

REFINAMENT DE LES ESTRUCTURES MOLECULARS I CRISTAL·LINES DELS POLÍMERS UTILITZANT DADES DE DIFRACCIÓ I RESTRICCIONS ESTEREOQUÍMIQUES

J. BELLA

Departament d'Enginyeria Química, ETSEIB.
Universitat Politècnica de Catalunya

El màxim grau d'ordre assolit per la majoria dels polímers en estat sòlid és el de *fibres* cristal·lines, arranjaments de microcristalls a l'atzar excepte en un eix cristal·logràfic, paral·lel per a tots ells i a la vegada paral·lel a la direcció longitudinal de la fibra. El seu diagrama de difracció de raigs X mostra les característiques essencials d'un diagrama de rotació de monocristall, la qual cosa implica necessàriament la superposició de reflexions. D'altra banda aquests diagrames de difracció mostren també regions de difracció difosa deguda tant a les regions no cristal·lines de l'espècimen com a desordres en les regions cristal·lines de la fibra. A més, el paral·lelisme de les regions cristal·lines és invariablement imperfecte, amb què les intensitats de difracció no es distribueixen en taques discretes més o menys puntuals sinó que esdevenen arcs d'amplada angular variable, en funció del grau de precessió de l'eix de fibra dins l'espècimen i de la distància de l'arc al centre del diagrama. Aquesta distribució d'intensitats en arcs de longitud creixent fa que a distàncies moderades del centre del diagrama totes les intensitats excepte les més fortes es confonguin amb el fons.

El resultat de tot això és que el nombre de dades útils és molt inferior al que podria obtenir-se d'un monocristall, la seva qualitat és baixa a causa de la dificultat de mesurar les intensitats amb precisió, i la resolució és molt baixa. En conseqüència els mètodes cristal·logràfics convencionals com la síntesi de Fourier o el refinament per mínims quadrats de les posicions atòmiques esdevenen generalment inaplicables. En el primer cas acostuma a ser impossible posicionar els àtoms amb un mínim de fiabilitat, mentre que en el segon normalment hi ha més paràmetres per a refinar que dades de difracció, i en casos excepcionalment favorables les amplituds de

difracció observades no són prou sensibles als canvis de les coordenades atòmiques individuals.

El mètode usual en el refinament d'estructures cristal·lines de polímers ha consistit a incorporar tota mena d'informació estereoquímica al procés de refinament i minimitzar d'una forma raonable el nombre de paràmetres que cal variar. En essència es parteix del coneixement previ de la seqüència química del polímer i mitjançant valors estàndard de distàncies i angles d'enllaç es construeixen models moleculars que, per procediments de prova i ajust, es refinan fins a aconseguir un acord raonable entre les amplituds de difracció observades i les calculades.

Aquest procediment ha estat implementat en diferents programes d'ordinador que defineixen i refinan models de polímers. En el nostre laboratori s'ha vingut utilitzant el mètode LALS (Campbell-Smith i Arnott, 1978), per a l'estudi de diferents problemes estructurals en poliamides amb estructures relacionades amb les dels polipèptids i proteïnes.

EL MÈTODE LALS

Aquest mètode es basa en la construcció de models moleculars helicoidals per a les macromolècules dels polímers i el refinament de les estructures resultants per a reproduir les dades de difracció obtingudes experimentalment, incorporant-hi tota la informació estereoquímica disponible. L'estratègia bàsica consisteix a reduir al màxim el nombre de paràmetres i imposar les restriccions derivades de la informació estereoquímica a llur variació. La definició dels models es duu a terme mitjançant coordenades internes (figura 1) assignant valors estàndard a les distàncies i als angles d'enllaç. Aquests paràmetres tenen en els polímers pràcticament els mateixos valors que els corresponents monòmers, que sovint poden ser analitzats per tècniques cristal·logràfiques convencionals. Això redueix la solució de l'estructura dels polímers a determinar els angles de torsió Θ , els paràmetres d'orientació de la molècula en relació amb els eixos cristal·logràfics, i llur ubicació dins la cel·la unitat. El refinament consisteix a ajustar els angles de torsió i els paràmetres d'orientació i posicionament utilitzant com a informació les dades de difracció experimentals i restringint la varia-

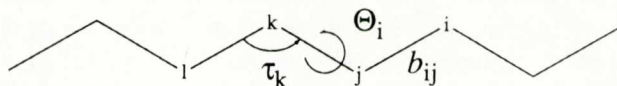


Fig. 1. Definició de les coordenades internes en una cadena de polímer. b és una distància d'enllaç, τ un angle d'enllaç i Θ un angle de torsió.

ció a la verificació d'una sèrie de restriccions de tipus estereoquímic. Vegem tot seguit quines són les més importants.

Les molècules dels polímers lineals sempre presenten algun tipus de simetria helicoidal que es revela en els diagrames de difracció de fibra. Una simplificació important consisteix a assumir que la conformació és realment regular, amb què la unitat asimètrica passa a ser el motiu de repetició de l'hèlix en lloc d'una volta sencera, sovint la unitat asimètrica real. Quan aquesta simetria no és cristal·logràfica, s'assumeix implícitament que les forces intramoleculares són les que determinen la conformació, més que les intermoleculares. De la imposició d'una simetria helicoidal al model es deriven unes *condicions de contorn* que qualsevol estructura correcta ha de verificar exactament. Per exemple, el "cap" d'una unitat asimètrica de l'hèlix s'ha d'enllaçar correctament amb la "cua" de la unitat següent, tot conservant la simetria helicoidal imposada. D'aquesta manera la variació dels paràmetres de la cadena del polímer (els angles de torsió), estarà subjecta a una sèrie de *lligadures* que caldrà satisfer durant el procés de refinament.

Altres fonts d'informació són les relacions lineals entre paràmetres variats, com per exemple mantenir una diferència constant entre dos angles de torsió sobre un mateix enllaç. També s'introdueixen restriccions més suaus corresponents a determinades relacions entre les posicions d'alguns àtoms, com ara la definició de *punts d'hidrogen* amb distàncies i angles propers als valors ideals, les restriccions a la proximitat entre àtoms que no estiguin enllaçats (anàlisi de *contactes*), etc.

El conjunt de dades experimentals i restriccions estereoquímiques defineixen una funció de minimització Ω , que és la que cal refinar per un procediment típic de mínims quadrats.

$$\Omega = \sum_{m=1}^M w_m ({}_0F_m - F_m)^2 + \sum_{t=1}^T k_t (<d_t> - d_t)^2 + \sum_{r=1}^R \lambda_r G_r$$

El primer terme és el corresponent a les amplituds de difracció observades ${}_0F_m$ i calculades F_m , el segon terme és el de les restriccions dels valors de les distàncies interatòmiques i altres funcions del sistema que cal refinar als valors esperats $<d_t>$, i per fi el tercer terme correspon a les lligadures que qualsevol solució correcta haurà d'acomplir exactament (en el mínim totes les relacions G_r hauran d'ésser zero).

El procés de refinament es mostra esquemàticament a la figura 2. Amb l'ús d'aquest mètode i d'altres similars es fa difícil determinar si el millor ajust obtingut és en efecte el millor ajust possible, amb què es fa necessari analitzar tots els models estereoquímicament correctes compatibles amb les dades de difracció observades i comparar-los mitjançant alguna fi-

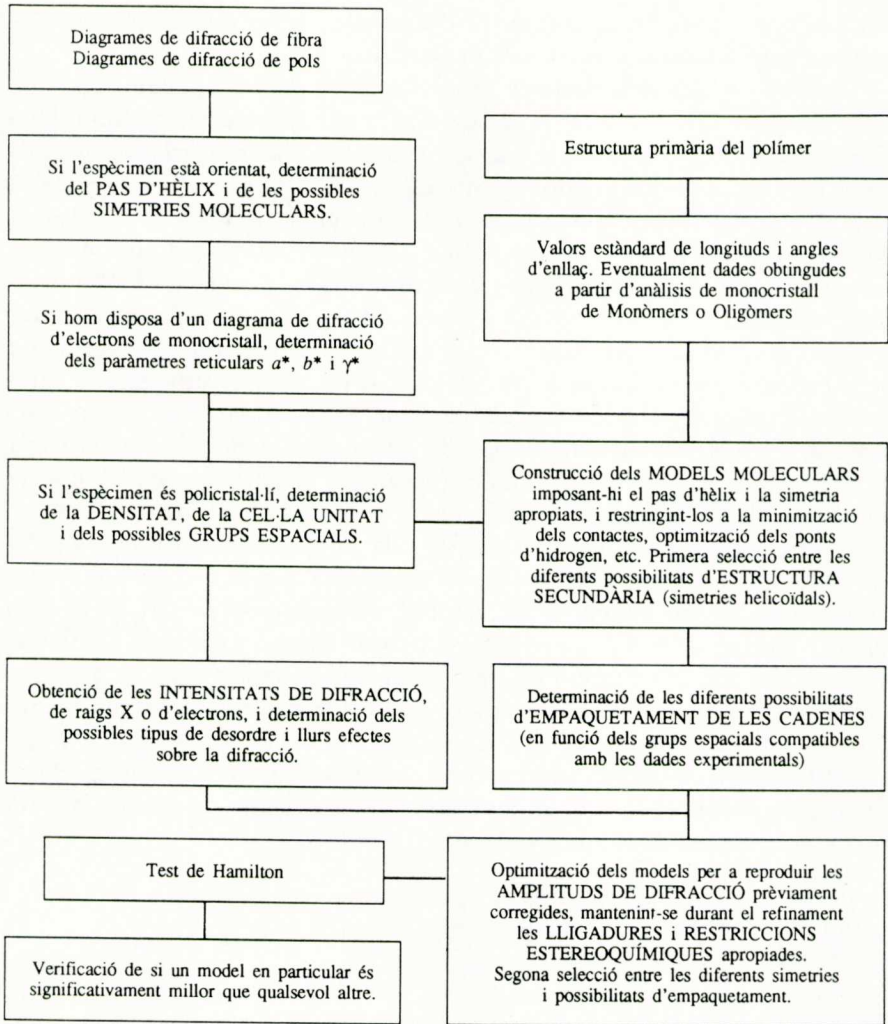


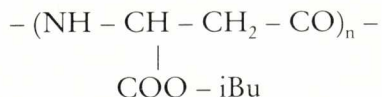
Fig. 2. Esquema del refinament d'estructures cristal·lines de polímers utilitzant el mètode LALS (adaptat d'Arnett, 1980).

gura de mèrit. El quocient $(\Omega_p \Omega_q)^{1/2}$ pot utilitzar-se en un *test de Hamilton* (Hamilton, 1965), per a decidir entre els models p i q , encara que de vegades no pot obtenir-se un model que sigui significativament millor que la resta.

Tot seguit es mostrarà l'aplicació d'aquest mètode a l'estudi de diferents estructures de poliamides amb conformacions helicoidals.

CONFORMACIÓ TETRAGONAL DEL POLI (α , L-ASPARTAT D'ISOBUTIL)

El Poli (α ,L-aspartat d'isobutil) (PiBLA), és un derivat de la Poli(β -alanina) o niló 3, que té un grup ester com a substituent lateral, disposat estereoregulament d'una forma isotàctica.



Aquest polímer ha estat estudiat en el nostre laboratori dins de la línia de recerca dedicada a les poliamides amb una proporció elevada de ponts d'hidrogen. Els estudis de difracció de raigs X del PiBLA van revelar l'existència de dues formes cristal·lines per a aquest polímer, en funció de les condicions de preparació (Fernández Santín *et al.*, 1987). Amdues formes es van interpretar basant-se en sengles conformacions helicoidals de la cadena de polímer, fet totalment nou per a les poliamides i llurs derivats que normalment cristal·litzen amb una conformació estesa o totalment estesa (Clark i Wilson, 1973). El PiBLA també pot obtenir-se en forma de monocristalls lamel·lars (Muñoz Guerra *et al.*, 1989), que presenten un hàbit hexagonal totalment diferent a l'observat per a les poliamides convencionals.

L'anomenada forma hexagonal és una hèlix de 13 residus en 4 voltes que cristal·litza en una cel·la ortohexagonal de paràmetres $a = 13,50 \text{ \AA}$, $b = 23,40 \text{ \AA}$ i $c = 19,9 \text{ \AA}$. L'altra forma, anomenada tetragonal, cristal·litza en un reticle d'aquesta simetria de paràmetres $a = b = 13,98 \text{ \AA}$, i $c = 4,94 \text{ \AA}$. Per a aquesta darrera forma havia estat proposada una conformació helicoidal 4₁ que s'ha hagut de revisar, perquè presentava distàncies interatòmiques clarament inferiors als límits de van der Waals usualment acceptats.

S'ha procedit a un re-examen de l'estructura cristal·lina de la forma tetragonal del PiBLA, considerant els esquemes 3 i 4 de formació de ponts d'hidrogen (figura 3) i diferents empaquetaments. El mètode de refinament utilitzat ha estat el LALS, i s'han utilitzat els factors d'estructura obtinguts a partir de diagrames de difracció de mostres desorientades del polímer, per tal com no ha estat possible obtenir diagrames de fibra. Els tres angles de torsió refinats, ϑ , ξ i ψ , es mostren a la figura 4. S'han restringit les conformacions dels grups amida i ester al valor *trans* i s'han imposat els ponts d'hidrogen característics de cada model. La taula 1 mostra els valors obtinguts per als angles de torsió de les dues formes tetragonals estudiades, jun-

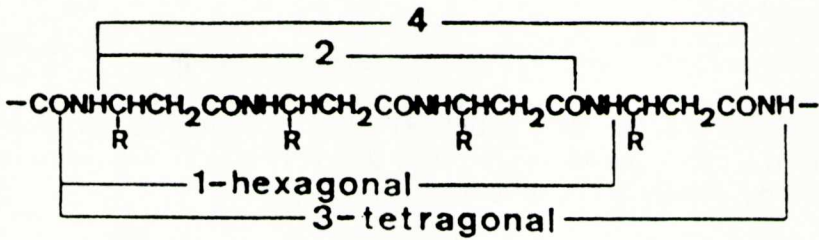


Fig. 3. Diferents esquemes de pont d'hidrogen per als models helicoidals del Poli (α , L-aspartat d'isobutil).

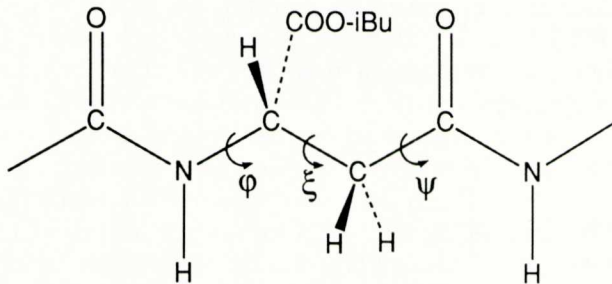


Fig. 4. Definició dels angles de torsió en un residu de Poli (α , L-aspartat d'isobutil).

tament amb les obtingudes per Fernández Santín *et al.* (1987) per als possibles models de la forma hexagonal. El model 4 s'ha mostrat el més satisfactori en tots els sentits, trobant-se que s'empaqueta de forma paral·lela, segons el grup espacial $P 4_1$. La figura 5 mostra l'hèlix tetragonal corresponent al model 4, estabilitzada per la formació de ponts d'hidrogen intramoleculars entre els grups amida $NH_i \rightarrow O_{i+4}$. A la figura 6 veiem una projecció equatorial de l'estructura cristal·lina d'aquest polímer. Com pot apreciar-se, l'empaquetament de les cadenes laterals del polímer sembla que té un paper important en l'estabilització de tota l'estructura.

El PiBLA presenta transicions estructurals entre les dues formes per tractament tèrmic. Com es pot veure a la taula 1, si comparem els angles de torsió entre el model 4 tetragonal i els dos models possibles per a la forma hexagonal, veiem que per a passar del model 4 al model 2 només s'han de variar uns 10-20° dos d'aquests angles, amb què és factible imaginar un mecanisme senzill que pugui respondre de la interconversió entre ambdós tipus d'hèlixs.

Taula 1. Refinaments dels models de Poli (α , L-aspartat d'isobutil).

| Model | 1† | 2† | 3 | 4 |
|-------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| Hèlix | 13/4 | 13/4 | 4/1 | 4/1 |
| θ | 127° | 148° | -10° | 144° |
| ξ | -103° | -62° | -87° | -87° |
| ψ | 114° | 129° | -2° | 148° |
| Ponts d'hidrogen <i>b</i> (N, O) | 3,03 Å | 2,85 Å | 2,88 Å | 2,85 Å |
| Cel·la | Hex. | Hex. | Tetr. | Tetr. |
| Índex R (%) | 13 | 16 | 21 | 15 |

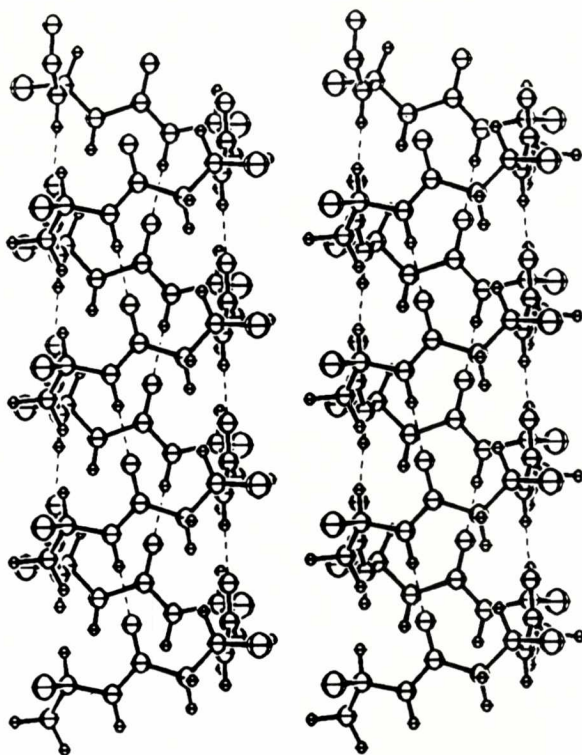
†: Fernández Santín *et al.*, 1987.

Fig. 5. Diagrama estereoscòpic de l'hèlix tetragonal segons el model 4. Per motius de claredat només s'ha representat el primer àtom de les cadenes laterals.

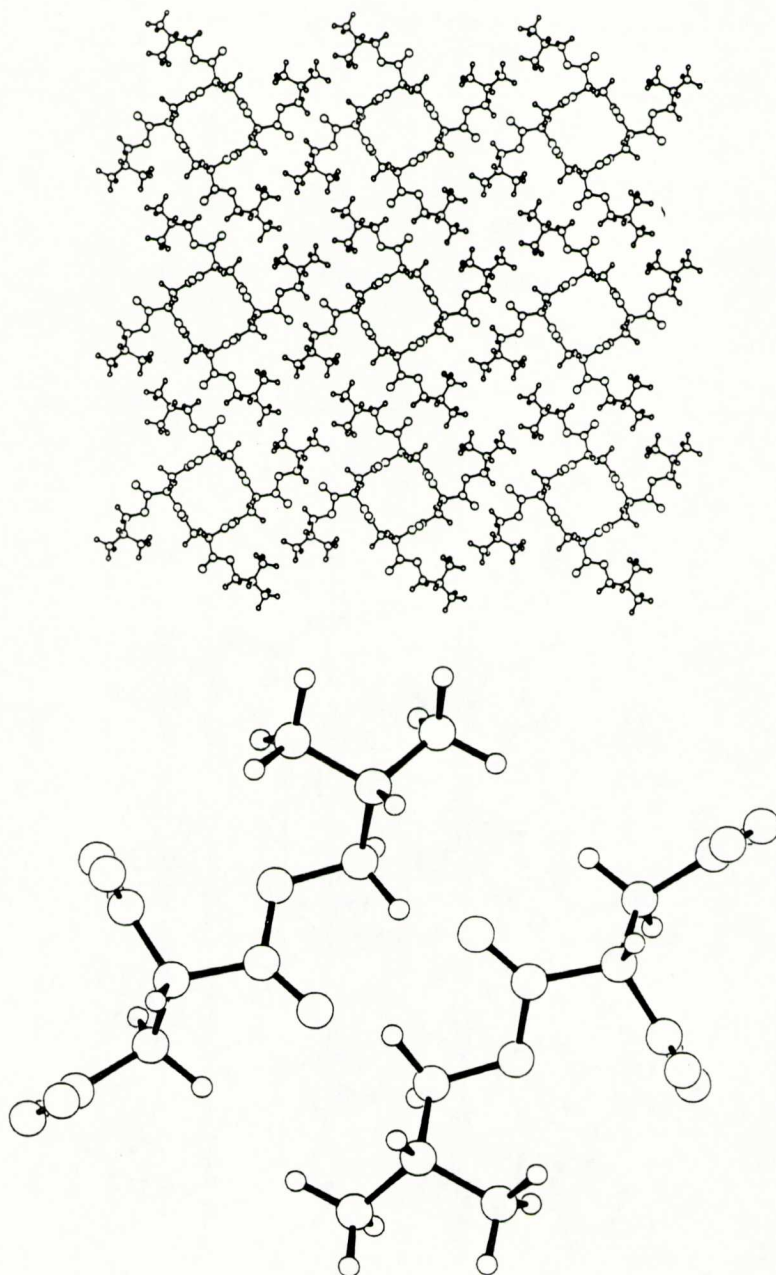
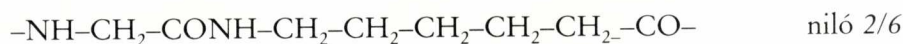
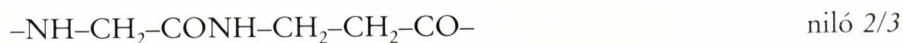


Fig. 6. a) Projecció equatorial de l'empaquetament $P 4_1$ del Poli (α , L-aspartat d'isobutil) segons el model 4. b) Detall de l'empaquetament de les cadenes laterals de molècules veïnes, relacionades per un eix helicoidal 2_1 .

POLIAMIDES AMB L'ESTRUCTURA CRISTAL·LINA DE LA POLIGLICINA II

Des de fa uns anys s'està estudiant en aquest laboratori una família de poliamides que es caracteritzen per tenir un grup metilè aïllat entre dos grups amida. En funció de l'orientació dels grups amida parlem de nilons $1,n$ (copolímers de diaminometà i àcids α , ω -dicarboxílics), nilons $2/n$ (copolímers de glicina i ω -aminoàcids) i nilons $n,3$ (copolímers de α , ω -diaminoalcans amb àcid malònic). D'aquests, els nilons $2/n$ tenen un especial interès ja que mostren una estructura cristal·lina molt similar a l'anomenada *forma II* de la poliglicina (Crick i Rich, 1955). Hem estudiat dos polímers representatius:



Aquests polímers cristal·litzen en reticles hexagonals amb $a = b = 4,79 \text{ \AA}$ i c clarament inferior al que correspondria a una conformació totalment estesa. Ambdós poden donar lloc a monocristalls lamel·lars microscòpics que mostren el mateix diagrama de difracció d'electrons, amb simetria $6/mmm$ i un espaiat bàsic de 4.15 \AA . Tanmateix la morfologia dels monocristalls és diferent: mentre que el niló $2/3$ cristal·litza en lamel·les de forma triangular (Muñoz Guerra *et al.*, 1988), el niló $2/6$ dona lloc a monocristalls hexagonals molt ben definits (Puiggali *et al.*, 1987). Ja des d'un principi es va proposar que tant un polímer com l'altre adoptaven una conformació helicoidal de simetria trigonal similar a la de la forma II de la Poliglicina, estabilitzant-se l'estructura a través de la formació de ponts d'hidrogen intermoleculars. A fi de poder clarificar aquesta qüestió es va sintetitzar i cristal·litzar un oligòmer de niló $2/3$, (Tormo *et al.*, 1991), que mostrava els trets bàsics de l'estructura de la Poliglicina II. Aleshores, amb les dades estructurals bàsiques d'aquesta estructura i utilitzant el mètode LALS, es van construir models moleculars per als dos nilons estudiats. La figura 7 mostra els angles de torsió que van ser refinats, i la taula 2 els resultats obtinguts. Per al niló $2/3$ es va obtenir una conformació helicoidal 3_1 o 3_2 , mentre que per al niló $2/6$ la conformació fou 6_5 o 6_1 . En no tenir àtoms de carboni asimètrics els models poden construir-se satisfactòriament tant amb hèlixs dextrorses com sinistrorses, que a més seran indistingibles basant-se en les dades de difracció. Tanmateix el sentit de l'hèlix haurà de ser el mateix dins d'un microcristall donat, a fi de poder-se formar tots els ponts d'hidrogen.

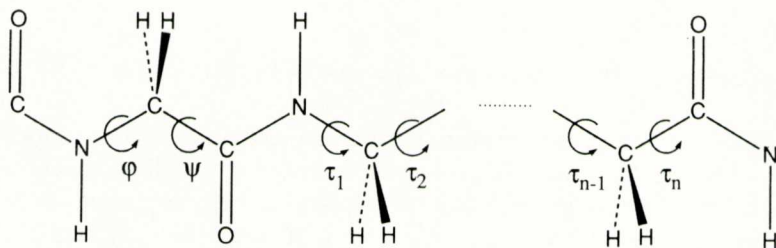


Fig. 7. Definició dels angles de torsió en el residu d'un niló 2/n.

En ambdós casos la cel·la unitat consta de dues cadenes antiparal·leles d'ocupació 0,5 que representen un empaquetament estadístic. Cada cadena forma ponts d'hidrogen intermoleculars amb les sis hèlixs veïnes, tal com es pot veure a les figures 8 i 9. Com es veu a la figura 10 per al niló 2/3, els ponts es poden formar tant en una disposició paral·lela com antiparal·lela de les cadenes veïnes.

Si analitzem els angles de torsió podem comprovar que els que envolten el grup CH_2 aïllat, ϑ i ψ , són similars als trobats en la forma II de la Poliglicina, tant en el niló 2/3 com en el niló 2/6. D'altra banda, si ens fixem en la part alifàtica del residu dels dos niló observem que la conformació $ST\bar{S}$ per al niló 2/3 és totalment anàloga a la conformació $ST_4\bar{S}$ del niló 2/6. L'única diferència és que, com que el nombre de grups metilè és parell

Taula 2. Paràmetres conformationals per als nilons 2/n i relacionats.

| | niló 2/3 | niló 2/6 | oligo ^a | (Gly) _n II ^b | niló 1,3 |
|---------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|
| ϑ | 77° | 88° | 71° | 80° | -75° |
| ψ | -155° | -152° | -149° | -150° | 146° |
| τ_1 | 100° | 106° | 172° | - | - |
| τ_2 | -168° | 167° | -178° | - | - |
| τ_3 | -102° | -172° | -168° | - | - |
| τ_4 | - | 170° | - | - | - |
| τ_5 | - | -168° | - | - | - |
| τ_6 | - | -106° | - | - | - |
| Grup espacial | P3 ₁ 21 | P6 ₃ 22 | Cc | P3 ₁ | P3 ₁ 12 |
| Cel·la | | | | | |
| a (Å) | 4,80 | 4,79 | 8,49 | 4,8 | 4,79 |
| b (Å) | 4,80 | 4,79 | 4,83 | 4,8 | 4,79 |
| c (Å) | 22,35 | 69,22 | 45,36 | 9,3 | 18,0 |
| Índex R (%) | 18,9 | - | 9,3 | - | 19,0 |

a: Tormo et al., 1991. b: Crick i Rich, 1955.

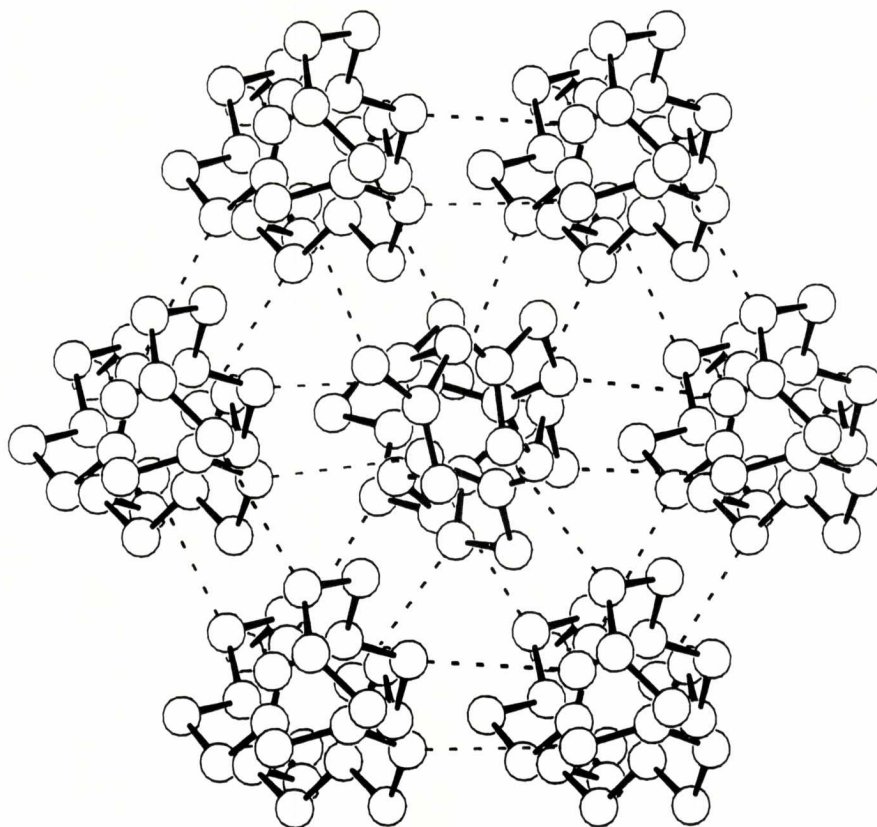


Fig. 8. Projecció equatorial de l'empaquetament del niló 2/3. S'han omès els àtoms d'hidrogen per motius de claredat. Només es mostra el cas antiparal·lel.

en un cas i senar en l'altre, la rotació induïda en la cadena principal és de 0° en el niló 2/3 i de 180° en el niló 2/6 (figura 11). La conseqüència d'això és que la simetria helicoidal és trigonal en un cas i hexagonal en l'altre, la qual cosa permet d'explicar les diferents morfologies observades per als monocristalls lamel·lars d'ambdós polímers, bé que la conformació interna és essencialment la mateixa.

Així doncs, veiem que la presència d'un grup metilè aïllat entre dos grups amida en la forma $-\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{CONH}-$ força les poliamides a sortir de llur conformació més habitual en cadena estesa i adoptar una estructura en hèlix estabilitzada per punts d'hidrogen en tres direccions que formen un angle de 120° entre elles. Per veure si aquest fenomen s'acompleix sempre que hi hagi un grup CH_2 aïllat, sigui quina sigui l'orientació dels grups amida, s'estan estudiant els nilons $1,n$ i els nilons $n,3$. En aquest

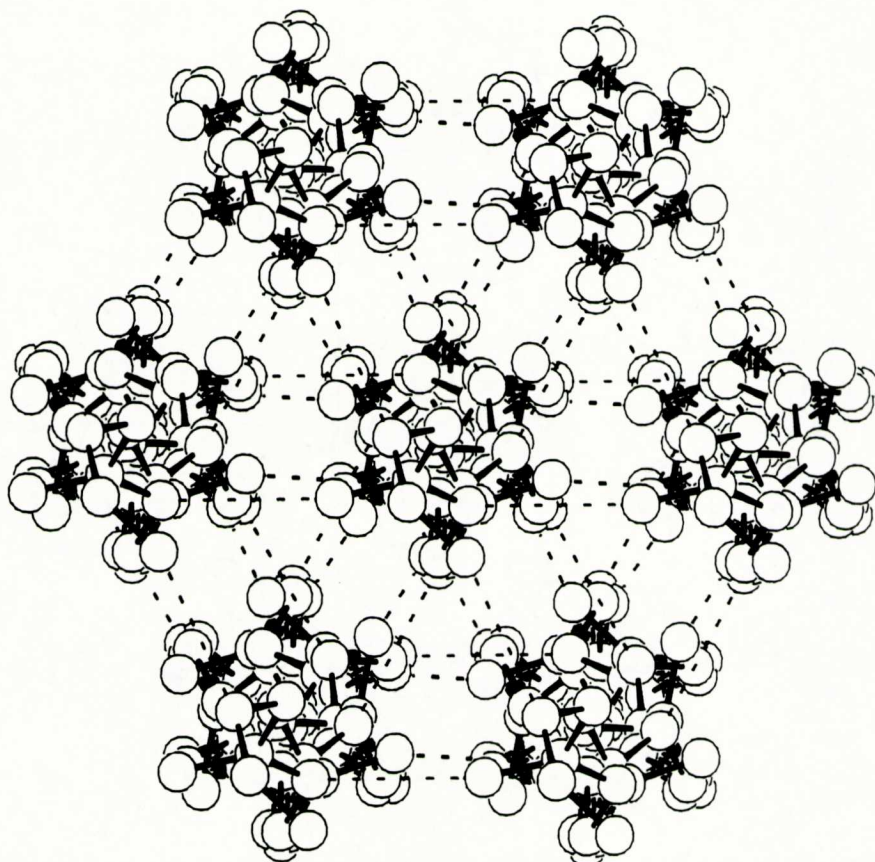
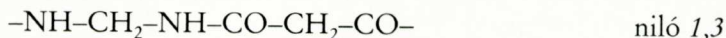


Fig. 9. Projectió equatorial de l'empaquetament del niló 2/6. S'han omès els àtoms d'hidrogen per motius de claredat. Només es mostra el cas paral·lel.

context, l'estructura de niló 1,3 té un especial interès ja que recull les característiques d'ambdues subfamílies:



Aquest polímer cristal·litza en un reticle hexagonal amb $a = b = 4,79 \text{ \AA}$ i $c = 18,0 \text{ \AA}$ (Puiggalí i Muñoz Guerra, 1987). Encara que no s'han pogut obtenir monocristalls lamel·lars, aquest material cristal·litza en estructures de morfologia aparentment toroidal que difracten igual que un monocristall, donant lloc a diagrames de difracció d'electrons idèntics als trobats per als nilons 2/ n abans estudiats. S'ha obtingut un model molecular per al

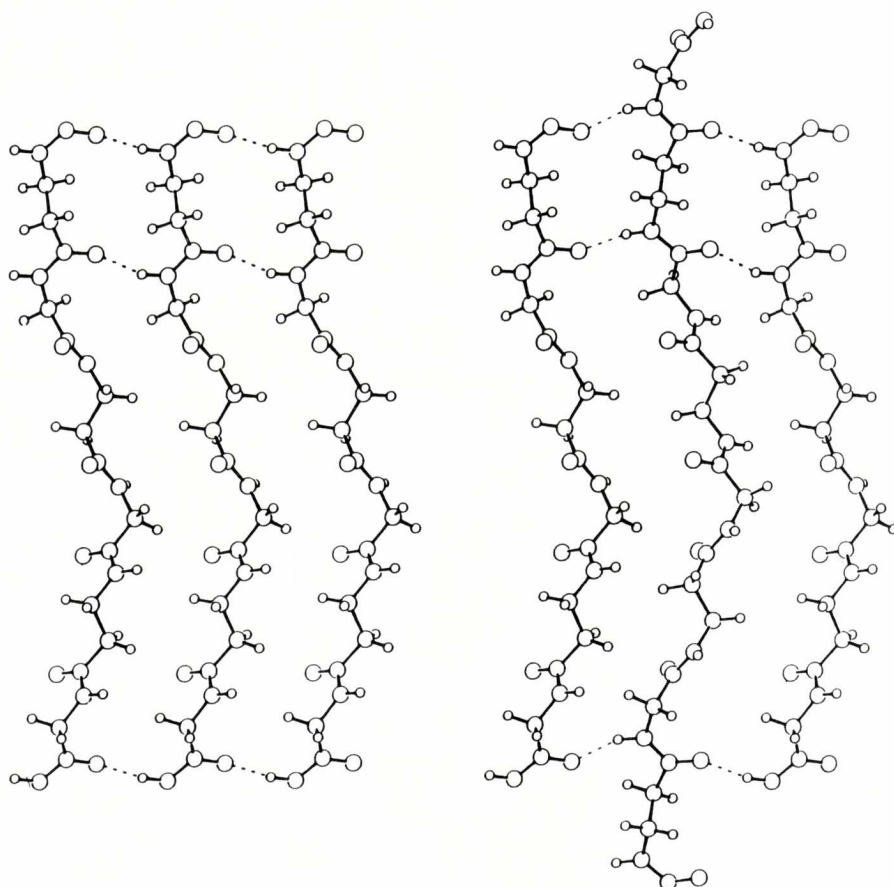


Fig. 10. Formació dels ponts d'hidrogen intermoleculars entre cadenes veïnes del niló 2/3: a) cas paral·lel; b) cas antiparal·lel.

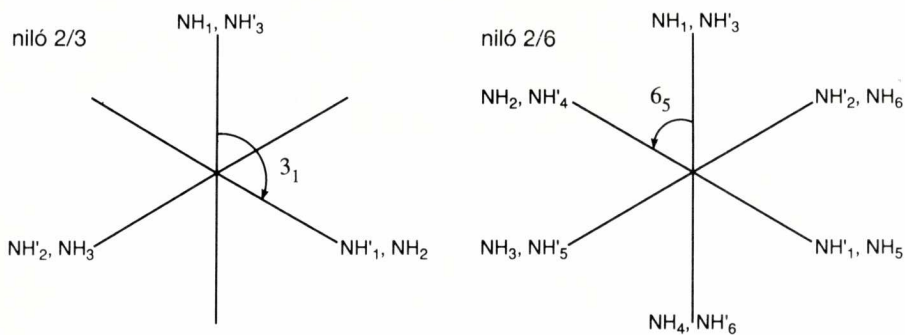


Fig. 11. Diferents simetries helicoidals en els nilons $2/n$, segons que n sigui parell o senar.

niló 1,3 mitjançant el mètode LALS, utilitzant les intensitats de difracció obtingudes dels diagrames de difracció d'electrons abans citats. S'han utilitzat factors d'estructura atòmics per a difracció d'electrons i s'ha assumit l'aproximació cinemàtica.

Com que la cadena del niló 1,3 no té polaritat, a diferència de les cadenes dels nilons 2/*n*, la simetria de l'hèlix obtinguda ha estat la 3_12 (o 3_22) amb què la seqüència d'angles de torsió ϑ , ϑ' , ψ , ψ' mostra les relacions $\vartheta = \vartheta'$ i $\psi = \psi'$. Els angles de torsió per al niló 1,3 es mostren a la taula 2, a fi de poder-los comparar amb els dels altres polímers estudiats. Les hèlixs de niló 1,3 s'empaqueten també en un reticle hexagonal mitjançant la formació de ponts d'hidrogen intermoleculars, de forma totalment anàloga a l'observada en els nilons 2/*n* i en la forma II de la poliglicina, per bé que

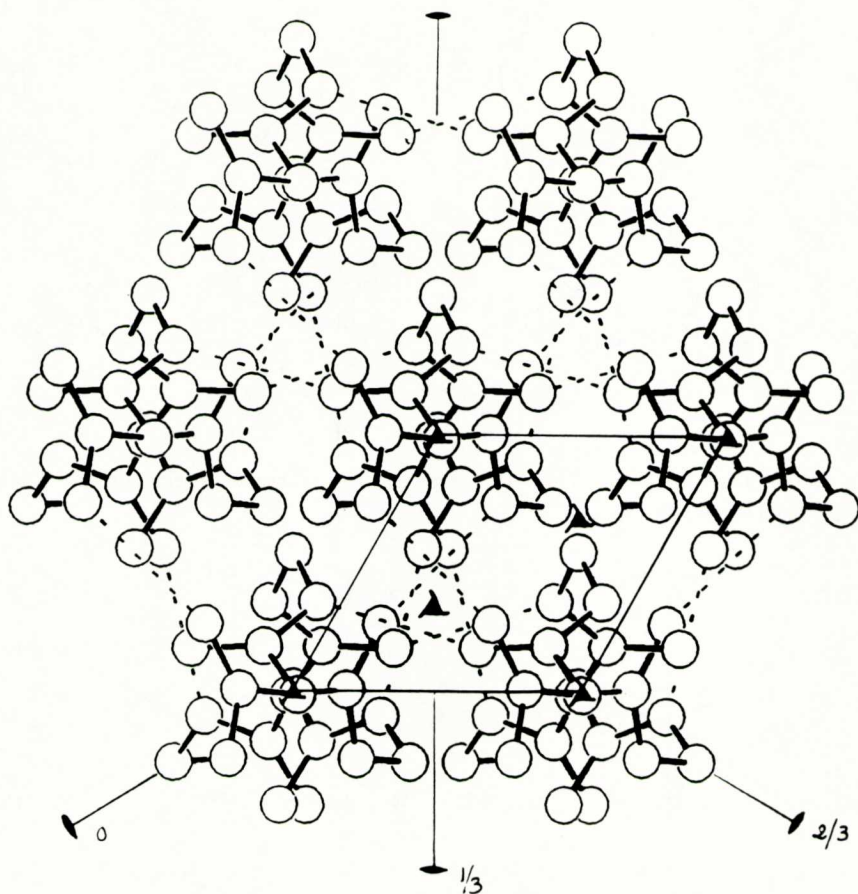


Fig. 12. Projecció equatorial de l'empaquetament $P 3_12$ en el niló 1,3.

en aquest cas no cal assumir una estructura desordenada. El grup espacial resultant és el $P 3_1 12$ (o $P 3_2 12$). La figura 12 mostra una projecció equatorial d'aquesta estructura.

Malgrat que el niló 1,3 també cristal·litza en una forma similar a la de la poliglicina II, probablement es tracta d'un cas excepcional degut a la seva pròpia característica de tenir únicament grups CH_2 aïllats entre grups amida. No resta clar que els altres membres de les famílies dels nilons 1, n i nilons n ,3 cristal·litzin amb aquest tipus d'estructura, i els darrers estudis experimentals sobre la qüestió semblen indicar que aquest no és el cas.

ABSTRACT

The structure of several polyamides has been refined from the X-ray fiber diffraction data with the help of the LALS refinement method. In this way the structures of the following compounds have been determined and are reported in this paper: poly(α -isobutyl aspartate), nylon 2/3, nylon 2/6 and nylon 1,3.

BIBLIOGRAFIA

1. ARNOTT, S., 1980, dins "Fiber Diffraction Methods", A. D. French i K. H. Gardner, editors. *ACS Symposium series*, **131**, American Chemical Society, Washington DC, 1-30.
2. CAMPBELL-SMITH, P. J. i ARNOTT, S., 1978, *Acta Cryst.*, **A34**, 3-11.
3. CLARK, E. S., i WILSON, F. C., 1973, dins "Nylon Plastics", M. I. Kohan, editor. Wiley & Sons. NY, 272-305.
4. CRICK, F. H. C. i RICH, A., 1955, *Nature*, **176**, 780-781.
5. FERNÁNDEZ SANTÍN, J. M., MUÑOZ GUERRA, S., RODRÍGUEZ GALÁN, A., AYMAMÍ, J., LLOVERAS, J., SUBIRANA, J. A., GIRALT, E. i PTAK, M., 1987, *Macromolecules*, **20**, 62-68.
6. HAMILTON, W. C., 1965, *Acta Cryst.*, **18**, 502-510.
7. MUÑOZ GUERRA, S., FITA, I., AYMAMÍ, J., i PUIGGALÍ, J., 1988, *Macromolecules*, **21**, 3464-3468.
8. MUÑOZ GUERRA, S., FERNÁNDEZ SANTÍN, J. M., ALEGRE, C. i SUBIRANA, J. A., 1989, *Macromolecules*, **22**, 1540-1545.
9. PUIGGALÍ, J. i MUÑOZ GUERRA, S., 1987, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 513-523.
10. PUIGGALÍ, J., MUÑOZ GUERRA, S., i SUBIRANA, J. A., 1987, *Polymer*, **28**, 209-212.
11. TORMO, J., PUIGGALÍ, J., VIVES, J., FITA, I., LLOVERAS, J., BELLA, J., AYMAMÍ, J. i SUBIRANA, J. A., 1991, enviat a *J. Molec. Biol.*