

# Polimerizzazione indotta dalla pressione della 1,3,5-triciano triazina

**Candidato:** Michele M. Deganutti

**Relatore:** Roberto Bini, (roberto.bini@unifi.it)

La pressione è uno strumento molto potente per avvicinare molecole, ioni o atomi, inducendo e amplificando le interazioni tra di essi. Al di sopra di alcuni Kbar la pressione non può essere vista solo come una variabile regolatrice dell'equilibrio chimico o della cinetica, ma come un mezzo che permette di esplorare nuovi meccanismi e tipi di reazioni, consentendo la sintesi di materiali con proprietà uniche e di grande interesse tecnologico. La reattività ad elevata pressione riguarda solitamente lo stato solido ed è il risultato di fenomeni strutturali e di dinamica reticolare mutuamente interagenti. Recentemente sono stati condotti molti studi ad alta pressione su molecole organiche, quali la s-triazina, la melammina e la piridina, con lo scopo di sintetizzare nitruri di carbonio. In particolare i nitruri di carbonio grafittici (g-CN), grazie alla loro struttura bidimensionale e all'ibridazione  $sp^2$ , manifestano le interessanti proprietà di stabilità chimica e di facile manipolazione della struttura elettronica, rendendoli promettenti candidati come fotocatalizzatori e precursori per la produzione di materiali ultraduri.

In questo lavoro di tesi ci siamo occupati della possibilità di sintetizzare ad alta pressione un nitruro di carbonio di tipo grafittico a partire da un cristallo organico di 1,3,5-triciano triazina (TCT). Ne abbiamo quindi studiato la reattività e stabilità in differenti condizioni termodinamiche con tecniche di spettroscopia infrarossa, tramite compressioni isoterme e riscaldamenti isobari. La reazione avviene con la formazione, nello spettro infrarosso, di una banda larga tra 900 e 1700  $\text{cm}^{-1}$  attribuita agli stretching C-N presenti nel prodotto esteso, e alla diminuzione di intensità di tutti i picchi della TCT. La larghezza di tale banda indica la formazione di un prodotto amorfo, come supportato anche dalla presenza delle bande D e G, analoghe a quelle della grafite, nello spettro Raman. L'individuazione delle soglie di reazione e della transizione di fase I-II a circa 2.5 GPa, ci ha permesso di disegnare il diagramma di fase e di stabilità fino a 10 GPa della TCT. La linearità dell'andamento delle soglie di reazione in fase II ci porta a concludere che la reazione è pilotata dai fononi reticolari. Abbiamo inoltre registrato le cinetiche di reazione, che sono state analizzate con il modello di Avrami. Il valore delle costanti cinetiche è risultato incrementare all'aumentare della pressione, malgrado la diminuzione di temperatura, indicando che la reattività è legata alla distanza tra atomi primi vicini e solo in maniera minore alla loro orientazione.

Rimangono ancora aperti interrogativi, riguardanti la struttura della fase II e quella dei prodotti di reazione, che potranno trovare risposta tramite gli esperimenti previsti di diffrazione X al sincrotrone di Grenoble. Nonostante questo, riteniamo probabile che i prodotti siano dei nitruri di carbonio amorfi di tipo grafittico costituiti da fogli bidimensionali formati da strutture di anelli di s-triazina legati tra loro con legami carbonio-carbonio.