

Elucidation of Crystal Structures and Structural Changes using X-ray Powder diffraction

Gianpiero Gallo

Riassunto

Nel processo di comprensione delle proprietà e del comportamento di un composto e della progettazione di materiali sempre più performanti, lo studio della struttura a livello atomico è un punto determinante. La diffrazione di raggi X su cristallo singolo, una diffusa tecnica non distruttiva, può certamente soddisfare questi requisiti. Tuttavia, cristalli singoli adatti a questa tecnica non possono sempre essere ottenuti, specialmente in casi dove i composti sono sintetizzati *in situ* o investigati mentre sono sottoposti a stimoli esterni che ne possono compromettere l'integrità. In questi casi, la diffrazione di raggi X su polveri può essere usata. Questo metodo consente di analizzare l'intero campione a prescindere dal grado di ordine strutturale del composto (cristallino o amorfo), e fornisce informazioni sulla struttura cristallina, la struttura locale, la microstruttura e la composizione delle fasi.

Nella presente tesi di dottorato, molti composti appartenenti a diverse classi di materiali, come molecole organiche, composti di coordinazione, composti inorganici e polimeri sono stati analizzati con lo scopo di ottenere dettagli strutturali e determinare cambi strutturali. La diffrazione di raggi X su polveri è stata usata come tecnica principale mentre analisi complementari come analisi termiche (TGA, DTA, DSC), microscopia elettronica a scansione (SEM) e spettroscopia vibrazionale (IR) hanno supportato i risultati.

Questa tesi di dottorato è suddivisa in sei capitoli. L'introduzione e il secondo capitolo fornisce una breve panoramica sulle tecniche, metodi e strumentazioni che sono state ampiamente usate in questa tesi. Una descrizione dei dispositivi per esperimenti *in situ* e *operando*, progettati e costruiti durante la tesi, viene anche data.

Il terzo capitolo tratta della caratterizzazione di due composti: ferro(II)-glicina-solfato pentaidrato, attualmente usato come integratore di ferro e la glicolaldeide ammoniacale, recentemente sintetizzata nei laboratori BASF SE a Ludwigshafen am Rhein (Germania). In entrambi i casi, è stata effettuata una minuziosa caratterizzazione della morfologia tramite SEM e della struttura cristallina tramite spettroscopia IR e raggi X su polveri. Nel primo caso, l'uso della SEM accoppiata con BSE e EDX ha confermato la stechiometria (il rapporto Fe:S:N) e mostrato la presenza di particelle altamente diffrangenti, attribuibili a sottoprodotti della sintesi. La spettroscopia IR ha rivelato la denticità della glicina che è presente in forma zwitterionica mentre la struttura cristallina del composto a base di ferro è stata determinata tramite raggi X su polveri. Per riscaldamento, il composto transisce in un complesso di coordinazione anidro passando per una forma cristallina meno idrata, come è stato osservato dalle analisi TGA/DTA e dalle misure *in situ* di diffrazione su polveri a temperatura variabile. Nel secondo caso di studio, dopo aver estratto le informazioni relative alla struttura molecolare tramite spettroscopia IR, la struttura cristallina è stata determinata mediante diffrazione di raggi X su polveri. Inoltre, l'analisi mediante la pair distribution function (PDF) è stata effettuata per confermare la conformazione molecolare e la struttura cristallina.

Il quarto capitolo è incentrato sull'analisi dell'espansione termica anisotropa di due diverse classi di composti organometallici: tre complessi isostrutturali di rame che mostrano comportamento fotosaltante e due composti MOF isostrutturali e interpenetrati. L'espansione termica anisotropa è stata misurata e visualizzata allo scopo di spiegare il fenomeno attraverso l'uso di motivi strutturali presenti nei composti. Questi studi hanno mostrato la variazione dell'espansione termica in funzione della diversa posizione dell'atomo di fluoro sull'anello aromatico nei tre cristalli fotosaltanti. Inoltre, misure *in situ* a temperatura variabile nel vuoto, effettuate su uno dei due MOF, hanno permesso di osservare una transizione di fase con importanti conseguenze sulle proprietà ottiche.

Il quinto capitolo offre uno studio su due diversi approcci (con e senza solvente) relativi al processo di sintesi della zeolite Cabasite. Questo studio è stato effettuato mediante misure *in situ* usando la diffrazione su polveri e la PDF. Nel primo approccio, è stato possibile seguire i trend dei reagenti e prodotti e identificare la presenza di solfato di sodio. Nel secondo approccio, è stata osservata la coesistenza del reagente e del prodotto

per un lungo periodo di reazione a 190 °C prima che la reazione andasse a compimento. Inoltre, studi cinetici hanno rilevato la possibile presenza di due meccanismi di reazione.

Il sesto capitolo tratta della struttura cristallina di un polimero, il poli(p-dinitrosobenzene). Sebbene la risoluzione strutturale attraverso raggi X su polveri possa essere complessa, in questo caso, l'alto grado di cristallinità del composto ne ha consentito la determinazione della struttura cristallina. In aggiunta, analisi TGA/DTA/DSC e misure *in situ* mediante raggi X su polveri a temperatura variabile hanno mostrato una stabilità termica fino a 150 °C circa.

L'ultimo capitolo è dedicato a un dettagliato studio strutturale di diverse forme cristalline di composti di coordinazione del tiocianato e del loro comportamento termico mediante misure *in situ* di diffrazione su polveri a temperatura variabile. Le strutture cristalline e le informazioni sul comportamento termico sono state ottenute per complessi di coordinazione del cadmio, ferro, nichel e manganese con tiocianato e con leganti come la 4-metossipiridina, la 4-metilpiridina, la 4-cianopiridina e la 3-etilpiridina.

In conclusione, in questa tesi la diffrazione di raggi X su polveri è stata applicata per estrarre informazioni strutturale e migliorare la comprensione del comportamento termico e i processi di formazione di composti senza alcuna limitazione relativa al tipo di composto e allo stato di aggregazione di esso.