

Transizioni di fase e reattività chimica indotta dalla pressione nel cristallo di urea

Candidato: Matteo Simonelli

Relatore: Roberto Bini, roberto.bini@unifi.it

Correlatore: Margherita Citroni, margherita.citroni@unifi.it

L'alta pressione rappresenta un mezzo estremamente efficace per aumentare in modo significativo le interazioni tra le molecole, pilotando processi di trasformazione sia reversibili che irreversibili. In particolare possono risultare favorite reazioni che non avvengono in condizioni ambiente o, se avvengono, necessitano dell'ausilio di catalizzatori ed iniziatori. La reattività ad alta pressione riguarda principalmente reazioni in fase solida e nel caso di cristalli è guidata da moti collettivi del reticolo e da specifici modi interni che modulano la distanza tra molecole vicine. L'ampiezza delle oscillazioni è fortemente dipendente dalla temperatura, perciò agendo su pressione e temperatura possono essere attivati percorsi di reazione che non sono predicibili dal comportamento dei reagenti in condizioni standard.

In questo lavoro di tesi abbiamo studiato le transizioni di fase del cristallo di urea innalzando la pressione a temperatura ambiente e la sua stabilità ad alta temperatura e pressione. Per farlo sono stati condotti esperimenti di assorbimento IR ad alta pressione anche in funzione della temperatura. Il cristallo di urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ ha la peculiarità di avere una complessa rete di legami a idrogeno che dà luogo ad un ricco polimorfismo in funzione della pressione. Tutte le transizioni di fase riportate in letteratura sono state osservate e forse ne è stata scoperta una nuova a circa 16 GPa. La struttura determinata dalla rete di legami a idrogeno è forse anche responsabile dell'elevata stabilità del sistema. Infatti nell'esperimento di compressione isoterma a temperatura ambiente, il campione è stato compresso fino a 44 GPa senza osservare alcuna reattività del sistema. Per osservare la trasformazione chimica del cristallo è stato necessario innalzare la temperatura al disopra dei 550 K in un intervallo di pressione che va dai 2 ai 10 GPa. La reazione, studiata a differenti condizioni di pressione e temperatura, sembra essere sempre la stessa dando luogo alla formazione di prodotti cristallini. Tra questi il carbammato d'ammonio si decompone all'apertura della cella mentre gli altri sono tutti stabili e perciò recuperabili a condizione ambiente. Questi ultimi sono risultati essere l'ammelida, e in quantità minori ammelina e melammina. La formazione di questi piccoli composti ciclici piuttosto che di materiali estesi, molto più comuni nelle reazioni ad alta pressione, è piuttosto sorprendente e può essere imputato sempre ai legami a idrogeno che prevengono la mobilità necessaria alla formazione di specie estese e favoriscono la chiusura dei piccoli oligomeri, formati nella *rate limiting step* della reazione, in composti ciclici.

Dai risultati ottenuti appare evidente che per capire quale sia la relazione tra la struttura del cristallo di urea e quella dei prodotti ottenuti è necessario avere una caratterizzazione precisa della struttura cristallina nelle diverse condizioni di pressione e temperatura in cui è stata condotta la reazione ottenibile solo mediante esperimenti di diffrazione a raggi X con luce di sincrotrone.