

### Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica Curriculum Scienze Chimiche

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

Pressure-induced polymerization of 1,3,5-tricyano triazine

Relatore

Roberto Bini

Candidato

Michele M. Deganutti

# Indice

In	trod	uzione	2
1	Tec	niche sperimentali	7
	1.1	La cella a incudini di diamante	7
	1.2	Procedura di caricamento del campione e preparazione della cella	9
	1.3	Misura della pressione in cella	11
	1.4	Lo spettrometro FTIR	13
	1.5	Misure ad elevata temperatura	15
2	Tric	ciano triazina	16
	2.1	Sintesi	17
	2.2	Proprietà vibrazionali	18
	2.3	Proprietà strutturali	21
3	Ris	ultati sperimentali	24
	3.1	Compressione isoterma a 300 K	25
	3.2	Riscaldamenti isobari	29
	3.3	Cinetica di polimerizzazione	34
	3.4	Analisi dei recuperati	37
4	Dis	cussione	43
C	onclu	ısioni	50
$\mathbf{B}^{\mathbf{i}}$	blio	grafia	51

### Introduzione

Il comportamento di ogni sistema è soggetto a cambiamenti, talvolta sorprendenti, al variare delle condizioni termodinamiche ed in particolare in funzione di pressione, temperatura e potenziale chimico. Le ultime due variabili sono state ampiamente esplorate già nei secoli scorsi e sono correntemente sfruttate a fondo in moltissimi ambiti scientifici. Studi concernenti il comportamento della materia ad alte pressioni, al contrario, sono invece relativamente recenti a causa delle difficoltà sperimentali nell'ottenimento e il controllo di pressioni particolarmente alte, oltre che una maggiore difficoltà teorico-computazionale nello spiegare i fenomeni osservati in tali condizioni. Per pressioni superiori a 1 GPa, la pressione non può essere vista semplicemente come una variabile regolatrice dell'equilibrio chimico o della cinetica, ma come un mezzo che permette di esplorare nuovi meccanismi e tipi di reazioni [1]. Le tecniche ad alta pressione hanno dunque una duplice utilità: permettono un'indagine più approfondita delle proprietà fondamentali della materia e consentono la sintesi di nuovi materiali con proprietà uniche di potenziale interesse tecnologico.

Le alte pressioni hanno il potere di avvicinare molecole, ioni o atomi costituenti un sistema chimico-fisico per effetto della compressione e quindi a indurre e amplificare le interazioni tra di essi. In particolare, per sistemi composti da molecole, le alte pressioni possono arrivare ad indurre interazioni intermolecolari di intensità comparabile a quelle intramolecolari. Da un punto di vista microscopico, la diminuzione di volume dovuta all'aumento di pressione determina un incremento della densità elettronica  $\rho(r)$ . Conseguentemente la sovrapposizione e la compenetrazione delle nubi elettroniche generano condizioni di alta instabilità ed un nuovo equilibrio viene raggiunto a seguito di importanti modificazioni della connettività dovute a processi di ionizzazione, polimerizzazione, amorfizzazzione, dissociazione, oppure a seguito di transizioni di fase. Questi fenomeni, insieme a impedimenti strutturali quali l'orientazione delle molecole, limitata mobilità e barriere di potenziale di elevata energia, possono indurre il verificarsi di reazioni completamente nuove e inusuali. La produzione di diamanti sintetici ad alte pressioni e in generale l'ottenimento di materiali superduri dagli elementi leggeri, sono esempi di tali reazioni [2]. Materiali contenenti insaturazioni, ovvero legami  $\pi$ , presentano nubi elettroniche molto diffuse e quindi più suscettibili ad una costrizione volumetrica. La deformazione delle nubi elettroniche porta ad una variazione delle energie degli orbitali molecolari, riscontrata sperimentalmente in uno shift verso frequenze minori delle bande di assorbimento dovute a transizioni elettroniche tra gli orbitali di frontiera HOMO e LUMO [3]. Inoltre la forte perturbazione indotta dalla pressione sulla distribuzione elettronica produce un allargamento di tali bande.

La maggior parte delle reazioni condotte ad elevata pressione avvengono allo stato solido perché, generalmente, qualunque sistema molecolare si trova in tale stato oltre i 5 GPa. Queste reazioni sono strettamente correlate alla struttura cristallina del reagente ed avvengono senza l'utilizzo di catalizzatori, iniziatori radicalici o solventi. In esse, è la pressione stessa a fungere da attivatore, regolatore e iniziatore, garantendo in alcuni casi un'elevata selettività [4]. A livello molecolare i meccanismi che regolano questo tipo di reazioni derivano da tre fattori che si influenzano a vicenda: la struttura cristallina, la dinamica reticolare e le proprietà elettroniche del reagente. Una comprensione completa in materia richiede una precisa caratterizzazione di ognuno di questi aspetti [5]. Ciò non è un compito facile in quanto ciascuno di essi viene influenzato dalla pressione e dalla temperatura. Tutto questo porta all'adozione di una metodologia sperimentale dove gli effetti della pressione, temperatura ed eccitazione elettronica siano controllabili separatamente. La cella DAC presenta l'opportunità di condurre esperimenti nei quali è possibile variare separatamente pressione e temperatura mentre, allo stesso tempo, può essere indagato il comportamento del campione tramite una delle numerose tecniche di indagine compatibili con essa (FTIR, Raman, XRD). Come già accennato, le tecniche ad alta pressione sono anche molto versatili nella ricerca di nuovi materiali che possono avere applicazioni tecnologiche importanti come ad esempio materiali ad alta densità energetica

(HEDMs) o ultraduri. In questo ambito sono particolarmente interessanti materiali bi- e tridimensionali composti da carbonio ed azoto. Alcuni nitruri di carbonio hanno infatti durezza comparabile con quella del diamante. In questo lavoro di tesi ci siamo occupati della possibilità di sintetizzare, ad alta pressione, un nitruro di carbonio di tipo grafitico a partire da un cristallo organico di 1,3,5-triciano triazina (TCT).

I nitruri di carbonio, grazie alle loro proprietà di semiconduttori, presentano attività catalitica per tutta una varietà di reazioni come ad esempio nell'attivazione del benzene e del biossido di carbonio e in reazioni di trimerizzazione. Inoltre, nitruri di carbonio grafitici (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) sono potenzialmente utilizzabili come fotocatalizzatori grazie alla loro struttura bidimensionale, eccellente stabilità chimica e alla loro struttura elettronica facilmente modificabile. Con la diffusione delle tecniche ad alta pressione, alcuni studi hanno mostrato che l'alta compressibilità di materiali organici, che si traduce in grandi deformazioni strutturali, può essere utilizzata per la sintesi di materiali amorfi o polimerici tecnologicamente rilevanti. Materiali di questo tipo sono stati ottenuti, con diversi gradi di successo, a partire da: azoto [6], anidride carbonica [7], butadiene [8] e benzene [9]. Anche per quanto riguarda i nitruri di carbonio grafitici sono stati molti gli studi effettuati ad alta pressione utilizzando materiali di partenza diversi come la melammina [10], cloruro cianurico e melammina in rapporto 2:1 [11] e, più recentemente, dalla s-triazina [12].

A tal proposito, lo studio della reattività ad alta pressione della s-triazina, condotto da questo gruppo di ricerca, ha dimostrato la possibilità di sintetizzare nitruri di carbonio tridimensionali con densità energetica più elevata rispetto ai nitruri di carbonio grafitici.

I prodotti ottenuti in questo modo a partire da diverse condizioni di pressione e temperatura, sono risultati essere dei nitruri di carbonio idrogenati in cui il carbonio e l'azoto presentano ibridazione  $\mathrm{sp^2}$  e gli atomi di idrogeno si trovano nei gruppi terminali come  $\mathrm{-CH_x}$  e  $\mathrm{-NH_x}$  [12]. Per tale ragione, la triciano triazina, un derivato della s-triazina, risulta particolarmente promettente per la sintesi di nitruri di carbonio costituiti esclusivamente da anelli di s-triazina interconnessi con legami carbonio-carbonio. I gruppi  $\mathrm{C} \equiv \mathrm{N}$ , infatti, aprendosi possono dar luogo a strutture cicliche che connettono gli anelli di triazina. Polimeri di questo tipo sono già stati ottenuti tramite metodi di sintesi organica convenzionali, ma mai in condizioni di alta pressione.

La tesi è organizzata nel modo seguente: nel capitolo 1 vengono descritte le tecniche sperimentali utilizzate e gli strumenti con i quali sono state svolte le misure. Nel secondo capitolo saranno esposte le caratteristiche strutturali e vibrazionali e la sintesi della triciano triazina. Nei capitoli tre e quattro saranno riportati i dati ottenuti mediante misure di FTIR e la loro discussione. Seguono infine le conclusioni di questo lavoro di tesi.

## Capitolo 1

# Tecniche sperimentali

#### 1.1 La cella a incudini di diamante

La cella a incudini di diamante o Diamond Anvil Cell è un dispositivo che permette di raggiungere pressioni fino a 100 GPa in modo statico e continuo su campioni di volume compreso tra 10<sup>-3</sup> e 10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>. La cella è costituita da due semicelle contenenti ognuna un incudine di diamante fissato ad una piattaforma in carburo di tungsteno. Avvicinando le due semicelle una all'altra, si portano le facce piccole dei diamanti una di fronte all'altra e si ha la chiusura della cella. Il campione viene posto all'interno di una lastrina metallica, chiamata qasket, posizionata tra le facce piccole dei diamanti. Il campione può essere così compresso grazie all'avvicinamento reciproco dei due diamanti. Una volta che ha inizio la compressione, il gasket ha la funzione di contenere il campione in modo da evitare la sua fuoriuscita dalla zona tra le due facce dei diamanti. In figura 1.1 è riportato schematicamente la configurazione all'interno di una cella DAC. Le punte dei diamanti hanno una superficie molto ridotta cosicché, grazie alla geometria costruttiva, forze di intensità limitata applicate ai diamanti si traducono in pressioni molto elevate tra le loro facce a contatto col campione. Il diamante è il materiale di elezione per la costruzione delle incudini in relazione alle sue proprietà di elevata resistenza meccanica, durezza e trasparenza ottica in vaste regioni spettrali (dal FIR fino all'UV). Quest'ultima proprietà si rivela di importanza fondamentale per permettere lo studio del campione mediante tecniche spettrofotometriche direttamente all'interno della cella. Le piattaforme in carburo

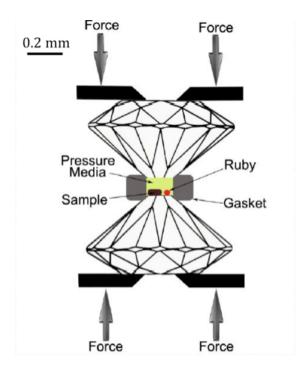


Figura 1.1: Disposizione dei diamanti

di tungsteno, sulle quali sono alloggiati i diamanti, hanno infatti la funzione di supportare i diamanti e presentano geometrie opportune (di solito di forma conica) per consentire l'accesso ottico alla zona campione.

I diamanti da noi utilizzati sono di tipo IIa con punte di diametro di 0.4-0.6 mm, caratterizzati da bassi valori di luminescenza e ridotta birifrangenza. Caratteristiche di questo tipo sono ottenibili utilizzando diamanti sintetici privi di difetti e con basse concentrazioni di impurezze. Al fine di preservare i diamanti è opportuno assicurarsi che le loro facce siano esattamente allineate e che siano il più possibile parallele tra loro. In tal modo si producono pressioni uniformi sul campione e si abbassa il rischio di produrre forze localizzate che possono determinare un'incrinatura del diamante. Nei nostri esperimenti sono stati utilizzati gasket di acciaio inossidabile con spessore di circa 0.2 mm e dimensioni 12x5 mm. Essi, prima di poter accogliere il campione, devono essere sottoposti alla procedura di indenting, consistente nel posizionare un gasket all'interno della cella tra le punte dei diamanti e comprimendolo tra di esse. I diamanti deformano plasticamente il gasket ottenendo una formazione simile ad un "cratere" di profondità voluta. Successivamente, tramite elettroerosione viene praticato un foro in corrispondenza del fondo della depressione precedentemente ottenuta. In tale foro viene deposto il campione il quale, in

questa maniera, si trova costretto tra le facce dei diamanti e i bordi del "cratere". Negli esperimenti da noi condotti lo spessore dei campioni è compreso tra 50 e 100  $\mu$ m e i fori hanno diametro compreso tra 150 e 300  $\mu$ m. Il tipo di cella che abbiamo utilizzato è una mDAC (Membrane Diamond Anvil Cell). La sua particolarità è che la forza applicata sui diamanti per incrementare la pressione sul campione è generata dall'espansione di una membrana metallica gonfiata con un gas, nel nostro caso elio. La membrana si trova all'interno di un dispositivo su cui viene avvitata e bloccata la DAC ed è collegata alla bombola di elio tramite un capillare in acciaio. L'afflusso di elio viene controllato tramite una valvola e il valore di pressione prodotto all'interno della membrana viene visualizzato in un apposito display. Questa configurazione permette un controllo fine della pressione esterna applicata alla cella senza doverla rimuovere dall'apparato sperimentale. Ciò rende possibile l'aggiustamento della pressione, a seguito di contrazioni di volume del campione, in quegli esperimenti che richiedono condizioni isobariche, come lo studio di cinetiche di reazione e transizioni di fase.

# 1.2 Procedura di caricamento del campione e preparazione della cella

La procedura di caricamento del campione in DAC varia a seconda delle sue proprietà chimico-fisiche. In particolare le tecniche variano ampiamente a seconda che il campione sia solido, liquido o gassoso. Il composto studiato in questo lavoro di tesi, la triciano triazina, si presenta come solido cristallino, richiedendo quindi, come la maggior parte dei solidi, una procedura di caricamento relativamente semplice. La procedura comincia con l'allineamento dei diamanti che, come già accennato, è di massima importanza per allungare la vita dei diamanti e per la buona riuscita dell'esperimento. A tale scopo viene fatta scorrere la semicella superiore rispetto a quella inferiore, avvicinando i diamanti. Successivamente, utilizzando un microscopio, si verifica che le loro facce combacino esattamente. Bisogna anche assicurarsi del loro perfetto parallelismo osservando le frange di interferenza dovute alla luce fatta appositamente passare attraverso di essi. Agendo su

delle viti micrometriche presenti nella cella è possibile modificare l'inclinazione dei diamanti fino ad osservare la scomparsa delle frange di interferenza. Fatto questo si procede alla produzione di un gasket in acciaio inox tramite le già citate operazioni di indenting ed elettroerosione. Esso viene poi lavato in acetone con una macchina ad ultrasuoni e montato nella DAC. I campioni solidi possono essere introdotti nel gasket sia in polvere sia sotto forma di cristalli. In questi casi però, per riempire del tutto la camera dove viene posizionato il campione e per assicurare l'omogeneità della pressione al suo interno, viene aggiunta una sostanza che opera da fluido compressore. Nel nostro caso abbiamo utilizzato KBr in virtù della sua trasparenza nella zona infrarossa dello spettro. Una volta scelto un cristallo di KBr delle dimensioni opportune lo si posiziona nel gasket in corrispondenza della depressione e si avvicinano le due semicelle facendo forza manualmente. Questo provoca la frattura del cristallo: una parte riempe completamente ed omogeneamente la camera del campione, mentre la parte in eccesso fuoriesce e viene eliminata dall'operatore. Successivamente tramite scratching si rimuove una piccola parte di KBr per far posto al campione. Nel nostro caso abbiamo prelevato un grosso cristallo di TCT e lo abbiamo polverizzato con mortaio e pestello. Una parte della polvere ottenuta viene poi posizionata sulla pastiglia di KBr. A seconda della quantità di campione utilizzato si otterranno diversi spessori dello stesso, andando ad influenzare il valore di trasmittanza ottenuto all'FTIR. In particolare, campioni intrinsecamente più opachi dovranno essere utilizzati con piccoli spessori e viceversa. Subito dopo vengono messi nella cella campione uno o due rubini sintetici che ci permetteranno la misura indiretta della pressione grazie alla loro fluorescenza, come verrà spiegato in seguito. Per quanto riguarda la misura della temperatura, si utilizza una termocoppia di tipo K posizionata il più vicino possibile al campione e fissata con una vite al gasket. Viene quindi richiusa la cella e applicata pressione gonfiando di elio la membrana fino a veder segnare circa 10 bar sul display. Ciò serve semplicemente a mantenere il campione in posizione grazie ad una modesta pressione in cella. Si procede quindi ad esaminare la DAC con il microscopio ottico in modo da assicurarci che i rubini siano ancora al loro posto. Arrivati a questo punto la DAC è pronta per essere utilizzata e l'ultima cosa da fare prima di iniziare l'esperimento è registrare un spettro con l'FTIR per assicurarsi che il campione non sia né troppo opaco

(valore di trasmittanza basso o nullo) né troppo trasparente (trasmittanza vicino al 100%) ed anche per accertarsi che esso presenti uno spettro senza anomalie che indichino una sua contaminazione o decomposizione.

### 1.3 Misura della pressione in cella

La pressione effettivamente sperimentata dal campione non può essere calcolata a partire dalla pressione esterna esercitata dalla membrana perché questi due valori sono influenzati da una molteplicità di fattori quali: caratteristiche costruttive, materiali utilizzati e attriti. Vengono perciò utilizzati metodi di tipo indiretto, il più diffuso dei quali, nel caso di esperimenti ottici, è basato sulla fluorescenza del rubino [13]. Esso consiste nella misura della pressione grazie ad uno shift di frequenza della fluorescenza del rubino indotta da un laser di opportuna lunghezza d'onda. Il rubino è un ossido di alluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) contenente come impurezze ioni  ${\rm Cr}^{3+}$  al posto di ioni  ${\rm Al}^{3+}$ . La sua struttura cristallina è costituita da un reticolo esagonale compatto di atomi di ossigeno con ioni alluminio distribuiti nei due terzi delle cavità ottaedriche. In assenza di distorsioni reticolari la simmetria dei siti ottaedrici è quella del gruppo cubico  ${\rm O_h}$  e i livelli energetici sono ben descritti dalla teoria del campo dei leganti. I termini energetici derivanti dalle configurazioni elettroniche nel campo cristallino dei tre elettroni d degli ioni  ${\rm Cr}^{3+}$  sono, in ordine di energia crescente, lo stato fondamentale  ${}^4{\rm A}_{2\rm g}({\rm t}_{2\rm g}{}^3)$  e gli stati eccitati  ${}^2{\rm E}({\rm t}_{2\rm g}{}^3)$ ,  ${}^4{\rm T}_1({\rm t}_{2\rm g}{}^2{\rm e}_{\rm g})$ ,  ${}^2{\rm T}_2({\rm t}_{2\rm g}{}^3)$ 

Le interazioni repulsive tra ioni  $Al^{3+}$  vicini generano una leggera distorsione trigonale per via della quale la simmetria delle cavità ottaedriche si abbassa passando da  $O_h$  a  $C_3$  con perdita del centro di inversione. Questo, insieme ad effetti dovuti all'accoppiamento spin-orbita, dà luogo ad uno splitting dei livelli energetici. Il livello  ${}^2E(t_{2g}{}^3)$  viene diviso in due nuovi livelli le cui emissioni corrispondono alle righe R1 e R2 aventi lunghezza d'onda rispettivamente 694.25 e 692.74 nm a 300 K e pressione ambiente [4].

Queste righe sono molto strette ed hanno resa quantica elevata; inoltre subiscono, in maniera molto sensibile, uno spostamento verso valori di lunghezza d'onda maggiori all'aumentare della pressione, come mostrato di figura 1.2. Questo metodo è utilizzabile

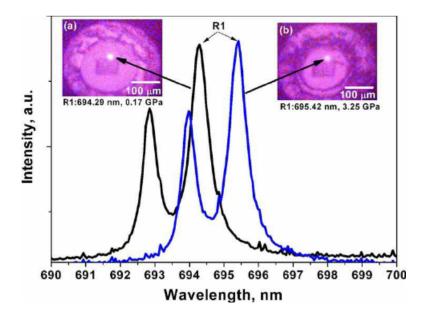


Figura 1.2: Dipendenza dalla pressione della riga R1

in un vasto intervallo di pressioni e la correlazione tra pressione e lunghezza d'onda in condizioni quasi idrostatiche è descritta dall'equazione empirica:

$$P = \frac{A}{B} \left[ \left( \frac{\Delta \lambda}{\lambda_0} + 1 \right)^B - 1 \right]$$

dove P è espressa in GPa, A vale 1904 GPa, B è un parametro adimensionale pari a 7.665,  $\lambda_0$  è la lunghezza d'onda della riga R1 del rubino a pressione ambiente e ad una temperatura di riferimento, mentre  $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$  è lo spostamento in lunghezza d'onda dovuto alla pressione della riga R1. Si può inserire il termine correttivo  $\Delta\lambda_T$  per tenere conto della dipendenza dalla temperatura della lunghezza d'onda:

$$\Delta \lambda = \lambda - \lambda_0 - \Delta \lambda_T$$

dove  $\Delta \lambda_T$  è un'espansione polinomiale del terzo ordine:

$$\Delta \lambda_T = C_1(T - T_0) + C_2(T - T_0)^2 + C_3(T - T_0)^3$$

dove  $T_0$  è la temperatura di riferimento e  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  sono un set di coefficienti tabulati. Il termine correttivo per la temperatura diventa importante a temperature superiori ai 100 K dove, una variazione di 6 K, corrisponde ad una variazione di 1 Kbar in termini

di shift di frequenza. Con questo metodo l'errore commesso è di circa il 5% fino a 50 GPa. All'aumentare della temperatura il rapporto segnale/rumore associato alle righe di emissione del rubino diminuisce e, a temperature relativamente alte (450 K), esso può diventare insufficiente per la misurazione della pressione con accuratezza accettabile. In questo caso è ancora possibile sfruttare lo shift in frequenza dei picchi dello spettro infrarosso per ottenere una misura della pressione. Tale tecnica verrà discussa più avanti in questo lavoro di tesi. La fluorescenza del rubino è indotta da un laser focalizzato sul campione e viene rilevata tramite un monocromatore e una CCD. Quest'ultima, prima dell'esperimento, deve essere calibrata utilizzando una lampada al neon. Si sfrutta la stabilità dello spettro di emissione atomico del neon ed in particolare le righe a 6929.47, 7032.41, 7173.94 Å. Questo tipo di CCD ha una risoluzione di 10<sup>-2</sup> nm, necessaria per una misura della pressione con precisione accettabile. Le dimensioni ridotte del rubino richiedono inoltre la focalizzazione del laser di eccitazione in modo da ottenere un'emissione di fluorescenza rilevabile. Per evitare il verificarsi di effetti fotochimici indesiderati nel campione bisogna utilizzare un fascio laser con potenza inferiore a 1 mW. Nel nostro caso abbiamo utilizzato un laser Nd:YAG sfruttando in particolare la sua seconda armonica a 532 nm. Questa accortezza ci permette di ottenere un fascio a bassa potenza e con frequenza adatta all'eccitazione della fluorescenza nel rubino.

### 1.4 Lo spettrometro FTIR

Gli spettri infrarossi sono stati ottenuti utilizzando uno spettrofotometro Bruker-IFS 120 HR in trasformata di Fourier appositamente modificato per permettere lo studio di campioni in mDAC (vedi figura 1.3). Il nostro esperimento richiedeva l'utilizzo della regione spettrale del MIR, motivo per il quale abbiamo utilizzato una sorgente glowbar e un rivelatore MCT (Telleruro di Cadmio e Mercurio). Questo tipo di detector semicoduttivo permette l'analisi di regioni di spettro comprese tra 500 e 6000 cm<sup>-1</sup> e deve essere raffreddato con azoto liquido per attenuare il rumore di fondo. Le misure inoltre vengono effettuate sotto vuoto ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  Pa) per evitare l'assorbimento infrarosso dell'acqua e della  $CO_2$  presenti nell'aria e per preservare il beam splitter di KBr. Il fascio proveniente

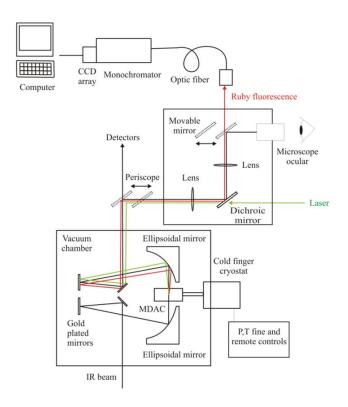


Figura 1.3: Schema dello stumento FTIR utilizzato. Nel nostro caso il criostato non era presente.

dalla lampada viene focalizzato sul campione tramite degli specchi ellissoidali presenti nel banco ottico appositamente realizzato per questo tipo di esperimenti. Il campione infatti ha una dimensione molto ridotta (diametro tra 50 e 300  $\mu$ m) e, se non focalizzato, il fascio incidente illuminerebbe un'area molto maggiore, con conseguente drastica diminuzione della radiazione trasmessa. Altre modifiche apportate allo strumento sono atte ad accomodare la DAC e relativo capillare in acciaio per il controllo remoto della pressione. Lo strumento è dotato di un microscopio, congiunto ad un sistema di specchi, in modo da permettere l'accesso ottico al campione per le misure di fluorescenza. In particolare, per svolgere questo tipo di misure, un periscopio viene posto sul cammino ottico del fascio proveniente dal campione. Dopodiché viene acceso il laser Nd:YAG il cui fascio, grazie al periscopio, raggiunge il campione ed eccita i rubini. La radiazione di fluorescenza emessa dal campione percorre a ritroso il tragitto seguito dal laser fino ad uno specchio dicroico dal quale viene riflessa verso una fibra ottica accoppiata ad un monocromatore e una CCD. La CCD è collegata ad un computer che, utilizzando le equazioni precedentemente descritte, calcola la pressione nella cella. Infine, per questo lavoro di tesi, abbiamo im-

postato sullo strumento 200 scansioni per ogni spettro misurato, in modo da ottenere un adeguato rapporto segnale/rumore (esso cresce proporzionalmente alla radice quadrata del numero di scansioni). La risoluzione strumentale è pari a 1 cm<sup>-1</sup>, più che sufficiente per gli scopi del nostro esperimento.

### 1.5 Misure ad elevata temperatura

Come già detto, uno dei vantaggi principali delle celle DAC è che si possono raggiungere alte pressioni mantenendo pieno controllo e variando in modo indipendente le altre variabili termodinamiche. Possiamo infatti facilmente raggiungere temperature fino a 700 K tramite riscaldamento resistivo. A tal fine la DAC viene inserita all'interno di un anello metallico contenente una resistenza ad alta potenza dotata, come feedback, di una termocoppia per la misura della temperatura. Questa termocoppia ha l'unica funzione di provvedere un'informazione di feedback all'elemento resistivo. La temperatura effettivamente sperimentata dal campione, come precedentemente descritto, viene misurata con una termocoppia posta vicino al campione stesso, in modo da minimizzare l'errore associato alla sua misura. L'accuratezza sulla misura risulta essere  $\pm 0.1$  K. Questo metodo di riscaldamento assicura una temperatura uniforme su tutto il campione ma, allo stesso tempo, sottopone tutta la cella e i materiali di cui è costituita ad uno stress termico che può influire sulla pressione esercitata sul campione. Questo è dovuto principalmente ai diversi coefficienti di espansione termica dei vari materiali e dei conseguenti fenomeni di assestamento. Per mantenere la pressione sui valori voluti all'aumentare della temperatura è necessario innanzitutto l'utilizzo della fluorescenza del rubino per la sua misurazione. Successivamente si provvede al suo aggiustamento agendo sulla valvola di gonfiaggio della membrana contenente elio. Questo è di importanza fondamentale per quegli esperimenti, tra i quali il nostro, che necessitano del mantenimento di condizioni isobare. La pressione può essere misurata anche senza l'ausilio dei rubini. Si può infatti seguire l'andamento di una banda vibrazionale all'aumentare della pressione, calibrata tramite misure IR fatte in precedenza utilizzando il rubino per la determinazione della pressione. Quest'ultimo approccio si utilizza quando si vuole evitare completamente l'irraggiamento del campione.

# Capitolo 2

### Triciano triazina

1,3,5-triciano triazina

Recentemente, sulla scia della scoperta del grafene, molta attenzione è stata rivolta all'ottenimento e allo studio dei nitruri di carbonio grafitici (g-CN). Con tale nome ci si riferisce a materiali composti principalmente da carbonio ed azoto, spesso con quantità più o meno elevate di idrogeno, formati da strati di fogli bidimensionali. È stato suggerito [14] che da questo tipo di materiali sia possibile l'ottenimento di nitruri di carbonio tridimensionali (ibridazione  $sp^3$ ) per i quali è stato previsto teoricamente un modulo di bulk comparabile a quello del diamante. Polimeri di questo tipo sono stati ottenuti da precursori organici ricchi di azoto come la melammina e la tricloro triazina, sia in condizioni di alta temperatura e pressione ambiente, sia ad alta pressione [2]. I g-CN sono polimeri organici chimicamente e termicamente stabili. Infatti non subiscono processi di decomposizione se non a temperature superiori ai  $630^{\circ}$ C. Essi sono inoltre insolubili nei solventi conven-

Figura 2.1: Schema della polimerizzazione a partire dalla TCT con formazione di un trimero e successivamente di un polimero policiclico legato covalentemente

zionali e sono resistenti ad attacchi acidi e alcalini. Si sono anche dimostrati promettenti catalizzatori in una vasta gamma di reazioni tra cui: ossidazione di ammine fotoindotta, decomposizione del monossido di azoto, alchilazioni di Friedel-Craft e altre ancora.

Studi ad alta pressione condotti da questo gruppo di ricerca a partire dalla s-triazina hanno invece portato all'ottenimento di nitruri di carbonio amorfi contenenti carbonio, azoto e idrogeno in rapporto prossimo a 1:1:1 [5]. Tali risultati sono stati ispiratori nell'utilizzo della triciano triazina come monomero di partenza per l'ottenimento di materiali formati solamente da anelli di triazina legati covalentemente tra loro, senza idrogeno. Un polimero di questo tipo è stato ottenuto di recente con tecniche ad alta temperatura e pressione ambiente con l'utilizzo di ZnCl<sub>2</sub> fuso come solvente e catalizzatore [15]. In figura 2.1 viene riportato lo schema di reazione proposto. I polimeri ottenuti nello studio appena citato e in altri studi con procedure analoghe, si sono rivelati avere tutti caratteristiche amorfe [16].

#### 2.1 Sintesi

La 2,4,6-triciano-1,3,5-triazina (TCT), formula bruta  $C_6N_6$ , è un anello eterociclico a sei termini con tre gruppi ciano come sostituenti. La sua composizione, rispetto alla striazina, di cui è un derivato, la rende un precursore particolarmente allettante per la produzione di materiali ad alto contenuto di carbonio ed azoto. Essa si presenta co-

me solido bianco cristallino igroscopico che vira al rosso a seguito di esposizione all'aria prolungata.

Figura 2.2: Schema della reazione per la sintesi della TCT dal cloruro cianurico

Per evitare la sua decomposizione e assorbimento di umidità, deve essere conservata in atmosfera di argon e, quando possibile, manipolata sotto atmosfera di azoto. La triciano triazina utilizzata in questo lavoro di tesi è stata prodotta dal gruppo di ricerca del prof. Paul McMillan dell'University College of London. La sintesi è stata condotta secondo quanto riportato in letteratura a partire dal cloruro cianurico [17], come mostrato in figura 2.2. La reazione deve essere eseguita in atmosfera inerte per evitare l'idrolisi dei gruppi cianuro. Essa viene fatta procedere fino a completo esaurimento del precursore e, succesivamente, il prodotto ottenuto viene purificato tramite sublimazione orizzontale. I cristalli di TCT ottenuti vanno preservati in contenitori sigillati contenenti argon per prevenire l'idrolisi.

### 2.2 Proprietà vibrazionali

La molecola di triciano triazina appartiene al gruppo di simmetria  $D_{3h}$  e possiede in totale 30 modi vibrazionali. Da considerazioni derivanti dalla teoria dei gruppi si può affermare che i modi di vibrazione attivi nell'infrarosso sono quelli con simmetria  $A_2''$  e E'. Per quanto riguarda la spettroscopia Raman, invece, le transizioni permesse sono quelle associate ai modi di simmetria  $A_1'$ , E' e E''. Questo porta a concludere che, per una molecola di TCT allo stato gassoso, dovremmo essere in grado di identificare nello spettro infrarosso 10

modi normali. Gli spettri infrarossi da noi registrati si riferiscono tutti alla TCT allo stato solido. In generale, in un solido molecolare, le molecole sono disposte in un reticolo cristallino e quindi risentono di una anisotropia spaziale nel loro intorno. Ciò porta ad una modificazione della simmetria molecolare. Inoltre, la simmetria complessiva del sistema dipende anche dal numero e dall'impacchettamento relativo delle molecole nella cella elementare determinando quindi regole di selezione differenti. La relativa complicatezza dello spettro infrarosso ottenuto in laboratorio (figura 2.3) può essere spiegata tramite le considerazioni di cui sopra. Tale spettro è stato registrato su un campione puro di TCT alla pressione di 0.51 GPa, senza KBr come mezzo di compressione. Per questo motivo esso risultava avere uno spessore di circa 50  $\mu$ m, molto maggiore rispetto ai campioni preparati con mezzo di compressione, comportando una trasmittanza minore e la presenza di picchi con assorbanze fuori scala. Come si vede in figura 2.3, sono presenti 5 picchi fuori scala che risultano essere quelli più importanti anche per gli studi alle altre pressioni. Le altre bande presenti nello spettro non le abbiamo studiate approfonditamente perché esse non compaiono negli spettri dei campioni sottili (su KBr) utilizzati per la maggior parte degli studi ad alta pressione (capitolo 3). Proporremo di seguito l'assegnamento dello spettro basato sulla somiglianza della nostra molecola con la s-triazina, composto già ampiamente studiato dal punto di vista spettroscopico [18]. I picchi presenti a 1515 e 1350 cm<sup>-1</sup> della TCT sono molto vicini per intensità relativa e frequenza ai picchi a 1553 e 1408 cm<sup>-1</sup> nella s-triazina. Per quanto riguarda la triazina, essi erano stati assegnati a modi di stretching dei legami C-N dell'anello, con una certa percentuale di bending dei legami C-H. Data la presenza nelle due molecole di anelli identici, è lecito aspettarsi che modi simili portino alla formazione di bande a frequenza simile nello spettro della TCT. Possiamo quindi ragionevolmente assegnare le due bande nella TCT a modi di stretching dei legami C-N dell'anello con una piccola percentuale di bending nel piano del legame C-C, con simmetria E'. Ci aspettiamo un modo con minori caratteristiche di bending perché osserviamo solo una piccola variazione in frequenza. Le altre due bande nella parte bassa dello spettro, a 825 e 945 cm<sup>-1</sup>, sono piuttosto diverse da quelle riportate nella stessa regione dello spettro per la triazina. Si nota infatti un marcato shift in frequenza (nella triazina cadono a 736 e 676 cm<sup>-1</sup>) e un'intensità molto maggiore, soprattutto per il picco

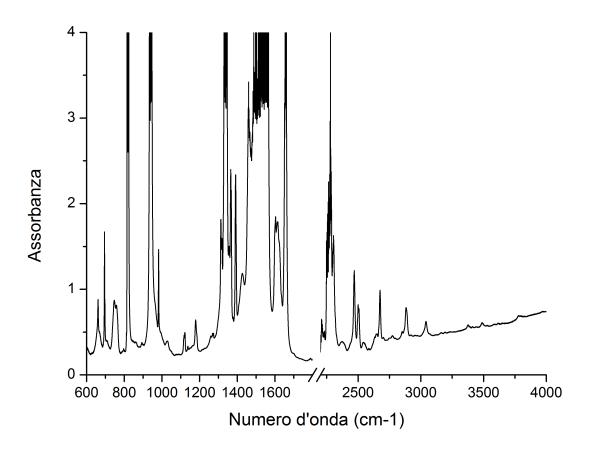


Figura 2.3: Sprettro infrarosso ottenuto da un campione di triciano triazina pura con spessore di circa 50  $\mu$ m. Le bande più intense sono quelle sulle quali ci siamo concentrati per l'assegnamento.

a 819 cm<sup>-1</sup>. Per la s-triazina queste due bande sono state assegnate a: bending dell'anello fuori dal piano con simmetria  $A_2''$  (736 cm<sup>-1</sup>), e bending dell'anello nel piano con simmetria E' (676 cm<sup>-1</sup>). È allora possibile ipotizzare che lo shift in frequenza osservato per la TCT sia riconducibile alla variazione della massa dovuto alla presenza dei gruppi ciano. Infine, si osserva la presenza di un ulteriore picco sdoppiato intorno a 2275 cm<sup>-1</sup>. Esso è facilmente riconducibile allo stretching  $C \equiv N$  di simmetria E'. È ipotizzabile che il suo sdoppiamento sia dovuto agli effetti del campo cristallino

### 2.3 Proprietà strutturali

La triciano triazina a temperatura e pressione ambiente è cristallina e ha struttura monoclina P12<sub>1</sub>1 ( $C_2^2$ ; Z=4) con quattro molecole per cella primitiva. I 6 atomi di azoto e i 6 atomi di carbonio si trovano sui siti di Wyckoff di tipo 2a. I parametri di cella misurati a 300 K e pressione ambiente sono: a=8.469 Å, b=9.040 Å, c=9.741 Å e  $\beta$  = 90.75° [19]. In figura 2.4 è riportata la struttura tridimensionale della cella primitiva della triciano triazina.

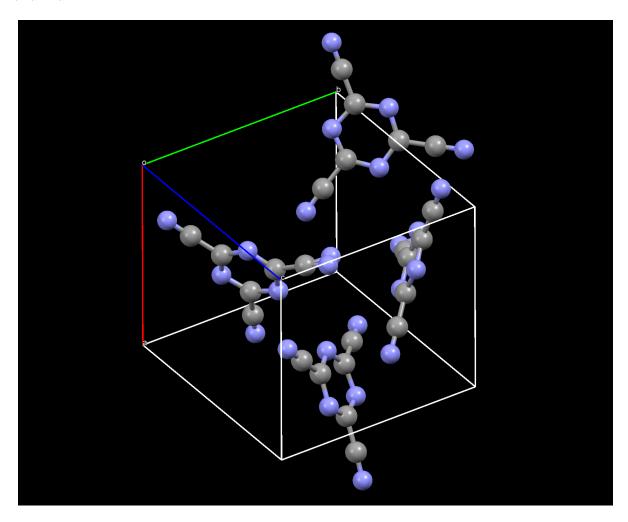


Figura 2.4: Ricostruzione tridimensionale della cella primitiva della TCT

Durante questo lavoro di tesi sono state effettuate anche misure di diffrazione di raggi X in compressione al sincrotrone di Grenoble. Il campione, sotto forma di polvere, senza mezzo di compressione, è stato posto in una cella DAC e sono stati registrati i suoi spettri di diffrazione a varie pressioni.

In figura 2.5 vengono riportati alcuni di tali spettri dai quali è facilmente riconoscibile un cambiamento brusco dello spettro di diffrazione riconducibile probabilmente ad una transizione di fase tra 2.55 e 3.20 GPa.

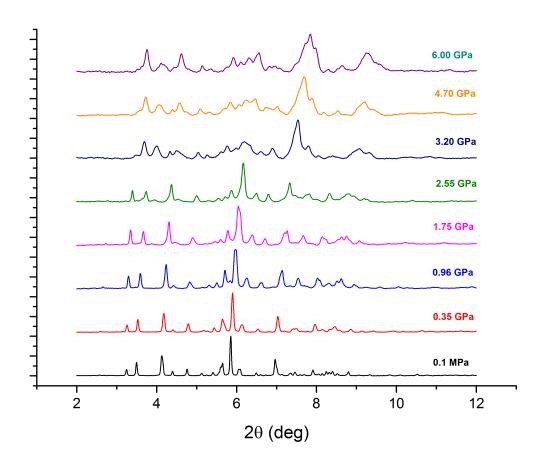


Figura 2.5: Spettri di diffrazione a raggi X della TCT ottenuti a diverse pressioni. È evidente la transizione di fase intorno a 3 GPa.

Sopra i 3 GPa si nota in particolare la scomparsa del picco più intenso presente a più basse pressioni e un generale allargamento dei picchi, dovuto probabilmente alla presenza elevata di difetti nel reticolo. Il picco dominante alle alte pressioni risulta spostato ad angoli maggiori e risulta marcatamente allargato. È auspicabile che studi futuri gettino luce sulle caratteristiche di questa seconda fase della TCT in modo da verificare come diverse strutture possano dar luogo a diversi prodotti al termine della polimerizzazione. Come già dimostrato per il benzene e la s-triazina, la struttura tridimensionale ha una forte influenza sulla reattività perché quest'ultima dipende dalle distanze e orientazioni relative dei primi vicini. Ossia, affinché la reazione avvenga, bisogna che la distanza tra atomi

specifici appartenenti a molecole adiacenti diminuisca (grazie all'aumento di pressione) fin sotto un certo valore di soglia. Risulta ovvia allora l'importanza dell'orientazione reciproca di molecole adiacenti e quindi della struttura reticolare del campione. Per questo motivo ci possiamo anche aspettare prodotti di reazione differenti a seconda che la reazione sia stata condotta in fase I o in fase II della TCT.

### Capitolo 3

### Risultati sperimentali

Durante questo lavoro di tesi sono stati eseguiti esperimenti volti ad indagare il comportamento e la reattività della triciano triazina in diversi intervalli di temperatura e pressione. Sono stati condotti tre esperimenti in condizioni isobariche all'aumentare della temperatura e due all'aumentare della pressione in condizioni isoterme. Quest'ultimi due si differenziano per lo spessore del campione utilizzato (TCT pura con spessore intorno a  $50 \mu \text{m}$  o TCT deposta su KBr con spessore di circa  $10 \mu \text{m}$ ). Nei tre studi isobari i campioni sono stati compressi a 1.9, 4.0 e 6.0 GPa e successivamente sottoposti a riscaldamento fino all'osservazione dell'inizio della reazione. Ciò veniva fatto registrando spettri infrarossi dei campioni a temperature successive e confrontandoli tra loro in modo da ottenere le soglie di reazione alle diverse condizioni termodinamiche, permettendoci di disegnare il diagramma di stabilità della TCT. Una volta individuato l'inizio della polimerizzazione la temperatura veniva mantenuta costante e continuavamo a registrare spettri infrarossi in funzione del tempo, così da ottenere informazioni sulla cinetica di reazione. Il campione compresso in condizioni isoterme (300 K) ci ha fornito informazioni sulla soglia di reazione a temperatura ambiente e ci ha permesso la registrazione di una cinetica in tali condizioni termodinamiche.

Nel complesso, sono stati raccolti anche dati sulla compressione, decompressione e riscaldamento della TCT, nonché informazioni sulla sua transizione di fase. Infine sono stati caratterizzati i recuperati mediante spettroscopia infrarossa e Raman.

### 3.1 Compressione isoterma a 300 K

Il primo esperimento è stato quello riguardante la compressione a temperatura ambiente di due campioni con differente spessore (50 e 10  $\mu$ m). Quello spesso presentava un assorbimento troppo alto e ciò non ci ha permesso di misurare la cinetica di reazione in quanto il picco di interesse era fuori scala. Esso ci è stato comunque utile per una determinazione più precisa della soglia di reazione. Per entrambi i campioni la procedura di compressione è stata identica. Nel seguito faremo quindi sempre riferimento al campione sottile, tranne quando parleremo dell'individuazione della soglia di reazione. Il campione è stato caricato nella DAC, posizionato nell'FTIR, e sono stati registrati gli spettri infrarossi a pressioni via via crescenti. In questo caso la DAC non era dotata di elemento resistivo e la temperatura era quella ambiente (300 K). Ad ogni incremento di pressione, ottenuto agendo sulla valvola dell'elio del dispositivo di gonfiaggio della membrana, è stata misurata la pressione in cella tramite il metodo del rubino ed è stato registrato lo spettro infrarosso. La compressione è stata portata fino a circa 10.0 GPa. A tale pressione ci siamo accorti che la polimerizzazione era già iniziata, abbiamo allora interrotto la compressione e abbiamo iniziato a monitorare la cinetica. Le figure 3.1 e 3.2 pongono a confronto gli spettri infrarossi registrati a diverse pressioni. Ogni figura riporta una parte dello spettro, che è stato diviso per maggiore chiarezza. Inoltre è stata eliminata la parte di spettro (1800-2600 cm<sup>-1</sup>) dove cade l'assorbimento del diamante. Da un primo esame degli spettri risulta evidente la tendenza ad un generale incremento della frequenza di vibrazione all'aumentare della pressione. Questo fenomeno è spiegabile osservando che con la compressione aumentano le interazioni intermolecolari, con risultante incremento della costante di forza. Tramite considerazioni analoghe è anche possibile spiegare la tendenza generale all'allargamento delle bande all'aumentare della pressione. Lo shift in frequenza delle bande in funzione della pressione può essere studiato per ottenere informazioni sulla transizione di fase, come è stato fatto per la s-triazina. Esaminando la seconda parte dello spettro, (figura 3.2) si nota immediatamente la formazione di due bande all'aumentare della pressione. Esse, insieme alla comparsa del debole picco a circa 1420 cm<sup>-1</sup> (evidenziato in figura 3.3), ed al cambiamento delle intensità relative del multipletto intorno a

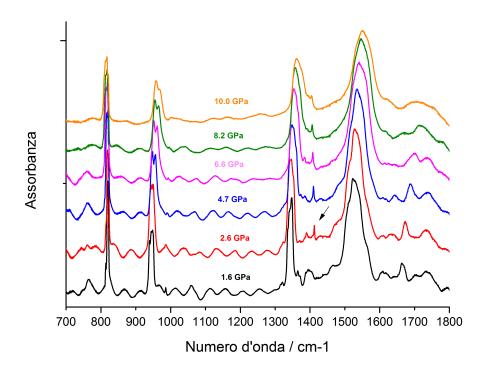


Figura 3.1: Compressione isoterma condotta a 300 K. Parte bassa dello spettro

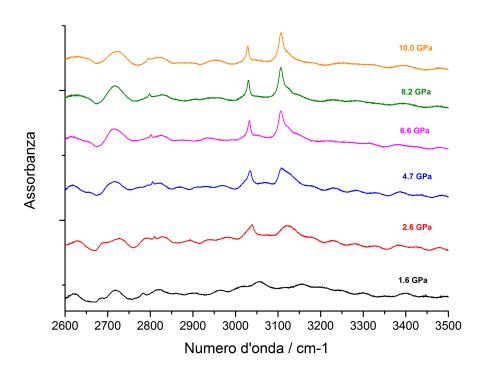


Figura 3.2: Compressione isoterma condotta a 300 K. Parte alta dello spettro

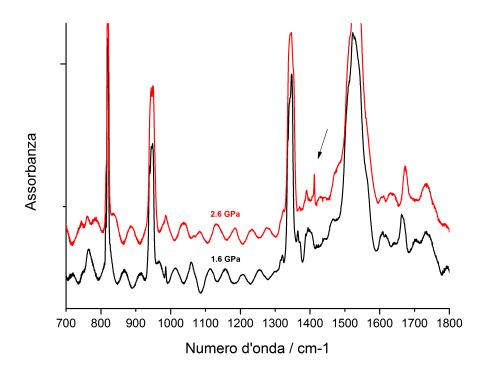


Figura 3.3: Confronto della parte bassa degli spettri ottenuti a 1.6 e 2.6 GPa. Con la freccia è indicata la comparsa di un picco intorno a 1420 cm<sup>-1</sup> imputabile alla transizione di fase.

1340 cm<sup>-1</sup> ci può suggerire che ciò possa essere ricondotto alla transizione di fase I-II osservata nell'esperimento di diffrazione e discussa nel capitolo precedente (figura 2.5). Esaminando in dettaglio la seconda parte dello spettro (figura 3.4), notiamo la fomazione di una banda molto debole a circa 2820 cm<sup>-1</sup> che rimane anche a pressioni superiori. Le due bande più intense è ipotizzabile siano bande di combinazione che si attivano a seguito della transizione di fase. Facendo riferimento allo spettro di diffrazione riportato in figura 2.5, possiamo concludere che la transizione di fase avvenga intorno a 2.5-2.6 GPa.

Come già accennato, per il campione sottile, l'inizio di polimerizzazione è stato osservato solo a posteriori. Con il campione spesso siamo invece riusciti a determinare la soglia di reazione con maggior precisione. In figura 3.5 sono riportati gli spettri infrarossi registrati a 8.7 (in rosso) e 9.6 GPa (in blu). In verde è riportato uno spettro misurato mezz'ora dopo quello in blu, sempre a 9.6 GPa. Questo ci porta a concludere che la soglia di reazione effettiva si trova tra 8.7 e 9.6 GPa. In figura si vede anche chiaramente la saturazione di tutte le bande dello spettro.

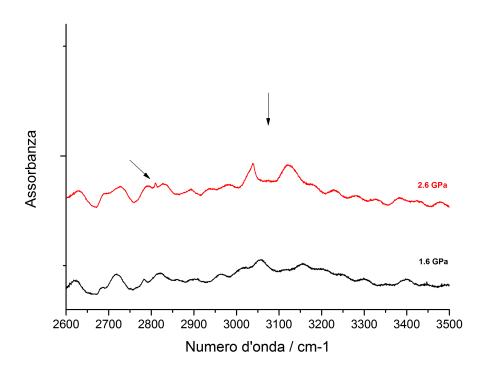


Figura 3.4: Confronto della parte bassa degli spettri ottenuti a 1.6 e 2.6 GPa. Con le frecce sono indicate le bande formatesi imputabili alla transizione di fase.

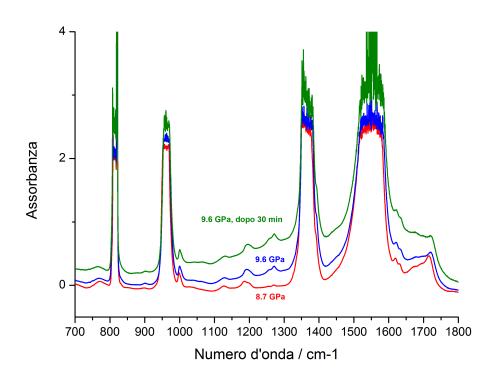


Figura 3.5: Confronto tra gli spettri ottenuti con il campione spesso a 8.7 (in rosso), 9.6 (in blu) e 9.6 GPa dopo mezz'ora (in verde).

#### 3.2 Riscaldamenti isobari

Tre campioni di TCT sono stati compressi a temperatura ambiente e portati alla pressione di 1.9, 4.0 e 6.0 GPa. Sono state scelte queste pressioni in modo da avere informazioni sulla reattività della TCT in entrambe le fasi, in analogia con quanto fatto per la s-triazina [5]. Gli spettri infrarossi di tali campioni, misurati a temperatura ambiente, sono riportati in figura 3.6, insieme a quello a 10.0 GPa. Già a prima vista si nota che gli spettri infrarossi

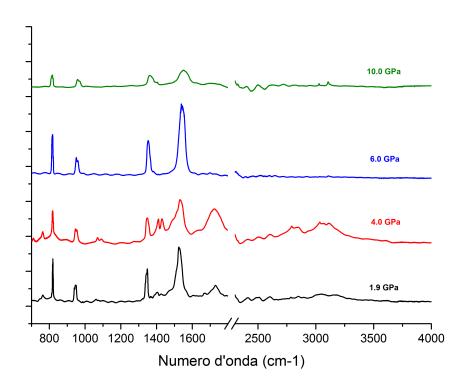


Figura 3.6: Spettri dei campioni alle rispettive pressioni di lavoro e a temperatura ambiente

in questione differiscono marcatamente: il campione a 6.0 GPa è molto simile a quello ottenuto per la TCT pura a pressione ambiente e risulta il campione più pulito; segue il campione a 10.0 GPa che risulta anch'esso pulito, ma con un consistente allargamento di tutte le bande imputabile probabilmente alla differenza in pressione; i campioni a 4.0 e 1.9 GPa presentano invece evidenti differenze nello spettro infrarosso rispetto agli altri. Osservando in particolare quello a 4.0 GPa si notano delle ampie bande intorno a 3000 cm<sup>-1</sup> imputabili allo stretching C-H e la presenza di una banda molto intensa e allargata intorno a 1800 cm<sup>-1</sup> imputabile probabilmente a qualche gruppo carbonilico prodotto

dell'idrolisi della TCT. Questo evidenzia la sua elevata igroscopicità e suggerisce la necessità di limitarne al massimo l'esposizione all'aria. Per quanto riguarda gli scopi del nostro esperimento, non crediamo che la contaminazione del campione a 4 GPa influisca marcatamente sull'andamento della polimerizzazione. Infatti, la banda indicativa dell'andamento della polimerizzazione, localizzata a circa 1400 cm<sup>-1</sup>, non presenta evidenti deformazioni dovute alla contaminazione del campione. È possibile arguire che la presenza di una certa quantità di acqua nel reticolo cristallino della TCT ne possa influenzare la reattività, ma è difficile prevedere quale peso ciò abbia sull'andamento complessivo della reazione. Ogni campione è stato poi gradualmente scaldato mediante l'utilizzo dell'elemento resistivo. Un esempio di spettri infrarossi registrati all'aumentare della temperatura è riportato in figura 3.7. Il campione in questione, alla pressione di 1.9 GPa, è stato scaldato fino a 512 K. Questa è stata la temperatura massima raggiunta per tutti i campioni in questo lavoro di tesi.

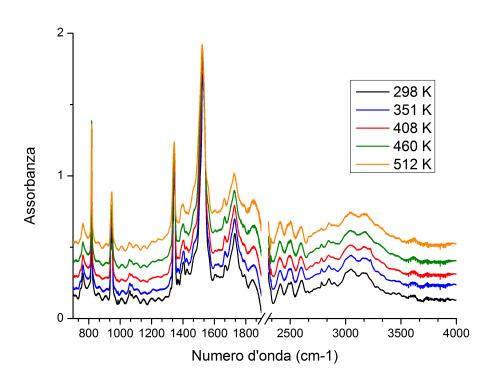


Figura 3.7: Spettri infrarossi registrati a 1.9 GPa e a temperature crescenti.

Gli spettri riportati sono stati registrati ad un intervallo di circa 50 K uno dall'altro. Per semplicità sono stati riportati solo alcuni degli spettri registrati durante il riscaldamento. Nella pratica di laboratorio il riscaldamento avveniva inizialmente con incrementi di 10-15 K, per poi passare a incrementi di 5-10 K a temperature più elevate. Al termine di ogni step riscaldante registravamo uno spettro infrarosso che confrontavamo con quelli registrati precedente per verificare la formazione o meno di nuovi assorbimenti, in particolare relazionati alla polimerizzazione. All'aumentare della temperatura si nota un generale innalzamento della linea di base. Questo fenomeno lo si può imputare al fatto che, riscaldando la cella, si hanno fenomeni di desorbimento di molecole pesanti che iniziano a sublimare e si depositano sugli specchi ellittici e in generale su tutta l'ottica dello strumento nelle sue vicinanze, determinando quindi un assorbimento ulteriore. Oltre a questo non si notano altre variazioni negli spettri all'aumentare della temperatura.

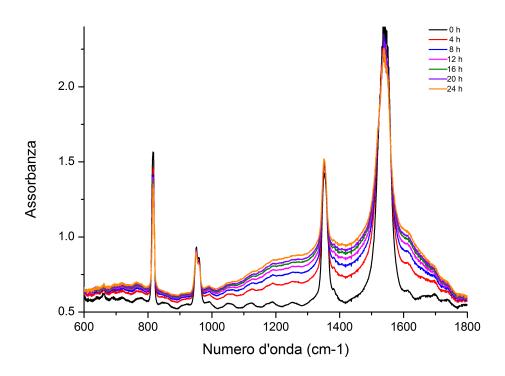


Figura 3.8: Spettri registrati ogni 4 ore durante la polimerizzazione di un campione di TCT a 6.0 GPa e 443 K.

Per spiegare la reattività della TCT bisogna ricorrere a considerazioni comprendenti la dinamica reticolare, così come è stato fatto per il benzene e la s-triazina. In particolare, è stato dimostrato [20] che reazioni di questo tipo avvengono quando viene raggiunta

una distanza critica tra atomi di molecole prime vicine. Queste distanze intermolecolari dipendono essenzialmente da due fattori. La pressione determina la struttura, ovvero la distanza tra le molecole e la loro orientazione. La temperatura svolge un ruolo altrettanto importante andando ad influenzare l'ampiezza dei moti collettivi dovuti ai fononi reticolari. Chiaramente all'aumentare della temperatura i dislocamenti tenderanno ad aumentare e quindi a ridurre la distanza istantanea tra primi vicini. La distanza critica affinché la reazione avvenga può essere raggiunta variando opportunamente temperatura e pressione alle quali è sottoposto il campione.

In analogia con la s-triazina, e con la reazione studiata a temperatura ambiente, ci aspettavamo che lo svolgimento della reazione avvenisse con l'intensificazione di un largo assorbimento nella regione tra 900 e 1700 cm<sup>-1</sup> nello spettro infrarosso [12]. In effetti questo è stato quello che abbiamo osservato in laboratorio e in figura 3.8 si riportano una serie di spettri successivi registrati a 6.0 GPa. Essi descrivono l'andamento della reazione dal suo inizio al suo termine nel corso di 25 ore.

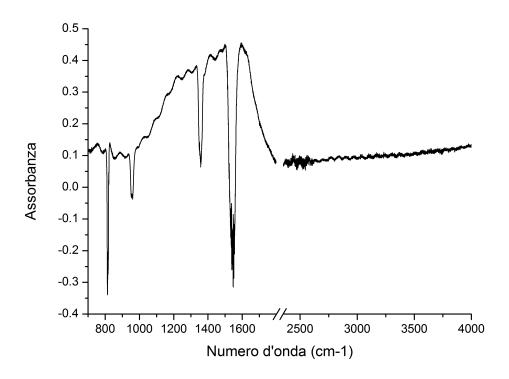


Figura 3.9: Spettro di differenza ottenuto sottraendo lo spettro ottenuto all'inizio della reazione da quello ottenuto alla fine

La figura 3.9 riporta lo spettro differenza ottenuto sottraendo lo spettro ottenuto all'inizio della reazione da quello ottenuto alla fine. Si nota una diminuizione di intensità di tutte le bande della TCT che appaiono come picchi negativi, mentre l'assorbimento largo che si è formato tra 900 e 1700 cm<sup>-1</sup> (banda positiva) è dovuto al prodotto formatosi. Come per la s-triazina [12], la banda larga può essere attribuita all'assorbimento dovuto ai legami C-N del materiale esteso che, data la larghezza di questa banda, è probabilmente, come nella s-triazina, un materiale amorfo. La diminuizione di intensità delle bande caratteristiche della TCT attesta che il monomero viene consumato durante la reazione. Uno degli scopi di questo lavoro di tesi era quello di studiare la cinetica di reazione della triciano triazina. Per far questo è necessario determinare nel modo più accurato possibile l'inizio della reazione. In laboratorio questo veniva fatto confrontando gli spettri misurati tra due step di riscaldamento successivi. Quando gli spettri così registrati non differivano significativamente assumevamo che la reazione non era ancora cominciata e proseguivamo a scaldare il campione di altri 5-10 gradi.

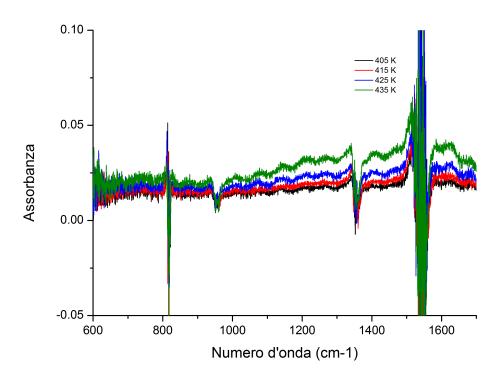


Figura 3.10: Spettri di differenza ottenuti da spettri infrarossi registrati a riscaldamenti successivi a 6.0 GPa. Quelli in blu e in verde mostrano chiaramente l'inizio della polimerizzazione.

Al contrario, quando, come riportato in figura 3.10, gli spettri di differenza evidenziavano un incremento di assorbimento tra 900 e 1700 cm<sup>-1</sup>, mantenevamo la temperatura
costante e registravamo spettri infrarossi del campione ogni mezz'ora circa. Osservando
attentamente la figura 3.10 si nota che anche tra lo spettro in nero e quello in rosso c'è
un'aumento dell'assorbanza. Ciò però non è dovuto all'inizio della reazione ma all'emissione di corpo nero della cella stessa che aumenta all'aumentare della temperatura. Gli
spettri continuavano a venire registrati fino al termine della reazione, reso evidente dal
mancato incremento di assorbanza tra spettri successivi.

Al termine della reazione procedavamo alla decompressione controllata della DAC continuando a registrare spettri infrarossi. Infine il campione veniva estratto dalla DAC e posizionato in un portacampione senza i diamanti, in modo da ottenere uno spettro infrarosso del recuperato senza il loro assorbimento. Il recuperato veniva poi conservato in vista di studiarne la struttura al sincrotrone di Grenoble. L'individuazione delle soglie di reazione ci ha permesso di disegnare un diagramma di stabilità delle fasi della TCT. In tabella 3.1 sono riportate le temperature e le pressioni alle quali si è stimata l'inizio della polimerizzazione. Come si può notare la temperatura di reazione diminuisce all'aumentare della pressione, come ci si attende per una reazione controllata dalla dinamica del cristallo.

P (GPa)	1.9	4.0	6.0	8.7
T (K)	550	505	425	300

Tabella 3.1: Temperature e pressioni di soglia.

### 3.3 Cinetica di polimerizzazione

Sono state registrate tre cinetiche di reazione a 4.0, 6.0 e 10.0 GPa. Esse sono state svolte a temperature leggermente superiori a quelle di soglia perché l'inizio della polimerizzazione è stato possibile determinarlo solo a posteriori. Le temperature erano, rispettivamente, 511, 443 e 300 K. Tutte le cinetiche sono state registrate a pressioni superiori ai 3 GPa, riferendosi quindi alla fase II della TCT. L'esperimento condotto nella fase I a 1.9 GPa non ha permesso la misurazione della cinetica perché alla temperatura di 550 K il campione

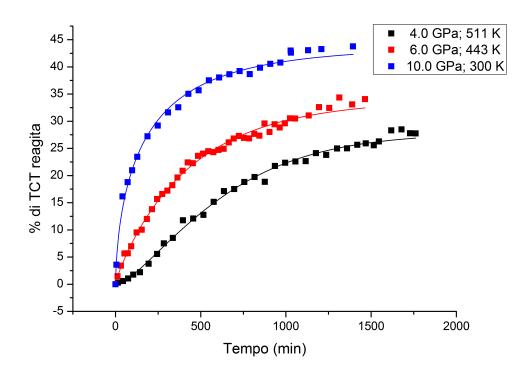


Figura 3.11: Cinetiche di reazione relative alla reazione di polimerizzazione nei tre campioni.

è diventato improvvisamente completamente nero, indicando una reazione repentina con caratteristiche distinte a quanto osservato nella fase II. Un comportamento simile era stato osservato anche nel caso della s-triazina.

Al fine di seguire quantitativamente l'andamento della reazione abbiamo riprodotto il picco della TCT a circa 1400 cm<sup>-1</sup> usando un profilo di Voigt. La diminuzione dell'area di tale picco indica l'avanzamento della reazione. Utilizzando i dati così ottenuti per l'area integrata del picco relativi ad ognuna delle cinetiche è stato possibile ottenere dei grafici descriventi l'andamento della reazione in funzione del tempo. In figura 3.11 sono riportati i valori di  $100(A_0 - A_t)/(A_0)$ ; ovvero la percentuale di TCT reagita in funzione del tempo, dove  $A_0$  e  $A_t$  sono l'area sottesa al picco di riferimento, rispettivamente, all'inizio della reazione e al tempo t.

I tre set di dati sono stati analizzati utlizzando il modello di Avrami [21]. Tale modello era stato originariamente sviluppato per descrivere la crescita di fase in un sistema eterogeneo e successivamente ampliato per l'analisi delle reazioni allo stato solido [22]. Le curve cinetiche relative alle reazioni di polimerizzazione allo stato solido generalmente appaiono come sigmoidi con un lento incremento iniziale del prodotto seguito da una rapido incremento. Le curve da noi ottenute sono di questo tipo e la loro analisi con il modello di Avrami ci fornisce informazioni principalmente sulla tipologia di crescita del polimero e, di conseguenza, sulla struttura del prodotto. L'equazione utilizzata per il fit è la seguente [23]:

$$\frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty} = 1 - e^{-[k(x-l)]^n}$$

Dove  $A_{\infty}$  è l'area del picco al termine della reazione, mentre n è un parametro che tiene conto della dimensionalità della crescita rispetto ad una certa legge di nucleazione. La costante cinetica è indicata come k. In tabella 3.2 sono riportati i valori dei parametri usati per il fit mostrato in figura 3.11. Sono riportati anche i valori di completamento percentuale della reazione ottenuti misurando la diminuzione di area integrale della banda a 1400 cm<sup>-1</sup> del monomero.

P (GPa)	T(K)	$k  ext{ (s-1)}$	$\mid n \mid$	% completamento
4.0	511	$2.5 \ 10^{-5}$	1.25	28
6.0	443	$3.5 \ 10^{-5}$	1.05	36
10.0	300	$5.5 \ 10^{-5}$	0.88	44

Tabella 3.2: Parametri di fit delle cinetiche misurate.

È importante notare che la costante cinetica aumenta all'aumentare della pressione malgrado il diminuire della temperatura. Questo ci permette di ipotizzare che la barriera energetica da sormontare affinché la reazione avvenga è legata alla distanza tra atomi primi vicini, e solo in maniera minore all'orientazione reciproca. La pressione infatti è maggiormente efficace nel ridurre le distanze tra primi vicini e un suo aumento si traduce in un forte incremento della costante cinetica, nonostante la diminuzione di temperatura. Ciò è comprovato anche da valori crescenti di completamento della reazione, in percentuale, all'aumentare della pressione. I valori di n sono in ogni caso prossimi ad uno e perciò compatibili con una crescita di tipo bidimensionale. Al termine delle cinetiche, i campioni sono stati decompressi gradualmente registrando via via spettri infrarossi per controllare

che in questa operazione non avvengano reazioni ulteriori, come invece nel caso del benzene [9].

#### 3.4 Analisi dei recuperati

Ogni campione, al termine della reazione, è stato estratto dalla DAC ed è stato posto in un portacampioni senza i diamanti e sono stati registrati gli spettri infrarossi. È stato registrato anche uno spettro Raman del recuperato ottenuto dal campione sottoposto a compressione isoterma fino a 10.0 GPa. Ulteriori informazioni sui recuperati, e in particolare sulla loro struttura, saranno ricavabili da studi di diffrazione X diretta a verificare il grado di cristallinità e, nel caso si tratti di un materiale amorfo, misurare la funzione di correlazione spaziale.

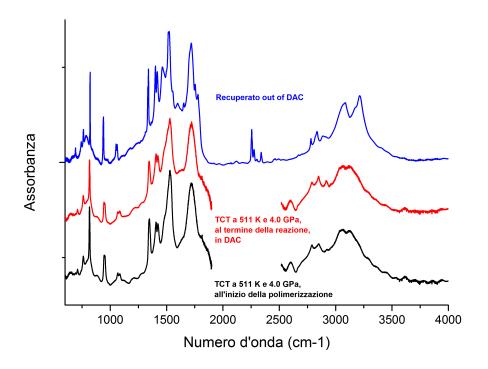


Figura 3.12: Confronto tra gli spettri infrarossi registrati, a 4.0 GPa, all'inizio della reazione (linea rossa) e alla fine (rosso) in DAC. In alto, in blu, viene riportato lo spettro del recuperato dopo la decompressione.

Per quanto riguarda il campione recuperato dall'esperimento condotto a 1.9 GPa, non è stato possibile misurarne lo spettro infrarosso alla temperatura massima raggiunta perché,

a tale temperatura, il decorso della reazione è stato pressoché istantaneo e successivamente la sua trasmittanza era azzerata. In figura 3.12 sono riportati gli spettri salienti ottenuti durante l'esperimento condotto a 4 GPa. L'interruzione della linea nei primi due spettri è dovuta all'eliminazione manuale dell'assorbimento dovuto ai diamanti.

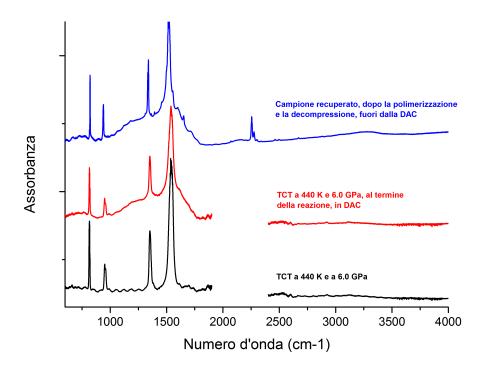


Figura 3.13: Confronto tra gli spettri infrarossi registrati, a 6.0 GPa, all'inizio della reazione (linea rossa) e alla fine (rosso) in DAC. In alto, in blu, viene riportato lo spettro del recuperato dopo la decompressione.

Nelle figure 3.13 e 3.14 sono riportati gli spettri principali ottenuti dai campioni compressi, rispettivamente, a 6.0 e a 10.0 GPa. In tutti i casi, la differenza tra gli spettri dei recuperati e quelli dei campioni di partenza differiscono principalmente nella larga banda tra 900 e 1700 cm<sup>-1</sup> e per gli effetti dovuti alla variazione di pressione e temperatura. Questo ci porta a pensare che i prodotti abbiano tutti natura molto simile, come ci aspettavamo e che, nel range di condizioni termodinamiche esplorate la reazione decorra con caratteristiche similari. Oltretutto in tutti i recuperati sono evidenti le bande del monomero non reagito. Le percentuali di completamento della reazione stimate sono riportate in tabella 3.2. Inoltre non si osservano modifiche spettrali sostanziali tra gli

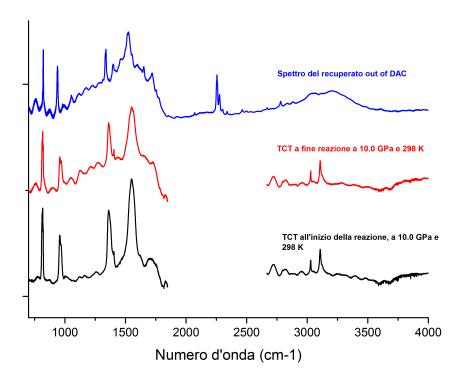


Figura 3.14: Confronto tra gli spettri infrarossi registrati all'inizio della polimerizzazione (linea nera) e al termine della reazione (in rosso), a 10.0 GPa. In alto, in blu, viene riportato lo spettro del recuperato dopo la decompressione.

spettri misurati ad alta pressione subito dopo la conclusione della reazione e quelli a pressione ambiente, indicando che non c'è nessun riarrangiamento del prodotto rilasciando la pressione. Come già detto le cinetiche di reazione sono state misurate solo per la fase II della TCT perché in fase I la reazione ha un decorso troppo breve. È stato comunque possibile ottenere uno spettro del recuperato ottenuto in fase I e lo abbiamo posto a confronto con gli spettri degli altri recuperati in figura 3.15. Malgrado la diversa evoluzione della reazione tale spettro è molto simile agli altri, indicando l'ottenimento dello stesso prodotto. Come già osservato, notiamo immediatamente che il campione a 4.0 GPa è fortemente contaminato. Le bande della TCT monomero e del prodotto sono comunque visibili. Concentrandoci quindi su queste bande, notiamo che gli spettri in questione sono tutti molto simili. Le intensità variano ampiamente ma tale fenomeno è attribuibile ai differenti spessori dei campioni e alle diverse pressioni e temperature alle quali sono state condotte le reazioni. Le bande del monomero sono chiaramente visibili in tutti i casi e la loro posizione in frequenza risulta piuttosto costante. Dato che gli spettri dei recuperati

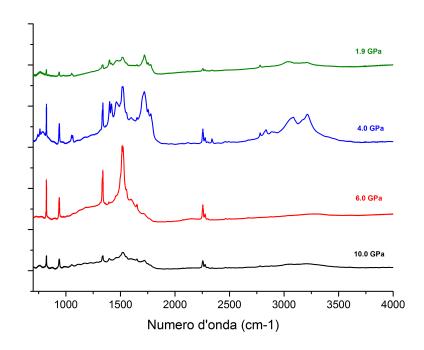


Figura 3.15: Confronto degli spettri infrarossi dei prodotti recuperati, alla pressione di 0 GPa, in una cella portacampione. I valori riportati di pressione si riferiscono alla pressione alla quale sono state condotte le cinetiche.

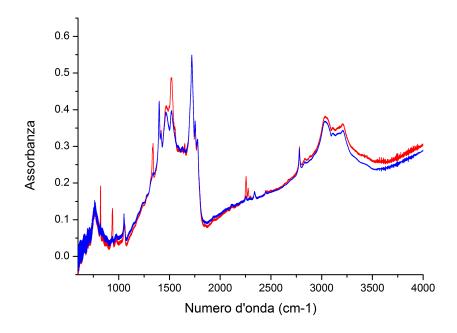


Figura 3.16: Spettri del recuperato a confronto prima (in rosso) e dopo (in blu) l'esposizione al grado di vuoto dell'FTIR. Si nota facilmente che nello spettro in blu sono sparite molte bande.

sono stati misurati senza diamanti, siamo in grado di vedere il doppietto di assorbimento del  $C\equiv N$ . Ciò ci assicura che nei prodotti è rimasta una certa quantità di gruppi  $C\equiv N$ , presumibilmente dovuta alla TCT non reagita residua.

il recuperato derivante dall'esperimento condotto a 1.9 GPa è stato caricato in una cella simile ad una DAC ed è stato mantenuto sotto vuoto per prevenire l'ossidazione del campione e per eliminare le componenti volati facenti parte del recuperato. Dopo circa mezz'ora di trattamento in vuoto è stato registrato uno spettro infrarosso. Tale spettro viene riportato (in rosso) in figura 3.16, insieme allo spettro del recuperato non esposto a vuoto (in blu). Notiamo che dopo l'esposizione al vuoto si sono perse diverse bande di assorbimento. In particolare sono sparite completamente tutte le bande caratteristiche del monomero. Si ha anche la pressoché totale scomparsa della banda dello stretching del  $C \equiv N$  a 2250 cm<sup>-1</sup>. Ciò ci suggerische che nel prodotto di reazione l'ammontare di legami  $C \equiv N$  terminali è molto basso.

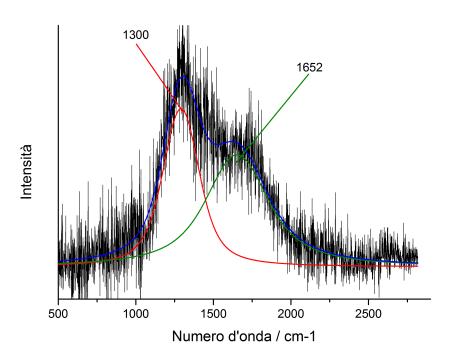


Figura 3.17: Spettro Raman ottenuto dal recuperato derivante dal campione spesso (50  $\mu$ m) compresso a 9.6 GPa. Sono mostrate le bande D e G, con la loro frequenza.

Le bande che riteniamo derivanti dalla presenza di contaminanti, quali acqua e prodotti di idrolisi della TCT, rimangono presenti nello spettro infrarosso. Non possiamo escludere che alcune di queste bande, e soprattutto quella larga intorno a 1800 cm<sup>-1</sup>, mascherino delle ipotetiche bande di assorbimento del prodotto. Per tale ragione non possiamo concludere con piena fiducia che il prodotto ottenuto dalla TCT in fase I abbia spettro infrarosso del tutto indentico a quello del prodotto ottenuto dalla fase II.

Uno spettro Raman, riportato in figura 3.17, è stato ottenuto dal campione spesso compresso isotermicamente fino a 9.6 GPa. Il laser utilizzato aveva lunghezza d'onda pari a 752 nm. Lo spettro è molto debole e rumoroso per la presenza di un fortissimo fondo di fluorescenza, ma si riescono comunque a vedere due bande larghe tra 1000 e 2000 cm<sup>-1</sup>. Tali bande, evidenziate in figura 3.17, sono assimilabili alle bande D e G della grafite che cadono nel prodotto esteso a 1300 e 1652 cm<sup>-1</sup>, rispettivamente. Questo tipo di bande sono caratteristiche dei sistemi estesi con ibridazione  $sp^2$  e questo, insieme alla loro larghezza, indica che il prodotto è di tipo grafitico ed ha caratteristiche amorfe.

## Capitolo 4

#### Discussione

Il presente studio va inquadrato nella produzione di nuovi materiali di interesse tecnologico utilizzando l'alta pressione per indurre la reattività di sistemi molecolari in fase cristallina. In particolare, durante gli ultimi anni, sono stati studiati dal gruppo di alte pressioni del LENS le reazioni di idrocarburi azotati quali la piridina [24], la s-triazina e l'urea [25], con lo scopo di sintetizzare nitruri di carbonio. Questo tipo di materiali sono costituiti da carbonio e azoto disposti in strutture bi-(ibridazione  $sp^2$ ) o tridimensionale (ibridazione  $sp^3$ ), spesso idrogenati. Essi hanno proprietà molto interessanti e promettenti per la produzione di materiali ultraduri, materiali ad alta densità energetica e materiali con elevata stabilità chimica e proprietà catalizzatrici per una ampia gamma di reazioni. In particolare, lo studio dei nitruri di carbonio grafitici (g-CN) composti da strati di fogli bidimensionali, ha grande importanza per via della loro struttura elettronica facilmente manipolabile e al loro potenziale uso come precursori per la produzione di materiali con modulo di bulk comparabile con quello del diamante.

In questo lavoro la nostra attenzione è stata rivolta alla triciano triazina, ed in particolare allo studio della sua stabilità in differenti condizioni termodinamiche, nonché alla
caratterizzazione della sua reattività. Sono stati svolti esperimenti sia di compressione
isoterma su campioni di differenti spessori, sia di riscaldamento in condizioni isobare, volti
ad esplorare la stabilità della TCT e le eventuali transizioni di fase a differenti pressioni
e temperature. Nel complesso crediamo di essere riusciti ad ottenere dei buoni dati sulle
soglie di reazione che ci hanno permesso di disegnare un diagramma di stabilità fino a

pressioni di 10.0 GPa. Per tre campioni è stato possibile anche registrare le cinetiche di reazione con produzione di informazioni utili a chiarirne il meccanismo e, di conseguenza, la natura dei prodotti formatesi. Abbiamo inoltre svolto indagini infrarosse e Raman sui prodotti di reazione ottenendo informazioni utili sulle loro caratteristiche.

I prodotti recuperati al termine degli esperimenti si sono rivelati essere duri (resistenza allo scratching) e piuttosto scuri (di colore rosso), indicando perciò una coniugazione estesa. Lo spettro Raman del recuperato ci ha fornito informazioni importanti grazie alla presenza evidente delle bande D e G (vedasi figura 3.17). Questo tipo di bande sono caratteristiche dei sistemi estesi con ibridazione  $sp^2$ , mentre la loro larghezza indica che il prodotto ha caratteristiche amorfe. In particolare la banda D è associabile a sistemi di tipo grafitico amorfi e la banda G deriva da modi di stretching C-C [26]. La banda tra 900 e 1700 cm<sup>-1</sup> visibile in spettroscopia infrarossa attribuita al prodotto, è dovuta agli stretching dei legami C-N del materiale esteso e, data la sua larghezza, conferma le caratteristiche amorfe del materiale ottenuto. Oltretutto, come mostrato in figura 3.9, l'unica altra differenza tra gli spettri infrarossi del reagente e del prodotto è la diminuizione di intensità dei picchi della TCT. Infatti, a differenza di quanto osservato con la s-triazina [12], la polimerizzazione non procede fino al completo consumo del reagente, ma si interrompe prima di averne consumato il 50%. In particolare, i valori di consumo sono stati 28, 36 e 44 % riferiti, rispettivamente, agli esperimenti condotti a 4.0, 6.0 e 10.0 GPa, mentre le temperature erano, rispettivamente, 505, 425 e 300 K. Questi dati supportano l'ipotesi che la pressione è la variabile più efficiente per l'innesco e la propagazione della reazione. E possibile che aumentando ancora la pressione il grado di completamento possa essere portato fino, o molto vicino, al 100%. Esperimenti di questo tipo andranno però condotti raggiungendo pressioni elevate tramite una rapida compressione. Questa tecnica può portare alla presenza di difetti nel prodotto perché il reagente non è nelle condizioni termodinamiche di equilibrio. I dati di consumo della TCT implicano che nel prodotto si trova una grande quantità di TCT non reagita. Gli spettri infrarossi ottenuti tramite trattamento in vuoto di uno dei campioni (vedi figura 3.16) mostrano la scomparsa di tutti gli assorbimenti caratteristici del monomero e indicano che il prodotto non presenta assorbimenti analoghi. In particolare, la scomparsa del picco a 2250 cm<sup>-1</sup>, indica che esso

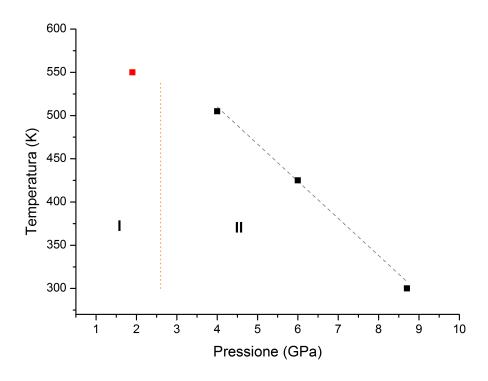


Figura 4.1: Diagramma di fase della TCT ad alta pressione.

è probabilmente privo di gruppi  $C \equiv N$  in posizione terminale e ci porta ad ipotizzare, insieme ai risultati sopra riportati, che la reazione segua uno schema molto simile a quello mostrato in figura 2.1, con la formazione di anelli di triazina legati covalentemente tra loro tramite legami carbonio-carbonio. Questo tipo di strutture si combinerebbero per formare anelli costituiti da sei unità di s-triazina con la formazione di cavità circondate da atomi di azoto. La crescita di questo tipo di struttura porta alla formazione di fogli bidimensionali.

I dati sulle soglie di reazione (vedi tabella 3.1), insieme ai dati di diffrazione X e spettroscopia infrarossa sulla transizione di fase, ci hanno permesso di disegnare il diagramma di fase riportato in figura 4.1. La transizione tra le due fasi cristalline presenti a pressione atmosferica (fase I) e ad alta pressione (fase II) avviene intorno a 2.5-2.6 GPa. Per quanto riguarda la soglia di instabilità, una sua razionalizzazione può essere fatta ricorrendo a considerazioni comprendenti la dinamica reticolare, così come è stato fatto per il benzene e la s-triazina. Reazioni di questo tipo avvengono quando viene raggiunta una distanza critica tra atomi di molecole prime vicine. Queste distanze intermolecolari possono venire

manipolate tramite la pressione, in grado di variare le orientazioni e distanze medie degli atomi primi vicini, e la temperatura, la quale determina l'ampiezza dei moti collettivi dovuti ai fononi reticolari. È stato inoltre dimostrato [5] che la reazione nel benzene viene innescata quando tali distanze raggiungono il valore critico di 2.5-2.6 Å, inferiore alla separazione di van der Waals associata generalmente all'instabilità chimica.

Osservando le soglie di reazione in fase II notiamo che esse seguono un andamento lineare alle differenti condizioni di pressione e temperatura in analogia con quanto osservato per il benzene, indicando che la reazione viene pilotata dai fononi reticolari. Nella s-triazina è stata documentata la presenza di una soglia di reazione alla pressione di 8.0 GPa, non influenzata dalla temperatura a cui veniva svolto l'esperimento. Ciò aveva evidenziato la presenza di un altro meccanismo per l'avvio della reazione riconducibile ad un contributo elettronico dovuto alla destabilizzazione degli orbitali  $\pi$  leganti. Nella TCT non è stata osservato un contributo di questo tipo nonostante le forti similarità strutturali. La soglia di reazione in fase I appare ad una T più bassa rispetto all'estrapolazione della linea di instabilità propria della fase II. Questa differenza può essere facilmente imputata alla differente struttura reticolare che influisce sulle distanza e l'orientazione reciproca degli atomi primi vicini. Questo ha anche un effetto sulla cinetica di reazione in quanto, come già detto, la reazione in tale fase è stata pressoché istantanea. I dati ottenuti dalle cinetiche di reazione, riportati in tabella 3.2, indicano che la costante cinetica aumenta all'aumentare della pressione, nonostante la temperatura sia via via minore. Questo indica che la barriera energetica da sormontare affiché la reazione avvenga è legata principalmente alla distanza tra atomi primi vicini, e solo in maniera minore all'orientazione reciproca. La pressione infatti è maggiormente efficace nel ridurre le distanze tra primi vicini e un suo aumento si traduce in un forte incremento della costante cinetica, nonostante la diminuizione di temperatura. Ciò è comprovato anche dai valori crescenti di completamento della reazione, in percentuale, all'aumentare della pressione.

I valori di n usati per i fit delle cinetiche sono tutti vicini al valore 1, supportando quindi l'ipotesi di accrescimento bidimensionale del prodotto e confermando indirettamente la formazione di strutture grafitiche. Studi futuri di diffrazione X dovrebbero essere in grado di dare maggiori delucidazioni sulla struttura del prodotto e confermare o meno tale

ipotesi. Inoltre studi di diffrazione andranno condotti sul cristallo di fase II della TCT in modo da ottenere gli elementi strutturali necessari per investigare il rapporto tra struttura e reattività di questo tipo di reazioni. A tale scopo, un progetto è stato presentato e accettato al sincrotrone di Grenoble (ESRF) dove verrà studiata la struttura della fase II in funzione della pressione e della temperatura al fine di monitorare l'andamento della distanza tra primi vicini, utile per il calcolo della distanza reattiva, come già stato fatto per la s-triazina. Molta attenzione dovrà inoltre essere posta alla caratterizzazione dei prodotti ottenuti, in particolare confrontando i recuperati ottenuti in fase I e in fase II. Dovrà inoltre essere confermato o meno l'ottenimento di un prodotto costituito da fogli bidimensionali e dovranno esserne verificate le sue caratteristiche strutturali, amorfe o cristalline e, nel caso della sintesi di un materiale cristallino, dovranno essere comprese le condizioni di pressione e temperatura per avere l'uno o l'altro prodotto.

### Conclusioni

Durante questo lavoro di tesi è stata studiata la stabilità e la reattivita della 1,3,5-triciano triazina in differenti condizioni termodinamiche tramite riscaldamenti isobari e compressioni isoterme. I campioni sono stati caricati in celle mDAC posizionate in uno strumento FTIR per l'indagine nel MIR. È stato monitorato il loro spettro di assorbimento infrarosso in compressione, in riscaldamento e durante la reazione. In questo modo sono state registrate le cinetiche di reazione a 4.0, 6.0 e 10.0 GPa che abbiamo analizzato usando il modello di Avrami. Sono inoltre stati ottenuti i valori di soglia caratterizzanti la reazione permettendoci di disegnare il diagramma di stabilità della TCT (figura 4.1). In esso è stata riportata anche la transizione di fase I-II intorno a 2.5-2.6 GPa osservata negli spettri di diffrazione X e infrarossi. L'andamento lineare delle soglie di reazione in fase II indica chiaramente che la reazione è pilotata dai fononi reticolari e avviene quando viene raggiunta una distanza critica tra atomi primi vicini.

L'indagine infrarossa condotta sui recuperati ha evidenziato che la reazione decorre con la formazione di una larga banda tra 900 e 1700 cm<sup>-1</sup> e la diminuzione di intensità dei picchi della TCT. La larghezza di tale banda, attribuibile all'assorbimento dovuto ai legami C-N del materiale esteso, indica che si tratta probabilmente di un materiale amorfo. La permanenza negli spettri dei prodotti dei picchi della TCT significa che parte di essa (più del 50 %) non reagisce. Le bande larghe a 1300 e 1652 cm<sup>-1</sup>, assimilabili alle bande D e C0 della grafite osservate nello spettro Raman del prodotto, indicano la formazione di un prodotto esteso con ibridazione  $Sp^2$  e caratteristiche amorfe. Questo è supportato anche dai valori di D1 utilizzati per i fit delle curve cinetiche, che sono risultati essere vicini a uno, indicando un accrescimento di tipo bidimensionale. Le costanti cinetiche ottenute dall'applicazione del modello di Avrami hanno evidenziato un loro incremento all'aumen-

tare della pressione, malgrado la diminuzione di temperatura, indicando che la reattività è legata alla distanza tra primi vicini e in maniera minore alla loro orientazione. Ciò è comprovato anche dai valori crescenti di completamento della reazione all'aumentare della pressione. Lo spettro infrarosso del prodotto trattato in vuoto mostra la scomparsa dello stretching C≡N, indicando l'assenza di tali gruppi in posizione terminale. Questo, insieme hai risultati già discussi, ci porta ad ipotizzare che la reazione segua uno schema simile a quello riportato in figura 2.1 e che il prodotto sia analogo. Studi futuri di diffrazione X saranno in grado di confermare o smentire tale ipotesi. Un prodotto di questo tipo sarebbe quindi un nitruro di carbonio grafitico amorfo formato da fogli bidimensionali di strutture cicliche contenenti sei anelli di s-triazina legati tra loro con legami carbonio-carbonio. Questo tipo di struttura porta alla formazione di cavità che potrebbero essere sfruttate per l'intrappolamento di altre molecole o come siti catalitici. Tali materiali, inoltre, potrebbero costituire importanti precursori per la produzione di nitruri di carbonio ultraduri grazie al rapporto C:N di 1:1, con l'assenza di idrogeno. Una opportunità applicativa promettente, grazie alle pressioni relativamente basse necessarie alla polimerizzazione della TCT, riguarda l'utilizzo di sistemi pistone-cilindro in grado di comprimere volumi di campione relativamente grandi. In tal modo crediamo sia possibile la produzione di nitruri di carbonio bidimensionali amorfi in quantità utili ad un utilizzo applicativo.

# Bibliografia

- [1] R. Bini, V. Schettino, Materials Under Extreme Conditions–Molecular Crystals at High Pressure, Imperial college press: London, **2014**.
- [2] P. F. McMillan, Nat. Mater. 2002, 1, 19.
- [3] V. Schettino, R. Bini, M. Ceppatelli, L. Ciabini, M. Citroni, *Advances in chemical physics* **2005**, *131*, edited by S. A. Rice, John Wiley & Sons, 105–242.
- [4] V. Schettino, R. Bini, Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 1951–1965.
- [5] M. Citroni, S. Fanetti, C. Bazzicalupi, K. Dziubek, M. Pagliai, M. M. Nobrega, M. Mezouar, R. Bini, J. Phys. Chem. C 2015, 119 (51), 28560–28569.
- [6] M. I. Eremets, R. J. Hemley, H. G. Mao, E. Gregoryanz, Nature 2001, 170.
- [7] V. Iota, C. S. Yoo, H. Cynn, Science **1999**, 283, 1510.
- [8] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, Chem. Phys. Lett. 2003, 367, 186.
- [9] L.-. Ciabini, M. Santoro, R. Bini, V. Schettino, J. Chem. Phys. 2002, 116, 2928.
- [10] I. Alves, G. Demazeau, B. Tanguy, F. Weill, Solid State Commun. 1999, 109, 697–701.
- [11] Z. Zhang, K. Leinenweber, M. Bauer, L. A. J. Garvie, P. F. McMillian, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 7788–7796.
- [12] M. Citroni, S. Fanetti, R. Bini, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 10284–10290.
- [13] K. Syassen, *High Press. Res.* **2008**, *28*, 75–126.
- [14] D. M. Teter, R. J. Hemley, Science **1996**, 271, 53–55.
- [15] L. Liu, Y. Xia, J. Zhang, RSC adv. 2014, 4, 59102.

- [16] P. Katekomol, J. Roeser, M. Bojdys, J. Weber, A. Thomas, *Chemistry of Materials* 2013, 25(9), 1542–1548.
- [17] R. E. D. Sesto, A. M. Arif, J. J. Novoa, I. Anusiewicz, P. Slurski, J. Simons, *The Journal of organic chemistry* **2003**, 68(9), 3367–3379.
- [18] H. Rostkowska, L. Lapinski, M. J. Nowak, Vibrational Spectroscopy 2009, 49, 43–51.
- [19] E. Kroke, M. Schwarz, R. Riedel, I. Svoboda, H. Fuess, Zeitschrift fur Kristallographie New Crystals Structures 1999, 214, 111.
- [20] L. Ciabini, M. Santoro, F. A. Gorelli, R. Bini, V. Schettino, S. Raugei, *Nat. Mater.* 2007, 6, 39–43.
- [21] M. Avrami, J. Chem. Phys. 1939, 7, 1103–1112.
- [22] F. Hulbert, J. Br. Ceram. Soc. 1969, 6, 11–20.
- [23] M. Citroni, M. Ceppatelli, R. Bini, V. Schettino, J. Chem. Phys. 2005, 123, 194510.
- [24] S. Fanetti, M. Citroni, R. Bini, The Jurnal of Chemical Physics 2011, 134, 204504.
- [25] K. Dziubek, M. Citroni, S. Fanetti, A. B. Cairns, R. Bini, J. Phys. Chem. C 2017, 121, 2380–2387.
- [26] A. C. Ferrari, S. E. Rodil, J. Robertson, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2003, 67, 155305.

Ringrazio il professore Roberto Bini per la grande pazienza e disponibilità che più di una volta ha dimostrato durante la scrittura di questa tesi. Importantissime sono state tutte le spiegazioni in "porto-italiano" del gentilissimo Marcelo Medre Nobrega di cui ho fatto tesoro in laboratorio.