

Autore: Matteo Briganti

Titolo: Sintesi e reattività fotoindotta ad alta pressione del clatrato idrato di metano

Relatore: Roberto Bini

roberto.bini@unifi.it

Correlatore: Matteo Ceppatelli

ceppa@lens.unifi.it

Il clatrato idrato di metano è un solido cristallino supramolecolare dove le molecole d'acqua, interagenti tramite legami a idrogeno formano gabbie poliedriche che ospitano un numero variabile di molecole di metano. Il clatrato di metano si forma, a temperatura ambiente, sopra i 50 bar cristallizzando nella fase MH-I. A 0.8 GPa si ha la transizione alla fase MH-II. In ambedue le strutture l'acqua forma strutture a gabbia. Sopra a 1.8 GPa si ha la fase MH-III, in cui l'acqua presenta una struttura simile al ghiaccio.

In questo lavoro di tesi ci siamo proposti lo studio della reattività fotoindotta del clatrato di metano ad alta pressione su campioni di composizione stechiometrica corretta. Abbiamo perciò sintetizzato un clatrato idrato di metano mediante un'autoclave di acciaio partendo da acqua liquida e metano gassoso. Lo abbiamo trasferito nella DAC e lo abbiamo caratterizzato osservando le tre diverse strutture del clatrato che si formano alle diverse pressioni tramite le spettroscopie FTIR e Raman. Le strutture del clatrato sono identificabili nello spettro Raman dal profilo della banda del C-H stretching simmetrico del metano. Dopodichè ne abbiamo studiato la reattività fotoindotta a pressioni intorno agli 0.8 GPa e a temperatura ambiente attraverso l'irraggiamento con un laser multiriga a ioni Ar centrato a 350 nm. Per assorbimento a due fotoni a questa lunghezza d'onda l'acqua si dissocia in un atomo di idrogeno e in un radicale ossidrile. Ad alte pressioni la probabilità che il radicale ossidrile ha di reagire con una molecola vicina di idrocarburo diviene importante, dato che il tempo di vita medio diventa paragonabile al tempo collisionale del radicale.

La reazione fotoindotta è stata monitorata mediante la spettroscopia Raman osservando la comparsa di bande indicanti la formazione di prodotti in seguito all'irraggiamento. I prodotti individuati sono: etanolo, etano, 2-metilpropanale, e forse anche acetone e acido formico, ovvero molecole per la maggior parte costituite da più atomi di carbonio. Ciò suggerisce una reattività principalmente dovuta all'attacco del radicale ossidrile che innesca una reazione radicalica che interessa più molecole di acqua e quindi presumibilmente coinvolgenti solamente le gabbie grandi della struttura MH-II, le quali possono ospitare fino a cinque molecole di metano. La reattività delle gabbie piccole, occupate da una singola molecola di metano, appare invece molto più moderata o assente. Quest'ultimo punto può essere chiarito da ulteriori studi riguardanti la reattività fotoindotta del clatrato nella fase MH-I, costituita solamente da gabbie singolarmente occupate.