondo il modello strutturale triclinico di Figura VI.9.

*Struttura cristallina del co-cristallo  $\delta$  del s-PS con n-nonano*

Anche in questo caso i campioni orientati di co-cristalli  $\delta$  s-PS/n-nonano sono stati preparati tramite procedura di *guest exchange* a partire da co-cristalli  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> ed il processo di scambio è stato monitorato mediante spettroscopia FT-IR (vedi **Figura VI.11**).



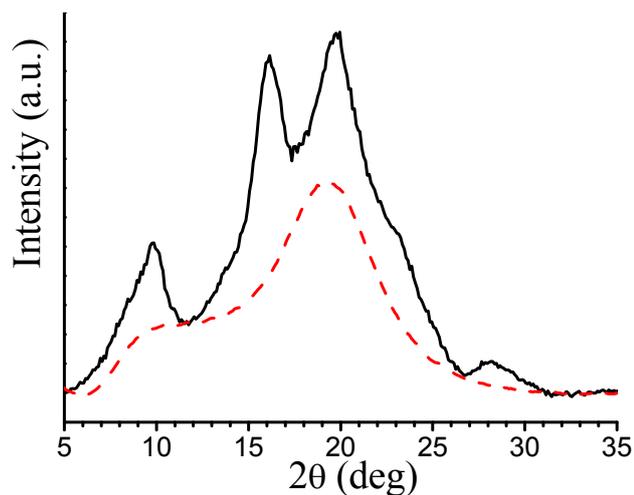
**Figura VI.11** - Variazioni dello spettro FT-IR durante il processo di scambio del n-nonano (curva c) in un campione orientato co-cristallino  $\delta$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> (curva b). (A) Intervallo dei numeri d'onda 1550-1100 cm<sup>-1</sup>. (B) Intervallo dei numeri d'onda 3100-2800 cm<sup>-1</sup>. Le stesse regioni dello spettro sono state riportate per confronto anche per la forma nanoporosa  $\delta$  (curva a). Quando la sostituzione delle molecole ospiti di CHCl<sub>3</sub> ha luogo, la banda a 1219 cm<sup>-1</sup> (dovuta alla deformazione del

legame C-H del cloroformio) diminuisce in intensità, mentre la spalla a  $1465\text{ cm}^{-1}$  (dovuta al bending simmetrico del  $\text{CH}_2$ ), a  $2870\text{ cm}^{-1}$  (dovuta allo stretching simmetrico del  $\text{CH}_3$  del n-esano) e a  $2954\text{ cm}^{-1}$  (dovuta allo stretching asimmetrico del  $\text{CH}_3$  del n-esano) aumentano d'intensità [8-11].

L'immagine di diffrazione di raggi X di un campione orientato è riportata in **Figura VI.12**, mentre la **Figura VI.13** mostra il profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato (già mostrato in **Figura VI.2 f**). La **Tabella VI.2** riporta la posizione di tutti i riflessi presenti nel pattern di diffrazione di fibra.



**Figura VI.12** - Immagine di diffrazione di raggi X di un film stirato uniassialmente in forma clatrata  $\delta s$ -PS/n-nonano. L'asse di fibra è verticale.



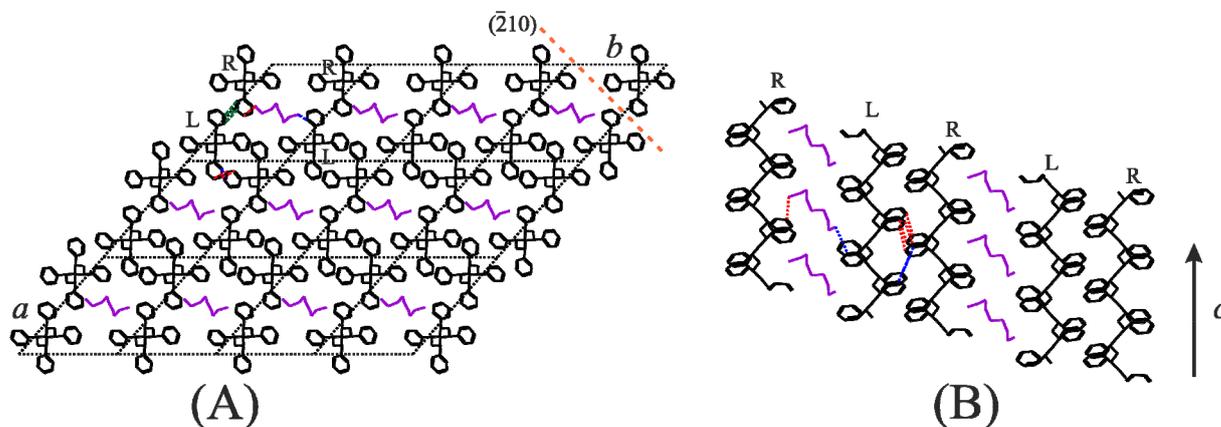
**Figura VI.13** - Profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato in forma clatrata  $\delta$  s-PS/n-nonano. Il contributo dell'amorfo e del background è indicato con una linea tratteggiata rossa.

**Tabella VI.2** - Angoli di diffrazione ( $2\theta_{obs}$ ) e distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) dei riflessi osservati sulle linee di strato ( $l$ ) nell'immagine di diffrazione di raggi X del campione co-cristallino  $\delta$  s-PS/n-nonano di Figura VI.12.

$l$	$2\theta_{obsd}$ (deg)	$d_{obsd}$ (nm)
0	8.55	1.03
0	9.85	0.90
0	16.15*	0.55
0	19.3*	0.46
1	14.0	0.63
1	16.1	0.55
1	19.8	0.45
1	23.15	0.38
2	24.5	0.36
2	28.1	0.32

\* riflesso *broad* (slargato).

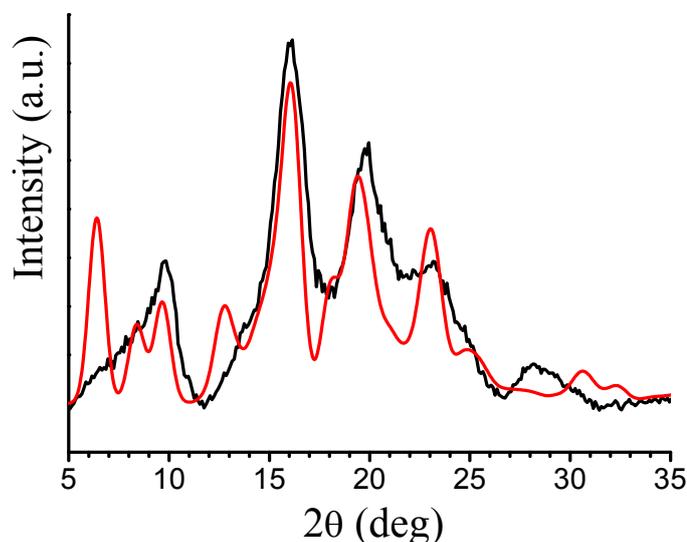
Seguendo una procedura analoga a quella descritta nel riferimento [2], i riflessi riportati in **Tabella VI.2** sono stati indicizzati in termini della seguente cella unitaria triclinica:  $a = 1.83 \text{ nm}$ ,  $b = 1.42 \text{ nm}$ ,  $c = 0.77 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 101^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 130^\circ$ . Utilizzando questa cella unitaria, abbiamo ottenuto allora un modello di impacchettamento di minima energia imponendo una molecola ospite per cella unitaria come proposto nel caso delle forme clatrate  $\delta$  del s-PS con dibenzofurano e dinitrobenzene (cioè un rapporto molare molecola ospite/unità monomerica di 1/8) [2], sotto il vincolo di una simmetria  $P1$ . Il modello di minima energia di impacchettamento ottenuto è mostrato in **Figura VI.14**.



**Figura VI.14** - Modello di impacchettamento proposto per la struttura cristallina della forma clatrate  $\delta$  s-PS/n-nonano secondo il gruppo spaziale  $P1$  utilizzando la cella unitaria triclinica:  $a = 1.83 \text{ nm}$ ,  $b = 1.42 \text{ nm}$ ,  $c = 0.77 \text{ nm}$ ,  $\alpha = 101^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 130^\circ$ . (A) Proiezione lungo l'asse  $c$ . (B) Proiezione di uno strato di catene enantiomorfe e di molecole ospiti lungo una direzione perpendicolare al piano  $(\bar{2}10)$  (la cui traccia è riportata da una linea tratteggiata arancione in (A)). Sono anche indicate le distanze di non legame più corte tra gli atomi (in verde per  $0.33 \text{ nm}$ , rosso per  $0.34 \text{ nm}$  e blu per  $0.35 \text{ nm}$ ).  $R$  = elica destrorsa,  $L$  = elica sinistrorsa.

Una conferma della correttezza del modello è data in **Figura VI.15**, dove il profilo di diffrazione di polvere calcolato è messo a confronto con il profilo di diffrazione sperimentale (riportato in **Figura VI.13**), dopo sottrazione del

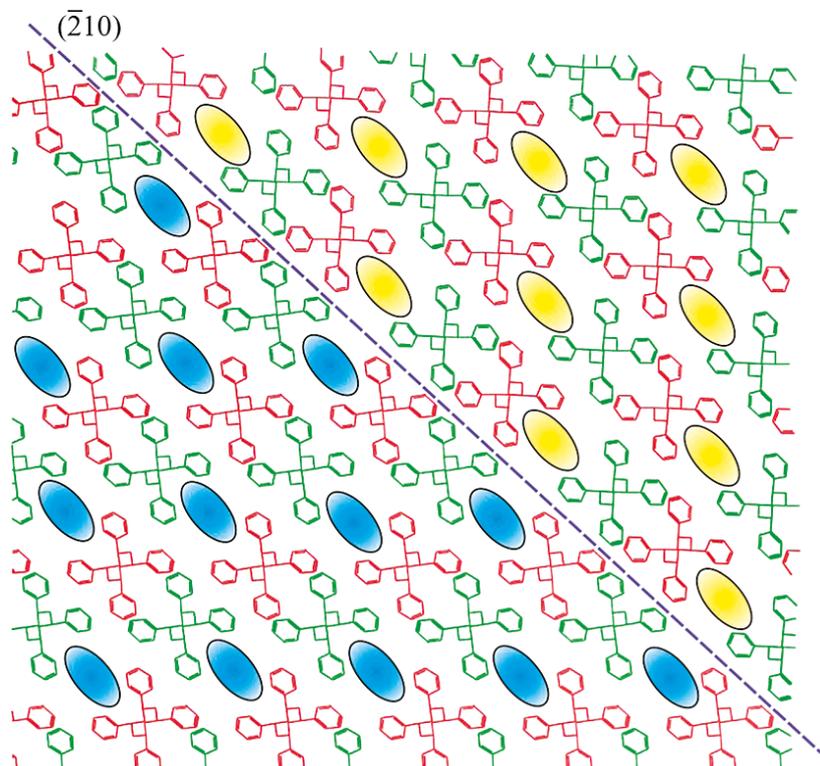
contributo dell'amorfo e del background. Appare evidente un accordo abbastanza buono.



**Figura VI.15** - Confronto tra il profilo sperimentale (linea nera) di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di clatrato  $\delta$ s-PS/n-nonano, dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del background (vedi Figura VI.13), con il profilo calcolato (linea rossa) secondo il modello strutturale triclinico proposto in Figura VI.14.

Come già suggerito nel riferimento [2], vale la pena aggiungere che l'accordo tra fattori di struttura calcolati ed osservati può essere migliorato con l'introduzione di un certo disordine strutturale nel modello triclinico di **Figura VI.14**. Infatti il disaccordo più grande che si ha per il riflesso equatoriale centrato a  $2\theta = 6.4^\circ$  (indicizzato come (100), vedi **Tabella A.6** in Appendice) può essere drammaticamente ridotto ipotizzando la presenza probabile di un disordine nell'alternanza di zone piene e vuote lungo il piano  $\bar{2}10$ . La presenza di disordine in clatrati triclinici simili è stata già discussa nel riferimento [2]. In particolare uno dei possibili disordini per questo genere di clatrati (riportato in **Figura VI.16** [2]), in cui due domini cristallini locali ordinati si uniscono lungo il piano  $\bar{2}10$ , si può estendere anche al caso del clatrato  $\delta$ s-PS/n-nonano. Nessun ulteriore affinamento è stato condotto poiché, come ipotizzato nel paragrafo precedente, questa struttura risulta essere analoga ad altre già descritte in letteratura [2].

Le coordinate frazionarie del modello di **Figura VI.14** e la lista completa delle intensità relative calcolate sono riportate rispettivamente nella **Tabella A.7** ed **A.6** dell'Appendice.



**Figura VI.16** - Rappresentazione schematica di un possibile disordine presente nella struttura triclinica proposta per i clatrati  $\delta$  del *s*-PS con dinitrobenzene e dibenzofurano, che mostra due domini cristallini locali ordinati che si uniscono lungo il piano indicato dalla linea blu tratteggiata. Le catene enantiomorfe destrorse sono riportate in rosso, in verde quelle sinistrorse. Le cavità in cui sono inserite le molecole ospiti appartenenti a ognuno dei due domini sono riportate in blu e giallo [2].

Vale la pena sottolineare che nel modello di **Figura VI.14** la molecola ospite di *n*-nonano è inclinata rispetto all'asse di catena polimerico e, in accordo con ciò che è già stato suggerito da Kaneko *et al.* [7], presenta una conformazione ripiegata (la sequenza degli angoli di torsione è  $G^+ (\sim) G^+ (\sim) T G^- (\sim) G^- (\sim) G^- (\sim)$ ).

Per determinare se la molecola ospite con una conformazione completamente *trans* potrebbe essere arrangiata nelle cavità di questa forma clatrata, è stata effettuata anche un'analisi sistematica di meccanica molecolare. Nonostante diversi tentativi, la nostra analisi ci ha fatto concludere che, per tale caso, nessun modello di impacchettamento soddisfacente potrebbe essere possibile senza introdurre un aumento considerevole del valore dell'energia di impacchettamento (fino a 40 Kcal/mole di cella unitaria). Questo incremento può essere facilmente spiegato se consideriamo la lunghezza della molecola di *n*-nonano che è di  $\approx 1.1$  nm nella conformazione ripiegata (proposta nel modello di **Figura VI.14**), mentre aumenta fino a  $\approx 1.5$  nm quando la molecola assume una conformazione tutta *trans*, una dimensione decisamente incompatibile con la cavità formata dalle catene polimeriche del modello suggerito (porterebbe alla comparsa di diverse distanze di 0.31 e 0.32 nm tra atomi di carbonio non legati appartenenti alle eliche polimeriche ed al *guest*). Questi dati ci inducono, pertanto, ad escludere la possibilità di disporre molecole flessibili di tal genere con una conformazione tutta *trans* in questo tipo di clatrati  $\delta$  del s-PS.

#### *Dati termogravimetrici*

La risoluzione delle strutture cristalline prima presentate per i clatrati  $\delta$  del s-PS con *n*-esano ed *n*-nonano hanno confermato le ipotesi strutturali fatte in base al grafico riportato in **Figura VI.3**. Al fine di avere un ulteriore supporto sperimentale per questi due casi nonché per i modelli strutturali ipotizzati per gli altri clatrati  $\delta$  con *n*-alcani riportati in **Figura VI.3**, abbiamo effettuato una dettagliata analisi termogravimetrica dei campioni preparati.

La **Tabella VI.3** riporta i dati termogravimetrici ottenuti sui campioni in polvere di clatrati  $\delta$  s-PS/*n*-alcani analizzati dopo tre mesi di esposizione all'aria. Questi dati sono stati già mostrati nella colonna (B) di **Figura VI.2**. E' evidente che questi dati supportano i modelli strutturali che sono stati suggeriti per i clatrati  $\delta$  contenenti *n*-esano e *n*-nonano come pure le ipotesi formulate per quelli contenenti *n*-eptano, *n*-ottano e *n*-decano.

In realtà, l'esposizione molto lunga all'aria dei campioni accompagnata dall'immutabilità dei profili di diffrazione dei raggi X durante questo periodo, ci ha permesso di ipotizzare che la molecola ospite è principalmente contenuta nella fase cristallina dei campioni. Considerando questa ipotesi ed un grado di cristallinità dei campioni uguale al 40 %, i contenuti di molecola ospite determinati mediante TGA sono in buon accordo con un rapporto molare *guest*/unità monomerica di 1/4 (corrispondente a strutture clatrate  $\delta$  monocline o leggermente tricline) nei casi dei clatrati contenenti *n*-esano e *n*-eptano, mentre il contenuto di *guest* per i campioni contenenti *n*-ottano, *n*-nonano e *n*-decano è in accordo migliore con un rapporto *guest*/unità monomerica di 1/8 (corrispondente alle nuove strutture clatrate  $\delta$  tricline descritte di recente).

**Tabella VI.3** - Frazioni in peso sperimentali e calcolate delle molecole di *n*-alcano nei campioni clatrati  $\delta$ s-PS/*n*-alcano studiati.

<b>Guest</b>	<b>A<sup>a</sup> (%)</b>	<b>B<sup>b</sup> (%)</b>	<b>C<sup>c</sup> (%)</b>	<b>D<sup>d</sup> (%)</b>
<i>n</i> -esano	6.9	<b>17.3</b>	<b>17.1</b>	9.4
<i>n</i> -eptano	5.7	<b>14.3</b>	<b>19.4</b>	10.7
<i>n</i> -ottano	5.2	<b>13.0</b>	21.5	<b>12.0</b>
<i>n</i> -nonano	4.4	<b>11.0</b>	23.5	<b>13.3</b>
<i>n</i> -decano	4.9	<b>12.3</b>	25.5	<b>14.6</b>

**a:** Frazione in peso sperimentale (dopo asciugamento all'aria per tre mesi) del *guest* determinata mediante analisi termogravimetrica.

**b:** Frazione in peso calcolata del *guest* assumendo che le molecole di *n*-alcano siano ospitate solamente nella fase clatrata dei campioni e che il grado di cristallinità sia uguale al 40 %.

**c:** Frazione in peso teorica del *guest* nell'ipotesi di un rapporto molare *n*-alcano/unità monomerica di 1/4.

**d:** Frazione in peso teorica del *guest* nell'ipotesi di un rapporto molare *n*-alcano/unità monomerica di 1/8.

#### *Effetto dei n-alcanti sulla cristallizzazione di campioni amorfi di s-PS*

Le strutture co-cristalline  $\delta$  del s-PS possono essere ottenute tramite diverse procedure. La maggior parte dei clatrati  $\delta$  può essere preparata per cristallizzazione da soluzione o per assorbimento di opportuni composti (ad esempio toluene o cloroformio) in campioni amorfi di s-PS come pure in campioni in forma  $\alpha$  o forma  $\gamma$  [3,22-24].

I clatrati  $\delta$  possono essere facilmente e rapidamente ottenuti anche per assorbimento della molecola ospite in campioni di s-PS in forma nanoporosa  $\delta$  oppure attraverso *guest exchange* in co-cristalli già formati contenenti altre molecole ospiti. In particolare, quest'ultimo metodo è stato proposto per incorporare nei siti del *guest* della forma  $\delta$  molecole molto grandi che altrimenti non produrrebbero forme clatrate, allargando considerevolmente il *range* delle possibili molecole ospiti anche a molecole funzionali [3,24]. A tal riguardo è necessario sottolineare che la cristallizzazione di film di s-PS amorfo quando trattati con solventi voluminosi, le cui molecole sono troppo grandi per essere racchiuse come *guest* delle fasi clatrate  $\delta$  del s-PS, generalmente conduce alla formazione di fase cristallina  $\gamma$  [25].

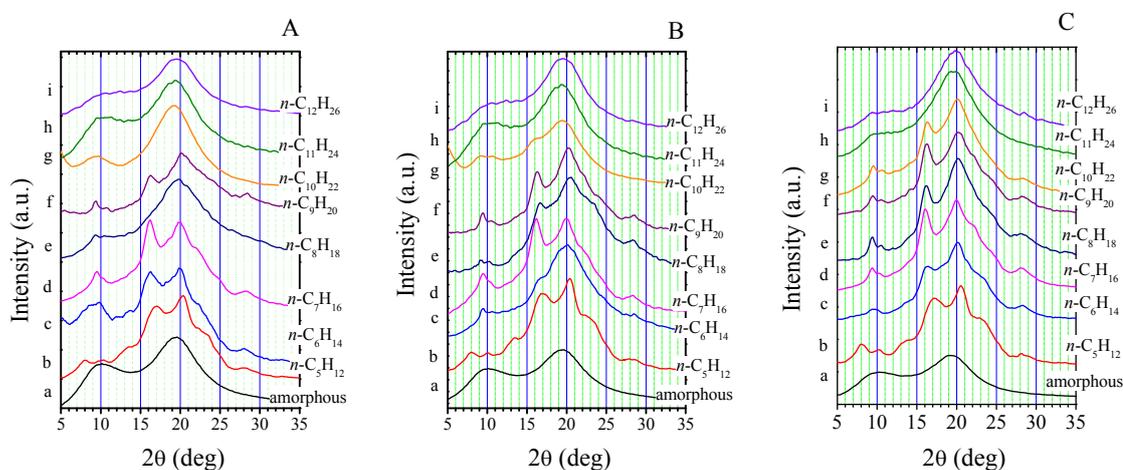
Sinora non è stato riportato alcun dato che riguardi la cristallizzazione di campioni amorfi di polistirene sindiotattico con *n*-alcani. In questo paragrafo vengono riportati alcuni risultati ottenuti in merito.

Campioni sotto forma di film di s-PS amorfo (100-150  $\mu\text{m}$ ) sono stati immersi in *n*-alcani liquidi puri (da *n*-esano a *n*-dodecano) a temperatura ambiente fino a 50 giorni e monitorati attraverso misure di diffrazione di polvere di raggi X a tempi differenti (vedi **Figura VI.17**).

Questi dati indicano chiaramente che questa classe di molecole ospiti può indurre la cristallizzazione di campioni amorfi di s-PS nella forma cristallina densa  $\gamma$ , senza tener conto dell'ingombro sterico dei *n*-alcani utilizzati nel processo di immersione. Questo permette di concludere che i clatrati  $\delta$  contenenti questa classe di molecole ospiti sono meno stabili della forma cristallina  $\gamma$ . Inoltre deve essere notato che, per quanto riguarda la molecola ospite di *n*-esano, una minore quantità di clatrato  $\delta$  è probabile che si formi per brevi tempi di esposizione (vedi curva *c* di **Figura VI.17** (A)) come rivelato dalla presenza di un riflesso slargato a  $2\theta \approx 8^\circ$  nel *pattern* di diffrazione di polvere. Comunque, questo clatrato  $\delta$  non è stabile per tempi di immersione più lunghi (vedi curve *c* in **Figura VI.17** (B-C)) poiché esso si trasforma in forma  $\gamma$ .

Spinti dal comportamento peculiare della molecola ospite di *n*-esano, abbiamo allora esposto campioni amorfi di s-PS anche a *n*-pentano. A differenza degli altri *n*-alcani esaminati, in questo caso si ottiene una forma clatrata  $\delta$  stabile (vedi curva *b* in **Figura VI.17** (A-C)). Per questo clatrato è da attendersi verosimilmente una struttura monoclina data la sua posizione nel grafico riportato in **Figura VI.3**.

Infine è da rilevare che i campioni immersi in *n*-undecano e *n*-dodecano non mostrano un'apprezzabile cristallizzazione anche per tempi di immersione fino a 50 giorni (vedi curve *h* ed *i* di **Figura VI.17** (C)).



**Figura VI.17** - Profili di diffrazione di polvere di campioni amorfi di s-PS immersi nei *n*-alcani indicati per: (A) 3 giorni, (B) 7 giorni, (C) 50 giorni. Sono anche riportati i profili di diffrazione di raggi X dei campioni amorfi di s-PS di partenza.

## Riferimenti bibliografici.

1. Tarallo O., Petraccone V., Daniel C., Guerra G., *Cryst.Eng.Comm.*, **2009**, 11, 2381.
2. Tarallo O., Petraccone V., Alburnia A.R., Daniel C., Guerra G., *Macromolecules*, **2010**, 43, 8549.
3. Gowd E.B., Tashiro K., Ramesh C., *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34, 280.
4. Uda Y., Kaneko F., Kawaguchi T., *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25, 1900.
5. Uda Y., Kaneko F., Kawaguchi T., *Macromolecules*, **2005**, 38, 3320.
6. Guerra G., Milano G., Venditto V., Loffredo F., Ruiz de Ballesteros O., Cavallo L., De Rosa C., *Macromol. Symp.*, **1999**, 138, 131.
7. Kaneko F., Uda Y., Kawaguchi T., Koichi U., Yamamuro O., *Macromol. Symp.*, **2006**, 242,113.
8. Gibian T.J., McKinney D.S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 1431.
9. Silverstein R.M., *Spectrometric identification of organic compounds, 7th ed. New York: John Wiley & Sons*, **2005**.
10. Schachtschneider J.H., Snyder R.G., *Spectrochim. Acta*, **1963**, 19, 117.
11. Snyder R.G., *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 1316.
12. Torres F.J., Civalleri B., Meyer A., Musto P., Alburnia A.R., Rizzo P., Guerra G., *J. Chem. Phys. B*, **2009**, 113, 5059.
13. Daniel C., Montefusco T., Rizzo P., Musto P., Guerra G., *Polymer*, **2010**, 51, 4599.
14. De Rosa C., Guerra G., Petraccone V., Pirozzi B., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4147.
15. Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., *Eur. Polym. J.*, **2010**, 46, 456.
16. Milano G., Venditto V., Guerra G., Cavallo L., Ciambelli P., Sannino D., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 1506.
17. Chatani Y., Shimane Y., Inagaki T., Iijtsu T., Yukimori T., Shikuma H., *Polymer*, **1993**, 34, 1620.
18. De Rosa C., Rizzo P., Ruiz de Ballesteros O., Petraccone V., Guerra G., *Polymer*, **1999**, 40, 2103.
19. Tarallo O., Petraccone V., *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 1351.
20. Chatani Y, Inagaki T, Shimane Y, Shikuma H. *Polymer* **1993**; 34: 4841-4845.
21. Tarallo O., Petraccone V., *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 672.
22. Guerra G., Vitagliano V., De Rosa C., Petraccone V., Corradini P., *Macromolecules*, **1990**, 23, 1539.
23. Chatani Y., Stimane Y., Inoue Y., Inagaki T., Ishioka T., Iijtsu T., Yukimori T., *Polymer*, **1992**, 33, 488.
24. Milano G., Guerra G., *Progr. Mater. Sci.*, **2009**, 54, 68.
25. Rizzo P., Alburnia A.R., Guerra G., *Polymer*, **2005**, 46, 9549.

## CAPITOLO VII

### Co-cristalli $\epsilon$ del polistirene sindiotattico con *n*-alcani: *guest uptake* e struttura cristallina.

#### *VII.1 Introduzione.*

Per quanto riguarda le fasi co-cristalline  $\epsilon$  finora è stato mostrato fondamentalmente l'ottenimento di clatrati  $\epsilon$  solo per molecole rigide [1-4] ed una completa analisi della loro struttura cristallina è stata riportata soltanto nel caso della forma clatrata  $\epsilon$  contenente 4-nitroanilina [3].

Inoltre allo scopo di mettere in luce la selettività conformazionale dei canali della forma nanoporosa  $\epsilon$  con molecole ospiti flessibili, sono stati riportati diversi dati preliminari nel caso della fase co-cristallina contenente 1,2-dicloroetano (DCE) [2]. In particolare, studi di assorbimento condotti con DCE hanno dimostrato che essenzialmente solo il suo conformero *trans* è incluso nella fase co-cristallina, mentre entrambi i conformeri *trans* e *gauche* vengono inclusi nella fase amorfa [2].

In questo capitolo per chiarire la disposizione di una molecola ospite flessibile nella fase co-cristallina  $\epsilon$  del s-PS, è stato effettuato uno studio sull'ottenimento di campioni in forma co-cristallina  $\epsilon$  con una serie di *n*-alcani ed è stata condotta un'indagine sulle strutture cristalline *host-guest* di tali clatrati  $\epsilon$ .

## VII.2 Parte sperimentale.

### Materiali

I solventi utilizzati (cloroformio, *n*-alcani (da *n*-esano a *n*-dodecano), acetonitrile, disolfuro di carbonio e toluene) sono stati tutti acquistati dalla *Aldrich* ed utilizzati direttamente senza ulteriore purificazione; il polimero utilizzato presenta le stesse caratteristiche chimico-fisiche già riportate nei capitoli precedenti.

### Preparazione dei campioni

I campioni orientati di clatrato  $\epsilon$  s-PS/*n*-alcano sono stati ottenuti per immersione diretta nei vari idrocarburi di campioni orientati in forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente (per 36-48 h), tenendo fissi gli estremi dei campioni.

I campioni orientati di clatrato  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> sono stati a loro volta preparati trattando campioni orientati in forma  $\gamma$  con cloroformio liquido per 24 h a temperatura ambiente (sempre tenendone fissi gli estremi).

I campioni di s-PS in forma cristallina  $\gamma$  sono stati ottenuti per ricottura a 135°C per 24 h di film in forma nanoporosa  $\delta$  che, a loro volta, sono stati preparati mediante trattamenti a temperatura ambiente di film mesomorfi (orientati uniassialmente) con vapori di CS<sub>2</sub> per 48 h, seguiti da trattamenti termici a 40°C sotto vuoto per 48 h.

I film mesomorfi di polistirene sindiotattico a loro volta sono stati preparati per stiro uniassiale al 300% di film amorfi ad una velocità di stiro di 0.1 s<sup>-1</sup>, nell'intervallo di temperatura 105-110°C con un dinamometro *INSTRON 4301*. I film amorfi (spessori di 150 - 200  $\mu$ m) sono stati ottenuti per estrusione dal fuso con una testa di estrusore di 200 mm  $\times$  0.5 mm.

I campioni non orientati di clatrati  $\epsilon$  con *n*-alcani sono stati ottenuti per immersione di polveri in forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> a temperatura ambiente nell'idrocarburo liquido puro per 3-11 giorni in dipendenza della lunghezza della molecola di *n*-alcano.

In realtà campioni non orientati di clatrati  $\epsilon$  s-PS/*n*-alcano sono stati preparati anche per assorbimento diretto del solvente in campioni di forma nanoporosa  $\epsilon$  senza ricorrere al processo di *guest-exchange*; i risultati sono uguali ma per la serie di *guest* in analisi è da preferire quest'ultimo metodo al primo, in quanto richiede tempi molto più rapidi per la formazione della fase co-cristallina  $\epsilon$ .

I campioni non orientati di clatrato  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> sono stati preparati per immersione in cloroformio liquido di polveri in forma cristallina  $\gamma$  a temperatura ambiente per 24 h. Le polveri di forma  $\gamma$  sono state ottenute a loro volta per ricottura a 135°C per 12 h di polveri clatrate  $\delta$  s-PS/toluene ottenute per *casting* a partire da una soluzione di *pellets* di s-PS in toluene.

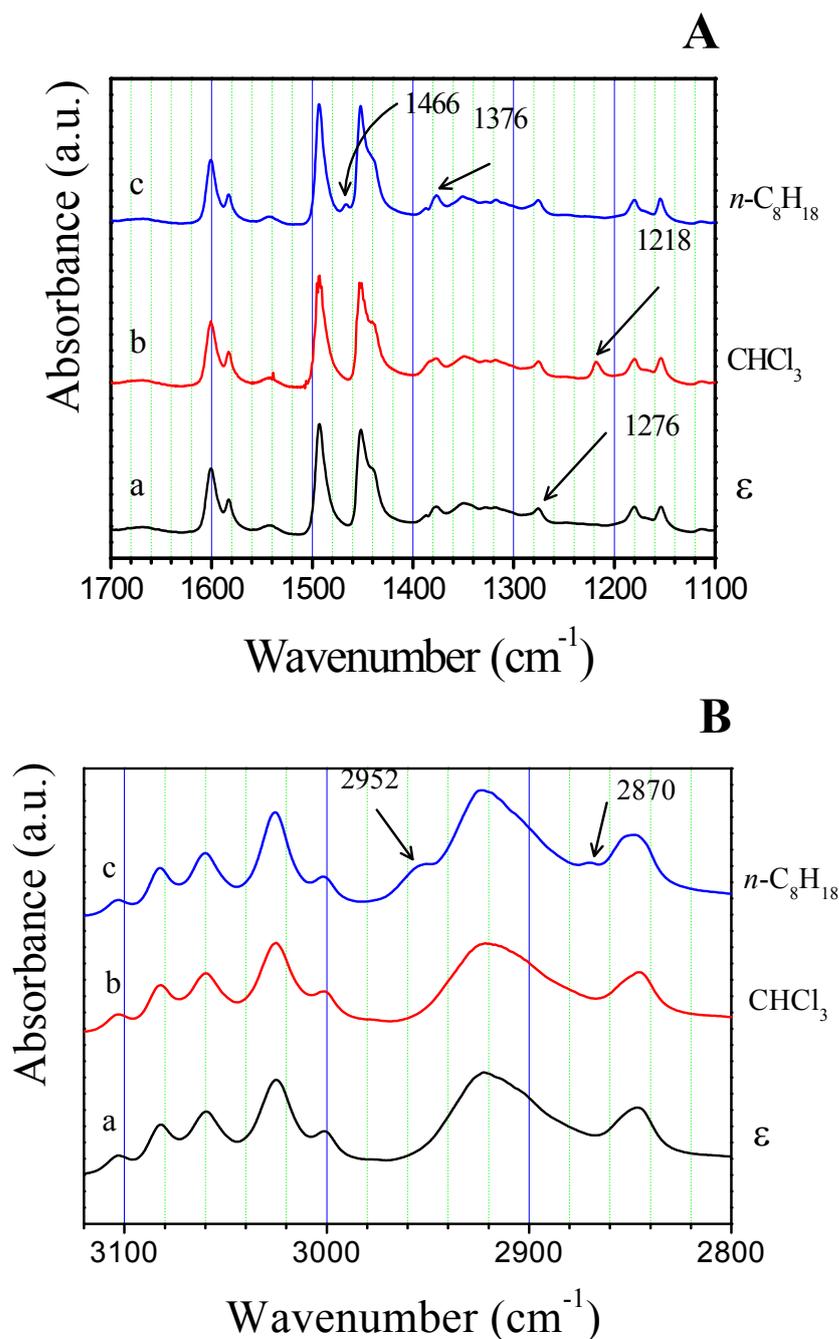
### VII.3 Risultati e discussione.

Campioni orientati e non orientati di co-cristalli  $\epsilon$  del s-PS sono stati ottenuti per la prima volta con *n*-alcani nell'intervallo da *n*-esano a *n*-dodecano attraverso un processo di *guest exchange* a partire da clatrati  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub>.

La **Figura VII.1** mostra il cambiamento dello spettro FT-IR di un co-cristallo  $\epsilon$  s-PS/CHCl<sub>3</sub> dopo immersione in *n*-ottano e la formazione di un co-cristallo  $\epsilon$  s-PS/*n*-ottano. Per confronto sono anche riportati gli spettri FT-IR per la forma nanoporosa  $\epsilon$ . Come riportato in letteratura nel caso delle forme co-cristalline  $\delta$  del s-PS con *n*-alcani [5,6], il processo di scambio è stato monitorato seguendo le variazioni di intensità di diverse bande nelle regioni 1100-1700 cm<sup>-1</sup> (**Figura VII.1 A**) e 2800-3150 cm<sup>-1</sup> (**Figura VII.1 B**). In particolare, la rimozione del cloroformio dal campione e la sua sostituzione con *n*-ottano è rivelata dalla scomparsa della banda a 1218 cm<sup>-1</sup>, dovuta alla deformazione del C-H del cloroformio [7] e dalla

comparsa concomitante della banda a  $1466\text{ cm}^{-1}$  corrispondente alla *scissoring* dei legami C-H nel gruppo metilenico [8]. Al contempo la banda a  $1376\text{ cm}^{-1}$ , tipica del polimorfo  $\epsilon$  [9], subisce un piccolo incremento della sua intensità quando il *n*-alcano è assorbito, dovuto al contributo del *bending* simmetrico del gruppo metilico del *n*-ottano [5,8]. Un'altra conferma dell'*uptake* del *n*-alcano nel campione può essere ottenuta osservando la comparsa di una larga spalla a  $2952\text{ cm}^{-1}$  (dovuta allo stiramento asimmetrico del gruppo metilico dell'*n*-ottano) [10,11] e di una banda molto debole che emerge a circa  $2870\text{ cm}^{-1}$  (dovuta allo stiramento simmetrico del gruppo  $\text{CH}_3$ ) [8] (vedi **Figura VII.1 B**).

D'altra parte vale la pena sottolineare che i picchi di assorbimento caratteristici della conformazione della catena polimerica elicoidale  $s(2/1)2$  (ovvero delle catene polimeriche incluse nella fase cristallina  $\epsilon$  del s-PS), come il modo di deformazione del C-H a  $1276\text{ cm}^{-1}$ , rimangono quasi invariati [9].

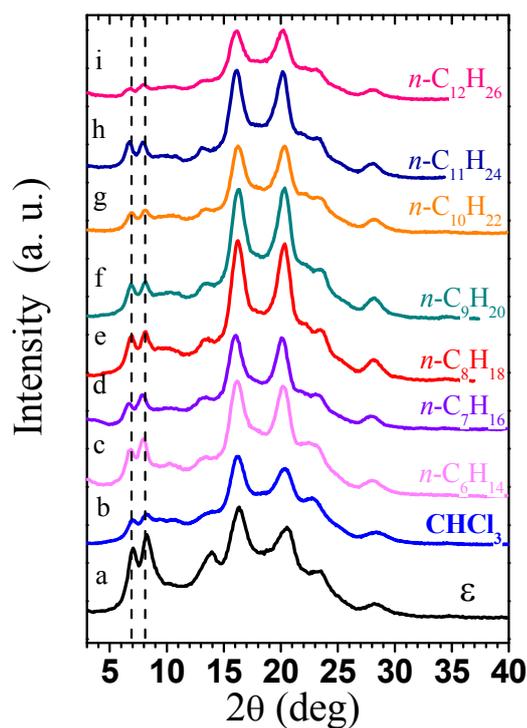


**Figura VII.1** - Spettri FT-IR di campioni non orientati di *s*-PS in forma: nanoporosa  $\epsilon$  (in nero), clatrata  $\epsilon$  con  $\text{CHCl}_3$  (in rosso) e con *n*-ottano (in blu). Intervallo dei numeri d'onda: (A)  $1100\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ ; (B)  $2800\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$ .

Una volta che la rimozione del  $\text{CHCl}_3$  e l'*uptake* del *n*-alcano nel campione sono stati verificati, la conferma dell'inclusione dei *n*-alcani nella fase cristallina del polimero (ovvero che le molecole di cloroformio ospitate nei canali della forma

nanoporosa  $\epsilon$  sono state sostituite da molecole di  $n$ -alcano) è stata dedotta dai dati di diffrazione di raggi X ottenuti.

La **Figura VII.2** mostra i profili di diffrazione di raggi X di campioni non orientati di forme clatrate  $\epsilon$  s-PS/ $n$ -alcano insieme a quelli di una polvere in forma nanoporosa  $\epsilon$  e di una polvere in forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/cloroformio. In accordo con quanto già riportato in letteratura [3,4], confrontando i profili di diffrazione di raggi X della forma nanoporosa  $\epsilon$  (**Figura VII.2 a**) con quelli dei clatrati  $\epsilon$  contenenti i  $n$ -alcani (**Figura VII.2 c-i**), è evidente che, quando un *guest* è ospitato nei canali, le intensità dei primi due riflessi del profilo di polvere (indicizzati come (110) e (020)) diminuiscono rispetto a quelle degli altri riflessi [3,4]. L'*uptake* dei  $n$ -alcani è rivelato anche dalla presenza di un picco di diffrazione centrato intorno a  $2\theta \approx 13.2^\circ$  che nella forma nanoporosa  $\epsilon$  si sposta a  $2\theta \approx 14^\circ$  [2,3].



**Figura VII.2** - Profili di diffrazione di raggi X del s-PS in forma nanoporosa  $\epsilon$  (a), del co-cristallo  $\epsilon$  con cloroformio (b) e dei clatrati  $\epsilon$  contenenti  $n$ -alcani: (c)  $n$ -esano; (d)  $n$ -eptano; (e)  $n$ -ottano; (f)  $n$ -nonano; (g)  $n$ -decano; (h)  $n$ -undecano; (i)  $n$ -dodecano.

Per questi campioni il contenuto di molecola ospite, determinato dall'analisi termogravimetrica (TGA) una volta che essi fossero asciutti al tatto, è nell'intervallo 5-13% in dipendenza del *n*-alcano e del tempo di immersione.

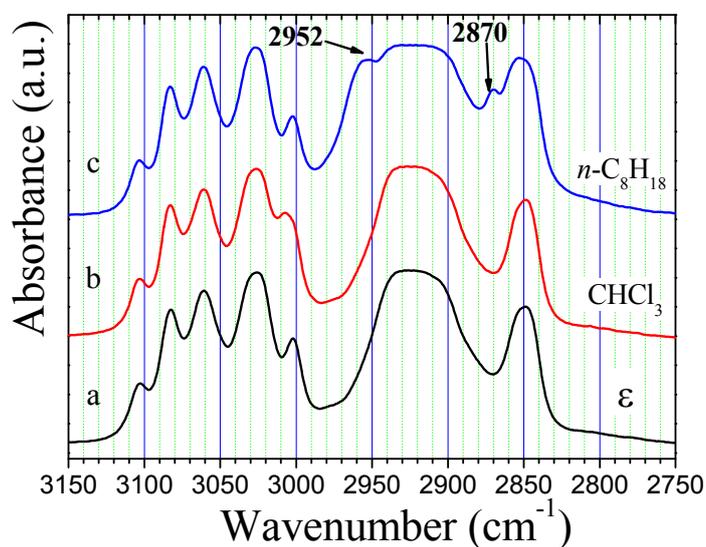
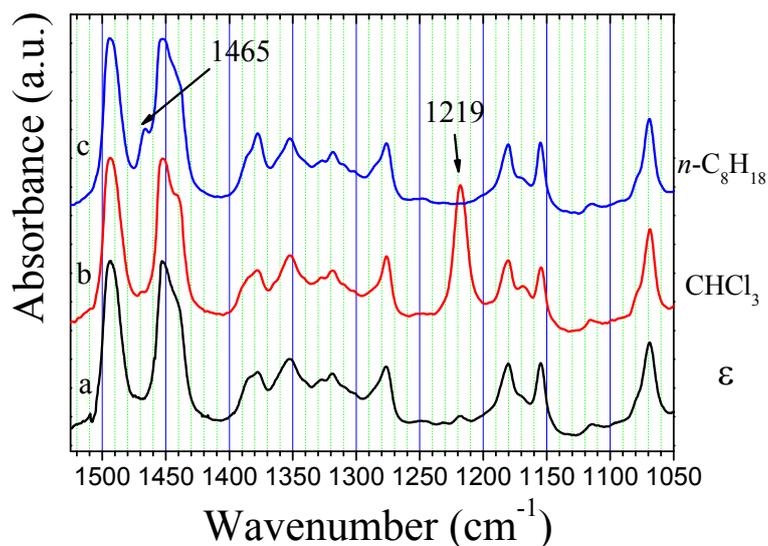
Nonostante il crescente ingombro delle molecole ospiti utilizzate (che va da  $\approx 118 \text{ nm}^3$  nel caso del *n*-esano a  $\approx 226 \text{ nm}^3$  per il *n*-dodecano)\*, la posizione dei riflessi nei profili di diffrazione di raggi X mostrati in **Figura VII.2** rimane praticamente costante. In particolare, cambiando la molecola ospite, i primi due riflessi a più bassi valori di  $2\theta$  ( $2\theta_{\text{Cu-K}\alpha} \approx 6.9^\circ$  e  $8.1^\circ$ , indicizzati rispettivamente come (110) e (020)) non variano la loro posizione se confrontati con la fase  $\epsilon$  vuota di partenza [2]. Questo è in linea con quanto è già stato trovato nel caso di altri clatrati  $\epsilon$  descritti per questo polimero con molecole che presentavano una forma adatta alle cavità a canale [2,3,12]. Tale fatto ci ha suggerito che anche in questi casi la cella unitaria delle forme clatrate doveva coincidere con quella della fase nanoporosa  $\epsilon$  (entro l'errore sperimentale).

Per confermare queste ipotesi e determinare le possibili conformazioni assunte dalle molecole di *n*-alcano confinate nei canali, è stata esaminata in dettaglio la struttura cristallina del clatrato  $\epsilon$  s-PS/*n*-ottano.

Campioni orientati della forma clatrata  $\epsilon$  del s-PS con *n*-ottano sono stati preparati come descritto nel paragrafo VII.2. La rimozione della molecola ospite di cloroformio e la sua sostituzione con *n*-ottano è stata confermata dalla spettroscopia FT-IR (vedi **Figura VII.3**). La **Figura VII.4** mostra un tipico profilo di diffrazione di raggi X di un campione orientato della forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/*n*-ottano. Tutti i riflessi osservati nell'immagine di diffrazione di fibra sono riportati in **Tabella VII.1**. In **Figura VII.5** è riportato anche il profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato.

---

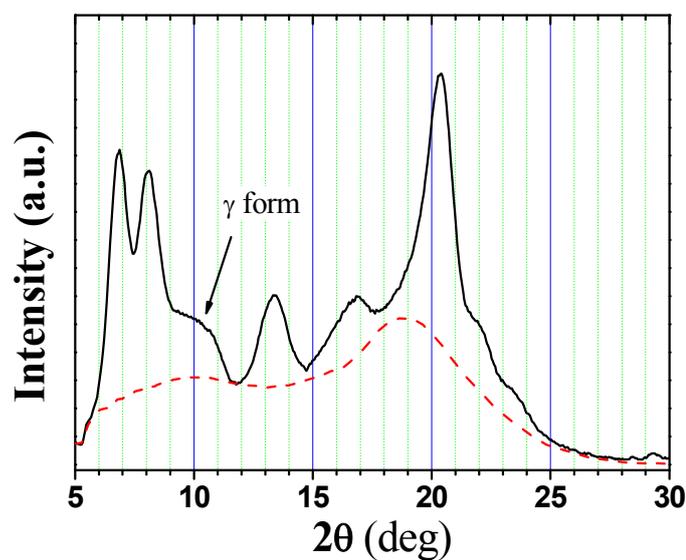
\* I volumi delle molecole ospiti sono stati determinati con il modulo *Connolly Surface* del *Cerius<sup>2</sup>* utilizzando una *probe* con raggio di 0.11 nm ed una densità di punto di 0.1 nm<sup>-2</sup>.



**Figura VII.3** - Variazione degli spettri FT-IR durante il processo di scambio del *n*-ottano in un campione orientato di co-cristallo  $\epsilon$  *s*-PS/ $\text{CHCl}_3$ . La sostituzione del  $\text{CHCl}_3$  con la molecola ospite di *n*-ottano causa la scomparsa della banda a  $1219 \text{ cm}^{-1}$  (dovuta alla deformazione del C-H del cloroformio), la comparsa di un piccolo picco a  $1465 \text{ cm}^{-1}$  (dovuta al bending simmetrico del  $\text{CH}_2$  del *n*-ottano), la comparsa di una spalla a  $2952 \text{ cm}^{-1}$  (dovuta al modo di stiramento asimmetrico del gruppo  $\text{CH}_3$  del *n*-ottano) e di un picco a  $2870 \text{ cm}^{-1}$  (dovuto allo stiramento simmetrico del gruppo  $\text{CH}_3$  del *n*-ottano).



(A)

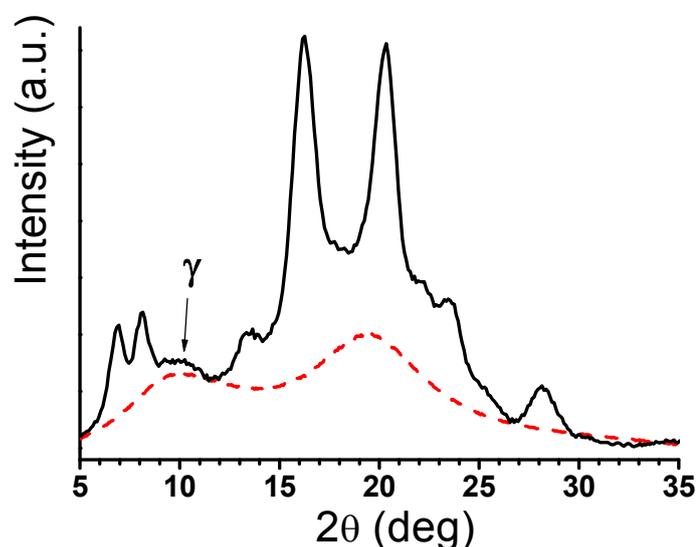


(B)

**Figura VII.4** - (A) Immagine di diffrazione di raggi X di un campione orientato di forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/n-ottano. L'asse di fibra è verticale. Nel corrispondente profilo di intensità equatoriale (B) la freccia indica le posizioni dei riflessi dovuti ad una piccola quantità di forma  $\gamma$ . In (B) il contributo dell'amorfo e del background è indicato con una linea tratteggiata.

**Tabella VII.1** - Angoli di diffrazione ( $2\theta_{obs}$ ), distanze di Bragg ( $d_{obs}$ ) ed intensità ( $I_{obs}$ ) espresso in unità arbitrarie (u.a.) dei riflessi osservati sulle linee di strato ( $l$ ) nell'immagine di diffrazione di raggi X della forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/n-ottano di Figura VII.4 (A) dopo sottrazione del contributo dell'amorfo e del background.

$l$	$2\theta_{obs}$ (deg)	$d_{obs}$ (nm)	$I_{obs}$ (u.a.)
0	6.9	1.28	1775
0	8.1	1.09	1708
0	13.4	0.66	872
0	16.9	0.52	808
0	20.4	0.44	2920
0	22.0	0.40	902
1	16.0	0.55	4879
1	20.1	0.44	4099
1	23.4	0.38	1022
2	24.5	0.36	985
2	28.0	0.32	1024



**Figura VII.5** - Profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato di co-cristallo  $\epsilon$  s-PS/n-ottano. Il contributo dell'amorfo e del background è indicato con una linea tratteggiata. Una piccola quantità di forma  $\gamma$  è rivelata dalla presenza di un alone slargato a  $2\theta \approx 9-10^\circ$  (indicato con una freccia).

Come già sottolineato per i campioni non orientati, i dati sperimentali riportati in **Tabella VII.1** sono in accordo, come nel caso del clatrato  $\epsilon$  s-PS/NA, con la cella unitaria ortorombica (di assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm) ed il gruppo spaziale  $Pbcn$  proposti per la forma nanoporosa  $\epsilon$ . Questo indica che l'impacchettamento cristallino delle catene nella forma clatrata rimane essenzialmente inalterato.

A questo punto per poter procedere all'indagine della struttura cristallina *host-guest* in questione è necessario rifare le stesse considerazioni già effettuate nel caso del clatrato  $\epsilon$  del s-PS con 4-nitroanilina; in primo luogo, la natura continua dei canali della forma nanoporosa  $\epsilon$  permette l'impilamento di un numero variabile di molecole ospiti per unità monomerica (il cui massimo valore dipende solo dal loro ingombro di van der Waals).

In particolare, nell'ipotesi che la molecola ospite in questione si disponga nei canali con il proprio asse molecolare principale parallelo all'asse di catena  $c$ , l'inserimento di un *guest* con una lunghezza maggiore del periodo di ripetizione dell'asse  $c$  rende la struttura clatrata  $\epsilon$  non più esattamente periodica, in quanto la simmetria non può essere conservata eccetto che per le sole catene polimeriche.

Inoltre se nel reticolo le catene sono disposte secondo il gruppo spaziale  $Pbcn$ , le cavità che sono da loro delimitate avranno le simmetrie che derivano da quel gruppo spaziale. Di conseguenza, le molecole ospiti potranno arrangiarsi in differenti regioni dei canali secondo diversi ma energeticamente equivalenti modi connessi da questi elementi di simmetria. Per questo motivo ci si può aspettare che la struttura, almeno in proiezione equatoriale, possa essere considerata periodica con la simmetria richiesta dal gruppo spaziale  $Pbcn$ . Quindi è stata effettuata una valutazione dell'indice di disaccordo con i dati derivanti dal profilo di diffrazione di fibra solamente per i riflessi equatoriali imponendo una simmetria  $Pbcn$ .

Dunque, seguendo la procedura già proposta nel capitolo V per la molecola di 4-nitroanilina è stata condotta una valutazione dell'accordo tra dati sperimentali e dati calcolati sull'intero spettro solamente per il profilo di diffrazione di polvere. In questo caso abbiamo descritto il modello utilizzando una simmetria  $P1$  ed una "supercella" con lo stesso asse  $a$  e  $b$  riportato in precedenza, ma con un asse  $c$  che è

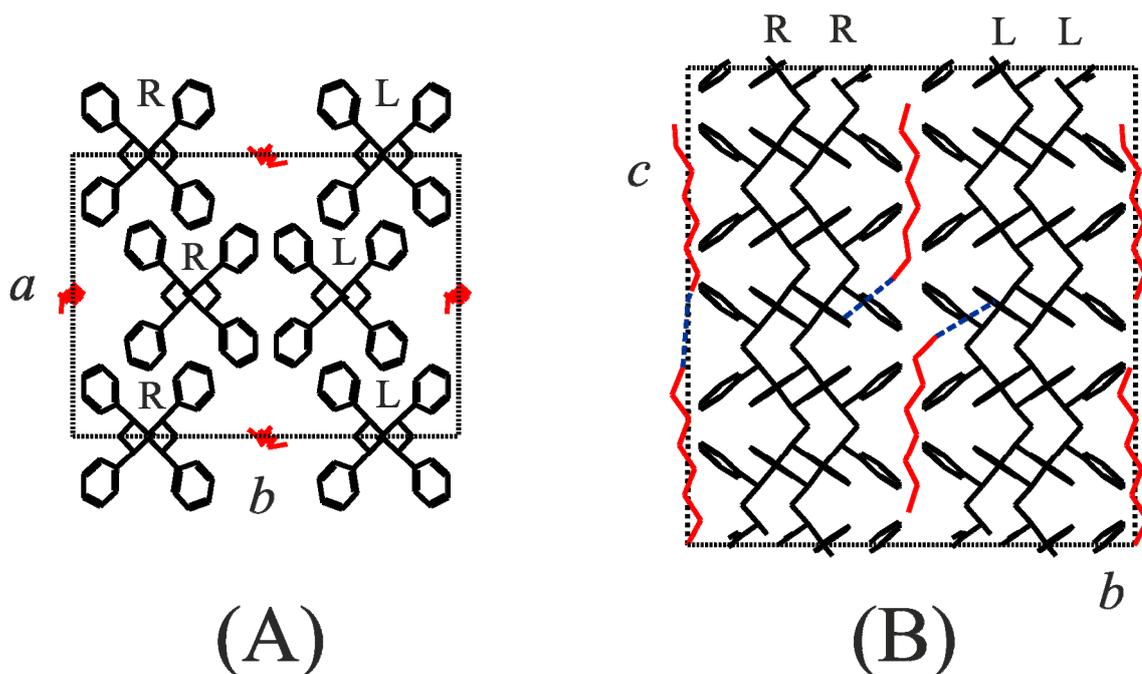
un multiplo del periodo di ripetizione di catena e scelto in modo tale da avere la più piccola cella con il massimo riempimento del canale (espresso da un numero intero di molecole ospiti).

Come prima ipotesi di lavoro, per scegliere una “supercella” adatta al caso presente è stato assunto che la molecola di *n*-ottano fosse in una conformazione completamente *trans*-planare. In tal caso l’ingombro di van der Waals lungo il proprio asse molecolare principale è  $\approx 1.2$  nm. Nell’ipotesi che le molecole ospiti si dispongano con il loro asse esattamente parallelo all’asse *c*, la “supercella” che soddisfa le condizioni di cui sopra ha un periodo di ripetizione di 2.37 nm (tre volte quello della forma nanoporosa  $\epsilon$ ). In tale “supercella” in ogni canale possono essere ospitate un massimo di due molecole ospiti di *n*-ottano.

La disposizione delle molecole ospiti nei canali è stata trovata attraverso calcoli di meccanica molecolare. In questa analisi è stata usata la “supercella” precedentemente descritta, in cui le eliche polimeriche sono state fissate secondo la situazione di minima energia trovata per la simmetria *Pbcn* nel caso della forma nanoporosa  $\epsilon$  [2]. In un primo momento è stata analizzata la disposizione di una singola molecola ospite in ogni canale. Poi sono stati riempiti i canali con il massimo numero (due) di *guest*.

Nel primo caso abbiamo trovato diversi arrangiamenti della singola molecola ospite caratterizzati da un’energia di impacchettamento molto simile (oltre a quelli correlati dalla simmetria dei canali come discusso precedentemente). E’ da notare che in tutti gli arrangiamenti trovati esistono diversi gradi di libertà sia per la posizione della molecola lungo l’asse del canale che riguardo all’orientazione del piano molecolare principale del *guest* (ovvero quello identificato dallo scheletro a *zig-zag*).

Un possibile arrangiamento delle molecole di *n*-ottano nei canali della fase nanoporosa è mostrato in **Figura VII.6**. Nel modello l’impacchettamento è molto buono poiché tutte le distanze di non legame tra atomi di carbonio sono più grandi di 0.36 nm (con l’eccezione di sole tre distanze che sono uguali a 0.36 nm come indicato in **Figura VII.6**).



**Figura VII.6** - Modello di impacchettamento per la struttura cristallina della forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/n-ottano corrispondente ad una delle possibili situazioni di minima energia trovate imponendo un massimo riempimento della cella unitaria ortorombica con costanti  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 2.37$  nm. (A) Proiezione lungo l'asse  $c$  e (B) proiezione lungo l'asse  $a$ . Le distanze di non legame più corte (0.36 nm) sono indicate con linee tratteggiate blu.

$R$  = catene elicoidali destrorse,  $L$  = catene elicoidali sinistrorse.

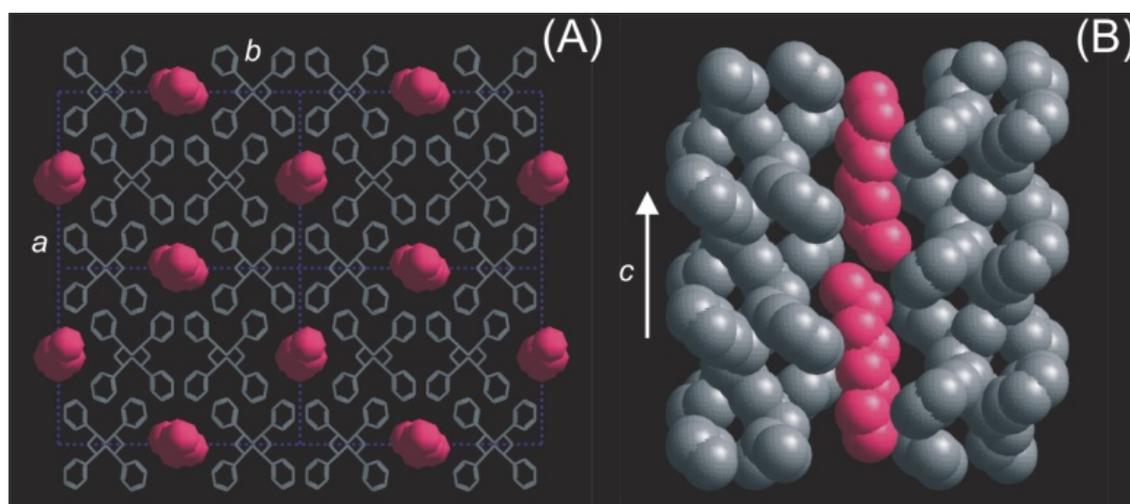
Come ci si aspettava, secondo i nostri modelli di minima energia, la molecola di  $n$ -alcano è disposta nei canali con una conformazione tutta *trans*. Per determinare se potevano essere possibili arrangiamenti del *guest* in conformazioni differenti è stata condotta anche un'analisi sistematica di meccanica molecolare. Nonostante i diversi tentativi effettuati, la nostra analisi ha concluso che nessun modello di impacchettamento soddisfacente poteva essere possibile per questi casi, senza introdurre un aumento nell'energia di impacchettamento non altrimenti giustificabile.

In realtà, anche la sola introduzione di un legame *gauche* terminale in una molecola di  $n$ -ottano tutta *trans* aumenta l'energia di impacchettamento di  $\approx 10$  kcal/mole di cella unitaria. Questi dati ci inducono a escludere la possibilità di

arrangiare un *guest* flessibile con una conformazione differente da quella completamente *trans*, confermando la selettività già riportata in letteratura nel caso del 1,2-dicloroetano [2].

Tali risultati sono in linea con il fatto recentemente osservato che, nel caso del clatrato  $\epsilon$  s-PS/TEMPO [12] (dove il *guest* è rappresentato da una molecola rigida globulare, che ha un ingombro medio di  $\approx 0.8$  nm maggiore, del diametro medio dei canali della forma nanoporosa  $\epsilon$  pari a  $\approx 0.5$  nm), la struttura co-cristallina può essere ottenuta solo grazie ad un aumento della dimensione della cella unitaria (come può essere dedotto dallo *shift* dei riflessi (110) e (020) a valori di  $2\theta$  più bassi di quelli registrati nel caso della forma nanoporosa  $\epsilon$  di partenza [2]), per la mancanza di libertà conformazionale della molecola ospite, che non è in grado di “adattarsi” alla forma a canale della cavità.

In **Figura VII.7** è riportata una rappresentazione più dettagliata della sistemazione della molecola di *n*-ottano nei canali secondo il modello del clatrato  $\epsilon$  s-PS/*n*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> riportato in **Figura VII.6**, che mette in evidenza l’adattamento quasi perfetto della molecola idrocarburica nei canali della forma nanoporosa  $\epsilon$ .



**Figura VII.7** - Modello di impacchettamento dei co-cristalli  $\epsilon$  del s-PS contenenti *n*-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>. In (A) sono riportate quattro celle unitarie. In (B) sono mostrate solamente una coppia di catene che delimitano il canale.

Sulla base del modello descritto abbiamo valutato l'accordo tra fattori di struttura sperimentali e calcolati utilizzando separatamente i dati ottenuti dalla linea di strato equatoriale dell'immagine di diffrazione di fibra mostrata in **Figura VII.4** (A) ed il profilo di diffrazione di raggi X di un campione non orientato riportato in **Figura VII.5**.

Per quello che riguarda i dati di diffrazione di fibra, i fattori di struttura sono stati calcolati solamente per i riflessi equatoriali nel gruppo spaziale *Pbcn* utilizzando la cella unitaria della forma  $\epsilon$  ( $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm). L'unità asimmetrica è costituita da mezza elica polimerica (due unità di ripetizione successive) e da una delle molecole ospiti del modello riportato in **Figura VII.6**. Le coordinate frazionarie della molecola ospite sono riportate in **Tabella VII.2**. Un fattore di occupazione uguale a  $1/4 k$  con  $0 < k < 0.65$  ( $k = (0.79 \text{ nm}) / (1.2 \text{ nm}) \approx 0.65$  corrispondente all'incirca alla massima occupazione) è stato attribuito alle coordinate del *guest*. Il migliore accordo tra fattori di struttura sperimentali e calcolati è ottenibile per  $k = 0.5$ . Il confronto tra fattori di struttura sperimentali e calcolati è mostrato in **Tabella VII.3**. L'indice di disaccordo è 0.12.

**Tabella VII.2** - Coordinate frazionarie degli atomi del *n*-ottano nel modello per la struttura cristallina del co-cristallo  $\epsilon$  *s*-PS/*n*-ottano riportato in **Figura VII.6** con costanti  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 2.37$  nm secondo il gruppo spaziale *Pbcn*. Le coordinate frazionarie degli atomi della catena polimerica sono riportate in **Tabella IV.2** per la forma nanoporosa  $\epsilon$ . Gli atomi di idrogeno inclusi nel calcolo dei fattori di struttura sono stati omessi per semplicità in questa tabella.

<b>Atomo</b>	<b><math>x/a</math></b>	<b><math>y/b</math></b>	<b><math>z/c</math></b>	<b><math>o.f.^*</math></b>
C1	0.457	0.000	0.000	0.125
C2	0.522	0.002	0.266	0.125
C3	0.525	-0.012	0.372	0.125
C4	0.495	0.029	0.052	0.125
C5	0.494	-0.036	0.316	0.125
C6	0.474	-0.008	0.105	0.125
C7	0.485	-0.020	0.210	0.125
C8	0.515	0.015	0.159	0.125

\*fattore di occupazione (pari a  $1/4 k$ ).

**Tabella VII.3** - Confronto tra i fattori di struttura equatoriali osservati ( $F_{obs}$ ), valutati dalle intensità osservate nell'immagine di diffrazione di fibra mostrata in Figura VII.4 (A), ed i fattori di struttura calcolati per il modello del clatrato  $\epsilon$  s-PS/n-ottano riportato in Figura VII.6 assumendo una simmetria  $Pbcn$ . Sono anche riportate le distanze di Bragg osservate nell'immagine di diffrazione di fibra mostrata in Figura VII.4 (A) e calcolate per la cella unitaria ortorombica con assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm. I riflessi non osservati con  $F_{calc}$  minore di 20 non sono stati riportati.

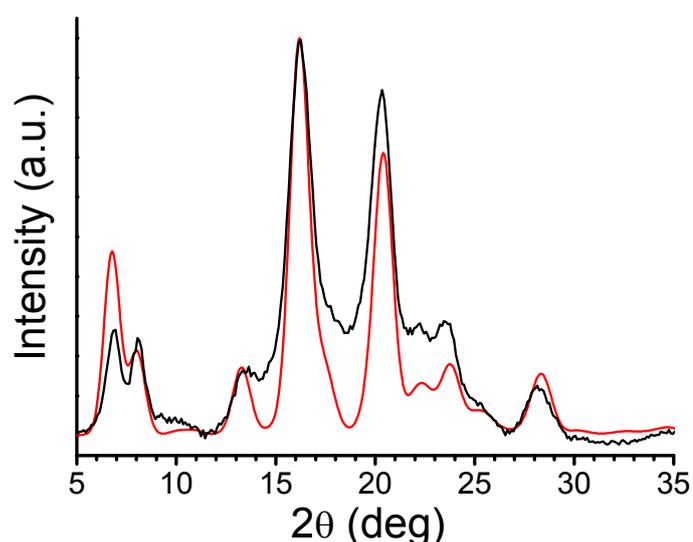
$hkl$	$d_{obs}$ (nm)	$d_{calc}$ (nm)	$F_{obs}$	$F_{calc}$
110	1.28	1.31	77	86
020	1.09	1.10	82	95
$\left\{ \begin{array}{l} 130 \\ 220 \end{array} \right.$	0.66	$\left\{ \begin{array}{l} 0.67 \\ 0.65 \end{array} \right.$	76	$\left. \begin{array}{l} 63 \\ 51 \end{array} \right\} 81$
$\left\{ \begin{array}{l} 040 \\ 310 \end{array} \right.$	0.52	$\left\{ \begin{array}{l} 0.55 \\ 0.53 \end{array} \right.$	82	$\left. \begin{array}{l} 27 \\ 51 \end{array} \right\} 58$
$\left\{ \begin{array}{l} 240 \\ 330 \\ 150 \end{array} \right.$	0.44	$\left\{ \begin{array}{l} 0.46 \\ 0.44 \\ 0.43 \end{array} \right.$	173	$\left. \begin{array}{l} 44 \\ 148 \\ 50 \end{array} \right\} 162$
$\left\{ \begin{array}{l} 400 \\ 420 \end{array} \right.$	0.40	$\left\{ \begin{array}{l} 0.41 \\ 0.38 \end{array} \right.$	100	$\left. \begin{array}{l} 107 \\ 20 \end{array} \right\} 109$
260	-	0.33	-	22
440	-	0.33	-	30
170	-	0.31	-	30
530	-	0.30	-	63

Invece nel caso dei dati di diffrazione raccolti per i campioni non orientati, il profilo di diffrazione calcolato è stato generato per il modello (riportato in **Figura VII.6**) ottenuto utilizzando una simmetria  $P1$  e una “supercella” con assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 2.37$  nm. Il confronto con il profilo di diffrazione sperimentale è mostrato in **Figura VII.8** considerando un fattore di occupazione di

1 per le due molecole ospiti contenute nella “supercella”. Nell’ipotesi plausibile di un grado di cristallinità del 40 % e di *guest* ospitate solamente nella fase cristallina, questo valore di occupazione corrisponde ad un contenuto di molecola ospite nella fase co-cristallina del 6.2 % che è in buon accordo con i dati sperimentali (7 %) determinati tramite TGA.

E’ evidente che l’accordo tra il profilo di diffrazione sperimentale e calcolato di **Figura VII.8** è abbastanza buono.

Le coordinate frazionarie del modello *PI* usato sono riportate nella **Tabella A.8** dell’Appendice.



**Figura VII.8** - Confronto tra il profilo sperimentale di diffrazione di polvere (linea nera) per la forma clatrata  $\epsilon$  *s*-PS/*n*-ottano, dopo sottrazione del contributo dell’amorfo, con il profilo calcolato (linea rossa) secondo il modello strutturale di **Figura VII.6**.

## Riferimenti bibliografici.

1. Rizzo P., Daniel C., De Girolamo Del Mauro A., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 3864.
2. Petraccone V., Ruiz de Ballesteros O., Tarallo O., Rizzo P., Guerra G., *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 3663.
3. Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., *Macromolecules*, **2010**, 43, 1455.
4. Alburnia A.R., D'Aniello C., Guerra G., *CrystEngComm.*, **2010**, 12, 3942.
5. Uda Y., Kaneko F., Kawaguchi T., *Macromol. Rapid Commun.*, **2004**, 25, 1900.
6. Uda Y., Kaneko F., Kawaguchi T., *Macromolecules*, **2005**, 38, 3320.
7. Gibian T.J., McKinney D.S., *J.A.C.S.*, **1951**, 73, 1431.
8. Silverstein R.M., *Spectrometric identification of organic compounds*, **2005**, 7th ed. John Wiley & Sons, New York.
9. Torres F. J., Civalieri B., Meyer A., Musto P., Alburnia A. R., Rizzo P., Guerra G., *J. Chem. Phys. B*, **2009**, 113, 5059.
10. Schachtschneider J.H., Snyder R.G., *Spectrochim. Acta*, **1963**, 19, 117.
11. Snyder R.G., *J. Chem. Phys.*, **1967**, 47, 1316.
12. Alburnia A.R., D'Aniello C., Guerra G., *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, DOI:10.1039/C0CE00128G.

## CONCLUSIONI

Nell'ambito di questo lavoro di tesi sono stati preparati e caratterizzati strutturalmente diversi co-cristalli del polistirene sindiotattico, sia di tipo  $\delta$  che  $\epsilon$ , molti dei quali ottenuti per la prima volta.

I principali risultati conseguiti possono essere riassunti nei quattro punti seguenti:

**I.** E' stata determinata la struttura cristallina della forma clatrata  $\delta$  del s-PS contenente  $\text{CHCl}_3$  e sono stati riportati anche risultati preliminari sulla struttura del clatrato a canale  $\epsilon$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  [1]. Il clatrato  $\delta$  presenta, in analogia a molte delle forme clatrate del polistirene sindiotattico determinate finora, una disposizione delle eliche polimeriche tale da formare cavità centro-simmetriche isolate. Nonostante il volume delle cavità risulti pari a quasi due volte quello della molecola di cloroformio, ciascuna di queste ospita un solo *guest*. Questo corrisponde ad una bassa efficienza nell'occupazione della cavità. A nostro parere, questa occupazione non efficiente dello spazio può essere dovuta alla forma non planare della molecola ospite. Quanto alla struttura cristallina del clatrato  $\epsilon$ , utilizzando l'arrangiamento delle catene trovato per la forma nanoporosa  $\epsilon$  in un lavoro precedente, sono stati suggeriti alcuni possibili modi di disporre le molecole di  $\text{CHCl}_3$  nelle sue cavità. Il confronto tra i due clatrati (di tipo  $\delta$  ed  $\epsilon$ ) indica che nel caso dei co-cristalli  $\delta$  i piani individuati dai tre atomi di cloro di ogni molecola si collocano in modo circa perpendicolare agli assi di catena, mentre nel caso dei co-cristalli  $\epsilon$  tali piani sono quasi paralleli agli assi di catena in accordo con quanto già trovato per altre molecole ospiti planari.

**II.** E' stata presentata per la prima volta la descrizione dettagliata della struttura cristallina di un clatrato  $\epsilon$  del s-PS [2]. La rilevanza di questo studio strutturale è anche associata all'alta polarità della molecola ospite di 4-nitroanilina (NA), che rende i suoi co-cristalli adatti per la realizzazione di materiali ad attività ottica non lineare e piezoelettrici.

Va evidenziato che, preliminarmente a tale determinazione strutturale, nello stesso lavoro [2] è stata condotta un'analisi più quantitativa della struttura cristallina della forma nanoporosa  $\epsilon$  del s-PS recentemente descritta in letteratura. Sulla base di nuovi spettri di diffrazione di raggi X di campioni orientati e disorientati di forma  $\epsilon$  di qualità molto migliore rispetto a quelli riportati in letteratura, è stato possibile confermare il modello strutturale di letteratura che presenta canali vuoti paralleli agli assi di catena elicoidali.

I dati di diffrazione del clatrato  $\epsilon$  s-PS/4-nitroanilina sono in accordo con la cella unitaria ortorombica di assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm ed il gruppo spaziale  $Pbcn$ , già proposti per la forma nanoporosa  $\epsilon$ , indicando che l'impacchettamento cristallino delle catene nella forma clatrata rimane sostanzialmente inalterato rispetto alla forma  $\epsilon$ .

La disposizione delle molecole di 4-nitroanilina nei canali è stata trovata attraverso calcoli di meccanica molecolare e supportata dal confronto dei fattori di struttura con i dati di diffrazione. Sono stati trovati diversi arrangiamenti della molecola ospite caratterizzati da energie di impacchettamento simili e da un alto grado di libertà riguardo la posizione del *guest* lungo l'asse del canale. Comunque, per tutti questi arrangiamenti, il dipolo della NA è quasi parallelo all'asse di catena, mentre il suo piano molecolare principale forma con il piano  $bc$  un angolo di circa  $\pm 20^\circ$ .

Le simulazioni molecolari riportate hanno indicato che il minimo dell'energia di impacchettamento si ottiene se le molecole ospiti si impilano in ciascun canale tutte con la stessa orientazione relativa dei dipoli e che tali molecole non si distribuiscono in modo uniforme nel canale ma si dispongono in "coppie", in cui le molecole sono legate da legami a idrogeno (tra il gruppo  $-NH_2$  e  $-NO_2$ ).

Le misure FT-IR effettuate hanno pure fornito informazioni rilevanti sulla struttura del co-cristallo  $\epsilon$  s-PS/NA. In particolare, il dicroismo lineare risulta negativo e

positivo rispettivamente per i picchi *out of plane* ed *in plane* della molecola ospite. Questi dati confermano che nel clatrato a canale le molecole ospiti di NA sono orientate con il loro dipolo molecolare quasi parallelo all'asse di catena.

La forma e la posizione dei picchi di *stretching* del legame N-H delle molecole di NA a circa 3400 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  ha permesso di valutare la quantità relativa di NA nella fase amorfa e in quella cristallina. In particolare, applicando l'analisi FT-IR al campione in forma clatrata  $\epsilon$  s-PS/NA uniassialmente orientato utilizzato per la determinazione della struttura cristallina, è stato trovato che la quantità complessiva di molecole di NA nel campione è circa il 5.5 % in peso, con la maggior parte delle molecole di NA incluse nella fase cristallina  $\epsilon$ . Questo dato è in buon accordo con l'ammontare di *guest* pari al 5.9 % in peso valutato dall'analisi di diffrazione di raggi X.

In accordo qualitativo con le previsioni delle simulazioni molecolari, l'analisi IR ha permesso inoltre di confermare la presenza di legami a idrogeno fra le molecole di NA incluse nei canali.

**III.** E' stata effettuata la caratterizzazione strutturale delle forme clatrate  $\delta$  del polistirene sindiotattico contenenti una serie omologa di molecole ospiti caratterizzate da un volume molecolare crescente (*n*-alcani nell'intervallo da *n*-pentano a *n*-dodecano) [3].

Dall'analisi eseguita è stato possibile concludere che il volume del *guest* gioca un ruolo cruciale nel tipo di clatrato  $\delta$  che può essere ottenuto.

In particolare *n*-alcani più lunghi (come *n*-ottano, *n*-nonano e *n*-decano) formano clatratati  $\delta$  triclini che presentano un rapporto molecola ospite/unità monomerica di 1/8, analogamente a quanto descritto in letteratura per co-cristalli contenenti *guest* caratterizzati da un volume decisamente più grande di quello della cavità della forma nanoporosa  $\delta$ . Invece i clatratati  $\delta$  contenenti *n*-alcani più corti (come *n*-esano e *n*-eptano) presentano una struttura monoclini o triclini con due molecole ospiti per cella (rapporto molecola ospite/unità monomerica di 1/4).

Questi risultati confermano la validità di un semplice criterio (descritto in letteratura) per prevedere il tipo di clatrato  $\delta$  del s-PS che si forma con una data molecola ospite sulla base del valore sperimentale della  $d_{010}$ .

Inoltre in accordo con quanto riportato in letteratura sulla base di dati di spettroscopia Raman e di NMR allo stato solido, l'analisi effettuata ha permesso di stabilire che la molecola di *n*-esano è ospitata nelle cavità con una conformazione *trans*-planare, mentre i *n*-alcani più lunghi come il *n*-nonano presentano una conformazione ripiegata.

Infine, attraverso l'indagine dell'effetto delle molecole di *n*-alcano sulla cristallizzazione dei campioni di s-PS amorfi è stato possibile concludere che le forme clatrate  $\delta$  contenenti questa classe di molecole ospiti, ad eccezione del *n*-pentano, sono instabili rispetto alla forma cristallina densa  $\gamma$ .

**IV.** Per la prima volta sono stati ottenuti e caratterizzati clatрати  $\epsilon$  del s-PS con differenti *n*-alcani (da *n*-esano a *n*-dodecano) per *guest exchange* a partire da clatрати  $\epsilon$  s-PS contenenti CHCl<sub>3</sub>. La loro struttura è stata investigata mediante diffrazione di raggi X, spettroscopia FT-IR, analisi termogravimetrica e calcoli di meccanica molecolare [4].

I dati di diffrazione di tutti i clatрати  $\epsilon$  s-PS/*n*-alcano sono in accordo con la cella unitaria ortorombica di assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 0.79$  nm ed il gruppo spaziale *Pbcn*, già proposti per la forma nanoporosa  $\epsilon$  indicando che l'impacchettamento delle catene polimeriche nelle forme clatrate rimane inalterato indipendentemente dalla lunghezza del *n*-alcano. Calcoli di meccanica molecolare hanno permesso di concludere che le molecole ospiti di *n*-alcano, a prescindere dalla loro lunghezza, si dispongono nei canali in conformazione completamente *trans* con il loro asse molecolare principale circa parallelo all'asse della cavità. È stata anche indagata ed esclusa la possibilità di avere le molecole di *n*-alcani nei canali con una conformazione ripiegata, confermando la selettività già riportata in letteratura nel caso della molecola ospite di 1,2-dicloroetano per mezzo di analisi FT-IR. Infatti anche l'introduzione di un solo legame *gauche* terminale in una molecola di *n*-alcano tutta *trans* aumenta decisamente l'energia di impacchettamento. Questi risultati sono in linea con quanto recentemente osservato nel caso del clatrato  $\epsilon$  s-PS/TEMPO, dove il *guest* è rappresentato da una molecola rigida e globulare, per cui la struttura co-cristallina può essere ottenuta solo grazie ad un aumento delle dimensioni della cella unitaria rispetto a quelle della forma

nanoporosa  $\epsilon$ , data la mancanza di libertà conformazionale del *guest* che non è in grado di “adattarsi” alla forma a canale della cavità. Infine è stata condotta una dettagliata analisi strutturale per la forma co-cristallina  $\epsilon$  del s-PS contenente *n*-ottano.

- [1].Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., ***Polymorphism of the co-crystalline forms of syndiotactic polystyrene with chloroform: Crystal structure of the  $\delta$  clathrate***, *European Polymer Journal*, **2010**, 46, 456.
- [2].Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., ***Channel Clathrate of Syndiotactic Polystyrene with p-nitroaniline***, *Macromolecules*, **2010**, 43, 1455.
- [3].Tarallo O., Schiavone M.M., Petraccone V., ***Structural characterization of the  $\delta$  clathrate forms of syndiotactic polystyrene with n-alkanes***, inviato a *Polymer*.
- [4]. Tarallo O., Schiavone M.M., ***Structural characterization of the  $\epsilon$  clathrate forms of syndiotactic polystyrene with n-alkanes***, *Soft Materials*, in corso di stampa.

## APPENDICE

### Metodologie sperimentali, tecniche di calcolo e tabelle.

#### *A.1 Tecniche sperimentali.*

##### *Diffrazione di raggi X*

I profili di diffrazione di raggi X su campioni non orientati sono stati registrati mediante un diffrattometro automatico per polveri *Philips*, che opera in geometria Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$ , utilizzando la radiazione Cu-K $\alpha$  filtrata da nichel e mediante una scansione discontinua con intervalli di 0.04°, impiegando 60 secondi per ogni *step*. Questi profili sono stati registrati solo quando i campioni ottenuti apparivano secchi al tatto.

Le immagini di diffrazione di raggi X di campioni in morfologia fibrosa sono state invece raccolte utilizzando la radiazione Cu-K $\alpha$  filtrata da nichel monocromatizzata con un cristallo di grafite su un *BAS-MS imaging plate (FUJIFILM)* (usando una camera cilindrica di raggio pari a 57.3 mm in cui veniva fatto il vuoto con una pompa a membrana) e processate con un lettore digitale (*FUJIBAS 1800*).

##### *Analisi termogravimetrica*

Le analisi termogravimetriche sono state condotte (se non specificato diversamente) per mezzo di un apparato *TA-Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA* nell'intervallo di temperatura 20-300°C, in flusso di aria ad una velocità di riscaldamento di 10 K/min.

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

### *Misure FT-IR*

Tutti gli spettri infrarossi riportati nei capitoli VI e VII sono stati ottenuti ad una risoluzione di  $2.0 \text{ cm}^{-1}$  con uno spettrofotometro *Jasco FT/IR-430*. L'intervallo di scansione è compreso tra i  $500$  e i  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . Per ridurre il rumore, il segnale è stato mediato su 64 scansioni. Lo spessore dei film utilizzati è tra i  $20$  ed i  $40 \mu\text{m}$ , per avere picchi di interesse nel range di linearità assorbanza-concentrazione. Le misure effettuate sui campioni in polvere sono state condotte dopo aver preparato opportune pastiglie con KBr. Tutti gli spettri sono riportati in unità di assorbanza e sono normalizzati, quando necessario, rispetto alla banda a  $1601 \text{ cm}^{-1}$ .

Gli spettri infrarossi riportati nel capitolo V sono stati ottenuti sempre ad una risoluzione di  $2.0 \text{ cm}^{-1}$  con spettrofotometri *Bruker (Vertex70 e Tensor27)* forniti di un rivelatore al solfato di triglicina deuterato (DTGS) ed un *beam splitter* di KBr. La scala della frequenza è stata calibrata internamente a  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  usando un laser ad He-Ne. Un totale di 32 scansioni sono state utilizzate per mediare il segnale di assorbanza e ridurre il rumore di fondo.

Gli spettri IR in luce polarizzata (mostrati nel capitolo V) sono stati ottenuti utilizzando un polarizzatore *KRS-5* della *Specac*. Per ogni picco infrarosso di campioni orientati uniassialmente, è stato definito il parametro di ordine S:

$$S = (R - 1) / (R + 2)$$

dove  $R = A_{//} / A_{\perp}$  è il rapporto dicroico,  $A_{//}$  e  $A_{\perp}$  sono le assorbanze misurate per i vettori elettrici rispettivamente paralleli e perpendicolari alla direzione di stiro. Il fattore di orientazione relativo alle catene elicoidali della fase polimerica *host* ( $f_{c,IR}$ ) è stato valutato dal rapporto dicroico della banda infrarossa a  $571 \text{ cm}^{-1}$  [1].

### A.2 Calcolo dell'energia di impacchettamento e dei volumi.

I calcoli di energia sono stati effettuati usando il campo di forza *Compass Force Field* [2] all'interno del modulo *Open Force Field* del software *Cerius<sup>2</sup>* (versione 4.2 by *Accelrys Inc.*) con il metodo *smart minimizer* con convergenza standard. La conformazione di partenza del polistirene sindiotattico è quella trovata attraverso i calcoli di meccanica molecolare riportati in letteratura [3].

La forma ed il volume delle cavità, il volume delle catene polimeriche ed il volume delle molecole ospiti è stato determinato con il modulo *Connolly Surface* del software *Cerius<sup>2</sup>* utilizzando un raggio del *probe* (cioè della molecola sonda) pari a 0.11 nm ed una densità di punto di 0.1 nm<sup>-2</sup> se non altrimenti indicato.

Nel capitolo IV la forma delle cavità è stata invece determinata con il modulo *Free Volume* del *Cerius<sup>2</sup>* calcolando la regione della struttura cristallina accessibile ad un *probe* (con un raggio di 0.1 nm) che diffonde nel modello dall'esterno.

### A.3 Calcolo dei fattori di struttura.

Le intensità calcolate sono state ottenute come:

$$I_{calc} = F_c^2 M_i B L_p$$

dove  $F_c$  è il fattore di struttura calcolato,  $M_i$  la molteplicità,  $B$  è un fattore termico isotropico pari a 8 Å<sup>2</sup> (ad eccezione della struttura del clatrato δ s-PS/CHCl<sub>3</sub> in cui è stato assunto pari a 12 Å<sup>2</sup>) ed  $L_p$  è il fattore di polarizzazione di Lorentz che per le fibre vale:

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

dove  $2\theta_M = 26.6^\circ$  è l'angolo di inclinazione del monocromatore e  $\zeta = \lambda(l/c)$ , dove  $l$  e  $c$  sono rispettivamente l'ordine della linea di strato e la periodicità dell'asse di catena e  $\lambda$  rappresenta la lunghezza d'onda della radiazione utilizzata (1.5418 Å). I fattori di struttura calcolati sono stati ottenuti come:

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

dove la somma è stata effettuata su tutti gli *i-esimi* riflessi inclusi nell'intervallo di  $2\theta$  del corrispondente riflesso osservato nell'immagine di diffrazione di fibra. I fattori atomici di *scattering* utilizzati sono riportati nel riferimento [4].

Le intensità osservate  $I_{obs}$  sono state valutate integrando le aree dei picchi cristallini osservati nei profili di diffrazione, letti lungo le differenti linee di strato, dopo sottrazione dei contributi del *background*, dell'amorfo e della forma cristallina  $\gamma$  (laddove presente). A causa delle forme differenti dei riflessi sull'equatore e sulle linee di primo e secondo strato, per le diverse dimensioni delle lamelle cristalline nella direzione perpendicolare e parallela all'asse di catena, sono stati utilizzati differenti fattori per scalare i fattori di struttura osservati e calcolati sulle diverse linee di strato. L'indice di disaccordo  $R$  è stato valutato come:

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

considerando solamente i riflessi osservati.

Il contributo all'intensità di diffrazione della forma  $\gamma$  è stato sottratto nei profili di diffrazione di raggi X del campione orientato di forma nanoporosa  $\epsilon$  attraverso una procedura di deconvoluzione condotta con il modulo *Peak Fitting* di *Origin 7.0* della *OriginLab Corporation*. I picchi sono stati considerati come Gaussiane di ampiezza a mezza altezza fissa. Le posizioni ed i rapporti di intensità tra i picchi di diffrazione della forma  $\gamma$  sono stati fissati secondo il profilo sperimentale di un campione orientato di forma cristallina  $\gamma$  pura.

Il *pattern* di diffrazione di polvere calcolato è stato ottenuto con il modulo *Diffraction-Crystal* del software *Cerius<sup>2</sup>* (versione 4.2 by *Accelrys Inc.*) usando un fattore termico isotropico ( $B = 8 \text{ \AA}^2$ , tranne nel caso del clatrato  $\delta$  s-PS/ $\text{CHCl}_3$  in cui è uguale a  $12 \text{ \AA}^2$ ). E' stata usata una funzione di profilo Gaussiana con un'ampiezza

a mezza altezza regolata sulla dimensione media dei cristalliti lungo gli assi  $a$ ,  $b$  e  $c$  (rispettivamente  $L_a$ ,  $L_b$  ed  $L_c$ ). Un buon accordo con l'ampiezza a mezza altezza dei picchi nel profilo sperimentale è stato ottenuto per  $L_a = L_b = 10$  nm ed  $L_c = 8$  nm.

#### A.4 Sezione tabelle.

Di seguito sono riportate una serie di tabelle citate nei vari capitoli.

**Tabella A.1** - Coordinate frazionarie delle molecole ospiti di 4-nitroanilina disposte nel modello di minima energia (mostrato in Figura V.5) per la forma clatrata  $\varepsilon$ s-PS/NA nella "supercella" unitaria ortorombica con assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 3.95$  nm secondo il gruppo spaziale  $P1$ .

<i>Atomo</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C 1	-0.004	0.503	0.062
C 2	-0.022	0.556	0.080
C 3	-0.021	0.555	0.115
C 4	0.000	0.503	0.133
C 5	0.018	0.450	0.115
C 6	0.016	0.450	0.080
H 1	-0.039	0.600	0.068
H 2	-0.035	0.597	0.129
H 3	0.034	0.408	0.129
H 4	0.030	0.406	0.068
H 5	-0.025	0.537	0.181
H 6	0.006	0.465	0.181
N 1	-0.006	0.502	0.025
N 2	0.004	0.504	0.168
O 1	-0.001	0.453	0.011
O 2	-0.012	0.550	0.010
C 7	-0.003	0.494	0.290
C 8	-0.019	0.544	0.311
C 9	-0.001	0.540	0.346
C 10	0.030	0.486	0.360
C 11	0.046	0.437	0.339
C 12	0.031	0.441	0.304

H 7	-0.044	0.588	0.303
H 8	-0.009	0.579	0.362
H 9	0.073	0.395	0.349
H 10	0.048	0.401	0.289
H 11	0.055	0.441	0.404
H 12	0.016	0.510	0.410
N 3	-0.019	0.498	0.254
N 4	0.046	0.482	0.395
O 3	-0.005	0.453	0.237
O 4	-0.046	0.545	0.243
C 13	-0.003	0.497	0.564
C 14	0.017	0.551	0.582
C 15	0.021	0.551	0.617
C 16	0.004	0.499	0.636
C 17	-0.017	0.446	0.618
C 18	-0.020	0.444	0.583
H 13	0.031	0.594	0.570
H 14	0.037	0.594	0.631
H 15	-0.030	0.404	0.632
H 16	-0.036	0.401	0.571
H 17	-0.020	0.467	0.684
H 18	0.011	0.538	0.683
N 5	-0.005	0.497	0.528
N 6	0.009	0.499	0.671
O 5	-0.012	0.449	0.513
O 6	-0.001	0.546	0.514
C 19	-0.002	0.507	0.792
C 20	0.032	0.560	0.806
C 21	0.047	0.563	0.841
C 22	0.031	0.514	0.862
C 23	-0.001	0.461	0.848
C 24	-0.018	0.457	0.813
H 19	0.049	0.600	0.792
H 20	0.073	0.605	0.852
H 21	-0.009	0.421	0.864
H 22	-0.043	0.413	0.804
H 23	0.016	0.489	0.912
H 24	0.054	0.558	0.907
N 7	-0.018	0.504	0.756
N 8	0.046	0.517	0.897
O 7	-0.046	0.457	0.745
O 8	-0.004	0.549	0.739
C 25	0.507	1.003	0.059
C 26	0.525	1.057	0.077
C 27	0.523	1.056	0.112

C 28	0.501	1.003	0.131
C 29	0.484	0.950	0.112
C 30	0.487	0.950	0.077
H 25	0.542	1.100	0.065
H 26	0.538	1.097	0.126
H 27	0.467	0.909	0.126
H 28	0.474	0.907	0.065
H 29	0.524	1.037	0.179
H 30	0.493	0.965	0.178
N 9	0.509	1.002	0.022
N 10	0.496	1.004	0.166
O 9	0.506	0.953	0.009
O 10	0.514	1.050	0.007
C 31	0.503	0.995	0.287
C 32	0.519	1.045	0.308
C 33	0.502	1.041	0.343
C 34	0.471	0.987	0.357
C 35	0.456	0.938	0.336
C 36	0.470	0.942	0.301
H 31	0.543	1.088	0.299
H 32	0.510	1.081	0.359
H 33	0.430	0.896	0.347
H 34	0.453	0.901	0.287
H 35	0.447	0.943	0.402
H 36	0.486	1.012	0.407
N 11	0.519	0.998	0.251
N 12	0.455	0.984	0.392
O 11	0.506	0.953	0.235
O 12	0.546	1.045	0.240
C 37	0.505	0.997	0.562
C 38	0.485	1.050	0.580
C 39	0.481	1.051	0.615
C 40	0.498	0.998	0.634
C 41	0.519	0.945	0.616
C 42	0.521	0.944	0.580
H 37	0.472	1.094	0.567
H 38	0.465	1.093	0.628
H 39	0.532	0.904	0.630
H 40	0.537	0.900	0.569
H 41	0.521	0.966	0.682
H 42	0.491	1.038	0.681
N 13	0.508	0.997	0.525
N 14	0.493	0.998	0.669
O 13	0.513	0.949	0.511
O 14	0.505	1.046	0.511

C 43	0.502	1.006	0.790
C 44	0.469	1.059	0.804
C 45	0.454	1.063	0.839
C 46	0.470	1.014	0.860
C 47	0.501	0.960	0.846
C 48	0.518	0.956	0.811
H 43	0.451	1.099	0.790
H 44	0.428	1.105	0.850
H 45	0.509	0.921	0.862
H 46	0.542	0.913	0.803
H 47	0.485	0.989	0.910
H 48	0.446	1.058	0.905
N 15	0.517	1.003	0.754
N 16	0.454	1.017	0.895
O 15	0.543	0.955	0.743
O 16	0.505	1.048	0.738

*Tabella A.2 - Coordinate frazionarie degli atomi dell'unità asimmetrica del modello monoclinico di minima energia per la forma clatrata  $\delta s$ -PS/n-esano secondo il gruppo spaziale  $P2_1/a$  riportato in Figura VI.7. Gli atomi di carbonio appartenenti alla molecola ospite sono indicati in corsivo. Gli atomi di idrogeno sono stati inclusi nel calcolo dei fattori di struttura, ma sono stati omessi nella tabella per semplicità.*

<i>Atomo</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
C1	0.252	0.008	-0.014
C2	0.227	0.077	0.115
C3	0.152	-0.008	0.236
C4	0.327	0.085	-0.140
C5	0.410	0.168	-0.041
C6	0.449	0.125	0.073
C7	0.525	0.202	0.162
C8	0.564	0.325	0.138
C9	0.526	0.370	0.023
C10	0.450	0.292	-0.064
C11	0.198	0.155	0.019
C12	0.126	0.107	-0.089
C13	0.100	0.179	-0.175

C14	0.146	0.303	-0.151
C15	0.219	0.353	-0.042
C16	0.244	0.279	0.040
C17	-0.452	-0.481	-0.516
C18	-0.389	-0.352	-0.462
C19	-0.294	-0.319	-0.495

**Tabella A.3** - Confronto tra i fattori di struttura osservati ( $F_{obs}$ ), valutati dalle intensità riportate in Tabella VI.1, ed i fattori di struttura calcolati ( $F_{calc}$ ) secondo il gruppo spaziale  $P2_1/a$  per il modello monoclinico del clatrato  $\delta s$ -PS/n-esano, le cui coordinate frazionarie sono riportate in Tabella A.2. Sono anche mostrate le distanze di Bragg osservate nell'immagine di diffrazione di fibra riportata in Figura VI.5 e quelle calcolate per la cella unitaria monoclinica proposta ( $a = 1.78$  nm,  $b = 1.29$  nm,  $c = 0.77$  nm,  $\gamma = 120^\circ$ ). I riflessi non osservati con  $F_{calc}$  minore di 20 non sono stati riportati.

$hkl$	$d_{obs}$ (nm)	$d_{calc}$ (nm)	$F_{obs}$	$F_{calc}$
010	1.11	1.12	80	58
$2\bar{1}0$	0.86	0.87	55	52
200	-	0.77	-	23
$\left\{ \begin{array}{l} 020 \\ 210 \end{array} \right\}$	0.52	$\left\{ \begin{array}{l} 0.56 \\ 0.52 \end{array} \right\}$	85	$\left. \begin{array}{l} 38 \\ 70 \end{array} \right\} 80$
$\left\{ \begin{array}{l} 4\bar{1}0 \\ 4\bar{2}0 \\ 2\bar{3}0 \end{array} \right\}$	0.44	$\left\{ \begin{array}{l} 0.44 \\ 0.43 \\ 0.43 \end{array} \right\}$	68	$\left. \begin{array}{l} 33 \\ 23 \\ 81 \end{array} \right\} 90$
$\left\{ \begin{array}{l} 400 \\ 4\bar{3}0 \\ 030 \\ 220 \end{array} \right\}$	0.38	$\left\{ \begin{array}{l} 0.38 \\ 0.38 \\ 0.37 \\ 0.37 \end{array} \right\}$	58	$\left. \begin{array}{l} 21 \\ 8 \\ 55 \\ 25 \end{array} \right\} 65$
$2\bar{4}0$	-	0.32	-	24
$4\bar{4}0$	-	0.31	-	27
230	-	0.28	-	43
040	-	0.28	-	35
$6\bar{4}0$	-	0.27	-	24

600	-	0.26	-	46
$\left\{ \begin{array}{l} 101 \\ 1\bar{1}1 \\ 011 \end{array} \right\}$	0.67	$\left\{ \begin{array}{l} 0.69 \\ 0.66 \\ 0.63 \end{array} \right\}$	56	$\left\{ \begin{array}{l} 16 \\ 38 \\ 7 \end{array} \right\} 42$
$\left\{ \begin{array}{l} 2\bar{1}1 \\ 201 \\ 111 \\ 1\bar{2}1 \\ 2\bar{2}1 \\ 3\bar{1}1 \end{array} \right\}$	0.53	$\left\{ \begin{array}{l} 0.58 \\ 0.54 \\ 0.54 \\ 0.49 \\ 0.48 \\ 0.47 \end{array} \right\}$	160	$\left\{ \begin{array}{l} 4 \\ 11 \\ 80 \\ 103 \\ 38 \\ 8 \end{array} \right\} 136$
$\left\{ \begin{array}{l} 021 \\ 3\bar{2}1 \\ 211 \\ 301 \end{array} \right\}$	0.44	$\left\{ \begin{array}{l} 0.45 \\ 0.44 \\ 0.43 \\ 0.43 \end{array} \right\}$	145	$\left\{ \begin{array}{l} 14 \\ 113 \\ 32 \\ 98 \end{array} \right\} 154$
$\left\{ \begin{array}{l} 121 \\ 4\bar{1}1 \\ 4\bar{2}1 \\ 2\bar{3}1 \\ 3\bar{3}1 \\ 1\bar{3}1 \\ 311 \end{array} \right\}$	0.38	$\left\{ \begin{array}{l} 0.39 \\ 0.38 \\ 0.38 \\ 0.38 \\ 0.37 \\ 0.36 \\ 0.35 \end{array} \right\}$	109	$\left\{ \begin{array}{l} 27 \\ 93 \\ 77 \\ 18 \\ 55 \\ 14 \end{array} \right\} 137$
131	-	0.30	-	22
$3\bar{4}1$		0.30	-	24
$6\bar{2}1$	-	0.28	-	32
$6\bar{4}1$	-	0.25	-	31
601		0.24	-	30

102		0.37		45	
1 $\bar{1}$ 2		0.37		45	
012	0.37	0.36	93	37	101
2 $\bar{1}$ 2		0.35		59	
202		0.34		25	
112		0.34		28	
1 $\bar{2}$ 2		0.33		27	
2 $\bar{2}$ 2		0.33		39	
3 $\bar{1}$ 2		0.33		1	
022		0.32		12	
3 $\bar{2}$ 2	0.32	0.31	127	64	110
212				12	
302		0.31		65	
122		0.29		5	
4 $\bar{1}$ 2		0.29		38	
312		0.28		11	
402		0.27		56	
4 $\bar{3}$ 2	0.27	0.27	62	36	70
032				18	
222		0.27		9	
5 $\bar{3}$ 2	-	0.25	-	35	
412	-	0.25	-	32	
4 $\bar{4}$ 2	-	0.24	-	38	
6 $\bar{2}$ 2	-	0.23	-	20	
5 $\bar{4}$ 2	-	0.23	-	30	

**Tabella A.4** - Confronto tra i fattori di struttura osservati ( $F_{obs}$ ), valutati dalle intensità riportate in Tabella VI.1, ed i fattori di struttura calcolati ( $F_{calc}$ ) secondo il gruppo spaziale  $P\bar{1}$  per il modello triclinico del clatrato  $\delta$  s-PS/n-esano, le cui coordinate frazionarie sono riportate in Tabella A.5. Sono anche mostrate le distanze di Bragg osservate nell'immagine di diffrazione di fibra riportata in Figura VI.5 e quelle calcolate per la cella unitaria triclinica proposta ( $a = 1.78$  nm,  $b$

= 1.29 nm,  $c = 0.77$  nm,  $\alpha = 94^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ ). I riflessi non osservati con  $F_{calc}$  minore di 20 non sono stati riportati.

$hkl$	$d_{obsd}$ (nm)	$d_{calcd}$ (nm)	$F_{obsd}$	$F_{calcd}$
010	1.11	1.11	79	57
2 $\bar{1}$ 0	0.86	0.87	55	50
200	-	0.77	-	23
2 $\bar{2}$ 0		0.62		18
3 $\bar{1}$ 0		0.59		2
020	0.52	0.56	84	36
3 $\bar{2}$ 0		0.53		1
210		0.52		70
300		0.51		3
120		0.46		2
4 $\bar{1}$ 0		0.44		31
4 $\bar{2}$ 0	0.44	0.43	67	22
2 $\bar{3}$ 0		0.43		81
3 $\bar{3}$ 0		0.42		7
1 $\bar{3}$ 0		0.41		10
310		0.40		1
400		0.38		21
4 $\bar{3}$ 0	0.38	0.38	58	8
030		0.37		55
220		0.37		25
2 $\bar{4}$ 0	-	0.32	-	22
4 $\bar{4}$ 0	-	0.31	-	26
230	-	0.28	-	42
040	-	0.28	-	35
6 $\bar{4}$ 0	-	0.27	-	24
600	-	0.26	-	45
10 $\bar{1}$		0.70		11
101		0.68		22
1 $\bar{1}$ 1	0.67	0.67	78	32
01 $\bar{1}$		0.66		3
1 $\bar{1}$ $\bar{1}$		0.64		43
011		0.61		11

$2\bar{1}\bar{1}$	0.57	9		
$20\bar{1}$	0.55	10		
$11\bar{1}$	0.55	81		
$201$	0.53	13		
$111$	0.52	80		
$1\bar{2}\bar{1}$	0.51	103	}194	
$2\bar{2}\bar{1}$	0.50	36		
$1\bar{2}\bar{1}$	0.47	103		
$2\bar{2}\bar{1}$	0.47	35		
$3\bar{1}\bar{1}$	0.47	2		
$02\bar{1}$	0.47	7		
$3\bar{1}1$	0.47	22		
$21\bar{1}$	0.45	29		}219
$3\bar{2}1$	0.45	125		
$021$	0.43	18		
$30\bar{1}$	0.43	101		
$3\bar{2}\bar{1}$	0.43	101		
$211$	0.42	34		
$301$	0.42	93		
$12\bar{1}$	0.41	32		
$2\bar{3}1$	0.39	26	}189	
$4\bar{1}\bar{1}$	0.38	95		
$4\bar{2}1$	0.38	76		
$121$	0.38	20		
$4\bar{1}1$	0.38	89		
$4\bar{2}\bar{1}$	0.37	78		
$1\bar{3}1$	0.37	15		
$3\bar{3}1$	0.37	52		
$2\bar{3}\bar{1}$	0.36	12		
$31\bar{1}$	0.36	8		
$3\bar{3}\bar{1}$	0.36	53		
$1\bar{3}\bar{1}$	0.35	10		
$4\bar{3}\bar{1}$	-	0.33		-
$13\bar{1}$		0.31	-	26
$3\bar{4}1$	-	0.30	-	23

$1\bar{0}\bar{2}$	0.38		36
$1\bar{1}\bar{2}$	0.37		39
$01\bar{2}$	0.37		17
$10\bar{2}$	0.37		52
$1\bar{1}\bar{2}$	0.36	132	51
$01\bar{2}$	0.35		53
$2\bar{1}\bar{2}$	0.35		69
$11\bar{2}$	0.35		36
$20\bar{2}$	0.35		31
$2\bar{1}\bar{2}$	0.35		47
$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$	0.34		30
$20\bar{2}$	0.34		15
$\bar{2}\bar{2}\bar{2}$	0.34		36
$11\bar{2}$	0.33		20
$0\bar{2}\bar{2}$	0.33		24
$3\bar{1}\bar{2}$	0.32		12
$3\bar{1}\bar{2}$	0.32		14
$21\bar{2}$	0.32		5
$\bar{2}\bar{2}\bar{2}$	0.32		36
$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$	0.32		22
$3\bar{2}\bar{2}$	0.32	181	65
$30\bar{2}$	0.31		65
$3\bar{2}\bar{2}$	0.31		62
$\bar{1}\bar{2}\bar{2}$	0.31		4
$0\bar{2}\bar{2}$	0.30		2
$30\bar{2}$	0.30		63
$21\bar{2}$	0.30		17
$2\bar{3}\bar{2}$	0.30		4
$\bar{1}\bar{3}\bar{2}$	0.29		6
$4\bar{1}\bar{2}$	0.29		47
$3\bar{3}\bar{2}$	0.29		16
$4\bar{2}\bar{2}$	0.29		30

$0\bar{3}\bar{2}$	0.28	21		
$40\bar{2}$	0.28	48		
$22\bar{2}$	0.28	13		
$23\bar{2}$	0.28	10		
$43\bar{2}$	0.28	29		
$33\bar{2}$	0.27	2	88	98
$13\bar{2}$	0.27	10		
312	0.27	3		
402	0.27	62		
$43\bar{2}$	0.26	42		

**Tabella A.5** - Coordinate frazionarie degli atomi dell'unità asimmetrica del modello triclinico di minima energia per la forma clatrata  $\delta$ s-PS/n-esano secondo il gruppo spaziale  $P\bar{1}$  riportato in Figura VI.9. Gli atomi di carbonio appartenenti alla molecola ospite sono indicati in corsivo. Gli atomi di idrogeno sono stati inclusi nel calcolo dei fattori di struttura, ma sono stati omessi nella tabella per semplicità. o.f. = fattore di occupazione.

<i>Atomo</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>o.f.</i>
C1	0.252	0.002	-0.011	1
C2	0.225	0.072	0.124	1
C3	-0.151	0.013	0.236	1
C4	0.325	0.078	0.868	1
C5	0.409	0.164	0.972	1
C6	0.449	0.124	0.085	1
C7	0.527	0.204	0.175	1
C8	0.568	0.326	0.150	1
C9	0.530	0.367	0.037	1
C10	0.451	0.287	0.950	1
C11	0.197	0.148	0.033	1
C12	0.124	0.097	0.920	1
C13	0.098	0.168	0.838	1
C14	0.146	0.293	0.868	1
C15	0.219	0.345	0.981	1
C16	0.244	0.273	0.061	1
C17	-0.247	0.015	0.483	1

C18	-0.271	0.085	0.606	1
C19	0.346	0.001	0.737	1
C20	-0.170	0.091	0.351	1
C21	-0.089	0.171	0.446	1
C22	-0.051	0.123	0.560	1
C23	-0.024	-0.197	0.648	1
C24	-0.062	-0.322	0.623	1
C25	-0.025	-0.371	0.508	1
C26	-0.050	0.295	0.422	1
C27	-0.299	0.164	0.505	1
C28	-0.371	0.118	0.400	1
C29	-0.397	0.192	0.313	1
C30	-0.353	0.315	0.332	1
C31	-0.281	0.363	0.437	1
C32	-0.254	0.288	0.521	1
<i>C</i>	<i>0.953</i>	<i>0.485</i>	<i>-0.005</i>	<i>0.5</i>
<i>C</i>	<i>0.889</i>	<i>0.361</i>	<i>0.054</i>	<i>0.5</i>
<i>C</i>	<i>0.794</i>	<i>0.332</i>	<i>0.033</i>	<i>0.5</i>
<i>C</i>	<i>0.453</i>	<i>0.480</i>	<i>0.526</i>	<i>0.5</i>
<i>C</i>	<i>0.390</i>	<i>0.346</i>	<i>0.479</i>	<i>0.5</i>
<i>C</i>	<i>0.297</i>	<i>0.313</i>	<i>0.524</i>	<i>0.5</i>

**Tabella A.6** - Riflessi calcolati per il modello del clatrato  $\delta$  s-PS/n-nonano presentato in Figura VI.14 secondo il gruppo spaziale P1. Sono anche mostrate le distanze di Bragg calcolate ( $d_{calc}$ ) per la cella unitaria triclinica proposta ( $a= 1.83$  nm,  $b= 1.42$  nm,  $c= 0.77$  nm,  $\alpha = 101^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 130^\circ$ ) e le corrispondenti posizioni degli angoli di  $2\theta$ . Le intensità sono state riportate in percentuale rispetto al riflesso più intenso dell'intero pattern di diffrazione calcolato.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$d_{calc}$ (nm)	$2\theta$ (deg)	Intensity (%)
1	0	0	1.38	6.39	18.5
1	-1	0	1.38	6.40	17.0
0	1	0	1.05	8.39	20.0
2	-1	0	0.92	9.67	29.8
2	0	0	0.69	12.80	0.7
2	-2	0	0.69	12.83	5.1
1	1	0	0.66	13.49	2.2
1	-2	0	0.66	13.51	9.3

3	-1	0	0.59	15.11	24.2
3	-2	0	0.59	15.13	12.6
0	2	0	0.53	16.83	0.2
3	0	0	0.46	19.25	61.4
3	-3	0	0.46	19.29	25.9
4	-2	0	0.46	19.40	11.3
2	1	0	0.46	19.43	0.6
2	-3	0	0.46	19.46	0.2
4	-1	0	0.42	21.15	1.6
4	-3	0	0.42	21.19	0.6
1	2	0	0.41	21.63	7.4
1	-3	0	0.41	21.65	5.2
5	-2	0	0.36	24.68	0.0
5	-3	0	0.36	24.70	0.0
0	3	0	0.35	25.36	0.8
3	1	0	0.35	25.67	1.2
3	-4	0	0.35	25.72	0.0
4	0	0	0.35	25.76	0.0
4	-4	0	0.35	25.82	1.3
2	2	0	0.33	27.18	0.1
2	-4	0	0.33	27.22	0.5
5	-1	0	0.32	27.46	0.3
5	-4	0	0.32	27.50	1.2
6	-3	0	0.31	29.28	0.1
1	3	0	0.30	30.08	0.5
1	-4	0	0.30	30.10	0.1
6	-2	0	0.29	30.49	0.1
6	-4	0	0.29	30.53	0.3
4	1	0	0.28	32.10	0.0
4	-5	0	0.28	32.17	0.0
5	0	0	0.28	32.36	0.0
5	-5	0	0.28	32.43	0.1
3	2	0	0.27	33.16	0.1
3	-5	0	0.27	33.22	0.0
6	-1	0	0.26	33.93	0.2
6	-5	0	0.26	34.00	0.8
0	4	0	0.26	34.04	1.2
2	-5	0	0.25	35.49	1.9
7	-2	0	0.25	36.65	1.5
4	2	0	0.23	39.44	1.2
4	-6	0	0.23	39.52	0.2
0	0	1	0.75	11.87	1.9
1	0	-1	0.71	12.53	0.6
1	-1	1	0.71	12.53	0.9
0	1	-1	0.70	12.72	35.9

1	0	1	0.62	14.38	13.0
1	-1	-1	0.62	14.39	13.5
2	-1	1	0.58	15.32	0.8
2	-1	-1	0.58	15.33	2.1
1	1	-1	0.56	15.78	27.0
1	-2	1	0.56	15.79	4.8
2	0	-1	0.55	15.99	0.1
2	-2	1	0.55	16.01	0.7
0	1	1	0.55	16.18	100.0
0	2	-1	0.49	18.04	42.9
3	-1	-1	0.48	18.60	4.2
3	-2	1	0.48	18.60	1.3
2	0	1	0.47	18.87	9.2
2	-2	-1	0.47	18.90	0.1
3	-1	1	0.45	19.90	19.1
3	-2	-1	0.45	19.92	9.5
1	1	1	0.44	19.99	0.1
1	-2	-1	0.44	20.01	19.0
2	1	-1	0.43	20.49	4.4
2	-3	1	0.43	20.52	0.3
3	0	-1	0.42	20.94	0.5
3	-3	1	0.42	20.96	21.1
1	2	-1	0.40	22.02	5.0
1	-3	1	0.40	22.04	7.2
4	-2	1	0.39	22.80	3.0
4	-2	-1	0.39	22.81	38.2
0	2	1	0.39	22.97	0.1
4	-1	-1	0.38	23.26	15.2
4	-3	1	0.38	23.28	16.9
3	0	1	0.37	24.30	0.3
3	-3	-1	0.37	24.34	0.0
2	1	1	0.36	24.95	0.3
2	-3	-1	0.36	24.99	0.0
0	3	-1	0.35	25.20	0.0
4	-1	1	0.35	25.35	0.0
4	-3	-1	0.35	25.38	1.6
3	1	-1	0.34	26.00	0.4
3	-4	1	0.34	26.05	0.3
4	0	-1	0.34	26.59	0.1
4	-4	1	0.33	26.63	3.7
5	-2	-1	0.33	27.00	0.0
5	-3	1	0.33	27.00	0.0
2	2	-1	0.33	27.03	0.0
2	-4	1	0.33	27.06	0.0
1	2	1	0.33	27.20	2.1

0	1	-2	0.38	23.24	40.3
1	-1	2	0.38	23.68	13.1
1	0	-2	0.38	23.68	6.8
0	0	2	0.37	23.86	0.2
1	1	-2	0.36	24.56	11.2
1	-2	2	0.36	24.57	34.5
2	0	-2	0.35	25.22	17.7
2	-2	2	0.35	25.22	7.8
0	2	-2	0.35	25.60	0.6
1	0	2	0.35	25.74	0.1
1	-1	-2	0.35	25.75	4.7
2	-1	2	0.35	25.80	1.3
2	-1	-2	0.35	25.81	7.5
0	1	2	0.33	27.29	0.2
2	1	-2	0.33	27.42	0.2
2	-3	2	0.33	27.43	0.1
3	-2	2	0.32	27.45	2.1
3	-1	-2	0.32	27.45	0.1
1	2	-2	0.32	28.14	1.4
1	-3	2	0.32	28.16	3.3
3	0	-2	0.32	28.22	0.8
3	-3	2	0.32	28.23	1.2
2	0	2	0.31	29.00	0.2
2	-2	-2	0.31	29.02	0.4
3	-1	2	0.31	29.26	0.0
3	-2	-2	0.31	29.28	3.5
1	1	2	0.30	30.20	0.2
1	-2	-2	0.30	30.21	0.0
0	3	-2	0.29	30.31	0.2
4	-1	-2	0.29	30.44	5.7
4	-3	2	0.29	30.45	10.5
4	-2	2	0.29	30.93	8.3
4	-2	-2	0.29	30.95	2.5
3	-4	2	0.28	31.44	0.0
2	2	-2	0.28	31.87	0.4
2	-4	2	0.28	31.89	0.0
4	0	-2	0.28	32.31	2.9
4	-4	2	0.28	32.34	9.2

*Tabella A.7 - Coordinate frazionarie degli atomi dell'unità asimmetrica del modello triclinico di minima energia per la forma clatrata  $\delta$  s-PS/n-nonano secondo*

il gruppo spaziale *P1* riportato in Figura VI.14. Gli atomi di carbonio appartenenti alla molecola ospite sono indicati in corsivo. Gli atomi di idrogeno sono stati inclusi nel calcolo dei fattori di struttura, ma sono stati omessi per semplicità. *o.f.* = fattore di occupazione.

<b>Atomo</b>	<b><i>x/a</i></b>	<b><i>y/b</i></b>	<b><i>z/c</i></b>	<b><i>o.f.</i></b>
C1	0.178	-0.130	0.961	1
C2	0.176	-0.044	0.114	1
C3	0.089	-0.120	0.212	1
C4	0.265	-0.058	0.861	1
C5	0.359	0.020	0.992	1
C6	0.385	-0.037	0.072	1
C7	0.471	0.035	0.190	1
C8	0.534	0.168	0.231	1
C9	0.509	0.226	0.153	1
C10	0.422	0.152	1.036	1
C11	0.172	0.046	1.042	1
C12	0.097	0.002	0.913	1
C13	0.095	0.085	0.847	1
C14	0.170	0.216	0.911	1
C15	0.245	0.262	1.042	1
C16	0.246	0.177	1.106	1
C17	0.169	-0.139	0.459	1
C18	0.176	-0.223	0.548	1
C19	0.263	-0.145	0.702	1
C20	0.084	-0.211	0.304	1
C21	-0.013	-0.290	0.367	1
C22	-0.039	-0.235	0.493	1
C23	-0.130	-0.308	0.545	1
C24	-0.198	-0.438	0.470	1
C25	-0.174	-0.495	0.343	1
C26	-0.082	-0.421	0.294	1
C27	0.185	-0.305	0.406	1
C28	0.270	-0.255	0.335	1
C29	0.277	-0.332	0.207	1
C30	0.198	-0.461	0.145	1
C31	0.112	-0.512	0.213	1
C32	0.107	-0.434	0.342	1
<i>C33</i>	<i>0.457</i>	<i>0.442</i>	<i>0.466</i>	<i>0.5</i>
<i>C34</i>	<i>0.405</i>	<i>0.388</i>	<i>0.623</i>	<i>0.5</i>
<i>C35</i>	<i>0.464</i>	<i>0.388</i>	<i>0.766</i>	<i>0.5</i>
<i>C36</i>	<i>0.506</i>	<i>0.325</i>	<i>0.696</i>	<i>0.5</i>

<i>C37</i>	<i>0.429</i>	<i>0.187</i>	<i>0.587</i>	<i>0.5</i>
<i>C38</i>	<i>0.555</i>	<i>0.577</i>	<i>0.523</i>	<i>0.5</i>
<i>C39</i>	<i>0.606</i>	<i>0.631</i>	<i>0.365</i>	<i>0.5</i>
<i>C40</i>	<i>0.547</i>	<i>0.634</i>	<i>0.227</i>	<i>0.5</i>
<i>C41</i>	<i>0.517</i>	<i>0.710</i>	<i>0.306</i>	<i>0.5</i>

**Tabella A.8** - Coordinate frazionarie del modello di impacchettamento proposto per il clatrato  $\varepsilon$ -s-PS/n-ottano nella “supercella” unitaria ortorombica con assi  $a = 1.62$  nm,  $b = 2.20$  nm e  $c = 2.37$  nm mostrato in Figura VII.6. Le coordinate delle molecole ospiti sono riportate in corsivo. Gli atomi di idrogeno sono stati omessi. o.f. = fattore di occupazione.

<b>Atomo</b>	<b><i>x/a</i></b>	<b><i>y/b</i></b>	<b><i>z/c</i></b>	<b><i>o.f.</i></b>
C1	0.702	0.236	0.691	1
C2	0.761	0.198	0.668	1
C3	0.653	0.138	0.627	1
C4	0.500	0.232	0.417	1
C5	0.737	0.148	0.636	1
C6	0.595	0.178	0.650	1
C7	0.556	0.269	0.711	1
C8	0.618	0.227	0.683	1
C9	0.698	0.387	0.640	1
C10	0.751	0.429	0.664	1
C11	0.636	0.472	0.715	1
C12	0.720	0.472	0.702	1
C13	0.584	0.430	0.690	1
C14	0.613	0.387	0.652	1
C15	0.500	0.379	0.583	1
C16	0.506	0.304	0.666	1
C17	0.556	0.342	0.623	1
C18	0.000	0.121	0.417	1
C19	0.000	0.268	0.250	1
C20	-0.006	0.196	0.499	1
C21	-0.056	0.158	0.456	1
C22	-0.113	0.113	0.486	1
C23	-0.084	0.070	0.524	1
C24	-0.136	0.028	0.549	1
C25	-0.220	0.028	0.535	1

C26	-0.251	0.071	0.498	1
C27	-0.198	0.113	0.473	1
C28	-0.056	0.231	0.544	1
C29	-0.118	0.273	0.516	1
C30	-0.095	0.322	0.483	1
C31	-0.153	0.362	0.460	1
C32	-0.237	0.352	0.470	1
C33	-0.261	0.302	0.502	1
C34	-0.202	0.264	0.525	1
C35	0.506	0.696	0.499	1
C36	0.556	0.658	0.456	1
C37	0.613	0.613	0.486	1
C38	0.584	0.570	0.524	1
C39	0.636	0.528	0.549	1
C40	0.720	0.528	0.535	1
C41	0.751	0.571	0.498	1
C42	0.698	0.613	0.473	1
C43	0.556	0.731	0.544	1
C44	0.618	0.773	0.516	1
C45	0.595	0.822	0.483	1
C46	0.653	0.862	0.460	1
C47	0.737	0.852	0.470	1
C48	0.761	0.802	0.502	1
C49	0.702	0.764	0.525	1
C50	0.500	0.621	0.417	1
C51	0.500	0.768	0.250	1
C52	0.056	0.158	0.377	1
C53	0.444	0.342	0.544	1
C54	0.000	0.268	0.583	1
C55	0.500	0.232	0.750	1
C56	0.500	0.768	0.583	1
C57	-0.056	0.231	0.211	1
C58	0.556	0.269	0.377	1
C59	0.056	0.231	0.289	1
C60	0.444	0.269	0.456	1
C61	0.500	0.232	0.083	1
C62	0.506	0.304	-0.001	1
C63	0.506	0.304	0.332	1
C64	0.347	0.138	0.207	1
C65	0.737	0.148	0.303	1
C66	0.653	0.138	0.293	1
C67	0.761	0.198	0.335	1
C68	0.702	0.236	0.025	1
C69	0.702	0.236	0.358	1
C70	0.595	0.178	0.317	1

C71	0.444	0.269	0.789	1
C72	0.494	0.304	0.834	1
C73	0.382	0.227	0.817	1
C74	0.444	0.342	0.877	1
C75	0.405	0.178	0.850	1
C76	0.298	0.236	0.809	1
C77	0.494	0.304	0.501	1
C78	0.387	0.387	0.514	1
C79	0.416	0.430	0.476	1
C80	0.303	0.387	0.527	1
C81	0.382	0.227	0.484	1
C82	0.364	0.472	0.451	1
C83	0.249	0.429	0.502	1
C84	0.618	0.227	0.350	1
C85	0.556	0.342	0.289	1
C86	0.500	0.379	0.250	1
C87	0.613	0.387	0.319	1
C88	0.095	0.322	0.017	1
C89	0.056	0.158	0.044	1
C90	0.444	0.658	0.044	1
C91	0.405	0.822	0.017	1
C92	0.500	0.621	0.083	1
C93	0.387	0.613	0.014	1
C94	0.239	0.802	-0.002	1
C95	0.347	0.862	0.040	1
C96	0.006	0.196	0.334	1
C97	0.113	0.113	0.348	1
C98	0.198	0.113	0.360	1
C99	0.084	0.070	0.310	1
C100	0.118	0.273	0.317	1
C101	0.251	0.071	0.336	1
C102	0.136	0.028	0.285	1
C103	0.056	0.231	0.623	1
C104	0.118	0.273	0.650	1
C105	0.006	0.196	0.668	1
C106	-0.006	0.196	0.166	1
C107	-0.118	0.273	0.183	1
C108	0.095	0.322	0.683	1
C109	0.202	0.264	0.642	1
C110	0.056	0.158	0.711	1
C111	-0.056	0.158	0.123	1
C112	-0.095	0.322	0.150	1
C113	-0.202	0.264	0.191	1
C114	0.000	0.121	0.083	1
C115	-0.113	0.113	0.152	1

C116	-0.153	0.362	0.127	1
C117	-0.261	0.302	0.168	1
C118	0.444	0.658	0.377	1
C119	0.444	0.731	0.623	1
C120	0.494	0.696	0.334	1
C121	0.387	0.613	0.348	1
C122	0.494	0.696	0.668	1
C123	0.382	0.773	0.650	1
C124	0.444	0.731	0.289	1
C125	0.416	0.570	0.310	1
C126	0.303	0.613	0.360	1
C127	0.444	0.658	0.711	1
C128	0.298	0.764	0.642	1
C129	0.405	0.822	0.683	1
C130	0.556	0.731	0.211	1
C131	0.382	0.773	0.317	1
C132	0.506	0.696	0.166	1
C133	0.618	0.773	0.183	1
C134	0.298	0.764	0.309	1
C135	0.405	0.822	0.350	1
C136	0.556	0.658	0.123	1
C137	0.595	0.822	0.150	1
C138	0.702	0.764	0.191	1
C139	0.556	0.269	0.044	1
C140	0.618	0.227	0.016	1
C141	0.364	0.472	0.118	1
C142	0.751	0.429	-0.002	1
C143	0.698	0.387	0.307	1
C144	0.636	0.472	0.049	1
C145	0.720	0.472	0.035	1
C146	0.584	0.430	0.024	1
C147	0.751	0.429	0.331	1
C148	0.584	0.430	0.357	1
C149	0.261	0.302	-0.002	1
C150	0.153	0.362	0.040	1
C151	0.237	0.352	0.030	1
C152	0.202	0.264	0.309	1
C153	0.095	0.322	0.350	1
C154	0.261	0.302	0.332	1
C155	0.198	0.113	0.027	1
C156	0.220	0.028	0.298	1
C157	0.113	0.113	0.014	1
C158	0.239	0.198	0.165	1
C159	0.405	0.178	0.183	1
C160	0.263	0.148	0.197	1

C161	0.298	0.236	0.142	1
C162	0.382	0.227	0.150	1
C163	0.444	0.269	0.123	1
C164	0.494	0.304	0.168	1
C165	0.303	0.387	0.193	1
C166	0.249	0.429	0.169	1
C167	0.416	0.430	0.143	1
C168	0.280	0.472	0.131	1
C169	0.387	0.387	0.181	1
C170	0.444	0.342	0.211	1
C171	0.000	0.732	0.083	1
C172	0.006	0.804	0.168	1
C173	0.237	0.648	0.197	1
C174	0.095	0.678	0.183	1
C175	0.261	0.698	0.165	1
C176	0.202	0.736	0.142	1
C177	0.153	0.638	0.207	1
C178	0.118	0.727	0.150	1
C179	0.056	0.769	0.123	1
C180	0.000	0.879	0.250	1
C181	0.198	0.887	0.193	1
C182	0.251	0.929	0.169	1
C183	0.136	0.972	0.118	1
C184	0.220	0.972	0.131	1
C185	0.084	0.930	0.143	1
C186	0.113	0.887	0.181	1
C187	0.056	0.842	0.211	1
C188	0.263	0.852	0.030	1
C189	0.239	0.802	0.332	1
C190	0.249	0.571	0.336	1
C191	0.303	0.613	0.027	1
C192	0.364	0.528	0.285	1
C193	0.280	0.528	0.298	1
C194	-0.261	0.698	0.335	1
C195	-0.153	0.638	0.293	1
C196	-0.237	0.648	0.303	1
C197	-0.118	0.727	0.016	1
C198	-0.202	0.736	0.025	1
C199	-0.056	0.769	0.044	1
C200	-0.095	0.678	0.317	1
C201	-0.202	0.736	0.358	1
C202	-0.118	0.727	0.350	1
C203	-0.006	0.804	-0.001	1
C204	-0.198	0.887	0.307	1
C205	-0.251	0.929	-0.002	1

C206	-0.006	0.804	0.332	1
C207	-0.220	0.972	0.035	1
C208	-0.136	0.972	0.049	1
C209	-0.251	0.929	0.331	1
C210	-0.084	0.930	0.024	1
C211	-0.056	0.842	0.289	1
C212	-0.113	0.887	0.319	1
C213	-0.084	0.930	0.357	1
C214	-0.084	0.070	0.190	1
C215	-0.136	0.028	0.215	1
C216	-0.220	0.028	0.202	1
C217	-0.251	0.071	0.164	1
C218	-0.198	0.113	0.140	1
C219	-0.237	0.352	0.136	1
C220	0.613	0.613	0.152	1
C221	0.584	0.570	0.190	1
C222	0.636	0.528	0.215	1
C223	0.720	0.528	0.202	1
C224	0.751	0.571	0.164	1
C225	0.698	0.613	0.140	1
C226	0.653	0.862	0.127	1
C227	0.737	0.852	0.136	1
C228	0.761	0.802	0.168	1
C229	0.006	0.196	1.001	1
C230	0.113	0.113	0.681	1
C231	0.056	0.231	0.956	1
C232	0.118	0.273	0.984	1
C233	0.006	0.804	0.501	1
C234	0.056	0.769	0.456	1
C235	0.118	0.727	0.484	1
C236	0.761	0.198	1.002	1
C237	0.653	0.138	0.960	1
C238	0.737	0.148	0.970	1
C239	0.595	0.178	0.983	1
C240	0.698	0.387	0.973	1
C241	0.636	0.472	0.382	1
C242	0.720	0.472	0.369	1
C243	0.613	0.387	0.986	1
C244	0.500	0.379	0.917	1
C245	0.556	0.342	0.956	1
C246	0.202	0.264	0.975	1
C247	0.237	0.352	0.364	1
C248	0.237	0.352	0.697	1
C249	0.153	0.362	0.373	1
C250	0.153	0.362	0.707	1

C251	0.261	0.302	0.665	1
C252	0.198	0.113	0.693	1
C253	0.251	0.071	0.669	1
C254	0.251	0.071	1.002	1
C255	0.136	0.028	0.618	1
C256	0.136	0.028	0.951	1
C257	0.220	0.028	0.631	1
C258	0.220	0.028	0.965	1
C259	0.084	0.070	0.643	1
C260	0.084	0.070	0.976	1
C261	0.298	0.236	0.475	1
C262	0.239	0.198	0.498	1
C263	0.239	0.198	0.832	1
C264	0.347	0.138	0.540	1
C265	0.347	0.138	0.873	1
C266	0.405	0.178	0.517	1
C267	0.263	0.148	0.530	1
C268	0.263	0.148	0.864	1
C269	0.303	0.387	0.860	1
C270	0.249	0.429	0.836	1
C271	0.364	0.472	0.785	1
C272	0.416	0.430	0.810	1
C273	0.387	0.387	0.848	1
C274	0.280	0.472	0.465	1
C275	0.280	0.472	0.798	1
C276	0.261	0.698	0.498	1
C277	0.261	0.698	0.832	1
C278	0.237	0.648	0.530	1
C279	0.237	0.648	0.864	1
C280	0.095	0.678	0.517	1
C281	0.095	0.678	0.850	1
C282	0.000	0.732	0.417	1
C283	0.000	0.732	0.750	1
C284	0.202	0.736	0.475	1
C285	0.202	0.736	0.809	1
C286	0.056	0.769	0.789	1
C287	0.153	0.638	0.540	1
C288	0.153	0.638	0.873	1
C289	0.118	0.727	0.817	1
C290	0.198	0.887	0.527	1
C291	0.198	0.887	0.860	1
C292	0.251	0.929	0.502	1
C293	0.251	0.929	0.836	1
C294	0.136	0.972	0.451	1
C295	0.136	0.972	0.785	1

C296	0.220	0.972	0.465	1
C297	0.220	0.972	0.798	1
C298	0.000	0.879	0.583	1
C299	0.000	0.879	0.917	1
C300	0.084	0.930	0.476	1
C301	0.084	0.930	0.810	1
C302	0.113	0.887	0.514	1
C303	0.113	0.887	0.848	1
C304	0.056	0.842	0.544	1
C305	0.056	0.842	0.877	1
C306	0.006	0.804	0.834	1
C307	0.000	0.121	0.750	1
C308	0.298	0.764	0.975	1
C309	0.239	0.802	0.665	1
C310	0.347	0.862	0.373	1
C311	0.347	0.862	0.707	1
C312	0.500	0.768	0.917	1
C313	0.263	0.852	0.364	1
C314	0.263	0.852	0.697	1
C315	0.444	0.731	0.956	1
C316	0.382	0.773	0.984	1
C317	0.000	0.268	0.917	1
C318	0.303	0.613	0.693	1
C319	0.249	0.571	0.669	1
C320	0.249	0.571	1.002	1
C321	0.364	0.528	0.618	1
C322	0.364	0.528	0.951	1
C323	0.280	0.528	0.631	1
C324	0.280	0.528	0.965	1
C325	0.416	0.570	0.643	1
C326	0.416	0.570	0.976	1
C327	0.387	0.613	0.681	1
C328	0.500	0.621	0.750	1
C329	0.494	0.696	1.001	1
C330	-0.202	0.736	0.691	1
C331	-0.237	0.648	0.636	1
C332	-0.237	0.648	0.970	1
C333	-0.153	0.638	0.627	1
C334	-0.153	0.638	0.960	1
C335	-0.118	0.727	0.683	1
C336	-0.095	0.678	0.650	1
C337	-0.095	0.678	0.983	1
C338	-0.261	0.698	0.668	1
C339	-0.261	0.698	1.002	1
C340	-0.056	0.769	0.377	1

C341	-0.056	0.769	0.711	1
C342	-0.198	0.887	0.640	1
C343	-0.198	0.887	0.973	1
C344	-0.251	0.929	0.664	1
C345	-0.136	0.972	0.382	1
C346	-0.136	0.972	0.715	1
C347	-0.220	0.972	0.369	1
C348	-0.220	0.972	0.702	1
C349	-0.056	0.842	0.623	1
C350	-0.056	0.842	0.956	1
C351	-0.084	0.930	0.690	1
C352	-0.006	0.804	0.666	1
C353	-0.113	0.887	0.652	1
C354	-0.113	0.887	0.986	1
C355	-0.006	0.196	0.832	1
C356	-0.056	0.158	0.789	1
C357	-0.113	0.113	0.819	1
C358	-0.084	0.070	0.857	1
C359	-0.136	0.028	0.882	1
C360	-0.220	0.028	0.869	1
C361	-0.251	0.071	0.831	1
C362	-0.198	0.113	0.807	1
C363	-0.056	0.231	0.877	1
C364	-0.118	0.273	0.850	1
C365	-0.095	0.322	0.817	1
C366	-0.153	0.362	0.793	1
C367	-0.237	0.352	0.803	1
C368	-0.261	0.302	0.835	1
C369	-0.202	0.264	0.858	1
C370	0.506	0.696	0.832	1
C371	0.556	0.658	0.789	1
C372	0.613	0.613	0.819	1
C373	0.584	0.570	0.857	1
C374	0.636	0.528	0.882	1
C375	0.720	0.528	0.869	1
C376	0.751	0.571	0.831	1
C377	0.698	0.613	0.807	1
C378	0.556	0.731	0.877	1
C379	0.618	0.773	0.850	1
C380	0.595	0.822	0.817	1
C381	0.653	0.862	0.793	1
C382	0.737	0.852	0.803	1
C383	0.761	0.802	0.835	1
C384	0.702	0.764	0.858	1

C385	0.029	0.555	0.437	1
C386	0.013	0.486	0.176	1
C387	-0.002	0.493	0.068	1
C388	0.040	0.507	0.392	1
C389	-0.035	0.513	0.126	1
C390	0.001	0.526	0.336	1
C391	-0.019	0.511	0.232	1
C392	0.023	0.487	0.285	1
C393	0.457	0.000	0.000	1
C394	0.522	0.002	0.266	1
C395	0.525	-0.012	0.372	1
C396	0.495	0.029	0.052	1
C397	0.494	-0.036	0.316	1
C398	0.474	-0.008	0.105	1
C399	0.485	-0.020	0.210	1
C400	0.515	0.015	0.159	1
C401	0.564	-0.031	0.882	1
C402	0.500	-0.027	0.836	1
C403	0.530	0.009	0.784	1
C404	0.484	-0.009	0.730	1
C405	0.516	0.021	0.677	1
C406	0.477	-0.006	0.623	1
C407	0.512	0.022	0.569	1
C408	0.470	-0.001	0.516	1
C409	0.034	0.491	0.925	1
C410	-0.007	0.475	0.870	1
C411	0.024	0.512	0.819	1
C412	-0.015	0.490	0.764	1
C413	0.022	0.514	0.709	1
C414	-0.022	0.485	0.659	1
C415	0.019	0.494	0.602	1
C416	-0.024	0.456	0.556	1

**Riferimenti bibliografici.**

1. Torres F.J., Civalleri B., Meyer A., Musto P., Albunia A.R., Rizzo P., Guerra G., *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 5059.
2. Sun H., *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 7338.
3. Corradini P., Napolitano R., Pirozzi B., *Eur. Polym. J.*, **1990**, 26, 157.
4. Ibers J.A., Hamilton W.C., *International tables for X-ray crystallography Vol. 4, The Kynoch Press: Birmingham, England*, **1974**.