



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

POLIMERIZZAZIONE RADICALICA PER TRASFERIMENTO D'ATOMO
MEDIATA ELETTROCHIMICAMENTE IN PRESENZA DI OSSIGENO

Relatore: Professor *Ahmed Isse Abdirisak*

Controrelatore: Professoressa *Tubaro Cristina*

Laureando: Antonello Andrea

Anno Accademico 2021/2022

INDICE

1. Introduzione	5
1.1. Polimerizzazioni radicaliche convenzionali e controllate	5
1.1.1. Polimerizzazione radicalica per trasferimento di atomo (ATRP)	10
1.1.2. Cinetica e meccanismo della ATRP	12
1.2. ATRP in solvente acquoso	14
1.3. ATRP a basso carico di catalizzatore e mediazione elettrochimica	17
1.4. Funzionalizzazione di superfici mediante ATRP	20
1.4.1. SI-ATRP in spazi confinati	21
1.4.2. Differenze cinetiche tra ATRP e SI-ATRP	22
1.5. Effetto dell'ossigeno nei sistemi di polimerizzazione radicalica	26
1.5.1. Presenza di ossigeno in ATRP	27
1.5.2. Riduzione omogenea dell'ossigeno	30
1.5.3. Reattività del complesso Cu(II)Tris(2-piridilmetil)ammina verso la riduzione di O ₂	31
1.6. Scopo della tesi	34
2. Parte sperimentale	35
2.1. Prodotti chimici	35
2.1.1. Solvente	35
2.1.2. Monomeri	35
2.1.3. Catalizzatori	36
2.1.4. Iniziatori	36
2.1.5. Elettrolita di supporto	37
2.2. Strumentazione elettrochimica	37
2.3. Tecniche elettrochimiche utilizzate	38
2.3.1. La voltammetria ciclica	38
2.3.2. Determinazione dell'area degli elettrodi a disco	39
2.3.3. Determinazione dell'area delle retine di platino	40
2.4. Altre tecniche di analisi utilizzate	41
2.4.1. Cromatografia a permeazione su gel	41
2.4.2. Analisi dei polimeri prodotti con H-NMR	42
2.4.3. Ellisometria	45
2.4.4. Atomic force microscopy (AFM)	48

2.4.5. Microscopia elettronica a scansione (SEM)	48
2.5. Procedura seguita per gli esperimenti di polimerizzazione eATRP	49
2.6. Funzionalizzazione dei substrati di silicio con l'iniziatore ATRP	50
3. Reattività del catalizzatore ATRP verso la reazione di riduzione dell'ossigeno	52
3.1. Caratterizzazione voltammetrica del sistema	52
3.1.1. Potenziali standard di riduzione del catalizzatore	52
3.1.2. Calcolo del coefficiente di diffusione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$	53
3.1.3. Effetto del pH	53
3.2. Determinazione della costante di trasferimento elettronico eterogeneo	54
3.2.1. Regimi in elettrocatalisi omogenea	56
3.3. Cinetica della reazione di riduzione di O_2 catalizzata da $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$	59
3.3.1. Calcolo della costante cinetica osservata in regime di catalisi totale	60
3.3.2. Calcolo della costante cinetica con il metodo del piede dell'onda	62
3.3.3. Cinetica di riduzione di H_2O_2 catalizzata da $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$	64
3.3.4. Determinazione della costante cinetica tramite simulazione digitale	67
4. eATRP in soluzione non degassata	69
4.1. Prove preliminari	69
4.2. Polimerizzazione in cella piena di OEOMA 500	72
4.3. Passivazione dell'elettrodo di platino	75
4.3.1. Effetto del materiale elettrodico sulla passivazione	78
4.3.2. Elettrolisi di O_2 senza monomero nell'ambiente di reazione	78
4.3.3. Effetto del potenziale applicato	79
4.3.4. Ruolo di H_2O_2 nel fenomeno della passivazione	80
4.4. Polimerizzazione di NIPAM con $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$	82
4.5. Contributo della riduzione diretta dell'ossigeno sull'elettrodo lavorante	83
5. eATRP su superficie in soluzione non degassata	85
5.1. Effetto della distanza dell'elettrodo	87
5.2. Trasporto di massa accelerato da sonicazione	89
5.3. Effetto del potenziale applicato	90
5.4. Cinetica di accrescimento dello strato polimerico	91
5.5. SI-eATRP con setup galvanostatico	92
6. Conclusioni	95

Acronimi

AFM: Atomic Force Microscopy

ATRP: Atom Transfer Radical Polymerization

BiBB: 2-bromo-2-metilpropionil bromuro

CE: Counter Electrode

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

FOWA: Foot Of the Wave Analysis

FRP: Free Radical Polymerization

GC: Glassy Carbon

HEBiB: 2-idrossietil 2-bromoisobutirrato

LRP: Living Radical Polymerization

Me₆TREN: tris(2-dimetilamminoetil)ammina

NIPAM: N-isopropilacrilammide

NMP: Nitroxide Mediated Polymerization

OEOMA 500: oligoetilene ossido metilmetacrilato con massa molecolare 500

ORR: Oxygen Reduction Reaction

RAFT: Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer

RDS: Rate Determining Step

SCE: Standard Calomel Electrode

SEM: Microscopia Elettronica a Scansione

SI-ATRP: Surface Initiated ATRP

TE: Trasferimento Elettronico

TPMA: tris(2-piridilmetil)ammina

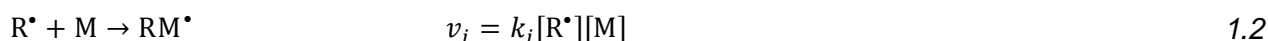
WE: Working Electrode

1. Introduzione

1.1. Polimerizzazioni radicaliche convenzionali e controllate

La polimerizzazione radicalica è la tecnica più largamente utilizzata per la sintesi industriale di polimeri ad alto peso molecolare a partire da olefine; è applicabile ad una vasta serie di monomeri ed è relativamente economica. In una polimerizzazione radicalica convenzionale (*FRP*), la crescita della macromolecola avviene a seguito della generazione di una specie radicalica, a partire da un iniziatore, che reagisce in un meccanismo di propagazione radicalica al termine del quale si ottiene una macromolecola polimerica¹. Gli stadi principali di una polimerizzazione radicalica sono:

Iniziazione: la reazione di iniziazione prevede due differenti step. Il primo è la formazione, a partire da un iniziatore, di specie radicaliche a seguito della rottura omolitica di un legame. Questa reazione viene comunemente avviata per via termica, redox o fotochimica ed è caratterizzata da una costante $k_d \sim 10^{-5} s^{-1}$. L'iniziazione vera e propria è data dal secondo step, dove il radicale generato per rottura omolitica può reagire con il monomero e formare un radicale propagante. Questo secondo step è in genere più veloce del primo a patto che il monomero non sia molto diluito.



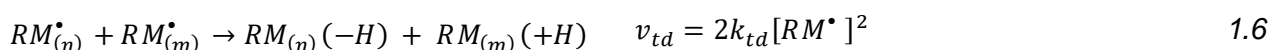
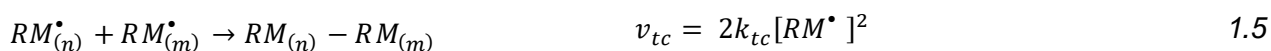
$$\frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2fk_d[I] - k_i[R^\bullet][M] \quad 1.3$$

f è un fattore che tiene conto dell'efficienza dell'iniziatore.

Propagazione: nella fase di propagazione il radicale localizzato in uno dei due fine catena della macromolecola in crescita reagisce con l'insaturazione del monomero legandolo e mantenendo la funzione radicalica. La costante di velocità di propagazione dipende dal solvente e dal monomero.



Terminazione: le reazioni di terminazione portano alla disattivazione irreversibile delle catene propaganti e avvengono per combinazione di due radicali o per disproporzione dei radicali. La disproporzione avviene tra due catene propaganti mediante il trasferimento di un atomo di idrogeno con la conseguente formazione di un'insaturazione su una delle due catene (eq. 1.6).



¹ M. Guaita; F. Ciardelli; F. La Mantia; E. Pedemonte, *Fondamenti di scienza dei polimeri*, AiM, **2009**, c. 15, p. 599-635.

Entrambi i contributi di terminazione dipendono dal quadrato della concentrazione di specie attive nell'ambiente di polimerizzazione; sono inoltre reazioni estremamente veloci, con costanti cinetiche che si avvicinano al limite diffusivo nel solvente.

Trasferimento di catena: durante le reazioni di trasferimento di catena il radicale viene trasferito su un altro carbonio, solitamente secondario o terziario, su una seconda molecola o in maniera intramolecolare. Le reazioni di trasferimento non comportano un consumo netto dei radicali propaganti come le reazioni di terminazione, ma hanno un effetto sul peso molecolare e sulla struttura della catena. Queste reazioni possono essere desiderate per ottenere catene ramificate come, ad esempio, nel caso del polietilene a bassa densità dove vengono indotte per aumentare la quantità di ramificazioni corte presenti lungo la macromolecola.

A causa dell'elevata reattività dei radicali, la reazione di propagazione radicalica è veloce e le catene in crescita durante una FRP possono andare incontro a fenomeni di terminazione e trasferimento di catena. Inoltre, la concentrazione dell'iniziatore decresce lentamente durante la polimerizzazione e quindi le catene non accrescono simultaneamente, oltre a terminare in istanti diversi. La difficoltà nel governare i meccanismi di iniziazione e propagazione della FRP è causa di una disomogeneità nei pesi molecolari, ottenuti al termine della polimerizzazione, e dell'impossibilità di ingegnerizzare macromolecole con strutture complesse. Un buon controllo durante la polimerizzazione di monomeri insaturi è accessibile con la polimerizzazione vivente (*Living Polymerization, LP*), scoperta da Szwarc nel 1956² durante la sintesi del polistirene, e le cui differenze principali rispetto alla FRP sono: iniziazione veloce e quantitativa, assenza di fenomeni di trasferimento di catena e terminazione e macromolecole in crescita costantemente attive. Quest'ultime forniscono numerosi vantaggi durante la sintesi, come: la possibilità di sintetizzare copolimeri con blocchi di lunghezza precisa, una stretta distribuzione dei pesi molecolari e, la possibilità di controllare la struttura del polimero. Tuttavia, per polimerizzare un particolare monomero con LP è necessario che il carbanione/carbocatione formato durante la reazione di propagazione sia opportunamente stabilizzato per non farlo decomporre, per cui non tutti i monomeri possono essere polimerizzati tramite LP. È inoltre necessario che nell'ambiente di polimerizzazione non ci siano altre molecole in grado di interferire con il carbanione o carbocatione, specie elettrofile o nucleofile che possono reagire con le catene viventi portandole alla terminazione prematura. La necessità di polimerizzare in assenza di anidride carbonica, ossigeno e acqua complica l'applicazione delle LP, specialmente su piccola scala.

Nel 1980 viene scoperta la capacità di alcune molecole di reagire reversibilmente con le catene radicaliche in crescita, disattivandole per un periodo di tempo in cui, di conseguenza, esse non

² M. Szwarc, *Living Polymers*, **1956**, Nature, v. 178, pp. 1168–1169.

partecipano alla propagazione radicalica restando in uno stato “dormiente”³. In queste condizioni la catena è di fatto viva, ma incapace di reagire se non dopo una riattivazione. Il meccanismo di propagazione radicalica non presenta invece differenze da una FRP. Le polimerizzazioni radicaliche a disattivazione reversibile (RDRP) hanno quindi caratteristiche intermedie tra le due classi sopra menzionate e hanno rivoluzionato la sintesi dei polimeri. Grazie all’equilibrio che si instaura tra catene inattive e catene in crescita, le RDRP permettono di avere un buon controllo sul prodotto in un ambiente di reazione blando rispetto a quello utilizzato per le polimerizzazioni viventi anionica e cationica. Le principali caratteristiche delle polimerizzazioni radicaliche controllate sono elencate di seguito⁴.

Estensione della vita media della catena in propagazione: grazie all’equilibrio dinamico tra specie attive e dormienti, la vita delle catene, che nelle polimerizzazioni radicaliche tradizionali è di pochi secondi, viene allungata a diverse ore o anche giorni.

Riduzione degli eventi di terminazione: il numero di catene attive (P_n) è molto minore rispetto a quello di catene dormienti ($P_n - X$), tipicamente $[P_n - X]/[P_n^*] > 10^6$, e questo permette di ridurre gli eventi di terminazione causati dall’incontro tra specie radicaliche, anche se non di azzerarli totalmente.

Iniziazione rapida e quantitativa: questa caratteristica, tipica delle polimerizzazioni viventi, è indispensabile per attivare nei primi istanti tutto l’iniziatore senza che esso possa competere, nelle fasi avanzate della reazione, con le catene in accrescimento.

*Crescita lineare del grado di polimerizzazione*⁵ (*polymerization degree, DP*): il fatto che le reazioni di terminazione siano trascurabili, unito ad un’iniziazione rapida e quantitativa, implica che il numero di catene in crescita sia uguale al numero di molecole di iniziatore presenti inizialmente e che il DP vari linearmente con la conversione del monomero. Il DP è definito dal rapporto dei pesi molecolari del monomero (MW_M) e del polimero (MW_P):

$$DP = \frac{MW_P}{MW_M} = \frac{C_M^0}{C_{In}^0} \times \frac{C_M^0 - C_M^t}{C_M^0} = \frac{C_M^0}{C_{In}^0} \times Conversione \quad 1.7$$

Il DP può essere calcolato, nota la conversione ad un determinato istante, a partire dalle concentrazioni iniziali di monomero (C_M^0), iniziatore (C_{In}^0) e concentrazione residua di monomero dopo il tempo di polimerizzazione t (C_M^t).

³ A.Wade Braunecker; K.Matyjaszewski, *Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives*, Progress in Polymer Science, **2008** v.33, p.165.

⁴ A. Jenkins; R Jones; G. Moad, Pure Appl. Chem., **2010**, V. 82, pp. 483–491

⁵ K. Matyjaszewski, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, Wiley, **2012**.

Stretta distribuzione dei pesi molecolari: è direttamente correlabile alla crescita lineare dei pesi molecolari delle catene viventi, la distribuzione dei pesi molecolari può essere riportata interamente o, come in questo lavoro, è possibile utilizzare la dispersità ($\mathcal{D}$):

$$\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n} > 1 \quad 1.8$$

dove M_w è il peso molecolare medio ponderale e M_n è il peso molecolare medio numerico. I due numeri vengono calcolati con le equazioni 1.9 e 1.10; il peso molecolare medio ponderale è più elevato e la dispersità è quindi sempre maggiore di uno. Con le RDRP si riescono ad ottenere agevolmente prodotti in cui la distribuzione dei pesi molecolari delle macromolecole si avvicinano a un andamento di Poisson e $\mathcal{D}$ è minore di 1.2. Attraverso una FRP si ottiene generalmente $\mathcal{D} \sim 2$ se la terminazione avviene per disproporzionamento o trasferimento di catena, $\mathcal{D} \sim 1.5$ se la terminazione avviene per combinazione, e distribuzioni normali con scodamenti ad alti pesi molecolari.

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad 1.9$$

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad 1.10$$

Preservazione delle funzionalità di fine catena: la presenza di un fine catena attivabile è la differenza tra una catena dormiente e una morta. Durante una RDRP gli eventi di terminazione vengono di molto ridotti (solo il 10% circa delle catene muoiono) ed è quindi possibile riattivare la polimerizzazione in ogni momento introducendo altro monomero e altro attivatore. Questo consente di controllare esattamente la struttura chimica delle macromolecole. L'ingegneria macromolecolare permette di ottenere polimeri di interesse per le loro peculiari caratteristiche fisiche (la presenza di una ridotta quantità di difetti migliora la resistenza meccanica e termica), per la sintesi di copolimeri con topologie particolari o per renderli biodegradabili⁶, con lo scopo di crescere polimeri aggraffati su superfici conferendo caratteristiche peculiari al materiale.

Negli anni il crescente interesse per le RDRP ha portato allo sviluppo di numerose tecniche che si differenziano sulla base delle classi di molecole in grado di agire come specie attivatrici e disattivatrici. Tra le tecniche storicamente più importanti e diffuse vi è la polimerizzazione radicalica

⁶ I.S.Chung; K. Matyjaszewski, *Synthesis of Degradable Poly(methyl methacrylate) via ATRP*, *Macromolecules*, **2003**, v.36, pp.2995-2998.

mediata da nitrossidi (NMP), sviluppata nel 1993 da *Georges et al*⁷ per la produzione di polimetacrilati e polistirene a bassa dispersità. Essa sfrutta la già nota capacità dei nitrossidi, che possono reagire con un radicale alchilico formando alcossiammine stabili, di agire come inibitori della propagazione radicalica. Poiché il legame $R'NO - R$ formato dopo la reazione del nitrossido con il radicale alchilico è termicamente labile, è quindi possibile controllare la quantità di radicali attivi modificando la temperatura durante la polimerizzazione e la struttura dell'alcossiammina (Figura 1.1).⁸

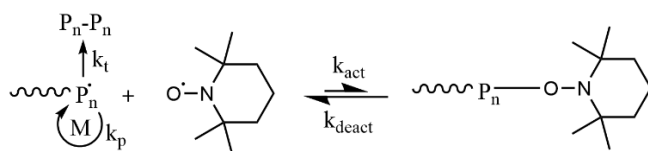


Figura 1.1: meccanismo di reazione di una generica NMP mediata da TEMPO.

Nel 1995 Matyjaszewski e Wang⁹ pubblicarono il primo metodo per il controllo delle polimerizzazioni radicaliche tramite un catalizzatore a base di rame. Tale catalizzatore permette di polimerizzare, a partire da un iniziatore radicalico, tramite un meccanismo di attivazione e disattivazione della catena che avviene grazie al trasferimento di un atomo di alogeno tra il complesso metallico e la catena. La polimerizzazione per trasferimento di atomo (ATRP) è ad oggi la tecnica tra le RDRP più sviluppata, con oltre 2000 brevetti depositati e 15000 articoli pubblicati dal 1995 ad oggi.

La seconda tecnica più diffusa per le RDRP è ad oggi la RAFT¹⁰ (*reversible addition-fragmentation chain transfer*) che, sviluppata nel 1998, si basa su un meccanismo di trasferimento di catena reversibile che consiste in due equilibri di addizione-frammentazione che coinvolgono un agente di trasferimento di tipo tiocarbonilico (Figura 1.2). Poiché in questo tipo di polimerizzazione l'iniziatore non viene attivato direttamente dall'agente di trasferimento, è necessario mantenere elevato il rapporto tra la concentrazione di agente RAFT e iniziatore radicalico. In confronto all'ATRP questo tipo di polimerizzazione controllata è applicabile ad una più vasta classe di polimeri e l'agente di trasferimento è meno sensibile alla presenza di ossigeno nel mezzo di polimerizzazione; tuttavia, gli agenti di trasferimento risultano costosi e difficili da purificare.

⁷ M. K. Georges; R. P. N. Veregin; P. M. Kazmaler; G. K. Hamer, *Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process*, Macromol., **1993**, v. 26, pp. 2987-2988.

⁸ J. Nicolas; Y. Guillaenuef; C. Lefay; D. Bertin; D. Gimes; B. Charleux, *Nitroxide-mediated polymerization*, Progress in polymer science, **2013**, v. 38, pp.63-110.

⁹ J. S. Wang; K. Matyjaszewski, *Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes* J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117, 5614-5615

¹⁰ S.Perrier, *RAFT Polymerization—A User Guide*, Macromolecules, **2017**, v.50, pp. 7433-7447.

e un sito disponibile per accettare un nuovo legante nella sfera di coordinazione¹². Gli altri componenti di un sistema ATRP sono l'iniziatore di radicali (R-X), il monomero (M) e il solvente. A differenza di RAFT in cui l'agente di controllo non ha un ruolo attivo nell'iniziazione, la reazione di propagazione radicalica in ATRP ha inizio a seguito del trasferimento di un atomo di alogeno dall'iniziatore, che è solitamente un alogeno alchilico attivato dalla presenza di un gruppo elettron attrattore (ad es. COOR, CN, R₂NCO, ecc.) legato al carbonio in posizione α, al catalizzatore metallico nel suo stato di ossidazione minore. La propagazione radicalica a carico della macromolecola attiva (P_n[•]) prosegue fino a quando la disattivazione, o eventualmente una reazione di terminazione indesiderata, ha luogo. La specie disattivatrice è il complesso metallico nel suo stato di ossidazione maggiore a cui è legato l'atomo di alogeno, che può essere nuovamente trasferito al radicale propagante per disattivare la catena in crescita. L'equilibrio dinamico tra specie dormienti e attive è governato dalla costante termodinamica K_{ATRP} (1.11), il cui valore varia a seconda del solvente, del tipo e struttura di P_nX, e del tipo di catalizzatore, ed è normalmente compresa tra 10⁻¹² e 10⁻⁴. L'equilibrio della reazione è spostato verso le specie dormienti, limitando di conseguenza tutti i processi di terminazione che possono avvenire per accoppiamento radicalico o disproporzione.

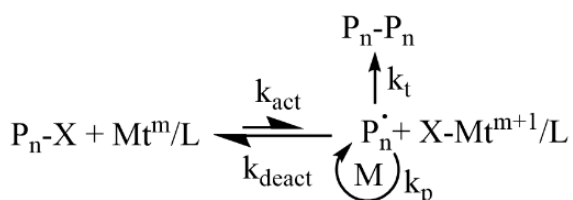


Figura 1.5: meccanismo di reazione generale di una polimerizzazione radicalica per trasferimento di atomo.

$$K_{ATRP} = \frac{k_{act}}{k_{deact}} \quad 1.11$$

Il valore della costante di equilibrio ATRP aumenta con la forza del legame X-Mt^m/L e diminuisce con la forza del legame R-X, cioè dipende dall'alogenofilicità del complesso e della molecola organica. La selezione del complesso è quindi fondamentale perché permette di determinare il rapporto tra specie dormienti e attive. Complessi con grandi K_{ATRP} daranno luogo a polimerizzazioni veloci, ma con il rischio di non disattivare velocemente i radicali che si possono accumulare con un aumento degli eventi di terminazione.

Per la ATRP vengono generalmente utilizzati complessi di cobalto, molibdeno, nichel, titanio, ferro o rame, ma questi ultimi due metalli sono i più largamente utilizzati. In particolare, i catalizzatori di rame presentano alcuni vantaggi sugli altri, anche se non sono biocompatibili. Il motivo principale per

¹² K. Matyjaszewski, *Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives*, *Macromolecules*, **2012**, v.45, pp. 4015-4039.

preferire un catalizzatore di rame è la maggiore attività, che permette di aggiungere il catalizzatore in concentrazioni basse e di ridurre il tempo di polimerizzazione a parità di conversione, e la maggiore stabilità. Catalizzatori a base di Fe, Os, Pd, Rh, Mo interagiscono con gli alogenuri alchilici non solo tramite il meccanismo ATRP ma possono portare al controllo della polimerizzazione anche tramite meccanismi di polimerizzazione radicalica organometallica (OMRP). Non sempre è facile distinguere i vari contributi. D'altra parte, i complessi di Cu^{I} sono sensibili alla presenza di ossigeno, che può legarsi al centro metallico ed andare incontro a reazioni di riduzione catalizzata con conseguente ossidazione del centro metallico. Tuttavia, il catalizzatore in stato ridotto (Cu^{I}) può essere rigenerato nell'ambiente di reazione attraverso riduzione chimica, fotochimica o elettrochimica. Al contrario, i complessi di Fe^{II} vengono disattivati irreversibilmente in presenza di ossigeno.

1.1.2. Cinetica e meccanismo della ATRP

Sono presenti svariati esempi di ATRP svolte in condizioni sostanzialmente diverse e non sempre è facile generalizzare il comportamento complessivo del sistema. Le considerazioni meccanicistiche e cinetiche in questo capitolo possono essere estese per tutte le ATRP con catalizzatori di rame. Il primo step della reazione di polimerizzazione è la riduzione omogenea catalizzata dell'iniziatore (RX), che avviene a seguito del trasferimento di un elettrone dal catalizzatore nella sua forma ridotta ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$), e porta alla rottura del legame carbonio-alogeno e alla formazione del complesso ($\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$) (Figura 1.6a). Questa reazione può avvenire tramite un meccanismo di trasferimento elettronico a sfera interna (ISET) o a sfera esterna (OSET); nel caso in cui il trasferimento sia a sfera esterna si possono distinguere due percorsi competitivi: rottura del legame C-X e TE avvengono in un singolo stadio (OSET-C) oppure in due stadi separati; quindi, TE seguito da rottura di legame (OSET-SW).

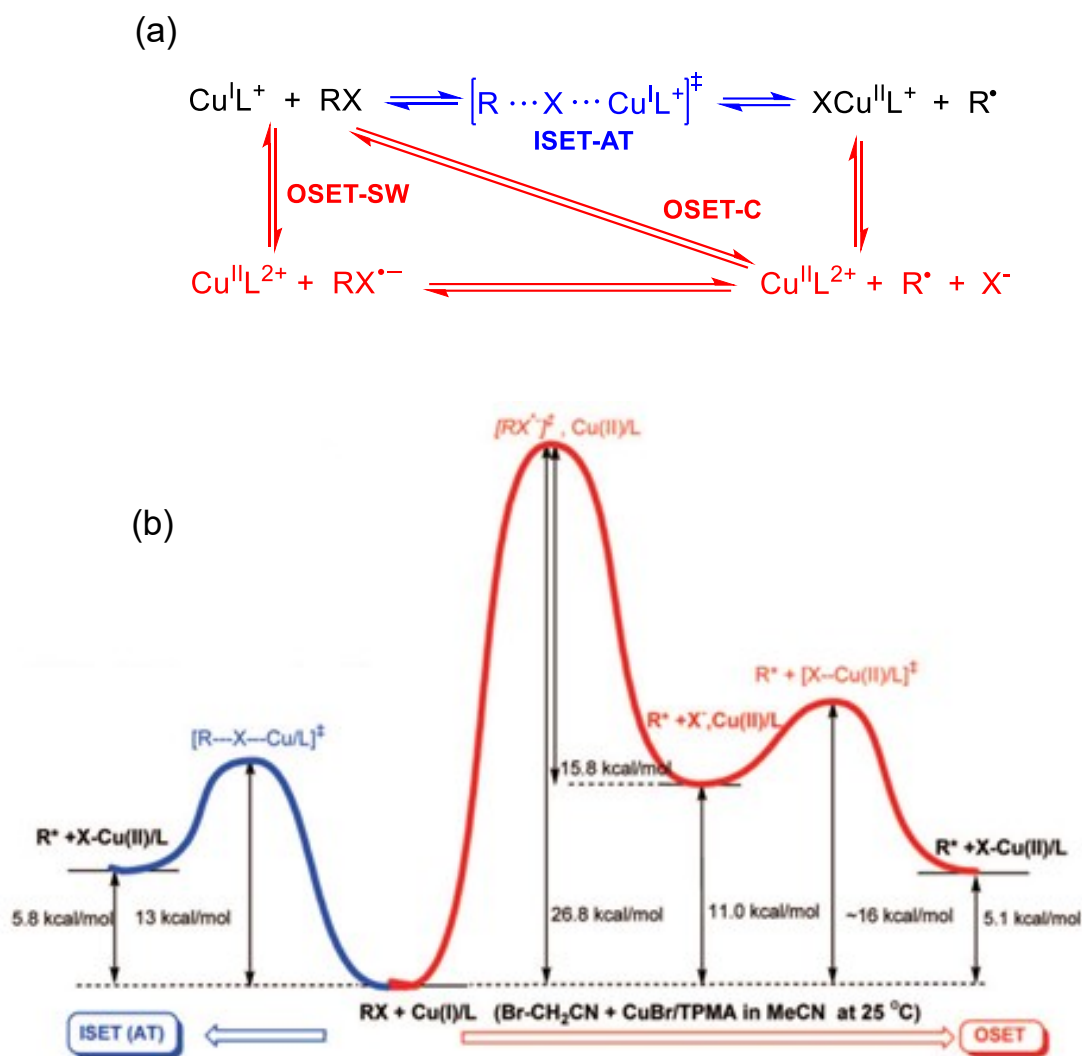


Figura 1.6: (a) Meccanismo di attivazione ATRP (b) le energie degli stati di transizione per ISET e OSET calcolati per la reazione di $\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}$ con bromoacetone nitrile in CH_3CN a 25°C . Figura presa dal rif. 13.

Il meccanismo OSET-SW, che prevede la formazione di un radicale anione intermedio ($\text{RX}^{\bullet-}$), è stato scartato perché è stato ampiamente dimostrato che il trasferimento elettronico (TE) al legame C-X negli alogenuri alchilici non avviene in due stadi con formazione di $\text{RX}^{\bullet}$. Le uniche vie di reazione possibili seguono un meccanismo di rottura del legame concertata con il trasferimento elettronico. Si possono distinguere due vie alternative: (i) meccanismo OSET-C nel quale RX non interagisce con il catalizzatore e quindi, da questo punto di vista, il TE viene considerato a sfera esterna, ma il legame si rompe contestualmente con esso; (ii) ISET-AT che passa attraverso un complesso attivato nel quale l'atomo di alogeno fa ponte tra il centro metallico e il carbonio e passa da quest'ultimo al metallo in maniera concertata con il TE.¹³ Inoltre, è stato dimostrato che il meccanismo di tipo OSET-C è energeticamente sfavorito rispetto a ISET, ed è possibile trascurarlo per complessi con

¹³ C. Y Lin; M Coote; A. Gennaro; K. Matyjaszewski, Am. Chem. Soc. **2008**, v.130, pp.12762–12774.

potenziale di riduzione superiore a -0.6 V. Per il complesso di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ la riduzione del bromoacetonitrile attraverso il meccanismo OSET-SW ha una barriera energetica di quasi 113 kJ/mol (Figura 1.6 b), e avrebbe una costante cinetica di $10^{-11}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$. I dati sperimentali e quelli teorici calcolati da Lin et al.¹³ sono invece in buon accordo se si assume che la reazione di trasferimento elettronico avvenga attraverso un meccanismo ISET.

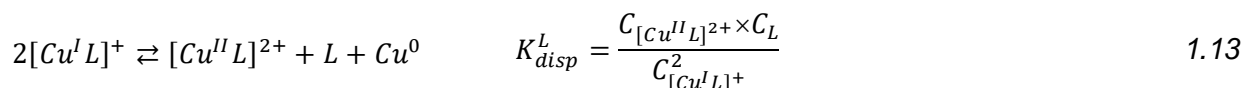
La reazione di propagazione radicalica non viene influenzata dalla presenza di catalizzatore. Tuttavia, la velocità di polimerizzazione, R_p , è fortemente dipendente dal tipo di catalizzatore. Infatti, come per la polimerizzazione radicalica convenzionale la velocità della reazione ATRP in un determinato istante dipende dalla concentrazione di monomero, dalla sua k_p e dalla concentrazione totale di radicali in equilibrio con specie dormiente. L'equilibrio ATRP consente di controllare la concentrazione e, di conseguenza, la velocità di polimerizzazione dipende in modo diretto da K_{ATRP} .

$$R_p = k_p[M][P_n^\bullet] = k_p[M]K_{\text{ATRP}}[P_nX] \frac{[Mt^m/L]}{[Mt^{m+1}/L]} \quad 1.12$$

1.2. ATRP in solvente acquoso

Oltre al vantaggio in termine di costi e smaltimento, la possibilità di utilizzare la tecnica ATRP in acqua permette di ottenere polimeri biocompatibili scarsamente solubili in solventi organici. Possono essere polimerizzati anche monomeri idrofobici con tecniche in emulsione. Effettuare una polimerizzazione con un complesso ATRP in acqua presenta però alcune complicazioni rispetto al suo utilizzo in solvente organico¹⁴. Il comportamento degli amminocomplessi utilizzati come catalizzatori è influenzato dal tipo di legante amminico e dall'ambiente di reazione con cui il complesso interagisce attraverso diversi equilibri competitivi (Figura 1.7).

In ambiente acquoso la specie Cu^{I} non è stabile, e va incontro al fenomeno della disproporzione, in cui si forma del rame metallico.



¹⁴ N.Bortolamei; A. A. Isse; A. J. Magenau; A. Gennaro; K. Matyjaszewski, *Controlled Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization with Electrochemical Generation of the Active Catalyst*, *Angew. Chem.*, **2011**, v. 50, pp.11391-11394.

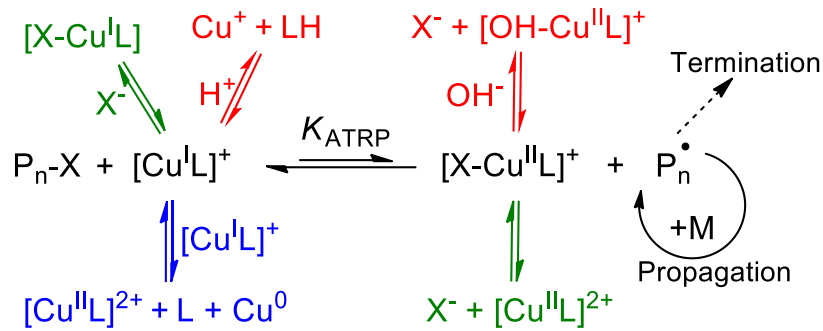
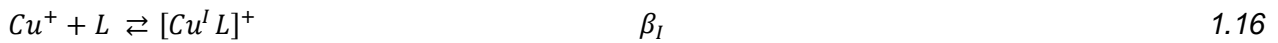
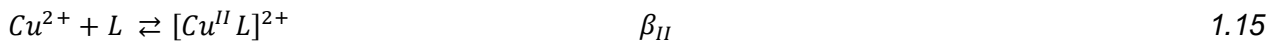
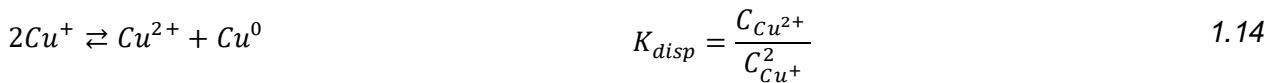


Figura 1.7: Meccanismo di ATRP con vari equilibri in cui è coinvolto il catalizzatore in ambiente acquoso.

La reazione di disproporzione 1.13 può essere scritta come la combinazione delle seguenti tre reazioni:



Quindi la costante di equilibrio della reazione 1.13 può essere espressa con la costante di disproporzione di Cu^+ non complessato con il legante amminico (K_{disp}^*) assieme alle costanti di stabilità dei complessi, β_I e β_{II} .

$$K_{disp}^{*L} = \frac{C_{Cu^{2+}}^* (1 + \beta_I C_L)^2}{C_{Cu^+}^{*2} (1 + \beta_{II} C_L)} = K_{disp} \frac{(1 + \beta_I C_L)^2}{(1 + \beta_{II} C_L)} \quad 1.17$$

dove $C_{Cu^+}^*$ e $C_{Cu^{2+}}^*$ sono le concentrazioni totali delle specie $Cu(I)$ e $Cu(II)$ nel sistema:

$$C_{Cu^{2+}}^* = C_{[Cu^{II}L]^{2+}} + C_{Cu^{2+}} = (1 + \beta_{II} C_L) C_{Cu^{2+}} \quad 1.18$$

$$C_{Cu^+}^* = C_{[Cu^I L]^+} + C_{Cu^+} = (1 + \beta_I C_L) C_{Cu^+} \quad 1.19$$

Nell'equazione 1.17 è stata considerata che in assenza di legante $C_{Cu^{2+}} = C_{Cu^{2+}}^*$ e $C_{Cu^+} = C_{Cu^+}^*$ e quindi $C_{Cu^{2+}}^* / (C_{Cu^+}^*)^2 = K_{disp}$. L'effetto del legante è di stabilizzare sia Cu^+ che Cu^{2+} e in generale $K_{disp}^L \ll K_{disp}$. Per evitare la disproporzione di $[Cu^I L]^+$ è necessario utilizzare leganti (come ad esempio ammine tetradentate aromatiche) che stabilizzano maggiormente il complesso ridotto in

modo da aumentare il rapporto β_I^2/β_{II} anche se questo può portare a una diminuzione dell'attività del catalizzatore.

L'attività di un catalizzatore ATRP è proporzionale al suo potere riducente. Il potenziale standard di riduzione di un complesso di rame dipende dal potenziale standard di riduzione della coppia $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ (in H_2O , $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 = -0.11 \text{ V vs SCE}$) a cui deve essere sommato un termine che tiene conto della diversa stabilizzazione delle specie (eq. 1.20). La selezione dei leganti permette di agire quindi su E° del catalizzatore e di conseguenza sulla K_{ATRP} ¹². Come descritto in precedenza, un valore di K_{ATRP} troppo elevato causa uno scarso controllo della polimerizzazione. K_{ATRP} in ambiente acquoso è parecchio maggiore rispetto che in solvente organico (Tabella 1), motivo per cui le reazioni in acqua avvengono, a parità di condizioni e con lo stesso catalizzatore, in modo più rapido e meno controllato. Inoltre, per complessi con forte potere riducente, non è da escludere la possibile riduzione ulteriore del radicale a carboanione, che può protonarsi rapidamente e terminare la reazione di propagazione.

$$E_{[\text{Cu}^{II}\text{L}]^+ / [\text{Cu}^I\text{L}]}^0 = E_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta^I}{\beta^{II}} \quad 1.20$$

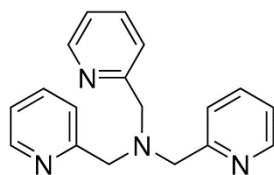
Il pH ha un contributo importante sul comportamento del complesso e va selezionato accuratamente per permettere al catalizzatore di controllare l'equilibrio ATRP. I complessi di Cu^{II} e Cu^I hanno rispettivamente coordinazione 4 e 5, e, dato che i leganti utilizzati per stabilizzare il rame sono ammine tetradentate o tridentate, il rame ha uno o due siti liberi, che in ambiente organico vengono occupati da un alogenuro. In acqua l'alogenuro compete con altre specie in grado di coordinarsi efficacemente al centro metallico, in particolare con le molecole di acqua e OH^- (reazioni 1.21 - 1.24). I complessi metallici si comportano quindi come acidi deboli con pK_a di poco maggiori a 7 (per $\text{Cu}^{II}\text{TPMA}$ $\text{pK}_a = 7.4$). Spostando il pH a valori più elevati la specie prevalente diventa $\text{Cu}^{II}/\text{L}(\text{OH})^+$. Varia anche il comportamento voltammetrico del sistema, con il potenziale di riduzione della specie che si sposta a potenziali più negativi.



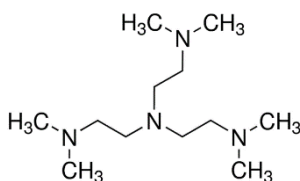
L'attività di un catalizzatore ATRP è proporzionale al suo potere riducente. Perciò per aumentare l'attività di un complesso dovremo massimizzare il rapporto β^I/β^{II} . Inoltre, poiché il potenziale standard si sposta a valori più negativi all'aumentare del pH, ci si aspetta un aumento dell'attività del catalizzatore muovendosi a pH più basici. Sperimentalmente questo non si verifica a causa del fatto che il catalizzatore ridotto coordinato dallo ione idrossido non è in realtà attivo dato che tutti i suoi siti sono occupati ed è necessario che uno dei legami venga rotto perché il trasferimento dell'alogeno concertato al TE possa avvenire. Quindi la coordinazione di un gruppo OH^- rallenta la reazione di attivazione. La disattivazione inoltre è sfavorita a causa della formazione del complesso $\text{Cu}^{II}\text{L}(\text{OH})^+$ che sottrae dall'equilibrio le specie $\text{Cu}^{II}\text{L}(\text{Cl})^+$ in grado di disattivare i radicali propaganti. La conseguenza è che a pH basici la ATRP non è facilmente controllabile e diventa impraticabile a pH particolarmente basici. A sua volta un pH acido può avere un effetto negativo sul catalizzatore. Infatti, la protonazione del legante amminico destabilizza i complessi di rame ed è causa di un aumento degli eventi di disproporzione del catalizzatore ridotto.

Tabella 1: caratteristiche di alcuni complessi di rame utilizzati in ATRP acquosa¹⁵.

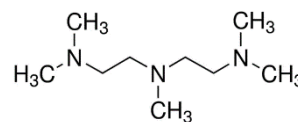
Legante	$pK_a \text{ Cu}^{II} / L$	E^0 (mV)	$\log \beta^{II}$	$\log \beta^I$	$K_{OH}^{II} \times 10^{-5}$	$K_{ATRP} (\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$	$K_{ATRP} (\text{in } \text{CH}_3\text{CN}) (\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1})$
TPMA	7.4	-340	17.59	13.6	7.08	0.18	9.7×10^{-6}
Me ₆ TREN	8.1	-400	15.7	10.7	5	0.80	1.5×10^{-4}
PMDETA	8.6	-370	12.2	7.8	1.4	0.046	7.5×10^{-8}



TPMA



Me₆TREN



PMDETA

1.3. ATRP a basso carico di catalizzatore e mediazione elettrochimica

Nonostante la velocità di reazione dell'ATRP (eq. 1.12) non dipenda dalla concentrazione totale di catalizzatore, ma dal rapporto tra catalizzatore in stato ossidato e ridotto, grandi carichi iniziali di catalizzatore sono necessari per mantenere un buon controllo sulla reazione. Le reazioni di

¹⁵ M.Fantin; A. A. Isse; A. Gennaro; K. Matyjaszewski, *Understanding the Fundamentals of Aqueous ATRP and Defining Conditions for Better Control*, **2015**, Macromolecules, v. 48, pp. 6862-6875.

terminazione portano inevitabilmente all'accumulo di disattivatore nell'ambiente di reazione, causando un rallentamento della reazione.

L'ATRP normale utilizza quindi concentrazioni relativamente grandi di catalizzatore, circa 10–100 mM, introdotto nel suo stato di ossidazione minore, con conseguente aumento dei costi dei reagenti e di purificazione dei prodotti. Molti sforzi sono stati dedicati allo sviluppo di ATRP a basso carico di catalizzatore rigenerando la forma ridotta in situ mediante riduzioni selettive che permettono, oltretutto, di trasportare i catalizzatori in forma ossidata così da impedirne la disproporzione. I metodi noti ad oggi per l'ATRP a basso carico di catalizzatore sono: l'*Initiators for continuous activator regeneration (ICAR) ATRP*, in cui il complesso disattivatore viene lentamente e continuamente ridotto al complesso attivatore tramite una reazione con radicali formati dalla lenta decomposizione di un iniziatore radicalico termico come 2,2'-azobisisobutirronitrile (AIBN); la *activator regenerated by electron transfer (ARGET) ATRP*¹⁶, effettuata aggiungendo un agente riducente (Ag^0 , acido ascorbico, idrazina, ecc...) che mediante trasferimento elettronico riattiva il catalizzatore; la *supplemental activator and reducing agent (SARA) ATRP*, mediata da Cu metallico che oltre da agire attivatore riduce il complesso disattivatore di Cu(II) a Cu(I) mediante reazione di comproporzione; in fine, il catalizzatore può essere rigenerato tramite uno stimolo esterno fornito al sistema, come ad esempio irraggiandolo (*photoATRP*). Questo metodo di rigenerazione si basa sull'introduzione di una specie, solitamente un'ammina alifatica, che può reagire con il catalizzatore eccitato per via fotochimica. Nella catalisi foto-redox il catalizzatore viene generato attraverso un trasferimento di un singolo elettrone da una molecola fotoeccitata, solitamente un colorante organico, al catalizzatore, che viene quindi ridotto tramite un meccanismo di quenching riduttivo¹⁷. Un altro importante metodo basato sull'impiego di uno stimolo esterno è l'ATRP mediata elettrochimicamente, noto come eATRP. Questo metodo permette di regolare l'equilibrio attraverso una corrente catodica (eATRP galvanostatica) o un potenziale (eATRP potenziostica) applicato all'elettrodo lavorante (Figura 1.8)¹⁸. Il catalizzatore viene ridotto a seguito del trasferimento elettronico eterogeneo sulla superficie dell'elettrodo lavorante (WE). Il rapporto delle concentrazioni di equilibrio può essere determinato dall'equazione di Nernst ed è controllabile con grande precisione mediante l'applicazione di un potenziale definito (1.25). La mediazione elettrochimica presenta numerosi vantaggi rispetto alle altre tecniche di rigenerazione: i) il TE verso il catalizzatore ossidato avviene in fase eterogenea; non è quindi necessario aggiungere riducenti in soluzione che possono sporcare il prodotto, devono però essere aggiunti elettroliti di supporto; ii) controllo esatto del rapporto $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+ / [\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ tramite il

¹⁶ P. Krysz; K. Matyjaszewski, *Kinetics of atom transfer radical polymerization*, European Polymer Journal, **2017**, v. 89, pp. 482-523.

¹⁷ X. Pan; M. A. Laun; T. Junkers; K. Matyjaszewski, *Photomediated controlled radical polymerization*, *Progress in polymer science*, **2016**, v. 62, p. 8.

¹⁸ P. Chmielarz; M. Fantin; S. Park; A. A. Isse; A. Gennaro; A. Magenau; A. Sobkowiak; K. Matyjaszewski, **2017**, *Electrochemically mediated atom transfer radical polymerization (aATRP)*, *Progress in Polymer Science*, v. 69, pp. 47-78.

potenziale applicato; iii) la possibilità di fermare la reazione in ogni istante in modo semplice; iv) ottima selettività potendo scegliere un preciso potenziale applicato (E_{app}).

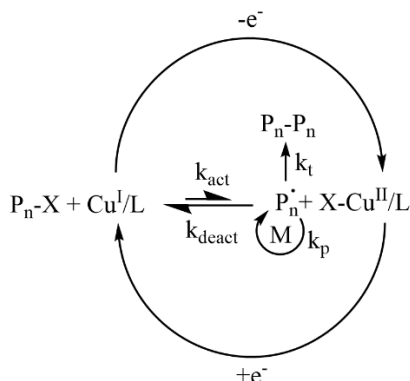


Figura 1.8: rigenerazione del catalizzatore ATRP tramite trasferimento elettronico all'elettrodo lavorante.

$$\frac{C_{[Cu^I L]^+}}{C_{[Cu^{II} L]^{2+}}} = \exp \left[\frac{F}{RT} \left(E^0_{[Cu^{II} L]^+ / [Cu^I L]} - E_{app} \right) \right] \quad 1.25$$

Il processo elettrodico coinvolto durante la eATRP viene classificato come un meccanismo EC', cioè un meccanismo elettrocatalitico che prevede un iniziale trasferimento elettronico eterogeneo (nel caso specifico la riduzione del complesso metallico) seguito da un secondo step in cui il catalizzatore omogeneo reagisce in soluzione con un substrato, l'iniziatore o la catena dormiente. Dato che il catalizzatore viene introdotto nella forma ossidata, la corrente di elettrolisi sarà inizialmente elevata fino al raggiungimento del rapporto di equilibrio tra specie ossidate e ridotte. La corrente assume quindi un valore piccolo e costante (condizione stazionaria) a causa della perturbazione dell'equilibrio dovuto alla formazione e successiva riduzione elettrochimica del complesso disattivatore $[XCu^{II}L]^+$ in seguito alle reazioni di terminazione. Per velocizzare il raggiungimento dell'equilibrio e per mantenere un'omogenea distribuzione del catalizzatore, è importante garantire un buon trasporto di massa all'elettrodo lavorante mescolando la soluzione; applicare potenziali più negativi velocizza il raggiungimento dell'equilibrio a scapito dell'aumento di reazioni di terminazione. La carica sperimentale che passa attraverso l'elettrodo lavorante durante la polimerizzazione è legata alla quantità di Cu^{II} ridotto e indirettamente alla quantità di radicali che vanno incontro a reazioni di terminazione. La carica teorica per un processo ideale senza reazioni di terminazione è quella necessaria per ottenere il $[Cu^I L]^+ / [Cu^{II} L]^{2+}$ di equilibrio. Quindi, calcolata la carica teorica (eq. 1.26), si può utilizzare la carica in eccesso per stimare il grado di conservazione della funzionalità C-X di fine catena (eq. 1.27).

$$Q_{th} = nFV \frac{C_{Cu(II)}^0 \exp \left[\frac{RT}{F} \left(E_{[Cu^{II}L]^+/[Cu^IL]}^0 - E_{app} \right) \right]}{1 + \exp \left[\frac{RT}{F} \left(E_{[Cu^{II}L]^+/[Cu^IL]}^0 - E_{app} \right) \right]} \quad 1.26$$

$$Q_{exp} = Q_{th} + Q_R = -(n_{Cu(I)} + n_t)F \quad 1.27$$

dove n è il numero di elettroni scambiati, V è il volume della soluzione, $C_{Cu(II)}^0$ è la concentrazione iniziale di Cu(II). La carica sperimentale (Q_{exp}) è dovuta, oltre che al contributo della riduzione di $n_{Cu(I)}$ moli di catalizzatore (Q_{th}), alla carica attribuita alle reazioni di terminazione dei radicali (Q_R) che causano accumulo di n_t moli di specie Cu(II).

Per velocizzare il raggiungimento dell'equilibrio e per mantenere un'omogenea distribuzione del catalizzatore, è importante garantire un buon trasporto di massa all'elettrodo lavorante mescolando la soluzione. Inoltre, come è stato discusso in precedenza, modificare il rapporto tra $[Cu^IL]^+/[Cu^{II}L]^{2+}$ aumentando la sovratensione velocizza la polimerizzazione, ma anche le terminazioni. La mediazione elettrochimica offre quindi diversi vantaggi dal punto di vista del controllo, complicando però il setup, che in genere per una eATRP potenziostatica prevede l'utilizzo di tre elettrodi: un elettrodo lavorante (WE), un riferimento (RE) e un contro elettrodo (CE), con quest'ultimo inserito in una soluzione separata dalla prima tramite un setto poroso per non inquinare il comparto catodico con i prodotti della reazione anodica. Il setup può essere notevolmente semplificato applicando una corrente costante; in questo modo infatti non è necessario introdurre l'elettrodo di riferimento in soluzione. Il setup può essere ulteriormente semplificato usando un contro elettrodo di Al sacrificale, i cui prodotti di ossidazione non influiscono sull'equilibrio ATRP rendendo non indispensabile la separazione di comparto anodico dal catodico con una barriera fisica per i prodotti di ossidazione.

1.4. Funzionalizzazione di superfici mediante ATRP

Un polimero a spazzola (*polymer brush*) è un sistema in cui una fitta popolazione di macromolecole viene legata covalentemente a un substrato solido per mezzo di uno strato reattivo. Il substrato su cui viene fatto crescere il film sottile può essere bidimensionale o tridimensionale. Il legame tra substrato e fine catena delle macromolecole è formato per reazione diretta del fine catena con una funzionalità del substrato (tecnica *grafting-onto*) o crescendo direttamente il polimero a partire da una funzionalità superficiale (tecnica *grafting-from*). In genere nella tecnica *grafting-from*, sul substrato viene aggraffato un iniziatore polimerico, da cui viene poi sviluppata la macromolecola. La strategia *grafting-onto* viene solitamente preferita per funzionalizzare substrati con polimeri a basso DP. La tecnica infatti è poco efficace per grandi polimeri che possono, una volta attaccati alla

superficie, nascondere i siti reattivi superficiali vicini a causa dell'impedimento sterico e rendere disomogenea la funzionalizzazione. Le tecniche di RDRP consentono di crescere efficacemente polimeri dalle superfici con tecnica *grafting-from* garantendo una crescita omogenea dello strato in modo da ottenere sistemi a spazzola da monomeri insaturi. Le tecniche RDRP sono inoltre particolarmente adatte per substrati instabili, come superfici o nanoparticelle che possono facilmente cambiare la loro struttura dato che garantiscono una polimerizzazione efficace semplificando il setup necessario per condurle in condizioni di reazione blande. L'ATRP è uno dei metodi RDRP più usati per la sintesi di polimeri a spazzola su superficie e prende il nome di *surface-initiated* ATRP (o SI-ATRP) nel caso specifico di polimerizzazione a partire da un iniziatore fissato sulla superficie.

Le caratteristiche del sistema a spazzola sono determinate dal tipo di polimero aggraffato, dalla densità superficiale delle catene (τ , [*molecole ancorate* / nm^2]), dallo spessore dello strato (δ) e dalla sua conformazione; lo strato può infatti rigonfiarsi se immerso in un solvente e collassare in seguito a variazioni di pH, forza ionica della soluzione e temperatura.

La eATRP consente la determinazione precisa del rapporto attivatore/disattivatore e di fermare in qualsiasi momento la polimerizzazione, e quindi permette di controllare accuratamente l'accrescimento del film sulla superficie. Possiamo in generale distinguere due diverse situazioni di polimerizzazioni di superficie condotte con metodo eATRP: una in cui il substrato da funzionalizzare è un conduttore, e può quindi essere usato direttamente come elettrodo lavorante, e una seconda in cui il substrato può essere un materiale non conduttore o semiconduttore. In questo caso è necessario ridurre il catalizzatore ATRP su un elettrodo posto in prossimità del substrato. Nel caso in cui il substrato non sia conduttivo è necessario inoltre distinguere situazioni in cui l'elettrodo è lontano dalla superficie e il trasporto di massa è ottenuto tramite il mescolamento meccanico, o geometrie in cui l'elettrodo lavorante e il substrato vengono avvicinati e il trasporto di massa avviene per sola diffusione. Lo strato polimerico è in grado di rigonfiarsi se immerso in un solvente, questo consente al catalizzatore di diffondere dalla superficie verso i fine catena dormienti nel caso sia l'elettrodo stesso ad essere funzionalizzato.

1.4.1. SI-ATRP in spazi confinati

Uno dei modi più interessanti basati sull'uso della SI-ATRP per una funzionalizzazione efficiente del materiale è l'implementazione di processi con volumi di pochi microlitri, in grado di ridurre sprechi di reagenti e talvolta di garantire processi più rapidi. Per dimostrare la grande versatilità di questo approccio sono state studiate varie tecniche ATRP a basso carico di catalizzatore come ARGET ATRP, SARA ATRP, photoATRP o eATRP. Ottimi risultati sono stati recentemente ottenuti utilizzando piastre metalliche di Cu, Fe, Zn che possono essere posate sul substrato e fungere da agenti

riducenti (ARGET o SARA ATRP). Il setup per queste reazioni è estremamente semplice e consiste nel posare una goccia di soluzione contenente monomero, catalizzatore e solvente sul substrato e di posare sopra di esso la piastra metallica. Il volume ridotto permette anche un degassamento rapido e autonomo della soluzione se la forma ridotta del catalizzatore utilizzato è in grado di ridurre l'ossigeno (Figura 1.9). Possono essere trovate diverse analogie tra SARA ATRP e eATRP su piccoli volumi: la riduzione a Cu^{I} avviene sulla piastra metallica o sull'elettrodo e in entrambi i casi il catalizzatore deve quindi diffondere verso il substrato.

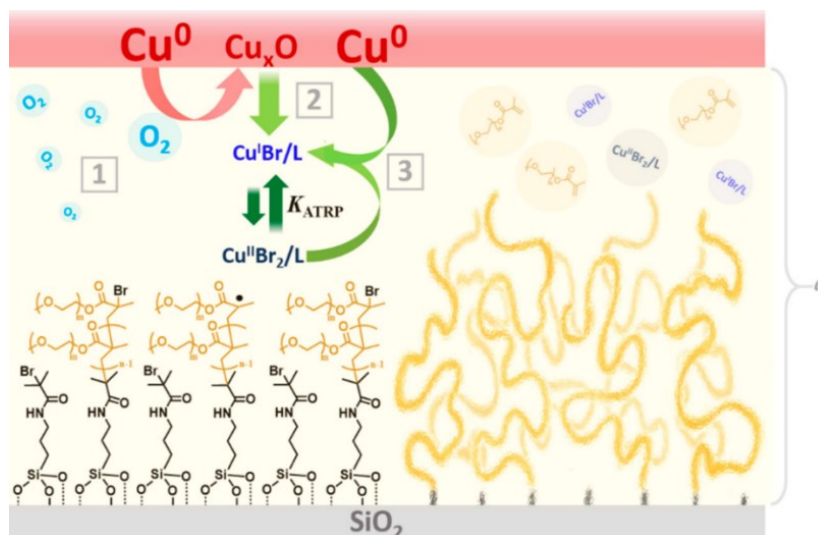


Figura 1.9: funzionalizzazione di una superficie di Si mediante SARA ATRP con oligo(etilene ossido) metilmetacrilato presa dal rif.¹⁹.

1.4.2. Differenze cinetiche tra ATRP e SI-ATRP

Dal punto di vista del meccanismo di accrescimento la SI-ATRP è analoga ai metodi di ATRP in soluzione, esistono tuttavia delle differenze cinetiche che derivano dalla differente quantità di iniziatore e dal suo confinamento superficiale. Durante una polimerizzazione SI-ATRP senza rigenerazione di catalizzatore è necessario caricare inizialmente una certa quantità di disattivatore, o un iniziatore ATRP sacrificale in soluzione, per garantire la formazione di una sufficiente quantità di Cu^{I} /L e mantenere il controllo della reazione²⁰. Le tecniche ATRP a basso carico di catalizzatore sono le tecniche di polimerizzazione controllata più impiegate e studiate per la preparazione di sistemi a spazzola perché prevedono di aggiungere il catalizzatore in forma ossidata e di ridurlo lentamente *in situ* con un agente riducente o tramite uno stimolo esterno. Questo permette di non perdere il controllo della reazione, dal momento che l'attivatore ATRP viene generato lentamente

¹⁹ W. Yan; M. Fantin; N. D. Spencer; K. Matyjaszewski; E. M. Benetti, *Translating Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization into Technology: The Mechanism of Cu^0 -Mediated SI-ATRP under Environmental Conditions*, ACS Macro Lett., **2019**, 8,7, pp. 865-870.

²⁰ S. S. Hosseiny; P. V. Rijn, *Surface Initiated Polymerizations via e-ATRP in Pure Water*, Polymers, **2013**, v.5(4), pp. 1229-1240.

nelle vicinanze della superficie. Un'altra differenza rispetto alle reazioni in soluzione riguarda la frequenza con cui si verificano eventi di terminazione. Essendo vincolate ad un'estremità, infatti, le catene attive non possono reagire indiscriminatamente con tutti gli altri radicali attivi come avviene in soluzione. La condizione necessaria per avere una terminazione è l'incontro di due specie radicaliche e, per la surface-ATRP, la velocità di terminazione è proporzionale, oltre che alla concentrazione totale di radicali, anche alla distanza tra essi. La distanza media tra radicali dipende quindi dalla densità media di ancoramento superficiale e dalla lunghezza della catena. Viene riportato di seguito un calcolo approssimativo di quella che può essere la distanza media tra radicali durante una SI-ATRP acquosa in cui il rapporto $\frac{C_{[Cu^I L]^+}}{C_{[Cu^{II} L]^{2+}}} = 10^{-1}$. Per effettuare questa stima è prima necessario calcolare la frazione molare di radicali:

$$\frac{[R^\bullet]}{[RX]} = \left(K_{ATRP} \frac{C_{[Cu^I L]^+}}{C_{[Cu^{II} L]^{2+}}} \right) \approx 10^{-5} \quad 1.28$$

Su una superficie di Si funzionalizzata da APTES (un silano comunemente utilizzato per la procedura di funzionalizzazione con l'iniziatore ATRP), τ può avere valori compresi tra 0.2 – 1 *molecole ancorate/nm²*. Considerando che la crescita è controllata dall'equilibrio ATRP e che le catene crescono immerse in un solvente e rigonfiano, possiamo assumere che i fine catena si trovino tutti sullo stesso piano parallelo alla superficie. La distanza media tra i fine catena attivi (δ) calcolata a partire da queste assunzioni con l'equazione 1.29 sarà compresa tra 707 nm e 316 nm.

$$\delta = \sqrt{\tau^{-1} \times \frac{[RX]}{[R^\bullet]}} \text{ [nm]} \quad 1.29$$

Considerando che la lunghezza di un'unità monomerica di metil metacrilato è circa 2.5 Å, la lunghezza di una catena a DP = 1000 è 250 nm, sarà quindi poco probabile che i due radicali si trovino abbastanza vicini da poter reagire. Quindi, solo una piccola frazione di radicali che si trovano vicini può terminare. La velocità di terminazione (r_t) è proporzionale alla concentrazione del catalizzatore (eq. 1.30) e, a parità di rapporto $C_{[Cu^I L]^+}/C_{[Cu^{II} L]^{2+}}$, una concentrazione totale maggiore rende più frequente dei fenomeni di migrazione del radicale sulla superficie. Più velocemente le catene migrano, più alta sarà la probabilità di due radicali di trovarsi in prossimità e di terminare. È stato già dimostrato²¹ che la probabilità di terminazione dipende non solo dal rapporto $C_{[Cu^I L]^+}/C_{[Cu^{II} L]^{2+}}$ come per le polimerizzazioni in soluzione, ma anche dalla concentrazione totale di catalizzatore, che aumenta la velocità di migrazione dei radicali sulla superficie a causa di più veloci reazioni di attivazione e disattivazione.

²¹ X. Gao; W. Feng; S. Zhu; H. Sheardown; J. L. Brash, *Kinetic Modeling of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization*, Macromol. React. Eng. **2010**, v.4, pp. 235-250.

$$r_t = k_t [R^\bullet]^2 \propto [Cu]_{tot} \quad 1.30$$

1.4.3 Applicazioni significative nel campo della SI-eATRP

Funzionalizzazione di elettrodi di Au e di Fe

La SI-eATRP sta sempre più dimostrando di essere una tecnica robusta con cui è possibile crescere strati polimerici sottili su materiali metallici diversi, allo scopo di ottenere proprietà ottiche, chimiche, elettroniche e tribologiche peculiari, applicando una corrente catodica sul pezzo metallico funzionalizzato con un iniziatore ATRP. Ad oggi il metallo più studiato è l'oro, vista la semplicità e selettività della reazione dei tioli con esso (Figura 1.10), ma sono stati studiati anche metodi per funzionalizzare con iniziatori ATRP metalli non nobili come il ferro (Figura 1.11). L'utilizzo di materiali catodici diversi modifica la cinetica di trasferimento elettronico eterogeneo tra il metallo e il complesso di rame, tuttavia è noto che, nonostante ci sia un'influenza nella cinetica dovuta al materiale catodico, la eATRP funziona sia con metalli nobili sia con elettrodi di acciaio o carbone vetroso e con svariate classi di monomeri diversi²². Quindi il lavoro principale in questo campo si focalizza sullo studio di linker efficienti che possano fare da ponte tra l'iniziatore ATRP e la superficie e sullo studio delle modificazioni delle proprietà superficiali conferite dal film²³.

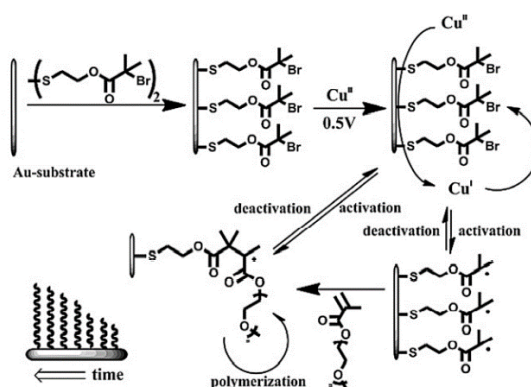


Figura 1.10: ATRP mediata elettrochimicamente su una superficie di oro funzionalizzata con Bis[2-(2'-bromoisobutirrilossietil)] disolfuro, immagine presa dal rif. 20.

²² M.Fantin; F. Lorandi; A. A. Isse; A. Gennaro, *Sustainable Electrochemically-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization with Inexpensive Non-Platinum Electrodes*, **2016**, *Macr.*, v.37, pp. 1328-1322.

²³ G. Lu; Y.Min Li; C.Hua Lu; Z.Zi Xu, *Corrosion protection of iron surface modified by poly(methyl methacrylate) using surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP)*, **2010**, *Colloid and Polymer science*, v. 228, pp. 1445-1455.

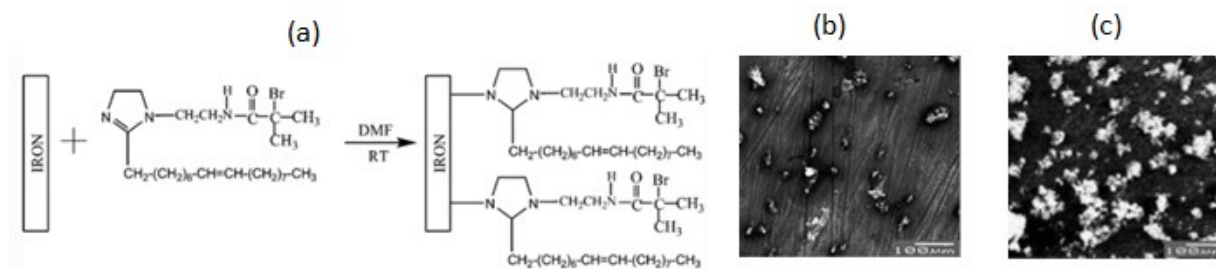


Figura 1.11: a) procedura seguita in [23] per la funzionalizzazione della superficie di ferro con *N*-[2-(8-epadecenil)-4,5-diidro-1H-imidazolo-1-etil]-2-bromoisobutiramide (IEB); immagini SEM della superficie prima (b) e dopo (c) la polimerizzazione con MMA.

Gradienti polimerici e litografia di superficie

La distanza del substrato dalla superficie dell'elettrodo è un parametro che influenza significativamente lo spessore dello strato polimerico creato; infatti, generalmente più il fine catena è vicino alla fonte di Cu^0/L più la polimerizzazione risulta essere veloce. In Figura 1.12 è descritta la procedura seguita per ottenere un gradiente di spessore nel film polimerico posando l'elettrodo con una certa angolazione sulla superficie di silicio. Il risultato è quindi la formazione di uno strato polimerico con un gradiente di pesi molecolari spostandosi dalla zona più vicina all'elettrodo verso quella più lontana. Inoltre, è possibile controllare con una certa accuratezza le zone superficiali in cui far crescere il polimero chemisorbendo l'iniziatore solo in precise zone, determinando quindi quale sarà la litografia di superficie prima di iniziare la riduzione del catalizzatore. Queste caratteristiche rendono la SI-ATRP particolarmente attraente per applicazioni di microelettronica, materiali bioattivi e nanotecnologie²⁴.

²⁴ W. Yan; M. Fantin; N. D. Spencer; K. Matyjaszewski; E. M. Benetti, *Translating Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization into Technology: The Mechanism of Cu^0 -Mediated SI-ATRP under Environmental Conditions*, 2019, *Macro Letters*, v.8, pp. 865-870.

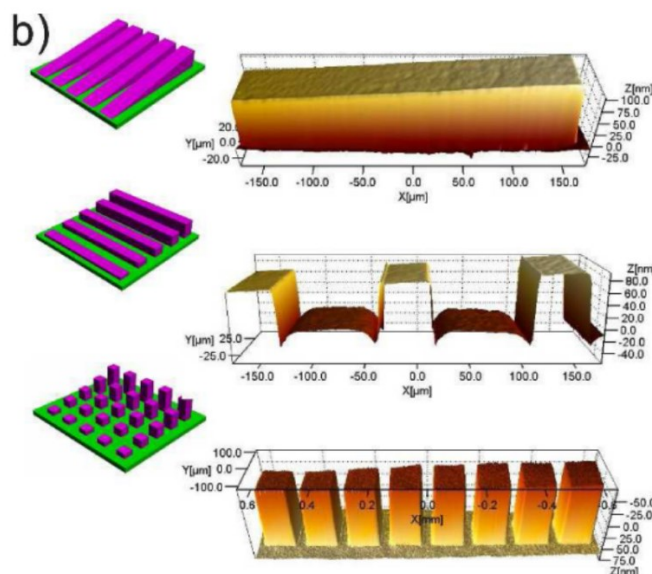


Figura 1.12: rappresentazione tridimensionale di tre superfici su cui è stato cresciuto uno strato polimerico con un elettrodo di oro inclinato; gli spessori nei vari punti sono stati misurati con ellissometria e AFM. Le strutture a scale e a rampe sono state ottenute coprendo alcune zone superficiali durante la funzionalizzazione del silicio con un silano.²⁵

1.5. Effetto dell'ossigeno nei sistemi di polimerizzazione radicalica

Il comportamento dell'ossigeno in ambiente FRP è stato approfonditamente studiato ed è noto che l'ossigeno presente possa agire sia da inibitore sia, in casi particolari, da iniziatore radicalico. L'inibizione è tuttavia l'effetto più comune della presenza di ossigeno durante una FRP; esso reagisce più velocemente dei monomeri nella reazione di propagazione a causa del suo parziale carattere radicalico dovuto allo stato elettronico fondamentale di tripletto (Figura 1.13).

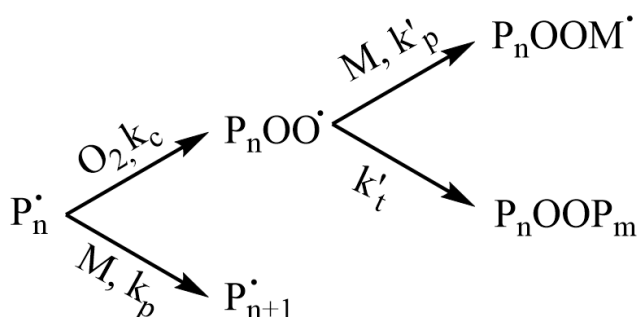


Figura 1.13: reazione dei radicali attive con l'ossigeno molecolare.

L'ossigeno introdotto nella catena forma un poliperossido radicale che è invece relativamente stabile. In parte reagisce lentamente con i monomeri formando copolimeri (poliperossidi non radicalici) e in

²⁵ Bin Li; Bo Yu; W. Huck; W. Liu; F. Zhou, *Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization on Nonconducting Substrates: Controlled Brush Growth through Catalyst Diffusion*, **2013**, J. Am. Chem. v. 135, pp. 1708-1710.

parte si accumula andando incontro preferenzialmente a terminazione^{26,27}. Ne deriva un rallentamento della reazione e un consumo netto di iniziatore. In Tabella 2 sono riportati alcuni valori tipici delle costanti presenti nello schema di reazione in Figura 1.13 per polimerizzazioni di alcuni metacrilati. Si può anche notare come la catena laterale del metacrilato influisca poco sulla costante cinetica calcolata.

I poliperoxidi formati dalla propagazione di radicali sono termicamente stabili fino a temperature di 100-150°C. Questo complica spesso la determinazione della velocità di reazione, infatti, se da un lato la costante di propagazione viene ridotta a causa della terminazione di alcune catene, il numero di radicali può aumentare nel tempo a causa della labilità del legame O-O. Avere impurezze di ossigeno durante una FRP è in generale causa di rallentamento, talvolta non permanente, della reazione di polimerizzazione e di prodotti con pesi molecolari più bassi e ampiamente distribuiti rispetto a quelli attesi²⁸.

Tabella 2: Dati cinetici per la polimerizzazione radicalica di alcuni metacrilati in clorobenzene a 50°C e 1 bar²⁸ e (*) di metil acrilato in massa a 50°C e 1 bar²⁹.

Monomero	$k_{p,bulk} \times 10^{-4} (M^{-1}s^{-1})$	$k_p' (M^{-1}s^{-1})$	$k_t' \times 10^{-6} (M^{-1}s^{-1})$
Metil metacrilato	1.16*	1.8	1.6
n-Butil metacrilato	-	2.8	3.8
Isobutil metacrilato	-	2.4	2.7
Metil acrilato	134*	1.7	16.0

1.5.1. Presenza di ossigeno in ATRP

Sebbene le tecniche ATRP siano versatili e funzionino bene in svariate condizioni di reazione, sono sensibili all'ossigeno che agisce, oltre che come un efficiente scavenger di radicali, anche ossidando (e quindi disattivando) il catalizzatore in forma ridotta. I parametri di maggior interesse per valutare la tolleranza all'ossigeno di un metodo sono la velocità di conversione, l'eventuale presenza di un tempo di induzione, il rapporto tra $M_{n,exp}$ e $M_{n,th}$ (che fornisce informazioni sulla resa dell'iniziatore) e la dispersità dei pesi molecolari.

Per non avere problemi derivanti dalla presenza di O₂, si è costretti a lavorare rimuovendolo completamente prima dell'inizio della polimerizzazione fluendo argon o azoto nel reattore e

²⁶ V. A. Bhanu; K. Kishore, Role of oxygen in polymerization reactions, Chemical Reviews, **1991**, v. 91, pp.99-118.

²⁷ T. Mukundan; K. Kishore, Physicochemical behaviour of polyperoxides, Current Science, **1991**, v. 60, pp. 355-362.

²⁸ E. Pliss; A.L. Aleksandrov; M. M. Moglievich, Rate constants of reactions of peroxide radicals in methacrylic and acrylic esters undergoing oxidation, **1974**.

²⁹ S. Beuermann, Propagation kinetics in free-radical polymerizations, **2002**, Macromol. Symp., v. 182, pp. 31-42.

utilizzando pompe da vuoto o pompe ad assorbimento selettivo oppure glovebox. Tuttavia, tali metodi possono essere costosi, dispendiosi in termini di tempo, possono aumentare la complessità del setup della reazione e sono talvolta incompatibili se si vuole lavorare con substrati biologici (proteine o cellule) e impediscono il diffondersi delle ATRP a livello industriale. Per eliminare queste limitazioni, sono stati recentemente sviluppati diversi metodi che rendono la ATRP tollerante all'ossigeno. Questi metodi si basano sulla deossigenazione chimica, enzimatica, fotochimica o elettrochimica della soluzione, e vengono accoppiati ad ATRP a basso carico di catalizzatore. Tali tecniche sono meno sensibili alla presenza di ossigeno, dato che il catalizzatore consumato per reazione con O_2 viene solitamente disattivato reversibilmente e può quindi essere rigenerato.

ARGET ATRP tollerante all'ossigeno: nel 2006 Matyjaszewski et al. riportavano la possibilità di effettuare ATRP con limitate quantità di ossigeno presente in soluzione tramite rigenerazione del catalizzatore Cu^I/Me_6TREN con $Sn(II)$ 2-etilesanoato in anisolo per la polimerizzazione dello stirene³⁰, con risultati comparabili con una polimerizzazione in cui l'ambiente era totalmente privo di ossigeno, tranne per la presenza di un tempo di induzione di circa due ore (Tabella 3).

Tabella 3: ARGET ATRP di stirene in anisolo in assenza e presenza di O_2 .

	$C_{Cu}(ppm)$	Tempo (min)	Conversione %	$M_{n,exp}$	$M_{n,th}$	$\bar{D}$
Aria	50	1415	76	15900	15200	1.28
Deossigenato	50	1350	80	16600	18000	1.23

$[St]_0=5.82\text{ M}$; $T=110\text{ }^\circ\text{C}$; $L = Me_6TREN\ 2\ eq$; stirene 50% vol; solvente: anisolo.

I vantaggi di ARGET hanno portato alla sua ampia adozione come tecnica RDRP, potendola applicare con facilità, oltre che in soluzione, anche per SI-ATRP senza dover degassare. La presenza di ossigeno richiede di aumentare la quantità dell'agente riducente per mantenere lo stesso grado di controllo sulla polimerizzazione. Tuttavia, quando la quantità aumentata viene utilizzata in condizioni prive di ossigeno, si rischia di perdere il controllo della polimerizzazione a causa del maggiore rapporto attivatore/disattivatore e di conseguenza dall'elevata concentrazione di radicali generata. Le quantità dell'agente riducente e dell'ossigeno devono essere accuratamente bilanciate per ottenere un prodotto con buona dispersità.

Deossigenazione enzimatica della soluzione: la deossigenazione enzimatica con glucossidasi (GOx) e glucosio come coenzima può essere utilizzata per polimerizzazioni in acqua in un recipiente esposto all'aria, ma il processo è molto più efficiente in un reattore chiuso³¹. Il vantaggio della deossigenazione eseguita senza intervento del catalizzatore è di poter separare gli step di

³⁰ W. Jakubowski; Ke Min; K. Matyjaszewski, *Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene*, **2005**, *Macromolecules*, V.39, pp. 39-45.

³¹ G. Szczepaniak; L. Fu; H. Jafari; K. Kapil; K. Matyjaszewski, *Making ATRP More Practical: Oxygen Tolerance*, **2021**, *Acc. Chem. Res.*, v.54, 7, pp. 1779–1790.

deossigenazione e polimerizzazione controllata, in questo modo è possibile escludere la competizione tra ossigeno e monomero verso la reazione con le specie radicaliche. Tra i prodotti della deossigenazione enzimatica è presente anche H_2O_2 che deve essere rimosso con uno scavenger di perossidi. Il sistema utilizzato dal gruppo di Matyjaszewski³² prevede di aggiungere anche sodio piruvato (NaPyr), che reagisce con i perossidi formando acetato di sodio e biossido di carbonio (Figura 1.14). In Figura 1.15 è possibile osservare come sostanzialmente nessuna importante differenza cinetica sia presente tra il caso in cui una photoATRP sia condotta in seguito alla deossigenazione della soluzione con azoto o in una soluzione in equilibrio con l'atmosfera e con in soluzione GOx/Glu/NaPyr. I pesi molecolari teorici sono però più bassi rispetto a quelli sperimentali (~10%), probabilmente a causa dell'instabilità del sodio piruvato all'irraggiamento con luce blu (380 nm), che può sporadicamente agire da iniziatore e che accelera la conversione (Figura 1.15 a).

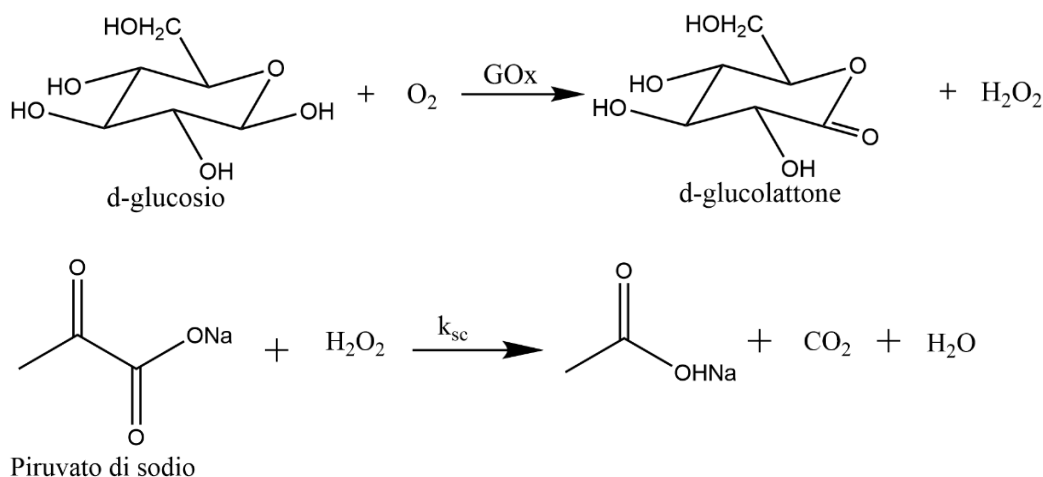


Figura 1.14: conversione enzimatica di O_2 a H_2O_2 e successiva reazione con piruvato.

³² G. Szczepaniak; M. Lagodzinska; S. Dadashi-Silab; A. Gorczynski; K. Matyjaszewski, *Fully oxygen-tolerant atom transfer radical polymerization triggered by sodium pyruvate*, **2020**, Chem. Sci, v.11, pp. 8809.

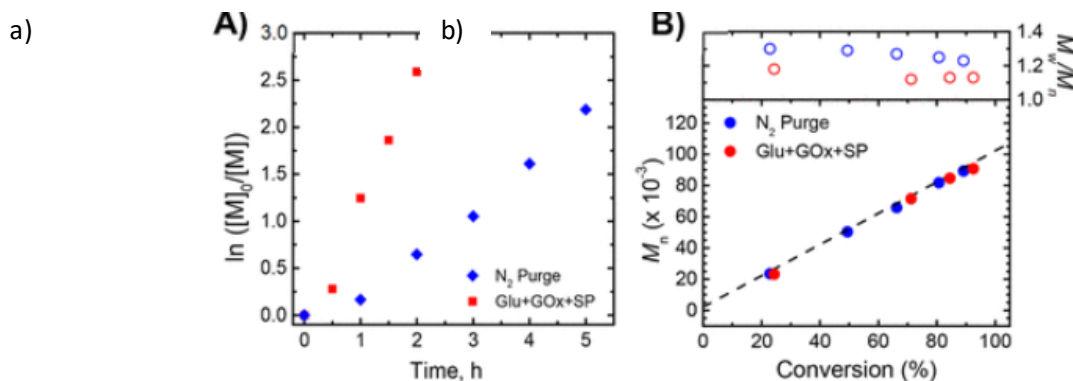


Figura 1.15: a) andamento della conversione nel tempo; b) variazione dei pesi molecolari e della dispersità in funzione della conversione. Immagine presa da rif. ³³. OEOMA 500: Cu(II): TPMA (200: 0.2: 1) in H_2O 30 mM NaBr. Nel sistema con degassing enzimatico sono stati aggiunti Glucosio 1mM, Sodio piruvato 0.5 mM, glucoossidasi 2 μ mol (1.6 mg).

1.5.2. Riduzione omogenea dell'ossigeno

Una recente pubblicazione³⁴ studia il comportamento di alcuni catalizzatori di rame, comunemente utilizzati per ATRP, durante una polimerizzazione fotoindotta da una lampada UV. Vengono in particolare approfonditi gli aspetti che concernono l'effetto di differenti leganti, la presenza di iniziatori e l'effetto di differenti solventi organici. Dai risultati raccolti è stato concluso che:

- più è rapida la reazione di riduzione del catalizzatore, più velocemente viene consumato l'ossigeno; questo si traduce in tempi di induzione minori a seguito dell'aggiunta di più ammina con ruolo di riducente sacrificale (Figura 1.16);
- la velocità di consumo dell'ossigeno dipende dal legante, ed è maggiore per leganti tetradentati come Me_6TREN , $TREN$ (fa eccezione $HMTETA$), e si riduce per leganti tridentati come $PMDETA$ (Figura 1.16). Tutti i complessi di rame sembrano in generale essere attivi verso la reazione di riduzione dell'ossigeno;
- L'iniziatore ha un ruolo, anche se secondario, sulla velocità di deossigenazione della soluzione, l'effetto di diversi iniziatori è stato studiato in DMSO con rapporto iniziatore/ Cu^{II}/Me_6TREN 1:0.02:0.12. Utilizzando come iniziatore un bromuro terziario come etil 2-bromoisobutirrato ($EBiB$), è stato osservato un rapido consumo di ossigeno (~6 min) mentre è stato osservato un rallentamento quando si utilizzava l'analogo secondario EBP (~9 min). Impiegando iniziatori primari etil 2-bromoacetato (EBA), non è stato possibile osservare alcun consumo di ossigeno anche dopo circa 3,5 ore; questo è dovuto alla lentezza della reazione di estrazione dell'atomo di alogeno dall'iniziatore (la velocità diminuisce nell'ordine

³³ L. Fu; Z. Wang; S. Lathwal; A. E. Enciso; A. Simakova; A. R. Das; A. J. Russel; K. Matyjaszewski, *Synthesis of Polymer Bioconjugates via Photoinduced Atom Transfer Radical Polymerization under Blue Light Irradiation*, ACS Macro Lett., **2018**, 7, 10, pp. 1248-1253.

³⁴ M. Rolland; R. Whitfield; D. Messmer; K. Parkatzidis; N. P. Truong; A. Anastasaki, Effect of Polymerization Components on Oxygen-Tolerant Photo-ATRP, **2019**, ACS Macro Lett., v. 8, pp. 1546-1551.

terziario > secondario > primario) assieme ad una reazione di quaternarizzazione del legante con l'iniziatore.

- iv. La velocità del consumo dell'ossigeno aumenta in solventi polari aprotici, e rallenta per alcoli primari e secondari.

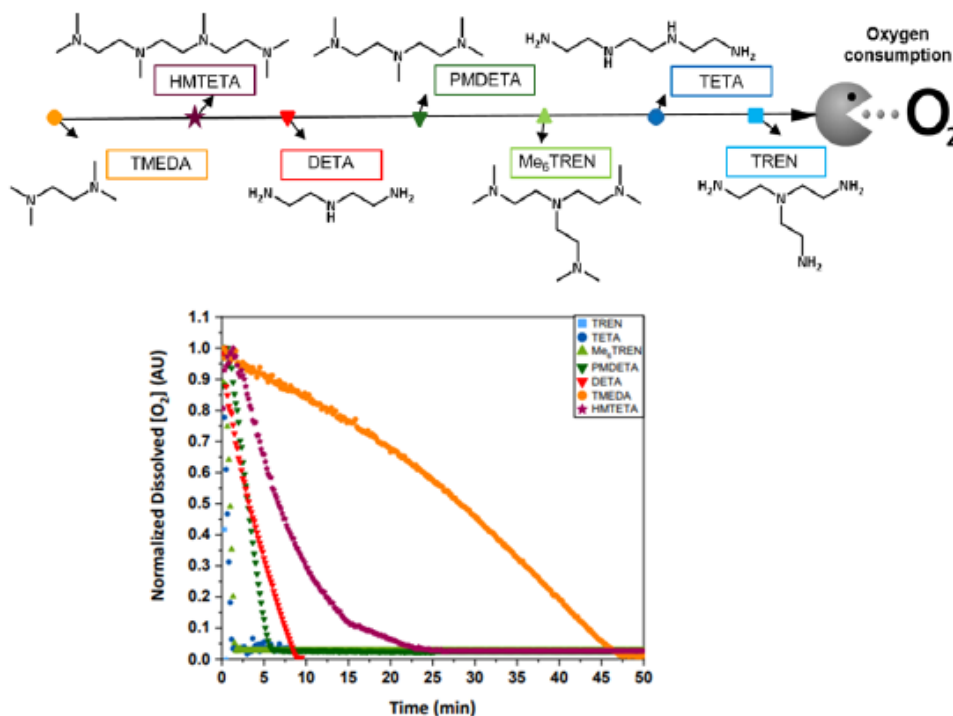


Figura 1.16: consumo di ossigeno fotoindotto da parte di diversi catalizzatori di rame, ottenuto in presenza dell'iniziatore EBiB e legante amminico in eccesso in DMSO (EBiB/CuBr₂/legante). Immagine da rif. 34.

1.5.3. Reattività del Cu(II)Tris(2-piridilmetil)ammina nella reazione di riduzione di ossigeno (ORR)

La riduzione elettrocatalitica dell'ossigeno può avvenire attraverso un meccanismo di trasferimento elettronico a sfera esterna o a sfera interna. La ORR omogenea mediata da metalli di transizione avviene di solito seguendo un meccanismo di ISET, che prevede la formazione iniziale di un addotto tra il complesso metallico ridotto e l'ossigeno molecolare. Molti diversi complessi di metalli di transizione sono in grado di facilitare la reazione di riduzione dell'ossigeno mediante un meccanismo a sfera interna. La reazione complessiva porta alla formazione di H₂O e procede attraverso diversi intermedi di reazione. Nel diagramma di Frost (Figura 1.17) viene tracciata l'energia libera relativa

degli intermedi dell'ossigeno (quadrati rossi) rispetto al numero di elettroni aggiunti all'O₂, gli intermedi che cadono sopra la linea nera sono instabili³⁵.

Riduzione tetraelettronica in ambiente acquoso acido



Riduzione bieletttronica in ambiente acquoso acido

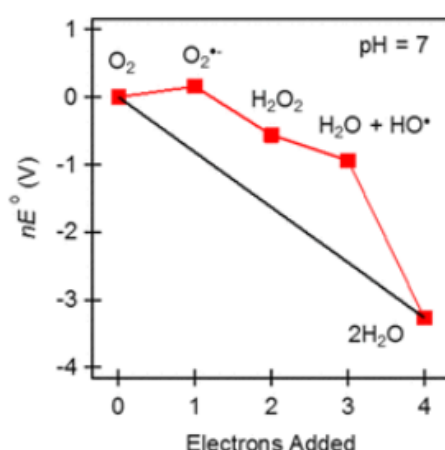


Figura 1.17: diagramma Frost per ORR a pH 7, immagine presa da [35].

L'identificazione dell'efficienza complessiva dei catalizzatori ORR omogenei è fondamentale per comprendere e migliorare i sistemi catalitici. Come molti sistemi catalitici, i catalizzatori per la *oxygen reduction reaction* (ORR) omogenei dovrebbero essere in grado di sostenere elevate velocità catalitiche, lavorando a potenziali vicini al potenziale termodinamico di ORR, per lunghi periodi di tempo. Tenendo presente questi obiettivi, i parametri intrinseci per valutare l'efficienza dell'ORR sono la frequenza di turnover (TOF), la sovratensione (η) e il numero di cicli catalitici che il catalizzatore riesce a sostenere prima di disattivarsi (TON).

I complessi amminici tetracordinanti di Cu sono attivi alla reazione di riduzione dell'ossigeno molecolare. La loro capacità di legare l'ossigeno è nota dato che alcuni metalloenzimi che catalizzano

³⁵ M. L. Pegis; C. F. Wise; D. J. Martin; J. M. Mayer, *Oxygen Reduction by Homogeneous Molecular Catalysts and Electrocatalysts*, **2018**, Che. Rev. v. 118, pp. 2340-2391.

l'ossidazione di substrati organici coinvolgono intermedi perossidici radicalici in cui si forma un addotto tra l'ossigeno e il metallo. Lo studio della cinetica della reazione e del meccanismo di riduzione, oltre che dei sottoprodotti di riduzione dell'ossigeno da parte dei complessi, è importante per stabilire quali siano le condizioni migliori per la reazione. La riduzione dell'ossigeno da parte del catalizzatore $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ avviene in fase omogenea con consumo netto di 4 protoni. Questo aspetto che deve essere considerato durante le elettrolisi dato che un consumo di H^+ implica un cambiamento del pH influenza anche il comportamento degli stessi complessi di rame, e può influenzare, se non disattivare, il catalizzatore.

Studi elettrochimici condotti con la tecnica del *rotating ring-disk electrode* (RRDE)³⁶ hanno dimostrato che durante la (ORR) catalizzata da $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ venga prodotto H_2O_2 come intermedio. La tecnica RRDE prevede di utilizzare un doppio elettrodo lavorante, un disco e un anello, su cui vengono applicati due potenziali diversi. Nel caso specifico è stato applicato un potenziale riduttivo fisso sul disco interno, sul quale avviene quindi la riduzione del complesso e una scansione di potenziale tra 0.1 e 0.5 V sull'anello esterno. L'analisi conferma la formazione di H_2O_2 come intermedio di reazione. La reazione complessiva può quindi essere separata in due consecutive, con formazione di acqua ossigenata come prodotto della prima reazione, e una seconda reazione di riduzione dell'acqua ossigenata, più lenta della prima, confermata in una seguente pubblicazione³⁸. Il meccanismo della reazione seguito durante le due reazioni di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ non è ancora del tutto chiaro; tuttavia, è possibile fare alcune ipotesi anche sulla base del fatto che il gruppo di Karlin in³⁷ ha confermato la presenza di un intermedio $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+-\text{OO}^{\bullet-}$ mediante esperimenti *stopped flow*. Il meccanismo proposto per la reazione di riduzione dell'ossigeno ad acqua ossigenata (Figura 1.18) è quindi del tipo ECEC, prevede cioè che, a seguito della prima riduzione all'elettrodo del catalizzatore (E), ci sia una reazione tra la specie ridotta e il substrato (C) con la formazione dell'intermedio $\text{Cu}^{\text{I}}[\text{TPMA}]^+-\text{OO}^{\bullet-}$ che può essere ulteriormente ridotto e liberare H_2O_2 a seguito della sua protonazione.

³⁶ M. Langerman; D. G. Hetterscheid, *Fast Oxygen Reduction Catalyzed by a Copper(II) Tris(2-pyridylmethyl)amine Complex through a Stepwise Mechanism*, **2019**, Angew. Chemie, v. 58, pp. 12978-12978.

³⁷ C. X. Zhang; S. Kaderli; M. Costas; E. il Kim, Y. M. Neuhold; K. D. Karlin; A. D. Zuberbuhler, *Copper(I)-Dioxygen Reactivity of $[(\text{L})\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ (L = Tris(2-pyridylmethyl)amine): Kinetic/Thermodynamic and Spectroscopic Studies Concerning the Formation of $\text{Cu}-\text{O}_2$ and Cu_2-O_2 Adducts as a Function of Solvent Medium and 4-Pyridyl Ligand Substituent Variations*, Inorg. Chem., **2003**, v. 42, pp. 1807-1824.

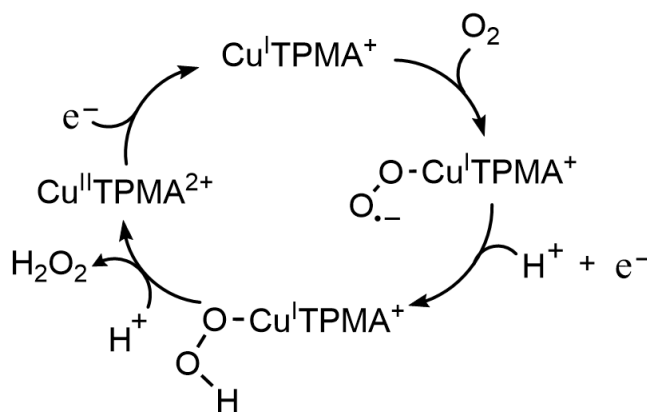


Figura 1.18 meccanismo di reazione ipotizzato per la ORR

La seconda reazione che avviene tra il catalizzatore e H_2O_2 è più lenta³⁸, e il suo meccanismo non è stato del tutto chiarito. È però noto che nello stadio cineticamente determinante (*rate determining step*, *RDS*) è coinvolto un trasferimento di protone, dato che la costante cinetica ottenuta in acqua deuterata è più piccola. Vengono quindi ipotizzati due meccanismi, quello ritenuto più probabile per la reazione del $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ con H_2O_2 è riportato in Figura 1.19.

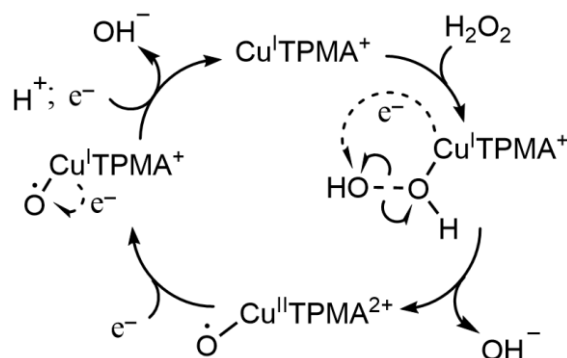


Figura 1.19: meccanismo di reazione ipotizzato per la riduzione elettrocatalitica di H_2O_2 .

1.6. Scopo della tesi

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di verificare se sia possibile effettuare eATRP con un catalizzatore di rame in fase acquosa senza rimuovere preventivamente l'ossigeno, sulla base della reattività osservata per il complesso di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ verso la reazione di riduzione di O_2 . Si cercherà di approfondire innanzitutto il comportamento del catalizzatore verso la riduzione dell'ossigeno e dei suoi intermedi, determinando le costanti di velocità della reazione tra il catalizzatore e il substrato in acqua, per poi verificare la fattibilità del metodo per polimerizzazioni in soluzione e su superficie.

³⁸ M. Langerman; D. G. Hetterscheid, *Mechanistic Study of the Activation and the Electrocatalytic Reduction of Hydrogen Peroxide by Cu-tpma in Neutral Aqueous Solution*, **2021**, ChemElectroChem, v. 8, pp. 2783-2791.

2. Parte Sperimentale

2.1. Prodotti chimici

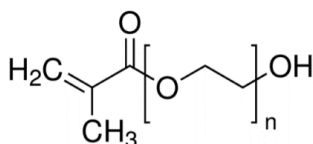
2.1.1. Solvente

Il solvente utilizzato è acqua ultrapura (MilliQ), termostata a 25 °C se non diversamente specificato, e tamponata da un buffer di fosfato a pH variabile tra 8 e 3, con concentrazioni di 10 mM o 100 mM a seconda delle condizioni da indagare. Il buffer è stato preparato utilizzando Na_2HPO_4 (Sigma-Aldrich, 99.5%) e NaH_2PO_4 (Sigma-Aldrich, 99%). L'utilizzo del tampone è reso necessario sia negli esperimenti di voltammetria sia in quelli di elettrolisi per garantire che, a seguito del consumo di protoni dovuti alle reazioni 1.31 e 1.32, non ci siano significativi cambiamenti di pH sulla superficie dell'elettrodo o nel bulk della soluzione. Nessuna procedura di degassaggio è stata eseguita sulla soluzione se non specificato. La concentrazione dell'ossigeno nel solvente calcolata dalla costante di Henry di O_2 a 298.15K ($K_H = 1.32 \times 10^{-3} \text{ Matm}^{-1}$)³⁹ è $[\text{O}_2] = 2.76 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

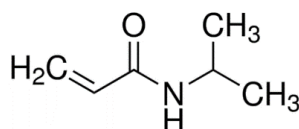
Per la determinazione dell'area degli elettrodi a disco è stato utilizzato acetonitrile anidro (Sigma-Aldrich, 99.5%), prelevato sotto flusso di argon.

2.1.2. Monomero

I monomeri impiegati sono l'oligoetilene ossido metilmetacrilato con peso molecolare 500 g/mol (OEOMA 500, Sigma-Aldrich, 99%, contenente ≤ 100 ppm monometiltere idrochinone come inibitore) e la N-isopropilacrilammide (NIPAM, Sigma-Aldrich, 99.5%). Prima di essere impiegato il monomero OEOMA 500 è stato purificato in una colonna facendolo passare per uno strato di allumina basica in modo da eliminare l'inibitore della propagazione radicalica. NIPAM non contiene inibitore e quindi è stato utilizzato senza alcuna purificazione. I monomeri sono stati utilizzati diluiti nel solvente in rapporto 1:10; questo rapporto è adatto per le polimerizzazioni in solvente acquoso che sono più rapide rispetto a quelle effettuate in solventi organici.



OEOMA 500

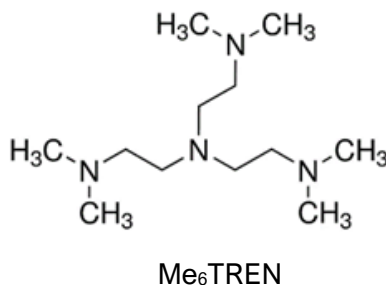
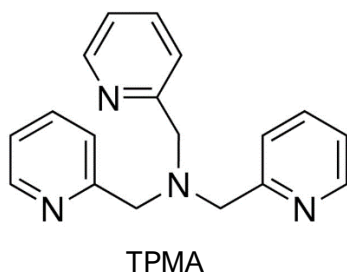


NIPAM

³⁹R. Sander; *Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent*, Atmos. Chem. Phys., **2015**, v. 15, pp. 4399–4981.

2.1.3. Catalizzatore

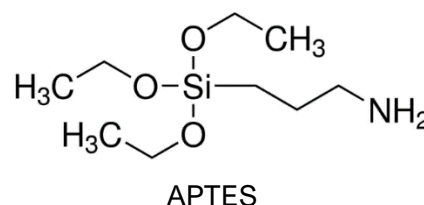
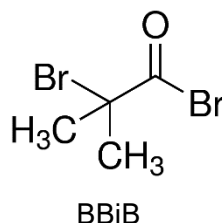
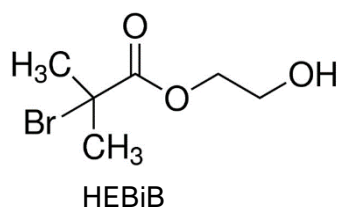
Il catalizzatore è stato preparato a partire da due sali di rame. Per le polimerizzazioni è stato utilizzato bromuro di rame (II) (Sigma-Aldrich, 99%) mentre per gli esperimenti effettuati per il calcolo delle costanti cinetiche è stato utilizzato rame triflato ($\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$, Alfa Aesar, 98%). Questa differenza è dovuta al fatto che lo ione bromuro gioca un ruolo importante nei processi considerati. Infatti, mentre la sua presenza è fondamentale nella polimerizzazione controllata per la formazione del complesso disattivatore $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$, può presentare una interferenza negativa sulla valutazione della cinetica di riduzione catalitica di O_2 . Il bromuro compete in modo significativo con l'acqua per coordinare il sito catalitico libero del catalizzatore in forma ridotta. La specie $\text{Cu}(\text{I})\text{TPMA}(\text{Br})$ non è attiva verso la ORR perché non può coordinare la molecola di O_2 . Sono stati utilizzati come leganti amminici tetradentati il tris(2-piridilmetil)ammina (TPMA, Sigma-Aldrich, 98%) e il tris(2-dimetilamminoetil)ammina (Me_6TREN , Alfa Aesar, 99.5%), il cui utilizzo è ben consolidato nel campo della ATRP acquosa. Il catalizzatore è stato introdotto in cella prelevando con un microsiringa da una soluzione stock 50 mM preparata aggiungendo TPMA in quantità del 5% maggiore rispetto a quella stechiometrica.



2.1.4. Iniziatore

Per le polimerizzazioni in soluzione è stato utilizzato 2-idrossietil 2-bromoisobutirrato (HEBiB, Sigma-Aldrich, 95%). La costante di velocità della reazione di attivazione di questo iniziatore in acqua con il catalizzatore $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ è: $k_{\text{act}} = 5.4 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ⁴⁰. Per le polimerizzazioni di superficie è stato utilizzato un silano, il 3-amminopropil trietossisilano (APTES, Sigma-Aldrich), per permettere il legame tra gli ossidi di silicio superficiali e il precursore del vero iniziatore ATRP, il 2-bromo-2-metilpropionil bromuro (BiBB, Sigma-Aldrich). Il valore di k_{act} per l'iniziatore immobilizzato non è noto, l'ammide formata per reazione tra BiBB e APTES è probabilmente meno attiva rispetto a HEBiB.

⁴⁰ M.Fantin; A. A. Isse; A. Gennaro; K. Matyjaszewski, *ATRP in Water: Kinetic Analysis of Active and Super-Active Catalysts for Enhanced Polymerization Control*, **2017**, Macromolecules, v. 50, pp.2696–2705.



2.1.5. Elettrolita di supporto

Come elettrolita di supporto è stato utilizzato sodio bromuro, utilizzato anche come fonte di bromuri aggiuntiva in soluzione, durante le polimerizzazioni. Per le analisi cinetiche il tampone fosfato 100 mM è stato utilizzato anche come elettrolita di supporto. Solo per la determinazione dell'area degli elettrodi a disco è stato utilizzato tetraetilammonio tetrafluoroborato (Et_4NBF_4) come elettrolita in acetonitrile.

2.2. Strumentazione elettrochimica

Gli esperimenti sono stati effettuati in due diverse celle elettrochimiche in vetro, una con 5 colli con sigillatura a vite e un volume totale di 60 mL, e una con 4 colli e un volume totale di circa 10 mL. Sono state utilizzate celle particolari per le polimerizzazioni di superficie in spazio confinato, che verranno descritte approfonditamente in seguito.

È stata utilizzata una configurazione a 3 elettrodi, in cui l'elettrodo lavorante (WE) è posto sia nel circuito potenziometrico insieme al riferimento, sia nel circuito amperometrico che viene chiuso dal controelettrodo (CE). Per gli esperimenti in acqua è stato utilizzato un elettrodo di riferimento (RE) al calomelano (SCE), mentre le misurazioni effettuate in acetonitrile sono state eseguite con un elettrodo di riferimento Ag/AgI/ Bu_4NI 0.1 M in DMF. Durante le misurazioni voltammetriche la quantità di carica che passa tra l'elettrodo lavorante e il controelettrodo è molto piccola e l'inquinamento della soluzione da parte dei prodotti formati al CE è trascurabile. Per gli esperimenti voltammetrici non è quindi necessario separare il CE dalla soluzione di lavoro, perciò è stato utilizzato come CE un filo di platino immerso nella stessa soluzione del WE. Invece per gli esperimenti di elettrolisi il controelettrodo, costituito da un filo di alluminio, è stato assemblato all'interno di un supporto vetroso alla base del quale è presente un setto poroso G3 in vetro e un gel di metilcellulosa saturo di elettrolita (Et_4NBF_4). Sono stati utilizzati WE a disco, di platino o di carbone vetroso (GC), per le misure voltammetriche e per il monitoraggio della polimerizzazione, mentre sono state utilizzate retine di platino o bastoncini di GC per garantire una sufficiente area elettrodica durante l'elettrolisi.

Tutti gli esperimenti elettrochimici sono stati eseguiti utilizzando un potenziostato a un canale Autolab (PGSTAT 302N, EcoChemie) controllato tramite software Nova 2.1.5.

Durante il passaggio di corrente tra WE e CE esiste una caduta ohmica legata alla resistenza della soluzione tra gli elettrodi WE e RE, per cui il potenziale applicato (E_{app}) dal potenziostato risulta modificato come riportato in equazione (2.1). La caduta ohmica può essere minimizzata aumentando la concentrazione dell'elettrolita, utilizzando setti con porosità maggiore ed è inoltre possibile programmare il potenziostato per applicare un potenziale aggiuntivo allo scopo annullare la caduta ohmica. Il contributo resistivo dipende anche dalla concentrazione della specie che si riduce (o si ossida) al WE; perciò, le misurazioni voltammetriche sono state effettuate utilizzando basse concentrazioni delle specie elettroattive, una configurazione in cui il CE fosse quanto più vicino possibile al WE e dopo aver impostato una corretta compensazione della caduta ohmica della soluzione.

$$E_{app} = E_{WE} - E_{CE} + iR \quad 2.1$$

2.3. Tecniche elettrochimiche utilizzate

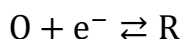
2.3.1. La voltammetria ciclica

La voltammetria ciclica permette di ottenere diverse informazioni su un processo redox che avviene in prossimità del WE, e permette di effettuare sia rapide analisi qualitative on-line di un processo, sia di ottenere dati precisi per una comprensione meccanicistica più approfondita del processo. L'analisi voltammetrica consiste nell'applicare una scansione lineare di potenziale all'elettrodo lavorante rispetto al riferimento, registrando contemporaneamente la corrente che passa attraverso il circuito amperometrico. La particolarità della voltammetria ciclica è che, dopo aver eseguito la prima scansione di potenziale e aver raggiunto il potenziale di vertice nel tempo λ (Eq. 2.2), la direzione di scansione viene invertita (Eq. 2.3) e si esegue quindi una scansione in senso inverso, che permette di ottenere informazioni aggiuntive sulla reversibilità del sistema.

$$E_{app} = E_i + vt \quad 0 < t < \lambda \quad 2.2$$

$$E_{app} = E_i + 2v\lambda - vt \quad t > \lambda \quad 2.3$$

E_{app} è il potenziale applicato al WE rispetto al riferimento, ed E_i è il potenziale iniziale, cioè il valore di E_{app} a $t = 0$. Il contributo faradico di un esperimento di voltammetria ciclica di un sistema reversibile del tipo:



consiste in due picchi, uno anodico, associato alla reazione di ossidazione della specie R, e uno catodico, associato alla reazione di riduzione di O. Questi segnali sono caratterizzati da un potenziale di picco (E_p), da una corrente di picco (i_p) uguale per entrambi i picchi se il sistema è totalmente reversibile e quindi il processo elettrochimico è controllato dalla sola diffusione delle specie all'elettrodo. Se il trasferimento elettronico è lento i due segnali non saranno più simmetrici ma ci sarà una riduzione della corrente di picco di ritorno per i sistemi quasi-reversibili, e la scomparsa del picco di ritorno per i sistemi del tutto irreversibili.

2.3.2. Determinazione dell'area degli elettrodi a disco

L'area attiva degli elettrodi a disco è stata determinata tramite voltammetria ciclica utilizzando la relazione di Randles-Sevcik, che lega la corrente del picco voltammetrico (i_p) alla velocità di scansione del potenziale (v):

$$i_p = 0.4463nFSC^* \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2} \quad 2.4$$

Dove n è il numero di elettrodi scambiati durante il processo redox, F è la costante di Faraday (96485 C mol^{-1}), $S \text{ (cm}^2\text{)}$ è l'area attiva dell'elettrodo, $C^* \text{ (mol cm}^{-3}\text{)}$ è la concentrazione della specie elettroattiva, $R \text{ (8.314 J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$ è la costante universale dei gas, $T \text{ (K)}$ è la temperatura assoluta e $D \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$ è il coefficiente di diffusione della specie redox nel solvente.

L'area è stata determinata usando il ferrocene come specie elettroattiva in acetonitrile anidro contenente Et_4NBF_4 0.1 M come elettrolita di supporto a 25 °C. Sono state registrate delle voltammetrie cicliche per l'ossidazione reversibile del ferrocene (Figura 2.1a) misurando la corrente del picco anodico (i_{pa}) per ogni valore della velocità di scansione del potenziale (v). Dalle voltammetrie possono essere ottenuti i valori di i_{pa} , che possono essere diagrammati in funzione della radice della velocità di scansione per ottenere $I_{p,Anodica}/v^{1/2}$, il coefficiente angolare della regressione lineare dei dati di i_{pa} contro v (Figura 2.1b) è stato utilizzato per calcolare S con l'equazione 2.4, utilizzando $n = 1$ e il coefficiente di diffusione del ferrocene in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M pari a $2.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁴¹. Prima della determinazione dell'area, gli elettrodi sono stati sottoposti a una procedura di pulizia superficiale. Per gli elettrodi a disco di GC è stata utilizzata una procedura di lappatura, eseguita con una pasta diamantata da 0.25 μm e un apposito panno, seguita da una sonicazione in etanolo per 5 minuti. Per i dischi di platino, a seguito della prima pulizia con lappatura

⁴¹ R.D Martin, P.R Unwin, Anal. Chem. **1998**, v.70, pp.276.

e sonicazione, è stata eseguita anche una pulizia elettrochimica in acido solforico. I risultati sono riportati in Tabella 4.

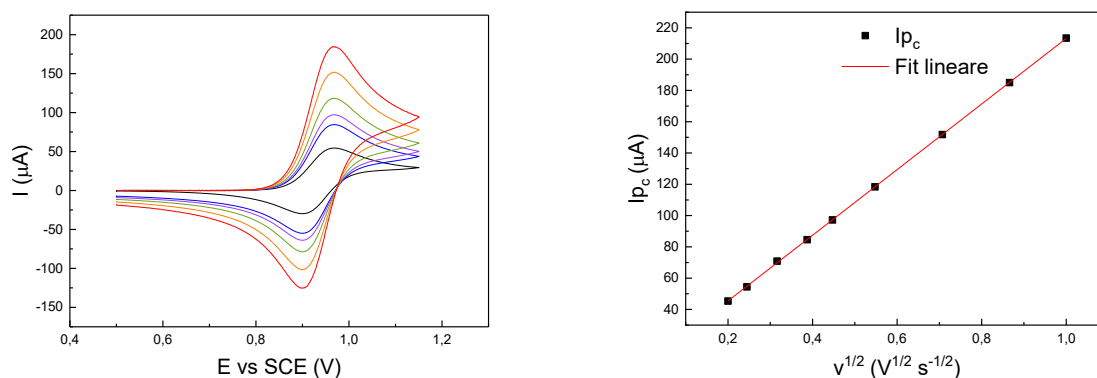


Figura 2.1: a) voltammetrie cicliche del ferrocene 1 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$ 0.1 M a diverse velocità di scansione (40, 60, 100, 150, 200, 300, 500, 750, 1000 mV/s), utilizzato un disco di Pt come elettrodo lavorante; b) regressione lineare dei valori della corrente del picco anodico in funzione della radice quadrata della velocità di scansione.

Tabella 4: aree degli elettrodi lavoranti utilizzati per le indagini voltammetriche.

Elettrodo	S [cm ²]
Disco di carbone vetroso	$(8.1 \pm 0.4) \times 10^{-2}$
Disco di platino	$(7.7 \pm 0.4) \times 10^{-2}$

2.3.3. Retine di platino

L'area attiva (S) delle retine di platino è stata determinata dall'area del caratteristico segnale di desorbimento dell'idrogeno sul platino⁴² (Figura 2.2), in soluzione acquosa di acido solforico 0.5 M. L'area attiva può essere determinata tramite l'equazione 2.5 conoscendo la carica necessaria a ossidare un monolayer di idrogeno adsorbito sulla superficie ($Q_{ML}^H = 210 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) a seguito dell'applicazione di un fattore correttivo che considera il grado di ricoprimento (θ) della stessa, caratteristico per il tipo di specie adsorbita e superficie. Per l'idrogeno $\theta_H = 0.77$. Prima di calcolare la carica di desorbimento sperimentale ($Q_{ox,exp}^H$) è stato sottratto il contributo capacitivo alla corrente. L'area superficiale degli elettrodi è stata determinata in seguito ad una pulizia, eseguita fiammeggiando l'elettrodo e poi attivandolo in soluzione di acido solforico. I valori di S ottenuti per due elettrodi di Pt (WE1 e WE2) usati negli esperimenti di elettrolisi sono riportati in tabella 5.

$$S = \frac{Q_{ox,exp}^H}{\theta_H Q_{ML}^H} \quad 2.5$$

⁴² M. Lukaszewski; M. Soszko; A. Czerwinski, *Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes*, **2016**, Int. J. Electrochem. Sci., v. 11, pp. 4442-4469.

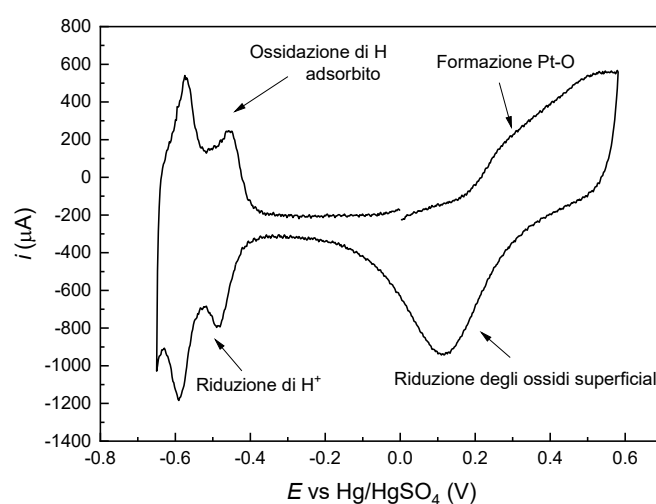


Figura 2.2: segnale voltammetrico ottenuto per la retina di platino WE1 in H_2SO_4 0.5 M a $v = 0.2 \text{ V s}^{-1}$.

Tabella 5: aree degli elettrodi lavoranti utilizzati per le elettrolisi.

Elettrodo	S [cm^2]
WE1	9,74
WE2	8,10

2.4. Altre tecniche di analisi utilizzate

2.4.1. Cromatografia a permeazione su gel

La Gel Permeation Chromatography (GPC) è una tecnica cromatografia che si basa sulla separazione fisica di molecole sulla base del loro diverso raggio idrodinamico. La separazione avviene all'interno di colonne in cui è immobilizzata una fase solida, attraverso le quali viene fatto eluire il campione per mezzo della fase mobile. Molecole con raggio idrodinamico grande vengono escluse dalle porosità e hanno tempi di ritenzione minori. Per l'analisi dei campioni è stato utilizzato un cromatografo (Agilent Infinity 1260) dotato di due colonne (Agilent PLgel 5 μm MIXED-C 300 x 7.5 mm) collegate in serie e termostatate a 70°C, in cui la fase fissa è costituita da polistirene reticolato con divinilbenzene, utilizzando DMF (10 mM BrLi) come fase mobile con flusso di 1 mL/min, ed un rivelatore ad indice di rifrazione mantenuto a 50°C. La curva di calibrazione è stata costruita a partire dai tempi di eluizione di standard di PMMA (Agilent EasiVial) fittati da un polinomio di terzo grado.

La procedura seguita per preparare i campioni da iniettare in GPC consiste in una prima diluizione con DMF del campione per portarlo ad una concentrazione di 5 mg/L, seguita da un filtraggio con allumina neutra.

2.4.2. Analisi dei polimeri prodotti con ^1H NMR

Gli spettri NMR al protone sono stati ottenuti con uno strumento a 200 MHz (Bruker) e sono stati utilizzati per calcolare la conversione dei monomeri OEOMA 500 e NIPAM durante la polimerizzazione. Lo spettro ^1H NMR del monomero OEOMA 500 è riportato in Figura 2.3, mentre la tabella 6 associa ad ogni segnale presente il corrispettivo protone. I protoni metilenici A e B e i protoni metilici C sono deschermati dato che si trovano in prossimità di un doppio legame alifatico. Nel polimero (Figura 2.4), a seguito della rottura del legame π , dovuta alla reazione del monomero con il radicale propagante, il *chemical shift* dei protoni H_A , H_B diminuisce facendoli rientrare nella zona tra 1.5 e 5 ppm dove i vari contributi sono sovrapposti, mentre il *chemical shift* dei protoni metilici H_C passa da 1.86 a 0.9 ppm. Il rapporto tra le aree del segnale a 0.9 ppm, caratteristico del polimero, con i segnali a 6 ppm, caratteristici del monomero, fornisce informazioni sulla conversione (Eq. 2.6) e può essere utilizzato, oltre che per ottenere una conversione a reazione terminata, anche per fare analisi sulla cinetica di polimerizzazione prelevando ad intervalli di tempo stabiliti un campione dalla soluzione ATRP.

$$\text{Conversione OEOMA} = \frac{(A_{0.9 \text{ ppm}}^t / 3)}{A_{5.67}^t + (A_{0.9 \text{ ppm}}^t / 3)} \quad 2.6$$

La conversione di NIPAM in P-NIPAM, il cui spettro NMR è riportato in Figura 2.6, è calcolata dal rapporto tra l'area del segnale dei 2 protoni alchenici del monomero a 6 ppm e quella corrispondente agli stessi protoni più quella del protone appartenente all'idrogeno del carbonio in α al carbonile nel polimero, che si sposta a 1.5 ppm.

$$\text{Conversione NIPAM} = \frac{(A_{1.5 \text{ ppm}}^t + A_{2 \text{ ppm}}^t / 3)}{(A_{6.12 \text{ ppm}}^t / 2) + (A_{1.5 \text{ ppm}}^t + A_{2 \text{ ppm}}^t / 3)} \quad 2.7$$

I campioni per le analisi NMR sono stati preparati prelevando 50 μL di soluzione e inserendoli direttamente in un tubo NMR, a cui è stato successivamente aggiunto D_2O . Gli spettri sono stati raccolti con soppressione del segnale dei protoni di H_2O .

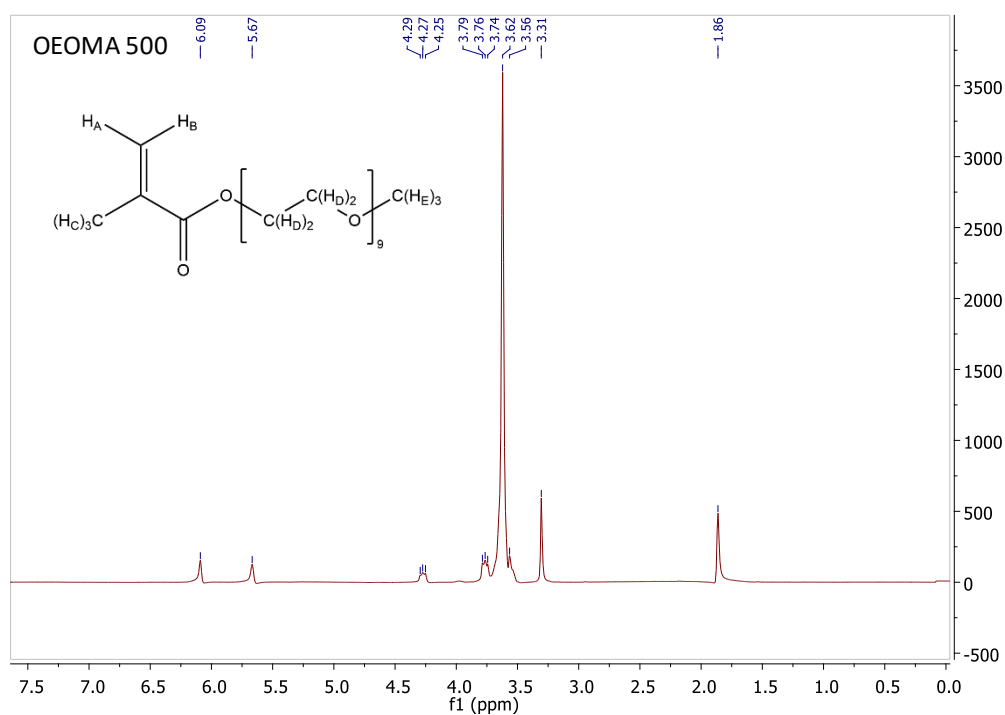


Figura 2.3: spettro NMR (200 MHz) del monomero OEOMA 500.

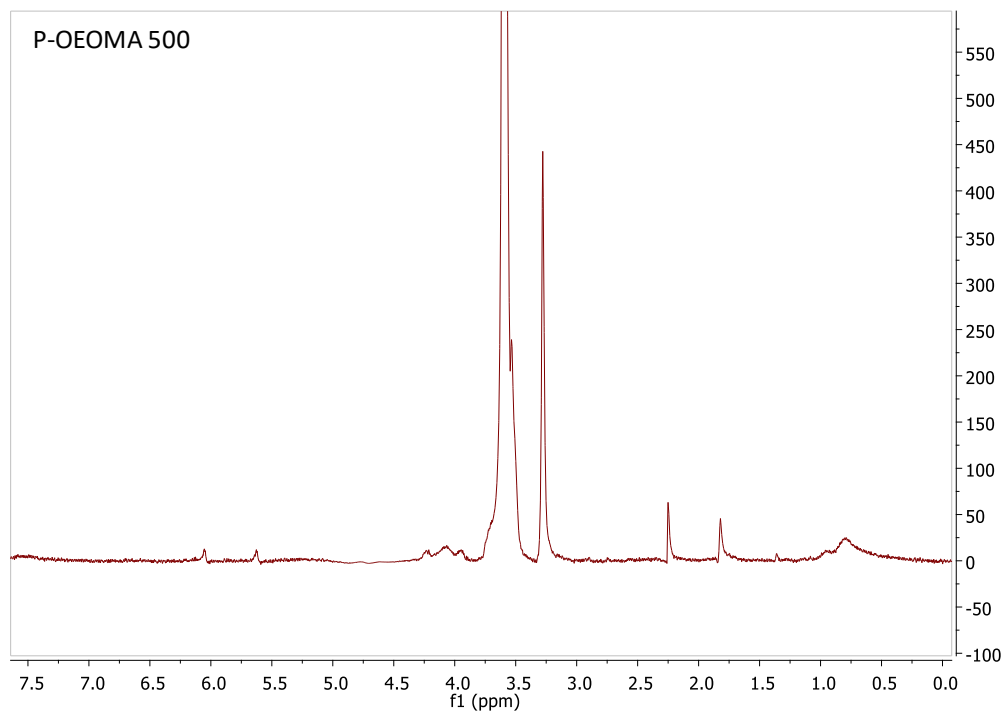


Figura 2.4: esempio di spettro NMR (200 MHz) del P-OEOMA 500 ottenuto con eATRP, conversione 87.5%.

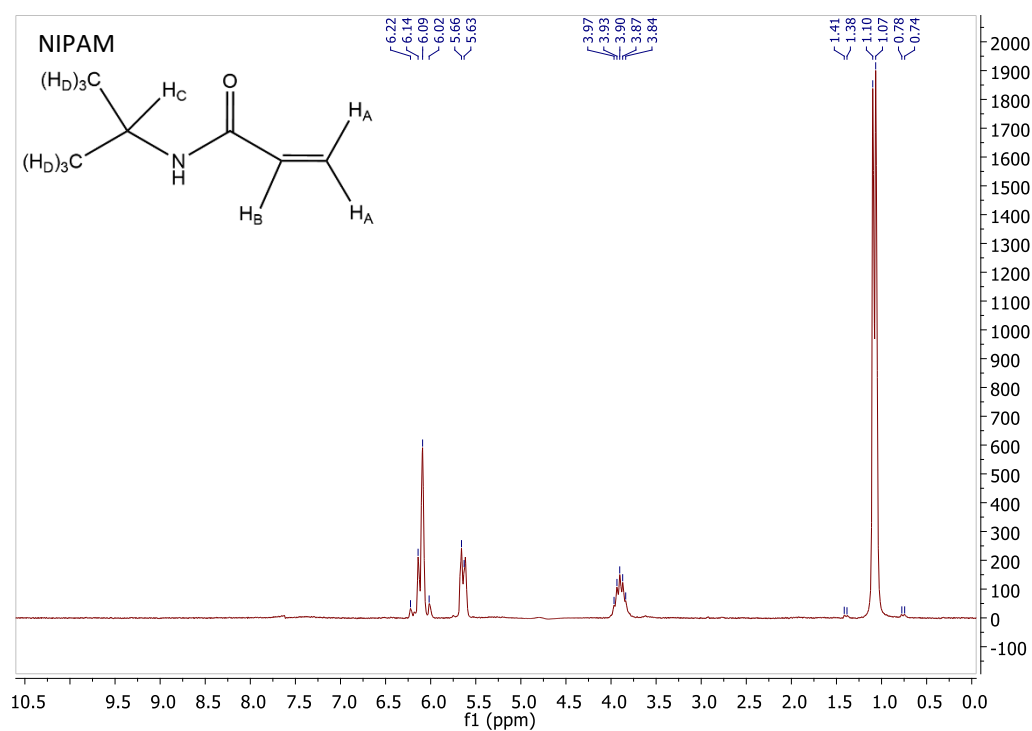


Figura 2.5: spettro NMR (200 MHz) del monomero NIPAM.

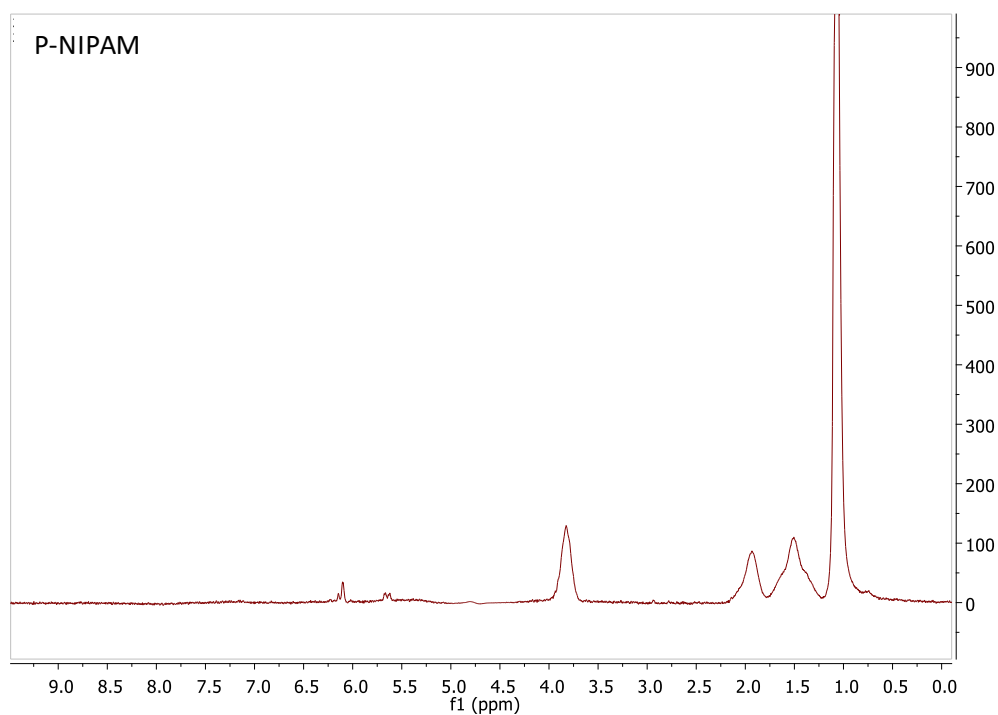


Figura 2.6: esempio di spettro NMR (200 MHz) di P-NIPAM ottenuto con eATRP, conversione 93.8%.

Tabella 6: assegnazione segnali presenti nello spettro dell'oligomero OEOMA 500.

Chemical shift	Molteplicità	Area normalizzata	Assegnazione
6.10	1	1	H _A
5.67	1	1	H _B
4.27	3	1	H _D
3.5	-	30	H _D
3.32	1	2.5	H _E
1.86	1	3.3	H _C

Tabella 7: assegnazione segnali presenti nello spettro di NIPAM.

Chemical shift	Molteplicità	Area normalizzata	Assegnazione
6.12	4	1.9	H _A
5.65	4	1	H _B
3.90	7	1	H _C
1.10	2	6.5	H _D

2.4.3. Ellisometria

L'ellisometria è una tecnica che permette di determinare con accuratezza lo spessore di un film e le sue costanti ottiche sfruttando l'interazione di una luce polarizzata circolarmente con il campione⁴³, che ne determina il cambiamento dello stato di polarizzazione. Un'onda elettromagnetica si dice polarizzata linearmente quando il suo vettore campo elettrico oscilla sempre nella stessa direzione, mentre una luce polarizzata circolarmente può essere descritta come la somma di due onde polarizzate linearmente con le seguenti caratteristiche⁴⁴:

- Le due onde elettromagnetiche (EM) devono essere sfasate di $\pi/2$
- Devono essere ugualmente intense
- I vettori d'onda che descrivono le due radiazioni devono essere mutuamente perpendicolari

Le due componenti perpendicolari tra loro vengono indicate come componente p ed s.

Se le due onde EM sono di diversa intensità, la radiazione risultante sarà polarizzata ellitticamente. Una radiazione polarizzata ellitticamente può essere ottenuta per assorbimento parziale e selettivo di una delle due componenti di una luce polarizzata circolarmente.

Il principio alla base dell'ellisometria è che le due componenti della luce polarizzata interagiscono in modo diverso con lo strato sottile di campione e questo causa un cambiamento dello stato di polarizzazione del fascio riflesso rispetto a quello incidente. In particolare, la radiazione in uno stato di polarizzazione noto viene riflessa dalla superficie di un campione e viene misurata la variazione

⁴³ M. Schuber; *Another century of ellipsometry*, **2006**; Ann. Phys, v.15, pp. 480 – 497.

⁴⁴ G.E. Jellison; *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, **2000**; pp. 405-407.

della polarizzazione. La luce riflessa è polarizzata ellitticamente, e da qui la tecnica prende il suo nome.

Può essere definito con il termine ρ il rapporto tra la riflettività del campione per la luce polarizzata p (R_p), e la riflettività del campione per la luce polarizzata s (R_s). Questo rapporto è un numero complesso, che è spesso riportato in termini di parametri ellissometrici $\tan(\Psi)$ e Δ come definito dalla seguente equazione:

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad 2.8$$

dove $\tan(\Psi)$ definisce l'intensità del rapporto di riflettività per la luce polarizzata p e s, Δ è la differenza di fase tra la luce polarizzata riflessa p e s. L'ellissometria misura Ψ e Δ , che sono funzioni dello spessore del campione (d) e del suo indice di rifrazione (n). I valori Ψ e Δ sperimentali sono confrontati con un modello teorico per ogni lunghezza d'onda (λ), e dalla minimizzazione dell'errore tra il valore del modello e il valore misurato si ottengono d e n .

Il modello per l'ottenimento del parametro d viene costruito come segue: l'equazione di interferenza del film sottile mostrata di seguito (2.9) mette in relazione i parametri ottici del film e i coefficienti di riflessione r_p , r_s a ciascuna interfaccia con il fattore di fase del film β , l'equazione viene ricavata utilizzando la legge di Snell e le equazioni di Fersnel. Minimizzando la differenza tra la funzione teorica $\rho_{th}(\lambda)$ e la funzione sperimentale (Equazione 2.8) si ottiene β , che è correlato a d tramite l'equazione 2.10. Noto l'indice di rifrazione del mezzo, l'angolo di incidenza θ e la lunghezza d'onda della radiazione incidente è possibile ottenere lo spessore dello strato depositato sul substrato. La Figura 2.7 rappresenta la sezione di un sistema esempio, composto da un substrato e un film sottile, su cui viene fatta incidere una radiazione polarizzata linearmente.

$$\rho_{th} = \frac{R_p}{R_s} = \frac{\frac{r_{p01} + r_{p12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{p01}r_{p12}e^{-i2\beta}}}{\frac{r_{s01} + r_{s12}e^{-i2\beta}}{1 + r_{s01}r_{s12}e^{-i2\beta}}} \quad 2.9$$

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} n_1 \cos(\theta) \quad 2.10$$

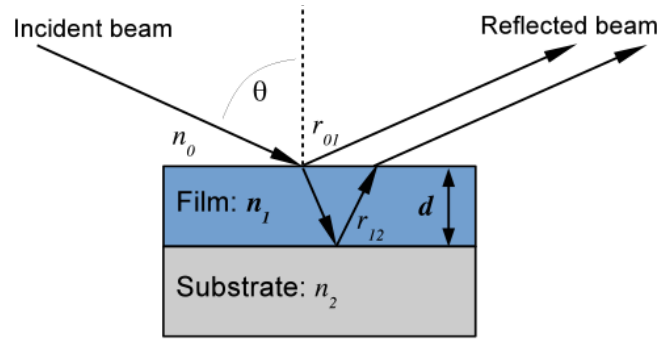


Figura 2.7: radiazione polarizzata che incide su un substrato su cui è depositato un film sottile. Nel disegno sono riportate alcuni dei parametri che compaiono nell'equazione 2.9.

Per misurare lo spessore dei film polimerici cresciuti con la tecnica SI-eATRP su substrati di silicio è stato utilizzato l'ellissometro ad angolo fisso (J. A. Woollam, BASE-160), previa calibrazione con un substrato di silicio standard fornito da Woolam ($1.4 \mu\text{m SiO}_x$). Per fittare i dati sperimentali è stato utilizzato un modello a tre strati, un primo strato di spessore di 1 nm di silicio amorfo, un secondo strato di ossido di silicio SiO_x di spessore di 2.4 nm (lo spessore è stato misurato sperimentalmente su un campione non funzionalizzato) e un terzo strato di polimero (descritto come strato di Cauchy) del quale è stato eseguito il fitting delle costanti ottiche ricavandone successivamente d . Le costanti ottiche di uno strato di Cauchy, $k_{(\lambda)}$ e $n_{(\lambda)}$, variano con la lunghezza d'onda rispettando le relazioni di Cauchy (eq. 2.11, 2.12). Questo modello è adatto per fittare strati sottili di materiali organici debolmente assorbenti nel visibile, come uno strato polimerico. I dati sperimentali sono stati raccolti in un intervallo spettrale compreso tra 300 nm e 750 nm.

$$n_{(\lambda)} = A + \frac{10^4 B}{\lambda^2} + \frac{10^9 C}{\lambda^4} \quad 2.11$$

$$k_{(\lambda)} = 0 \quad 2.12$$

dove A è adimensionale ed è il valore a cui tende n per $\lambda \rightarrow \infty$, B (nm^2) tiene conto della variazione di n a lunghezze d'onda medie, C (nm^4) tiene conto della variazione di n a piccole lunghezze d'onda, il valore di $k_{(\lambda)}$ è zero se la radiazione utilizzata non viene assorbita dallo strato.

Il fascio di radiazione in uscita dalla sorgente ha una dimensione di circa $0.5 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$, lo spessore fornito dall'analisi ellissometrica è un valore medio su un'area di 0.1 cm^2 , i valori misurati sono in accordo con quelli ottenuti con la tecnica AFM.

2.4.4. Atomic force microscopy (AFM)

La microscopia a forza atomica permette di determinare le caratteristiche morfologiche superficiali di campioni solidi attraverso l'interazione di Van der Waals che si instaura tra gli atomi della superficie e quelli della punta. Il potenziale instaurato tra punta e campione dipende, oltre che dalla morfologia, anche dal tipo di atomi che interagiscono con essa, la punta quindi fornisce informazioni sulle curve di isopotenziale. Se i campioni presentano disomogeneità composizionali a livello superficiale è necessario tenere conto che il segnale fornito è dovuto alla somma dei due contributi, composizionale e morfologico. I dati relativi alla morfologia superficiale possono essere acquisiti in tre diverse modalità, che si differenziano tra loro a seconda del comportamento della punta durante la scansione, ed è possibile scegliere il tipo di modalità spostandosi nelle diverse zone della curva di Lennard-Jones, attrattiva o repulsiva, in cui si acquisisce la scansione. Lavorando nella parte attrattiva della curva Lennard-Jones (*non contact mode*) la punta si trova a qualche nm dalla superficie. In questo caso il metodo è meno sensibile ma si riduce il rischio di contaminare la punta con il materiale del campione. Informazioni più accurate possono essere ottenute avvicinando la punta oltre la distanza di equilibrio fino a farla strisciare sul campione durante la scansione (*contact mode*); in questo modo oltre a informazioni morfologiche vengono ottenute anche informazioni sulle proprietà tribologiche del materiale. Il contatto tra punta e superficie può modificare lo strato superficiale se il materiale è molto morbido. La terza modalità di utilizzo è il *tapping mode* in cui la punta viene avvicinata alla superficie e messa in oscillazione dal controllore piezoelettrico. La frequenza di oscillazione dipende dalla rigidità del cantilever e dall'interazione tra punta e campione, la scansione viene quindi effettuata mantenendo costante la frequenza di oscillazione. Utilizzando il *tapping mode* è possibile scansionare il campione causando modifiche trascurabili alla superficie e con una buona sensibilità; è stata utilizzata questa modalità per acquisire le immagini morfologiche superficiali dei campioni ottenuti con SI-eATRP. La profondità dello strato polimerico è stata determinata eliminando meccanicamente il materiale polimerico dalla superficie di silicio con una lametta e scansionando la superficie nella zona graffiata.

2.4.5. Microscopia elettronica a scansione (SEM)

Il microscopio elettronico a scansione si basa sulla rilevazione degli elettroni, primari, secondari ed emessi per effetto Auger, che fuoriescono dalla superficie in seguito al suo irraggiamento con un fascio elettronico. Gli elettroni vengono generati, nel caso del microscopio utilizzato, da una sorgente di W termoionica e accelerati da un campo elettrico fino ad un'energia di 20-30 KeV. Il fascio elettronico prima di raggiungere il campione attraversa una serie di bobine magnetiche, le lenti, che lo collimano e ne correggono le aberrazioni. Il fascio viene quindi indirizzato verso un punto del

campione per mezzo delle bobine di deflessione. Gli elettroni possono interagire con il materiale in modo elastico o anelastico. Dalla superficie emergono elettroni di *backscattering*, elettroni secondari con energie tra 0-50 eV, raggi X emessi a seguito del rilassamento di un elettrone di un guscio più esterno verso quello di *core*, elettroni Auger emessi per interazione della radiazione X con elettroni dei livelli esterni dell'atomo. In particolare, durante l'analisi sono stati utilizzati gli elettroni secondari per ottenere un'immagine con risoluzione nanometrica della superficie, e quelli emessi per effetto Auger per eseguire un'analisi composizionale della superficie. Questa tecnica è stata utilizzata per analizzare il film polimerico formato sugli elettrodi di platino a seguito della passivazione. Il film era non conduttivo e sufficientemente sottile per cui non è stato necessario compensare il parziale caricamento del campione con una pistola elettronica.

2.5. Procedura seguita per gli esperimenti di polimerizzazione eATRP

Gli esperimenti di eATRP in soluzione sono stati condotti in una cella con 4 colli con chiusura a vite, nella quale sono stati introdotti un CE (in compartimento separato), un elettrodo di riferimento SCE e una retina di platino come elettrodo lavorante, WE1 (Tabella 5). Nessuna procedura di degassaggio è stata seguita se non diversamente indicato. La soluzione per la polimerizzazione è stata preparata in un becker e introdotta in cella in un secondo momento riempiendo completamente la cella elettrochimica. Durante un eATRP potenziostatica viene applicato un potenziale sufficientemente negativo sulla superficie dell'elettrodo lavorante per permettere la reazione di riduzione eterogenea del complesso di rame sulla superficie. L'eATRP consente di monitorare lo stato di avanzamento della reazione confrontando la carica sperimentale con quella teorica, ma nel caso ci sia anche ossigeno presente in soluzione è necessario considerare il suo contributo nel calcolo della carica teorica come riportato nell'equazione 2.13.

$$Q_{th} = FV \left[\frac{C_{Cu(II)}^0 \exp \left[\frac{RT}{F} (E^0_{[Cu^{II}TPMA]^{2+}/[Cu^{I}TPMA]^+} - E_{app}) \right]}{1 + \exp \left[\frac{RT}{F} (E^0_{[Cu^{II}TPMA]^{2+}/[Cu^{I}TPMA]^+} - E_{app}) \right]} + 4C_{O_2} \right] \quad 2.13$$

dove le concentrazioni $C_{Cu(II)}^0, C_{O_2}, C_{HEBiB}$ sono le concentrazioni iniziali di catalizzatore, ossigeno e iniziatore.

Gli esperimenti di SI-eATRP potenziostatici sono stati eseguiti in un becker non sigillato con una soluzione NaBr/Cu^{II}[TPMA]²⁺/Tampone fosfato pH 6.2 (100:1:10) utilizzando OEOMA 500 come monomero (10% v/v). Nel becker sono stati introdotti un SCE, un CE di alluminio direttamente a contatto con la soluzione di polimerizzazione e un WE costituito da uno strato sottile di oro (200 nm) depositato tramite sputtering su una superficie di silicio. Sopra il WE è stato posizionato il substrato di silicio funzionalizzato con iniziatore ATRP formando un sandwich dentro il quale viene chiusa la soluzione di polimerizzazione. Il sandwich è stato mantenuto in posizione utilizzando una clip

fermacarte. Dato che, come viene approfondito nel capitolo 5, dalla distanza tra substrato e WE dipende la quantità di polimero formato sono stati utilizzati degli spaziatori di PTFE di spessore noto posizionati tra substrato e WE prima di chiudere il sandwich. Visto che la superficie di un elettrodo lavorante piatto è particolarmente estesa, bisogna considerare la diversa resistenza che si instaura durante il passaggio di corrente tra il CE e i diversi punti della superficie. Per limitare gli effetti della differenza di corrente dovuti alla caduta ohmica è stata utilizzata una geometria del sistema il più possibile simmetrica, posizionando il sandwich WE-substrato al centro del becker, piegando a forma di U il controelettrodo in maniera che aderisse alle sue pareti. L'elettrodo lavorante di oro è stato pulito immergendolo in una soluzione piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 1:3 v/v) per 120 s, lavato poi con acqua/etanolo e asciugato con flusso di argon.

2.6. Funzionalizzazione dei substrati di silicio con l'iniziatore ATRP

Il substrato è costituito da una lastra di silicio policristallino avente una faccia lappata, con rugosità inferiore a 0.5 nm che può quindi essere considerata totalmente liscia. La lastra di silicio è stata lasciata ossidare in soluzione piranha per circa un'ora. Tale trattamento pulisce la superficie da impurezze organiche e permette la formazione di uno strato di SiO_x che è stato poi sfruttato per la successiva funzionalizzazione del substrato. La superficie può essere funzionalizzata utilizzando la reattività di un silano verso i gruppi terminali presenti in superficie. La silanizzazione (Figura 2.8) è stata eseguita mediante tecnica *chemical vapor deposition* (CVD) con deposizione sul substrato di APTES. La reazione è stata condotta per 6 ore in un essiccatore portato sottovuoto per mezzo di una pompa in cui sono stati posizionati i substrati già tagliati e puliti e un *petri dish* contenente 0.1 mL di APTES. Dopo la silanizzazione i substrati sono stati lavati con solventi a polarità decrescente (acqua, etanolo, toluene), per eliminare tracce di APTES non legato covalentemente alla superficie. I substrati sono quindi stati messi in una beuta chiusa con un tappo di gomma con un'atmosfera di argon. Successivamente sono stati aggiunti 40 mL di CH_2Cl_2 anidro e 0.2 mL di 2-bromo-2-metilpropionil bromuro (BiBB). Il gruppo funzionale amminico presente sul silano viene così ulteriormente funzionalizzato tramite reazione con un bromuro acilico, con la produzione anche di un equivalente di HBr, che viene neutralizzato da un'ammina sacrificale (trietilammina, 0.2 mL) non reattiva nei confronti del bromuro acilico perché terziaria, e più basica rispetto all'ammina primaria di APTES (Figura 2.9). La reazione è stata condotta per 4 ore al termine delle quali i substrati sono stati lavati con acqua/etanolo e asciugati con argon.

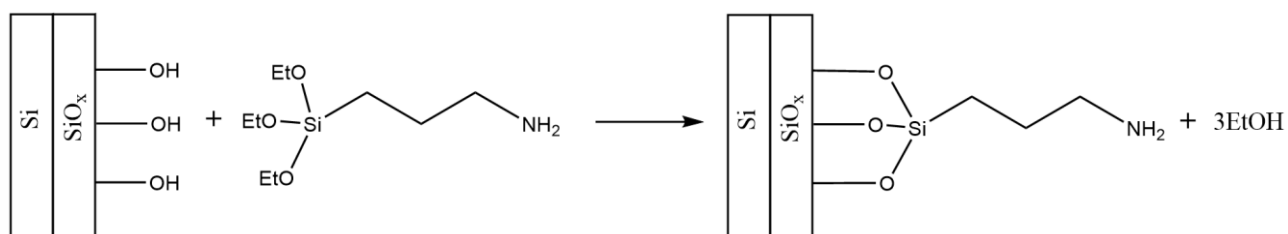


Figura 2.8: silanizzazione del substrato di silicio con APTES.



Figura 2.9: Immobilizzazione dell'iniziatore ATRP sulla lastra di silicio funzionalizzata.

3. Reattività del catalizzatore ATRP verso la reazione di riduzione dell'ossigeno

3.1. Caratterizzazione voltammetrica del sistema

La riduzione del complesso di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ in acqua è un processo monoelettronico caratterizzato dalla presenza di una coppia di picchi in voltammetria ciclica (Figura 3.1a). Dai voltammogrammi registrati a diverse velocità di scansione è possibile notare che la separazione dei picchi catodico e anodico è di 60 mV. Il sistema elettrochimico ha un comportamento reversibile nell'intervallo di velocità di scansioni 20-1500 mV/s utilizzato durante gli esperimenti di voltammetria.

3.1.1. Potenziali standard di riduzione del catalizzatore

Dalle voltammetrie cicliche è possibile ricavare il valore del potenziale di semi onda (Eq. 3.1), che può essere considerato uguale al potenziale di riduzione formale se i coefficienti di diffusione della specie ossidata e ridotta sono simili. Questo è in generale verificato, dato che né il complesso né la sua sfera di solvatazione subiscono modifiche strutturali importanti durante il processo redox.

$$E_{1/2} = \frac{E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}}{2} \quad 3.1$$

$$E^{0'} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R}{D_O} \right)^{1/2} \quad D_R \approx D_O \quad 3.2$$

Il potenziale formale di riduzione è definito a partire dal potenziale standard di riduzione, e dipende dal logaritmo del rapporto tra i coefficienti di attività delle specie ossidata e ridotta (Eq. 3.3). I coefficienti di attività sono simili dato che, nelle condizioni normalmente utilizzate per effettuare una voltammetria, la concentrazione delle specie attive è bassa (1 mM) e la forza ionica della soluzione elettrolitica della soluzione è elevata (100 mM tampone fosfato).

$$E^0 = E^{0'} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_R}{\gamma_O} \right) \quad \gamma_R \approx \gamma_O \quad 3.3$$

Quindi, a seguito delle due approssimazioni descritte, il potenziale di semionda ($E_{1/2}$) è uguale al potenziale standard di riduzione della coppia in soluzione. $E_{1/2}$ è stato ricavato sperimentalmente per il catalizzatore $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ in soluzione acquosa degassata in ambiente tamponato da fosfato 100 mM a pH 6.2; la concentrazione dei protoni e dei fosfati è stata scelta sulla base di studi precedenti riguardanti stabilità del complesso. Il valore del potenziale standard, $E^0_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+} = -0,414 \text{ V vs SCE}$, è stato ottenuto da una media effettuata a diverse velocità di scansione e su due materiali elettrodici utilizzati nel corso del lavoro di tesi, Pt e GC.

3.1.2. Calcolo del coefficiente di diffusione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$

Il coefficiente di diffusione del complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ in acqua è stato determinato mediante voltammetria ciclica utilizzando l'equazione di Randles-Sevcik (Figura 3.1) già utilizzata per il calcolo dell'area degli elettrodi a disco. Sono state registrate una serie di voltammetrie in ambiente privo di ossigeno utilizzando un intervallo di velocità di scansione compreso tra 20 e 1000 mV/s. Dalla serie è stato ricavato l'andamento della corrente di picco catodica (i_{pc}), a cui è stato sottratto il contributo capacitivo della corrente, in funzione di $v^{1/2}$. Dalla pendenza della regressione lineare ($\partial i_{\text{pc}} / \partial v^{1/2}$) (Figura 3.1b) è possibile calcolare, nota l'area dell'elettrodo lavorante, il valore del coefficiente di diffusione. Il valore ottenuto dal calcolo con l'equazione 3.4 è: $D_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}} = (2.1 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

$$D = - \frac{RT (\partial i_{\text{pc}} / \partial v^{1/2})^{1/2}}{nF (0.4463nFAC^*)^2} \quad 3.4$$

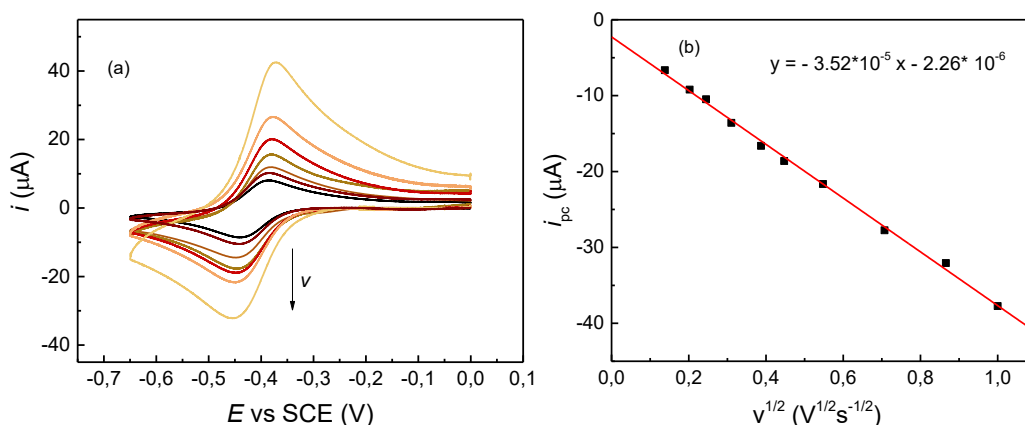


Figura 3.1: a) voltammetria ciclica di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ 1 mM in H_2O + tampone fosfato 100 mM a velocità di scansione comprese tra 20 e 1000 mV/s su elettrodo di Pt a 25 °C; (b) punti sperimentali di i_{pc} vs $v^{1/2}$ e regressione lineare.

Il coefficiente di diffusione del complesso di Cu(I) non è facilmente determinabile con metodi elettrochimici per via della sua instabilità in acqua. È possibile approssimare $D_{\text{O}} = D_{\text{R}}$ per una coppia redox O/R per i casi in cui le due specie non presentino una significativa differenza strutturale o della loro sfera di solvatazione.

3.1.3. Effetto del pH

Gli equilibri acido base che coinvolgono il complesso metallico, che si comporta come un acido debole, e il legante amminico tetradentato, possono influenzare la proprietà redox del catalizzatore durante la polimerizzazione. In particolare, è noto che a pH particolarmente basici il complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ viene coordinato dallo ione idrossido. Poiché il Cu(II) viene stabilizzato nel nuovo complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}(\text{OH})]$, il potenziale redox della coppia Cu(II)/Cu(I) si sposta a valori più negativi.

A pH inferiori a 3 il legante TPMA viene parzialmente protonato, con conseguente riduzione delle costanti di stabilità β_I e β_{II} e aumento della K'_{disp} (Eq. 1.17). La formazione di rame metallico sulla superficie dell'elettrodo è evidenziata dalla presenza di un picco anodico a potenziale più positivo rispetto a quello dell'ossidazione di $[Cu^I TPMA]^+$. È dunque indispensabile stabilire qual è l'intervallo di pH nel quale è possibile condurre la eATRP senza compromettere la stabilità del catalizzatore. La Figura 3.2 riporta le voltammetrie dei due catalizzatori di rame utilizzati, $[Cu^I TPMA]^{2+}$ e $[Cu^I Me_6TREN]^{2+}$. Il legante amminico e il complesso vengono coinvolti in equilibri acido-base. Il TPMA possiede tre ammine aromatiche con pKa elevata e un'ammina alifatica terziaria, con pKa di 6.2. Perciò il complesso $[Cu^I TPMA]^{2+}$ risulta essere stabile nell'intervallo di pH 2.5-8. Al contrario Me₆TREN coordina il metallo con 4 ammine alifatiche, che possono essere facilmente protonate e il complesso non è stabile a pH inferiori a 7.

Come si può notare in Figura 3.2a il potenziale di riduzione di $[Cu^I TPMA]^{2+}$ si sposta verso valori più negativi all'aumentare del pH, e nell'intervallo di pH tra 8 e 3 il complesso è stabile. L'incremento di corrente registrato per pH 3 è causato dalla reazione di riduzione reversibile di H^+ su Pt. Il complesso $[Cu^I Me_6TREN]^+$ è instabile a pH inferiori a 7 e dismuta rapidamente una volta ridotto alla superficie dell'elettrodo (Figura 3.2b), a pH superiori a 10 la forma ossidata viene coordinata dallo ione idrossido, $E_{1/2}$ si sposta a potenziali più negativi a seguito della formazione di $[Cu^I Me_6TREN(OH)]^+$ dato che la specie ossidata viene maggiormente stabilizzata.

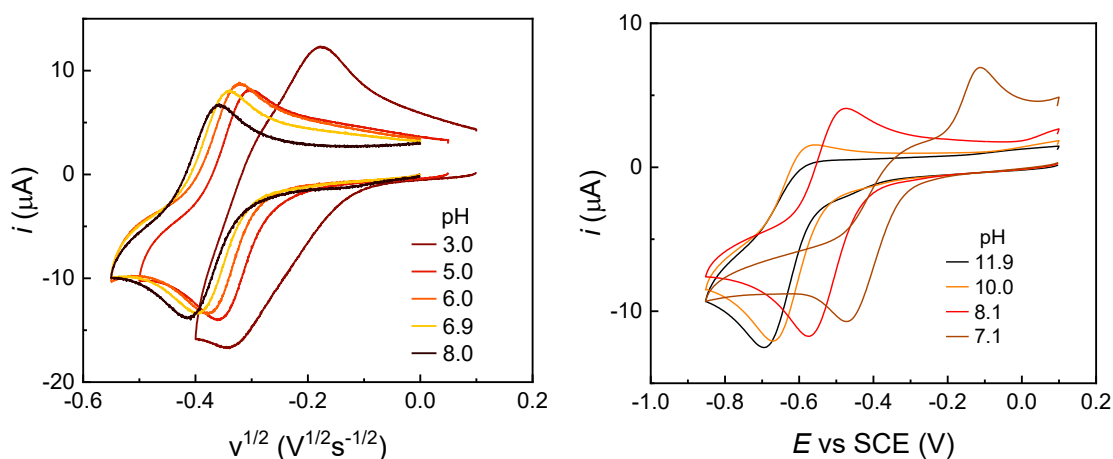


Figura 3.2: voltammetria ciclica a $v = 0.1$ V/s (a) su disco di Pt per $[Cu^I TPMA]^{2+}$ 1 mM in tampone fosfato] 100 mM a diversi pH compresi tra 8 e 3, ottenuti con aggiunta di H_3PO_4 e (b) su disco di GC per $[Cu^I Me_6TREN]^{2+}$ 1 mM in tampone fosfato] 100 mM a diversi pH ottenuti con aggiunta di H_3PO_4 .

3.2. Determinazione della costante di trasferimento elettronico eterogeneo

La costante di trasferimento elettronico, k^0 , è il parametro che fornisce una misura della rapidità del processo di trasferimento elettronico (TE) dalla superficie dell'elettrodo alla specie redox, e dipende

dall'entità della barriera energetica che deve essere superata per trasferire l'elettrone. La barriera energetica da superare deriva dalla necessità del sistema di riorganizzarsi a seguito della variazione del numero di ossidazione del complesso e della sua carica netta. Questo contributo è la somma di due energie di riorganizzazione, un'energia di riorganizzazione interna, legata a variazioni nella struttura molecolare, e una di riorganizzazione esterna dovuta alle molecole circostanti la specie coinvolta nel TE⁴⁵. Il primo contributo, interno, è legato a modifiche di angoli e lunghezze di legame ed è solitamente trascurabile per molti complessi metallici, mentre risulta importante durante la riduzione diretta di alogenuri alchilici. La riorganizzazione esterna è invece dovuta allo spostamento delle molecole circostanti e degli ioni che costituivano la sfera di solvatazione della specie elettroattiva, e introduce un rallentamento strettamente correlato al tipo di solvente ed elettrolita utilizzato. Per TE lenti caratterizzati da un'elevata energia libera di attivazione, la voltammetria ciclica dà un segnale totalmente irreversibile.

Per trasferimenti elettronici moderatamente lenti (TE detto quasi-reversibile), la voltammetria ciclica fornisce le informazioni necessarie per poter valutare la velocità con la quale avviene il trasferimento elettronico, dato che in generale la forma del voltammogramma dipende da un parametro cinetico (Ψ) e dal coefficiente di trasferimento elettronico (α). Il responso voltammetrico di questi sistemi è influenzato dalla velocità di scansione: più elevata è la velocità di scansione, minore sarà il tempo che la specie redox e la sua sfera di solvatazione hanno a disposizione per riorganizzarsi, di conseguenza più la velocità di scansione è elevata più il segnale voltammetrico assumerà le caratteristiche di un sistema irreversibile. Per sistemi quasi-reversibili è possibile ottenere informazioni sulla cinetica dal TE dalla dipendenza della separazione dei picchi anodico e catodico (ΔE_p) dalla velocità di scansione, mediante il parametro cinetico Ψ , definito come⁴⁶:

$$\Psi = \frac{\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\alpha/2} k^0}{\left[\left(\frac{nF}{RT}\right) \pi D_O v\right]^{1/2}} \quad 3.5$$

Sono disponibili in letteratura dati teorici che legano ΔE_p per un TE quasi-reversibile al parametro cinetico Ψ . L'equazione 3.5 può essere semplificata se si assume che D_O sia uguale a D_R :

$$\Psi = \frac{k^0}{\left[\left(\frac{nF}{RT}\right) \pi D_O v\right]^{1/2}} \quad 3.6$$

⁴⁵ R. A. Marcus, *On the Theory of Electron-Transfer Reactions. VI. Unified Treatment for Homogeneous and Electrode Reactions*, **1965**, J. Chem. Phys., 43, 679.

⁴⁶ A. J. Bard; L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, **2001**, cap.3.

Diagrammando i valori teorici di ΔE_p contro $\log \psi$ si ottiene una curva di lavoro che viene fittata correttamente da un polinomio di grado 5 (Figura 3.3a). Si ottiene la seguente equazione:

$$y = 83.9 - 52.7x + 53.8x^2 - 26.4x^3 - 0.8x^4 + 4.1x^5 \quad 3.7$$

dove $y = \Delta E_p$ e $x = \log \psi$.

I valori di ΔE_p sperimentali possono quindi essere fittati dalla curva di lavoro teorica per ottenere il valore di k^0 . A tale proposito, si registrano una serie di voltammogrammi a diverse velocità di scansione e poi per ogni valore di v si misura ΔE_p e si calcola il parametro $\log \psi'$ definito come:

$$\log \psi' = \log \left\{ \frac{1}{\left[\left(\frac{nF}{RT} \right) \pi D_O v \right]^{1/2}} \right\} \quad 3.8$$

I dati sperimentali di ΔE_p in funzione di $\log \psi'$ vengono poi fittati con l'equazione 3.7 lasciando $\log k^0$ come unico variabile di fitting (Figura 3.3b). Il valore di k^0 ottenuto è $(6.5 \pm 0.6) \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$.

La determinazione di k^0 di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ su elettrodo di GC risulta necessaria per la determinazione della costante di velocità della reazione di riduzione elettrocatalitica di O_2 mediante simulazione della voltammetria ciclica.

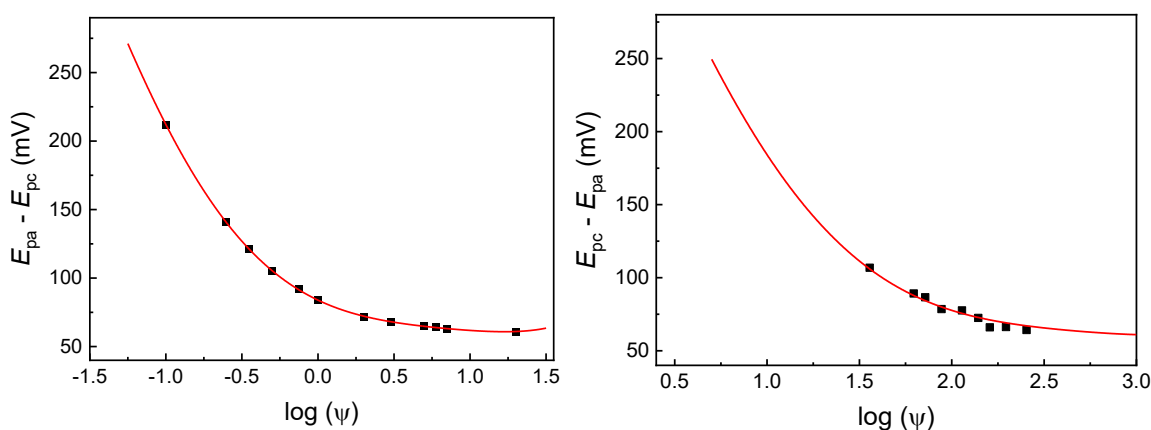


Figura 3.3: (a) dati teorici per un trasferimento elettronico quasi-reversibile e (b) fitting dei dati sperimentali, ottenuti in soluzione acquosa (Tampone fosfato 0.1 M: $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ 1 mM), con la curva di lavoro teorica.

3.2.1. Regimi in elettrocatalisi omogenea

La catalisi elettrochimica omogenea consiste nello sfruttare la riduzione o l'ossidazione di una specie elettroattiva per generare la forma elettrochimica attiva di un catalizzatore in grado di scambiare un elettrone con il substrato in soluzione. Il catalizzatore permette di diminuire, rispetto ad una reazione eterogenea diretta del substrato sull'elettrodo, la sovratensione da applicare all'elettrodo lavorante

per far avvenire la reazione. Il risultato è quindi che impiegando un catalizzatore omogeneo è possibile condurre la reazione di riduzione ad un potenziale meno negativo (se il substrato viene ridotto) o meno positivo (se il substrato viene ossidato). Oltre all'interesse strettamente legato alla possibilità di far avvenire reazioni riducendo la sovratensione da applicare all'elettrodo, la catalisi redox omogenea può essere utilizzata per determinare le caratteristiche elettrochimiche e chimiche degli intermedi transienti. Lo schema di reazione generale di un meccanismo di elettrocatalisi omogenea di tipo EC (E = step elettrocimico, C = step chimico) è:



Anche prendendo in considerazione il meccanismo più semplice, in cui il RDS è determinato dal TE omogeneo da Q a A tramite un meccanismo a sfera esterna, la forma del segnale voltammetrico può cambiare radicalmente a seconda della concentrazione delle specie in soluzione, della velocità di scansione e della costante cinetica della reazione 3.9. È in questo senso utile utilizzare il diagramma a zone cinetiche (Figura 3.4), che si basa sulla descrizione della forma della voltammetria sulla base di parametri adimensionali derivati da quelli sopra citati, e rende più immediata la comprensione del meccanismo e permettendo una prima stima della velocità della reazione⁴⁷.

⁴⁷ J. M Savéant; K. B. Su, *Homogeneous redox catalysis of electrochemical reaction*. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, **1984**, 171, 341–349.

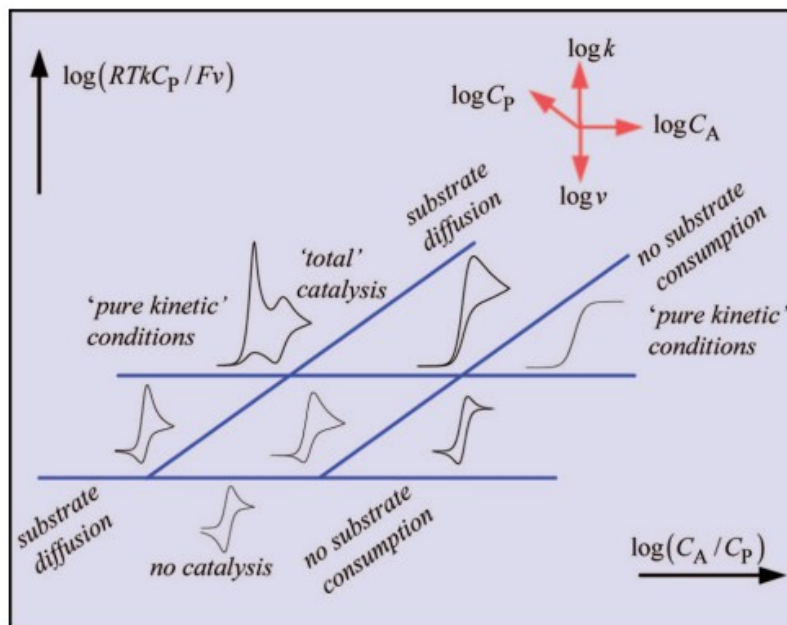


Figura 3.4: Diagramma delle zone cinetiche per un sistema elettrocatalitico di tipo EC. La forma della voltammetria dipende dai due parametri adimensionali: il parametro cinetico $\log\left(\frac{RTkC_p}{Fv}\right)$ e il rapporto tra le concentrazioni del catalizzatore in forma ossidata e quella del substrato coinvolto nella reazione 3.9, $\log(C_A/C_P)$.

Zona di non-catalisi: in questa zona il consumo della forma attivata del catalizzatore prodotto all'elettrodo durante la scansione di andata è trascurabile; il catalizzatore elettrogenerato viene prevalentemente consumato all'elettrodo dopo l'inversione di potenziale, per cui si osserva un segnale perfettamente reversibile.

Zona di cinetica pura: è caratterizzata da una singolare forma di voltaammogramma ad S in cui la curva di ritorno è sovrapponibile a quella di andata. Questo avviene quando il catalizzatore prodotto reagisce rapidamente in fase omogenea, ma la concentrazione del substrato è molto grande. Questo tipo di andamento è desiderabile perché consente di ottenere il valore della costante cinetica (k) in modo immediato dalla relazione 3.12, che lega la corrente di plateau a k^{48} . A livello pratico questo comportamento è difficilmente ottenibile, se il catalizzatore è attivo consumerà una quantità non trascurabile di substrato, in questo caso non si otterrà una corrente limite ma un picco di forma irreversibile.

$$i_p = SFC_P\sqrt{D_P}\sqrt{kC_A} = SFC_P\sqrt{D_P}\sqrt{TOF_{max}} \quad 3.12$$

Zona di catalisi: in questo regime la voltammetria ciclica è caratterizzata da un unico segnale di riduzione irreversibile, dovuto alla rapida reazione del catalizzatore con il substrato. Questo si

⁴⁸ J.-M Savéant, *Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions. Mechanistic Aspects*. Chemical Reviews, **2008**, 108(7), 2348–2378

verifica, perché la concentrazione di substrato è maggiore rispetto a quella del catalizzatore P e la forma elettrogenata Q è completamente consumata dalla reazione 3.10. In questa situazione non si può utilizzare l'equazione 3.12 per ottenere k , ed è necessario ricorrere ad altri metodi come la simulazione digitale o il metodo del piede dell'onda di cui si parlerà in seguito.

Zona di catalisi totale: in questo regime il picco di riduzione viene diviso in due segnali distinti, il primo attribuibile al consumo completo del substrato in prossimità dell'elettrodo, seguito dalla coppia di picchi-reversibili del catalizzatore. La condizione di catalisi totale è ottenibile solo se la reazione 3.10 è molto veloce, tipicamente per reazioni con $k > 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, e il substrato è presente in piccola concentrazione. In questa situazione il potenziale del picco attribuibile al consumo del substrato, detto in gergo prepico, è correlabile, noto il potenziale standard di riduzione del catalizzatore, alla costante cinetica mediante l'equazione 3.13, valida per meccanismi di reazione che coinvolgono un iniziale trasferimento elettronico rapido al catalizzatore seguito da una reazione irreversibile con il substrato.

$$E_p = E_{P/Q}^{0'} - 0,409 \frac{RT}{F} + 2,303 \frac{RT}{F} \log \left(\frac{RT D_p k C_p^2}{F C_A v} \right) \quad 3.13$$

Il diagramma a zone cinetiche può essere utilizzato anche nel caso in cui intervengano meccanismi più complessi rispetto al semplice EC. Nel caso della riduzione dell'ossigeno catalizzata dal complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$, come già riportato, la reazione coinvolge una prima reazione di riduzione bieletttronica di tipo ECEC (due step di TE elettrolici intervallati da due step di reazioni chimiche in soluzione), con formazione di H_2O_2 , seguita da una seconda reazione di riduzione bieletttronica del perossido prodotto (Figura 1.18 e Figura 1.19).

3.3. Cinetica della reazione di riduzione di O_2 catalizzata da $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$

In questo capitolo viene descritto lo studio eseguito per determinare quale sia la capacità catalitica di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ verso la reazione di riduzione di O_2 attraverso diversi metodi di analisi e nei regimi catalitici. Il meccanismo di riduzione catalitica di O_2 a H_2O_2 può essere presentato come una sequenza ECEC:



3.3.1. Calcolo della costante cinetica osservata in regime di catalisi totale

Il regime della catalisi totale è governato da condizioni puramente cinetiche. In questa situazione la catalisi è abbastanza veloce da avvenire in un sottile strato di diffusione in prossimità dell'elettrodo e coinvolge solo una piccola quantità di catalizzatore, che attraverso diversi cicli di attivazione consuma tutto l'ossigeno presente in prossimità della superficie elettrodica. Per rientrare nel regime di catalisi totale durante una reazione di tipo ECEC è necessario che i parametri cinetici per entrambe le reazioni omogenee (stadi C) siano elevati, è inoltre necessario stabilire se la reazione viene limitata dalla concentrazione di substrato O_2 o da quella del cosubstrato (H^+ or H_2O). Nel caso specifico della riduzione di O_2 in acqua, la limitazione della reazione da parte del cosubstrato è stata esclusa dato che l'intensità del segnale voltammetrico non dipende dal pH; il protone durante il primo step chimico della reazione di riduzione di O_2 viene trasferito direttamente dall'acqua.

È stato ricavato da Costentin et al⁴⁹ che il potenziale del prepicco, per un meccanismo di tipo ECEC presenti una voltammetria con caratteristiche di catalisi totale e nella condizione $C_Z^0/C_A^0 \rightarrow \infty$, sia correlato alla k secondo l'equazione 3.18. Nel caso specifico della riduzione bieletttronica dell'ossigeno in acqua, il sistema si trova nel caso in cui il rapporto $C_Z^0/C_A^0 \rightarrow \infty$ dato che il cosubstrato è il solvente stesso. La relazione 3.18 differisce da quella per il caso semplice (3.13) per la presenza del coefficiente di diffusione del substrato nel termine logaritmico. Inoltre, si considera che per ridurre il substrato vengano scambiati complessivamente due elettroni, quindi si aggiunge un fattore 2 al termine pre-logaritmico.

$$E_p - E^0 \frac{[Cu^{II}TPMA]^{2+}}{[Cu^{I}TPMA]^+} + 0.409 \frac{RT}{F} = \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{RT}{Fv} \frac{D_{[Cu^{II}TPMA]^{2+}}}{D_{O_2}} \frac{k_1 C_P^2}{C_{O_2}} \right) \quad 3.18$$

⁴⁹ C. Costentin; D. G. Nocera; C. N. Brodsky, *Multi electron, multi substrate molecular catalysis of electrochemical reactions: Formal kinetic analysis in the total catalysis regime*, PNAS, **2017**, v. 143, pp. 11303-11308.

L'equazione può essere scritta separando il termine logaritmico in due componenti (3.19), una dipendente da v e una che contiene tutti gli altri parametri (i coefficienti di diffusione delle specie, le loro concentrazioni e la costante k_1).

Secondo la 3.20, diagrammando E_p contro $\ln v$ si ottiene una retta con pendenza $RT/2F$. Dal valore dell'intercetta è possibile ottenere il valore della costante cinetica se i coefficienti di diffusione e il valore di $E^0_{[Cu^{II}TPMA]^{2+}/[Cu^{I}TPMA]^+}$ sono noti.

$$E_p = -\frac{RT}{2F} \ln(v) + \left[E^0_{\frac{[Cu^{II}TPMA]^{2+}}{[Cu^{I}TPMA]^+}} - 0.409 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{RT}{Fv} \frac{D_{[Cu^{II}TPMA]^{2+}}}{D_{O_2}} \frac{k_1 C_P^2}{C_{O_2}} \right) \right] \quad 3.19$$

$$k_1 = \exp \left[\left(q + E^0_{\frac{[Cu^{II}TPMA]^{2+}}{[Cu^{I}TPMA]^+}} - 0.409 \frac{RT}{F} \right) \frac{2F}{RT} - \ln \left(\frac{RT}{Fv} \frac{D_{[Cu^{II}TPMA]^{2+}}}{D_{O_2}} \frac{C_P^2}{C_{O_2}} \right) \right] \quad 3.20$$

dove q è l'intercetta della retta E_p vs $\ln v$. La procedura sperimentale seguita per ottenere i valori si basa dunque sul raccogliere le voltammetrie a diverse velocità di scansione (Figura 3.5a) per ottenere i dati di E_p in funzione di v . La Figura 3.5b riporta l'andamento dei potenziali di picco in funzione del $\ln v$. È necessario quindi verificare che il valore della pendenza della retta sperimentale si avvicini al valore teorico di -12.8 mV per unità logaritmica. La pendenza sperimentale trovata è di -17.7 mV. La differenza di 4.9 mV tra valore teorico e quello sperimentale è considerata accettabile, ed è quindi possibile ricavare il valore di k_1 tramite l'equazione (3.20).

$$k_1 = (1.56 \pm 0.06) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

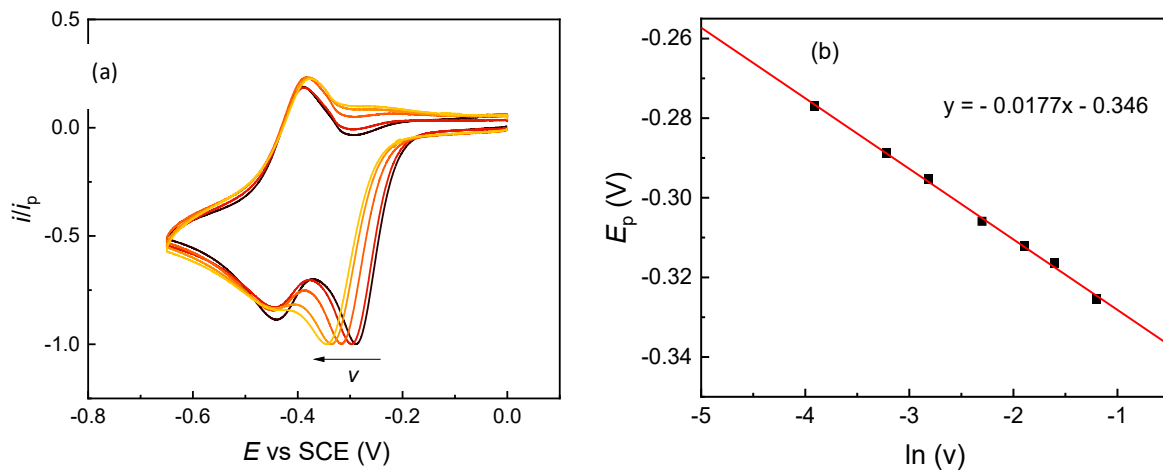


Figura 3.5: (a) voltammetria ciclica di $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$ 1 mM in tampone fosfato 100 mM non degassato ($[O_2] = 0.28$ mM) a diverse velocità di scansione (40, 100, 300, 500, e 1000 mV/s); (b) dipendenza logaritmica del potenziale di prepico dalla velocità di scansione nell'intervallo compreso tra 0.2 V/s e 0.75 V/s. Elettrodo GC.

3.3.2. Calcolo della costante cinetica con il metodo del piede dell'onda

L'analisi del piede dell'onda catalitica (*Foot of the wave analysis*, FOWA) è un metodo basato sull'ottenimento delle informazioni dell'attività del catalizzatore nella zona iniziale del picco catalitico. Estrapolare le informazioni prima che le concentrazioni sulla superficie dell'elettrodo cambino radicalmente permette di ottenere informazioni sulla cinetica del processo in una zona in cui le reazioni collaterali hanno un contributo trascurabile rispetto alla prima reazione del catalizzatore con il substrato. Questo è da considerarsi un grande vantaggio perché permette di ottenere informazioni cinetiche nei casi in cui:

- il numero di cicli catalitici compiuti dal catalizzatore durante la voltammetria è comparabile al numero di turnover (TON), quindi la sua concentrazione durante la voltammetria diminuisce nel tempo;
- i prodotti inibiscono l'attività del catalizzatore;
- i prodotti competono con il substrato per la coordinazione sul centro metallico, come nel caso della competizione di H_2O_2 durante la reazione di riduzione dell'ossigeno.

Il metodo FOWA si basa sull'estrapolazione della corrente di plateau a partire dalla zona alla base dell'onda catalitica, e può essere utilizzato nei casi in cui l'andamento sia quello caratteristico della zona di catalisi normale. Non è quindi necessario trovare delle condizioni catalitiche che facciano rientrare il sistema nel regime *S-shape* per ottenere informazioni sulla costante cinetica. Saveant e Cosentin⁵⁰ dimostrano, per una reazione di tipo ECEC in cui uno dei due step chimici è il RDS, che la corrente di plateau (i_{pl}) assume il valore di:

$$i_{pl} = 2FSC_{cat}^0\sqrt{D_{cat}} \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{k_1 C_A^0}} + \frac{1}{\sqrt{k_2 C_Z^0}}} \quad 3.21$$

dove k_1 e k_2 sono le costanti cinetiche delle reazioni 3.14 e 3.16. L'equazione (3.21) viene di molto semplificata se è possibile assumere che uno dei due step chimici avvenga in modo più rapido dell'altro. Nel caso specifico della riduzione dell'ossigeno, che segue il meccanismo riportato in Figura 3.6, già proposto nel capitolo 1, la specie A è O_2 mentre Z è il solvente. È possibile quindi assumere che $k_1 C_A^0 \ll k_2 C_Z^0$. In questo caso l'equazione 3.21 diventa:

$$i_{pl} = 2FSC_{cat}^0\sqrt{D_{cat}}\sqrt{k_1 C_{O_2}^0} \quad 3.22$$

⁵⁰ C. Cosentin; J. M. Savéant, *Multielectron, Multistep Molecular Catalysis of Electrochemical Reactions: Benchmarking of Homogeneous Catalysts*, ChemElectroChem, 2014, v. 1, pp. 1226-1236.

Inoltre i contributi legati alla diffusione del catalizzatore e alla superficie attiva dell'elettrodo possono essere eliminati esprimendo la corrente come rapporto tra i_{pl} e la corrente del picco catodico registrata in assenza di substrato (i_p^0). La (3.22) diventa quindi:

$$\frac{i_{pl}}{i_p^0} = 2.24 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_1 C_A^0} \quad 3.23$$

La corrente in ogni punto della curva voltammetrica può essere esplicitata in funzione di i_{pl} e della sovratensione η (definita come $\eta = E - E^\ominus$) applicata all'elettrodo. La relazione che lega la corrente a η in una voltammetria *S-shaped* è la (3.24). Sostituendo la (3.12) nella (3.24) si ottiene la (3.25).

$$i = \frac{i_{pl}}{1 + \exp[F(E - E_{cat}^\ominus)/RT]} \quad 3.24$$

$$\frac{i_{pl}}{i_p^0} = \frac{2.24 \sqrt{k_1 C_{O_2}^0}}{1 + \exp[F(E - E_{cat}^\ominus)/RT]} \quad 3.25$$

dove *cat* sta per il complesso $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$ nel caso specifico in esame.

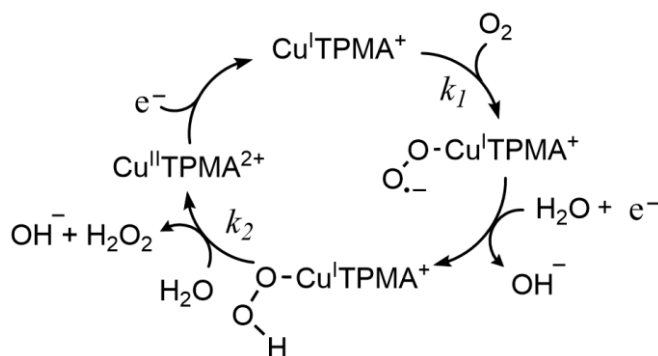


Figura 3.6: meccanismo di riduzione di O_2 .

Sperimentalmente vengono quindi registrate una serie di voltammogrammi a diverse velocità di scansione per il catalizzatore in presenza del substrato (O_2). Successivamente l'ossigeno viene rimosso dalla soluzione mediante degassamento con flusso di argon, e viene registrata la stessa serie di voltammogrammi per il solo catalizzatore, dalle quali si ricava i_p . Dai dati raccolti si ottiene il grafico di i/i_p in funzione di $1/\left\{1 + \exp\left[F\left(E - E_{[Cu^{II}TPMA]^{2+}/[Cu^I TPMA]^+}^0\right)/RT\right]\right\}$ (Figura 3.7b). Il grafico ottenuto presenta un andamento lineare nella zona del piede dell'onda. La perdita di linearità che si può vedere dal grafico è caratteristica di regimi catalitici in cui il substrato viene consumato

totalmente o in parte⁵¹. Sono stati raccolti i dati a 10 diverse velocità di scansione comprese tra 0.2 e 1.5 V/s. I grafici ottenuti a velocità basse presentano una rapida perdita di linearità perché la scansione dura più a lungo e il catalizzatore fa più cicli catalitici con maggiore possibilità di fenomeni non desiderati. Aumentando la velocità di scansione si riduce la durata dell'esperimento con un allargamento della regione di linearità. La difficoltà che si incontra nel trovare una zona lineare dal quale ricavare la pendenza della funzione, si traduce in una perdita di accuratezza dei valori ottenuti a basse velocità di scansione. Il valore della costante ricavata tramite l'analisi FOWA (Figura 3.7c) è $k_1 = (1.5 \pm 0.7) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

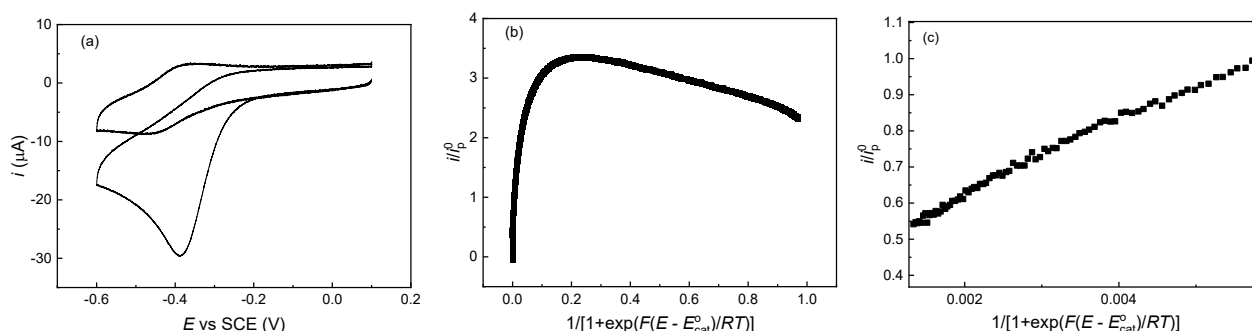


Figura 3.7: (a) voltammetria ciclica di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ 0.5 mM in tampone fosfato 0.1 M pH 6.2 registrata a 0.15 V/s in assenza e in presenza di O_2 (0.28 mM) su elettrodo di GC; (b) grafico completo ottenuto dalla trattazione dei dati con il metodo FOWA; (c) zona di linearità della funzione dalla quale è stato ricavato il valore di k_1 .

3.3.3. Cinetica di riduzione di H_2O_2 catalizzata da $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$

È noto che il catalizzatore sia attivo anche verso la reazione di riduzione di H_2O_2 , e che il meccanismo più probabile sia di tipo ECEC, in cui lo stadio iniziale di coordinazione del substrato sul centro metallico è quello cineticamente determinante. Basandosi quindi sullo schema di reazione riportato in (Figura 3.8) è stata ricavata la costante cinetica del primo stadio con il metodo FOWA seguendo la procedura descritta nel capitolo precedente. Un esempio di voltammetria ciclica e successiva analisi FOWA per la elettroreduzione catalitica di H_2O_2 è riportato in Figura 3.10. L'analisi è stata eseguita con una concentrazione di substrato 4 mM raccogliendo i dati voltammetrici nell'intervallo compreso tra 0.1 V/s e 1.5 V/s. Il valore medio ottenuto per la costante è $k_3 = (1.24 \pm 0.3) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, in accordo con il valore riportato in letteratura e calcolato con la stessa tecnica di analisi da Langerman e Hetterscheid³⁸ ($k_{\text{H}_2\text{O}_2} = 1.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). In Figura 3.9 sono riportati i valori di k_3 ottenuti da voltammogrammi registrati a diverse velocità di scansione del potenziale; si nota come il valore di k_3 non dipenda da v nell'intervallo di v indagato. Inoltre il valore della costante ottenuta risulta essere più preciso alle velocità di scansione alte, che è correlabile al fatto che a v maggiori la zona di linearità nel grafico FOWA è più estesa.

⁵¹ V. C.-C. Wang; B. A. Johnson, *Interpreting the Electrocatalytic Voltammetry of Homogeneous Catalysts by the Foot of the Wave Analysis and Its Wider Implications*, ACS Catalysts, **2019**, v. 9, pp. 7109-7123.

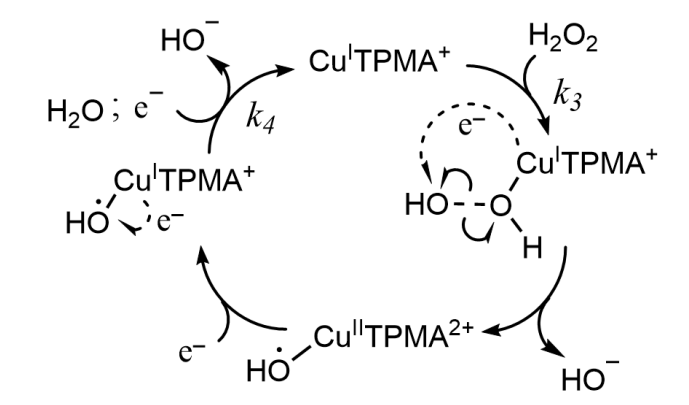


Figura 3.8: meccanismo di reazione per la riduzione di H_2O_2 .

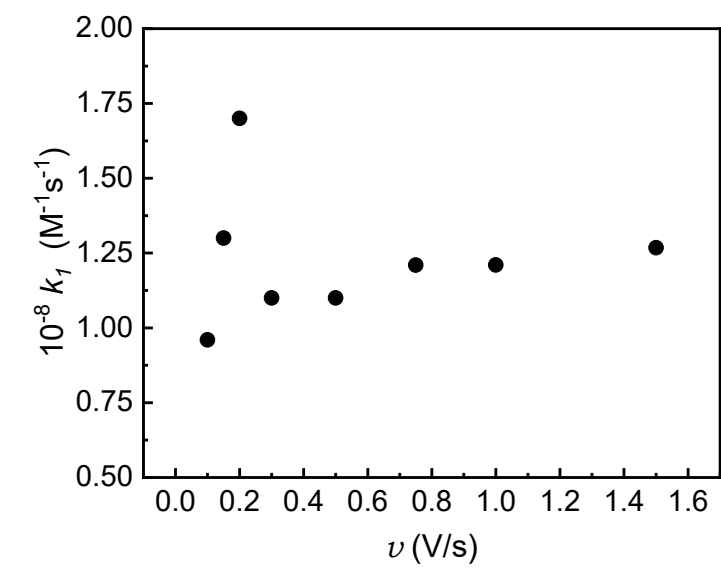


Figura 3.9: Costanti di velocità di riduzione di H_2O_2 da $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ ottenute da analisi FOWA a diverse velocità di scansione del potenziale.

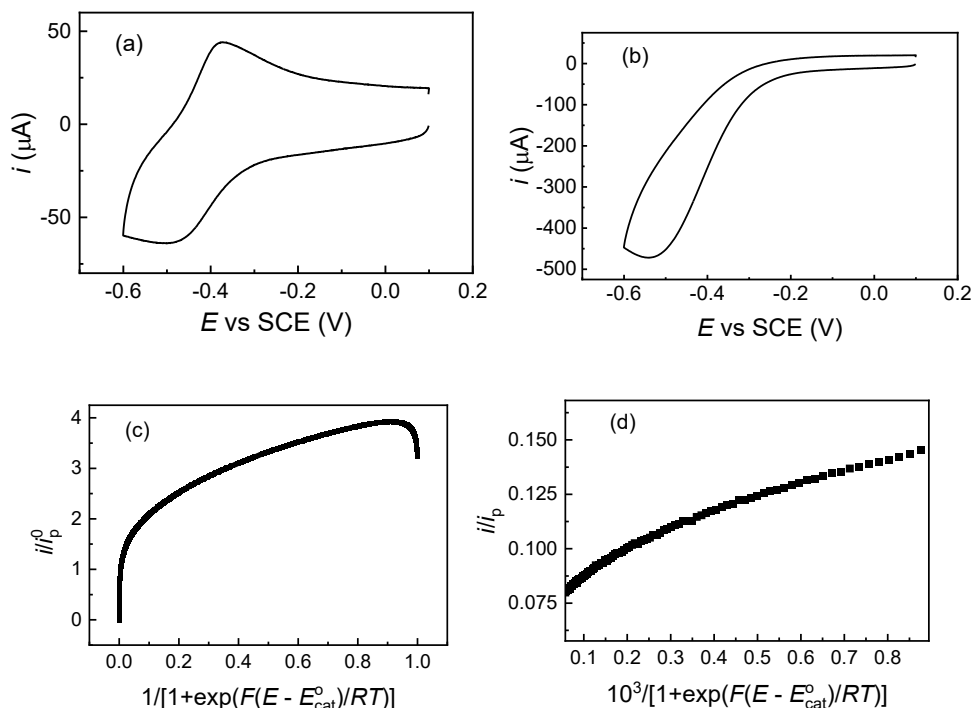


Figura 3.10: voltammetria ciclica di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ 0.5 mM in tampone fosfato 100 mM a pH 6.2 (a) in assenza e (b) presenza di H_2O_2 4 mM, e analisi cinetica con il metodo FOWA (c) esteso a tutto il voltammogramma o (d) limitato al piede del picco; $v = 1.5$ V/s, $WE = GC$.

Il metodo della catalisi totale risulta essere inefficace per la determinazione della costante di reazione del catalizzatore con il substrato H_2O_2 . Per rientrare nel regime di catalisi totale, infatti, è necessario diminuire molto la concentrazione del substrato o acquisire i dati a velocità di scansione inferiori a 0.1 V/s. Il grafico in Figura 3.11 mostra la voltammetria ciclica di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ 1 mM in presenza di H_2O_2 0.30 mM, registrata ad una velocità di 0.1 V/s. La parziale sovrapposizione dei picchi riduce l'accuratezza del metodo della catalisi totale per il calcolo della costante cinetica k_3 .

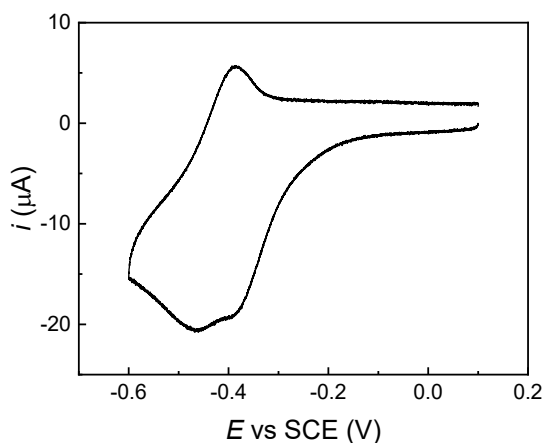


Figura 3.11: voltammetria ciclica di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ 1 mM in tampone fosfato 100 mM a pH 6.2 e H_2O_2 0.3 mM, ottenuta su GC ad una velocità di scansione di 0.1 V/s, la separazione del prepicco dal picco di riduzione reversibile del catalizzatore non è sufficiente per applicare il metodo del prepicco.

3.3.4. Determinazione della costante cinetica tramite simulazione digitale

La simulazione digitale della voltammetria è una tecnica utilizzata per la determinazione della costante cinetica, a prescindere dal regime catalitico in cui il sistema si presenta, a partire dalla conoscenza precisa del meccanismo di reazione. Per simulare gli andamenti voltammetrici è stato utilizzato il software DigiElch 8FD. Il meccanismo utilizzato è riportato di seguito.

Reazione	Parametri simulazione
$[Cu^{II}TPMA]^{2+} + e^- \rightleftharpoons [Cu^I TPMA]^+$	$E^\ominus = -0.42V;$ 3.26 $k^0 = 0.065 \text{ cm s}^{-1}$
$Cu^I [TPMA]^+ + O_2 \xrightarrow{k_1} [Cu^{II} TPMA(OO^{*-})]^+$	$k_1 = 8.67 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 3.27
$[Cu^{II} TPMA(OO^{*-})]^+ + e^- + H_2O \rightleftharpoons [Cu^I TPMA(OOH)]^+ + OH^-$	$E^\ominus = -0.42V;$ 3.28 $k^0 = 0.065 \text{ cm s}^{-1}$
$[Cu^I TPMA(OOH)]^+ + H_2O \xrightarrow{k_2} [Cu^{II} TPMA]^{2+} + H_2O_2 + OH^-$	$k_2 = 2.00 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 3.29
$[Cu^I TPMA]^+ + H_2O_2 \xrightarrow{k_3} [Cu^{II} TPMA(OH^*)]^{2+} + OH^-$	$k_3 = 8.53 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 3.30
$[Cu^{II} TPMA(OH^*)]^{2+} + e^- \rightleftharpoons [Cu^I TPMA(OH^*)]^+$	$E^\ominus = -0.42V;$ 3.31 $k^0 = 0.065 \text{ cm s}^{-1}$
$[Cu^I TPMA(OH^*)]^+ \xrightarrow{k_4} [Cu^{II} TPMA]^{2+} + OH^-$	$k_4 = 2.00 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 3.32

È stato assunto che i coefficienti di diffusione di tutti i complessi coinvolti nel processo fossero uguali a quello della specie $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$. Per l'ossigeno è stato usato⁵² $D_{O_2} = 2 \times 10^{-5}$, mentre per H_2O_2 è stato utilizzato⁵³ $D_{H_2O_2} = 1.5 \times 10^{-5}$. Il potenziale standard di riduzione e il coefficiente di trasferimento elettronico delle specie $[Cu^{II}TPMA(OO^{*-})]^+$ e $[Cu^{II}TPMA(OH^*)]^{2+}$ sono stati assunti essere uguali a quelli di $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$. Le costanti cinetiche ottenute dal fitting dei dati sperimentali sono state riportate in rosso. Il valore delle costanti cinetiche degli step 3.27 e 3.30 (k_2 e k_4) è stato considerato molto più grandi rispetto a quello degli step in cui il substrato si coordina al centro metallico.

I dati sperimentali sono stati acquisiti in tampone fosfato 0.1 M con una concentrazione di $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$ di 2 mM e soluzione satura di ossigeno. Per simulare correttamente il responso voltammetrico del sistema risulta necessario eliminare il contributo capacitivo della corrente durante l'elaborazione dei dati. Sperimentalmente quindi, prima di raccogliere i voltammogrammi in presenza di catalizzatore e substrato, sono stati raccolti i voltammogrammi del tampone degassato a velocità

⁵² W. Xing; M. Yin; Q. Lv; Y. Hu; C. Liu; J. Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, **2014**, c. 1, p. 13.

⁵³ A.O. Tjell; K. Almdal, *Diffusion rate of hydrogen peroxide through water-swelled polyurethane membranes*, *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2018 v. 21, pp. 35-39.

di scansione comprese tra 0.02 e 1.5 V/s. I voltammogrammi del bianco sono stati sottratti alla corrente del sistema contenete $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}:\text{O}_2$ (1 mM: 0.28 mM) durante l'elaborazione dei dati. La corrispondenza ottenuta tra i dati sperimentali e la voltammetria simulata è buona (Figura 3.12). Le discrepanze presenti in corrispondenza del picco anodico possono derivare dalle approssimazioni sui coefficienti di diffusione e i potenziali standard di riduzione degli intermedi.

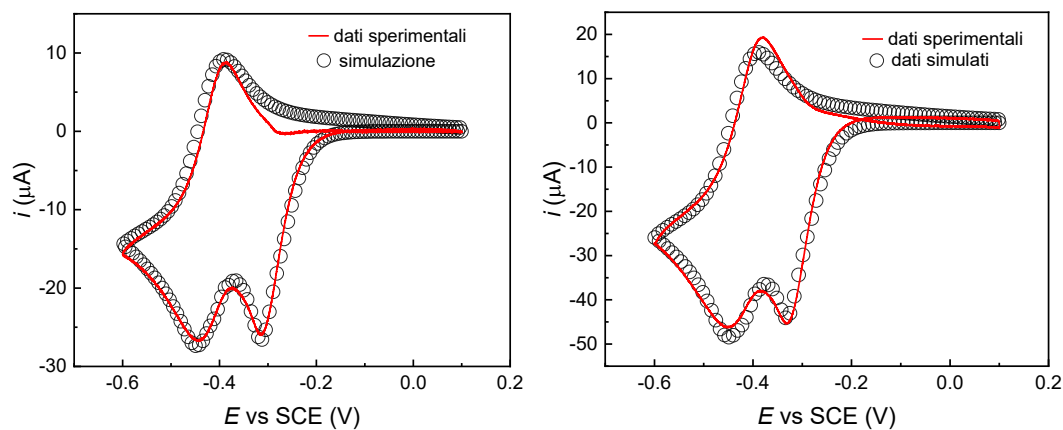


Figura 3.12: sovrapposizione tra curve simulate e sperimentali raccolte a velocità di scansione di (a) 0.1V/s e (b) 0.3 V/s su elettrodo di GC per $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ 1 mM in presenza di O_2 0.28 mM.

4. eATRP in soluzione non degassata

4.1. Prove preliminari

Gli esperimenti di polimerizzazione sono stati eseguiti seguendo la procedura descritta nel paragrafo 2.5. Le condizioni utilizzate per la polimerizzazione di OEOMA 500 in acqua sono state ricavate dalla letteratura^{54,55}. I parametri utilizzati per valutare l'efficacia della eATRP sono: la conversione del polimero nel tempo, la dispersità ottenuta e l'efficienza di iniziazione (I_{eff}) (eq. 4.1). I_{eff} è definita come il rapporto tra la massa media numerica teorica e quella ottenuta sperimentalmente dà informazioni su quanto iniziatore viene perso nelle fasi iniziali della polimerizzazione ed è caratteristico per il tipo di iniziatore e catalizzatore. Nel lavoro di Michieletto ed al.⁵⁵ vengono riportate le masse teoriche e sperimentali ottenute dalla polimerizzazione in soluzione acquosa con iniziatore HEBiB e catalizzatore $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$ e l'efficienza di iniziazione tipica riportata per questo sistema è compresa tra 0.85 e 0.95.

È stata innanzitutto eseguita una prova di polimerizzazione degassando la soluzione e utilizzando una procedura nota che portasse alla formazione di poli-OEOMA in tempi brevi e con un buon grado di controllo, per poter confrontare i risultati con quelli ottenuti in presenza di ossigeno. Durante la polimerizzazione sono stati introdotti in una cella a 5 colli e con un volume totale di 60 mL un SCE, un CE in cella separata e due WE, una rete di platino per effettuare l'elettrolisi e un disco di GC per monitorare lo stato della polimerizzazione. La Figura 4.1 mostra come cambia il comportamento voltammetrico del sistema a seguito delle aggiunte alla soluzione acquosa tamponata di catalizzatore, di monomero e di iniziatore. L'incremento della corrente registrato a seguito dell'introduzione di HEBiB alla soluzione è da associare alla grande attività di questo iniziatore. Durante l'elettrolisi è stato lasciato un leggero flusso di argon gorgogliare in soluzione. Variare il potenziale applicato all'elettrodo lavorante permette di controllare il rapporto tra attivatore e disattivatore, e indirettamente di agire sulla velocità di polimerizzazione, rapporto che dipende dal potenziale applicato rispetto all' $E_{1/2}$ della coppia nella soluzione. Il dato del potenziale applicato è più chiaro se espresso riferendosi al potenziale standard della coppia, e viene espresso di seguito come $E_{app} = E_{1/2} + n$, dove n è un numero in mV che esprime la differenza tra il potenziale applicato e il potenziale di semionda. Più n è positivo, più il rapporto $[Cu^I]/[Cu^{II}]$ sarà piccolo.

⁵⁴ N. Bortolamei; A. A. Isse; A. J. D. Magenau; A. Gennaro; K. Matyjaszewski, Controlled Aqueous Atom Transfer Radical Polymerization with Electrochemical Generation of the Active Catalyst, *Angew. Chemie*, **2011**, v. 50, pp. 11391-11394.

⁵⁵ A. Michieletto; F. Lorandi; F. De Bon; A. A. Isse; A. Gennaro, *Biocompatible polymers via aqueous electrochemically mediated atom transfer radical polymerization*; *Journal of Polymer Science*, **2019**, v. 58, pp. 114-123.

$$I_{eff} = \frac{M_{n,th}}{M_{n,exp}}$$

4.1

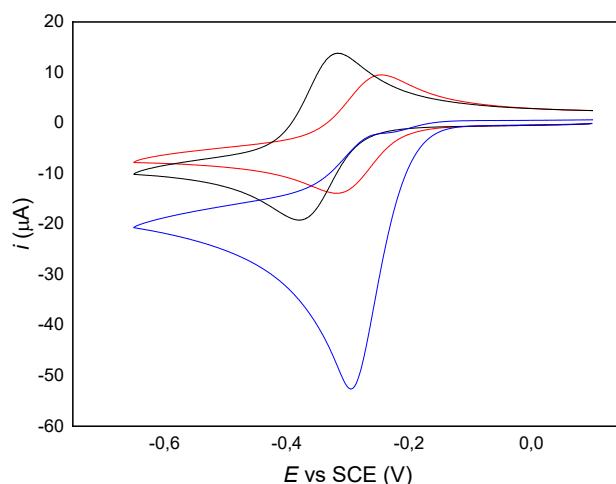


Figura 4.1: voltammetria ciclica di $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$ 1.0 mM registrata su elettrodo di GC a $v = 0.2$ V/s in $H_2O + NaBr$ 50 mM + tampone fosfato 10 mM a pH 6.2, in assenza (curva nera) e in presenza di OEOMA 500 10 vol% (curva rossa) e dopo successiva aggiunta di HEBiB 2.3 mM (curva blu).

Tabella 8: eATRP di OEOMA 500 in soluzione acquosa degassata tamponata a pH 6.2: $C_{CuTPMA} = 1$ mM, $C_{OEOMA} = 0.2$ M, $C_{HEBiB} = 19$ mM; NaBr 50 mM.

$[Cu^{II}TPMA]^2$	E_{app}	$E_{1/2}$ [V]	t (h)	Q_{th} (C)	Q_{exp} [C]	Conv%	10^{-3} $M_{n,th}$	10^{-3} $M_{n,exp}$	$\mathcal{D}$	I_{eff}
1 mM	$E_{1/2} + 30$ mV	-0.29	2	0.23	1.3	83	41.7	38.2	1.1	1

Il setup utilizzato per le polimerizzazioni senza ossigeno non è adatto per le prove di polimerizzazione effettuate senza degassare. Infatti, se è presente dell'ossigeno nello spazio di testa della cella, può ridisciogliersi rapidamente nella soluzione e reagire con il catalizzatore ridotto e con eventuali radicali in crescita, e deve essere completamente rimosso prima che la polimerizzazione possa iniziare. Considerando che la concentrazione dell'ossigeno in aria è 8.57 mM a 1 atm e 298 K, la carica teorica per la riduzione completa dell'ossigeno aumenta di circa 3.31 C per ogni mL di aria presente in cella dopo averla sigillata. Sperimentalmente la corrente limite misurata durante l'elettrolisi nel setup utilizzato è di 2.2 mA che, se assunta costante nel tempo, consente di ridurre l'ossigeno presente nei 45 mL di aria presenti sopra la soluzione in oltre 19 ore. È presente in letteratura un esempio di eATRP resistente all'ossigeno in cui il problema viene superato flussando gas inerte nello spazio di

testa prima di iniziare la polimerizzazione⁵⁶, allo scopo di rimuovere l'ossigeno presente nella fase gassosa e assumendo che l'ossigeno disciolto in soluzione non venga strappato durante la procedura. Questa approssimazione in generale non è verificata se consideriamo che durante la polimerizzazione, che dura diversi minuti durante i quali la soluzione viene vigorosamente mescolata, il sistema andrà all'equilibrio e la concentrazione di ossigeno risulterà essere di molto ridotta. La Figura 4.2 mostra una serie di voltammogrammi ottenuti prima e dopo la rimozione dell'ossigeno nello spazio di testa. La riduzione della concentrazione dell'ossigeno è testimoniata dalla riduzione della corrente del prepicco associato alla riduzione catalitica di O_2 . Un'ulteriore complicazione di questo approccio è legata al fatto che la concentrazione iniziale di O_2 raggiunta dal sistema all'equilibrio dipende dal rapporto tra il volume della soluzione e il volume libero sopra di essa, questo rende poco riproducibile il risultato degli esperimenti.

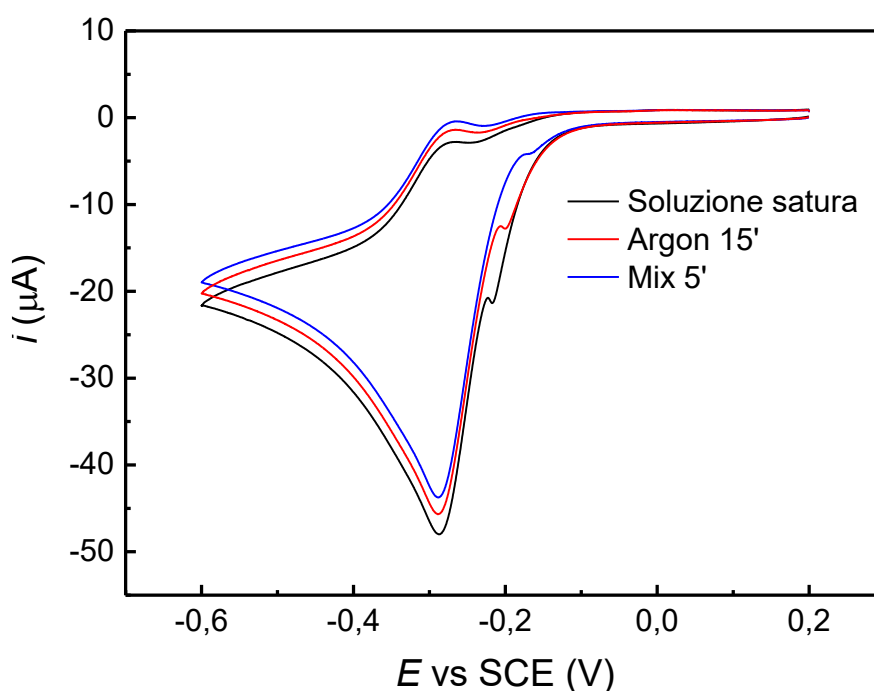


Figura 4.2: voltammetria ciclica di $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$ acquisita prima di flussare Ar nello spazio di testa (curva nera), dopo 15 minuti di degassaggio (curva rossa), durante i quali la soluzione è stata lasciata in quiete e dopo 5 minuti di agitazione della soluzione per mezzo di un agitatore magnetico (curva blu); voltammogrammi registrati su GC in soluzione acquosa tamponata a pH 6.2: $C_{CuTPMA} = 1 \text{ mM}$, $C_{OEOMA} = 0.2 \text{ M}$, $C_{HEBiB} = 19 \text{ mM}$; NaBr 50 mM.

I voltammogrammi registrati in compresenza dei due substrati, HEBiB e O_2 , si presentano con un doppio picco catalitico. Il picco a potenziali più positivi è il picco caratteristico della riduzione dell'ossigeno e della seguente riduzione dell'acqua ossigenata ad acqua, il quale si sovrappone parzialmente al picco associato alla riduzione catalitica più lenta dell'iniziatore HEBiB. La costante

⁵⁶ F. De Bon; R. G. Fonseca; F. Lorandi; A. C. Serra; A. A. Isse; K. Matyjaszewski; J. F. J. Coelho, *The scale-up of electrochemically mediated atom transfer radical polymerization without deoxygenation*, Chemical Engineering Journal, **2022**, v. 445, 136690.

cinetica di reazione di HEBiB con $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$, già riportata nel paragrafo 2.1.4 è di due ordini di grandezza inferiore rispetto a quella relativa alla reazione di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ con O_2 .

4.2. Polimerizzazione in cella piena di OEOMA 500

Per ridurre i tempi necessari a consumare l'ossigeno e rendere riproducibili gli esperimenti di polimerizzazione eseguiti, è stata utilizzata una cella con 4 colli un volume totale di 9 mL, che è stata riempita completamente di soluzione e sigillata prima di iniziare la eATRP (Figura 4.3). La procedura seguita per la preparazione della cella prevede di:

- introdurre gli elettrodi CE e WE da due dei colli più corti con tappo a vite ed eventualmente un terzo elettrodo lavorante a disco per monitorare il processo di polimerizzazione;
- introdurre la soluzione, preparata separatamente, dal collo smerigliato centrale;
- eliminare le bolle di aria presenti nei colli più corti piegando la cella e facendole uscire dal collo centrale;
- introdurre l'elettrodo di riferimento dal collo centrale, l'elettrodo riempie il collo completamente e sostituisce il volume gassoso. Durante questa operazione una piccola parte della soluzione esce inevitabilmente dal collo centrale.

La serie di operazioni elencate permette di allontanare tutta l'aria dalla cella, la carica sperimentale ottenuta durante l'elettrolisi è quindi da attribuire solo alla riduzione di O_2 e del catalizzatore, entrambi presenti in concentrazione nota. Una carica sperimentale maggiore rispetto a quella teorica è indice di disattivazione irreversibile di un certo numero delle catene. La carica teorica per la sola riduzione di O_2 è:

$$Q_{th,\text{O}_2} = 4FVC_{\text{O}_2}$$

4.2



Figura 4.3: cella elettrochimica utilizzata per le eATRP. In questo caso nella cella sono stati introdotti un SCE dal collo centrale e, nei colli laterali a partire da sinistra in senso orario: un CE di Al in cella separata, una retina di Pt, un disco di Pt.

Nei primi minuti di elettrolisi viene distrutta buona parte dell'ossigeno, come mostrato in Figura 4.4 (a), in cui viene confrontato il segnale voltammetrico registrato inizialmente nella soluzione e quello dopo i primi 10 minuti di elettrolisi ($E_{app} = E_{1/2} + 60 \text{ mV vs SCE}$). Le elettrolisi eseguite in presenza di ossigeno disciolto in soluzione mostrano un andamento della corrente caratteristico: il modulo della corrente decresce in modo lineare fino al passaggio di circa $\frac{1}{2} Q_{th, O_2}$ e raggiunge un plateau a correnti molto basse, 20 μA nel caso in Figura 4.4 (b). Al contrario, nelle polimerizzazioni in cui la soluzione viene degassata, il decadimento della corrente è di tipo esponenziale e il plateau di corrente raggiunto con lo stesso elettrodo lavorante, e applicando lo stesso potenziale all'elettrodo, è di 200 μA . Questo comportamento è stato riprodotto su due diversi elettrodi di platino, ed è causa di un allungamento dei tempi di polimerizzazione. La corrente di plateau raggiunta in tutti gli esperimenti di eATRP senza degassare è 10 volte inferiore se comparata alla corrente di plateau ottenuta con lo stesso set di elettrodi ma degassando il sistema. Sono state eseguite diverse prove di polimerizzazione con questo setup con risultati simili tra loro, tutte accomunate dal fatto che anche facendo durare l'elettrolisi diverse ore la conversione del monomero è molto bassa o nulla e i pesi molecolari ottenuti sono molto più elevati rispetto a quelli teorici (Tabella 9).

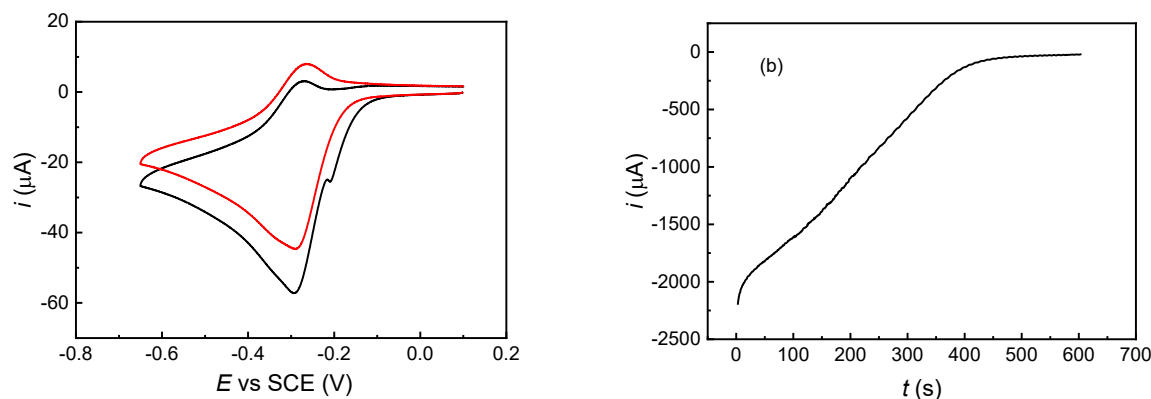


Figura 4.4: (a) confronto tra i segnali voltammetrici registrati su su elettrodo a disco di Pt prima (curva nera) e dopo 10 minuti di elettrolisi applicando all'elettrodo un potenziale di $E_{1/2}+60$ mV ottenute su elettrodo a disco di Pt; (b) variazione della corrente nei primi 10 minuti di elettrolisi. Condizioni di polimerizzazione: soluzione acquosa tamponata a pH 6.2: $C_{\text{CUTPMA}} = 1$ mM, $C_{\text{OEOMA}} = 1.88$ M, $C_{\text{HEBIB}} = 19$ mM; NaBr 50 mM.

È invece possibile polimerizzare in tempi relativamente brevi applicando una corrente costante, anziché un potenziale costante. Nella prova di polimerizzazione galvanostatica è stata applicata una corrente di 200 μA, che è la corrente di plateau della polimerizzazione effettuata degassando. La riga tre di Tabella 9 mostra il risultato di una polimerizzazione galvanostatica in cui, nonostante il passaggio di una carica maggiore rispetto alla carica teorica, la reazione viene condotta per sole 4 ore con una conversione del 82% ma il controllo sul polimero ottenuto è scarso. Il potenziale da applicare all'elettrodo lavorante per mantenere la corrente costante ad un valore di 200 μA è decisamente più negativo del potenziale applicato nel caso potenziostatico preso di riferimento per ottenere la corrente di plateau. Il potenziale diminuisce nei primi minuti di elettrolisi e si stabilizza a circa -1.2 V. Applicando un potenziale così negativo all'elettrodo lavorante viene persa la selettività verso la riduzione del catalizzatore e la corrente faradica osservata è dovuta anche alla presenza di reazioni indesiderate che possono avvenire all'elettrodo a potenziali così negativi, come ad esempio la reazione di riduzione degli H_3O^+ o anche di H_2O . A causa della perdita di selettività, il dato della carica sperimentale non è significativo. Il polimero prodotto è controllato ma presenta una dispersità sensibilmente più alta rispetto allo esperimento potenziostatico, e i pesi molecolari sperimentali sono estremamente più elevati rispetto a quelli teorici, sintomo del fatto che parte dell'iniziatore viene disattivato irreversibilmente nelle prime fasi della reazione. L'incremento del potenziale applicato nel tempo durante l'elettrolisi galvanostatica fa pensare ad un possibile fenomeno di passivazione dell'elettrodo lavorante.

Tabella 9: eATRP di OEOMA 500

Esperimento	E_{app}	I_{app} (μA)	t (h)	Q_{th} (C)	Q_{exp} (C)	Conv %	10^{-3} $M_{n,th}$	10^{-3} $M_{n,exp}$	$\bar{D}$	I_{eff}
Potenziale costante	$E_{1/2}+60$ mV	-	6	1.1	0.89	0	-	-	-	-
Potenziale costante	$E_{1/2}+30$ mV	-	22	1.1	1.7	18	9.5	35	1.2	0.27
Corrente costante	-	200	4	1.1	2.88	82	41	143	1.42	0.29

$C_{CuTPMA} = 1$ mM, $C_{OEOMA} = 0.22$ M, $C_{HEBIB} = 21.6$ mM; NaBr 50 mM. Soluzione tamponata da fosfato 10 mM a pH 6.2. La carica teorica è calcolata come la somma tra le cariche per la riduzione di O_2 e di Cu^{II} (Equazione 2.13).

4.3. Passivazione dell'elettrodo di platino

La presenza di una pellicola sulla superficie di un elettrodo può causare la passivazione dell'elettrodo bloccando o rallentando drasticamente le reazioni trasferimento elettronico all'elettrodo. Se non viene totalmente bloccato l'elettrodo, le conseguenze più pronunciate della passivazione sono lo spostamento del potenziale di semionda e di picco a potenziali più negativi con conseguente diminuzione della velocità di reazione dell'elettrodo, a parità di sovratensione applicata, (nel caso di reazione catodica) e la diminuzione della corrente di picco.

Per appurare che all'elettrodo avvenisse effettivamente una passivazione sono state eseguite delle polimerizzazioni con lo stesso setup descritto precedentemente, ma collegando in parallelo due elettrodi lavoranti immersi nella soluzione, una retina di platino e un filo di platino. I due metalli connessi in parallelo hanno lo stesso potenziale, possiamo assumere quindi che il comportamento osservato sull'elettrodo lavorante con area più grande sia identico rispetto a quello osservato sul filo durante l'elettrolisi. Questo setup permette di monitorare la situazione della superficie di platino tramite voltammetria effettuata sul filo di platino, e permette la successiva analisi della superficie tramite tecniche di microscopia.

Il confronto tra le voltammogrammi registrati a vari intervalli temporali sul disco di platino riportato in Figura 4.5 evidenzia in modo chiaro la presenza del fenomeno della passivazione, le immagini raccolte mostrano la formazione di un film non omogeneo sulla superficie del platino, l'immagine SEM in Figura 4.6 del filo non passivato risulta più nitida dell'immagine in Figura 4.7 del filo passivato perché il film passivante non è conduttivo e si carica parzialmente in alcuni punti peggiorando la risoluzione dell'immagine. L'analisi degli elementi superficiali è stata eseguita su punti specifici mediante Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) accelerando gli elettroni con un voltaggio di 5

keV, le tabelle 10, 11 riportano i risultati ottenuti dall'analisi come percentuali in peso. Nelle tabelle 10, 11 è riportato anche il valore medio della percentuale in peso di ogni elemento, dal calcolo della media sono stati esclusi i punti 11, 12, e 13 per il filo non passivato e i punti 4 e 5 per il filo passivato, in questi punti sono presenti impurezze localizzate, non rappresentative della superficie. L'analisi EDS mostra un aumento della quantità di carbonio e ossigeno nel campione utilizzato come elettrodo per la polimerizzazione rispetto al filo di platino pulito, questo risultato è coerente con l'ipotesi che la passivazione si verifichi a seguito della formazione di uno strato organico sottile. Dall'analisi non emerge presenza di rame o azoto a livello superficiale, il catalizzatore quindi non partecipa direttamente alla passivazione. Non è chiaro il motivo per cui nello spettro EDS del campione passivato (Figura 4.6b), si riscontri un aumento della quantità media di silicio superficiale. Gli spettri EDS 4 e 5, raccolti nei punti più chiari dell'immagine (a) in Figura 4.7 appartengono probabilmente ad un alluminosilicato, e sono poco significativi. Gli spettri 11, 12, 13 raccolti dalla superficie del filo non passivato sono stati raccolti da zone della superficie localizzate, di colore più scuro, e contengono impurezze di carbonio residuo dalla procedura pulizia.

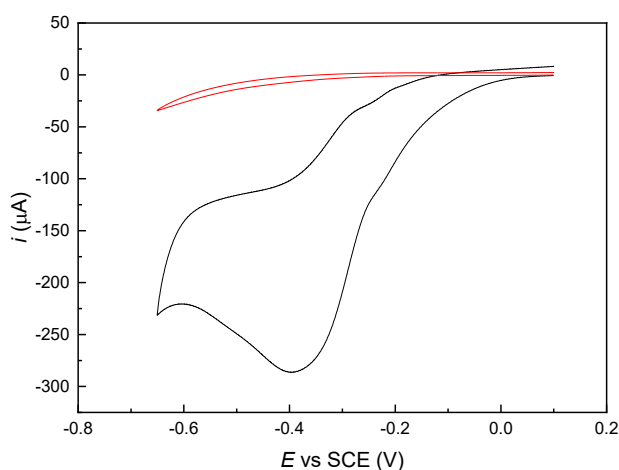


Figura 4.5: voltammetria ciclica registrata su un filo di platino prima (curva nera) e dopo (curva rossa) elettrolisi a $E_{app} = E_{1/2} + 60$ mV nell'ambiente di polimerizzazione. $C_{CuTPMA} = 1$ mM, $C_{OEOMA} = 0.22$ M, $C_{HEBIB} = 21.6$ mM; NaBr 50 mM. Soluzione tamponata da fosfato 10 mM a pH 6.2.

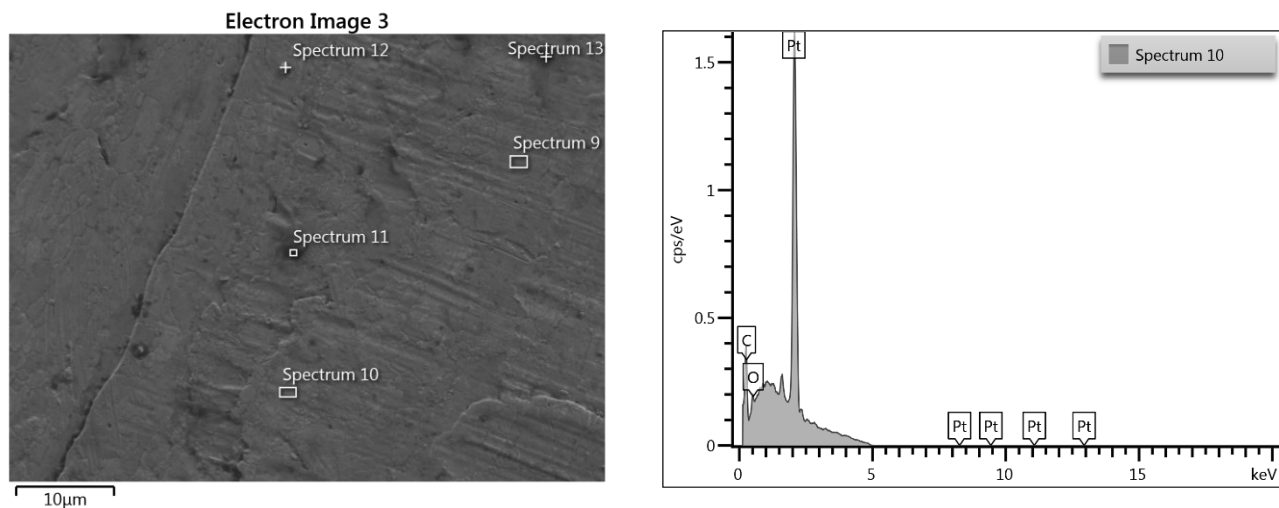


Figura 4.6: immagine SEM e spettro EDS del filo di platino prima di essere utilizzato nella polimerizzazione ottenuto utilizzando un voltaggio di accelerazione di 5 keV.

Tabella 10: analisi EDS della superficie, percentuali in massa. Il valore medio è riferito ai soli spettri 9, 10.

Spectrum Label	Spectrum 9	Spectrum 10	Spectrum 11	Spectrum 12	Spectrum 13	Media
C	3.19	3.48	55.21	5.30	32.80	34.46
O	0.65	0.47	8.64	18.32	3.78	4.35
Al	-	-	-	6.28	-	0.0
Si	-	-	0.82	5.87	-	0.0
Pt	96.15	96.04	33.68	63.01	62.87	61.19

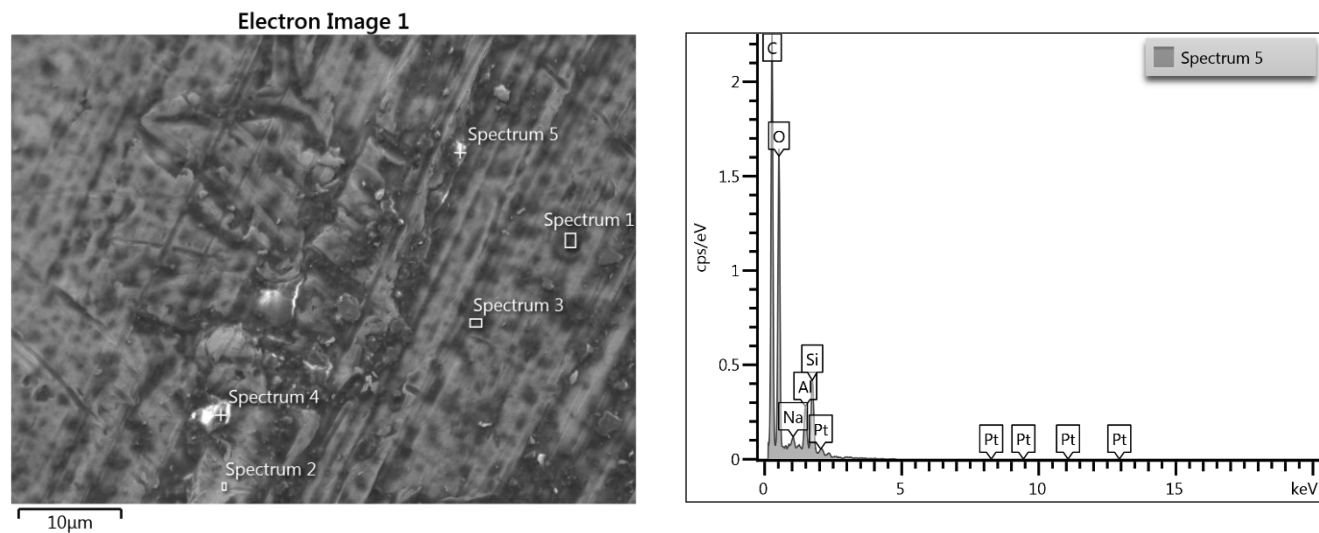


Figura 4.7: immagine SEM (5033 x) e spettro EDS del filo di platino a seguito della passivazione ottenuto utilizzando un voltaggio di accelerazione di 5 keV.

Tabella 11: analisi EDS della superficie, percentuali in massa. Il valore medio è riferito agli spettri 1, 2, 3.

Spectrum Label	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5	Media
C	34.51	3.73	30.16	3.05	44.04	52.77
O	20.36	1.53	11.78	57.15	32.09	18.58
Al	0.71	-		19.29	5.72	0.18
Si	15.37	0.74	9.49	20.27	12.20	7.64
Pt	28.73	94.01	48.57	0.0	4.98	20.74

4.3.1. Effetto del materiale elettrodico sulla passivazione

Per escludere che il platino possa avere un ruolo particolare sulla formazione del film organico passivante, è stata effettuata un'elettrolisi con un elettrodo di carbone vetroso cilindrico con un'area geometrica di 7 cm². L'elettrodo è stato attivato seguendo una procedura di lappatura con carte vetrare e paste diamantate, e messo in parallelo durante l'elettrolisi con un secondo elettrodo a disco di GC, con il quale sono state raccolte voltammetrie a determinati intervalli temporali (Figura 4.8). L'elettrolisi sul cilindro di GC è più lenta rispetto a quelle ottenute con la rete di Pt a causa della minore area superficiale. La passivazione avviene in questo caso dopo il passaggio di 44% Q_{th,O_2} e quindi il fenomeno è indipendente dal tipo di materiale elettrodico utilizzato.

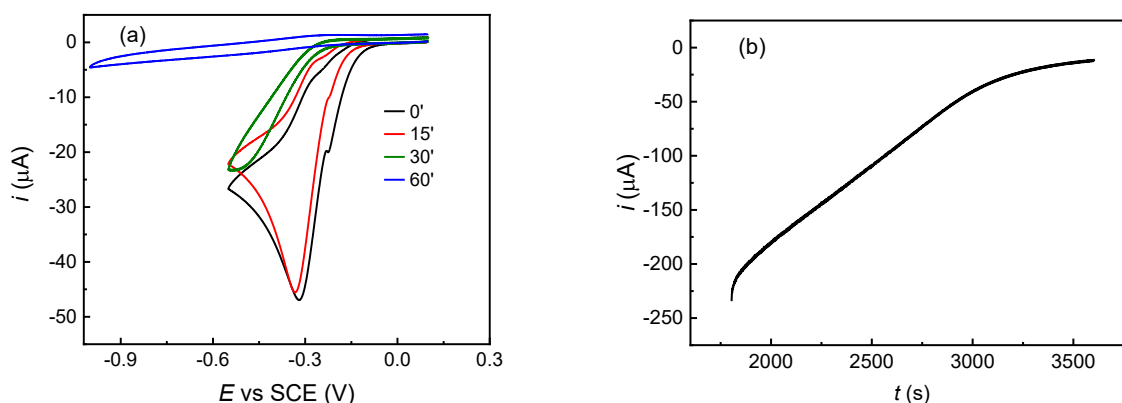


Figura 4.8: (a) Segnali voltammetrici registrati a diversi intervalli di tempo su un disco di GC durante elettrolisi a $E_{app} = E_{1/2} + 60$ mV; (b) cronoamperometria dei 30 minuti precedenti alla passivazione. Condizioni: $C_{CuTPMA} = 1$ mM, $C_{OEOMA} = 0.22$ M, $C_{HEBIB} = 21.6$ mM, NaBr 50 mM. Soluzione tamponata da fosfato 10 mM a pH 6.2.

4.3.2. Elettrolisi di O₂ senza monomero nell'ambiente di reazione

Il fatto che la passivazione avvenga in un momento dell'elettrolisi in cui sulla superficie dell'elettrodo sono compresenti radicali organici e ossigeno, fa pensare che il fenomeno sia dovuto a una reazione tra i radicali organici e O₂ o i suoi intermedi di reazione. Inoltre l'analisi EDS conferma che il film passivante è di natura organica. Per chiarire quindi se la deposizione delle molecole sulla superficie

dell'elettrodo, con conseguente formazione del film passivante, sia causata dalla compresenza tra O_2 e intermedi con le catene in crescita o se invece la deposizione avvenga immediatamente dopo la riduzione dell'iniziatore, senza che questo abbia tempo di avviare la reazione di propagazione radicalica, è stata effettuata un'elettrolisi in una soluzione priva di monomero. L'andamento della corrente durante l'elettrolisi (Figura 4.9a) mostra forte calo nei primi minuti con un consumo di carica corrispondente a circa il 50% di Q_{th,O_2} , ma la reazione di elettrolisi prosegue senza che si verifichi passivazione nei minuti successivi.

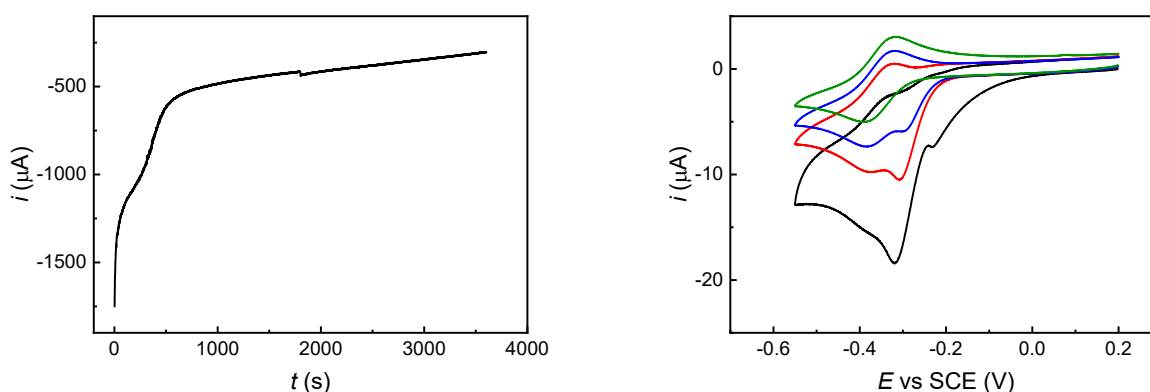


Figura 4.9: (a) cronoamperometria ($E_{app} = E_{1/2} + 60$ mV) su un elettrodo di GC in una soluzione non degassata contenente HEBiB (21.6 mM) e $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$ (1 mM); (b) responso voltammetrico dell'elettrodo a disco di Pt: iniziale (curva nera), dopo 30' (curva rossa), dopo 60' (curva blu). Il voltammogramma verde reversibile è stato registrato dopo aver lasciato l'elettrolisi continuare per un'altra ora; tutto l'ossigeno e l'iniziatore vengono consumati in due ore senza particolari modifiche superficiali del Pt.

Il fenomeno della passivazione, più che essere correlato alla reazione di un intermedio della reazione dell'ossigeno con la forma ridotta di HEBiB, avviene solo quando sulla superficie dell'elettrodo c'è compresenza tra O_2 (e i suoi intermedi di riduzione) e le catene polimeriche propaganti.

Analogamente in tutte le prove di riduzione di O_2 effettuate senza iniziatore, ma con il monomero in soluzione, non si registrano modificazioni dell'attività dell'elettrodo. La passivazione è quindi strettamente correlata alla compresenza di ossigeno, acqua ossigenata e i loro intermedi di reazione con le catene in crescita.

4.3.3. Effetto del potenziale applicato

Applicare un potenziale più positivo si traduce in una ridotta concentrazione delle specie radicaliche attive presenti in soluzione e quindi sulla superficie dell'elettrodo. Ridurre il numero di reazioni di propagazione radicalica in prossimità dell'elettrodo permette di ridurre la probabilità che l'ossigeno o i suoi intermedi possano reagire con esse. Dalla formazione rapida di polimero all'elettrodo può derivare inoltre un rallentamento del trasporto di massa, e un accumulo di prodotti di riduzione nello strato di diffusione. È quindi stato verificato se applicando una sovratensione minore fosse possibile

ridurre in modo più selettivo l'ossigeno nelle fasi iniziali, per poi applicare un potenziale più negativo, adatto a condurre la polimerizzazione. È stata eseguita quindi una elettrolisi applicando un potenziale di $E_{1/2} + 140$ mV (-0.15 V), mettendo in parallelo la rete di platino e l'elettrodo a disco di platino per verificare lo stato della superficie durante l'elettrolisi. Nonostante l'applicazione di un potenziale significativamente più positivo la passivazione si verifica dopo il passaggio di 0.42 C, pari a circa il 40 % della carica teorica calcolata per la sola riduzione dell'ossigeno (Figura 4.10).

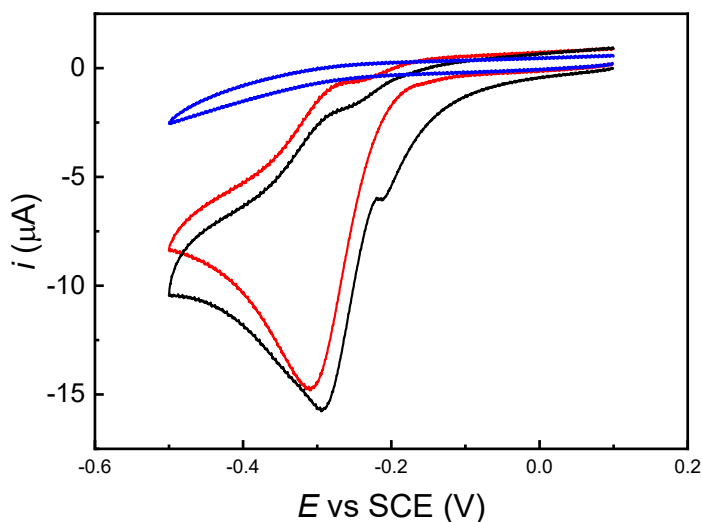


Figura 4.10: CV registrate durante eATRP a $E_{app} = E_{1/2} + 140$ mV su disco di platino: iniziale (curva nera); dopo i primi 15 minuti di elettrolisi (curva rossa) e dopo 30 minuti (curva blu). Condizioni: $C_{CuTPMA} = 1$ mM, $C_{OEOMA} = 0.22$ M, $C_{HEBIB} = 21.6$ mM; NaBr 50 mM.

4.3.4. Ruolo di H_2O_2 nel fenomeno della passivazione

Sono stati effettuati degli esperimenti per chiarire quale sia il ruolo dell'acqua ossigenata, prodotto intermedio della reazione di riduzione omogenea dell'ossigeno, nel fenomeno della passivazione del WE. Per farlo è stata eseguita una polimerizzazione degassando e introducendo una concentrazione di H_2O_2 di 0.28 mM. La passivazione dell'elettrodo lavorante in queste condizioni avviene in modo quasi immediato (Figura 4.11), dopo il passaggio di appena 0.12 C, confermando il contributo diretto dell'acqua ossigenata o dei suoi intermedi di riduzione. Questo risultato non consente tuttavia di affermare che la passivazione avvenga esclusivamente in seguito alla formazione di H_2O_2 in soluzione durante eATRP in presenza di O_2 ; non è infatti da escludere che anche l'ossigeno e i suoi intermedi di riduzione bieletronica possano interferire con la crescita delle catene a livello superficiale. Aggiungere uno scavenger di perossido come il sodio piruvato dovrebbe, nell'ipotesi in cui l'unico responsabile del fenomeno di passivazione sia H_2O_2 , permettere di eliminare il perossido prodotto prima che possa reagire con il catalizzatore o con le catene radicaliche in crescita. La costante cinetica della reazione (k_{pyr}) del secondo ordine tra piruvato e H_2O_2 è stata precedentemente

calcolata analizzando la scomparsa del piruvato con tecniche spettrofotometriche, e ha il valore di $k_{pyr} = 2.360 \pm 0.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in buffer di fosfato⁵⁷. Considerando che la massima concentrazione di H_2O_2 presente in soluzione durante la polimerizzazione dipende dalla concentrazione di ossigeno, ed è 0.28 mM, è possibile calcolare, assumendo costante la concentrazione del sodio piruvato (50 mM), che il 95% di H_2O_2 presente viene distrutto in un tempo totale di 25 s.

$$v = -\frac{\partial[\text{H}_2\text{O}_2]}{\partial t} = k_{pyr} [\text{H}_2\text{O}_2][pyr] \quad 4.3$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_t = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \exp(-k'_{pyr} t) \quad 4.4$$

dove $k'_{pyr} = k_{pyr}[pyr]$., assumendo che l'acqua ossigenata prodotta reagisca quantitativamente con il sodio il piruvato, la carica teorica per la riduzione dell'ossigeno è $Q_{th,O_2} = 2FV C_{O_2}$. La passivazione si verifica ugualmente anche negli esperimenti effettuati con sodio piruvato dopo il passaggio di circa 50% della carica teorica totale per la riduzione di O_2 ad acqua ossigenata. Il fenomeno non è quindi superabile aggiungendo una specie che reagisce selettivamente con H_2O_2 .

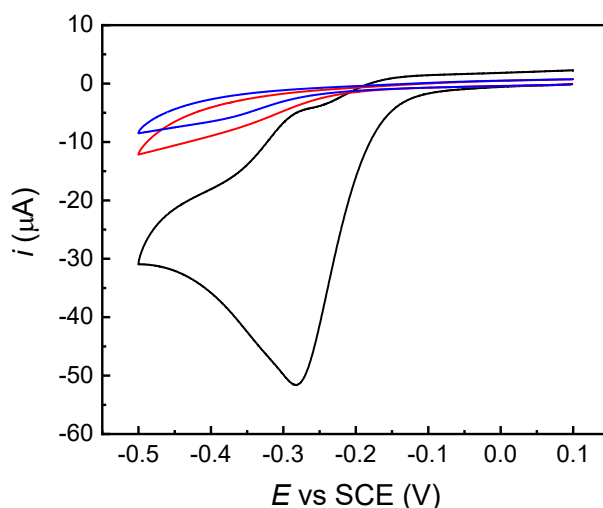


Figura 4.11: passivazione dell'elettrodo durante la polimerizzazione di OEOMA 500 in una soluzione contenente 0.28 mM di H_2O_2 . La passivazione avviene in modo più rapido rispetto alle prove fatte in presenza di ossigeno, 0 minuti (nero), 10 minuti (rosso), 30 minuti (blu). Elettrolisi effettuata in soluzione acquosa tamponata a pH 6.2 (fosfato 10 mM), $C_{CuTPMA} = 1 \text{ mM}$, $C_{OEOMA} = 0.22 \text{ M}$, $C_{HEBIB} = 21.6 \text{ mM}$; NaBr 50 mM.

⁵⁷ V.A. Guarino; W. M. Oldham; J. Loscalzo, *Reaction rate of pyruvate and hydrogen peroxide: assessing antioxidant capacity of pyruvate under biological conditions*, Sci Rep, **2019**, v. 9, 19568.

4.4. Polimerizzazione di NIPAM con $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$

La polimerizzazione dell'acrilammide NIPAM è stata eseguita per chiarire se il fenomeno di passivazione fosse strettamente correlato alle caratteristiche del monomero scelto. Sono state utilizzate condizioni di reazione comparabili rispetto a quelle utilizzate per OEOMA 500, tenendo però in considerazione che:

- Le catene dormienti durante la polimerizzazione di acrilammidi in cui l'azoto è attivato dalla presenza di gruppi elettron donatori, come nel caso della N,N'-dimetil acrilammide, possa andare incontro alla reazione di ciclizzazione del fine catena alogenato (Figura 4.12). Questa reazione intramolecolare è in competizione con la reazione di propagazione, e può essere rallentata in modo sufficiente per renderla trascurabile riducendo i tempi di polimerizzazione e abbassando la temperatura sotto i 5°C⁵⁸.
- Per la polimerizzazione di questa classe di monomeri in solvente acquoso si ottengono scarse rese con il catalizzatore $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$, e vengono comunemente utilizzati catalizzatori più attivi come $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$.
- La finestra di pH di lavoro deve essere adatta alle caratteristiche del catalizzatore utilizzato, in particolare $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$ è poco stabile a pH inferiori a 7, e tende a dismutare.

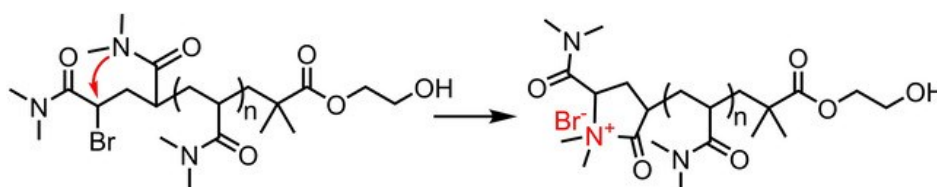


Figura 4.12: reazione di ciclizzazione del fine catena alogenato di poli-N,N'-dimetil acrilammide, immagine presa dal riferimento 58.

La polimerizzazione di NIPAM è stata condotta sostituendo il catalizzatore $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ con $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$ che è più attivo per la reazione di riduzione dei fine catena, e raffreddando la soluzione a 0 °C. Questi due accorgimenti consentono di ridurre il tempo di polimerizzazione e di rallentare la reazione di ciclizzazione. La soluzione è stata tamponata con fosfato a pH 8.1. In queste condizioni, come riportato dai risultati della prima riga della Tabella 12, si riesce ad ottenere polimero in appena due ore di polimerizzazione degassando, con una conversione del 96.2%.

La polimerizzazione di NIPAM effettuata in presenza di ossigeno decorre senza che vengano riscontrati problemi di passivazione nelle due ore di polimerizzazione. La conversione è minore rispetto a quella ottenuta per la polimerizzazione effettuata degassando, probabilmente a causa del tempo di elettrolisi inizialmente necessario per ridurre O_2 . La Figura 4.13 mostra una serie di

⁵⁸ F. De Bon; S. Marenzi; A. A. Isse; C. Durante; A. Gennaro, *Electrochemically-mediated aqueous ATRP of N,N'-dimethylacrylamide*, ChemElectroChem, **2020**, v.7, pp. 1378-1388.

voltammogrammi registrati per il catalizzatore in presenza di ossigeno e l'andamento della corrente durante la polimerizzazione su elettrodo di Pt. La corrente diminuisce in maniera monotona come nella polimerizzazione elettrochimica in ambiente privo di O_2 senza nessuna evidenza di passivazione dell'elettrodo.

L'efficienza di iniziazione ottenuta nelle polimerizzazioni di NIPAM è simile, sintomo del fatto che una quantità minima di iniziatore viene disattivato irreversibilmente nelle fasi iniziali della polimerizzazione.

Tabella 12: risultati delle polimerizzazioni del monomero NIPAM degassando e non degassando.

Esperimento	E_{app} (V)	$E_{1/2}$ (V)	t (min)	Q_{th} (C)	Q_{exp} (C)	Conv %	10^{-3} $M_{n,th}$	10^{-3} $M_{n,exp}$	D	I_{eff}
Soluzione degassata	-0.42	-0.45	120	0.23	0.67	95.5	41.7	39.1	1.12	0.95
Soluzione non degassata	-0.42	-0.45	120	1.2	1.85	93.8	40.7	41.9	1.17	0.97

$[Cu^{II}]:[Me_6TREN]:[HEBiB]:[NIPAM] = 1\text{ mM}:1:2.2:1000$. La carica teorica è calcolata come la somma tra le cariche per la riduzione di O_2 e di Cu^{II} (Equazione 2.13).

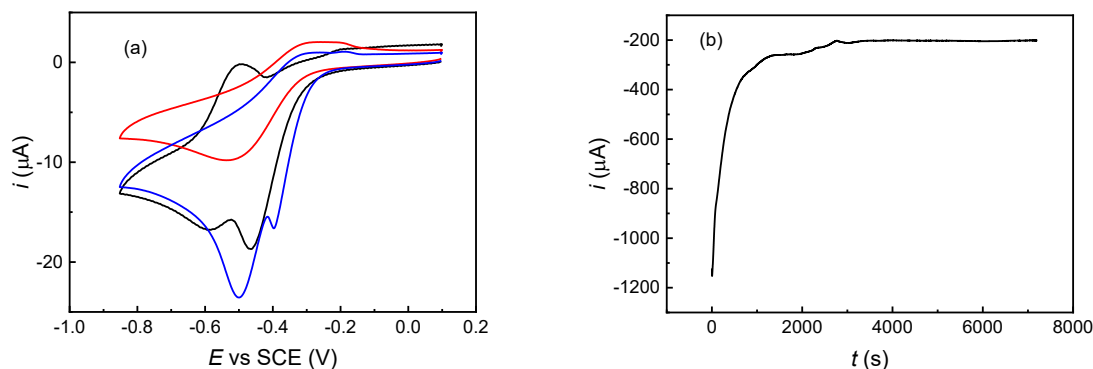


Figura 4.13: voltammetria ciclica del catalizzatore $[Cu^{II}Me_6TREN]^{2+}$ in soluzione non degassata prima (curva nera) dopo l'aggiunta di NIPAM 1 M (curva rosso) e poi di HEBIB 0.22 M (curva blu); eATRP di NIPAM in presenza di O_2 . (b) curva di cronoamperometria ottenuta dalla polimerizzazione. Soluzione tamponata da buffer di fosfato (10 mM) a pH 8.1, NIPAM:HEBiB: $Cu^{II}Me_6TREN$ 1000:20:1.

4.5. Contributo della riduzione diretta dell'ossigeno sull'elettrodo lavorante

Il potenziale di riduzione dell'ossigeno dipende dal pH e dall'equazione di Nernst è possibile ricavare che il potenziale standard di riduzione diventa più negativo di 59 mV per ogni unità di pH.



$$E = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{2.303RT}{4F} \log(a_{O_2}) - \frac{2.303RT}{F} \log(a_{H^+}) \quad 4.6$$

Il platino è il miglior catalizzatore eterogeneo per la reazione di riduzione tetraelettronica dell'ossigeno, che viene chemisorbito dalla superficie e può di conseguenza essere ridotto per via elettrochimica applicando sovratensioni minime. Il picco relativo alla riduzione di O_2 ha caratteristiche totalmente irreversibili, e in soluzione tamponata a pH 6.2 si trova ad un potenziale di 150 mV, e dovrebbe avvenire prima della riduzione dei catalizzatori ATRP. Sarebbe quindi possibile ridurre selettivamente in un primo momento l'ossigeno selezionando un potenziale abbastanza positivo da permettere di ridurre selettivamente O_2 .

Sfortunatamente non è stato possibile sfruttare questo anticipo in ambiente di polimerizzazione. Gli ioni alogenuro, sempre presente in ambiente ATRP, e composti organici insaturi possano bloccare i siti catalitici superficiali responsabili della riduzione catalitica di O_2 . La Figura 4.14 (a) mostra l'effetto di aggiunte consecutive di bromuri sull'attività catalitica di Pt verso la riduzione di O_2 . In Figura 4.13b sono mostrate due voltammogrammi registrati prima e dopo l'aggiunta alla soluzione acquosa tamponata di: bromuri, $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$, NaBr e OEOMA 500 alle concentrazioni utilizzate per le polimerizzazioni. La scomparsa del segnale attribuito alla riduzione tetraelettronica dell'ossigeno permette di escludere il contributo della riduzione diretta di O_2 sulla superficie di platino durante gli esperimenti di eATRP.

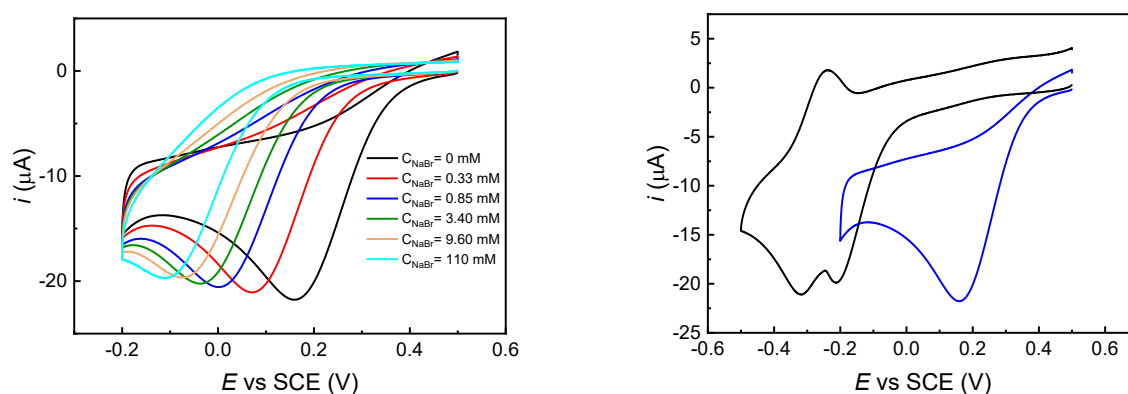


Figura 4.14: (a) Voltammetria ciclica di O_2 su Pt in H_2O tamponata con fosfato (10 mM) in assenza di Br^- e a seguito dell'aggiunta di quantità crescenti di ioni bromuri; (b) segnale registrato su un disco di platino in due soluzioni non degassate, una contenente solo tampone di fosfato (10 mM) a pH 6.2 (curva blu) e una con OEOMA 500+NaBr alle concentrazioni utilizzate in polimerizzazione (curva nera).

5. eATRP su superficie in soluzione non degassata

La polimerizzazione radicalica a trasferimento di atomo avviata dalla superficie è un metodo *grafting-from* utilizzato per la preparazione di spazzole polimeriche. Le spazzole polimeriche preparate da *surface-initiated* ATRP (SI-ATRP) forniscono una elevata densità di aggraffamento e un controllo accurato dello spessore, della composizione e dell'architettura delle spazzole.

L'eATRP è una delle tecniche con *low-ppm* di catalizzatore più utilizzate per funzionalizzare superfici di materiali conduttivi o non conduttivi (si parla in questo caso di *surface-initiated* eATRP, SI-eATRP). Materiali conduttivi possono fungere, a seguito della funzionalizzazione con l'iniziatore ATRP, sia da supporto sia da elettrodo per rigenerare il catalizzatore. L'eATRP può essere utilizzata anche per crescere spazzole polimeriche su materiali non conduttori introducendo in soluzione un elettrodo lavorante (WE) posto in prossimità di un substrato funzionalizzato con iniziatore ATRP. La distanza tra il WE e il substrato da funzionalizzare può essere regolata in modo da modulare la velocità di polimerizzazione e lo spessore del film di spazzole polimeriche. Lo schema generale del setup di SI-eATRP per polimerizzazioni in uno spazio confinato è riportato in Figura 5.1. Il catalizzatore viene ridotto al WE posto a una estremità del dispositivo per generare il complesso attivatore ($[Cu^IL]^+$) e deve diffondere in soluzione per raggiungere e attivare l'iniziatore ancorato sul substrato posto all'altra estremità. Il processo di polimerizzazione procede con il solito meccanismo ATRP con la rigenerazione continua dell'attivatore all'elettrodo. Il setup confinato offre diversi vantaggi: i principali sono (i) la possibilità di introdurre una quantità piccola di catalizzatore (risparmiando reagenti ed energia elettrica), (ii) il fatto che non necessita di mescolamento e (iii) il limitato contributo della zona attraverso la quale l'ossigeno può diffondere nel sistema. Inoltre, offre ulteriori possibilità di controllo della spazzola polimerica in base alla distanza tra elettrodo e substrato e alla geometria del sistema. L'utilizzo di spazi confinati introduce però alcune problematiche rispetto alla preparazione di un sistema sufficientemente simmetrico per poter generare film omogenei in tempi brevi. Infatti, disomogeneità del campo elettrico nelle vicinanze dell'elettrodo possono portare a film disomogenei.

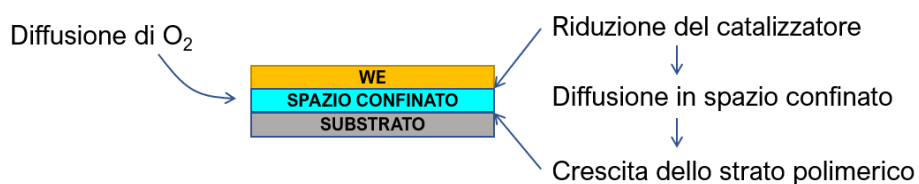


Figura 5.1: Rappresentazione schematica di SI-eATRP in uno spazio confinato senza degassamento.

Gli obiettivi di questa parte del lavoro di tesi sono: i) comprendere le problematiche relative alla presenza di ossigeno in soluzione della SI-eATRP in spazi confinati, ii) preparare un *device* per attuare una SI-eATRP con una minima quantità di monomero senza degassare la soluzione.

In questi esperimenti di SI-eATRP è stato utilizzato come WE un elettrodo di oro piatto $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$, un filo di Al come il CE e un substrato a base di silicio come supporto per l'iniziatore e quindi la superficie da funzionalizzare con le spazzole polimeriche. Nel sistema sono presenti degli spaziatori di teflon per separare WE e substrato di silicio. Il tutto è immerso in un becher a T ambiente contenente 10% monomero e catalizzatore, con i seguenti rapporti molari $[\text{CuBr}_2/\text{TPMA}]:[\text{OEOMA 500}]:[\text{NaBr}]$ 1:220:100 ($C_{\text{CuBr}_2} = 1\text{ mM}$) in un tampone fosfato 0.01 M a pH 6.2. Durante la SI-eATRP di OEOMA 500 il catalizzatore in stato ridotto viene generato sulla superficie dell'elettrodo di Au e deve diffondere a diversi micrometri di distanza prima di incontrare le molecole di iniziatore, che sono agganciate sulla superficie dell'elettrodo. In soluzione non degassata non si riscontrano problematiche di passivazione perché non c'è mai compresenza, sulla superficie dell'elettrodo, di ossigeno e dei suoi intermedi di riduzione con le catene propaganti; la passivazione non può quindi avvenire.

L'applicazione di un potenziale nei dintorni di $E_{1/2}$ del catalizzatore fa iniziare una polimerizzazione sul substrato. In Figura 5.2 è mostrata l'analisi dello strato polimerico formatosi in 4 ore a seguito dell'applicazione di un potenziale $E_{\text{app}} = -0.25\text{ V vs SCE}$ ($E_{\text{app}} = E_{1/2} + 30\text{ mV}$) all'elettrodo lavorante, posto ad una distanza di $10\text{ }\mu\text{m}$ dal substrato. Uno spessore di polimero pari a 59.5 nm viene ricavato dall'analisi ellissometrica. Un simile spessore è stato ottenuto dall'analisi AFM del materiale. Lo spessore misurato tramite AFM è stato ottenuto utilizzando come riferimento una zona del substrato dove il materiale è stato graffiato con una lametta fino a rimuovere completamente lo strato polimerico, e misurando l'altezza del gradino ottenuto; l'accumulo di materiale osservabile in Figura 5.2b è da attribuire al fatto che il materiale è abbastanza morbido e, a seguito del graffio eseguito a livello superficiale per asportare il polimero dal substrato, viene in parte spostato ai lati del graffio. È possibile ugualmente ricavare lo spessore dello strato polimerico misurando l'altezza dello stato a una distanza di circa $10\text{ }\mu\text{m}$ dalla zona in cui il materiale è accumulato, il valore di spessore ricavato a seguito dell'analisi è 63.3 nm . Nelle misure successive, viene riportato il valore misurato con l'ellissometro.

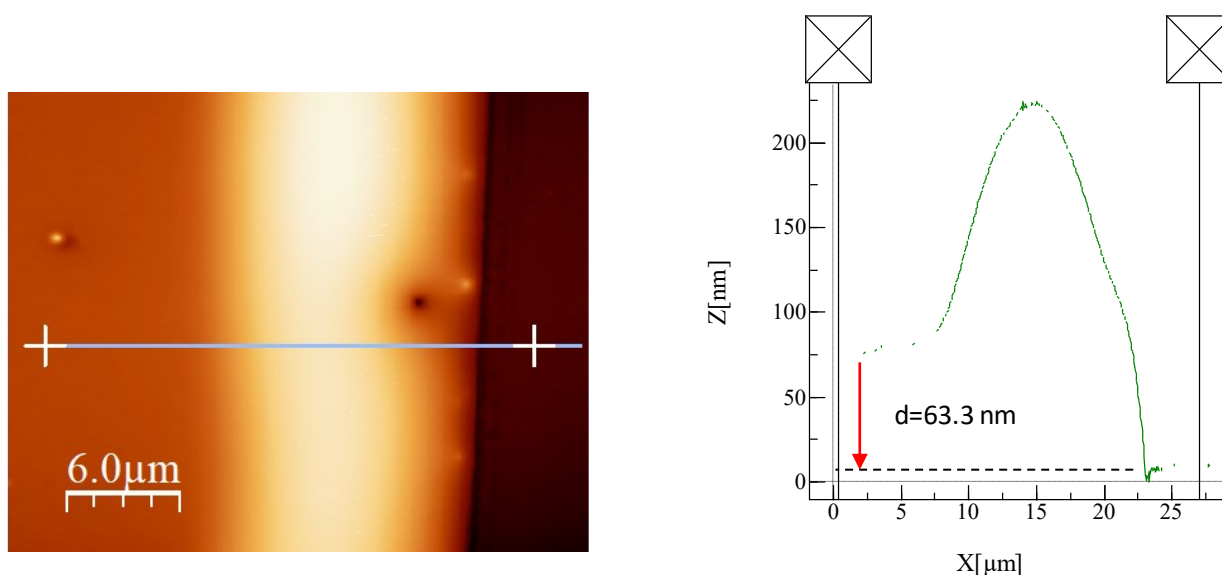


Figura 5.2: analisi AFM del film polimerico ottenuto nelle condizioni descritte in Tabella 16: entrata 4. a) scansione superficiale. Il taglio è in colore scuro alla destra della figura. b) Profilo altimetrico registrato lungo la riga orizzontale indicata nell'immagine AFM.

5.1. Effetto della distanza dell'elettrodo

La distanza del substrato dalla sorgente di attivatore (l'elettrodo) ha un ruolo fondamentale sulla velocità con cui lo strato di polimero accresce. Allontanare l'elettrodo ad una distanza maggiore significa, oltre che allungare i tempi di diffusione, incrementare la quantità di ossigeno inizialmente presente nel sistema e aumentare l'effetto della sua diffusione attraverso i bordi del sandwich. Per studiare l'effetto della distanza sono stati eseguiti due diversi tipi di esperimenti: i) una configurazione asimmetrica con un unico spaziatore (Figura 5.3), in modo da inclinare la superficie dell'elettrodo rispetto a quella del substrato e creando quindi un gradiente di distanza tra l'elettrodo e il substrato; ii) una configurazione simmetrica con degli spaziatori di uguale spessore in entrambi i lati del substrato.

La configurazione asimmetrica inclinata permette di creare film con un gradiente di spessore, e in questo modo è possibile osservare come varia la crescita della spazzola in funzione della distanza in un unico esperimento. Un'immagine schematica della sezione della configurazione inclinata utilizzata è riportata in Figura 5.3; i punti da 1 a 4 in figura rappresentano i punti di campionamento dell'analisi ellissometrica, presi ad una distanza di 0.4 cm tra loro lungo la direzione del gradiente di spessore. La polimerizzazione è stata condotta ad un potenziale applicato $E_{app} = E_{1/2} + 80$ per un tempo di 4 ore. La distanza tra il substrato e l'elettrodo nei punti di campionamento è stata calcolata noti la lunghezza del substrato e lo spessore dello spaziatore (40 μm o 100 μm in due diversi esperimenti).

- Configurazione inclinata con spaziatore da 40 µm:

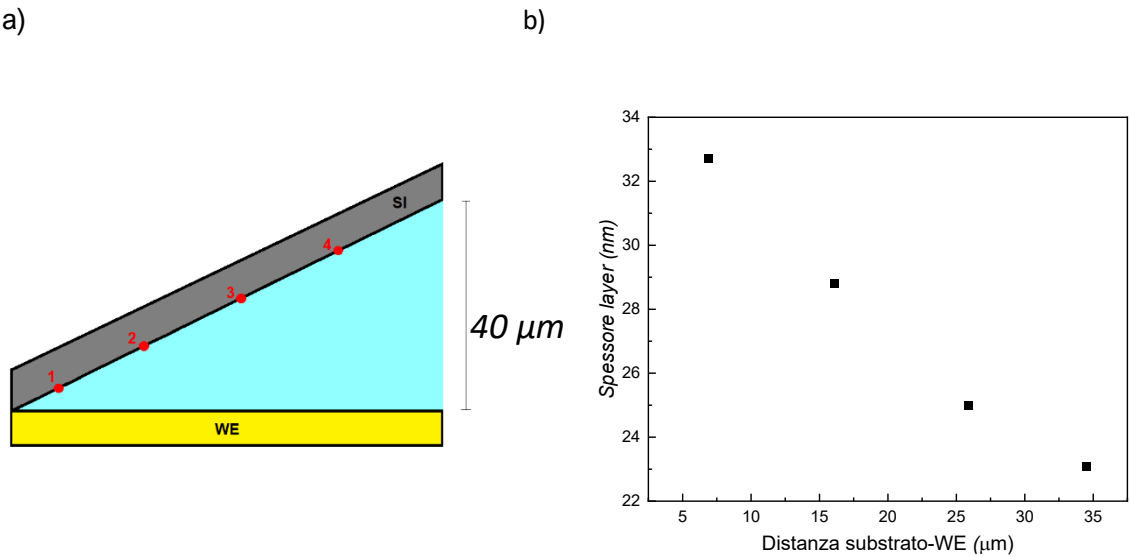


Figura 5.3: a) rappresentazione schematica della configurazione inclinata, i punti evidenziati in rosso rappresentano i campionamenti effettuati con l'ellissometro. b) Andamento dello spessore del polimero contro la distanza tra substrato-e WE

Tabella 13: grafico di spessore della spazzola polimerica ottenuta dopo un tempo di polimerizzazione di 4 h, con singolo spaziatore di 40 µm.

Punto	C _{CuTPMA} (mM)	E _{app}	Distanza substrato-WE (µm)	Spessore layer polimerico (nm)
1	1	E _{1/2} + 80 mV	6.9	32.7
2	1	E _{1/2} + 80 mV	16.1	28.8
3	1	E _{1/2} + 80 mV	25.9	25.0
4	1	E _{1/2} + 80 mV	34.5	23.1

[TPMA]: [OEOMA 500]: [NaBr] 1:220:100. Soluzione tamponata da fosfato a pH 6.2. Ai risultati di spessore riportati è stato sottratto lo spessore dello strato di iniziatore.

- Configurazione inclinata con spaziatore da 100 µm:

La crescita dello strato è molto meno efficace se il WE viene posizionato oltre i 40 µm di distanza dalla superficie (si vedano i punti 2-4 in tabella 14). I risultati di questo esperimento sono stati confermati con le prove effettuate con configurazioni simmetriche, dove entrambi i lati del substrato si trovano ad una distanza di 100 µm dall'elettrodo. Nelle stesse condizioni di reazione e utilizzando spazzatori simmetrici di spessore 100 µm, lo spessore della spazzola polimerica ottenuta non supera i 7 nm, in linea con i punti 3 e 4 in tabella 14.

Tabella 14: gradiente di spessore della spazzola polimerica ottenuta dopo un tempo di polimerizzazione di 4 h, con singolo spaziatore di 100 μm .

Punto	C_{CuTPMA} (mM)	E_{app}	Distanza substrato-WE (μm)	Spessore layer (nm)
1	1	$E_{1/2} + 80 \text{ mV}$	17.6	27.7
2	1	$E_{1/2} + 80 \text{ mV}$	47.0	9.8
3	1	$E_{1/2} + 80 \text{ mV}$	70.0	6.9
4	1	$E_{1/2} + 80 \text{ mV}$	94.0	6.6

[TPMA]:[OEOMA 500]: [NaBr] 1:220:100. Soluzione tamponata da fosfato a pH 6.2. Ai risultati di spessore riportati è stato sottratto lo spessore dello strato di iniziatore.

5.2. Trasporto di massa accelerato da sonicazione

Gli ultrasuoni sono onde con frequenza compresa tra 16 kHz e 10 THz che si propagano nei mezzi attraverso fenomeni di compressione e rarefazione della materia. Se la potenza dell'onda è sufficientemente elevata, si possono formare bolle di cavitazione di pochi micrometri di diametro che migliorano il trasporto di massa attraverso un aumento della temperatura locale e l'onda d'urto generati a seguito del collasso delle bolle stesse. A seguito del collasso delle bolle di gas in soluzione acquosa, il legame covalente C–Br nelle molecole di iniziatore può rompersi omoliticamente; i radicali generati possono agire come specie riducenti per il catalizzatore di rame (Figura 5.4). È necessario quindi considerare che la sonicazione non migliora esclusivamente il trasporto di massa, ma può avere un effetto anche sul rapporto tra Cu(I) e Cu(II), ovvero tra attivatore e disattivatore⁵⁹.

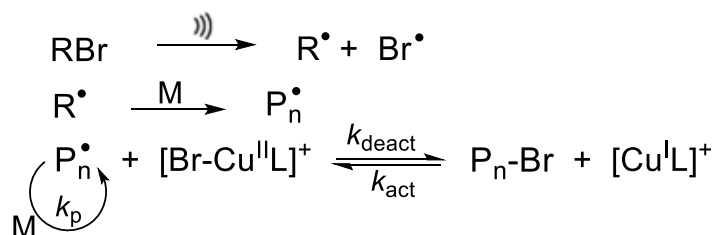


Figura 5.4: schema di reazione di una polimerizzazione ATRP avviata da uno stimolo sonochimico, indicato con))) in figura.

L'effetto del trasporto di massa facilitato dagli ultrasuoni è stato testato introducendo in un sonicatore il setup potenziostatico e separando l'elettrodo lavorante dal substrato con uno spaziatore di 100 μm (Sonicatore Branson 2800, 40 kHz, operante a circa metà della potenza massima). Lo spessore della spazzola ottenuta dopo 4 ore è di 85.8 nm, la cui crescita è da imputare ad entrambi i contributi sonochimico ed elettrochimico operanti in modo sinergico. Il contributo della sola sonicazione è stato

⁵⁹ I. Zaborniak; P. Chmielarz, *Ultrasound-Mediated Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)*, Materials (Basel), **2019**, v. 12, 3600.

quantificato con un esperimento di controllo eseguito senza applicare un potenziale sull'elettrodo lavorante (Tabella 15, Riga 3), e risulta essere di 17.1 nm. Il contributo puramente elettrochimico, invece, riesce a fare crescere una catena di soli 6.2 nm. Il contributo sono-elettrochimico porta quindi ad un aumento di crescita polimerica che è maggiore dei due contributi (sonochimico ed elettrochimico) presi singolarmente. È evidente che l'effetto principale della sonicazione è di incrementare sensibilmente il trasporto di massa; il catalizzatore ridotto riesce ad arrivare efficacemente all'iniziatore immobilizzato per innescare il processo di polimerizzazione.

Tabella 15: confronto tra SI-ATRP mediata elettrochimicamente, sonochimicamente e con contributo misto.

Metodo di controllo	C_{CuTPMA} (mM)	Sonicazione	E_{app}	Distanza substrato-WE (μm)	Spessore spazzola (nm)
sonoATRP+eATRP	1	Si	$E_{1/2} + 80 \text{ mV}$	100	85.8
sonoATRP	1	Si	-	100	17.1
eATRP	1	No	$E_{1/2} + 80 \text{ mV}$	100	6.2

[TPMA]: [OEOMA 500]: [NaBr] 1:220:100. Soluzione tamponata da fosfato a pH 6.2.

5.3. Effetto del potenziale applicato

La velocità di polimerizzazione e di consumo dell'ossigeno dipendono, come già descritto, dal potenziale applicato al WE: più il potenziale applicato è negativo, più sarà elevata la concentrazione di catalizzatore presente in forma ridotta. In genere, applicando un potenziale più negativo aumenta la concentrazione di radicali e quindi la velocità di polimerizzazione. Non è però sempre indiscutibile che applicare un potenziale più negativo porti alla formazione di film polimerici più spessi e con una stessa densità di aggraffamento. Un potenziale troppo negativo può portare ad eccessive reazioni di terminazione e quindi ad una minore crescita dello strato polimerico. Inoltre, rispetto alle reazioni in soluzione, la ATRP di superficie è soggetta al fenomeno del "seppellimento" delle catene vive. Si deve infatti considerare che se sulla superficie del substrato non è presente una concentrazione sufficiente di disattivatore le catene cresceranno in modo incontrollato. Durante la crescita incontrollata le prime catene che verranno attivate propagheranno rapidamente e non verranno disattivate, formando uno strato spesso che può coprire le molecole di iniziatore non ancora attivate. Queste molecole vengono dette 'sepolte vive' perché durante il proseguo della eATRP vengono raggiunte da meno catalizzatore e attivate con una frequenza minore. Troppe molecole di iniziatore o di catene sepolte possono portare ad una minore crescita di film polimerico.

Per valutare l'effetto del potenziale applicato sono state effettuate SI-eATRP applicando potenziali diversi all'elettrodo lavorante. Lo spessore ottenuto aumenta in modo marcato nella finestra di potenziali indagata, compresa tra -0.225 V e -0.3 V vs SCE (Tabella 16 e Figura 5.5). In tabella,

questi valori di potenziale sono indicati come *overpotential* rispetto al valore di $E_{1/2}$ del catalizzatore. Il marcato aumento di spessore è in linea con l'andamento esponenziale predetto dall'equazione 1.25 Una leggera deviazione dalla crescita esponenziale è da aspettarsi e può essere sintomo di presenza di reazioni collaterali, come terminazione o seppellimento di siti attivi, che influiscono riducendo il termine $[RX]$ dell'equazione 1.25, e di conseguenza rallentando la velocità di polimerizzazione.

Tabella 16: spessore delle spazzole polimeriche ottenute con SI-eATRP di OEOMA 500 a diversi potenziali applicati. Distanza substrato-WE = 10 μm .

Esperimento	C_{CuTPMA} (mM)	t (h)	E_{app}	Spessore layer (nm)
1	1	4	$E_{1/2} + 105$ mV	10.8
2	1	4	$E_{1/2} + 80$ mV	23.2
3	1	4	$E_{1/2} + 55$ mV	33.0
4	1	4	$E_{1/2} + 30$ mV	59.5

[TPMA]: [OEOMA 500]: [NaBr] 1:220:100. Soluzione tamponata da fosfato a pH 6.2. Ai risultati di spessore riportati è stato sottratto lo spessore dello strato di iniziatore.

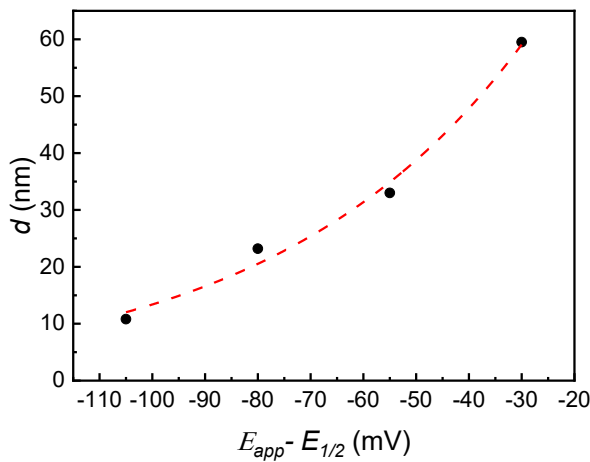


Figura 5.5: spessore delle spazzole polimeriche ottenute applicando 4 diversi potenziali ($E_{1/2} + 30$, $+55$, $+80$, $+105$ mV) all'elettrodo lavorante.

5.4. Cinetica di accrescimento dello strato polimerico

Figura 5.6 mostra una cinetica di accrescimento dello strato polimerico per una reazione condotta a $E_{\text{app}} = E_{1/2} + 80$ mV e con uno spazio tra substrato ed elettrodo di 10 μm . La cinetica è stata monitorata misurando lo spessore di diverse spazzole polimeriche ottenute nelle stesse condizioni ma con tempi di polimerizzazione diversi (ogni punto è quindi un esperimento diverso). La cinetica mostra un chiaro andamento lineare, in linea con una polimerizzazione radicalica vivente con buona funzionalità di fine catena. L'analisi GPC non è stata effettuata perché il rivelatore a indice di rifrazione abbinato alla

GPC non è in grado di rilevare la piccola quantità di materiale formato su substrati di 4 cm² come quelli utilizzati.

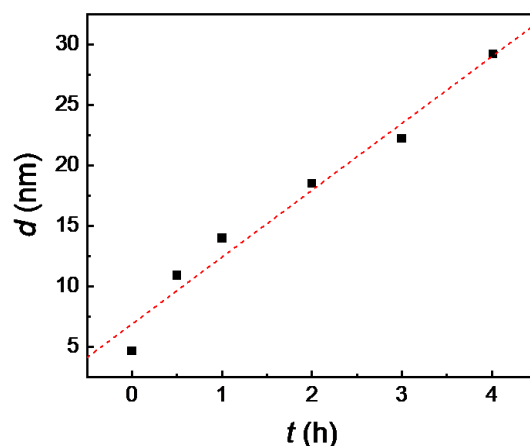


Figura 5.6: spessore della spazzola polimerica ottenuta applicando un potenziale $E_{app} = E_{1/2} + 80$ mV al WE, [TPMA]: [OEOMA 500]: [NaBr] 1:220:100. Soluzione tamponata da fosfato a pH 6.2.

5.5. SI-eATRP con setup galvanostatico

Una chiara limitazione del setup potenziostatico è la necessità di utilizzare un setup a tre elettrodi con un elettrodo di riferimento. I comuni elettrodi di riferimento hanno dimensioni grandi e risulta complicato metterli in contatto con la soluzione di polimerizzazione all'interno dello spazio confinato. Nel setup utilizzato per gli esperimenti potenziostatici il riferimento e il CE sono stati introdotti in un becher in cui veniva immerso anche il sandwich costituito da substrato e WE. Questo setup costringe all'utilizzo di 50 mL di soluzione di polimerizzazione, che possono in linea di principio essere recuperati. In pratica, è necessario tenere in considerazione che c'è un accumulo di ioni Al^{3+} in soluzione a causa della reazione anodica ($Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$). Questi ioni possono precipitare come fosfato di alluminio nella soluzione di polimerizzazione tamponata con fosfati. Una discreta quantità di materiale precipitato è visibile anche solo dopo una singola polimerizzazione, motivo per cui tra i vari esperimenti potenziostatici la soluzione è sempre stata sostituita.

Utilizzando un setup galvanostatico, che non necessita del RE, è possibile ridurre le dimensioni della cella riducendo di conseguenza lo spreco di catalizzatore e monomero. È stata quindi assemblata una cella galvanostatica, mostrata schematicamente in Figura 5.7a. La cella può essere utilizzata con dei substrati quadrati con lato 2 cm, ottenuti da wafer di silicio policristallino (SI). Come WE è stato utilizzato un elettrodo di oro piatto quadrato con lato 3 cm; l'eccesso di materiale elettrodico è necessario per mettere in contatto elettrico il WE con il CE di alluminio. Nel sistema sono presenti 2 spaziatori di teflon, uno con spessore 10 μ m che separa il WE dal substrato, e uno ricavato da un foglio di teflon (0.3 mm di spessore) di forma quadrata. Lo spaziatore più spesso viene ritagliato

internamente in modo da ottenere un alloggiamento per il substrato, e l'intercapedine presente tra il substrato e il teflon deve essere riempita di liquido in modo tale da mettere in contatto WE e CE. Per tenere il sandwich in posizione sono stati utilizzati due blocchi di plexiglass su cui sono ricavati 4 fori filettati in cui vengo fatte passare delle viti per bloccare il sistema. Il volume di soluzione necessario per il funzionamento del dispositivo galvanostatico è di circa 0.1 ml.

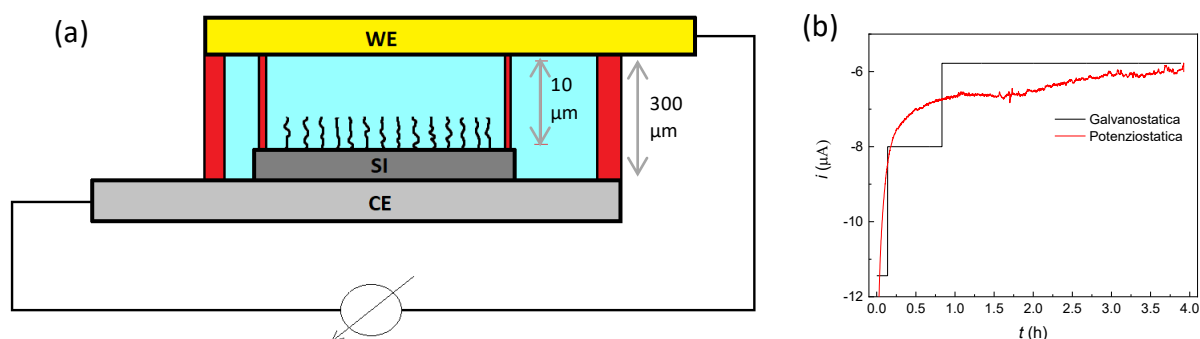


Figura 5.7: (a) schema del setup galvanostatico utilizzato, in rosso sono evidenziati gli spaziatori di PTFE; (b) corrente registrata durante un'elettrolisi potenziostatica (rosso) ($E_{app} = E_{1/2} + 80 \text{ mV}$) e (b) programma di corrente utilizzato per polimerizzazione galvanostatica (nero).

Il programma di corrente applicato per condurre la eATRP consiste in tre gradini di corrente che simulano la caduta esponenziale di corrente di una polimerizzazione potenziostatica. Questo programma di corrente è stato ricavato da una polimerizzazione potenziostatica eseguita nelle stesse condizioni (ma con un tradizionale setup a tre elettrodi immerso in 50 mL di soluzione). La Figura 5.7b mostra il confronto tra il programma di corrente galvanostatico e una polimerizzazione potenziostatica eseguita con la stessa distanza di $10 \mu\text{m}$ tra substrato e WE. La polimerizzazione potenziostatica di riferimento è stata eseguita utilizzando un WE di 4 cm^2 di area; il valore della corrente è stato quindi adattato alla superficie maggiore dell'elettrodo utilizzato per la polimerizzazione galvanostatica moltiplicandolo per un fattore 2.25 per considerare la maggiore area del setup in Figura 5.7 (9 cm^2). Lo spessore polimerico ottenuto con i due diversi setup è comparabile (Tabella 17). In tabella viene riportata anche la deviazione standard tra gli spessori ottenuti con analisi ellissometrica in 4 diversi punti della superficie scelti casualmente. Il film ottenuto con il setup galvanostatico è più omogeneo, non è chiaro però se la maggiore omogeneità derivi da una maggiore simmetria del campo elettrico o dal fatto che la pressione applicata per chiudere il sandwich è più omogeneamente distribuita in questo setup.

Tabella 17: confronto tra SI-eATRP potenziostatica (substrato immerso in becher da 50 mL) e galvanostatica (in device chiuso con volume di 0.1 mL)

Setup	C_{CuTPMA} (mM)	t (h)	Distanza substrato-WE (μm)	Spessore layer (nm)	Deviazione standard (nm)
Potenziostatico	1	4	10	32.2	2.25
Galvanostatico	1	4	10	33.7	1.83

[TPMA]: [OEOMA 500]: [NaBr] 1:220:50. Soluzione tamponata da fosfato a pH 6.2.

6. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato approfondito il comportamento della eATRP in soluzione acquosa effettuata in presenza di ossigeno. Sono stati innanzitutto utilizzati tre diversi metodi di analisi di dati voltammetrici per ottenere informazioni sull'attività del catalizzatore $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ verso la reazione di riduzione dell'ossigeno. Successivamente, sulla base dell'attività riscontrata, è stato verificato se fosse possibile condurre la ATRP con controllo elettrochimico in soluzione e su superficie utilizzando due diversi monomeri, un acrilato e un acrilammide.

Il metodo del piede dell'onda catalitica (FOWA) permette di ottenere informazioni sulla cinetica della reazione tra la specie elettroattiva e il substrato da una zona della voltammetria in cui le correnti e le reazioni secondarie sono minime. Questo metodo si rivela particolarmente adatto nel caso specifico della riduzione bieletronica dell'ossigeno con conseguente produzione dell'intermedio H_2O_2 . Infatti, l'accumulo del sottoprodotto acqua ossigenata, che a sua volta può reagire con il catalizzatore, può in questo caso essere trascurato. (H_2O_2 deve invece essere presa in considerazione se la quantità di O_2 consumato è grande). Se comparato con gli altri metodi utilizzati, il FOWA è il più complesso da usare perché:

- richiede di rientrare nel regime di catalisi semplice, ed è quindi necessario aumentare il rapporto tra le concentrazioni di substrato e catalizzatore. Questo può essere fatto aumentando la concentrazione di ossigeno, ottenendo i dati ad esempio da una soluzione all'equilibrio con una atmosfera di ossigeno puro, o diminuendo la concentrazione di catalizzatore. La strumentazione elettrochimica utilizzata durante il lavoro di tesi ha permesso di rientrare nel regime di catalisi normale riducendo la concentrazione di catalizzatore a 0.3 mM senza compromettere la bontà dei dati ottenuti, ma è necessario lavorare in modo il più possibile pulito per non avere contributi alla corrente dovuti alla riduzione di altre specie;
- è necessario registrare tre voltammetrie per ogni velocità di scansione, una della soluzione senza substrato e catalizzatore, una del solo catalizzatore e quella del catalizzatore con il substrato;
- la zona di linearità è tanto più estesa quanto più il sistema si avvicina ad un regime cinetico di tipo *S-shape*. Reazioni secondarie e consumo di substrato allontanano la voltammetria da questo andamento e riducono l'estensione della zona di linearità, che va selezionata accuratamente per ogni velocità di scansione.

La simulazione digitale della voltammetria è una tecnica estremamente potente perché permette di ottenere contemporaneamente i valori delle costanti cinetiche del RDS relative alla riduzione di entrambi i substrati, O_2 e H_2O_2 . Il metodo può essere utilizzato a partire dalla conoscenza esatta del

meccanismo e di alcuni parametri facilmente ottenibili con metodi elettrochimici, come la costante di trasferimento elettronico eterogeneo e i coefficienti di diffusione delle specie. I valori di k_{O_2} ottenuti con il metodo della simulazione della voltammetria sono risultati minori rispetto a quelli ottenuti con il metodo FOWA (si veda Tabella 18); tuttavia, non è chiaro quale dei due metodi consenta di ottenere il valore più accurato. Il valore ottenuto con la simulazione digitale potrebbe risentire delle approssimazioni effettuate sui coefficienti di diffusione, sulle costanti di trasferimento elettronico degli intermedi $[Cu^{II}TPMA(OO^{*-})]^+$ e $[Cu^{II}TPMA(OH^*)]^{2+}$ e sul loro potenziale standard di riduzione.

Il metodo del prepicco deve essere necessariamente utilizzato in regime di catalisi totale, e i dati necessari al calcolo della costante cinetica vengono ottenuti in una zona della voltammetria in cui la corrente è alta e quindi l'accumulo di sottoprodotti non può essere trascurato. Il metodo inoltre è necessariamente approssimato perché in letteratura non sono ancora state calcolate le equazioni esatte che correlano la posizione del prepicco catalitico alle costanti cinetiche in un meccanismo di tipo ECEC (riduzione di O_2) seguito da un secondo meccanismo sempre di tipo ECEC (riduzione di H_2O_2). In generale questo metodo, utilizzato comunemente per calcolare la costante cinetica della reazione tra catalizzatori ATRP ed iniziatori molto attivi, non può essere utilizzato per ottenere la costante cinetica k_1 nel caso del meccanismo più complesso di riduzione omogenea di O_2 , può però essere utilizzato per ottenere una costante cinetica osservata (k_{obs}). Nel caso specifico della riduzione dell'ossigeno il contributo alla posizione del prepicco sarà dovuto quindi alle due reazioni di riduzione bieletronica dell'ossigeno e dell'acqua ossigenata. Il metodo del prepicco ha il vantaggio di essere rispetto agli altri il più immediato, ed è possibile utilizzarlo sia registrando diverse voltammetrie al fine di ottenere l'intercetta del grafico E_{pc} vs. $\ln(v)$, sia risolvendo in modo diretto l'equazione 1.25 per ottenere una rapida stima della velocità di reazione. Il metodo tende a sottostimare il valore della costante probabilmente a causa del fatto che non si considera la presenza di una seconda specie in grado di reagire con il catalizzatore e di conseguenza si considera il trasferimento di soli due elettroni al substrato.

Tabella 18: valori ottenuti per le costanti cinetiche di riduzione di O_2 e H_2O_2 con i metodi FOWA e della simulazione digitale, valore ottenuto per la k_{obs} della reazione del $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$ con il metodo del prepicco.

Metodo di analisi	$k_{O_2} (M^{-1}s^{-1})$	$k_{H_2O_2} (M^{-1}s^{-1})$	$k_{O_2,obs} (M^{-1}s^{-1})$
FOWA	1.5×10^9	1.24×10^8	-
Prepicco catalitico	-	-	1.56×10^8
Simulazione digitale	8.67×10^8	8.53×10^7	-

L'attività di $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$ per la riduzione di O_2 è estremamente elevata con $k_{O_2} \sim 10^9 M^{-1} s^{-1}$ per entrambi i metodi utilizzati. La reattività nei confronti della riduzione di H_2O_2 è sempre molto alta, ma la costante di velocità osservata è circa un ordine di grandezza minore.

È interessante osservare che il metodo FOWA, dove solo una minima parte del substrato viene consumata, riporta una costante più alta di un fattore 2 rispetto al metodo della simulazione digitale, dove essenzialmente tutto l'ossigeno presente in prossimità dell'elettrodo viene consumato.

In ogni caso, è chiaro come $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ sia un eccellente (elettro)catalizzatore per consumare tutto l'ossigeno presente in soluzione ed è adatto quindi per effettuare delle polimerizzazioni ATRP in presenza di ossigeno.

Numerose recenti pubblicazioni sono presenti in letteratura per low-ppm ATRP tollerante all'ossigeno, con il catalizzatore che viene rigenerato in fase omogenea o da agenti riducenti o per via fotochimica.

Una eATRP è particolarmente sensibile alla presenza di O_2 in soluzione principalmente per due motivi: (i) la riduzione di O_2 (e del catalizzatore) è concentrata in una zona localizzata della soluzione, cioè la superficie dell'elettrodo; (ii) è necessario mescolare la soluzione costantemente, il che porta ad una continua solubilizzazione di O_2 . L'ossigeno presente in atmosfera si discioglie rapidamente in soluzione durante il mescolamento vigoroso applicato durante la polimerizzazione e non è possibile polimerizzare se la soluzione è direttamente esposta all'atmosfera. È però possibile condurre la polimerizzazione in soluzione satura di O_2 senza nessuna procedura iniziale di degassaggio riempiendo completamente la cella elettrochimica ed eliminando quindi la fase gassosa in equilibrio con la soluzione. Utilizzando un acrilammide come NIPAM la eATRP procede senza interruzioni con conversioni simili a quelle ottenute in ambiente privo di ossigeno. I polimeri ottenuti nei due ambienti hanno pesi molecolari e dispersità comparabili.

Ulteriori accorgimenti devono essere presi in considerazione utilizzando OEOMA 500 come monomero. Durante la polimerizzazione di questo monomero l'elettrodo viene passivato da uno strato di materiale organico (analizzato con tecniche SEM ed EDS) che inibisce la polimerizzazione. Questo strato è probabilmente dovuto alla localizzazione in prossimità dell'elettrodo di H_2O_2 e O_2 e dei loro intermedi di riduzione omogenea. Il meccanismo di formazione dello strato passivante è da approfondire ulteriormente. La passivazione è correlata al tipo di monomero utilizzato e non viene invece registrata durante la polimerizzazione di NIPAM. Per ottenere poli-OEOMA con conversioni adeguate in tempi brevi è possibile utilizzare un setup galvanostatico. Se invece si vuole utilizzare un setup potenziostatico, per mantenere la corrente ad un valore adeguato è necessario applicare un potenziale molto negativo (circa -1.2 V) a causa della sovratensione indotta dalla presenza di uno strato passivante. La conseguenza di questi potenziali applicati molto negativi è una perdita della selettività verso la reazione di riduzione del catalizzatore, e quindi si ottiene un polimero con alta dispersità dei pesi molecolari. Per polimerizzare OEOMA 500 in presenza di O_2 è inoltre necessario

considerare che l'efficienza di iniziazione è minore del 30%, e per ottenere un determinato peso molecolare sarà necessario aggiungere un eccesso di iniziatore. Applicare un potenziale meno negativo all'elettrodo lavorante per ridurre la concentrazione di catene propaganti in prossimità del WE non è sufficiente per evitare la passivazione, che non può essere evitata nemmeno in presenza di una specie che reagisce selettivamente con H_2O_2 (sodio piruvato).

Al contrario delle polimerizzazioni in soluzione, la SI-eATRP in spazi confinati non presenta problemi di passivazione dell'elettrodo lavorante anche utilizzando OEOMA 500 come monomero. Questo può essere spiegato considerando che l'iniziatore (BiBB) è vincolato alla superficie di silicio e di conseguenza in prossimità della superficie dell'elettrodo non ci sono mai catene in crescita. All'applicazione di un potenziale all'elettrodo lavorante, l'ossigeno presente in soluzione diffonde verso il fronte del catalizzatore e viene consumato completamente prima che la propagazione radicalica inizi. Entrambi i setup, galvanostatico e potenziostatico, possono quindi essere utilizzati all'aria aperta, senza l'utilizzo di glovebox o di procedure di degassaggio. Il setup è molto semplice perché il contro elettrodo è un comune elettrodo sacrificale di alluminio, e non è necessario alcun separatore tra anodo e catodo. Alcuni dati preliminari (non discussi in questa tesi) suggeriscono che ci sia un forte effetto della geometria della cella sulla crescita delle spazzole polimeriche. In particolare, configurazioni asimmetriche tra WE e CE possono dare una crescita asimmetrica delle spazzole. Questo effetto è da approfondire in futuro.

Sia il setup galvanostatico che quello potenziostatico portano alla formazione di film polimerici il cui spessore dipende dalla distanza tra WE e substrato (al diminuire della distanza il polimero cresce più velocemente), dalla sovratensione applicata (per potenziali più negativi il polimero cresce più velocemente), e dall'intensità di corrente (il polimero cresce più rapidamente all'aumentare della corrente). La cinetica di accrescimento della spazzola polimerica mostra un rallentamento dopo la prima ora di polimerizzazione imputabile al seppellimento di alcune delle catene dormienti. La cinetica poi prosegue lineare, suggerendo che il numero di catene propaganti rimane costante e che quindi avviene poca terminazione radicalica.

Il setup galvanostatico sviluppato in questa tesi permette di ottenere una SI-eATRP ben controllata utilizzato solo qualche microlitro di monomero e senza alcuna procedura di degassaggio.

Ringraziamenti

Provo un'estrema gioia per aver quasi concluso questo percorso ma so che sentirò la mancanza dell'ambiente che ho trovato qui a Padova. Sono stati 5 anni intensi che mi hanno permesso di crescere a livello caratteriale e culturale come mai avrei creduto, e questo è anche grazie alle persone che mi sono state vicine. Vorrei partire ringraziando le persone che lavorano e studiano al DiSC; i miei compagni di corso Emanuele, Mattia, Sandro in primis e i professori. Ringrazio poi il professor Isse, che mi ha dato l'opportunità di lavorare con il suo gruppo di ricerca, guidandomi in un percorso fantastico e dandomi fiducia dal primo momento, e tutti i componenti del gruppo di elettrochimica. Ringrazio poi i professori Fantin e Benetti e la professoressa Tubaro per i consigli ricevuti in questi 9 mesi, senza i quali il mio lavoro non sarebbe stato altrettanto completo e approfondito.

Ringrazio i miei nonni Oscar, Elisa, Giuliana e Mario per essermi vicini e credere in me da sempre, i miei zii e mio cugino Elia. Ringrazio poi mio padre Gianni, che mi ha supportato in questi anni permettendomi di finire questo percorso di studi, e mio fratello Davide che ancora perde gli 1 vs 1 al campetto nonostante io non sia più giovane e allenato. Come dimenticare poi la mia compagnia di amici, grazie per il tempo passato insieme e per aver, dopo diversi anni di mie sconfitte, smesso di proporre risiko come gioco da tavolo.

Un semplice grazie non basta per te, Zoe, che da 5 anni mi sei vicino e riempi le mie giornate di felicità. Questo percorso senza di te non avrebbe certamente lo stesso significato.

Dedico questo lavoro di tesi a mia madre, Monica, grazie per avermi trasmesso i tuoi insegnamenti e la tua forza, senza i quali non sarei mai riuscito a raggiungere questo traguardo.