

Reattività ad alta pressione e temperatura del cristallo di s-triazina

Relatore

Prof. Roberto Bini
roberto.bini@unifi.it

Correlatore

Dott.ssa Margherita Citroni
citroni@lens.unifi.it

Candidato

Filippo Mannini

Abstract : Processi di sintesi che impiegano alte pressioni ($P > 1$ GPa) e temperature rappresentano un ottimo metodo per produrre materiali di interesse tecnologico aventi proprietà inusuali come la resistenza alla compressione e al taglio, alte T di fusione, inerzia chimica e alta conduttività. Questi processi di sintesi sono esempi forse tra i più importanti di chimica allo stato solido, e riguardano diverse classi di composti: inorganici, sistemi di elevata complessità quali zeoliti o solidi meso/porosi, e materiali organici quali idrocarburi insaturi. Nell'ambito degli studi condotti al Laboratorio Europeo di Spettroscopie non Lineari sulla reattività di sistemi aromatici ed eteroaromatici particolare interesse sta suscitando la s-triazina. Grazie alle sue caratteristiche questa molecola potrebbe essere utile per la sintesi ad alta pressione di nuovi materiali di estremo interesse tecnologico, poiché contenenti un elevato contenuto di azoto. Essi sono detti HEDM, ovvero materiali ad alta densità di energia, e potrebbero essere impiegati per stoccaggio di energia e come esplosivi o propellenti. Preliminarmente, le caratteristiche strutturali, elettroniche e la reattività della s-triazina ad alta pressione e temperatura devono essere perfettamente conosciute per selezionare le condizioni di reazione ideali. In questo lavoro di Tesi gli esperimenti di spettroscopia FTIR e di diffrazione X effettuati sulla s-triazina in funzione di temperatura e pressione hanno permesso di caratterizzare più approfonditamente il diagramma di fase della molecola, e più precisamente estendere fino a 400 K il bordo di fase tra le fasi cristalline I romboedrica e II monoclina. La transizione tra le fasi I e II presenta un andamento lineare da 200 K a P ambiente fino a 400K e 1,12 GPa. La reattività del cristallo è stata inoltre caratterizzata cercando, mediante studi in funzione della temperatura, le soglie di reazione sia nella fase I che nella II, determinando anche i corrispondenti profili cinetici. Questi ultimi hanno permesso di identificare la geometria di crescita nelle due reazioni. La reazione in fase I presenta una crescita presumibilmente di bassa dimensionalità, mentre quella in fase II ha una crescita tridimensionale. Il prodotto di reazione ottenuto a 4 GPa e circa 500 K è stato recuperato e il suo pattern di diffrazione X misurato con luce di sincrotrone permettendo di rilevarne la natura cristallina. Le soglie di reazione individuate suggeriscono inoltre che il meccanismo reattivo possa risultare da un compromesso tra la destabilizzazione dell'anello aromatico con la pressione che porta gli orbitali π ad avere la stessa energia degli orbitali di non legame e quella dovuta ai moti collettivi del reticolo che sono invece regolati dalla temperatura. Questi ultimi sembrano regolare la reattività sotto agli 8 GPa mentre sopra a questa soglia di pressione la reazione non sembra dipendere dalla temperatura ed è quindi attribuita a processi di natura elettronica.