



**UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA**

**DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE**

**CORSO DI LAUREA IN CHIMICA**

**APPLICAZIONE DELLE SUPERFICI DI RAME E ALTRI METALLI IN  
STATO ZERO-VALENTE NEI PROCESSI DI SI-ATRP RESISTENTI  
ALL'OSSIGENO**

**THE APPLICATION OF COPPER AND OTHER ZERO-VALENT METALS  
SURFACES IN OXYGEN TOLERANT SI-ATRP**

**Relatore: Dr. Edmondo Maria Benetti**

**Laureando: Alessandro Bertolo  
matricola 2009923**

## Sommario

1	ABSTRACT .....	2
2	ATRP: MECCANISMO E INFORMAZIONI GENERALI .....	2
2.1	Equilibrio di un generico processo ATRP .....	2
2.2	Fattori che influenzano la velocità dei processi ATRP .....	4
2.2.1	Ruolo del legante .....	4
2.2.2	Ruolo dell'alogenuro alchilico .....	5
2.2.3	Ruolo dell'alogeno .....	5
2.2.4	Ruolo del solvente .....	6
2.3	Fattori che caratterizzano SI-ATRP .....	7
3	NECESSITÀ CHE HANNO PORTATO ALLA NASCITA DI $Mt^0$ -SI-ATRP .....	8
3.1	Tecniche di eliminazione dell'ossigeno con agente esterno .....	9
3.1.1	ARGET-ATRP.....	9
3.1.2	Photo-ATRP.....	10
3.1.3	ATRP con generazione di specie reattive di ossigeno .....	11
3.2	Tecniche di eliminazione dell'ossigeno per rigenerazione del catalizzatore .....	12
3.2.1	Tecnica $Mt^0$ -SI-ATRP .....	12
3.2.2	Ruolo della superficie di metallo in stato zero-valente.....	12
4	CARATTERISTICHE PRINCIPALI DELLA TECNICA $Cu^0$ -SI-ATRP .....	13
4.1	Effetto del parametro $d$ .....	13
4.2	Effetto dell'aggiunta di $Cu^{II}$ .....	16
4.3	Solventi utilizzabili e monomeri polimerizzabili con $Cu^0$ -SI-ATRP .....	18
5	CONFRONTO TRA $Cu^0$ -SI-ATRP E TECNICHE DI $Mt^0$ -SI-ATRP CON ALTRI METALLI IN STATO ZERO-VALENTE .....	19
5.1	Tecnica $Zn^0$ -SI-ATRP .....	19
5.1.1	Ruolo di $Cu^{II}$ nella tecnica $Zn^0$ -SI-ATRP .....	20
5.2	Tecnica $Fe^0$ -SI-ATRP .....	22
5.2.1	Ruolo di $Fe^{III}$ nella tecnica $Fe^0$ -SI-ATRP .....	23
5.2.2	$Fe^0$ -SI-ATRP in ambiente acquoso .....	25
6	PROSPETTIVE FUTURE DELLA TECNICA $Mt^0$ -SI-ATRP E CONCLUSIONI .....	26
7	BIBLIOGRAFIA: .....	27

## 1 ABSTRACT

Le polimerizzazioni radicaliche permettono la produzione di milioni di tonnellate di materie plastiche ogni anno; esempi di polimeri derivanti da questi processi sono il polietilene, il polipropilene isotattico e il polivinilcloruro, materiali che compongono gli oggetti della vita quotidiana di ognuno di noi. Le tipologie di polimerizzazioni radicaliche esistenti sono svariate; un esempio è costituito dalle *free radical polymerizations* (FRP); da un paio di decenni, però, risulta di interesse sempre crescente l'applicazione delle polimerizzazioni radicaliche a deattivazione reversibile dei radicali, RDRP, dall'inglese *reversible deactivation radical polymerization*. A differenza delle FRP, le RDRP si basano su un equilibrio di attivazione e deattivazione delle specie dormienti che permette loro di produrre polimeri con composizioni e funzionalità diverse, pesi molecolari definiti in modo preciso e caratterizzati da una bassa dispersione.

Oggetto di questo lavoro sarà una classe specifica di polimerizzazioni RDRP denominata *atom transfer radical polymerization*, ATRP, nella sua applicazione SI-ATRP, *surface-initiated* ATRP, volta alla funzionalizzazione di superfici di natura sia organica che inorganica. In particolare, la trattazione si concentrerà sull'utilizzo delle superfici di rame e di altri metalli in stato zero-valente quali mezzi capaci di rendere resistenti all'ossigeno i processi di ATRP; essi, al pari di tutte le polimerizzazioni radicaliche, risentono della presenza di tale gas sulla propagazione dei radicali e quindi sulla crescita del polimero.

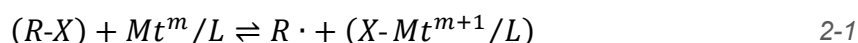
## 2 ATRP: MECCANISMO E INFORMAZIONI GENERALI

### 2.1 Equilibrio di un generico processo ATRP

Il meccanismo alla base delle polimerizzazioni ATRP vede l'interazione tra una specie dormiente e un attivatore. Il ruolo di specie dormiente è svolto da un alogenuro alchilico, R-X, mentre sono i complessi dei metalli di transizione a governare e dirigere i processi catalitici nelle polimerizzazioni ATRP;<sup>[1]</sup> come specie attivante si sceglie un complesso metallico,  $M^m/L$ , di un metallo del blocco d nel quale esso non compaia nel suo massimo stato di ossidazione possibile, mentre L è un generico legante. Il primo metallo usato come catalizzatore nei processi di ATRP è stato il rame,<sup>[1]</sup> ma non mancano applicazioni di metalli

come ferro e zinco, o come rutenio e osmio. Dati i costi di estrazione più elevati, questi ultimi due elementi sono da considerarsi di uso e curiosità esclusivamente accademici. In questo lavoro ci si concentrerà principalmente sull'uso del rame e dei suoi complessi come catalizzatori, confrontando la loro azione con quella di ferro e zinco.

Un tipico processo ATRP vede l'instaurarsi di un equilibrio, che inizia con la rottura omolitica del legame C-X dell'alogenuro alchilico con produzione di un radicale,  $R\cdot$ , e il trasferimento dell'atomo di alogeno al complesso del metallo.<sup>[1]</sup> Un nuovo legame si forma tra l'atomo di alogeno e il centro metallico, il quale aumenta il proprio numero di ossidazione di un'unità, solitamente al suo stato massimo, creando il complesso  $X-Mt^{m+1}/L$  (Equazione 2-1):



Questo processo all'equilibrio è governato da due costanti:  $k_{act}$  e  $k_{deact}$ . La prima costante determina la reazione di formazione del radicale  $R\cdot$ ; esso può aggiungere molecole di monomero, formando e allungando catene di polimero, processo regolato dalla costante cinetica di propagazione  $k_p$  (Equazione 2-2):



È possibile accadano anche episodi di terminazione per reazione tra due radicali (ad esempio due radicali  $R\cdot$  o due estremità in crescita della catena polimerica), governati dalla costante di terminazione  $k_t$ , che porta alla perdita delle potenzialità delle specie radicaliche formatesi (Equazione 2-3):



La seconda costante,  $k_{deact}$ , è relativa all'interazione tra il complesso in stato di ossidazione più elevato,  $X-Mt^{m+1}/L$ , e il radicale formato dalla reazione diretta,  $R\cdot$ . Si ha il trasferimento dell'atomo di alogeno sul radicale, riformando l'alogenuro alchilico e facendogli perdere la capacità di aggiungere monomero. Per tale motivo,  $X-Mt^{m+1}/L$  viene anche descritto come complesso disattivante del processo. I valori di  $k_{deact}$  dei processi di ATRP sono di norma maggiori rispetto a quelli di  $k_{act}$ , cosa che sposta l'equilibrio a favore dei reagenti; in questo

modo si riduce la probabilità che estremità crescenti della catena di polimero diano reazioni di terminazione tra loro.<sup>[7]</sup>

## 2.2 Fattori che influenzano la velocità dei processi ATRP

### 2.2.1 Ruolo del legante

Nei processi di ATRP, i complessi dei metalli del blocco d svolgono la funzione di catalizzatori della formazione dei radicali responsabili della crescita del polimero ed è semplice intuire come la natura e la stabilità di tali complessi sia uno dei fattori che maggiormente influenzano la velocità e l'efficienza della polimerizzazione, assieme alla natura degli alogenuri alchilici e la polarità del solvente, come verrà di seguito esposto.

Un buon catalizzatore per ATRP deve essere in grado di attivare in modo efficace la rottura del legame R-X dell'alogenuro, che porterà alla formazione del radicale  $R\cdot$ , ma deve essere anche capace di disattivare i radicali formati, assicurandone una bassa concentrazione e diminuendo la possibilità di terminazione per combinazione radicalica tra le estremità in crescita della catena polimerica. Per fare ciò, è necessario che il riarrangiamento del complesso  $X-Mt^{m+1}/L$  a quello  $Mt^m/L$  (nel caso del rame  $X-Cu^{II}/L$  e  $Cu^I/L$  rispettivamente) avvenga con la minima riorganizzazione del complesso stesso, in modo da avere uno scambio più agile. Il complesso deve quindi presentare il minor ingombro sterico tra gli atomi del legante e l'atomo di Cu, per avere una maggiore attività del catalizzatore.<sup>[1]</sup>

Le strutture dei leganti possono essere classificate per attività crescente nel seguente ordine:<sup>[1]</sup>

*leganti tetradentati a ponte > leganti tetradentati ramificati > leganti tetradentati ciclici > leganti tridentati > leganti tetradentati lineari > leganti bidentati*

I leganti solitamente usati in ATRP sfruttano atomi di azoto come atomi complessanti dei centri metallici. È possibile capire come atomi di azoto differenti influenzino le attività dei catalizzatori ATRP; essi producono complessi via via meno attivi nel seguente ordine:<sup>[1]</sup>

*atomi di N piridinici  $\approx$  atomi di N di un'ammina alifatica > atomi di N imminici < atomi di N di un'ammina aromatica*

I leganti Me<sub>6</sub>TREN (Tris[2-(dimetilammino)etil]ammina), tetradentato con atomi di azoto da ammine alifatiche, e TPMA (Tris(2-piridilmetil)ammina), tetradentato con atomi di azoto

piridinici, sono in grado di formare complessi rameici con le più elevate attività come catalizzatori (Figura 2-1).<sup>[1]</sup>

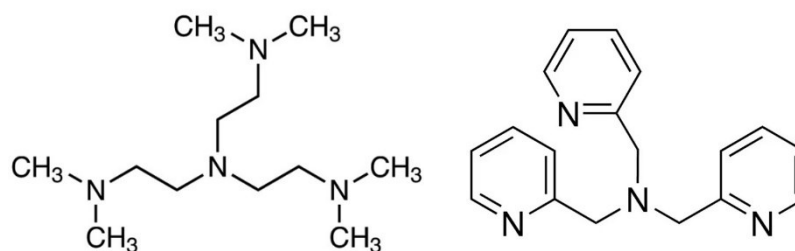
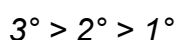


Figura 2-1: da sinistra, Tris[2-(dimetilammino)etil]ammina (Me<sub>6</sub>TREN) e Tris(2-piridilmetil)ammina (TPMA).

### 2.2.2 Ruolo dell'alogenuro alchilico

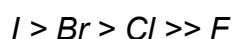
Un ulteriore fattore in grado di modificare il valore delle costanti di ATRP è la natura dell'alogenuro alchilico. La reattività degli alogenuri alchilici segue l'andamento della stabilità dei radicali che si vengono a formare per rottura del legame R-X dell'alogenuro stesso:<sup>[1]</sup>



È importante scegliere un alogenuro alchilico sufficientemente reattivo in modo da abbassare l'energia di attivazione per la rottura omolitica del legame R-X e formare con facilità il radicale R $\cdot$ . Le scelte più comuni ricadono su alogenuri terziari come etil  $\alpha$ -bromo isobutirato (EtBriB). Le capacità stabilizzanti dei carboni terziari nei confronti dei radicali possono anche essere combinate con quelle di un anello aromatico, come nell'etil  $\alpha$ -bromo fenil acetato (EBPA) che risulta l'alogenuro più reattivo in assoluto.<sup>[1]</sup>

### 2.2.3 Ruolo dell'alogeno

È possibile esplorare, a parità di struttura della catena carboniosa dell'alogenuro alchilico, anche le proprietà che i singoli alogeni offrono alla reattività dell'alogenuro stesso. La rottura del legame R-X avviene più facilmente nell'ordine:<sup>[1]</sup>



Scendendo nel gruppo degli alogeni, i raggi atomici di questi elementi aumentano, causando un allungamento delle distanze di legame carbonio-alogeno e rendendo il legame C-I più lungo e più debole rispetto ai legami C-Br, C-Cl e C-F. La scelta di iodo alchili potrebbe dunque apparire come la via più semplice per avere specie dormienti reattive. Va anche tenuto in considerazione, però, come il trasferimento dell'atomo di alogeno dall'alogenuro al complesso  $Cu^I/L$  influenzi l'attività del complesso stesso. Gli atomi di F e Cl, infatti, si legano molto fortemente ai centri di  $Cu^{II}$ , rendendo il complesso  $X-Cu^{II}/L$  (con X pari a F o Cl) più stabile e meno reattivo nei confronti della reazione di deattivazione, producendo come risultato un valore di  $k_{deact}$  inferiore. Inoltre, la scelta di fluoro-composti è scoraggiata dalla storica difficoltà nell'inserire atomi di F all'interno di composti organici. Al contrario, gli atomi di iodio presentano una scarsa affinità nei confronti delle specie di  $Cu^{II}$ . Alla luce di ciò, qualora nei processi di ATRP fosse necessario avere un valore di  $k_{deact}$  sufficientemente elevato, senza compromettere la stabilità dei complessi catalizzatori, la scelta ricade sugli alogenuri alchilici contenenti Bromo.<sup>[7]</sup>

#### 2.2.4 Ruolo del solvente

Da ultimo è possibile studiare quali influenze apporti il solvente all'efficienza dei processi ATRP. Premettendo che il cambio di solvente in una polimerizzazione radicalica comporta conseguenze meno profonde rispetto al caso di una polimerizzazione ionica, è ad ogni modo opportuno scegliere il mezzo che indirizzi verso la produzione di polimero nel minor tempo possibile e che non coinvolga smaltimenti inquinanti e impattanti. Basandoci su quest'ultima affermazione, l'acqua potrebbe sembrare una buona scelta, dal momento che essa è largamente disponibile ed economica; l'acqua è però un solvente altamente polare, in grado di stabilizzare meglio specie più cariche (come quelle di  $Cu^{II}$ ) rispetto a quelle di polarità meno marcata (come  $Cu^I$ ). Ciò significa che in acqua, il legame  $Cu^{II}-X$  è più debole e più propenso alla rottura, se confrontato con altri solventi meno polari. La rottura del legame  $Cu^{II}-X$  comporterebbe un aumento dal punto di vista statistico della concentrazione di complessi  $Cu^{II}/L$  privi dell'atomo di alogeno, incapaci di inattivare le specie in propagazione, ottenendo una bassa  $k_{deact}$ . Per questo motivo, l'applicazione dei processi ATRP con catalizzatori di rame risulta ancora troppo difficoltosa in acqua.<sup>[1]</sup>

Il solvente che di solito meglio si adatta a questa tecnica di polimerizzazione è il DMSO, dimetilsolfossido.<sup>[1]</sup>

### 2.3 Fattori che caratterizzano SI-ATRP

Il meccanismo e i fattori che hanno la maggiore influenza sull'equilibrio sopra descritto valgono per qualsiasi processo ATRP. È bene precisare, però, quali fattori differenzino la tecnica SI-ATRP, oggetto di questo lavoro, dalle altre applicazioni di questo metodo di polimerizzazione, come ad esempio ATRP in soluzione.

Per prima cosa è bene specificare come la posizione dell'alogeno alchilico costituisca la differenza principale tra SI-ATRP e le altre tecniche. Mentre ATRP in soluzione sfrutta la presenza di R-X libero nell'ambiente di reazione, assieme a monomero e catalizzatore, in SI-ATRP esso è covalentemente legato alla superficie da funzionalizzare, solitamente costituita da silice (SiO<sub>2</sub>, Figura 2-2) ma che può anche essere di natura organica.<sup>[2]</sup>

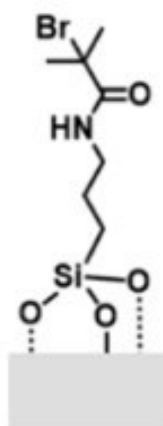


Figura 2-2:<sup>[2]</sup> alogenuro alchilico R-X covalentemente legato alla superficie da funzionalizzare (in questo caso SiO<sub>2</sub>).

La differenza nella posizione dell'alogeno si traduce di conseguenza in una differenza di struttura del polimero prodotto: diversamente da ATRP in soluzione, che produce un corpo di polimero solido unico, la tecnica di SI-ATRP cresce una catena polimerica da ogni estremità di alogenuro alchilico legato alla superficie da funzionalizzare. Il risultato è quindi il ricoprimento della superficie scelta con uno strato di *polymer brushes*, letteralmente “spazzole polimeriche”, perché la loro disposizione ricorda quella dei denti di un pettine o di una spazzola, risultando in grado di funzionalizzare superfici in modo innovativo rispetto a qualsiasi altro tipo di polimerizzazione.



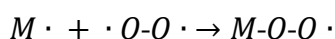
Il secondo fattore che differenzia SI-ATRP da una comune ATRP in soluzione è la possibilità di lavorare con volumi molto piccoli e quantità di catalizzatore molto ridotte; i volumi di miscela di reazione utilizzati sono infatti dell'ordine delle centinaia di microlitri ( $\mu\text{l}$ ), mentre la concentrazione di catalizzatore metallico usato è dell'ordine delle millimoli per litro (mM), *vide infra*.<sup>[3]</sup> Anche lo spessore prodotto di *polymer brushes* è contenuto, di solito nell'ordine di qualche decina o al massimo centinaio di nanometri (nm).

Queste caratteristiche fanno sì che SI-ATRP ben si presti alla funzionalizzazione di superfici con strati di polimero molto sottile qualora le condizioni richieste dalle altre tecniche di polimerizzazioni risultino svantaggiose o troppo difficili da applicare.

### 3 NECESSITÀ CHE HANNO PORTATO ALLA NASCITA DI $\text{M}^0$ -SI-ATRP

Al pari di tutte le polimerizzazioni radicaliche, l'efficienza dei processi ATRP vede come principale ostacolo la presenza di ossigeno molecolare nell'ambiente di reazione.

La molecola di ossigeno, infatti, presenta due elettroni spaiati, che possono agire da radicali e combinarsi con la porzione radicalica di una catena polimerica in crescita, generando una funzione perossidica non più in grado di aggiungere monomero (Equazione 3-1):<sup>[6]</sup>



3-1

La necessità di eliminare o quanto meno trasformare l'ossigeno inevitabilmente presente nei mezzi di polimerizzazione ha seguito lo sviluppo delle tecniche ATRP fin dai loro albori.

Di norma, l'applicazione della tecnica prevede il degasaggio della miscela di reazione, al fine di eliminare la maggior quantità di  $\text{O}_2$  in essa disciolta, o la sua preparazione in atmosfera inerte di azoto ( $\text{N}_2$ ) o di argon (Ar); sempre sotto atmosfera inerte avviene anche il processo di polimerizzazione. L'elevato costo dell'applicazione di queste tecniche (specialmente nel caso dell'argon) è ciò che maggiormente ostacola la loro applicazione all'ambito industriale.

Dagli esempi precedenti risulta chiaro come la tecnica di "esclusione" totale dell'ossigeno dall'ambiente di reazione presenti degli svantaggi sia pratici che economici; è meglio cercare

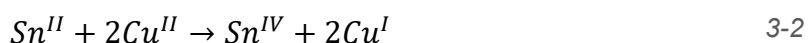
tecniche che, pur limitando il contatto dell'aria con la miscela, non necessitano di condizioni inerti o deossigenate. Nel corso degli ultimi decenni sono state sviluppate quindi tecniche alternative di eliminazione dell'ossigeno molecolare dall'ambiente di polimerizzazione, raggruppabili in due gruppi.

### 3.1 Tecniche di eliminazione dell'ossigeno con agente esterno

Una prima via prevede che O<sub>2</sub> venga consumato da un agente esterno aggiunto al mezzo di polimerizzazione, oppure che esso venga convertito cataliticamente a specie reattive verso molecole già presente nell'ambiente di reazione, come additivi o il solvente stesso.<sup>[6]</sup>

#### 3.1.1 ARGET-ATRP

Uno dei primissimi esempi di ATRP resistenti all'ossigeno prende il nome di ARGET-ATRP, *activators regenerated by electron transfer* ATRP. Essa prevede l'interazione tra il catalizzatore in forma ossidata, presente naturalmente in seguito all'equilibrio ATRP o ossidato da O<sub>2</sub> nel mezzo di polimerizzazione, e un agente riducente che ha il compito di ridurre il complesso ossidato, aumentando la concentrazione di attivatore. Una delle prime molecole usate come riducenti è stato stagno (II) 2-etilesanoato,<sup>[6]</sup> il cui centro di Sn<sup>II</sup> può reagire con Cu<sup>II</sup> in solvente organico nel seguente modo (Equazione 3-2):



Questa tecnica di polimerizzazione presenta il vantaggio di poter avvenire senza bisogno di deossigenare il mezzo di polimerizzazione o di lavorare sotto atmosfera inerte, ma essa rimane valida finché è presente agente riducente in soluzione. Quando stagno (II) 2-etilesanoato viene completamente ossidato, il processo si blocca, rendendo la procedura non solo costosa (dal momento che l'agente riducente dovrebbe essere continuamente reintrodotta), ma anche inquinante, poiché renderebbe necessario lo smaltimento di specie residue di Sn (IV) dalla miscela di reazione e dal polimero prodotto.<sup>[6]</sup>

### 3.1.2 Photo-ATRP

Si è quindi provato a sfruttare le proprietà della radiazione luminosa per ridurre gli effetti dell'ossigeno atmosferico durante la polimerizzazione ATRP.<sup>[7]</sup> La tecnica SI-photoATRP prevede di posizionare un piccolo volume di miscela contenente un eccesso di legante amminico tra la superficie da funzionalizzare e una sottile lamina di vetro, in grado di fare passare radiazione luminosa di lunghezza d'onda nell'ordine dei 300 nm circa. Nel caso dell'ATRP con catalizzatori di rame, l'irradiamento del complesso deattivatore X-Cu<sup>II</sup>/L con luce viola o ultravioletta può portare alla forma eccitata del complesso, [X-Cu<sup>II</sup>/L]\*, la quale può reagire con un elettrondonatore (ED), solitamente un'ammina alifatica o il legante presente in eccesso, in un processo definito *quenching* riduttivo. La riduzione del centro di Cu<sup>II</sup> a Cu<sup>I</sup> rigenera il complesso attivante Cu<sup>I</sup>/L.<sup>[7]</sup>

Una variante a questa tecnica sfrutta unicamente la capacità di alcuni fotocatalizzatori (PC), come la fenantrolina, di assorbire luce UV o visibile viola per passare allo stato eccitato (PC\*) (Equazione 3-3):



La forma eccitata del fotocatalizzatore reagisce direttamente con l'alogenuro alchilico tramite una reazione di trasferimento elettronico per formare radicali e una forma radicalica del fotocatalizzatore che, nel caso della fenantrolina, dispone di una struttura elettronica ampiamente coniugata in grado di stabilizzare bene i radicali.<sup>[7]</sup> Questa forma radicalica stessa è quella che svolge la funzione di catalizzatore al posto dei complessi metallici, con il vantaggio di eliminare totalmente la presenza di metalli dall'ambiente di reazione, consentendo inoltre di interrompere e riprendere la crescita del polimero a piacimento per semplice spegnimento e riaccensione della sorgente luminosa. Uno svantaggio di questa tecnica risiede nel fatto che, qualora venga utilizzata la luce UV, le lunghezze d'onda nell'ultravioletto richiedono un forte dispendio di energia elettrica per essere prodotte; nell'applicazione della tecnica Photo-SI-ATRP, esse possono inoltre causare danni alle molecole della superficie da funzionalizzare, specialmente nel caso in cui questa fosse composta da materiale organico.

Anche l'uso di catalizzatori sacrificali può essere annoverato all'interno di questa prima categoria di tecniche;<sup>[6]</sup> queste molecole come PHT, 10-fenilfenotiazina, fungono sia da fotocatalizzatori che da eliminatori dell'ossigeno, offrendo una valida alternativa ai catalizzatori metallici. Il limite principale sta nella lentezza con cui avviene la crescita del polimero rispetto a quanto non accada quando si utilizzano catalizzatori di metalli di transizione; inoltre è necessaria una grande quantità di catalizzatore per eliminare l'ossigeno presente in soluzione, rendendone scomoda l'applicazione in ambito industriale.

### 3.1.3 ATRP con generazione di specie reattive di ossigeno

L'ultima possibilità prevede di "collaborare" con l'ossigeno presente in soluzione, trasformandolo in specie meno dannose per la crescita della catena di polimero. L'ossigeno atmosferico si presenta di norma sotto forma di ossigeno in stato fondamentale, od ossigeno di tripletto,  $^3O_2$ . Quando l'ossigeno tripletto è sottoposto a uno stimolo di energia adeguata, come l'interazione con una radiazione luminosa della corretta frequenza o con un enzima, passa alla forma ossigeno singoletto,  $^1O_2$ , stato eccitato della molecola di ossigeno che ha reattività superiore a quella dell'analogo tripletto (Equazione 3-4).<sup>[6]</sup>



Il vantaggio di trasformare l'ossigeno tripletto in ossigeno singoletto risiede nel fatto che quest'ultimo è più propenso a interagire con molecole, come ad esempio di additivi o del solvente, diverse da quelle della catena di polimero in crescita risultando innocuo alla polimerizzazione. Da un lato tale tecnica offre il beneficio di lavorare in condizioni blande di pH e temperatura, dall'altro fa però uso di catalizzatori enzimatici potenzialmente "preziosi", poiché potrebbero essere di difficile produzione; nel caso si decidesse di lavorare con radiazione luminosa, permangono le stesse problematiche incontrate con la tecnica Photo-ATRP.

## 3.2 Tecniche di eliminazione dell'ossigeno per rigenerazione del catalizzatore

Una seconda strategia, cui appartengono i processi  $Mt^0$ -SI-ATRP, per trattare la presenza di ossigeno prevede la rigenerazione del catalizzatore nel suo stato ossidato tramite interazione con superfici metalliche.

### 3.2.1 Tecnica $Mt^0$ -SI-ATRP

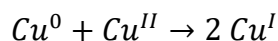
Il metodo ad ora più convincente per rendere la tecnica SI-ATRP resistente all'ossigeno è costituito da  $Mt^0$ -SI-ATRP, che rigenera il catalizzatore ossidato sfruttando l'interazione della miscela di reazione con una superficie di metallo in stato zero valente:<sup>[6]</sup> essa è di solito costituita da una sottile lamina di metallo precedentemente levigato per renderlo il più omogeneo possibile. I metalli solitamente usati sono rame, ferro e zinco poiché sono economici e largamente disponibili in ambito industriale.

### 3.2.2 Ruolo della superficie di metallo in stato zero-valente

Il ruolo primario della lastra di metallo è di isolare la miscela di reazione dal contatto diretto con l'atmosfera (Figura 3-1), formando uno strato di specie metalliche ossidate del tipo  $Mt_xO_y$  sulla superficie direttamente a contatto con la soluzione per reazione con l'ossigeno disciolto nel mezzo di polimerizzazione (Equazione 3-5):<sup>[6]</sup>



Le specie ossidate formatesi, in presenza di legante possono passare in soluzione come complessi del metallo che compone la lastra.<sup>[6]</sup> Nel caso del rame, le specie  $Cu_xO$  possono combinarsi al legante presente in soluzione per formare complessi di  $Cu^I$ , i quali possono venire ossidati a  $Cu^{II}$  per interazione con l'alogenuro alchilico RX nell'equilibrio ATRP o a contatto con il residuo di  $O_2$  non ancora consumato dalla superficie di metallo. Il secondo compito della lastra metallica è quello di rigenerare il complesso attivante tramite una reazione di comproporzione con i centri del catalizzatore ossidato; nel caso del rame, gli atomi che compongono la lastra, in presenza di specie di  $Cu^{II}$ , possono prendere parte a una reazione di comproporzione in solvente organico, rigenerando il complesso attivatore  $Cu^I/L$  (Equazione 3-6):<sup>[6]</sup>



Dal momento che la lastra di rame è in grado di incentivare l'aumento della concentrazione di specie attivanti e di rigenerare il catalizzatore ossidato, essa ha il ruolo di attivatore supplementare e di agente riducente.<sup>[1]</sup>

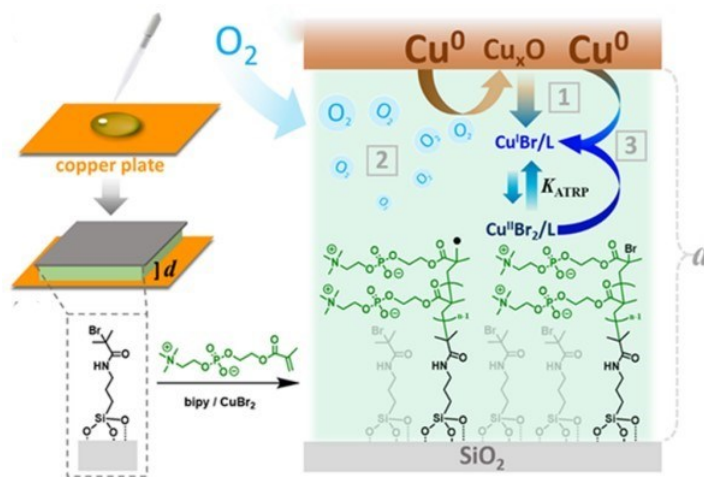


Figura 3-1:<sup>[3]</sup> Schema riassuntivo di un generico processo  $\text{M}^0\text{-SI-ATRP}$ , nello specifico  $\text{Cu}^0\text{-SI-ATRP}$ . 1) le specie derivanti da  $\text{Cu}_x\text{O}$  entrano in soluzione come complessi  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ ; 2)  $\text{O}_2$  che diffonde dai bordi viene consumato per ossidazione dalla lastra di rame; 3) la reazione di comproporazione tra  $\text{Cu}^0$  e  $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$  rigenera il catalizzatore. Il parametro  $d$  simboleggia la distanza che separa la superficie di rame da quella da funzionalizzare.

## 4 CARATTERISTICHE PRINCIPALI DELLA TECNICA $\text{Cu}^0\text{-SI-ATRP}$

Nella tecnica  $\text{Cu}^0\text{-SI-ATRP}$ , i fattori che maggiormente influenzano la velocità e la buona riuscita della polimerizzazione sono la distanza ( $d$ ), che separa la superficie di rame e quella che porta l'alogenuro, e la concentrazione di catalizzatore.<sup>[2]</sup>

### 4.1 Effetto del parametro $d$

Il movimento delle specie che fungono da catalizzatori del processo ATRP segue un andamento diffusivo tra lastra metallica e soluzione, per sua natura molto veloce; altrettanto veloce è però anche la diffusione dell'ossigeno molecolare all'interno della soluzione nei

punti in cui essa viene a contatto con l'atmosfera circostante. Sebbene la piastra di metallo funga da barriera per il "core" della soluzione, cioè la porzione racchiusa tra le due superfici, lungo i bordi della lastra il contatto con l'ossigeno circostante diventa tanto più probabile quanto maggiore è l'area di soluzione lasciata scoperta (Figura 4-1): più le due piastre sono separate, maggiore è la quantità di ossigeno che diffonde nel mezzo di polimerizzazione. Si assiste a un progressivo rallentamento della velocità di polimerizzazione, fino ad arrivare a un valore limite oltre il quale la polimerizzazione si arresta, secondo un fenomeno chiamato "effetto bordo".<sup>[2]</sup>

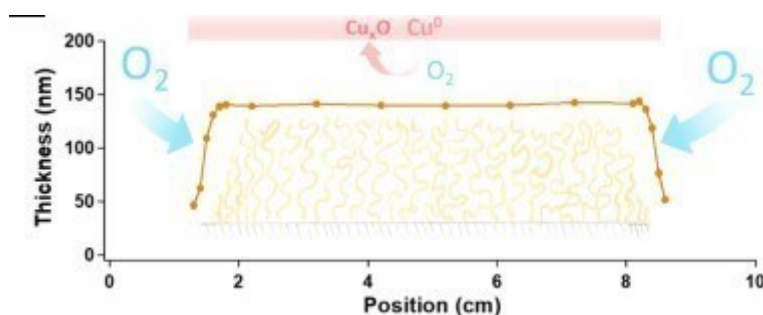


Figura 4-1:<sup>[2]</sup> spessore di polymer brushes ottenuto tramite una generica polimerizzazione Cu<sup>0</sup>-SI-ATRP registrato al centro e ai bordi del sistema; in quest'ultima posizione tale spessore risulta molto diminuito per via dell'"effetto bordo".

Prendendo come esempio la polimerizzazione di oligo(etilen glicole) metacrilato, OEGMA, tale fenomeno risulta ben chiaro (Figura 4-2).<sup>[2]</sup>

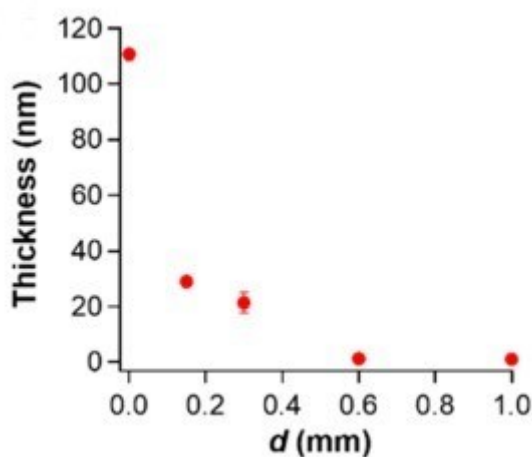


Figura 4-2:<sup>[2]</sup> spessore di polymer brushes di POEGMA ottenuto con Cu<sup>0</sup>-SI-ATRP e registrato tramite tecnica VASE (ellissometria spettroscopica a variazione d'angolo) ogni 60 minuti in funzione del parametro d.

Dal grafico è possibile osservare come lo spessore di *polymer brushes* che si accumula sulla superficie da funzionalizzare decresce man mano che aumenta la distanza tra le due

superfici, fino a un minimo quando  $d$  è pari a 0.6 mm.<sup>[2]</sup> Aumentando questo valore, la quantità di ossigeno che la soluzione ingloba per diffusione dall'atmosfera è superiore a quella che la superficie di rame è in grado di convertire.

Come è semplice intuire, il limite più grande della tecnica  $Mt^0$ -SI-ATRP, che ne impedisce l'applicazione all'ambito della produzione di massa di polimeri, è costituito dall'effetto bordo. Una soluzione a tale problema potrebbe consistere nel far avvenire la polimerizzazione in camere con pareti chiuse da ogni lato in modo che la crescita del polimero possa avvenire indisturbata, una volta consumato tutto l'ossigeno presente, producendo strati di *polymer brushes* superiore alle decine o centinaia di nanometri, valori solitamente ottenibili applicando questo metodo di polimerizzazione. Il forte limite a questa idea consiste nel fatto che, aumentando  $d$ , aumenta anche il tempo necessario alla diffusione delle specie derivanti da  $Mt_xO_y$  nel mezzo di polimerizzazione, rallentando in modo eccessivo la crescita del polimero. Se l'obiettivo dell'applicazione della tecnica fosse la funzionalizzazione di una superficie con uno strato di *polymer brushes* dell'ordine dei micron di spessore, la tecnica  $Cu^0$ -SI-ATRP risulterebbe troppo lenta e dispendiosa per essere competitiva in ambito industriale. Al momento, le dimensioni delle superfici che possono essere funzionalizzate con l'approccio in esame sono nell'ordine delle centinaia di centimetri quadrati, purché la distanza tra le due superfici sia di pochi decimi di millimetro, condizionando di conseguenza anche lo spessore finale dello strato polimerico desiderato.

L'apparente limite costituito da  $d$  può rivelarsi invece utile quando è necessario ricoprire una superficie con uno strato di *polymer brushes* caratterizzato da un gradiente di spessore.

Le tecniche di polimerizzazione come le FRP crescono polimeri di spessore considerevole ma senza la possibilità di creare gradienti direttamente sull'oggetto da funzionalizzare. Un tipico procedimento industriale prevede il taglio o l'estrusione con macchinari del corpo plastico prodotto al fine di ottenere il gradiente di spessore desiderato. La tecnica  $Cu^0$ -SI-ATRP, invece, consente di creare tale gradiente durante la fase stessa di crescita del polimero, per semplice inclinazione o variazione della posizione della lastra di metallo rispetto a quella sottostante, con notevole risparmio di energia per la successiva trasformazione dell'oggetto e consentendo di funzionalizzare corpi molto piccoli, come le protesi articolari, o perfino microscopici, come componenti degli apparecchi acustici.



## 4.2 Effetto dell'aggiunta di $\text{Cu}^{\text{II}}$

Si può ora indagare che influenza abbia la concentrazione delle specie contenenti centri di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sulla velocità della polimerizzazione; in un processo  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP essa è soprattutto influenzata dalla concentrazione di inattivatori, del tipo  $\text{X-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ . È possibile studiare come varia la velocità di polimerizzazione se alla miscela di reazione viene aggiunta una quantità nota di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , derivante ad esempio da un sale solubile di questo catione nel mezzo di polimerizzazione scelto, che accresca la concentrazione di rame divalente derivante dal normale equilibrio ATRP. Ipotizzando di aggiungere del  $\text{CuBr}_2$  in soluzione, e sapendo che in essa è presente un eccesso di legante L, si assisterà alla formazione del complesso  $\text{Br-Cu}^{\text{II}}/\text{L}$ . L'aumento della concentrazione di complesso disattivante dovrebbe provocare un effetto accelerante (entro date concentrazioni di  $\text{CuX}_2$  aggiunto, *vide infra*) della polimerizzazione, dato che esso sposta la posizione dell'equilibrio a favore delle specie attivanti e rende meno probabili gli eventi di terminazione dovuti a combinazione radicalica delle specie in crescita. La concentrazione di attivante viene inoltre implementata dalla comproporzione tra  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e  $\text{Cu}^0$  della lastra metallica.

Nota: d'ora in poi la concentrazione di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (o di altri metalli come si vedrà più avanti) sarà espressa in modo intercambiabile con quella del sale da cui deriva, come ad esempio  $\text{CuBr}_2$ ; risulta infatti chiaro che la molarità del sale aggiunto al mezzo di polimerizzazione equivale a quella dello ione metallico prodotto dalla sua solubilizzazione, rendendo le due scritte equivalenti. Come prova di ciò, si può considerare la polimerizzazione di OEGMA, con leganti TPMA e  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , con l'aggiunta o meno di  $\text{CuBr}_2$  all'ambiente di reazione (Figura 4-3).<sup>[2]</sup>

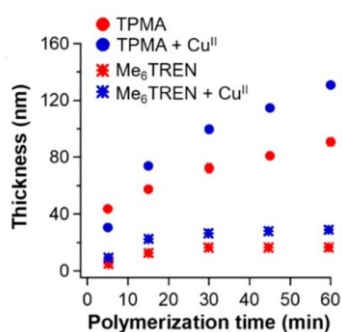


Figura 4-3:<sup>[2]</sup> spessore di polymer brushes di POEGMA ottenuto con  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP e monitorato con tecnica VASE. I simboli tondi rappresentano la polimerizzazione compiuta con TPMA come legante, mentre quelli a forma di asterisco quella svolta con  $\text{Me}_6\text{TREN}$ . Il colore blu si riferisce all'aggiunta di  $\text{CuBr}_2$  11 mM all'ambiente di reazione, mentre il rosso simboleggia l'assenza di rame divalente aggiunto.

In entrambi i casi, l'aggiunta di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ha portato a un aumento dello spessore di *polymer brushes*, rispetto al processo  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP performato in assenza di rame divalente addizionale. Inoltre, si può notare come la crescita dello spessore segua un andamento pressoché lineare in funzione del tempo di polimerizzazione, per una concentrazione fissata e costante di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  aggiunto.

È interessante capire fino a che punto la concentrazione di  $\text{CuBr}_2$  aggiunta possa velocizzare la crescita della catena polimerica; in altre parole, bisogna capire se lo spessore dello strato di *polymer brushes* segua un andamento lineare in funzione di qualsiasi concentrazione di  $\text{CuBr}_2$  aggiunto o, da un certo punto in poi, l'aggiunta di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  produca una variazione o addirittura una diminuzione di tale parametro.

È possibile studiare con tecnica VASE l'andamento dello spessore di *polymer brush coating* di POEGMA da una miscela di reazione con concentrazione costante di legante (TPMA), controllando lo spessore a un tempo di polimerizzazione fissato (Figura 4-4). L'unica grandezza che viene fatta variare è la concentrazione di  $\text{CuBr}_2$  aggiunto alla miscela, in un intervallo compreso tra 0 e 35 mM.<sup>[2]</sup>

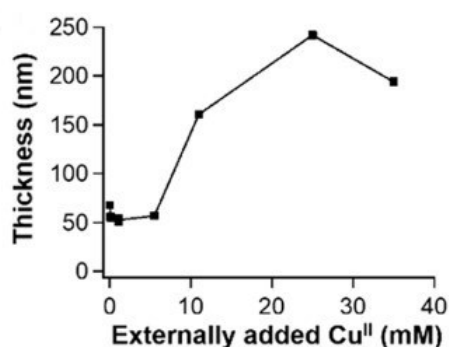


Figura 4-4:<sup>[2]</sup> spessore di POEGMA (DMSO, TPMA 40 mM), ottenuto con  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP, in funzione della concentrazione di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  aggiunto, registrato tramite tecnica VASE dopo 60 minuti.

Dall'andamento del grafico soprastante, è possibile osservare come lo spessore di *polymer brushes* segua un andamento proporzionale alla quantità di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  inserito nell'ambiente di reazione nell'intervallo di concentrazione di  $\text{CuBr}_2$  compreso tra 0 mM e 25 mM, dove si raggiunge un valore massimo di tale spessore. Un'ulteriore aggiunta di  $\text{CuBr}_2$  porta a una diminuzione di tale spessore. Quando la concentrazione di complesso di rame divalente diventa eccessiva, essa si trasforma in un accumulo di specie disattivanti; siccome la lastra di  $\text{Cu}^0$  non riesce a convertire per proporzione un eccesso di disattivante superiore alla

propria capacità massima, tale accumulo provoca un rallentamento del processo di polimerizzazione.

La tecnica  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP, al pari di tutte le tecniche SI-ATRP, offre il grande vantaggio di poter lavorare con volumi di soluzione dell'ordine di poche centinaia di microlitri ( $\mu\text{l}$ ) e con concentrazioni di catalizzatore di alcune decine di millimoli per litro.<sup>[3]</sup> Tali caratteristiche fanno sì che la funzionalizzazione di superfici anche ampie non richieda grandi volumi di solventi organici o quantità eccessive catalizzatore (tipo  $\text{CuBr}_2$ ), il cui smaltimento risulta particolarmente impattante. Anche la scelta della lastra di metallo si rivela vantaggiosa; nonostante essa prenda parte a fenomeni di ossidazione e di comproporzione, può essere usata per molti cicli di polimerizzazione prima di essere sostituita.<sup>[5]</sup>

### 4.3 Solventi utilizzabili e monomeri polimerizzabili con $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP

Come spiegato in precedenza, la tecnica  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP funziona bene in solventi polari. Esclusa l'acqua, il solvente che meglio si adatta alle caratteristiche richieste da questo processo è il dimetilsolfossido, DMSO.<sup>[2]</sup> Combinando le caratteristiche di elevata polarità di questo solvente organico con la grande attività fornita da leganti TPMA e  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , è possibile polimerizzare con il metodo  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP un'ampia gamma di monomeri vinilici (Figura 4-5), tra cui stirene, 2-(trimetilsilossi)etil metacrilato (HEMATMS), acrilamide, 3-(dimetilammino)propil metacrilato (DMAPMA), glicidil metacrilato (GMA), 2-(dimetilammino)etil metacrilato (DMAEMA), butil acrilato (BA), metacrilato (MA) e metilmetacrilato (MMA).<sup>[2]</sup>

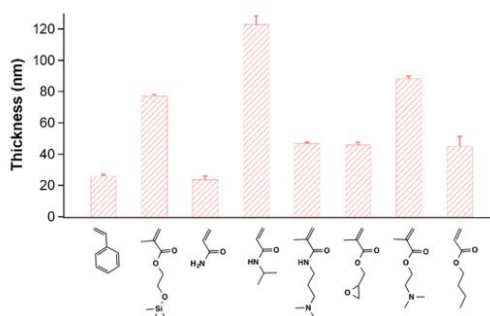


Figura 4-5:<sup>[2]</sup> spessori di polymer brushes di vari monomeri vinilici polimerizzabili con  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP, registrati tramite tecnica VASE, in presenza dello stesso legante e della stessa concentrazione di  $\text{CuBr}_2$ ; solo il solvente può variare da un monomero all'altro, per garantirne la massima solubilità nel mezzo di polimerizzazione.

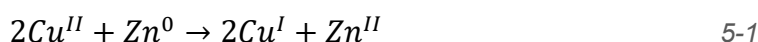
## 5 CONFRONTO TRA $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP E TECNICHE DI $\text{Mt}^0$ -SI-ATRP CON ALTRI METALLI IN STATO ZERO-VALENTE

Oltre alle superfici di rame, i processi di  $\text{Mt}^0$ -SI-ATRP possono sfruttare l'applicazione di altri metalli in stato zero-valente alla funzionalizzazione di superfici di natura sia organica che inorganica.

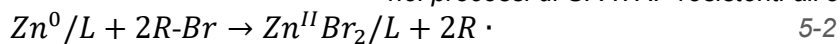
La scelta del metallo con cui comporre la lastra può comprendere  $\text{Fe}^0$  e  $\text{Zn}^0$ ,<sup>[4], [5]</sup> economici e largamente disponibili in ambito industriale, o anche  $\text{Ru}^0$  e  $\text{Os}^0$ , la cui onerosa estrazione, come accennato in precedenza, si limita per lo più alla ricerca e all'interesse accademici.

### 5.1 Tecnica $\text{Zn}^0$ -SI-ATRP

La prima applicazione dello zinco metallico alla tecnica  $\text{Mt}^0$ -SI-ATRP consisteva nell'aggiunta di polvere di zinco metallico a un sistema di tipo SI-ATRP con catalizzatori di rame:<sup>[5]</sup> gli ioni  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , in presenza di  $\text{Zn}^0$ , vengono ridotti a  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in solvente organico, rigenerando il complesso attivante  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$ , secondo la reazione (Equazione 5-1):



Solo in seguito, si è provato a porre una lastra di Zn metallico, precedentemente levigata per rimuovere lo strato di ossido nativo, sopra la miscela di reazione per cercare di emulare il comportamento delle analoghe lastre di rame.<sup>[5]</sup> Anche le lastre di zinco sono in grado di consumare ossigeno disciolto nella miscela di reazione, formando uno strato di specie ossidate ( $\text{ZnO}$ ). A differenza della tecnica  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP però, le specie che derivano dal complessamento di  $\text{Zn}^{\text{II}}$  hanno scarsa capacità disattivante; inoltre, a differenza di rame e ferro, lo zinco presenta un solo stato di ossidazione stabile, Zn (II), e non può quindi formare i complessi del tipo  $\text{Mt}^{\text{m}}/\text{L}$  e  $\text{X-Mt}^{\text{m}+1}/\text{L}$ , fondamentali per il buon funzionamento dell'equilibrio ATRP. È invece verosimile che capacità catalitiche discrete appartengano ai complessi di  $\text{Zn}^0$ ; durante il processo di pulitura della superficie della lastra di zinco vengono prodotte delle micro e nano particelle di Zn metallico che, in presenza di legante L, possono dare origine a complessi del tipo  $\text{Zn}^0/\text{L}$  con funzione di attivatori supplementari, favorendo la creazione di radicali per interazione con l'alogeno alchilico (Equazione 5-2):<sup>[5]</sup>



Nonostante questa caratteristica secondaria, la vera attività catalitica è svolta dalle specie di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , mentre il compito principale della lastra di zinco rimane sempre quello di consumare l'ossigeno presente nell'ambiente di reazione e di ridurre per comproporzione i complessi di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a specie attivatori di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (Figura 5-1).<sup>[5]</sup>

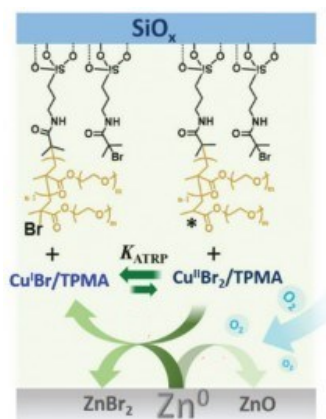


Figura 5-1:<sup>[5]</sup> schema riassuntivo di un generico processo  $\text{Zn}^0$ -SI-ATRP.

### 5.1.1 Ruolo di $\text{Cu}^{\text{II}}$ nella tecnica $\text{Zn}^0$ -SI-ATRP

Sperimentalmente si è notato che la polimerizzazione di vari monomeri vinilici performata usando una lastra di zinco al posto di una di rame avveniva molto più velocemente se in soluzione era presente una fonte esterna di rame divalente. È possibile capire come lo spessore di *polymer brushes* di un polimero come POEGMA risulti almeno triplo in presenza di  $\text{CuBr}_2$  rispetto al caso in cui questa specie sia assente (Figura 5-2).<sup>[5]</sup> Ciò si spiega con il fatto che la crescita della catena polimerica in assenza di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  esterno viene catalizzata solo dai complessi  $\text{Zn}^0/\text{L}$ , presenti in bassa concentrazione e con attività catalitica nettamente inferiore rispetto a quella dei complessi rameici, cosa che permette di classificare a tutti gli effetti la tecnica  $\text{Zn}^0$ -SI-ATRP come una variante di  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP, in cui cambia solo il metallo che consuma l'ossigeno, ma non quello che effettivamente compie la vera catalisi del processo di polimerizzazione.

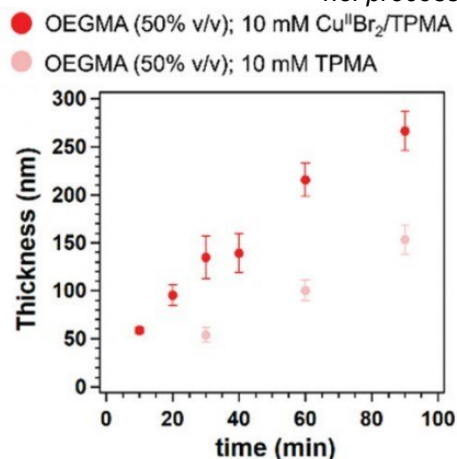


Figura 5-2:<sup>[5]</sup> spessore di polymer brushes di POEGMA (50%v/v in DMF, 10 mM TPMA), ottenuto tramite Zn<sup>0</sup>-SI-ATRP, registrato tramite VASE in funzione del tempo di polimerizzazione in assenza di Cu<sup>II</sup> esterno (punti rosa) e in presenza di CuBr<sub>2</sub> 10 mM (punti rossi).

Come nel caso di Cu<sup>0</sup>-SI-ATRP, anche quando si usano lastre di Zn<sup>0</sup> è lecito domandarsi fino a che valore di concentrazione di ione Cu<sup>II</sup> aggiunto esternamente la polimerizzazione risulti più veloce (Figura 5-3).

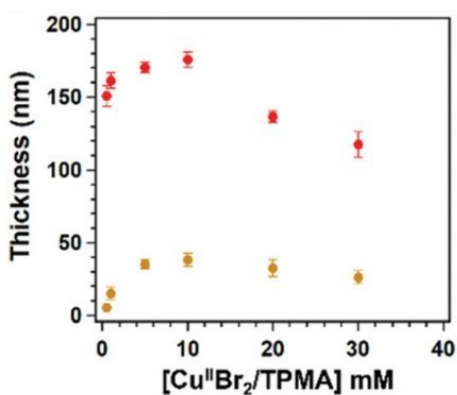


Figura 5-3:<sup>[5]</sup> spessori di polymer brushes di POEGMA (punti rossi) e PMMA (punti gialli) ottenuti con Zn<sup>0</sup>-SI-ATRP, registrati ogni 30 minuti tramite tecnica VASE, in funzione del rapporto tra le concentrazioni di CuBr<sub>2</sub> e TPMA.

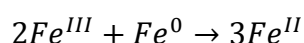
Come osservato nel caso di Cu<sup>0</sup>-SI-ATRP, anche qui lo spessore di *polymer brushes* registrato a un determinato tempo di polimerizzazione raggiunge un massimo in corrispondenza di un certo valore di concentrazione di Cu<sup>II</sup>, circa pari a 10 mM (Figura 5-3),<sup>[5]</sup> per poi calare: la ragione di ciò, simile a quella descritta per la tecnica precedente, è da ricercarsi nell'equilibrio tra la formazione di specie attivanti, derivanti dalla riduzione di Cu<sup>II</sup> da parte di Zn<sup>0</sup> e l'accumulo di specie disattivanti.

Ad ogni modo, anche con  $Zn^0$ -SI-ATRP è possibile far crescere polimeri su superfici dell'ordine delle centinaia di centimetri quadrati, usando piastre di zinco di dimensioni ragguardevoli, ad esempio di 20x20 cm, riutilizzabili più volte.<sup>[5]</sup> Il grande vantaggio offerto dall'uso dello zinco sta nel costo di quest'ultimo rispetto agli altri metalli: una piastra di zinco delle dimensioni sopra citate ha un costo che si aggira infatti intorno ai 2 euro (contro i 60 euro di un'analogia piastra di ferro <sup>[5]</sup>) e la sua levigazione per rimuovere lo strato di ossido nativo richiede della semplice carta vetrata a grana molto fine. Anche la gamma di polimeri che possono essere prodotti rimane ampia, comprendendo specie come poli(N-isopropilacrilammide) (PNIPAM), poli(2-metacrilililossietiltrimetilammonio cloruro) (PMETAC), poli(2-metacrilililossietil fosforilcolina) (PMPC), oltre a polimeri più "classici" come polistirene (PS) e poli(butilacrilato) (PBA).<sup>[5]</sup>

Un'alternativa all'uso di  $CuBr_2$  in  $Zn^0$ -SI-ATRP consiste nell'adoperare complessi di ferro trivalente come  $FeBr_3$ /terbutilammonio bromuro (TBABr), che offrono capacità catalitiche discrete, con il vantaggio di essere specie certamente meno tossiche di quelle di  $Cu^I$ .<sup>[5]</sup> Il funzionamento in questo caso rimane sempre identico, con la superficie di  $Zn^0$  che ha il compito di consumare l'ossigeno disciolto nel mezzo di polimerizzazione e di ridurre le specie di  $Fe^{III}$ , con funzione disattivante, a specie di  $Fe^I$ , attivanti.

## 5.2 Tecnica $Fe^0$ -SI-ATRP

Un'ultima applicazione dei processi di  $Mt^0$ -SI-ATRP prevede di adoperare una superficie di  $Fe^0$  come agente deossigenante e generatore di specie cataliticamente attive. La struttura di base di un sistema  $Fe^0$ -SI-ATRP rimane sempre la stessa, con un volume di miscela di polimerizzazione dell'ordine dei microlitri compreso entro la superficie da funzionalizzare e la lastra di ferro (Figura 5-4). Quest'ultima ha il compito primario di consumare l'ossigeno disciolto nella miscela, formando uno strato di  $Fe_xO_y$ .<sup>[4]</sup> In seguito a complessamento da parte di un legante L,  $Fe^I$  può passare in soluzione come complesso  $Fe^I/L$ , che è in grado di instaurare un equilibrio ATRP con l'alogenuro alchilico ossidandosi a  $X-Fe^{III}/L$ . Come nei casi precedenti, il secondo compito della lastra di  $Fe^0$  è quello di ridurre attraverso una reazione di comproporzionamento il catalizzatore ossidato, contenente  $Fe^{III}$ , al complesso attivante di  $Fe^I$  (Equazione 5-3):



5-3

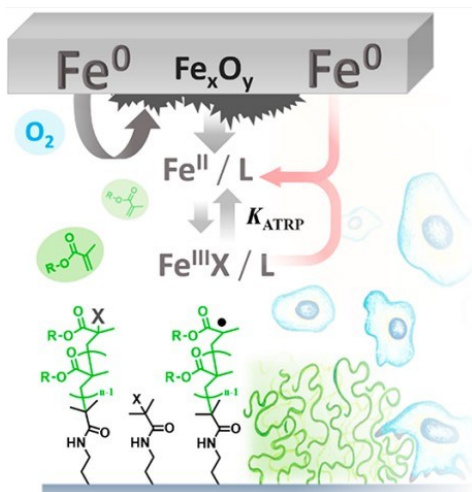


Figura 5-4:<sup>[4]</sup> schema riassuntivo di un generico processo  $Fe^0$ -SI-ATRP; sulla parte destra della figura vengono anche stilizzate delle cellule, la cui crescita è compatibile quando questa tecnica di polimerizzazione viene performata in ambiente non organico, come si vedrà in seguito.

### 5.2.1 Ruolo di $Fe^{III}$ nella tecnica $Fe^0$ -SI-ATRP

L'analogia principale tra  $Fe^0$ -SI-ATRP e le altre tecniche di  $Mt^0$ -SI-ATRP è riscontrabile nel ruolo del catalizzatore. La crescita del polimero è infatti più veloce in presenza di una fonte esterna di  $Fe^{III}$ , proveniente ad esempio dalla solubilizzazione di  $FeBr_3$  nell'ambiente di polimerizzazione (Figura 5-5).<sup>[4]</sup>

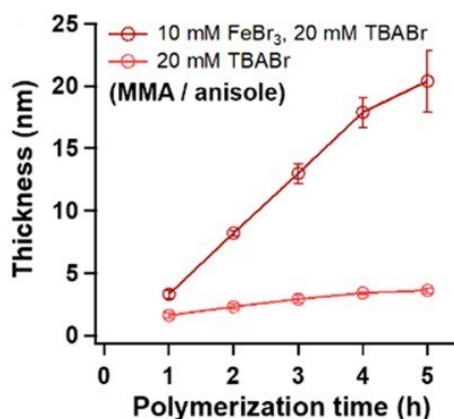


Figura 5-5:<sup>[4]</sup> spessori di polymer brushes di poli metilacrilato, PMA, (MA 50% v/v in anisolo, 20mM TBABr) ottenuti tramite  $Fe^0$ -SI-ATRP, registrati tecnica VASE in funzione del tempo di polimerizzazione in presenza di  $FeBr_3$  10 mM (punti rosso scuro) e in sua assenza (punti rosso chiaro).



Come è possibile vedere dal grafico, lo spessore di *polymer brushes* ottenuto in presenza di  $\text{FeBr}_3$  10 mM assume valori molto maggiori rispetto al caso in cui l'aggiunta del sale non è stata effettuata.

Come nei casi precedenti, è possibile studiare con che andamento lo spessore di *polymer brushes* vari a concentrazioni di  $\text{Fe}^{\text{III}}$  differenti (Figura 5-6).

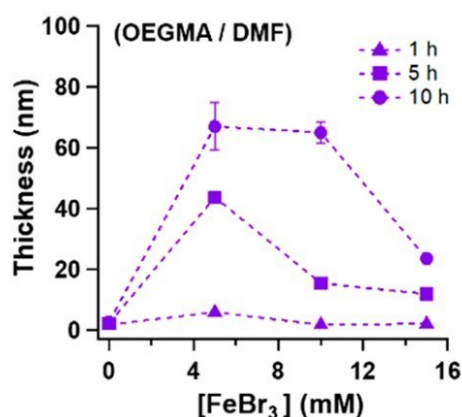


Figura 5-6:<sup>[4]</sup> spessori di *polymer brushes* di POEGMA (DMF, 20 mM TBABr) ottenuti con  $\text{Fe}^0$ -SI-ATRP, registrati tramite tecnica VASE a un tempo di polimerizzazione fissato, in funzione della concentrazione di  $\text{FeBr}_3$  aggiunto. I simboli a forma di freccia si riferiscono allo spessore registrato dopo un'ora di tempo, quelli a forma di quadrato dopo cinque ore e quelli circolari dopo dieci ore.

Dal grafico è possibile notare un andamento simile a quello già noto sia per  $\text{Cu}^0$ -SI-ATRP che per  $\text{Zn}^0$ -SI-ATRP:<sup>[2],[5]</sup> fissata la concentrazione di legante, a un certo tempo di polimerizzazione lo spessore registrato raggiunge un valore massimo in corrispondenza di una determinata concentrazione di  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , per poi calare quando questa aumenta. Nel caso in esame, il massimo di spessore viene raggiunto in corrispondenza di una concentrazione di  $\text{FeBr}_3$  compresa tra 5 e 10 mM (Figura 5-6).<sup>[4]</sup>

Il massimo spessore raggiunto dai *polymer brushes* di POEGMA prodotto con la tecnica  $\text{Fe}^0$ -SI-ATRP si aggira intorno a 70 nm dopo dieci ore di polimerizzazione,<sup>[4]</sup> mentre le tecniche che sfruttano  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Zn}^0$  possono produrre spessori di *polymer brushes* più che doppi già dopo un'ora sola di polimerizzazione per lo stesso polimero (Figura 4-3, Figura 5-2).<sup>[2],[5]</sup> La tecnica  $\text{Fe}^0$ -SI-ATRP si rivela più lenta rispetto alle altre due e ha anche bisogno di un eccesso di legante (nel caso in esame TBABr) rispetto alla concentrazione di  $\text{Fe}^{\text{III}}$  aggiunta, dal momento che le specie di ferro trivalente presentano una bassa solubilità sia in mezzi acquosi che in solventi organici come DMF.<sup>[4]</sup>

## 5.2.2 Fe<sup>0</sup>-SI-ATRP in ambiente acquoso

Il grosso vantaggio offerto dalla tecnica Fe<sup>0</sup>-SI-ATRP consiste nella sua applicabilità a mezzi di natura anche acquosa, e non solo organica come nel caso delle due tecniche precedenti, rendendola adatta anche ad ambienti contenenti cellule, senza alterare le condizioni di vita di queste ultime.<sup>[4]</sup> Per realizzare la tecnica Fe<sup>0</sup>-SI-ATRP in acqua è necessario usare come legante EDTA, acido etilendiamminotetraacetico; esso, infatti, ha un'elevata affinità verso lo ione Fe<sup>III</sup> e crea con esso complessi molto stabili che si rivelano compatibili con la vita e la moltiplicazione delle cellule.<sup>[4]</sup>

Un esempio di questa versatilità dell'applicazione di Fe<sup>0</sup>-SI-ATRP ai mezzi acquosi è riscontrabile nella polimerizzazione di OEGMA in soluzione acquosa (Figura 5-7).<sup>[4]</sup>

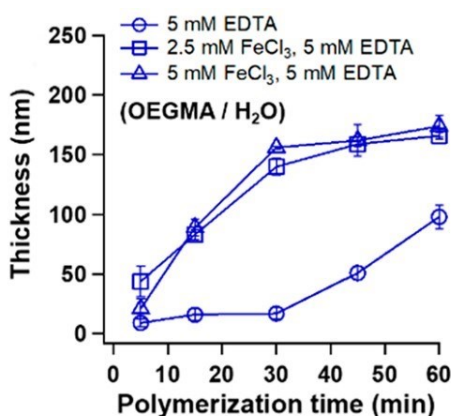


Figura 5-7:<sup>[4]</sup> spessori di polymer brushes di POEGMA (50% v/v soluzione acquosa, 5 mM EDTA), ottenuti con Fe<sup>0</sup>-SI-ATRP in ambiente acquoso, in funzione del tempo di polimerizzazione in assenza di Fe<sup>III</sup> aggiunto (simboli rotondi), in presenza di 2.5 mM Fe<sup>III</sup> (simboli quadrati) e di Fe<sup>III</sup> 5 mM (simboli triangolari).

Dopo un'ora di polimerizzazione, lo spessore ottenuto in acqua senza l'aggiunta di Fe<sup>III</sup> esterno è significativamente più elevato (100 nm, Figura 5-7) di quello massimo ottenuto con solvente organico DMF con aggiunta di FeBr<sub>3</sub> 10mM (5 nm, Figura 5-6).<sup>[4]</sup> Se al mezzo acquoso viene aggiunto anche del FeBr<sub>3</sub>, lo spessore registrato dopo un'ora è compreso tra 150 e 200 nm di polimero (Figura 5-7), risultando in tal modo competitivo con i valori ottenuti tramite Cu<sup>0</sup>-SI-ATRP e Zn<sup>0</sup>-SI-ATRP in solvente organico (Figura 4-3, Figura 5-2).<sup>[4]</sup> .<sup>[2]</sup> .<sup>[5]</sup> Le polimerizzazioni che usano FeBr<sub>3</sub> come fonte esterna di Fe<sup>III</sup> e EDTA come complessante diventano particolarmente vantaggiose dal punto di vista sia economico che biologico, dal momento che entrambi questi composti sono largamente disponibili e scarsamente tossici, consentendo di funzionalizzare superfici di dimensioni dell'ordine delle centinaia di

centimetri quadrati con polimeri di varia natura, tra cui poli(N-isopropilacrilammide) (PNIPAM), poli(2-idrossietil metacrilato) (PHEMA) e poli(2-metacriloilossietil fosforilcolina) (PMPC).<sup>[4]</sup> Nel caso in cui la superficie da funzionalizzare fosse stata preventivamente usata come terreno di coltura per colonie di cellule, la crescita del polimero in queste condizioni permette di creare superfici bio-repellenti, senza inficiare alla vitalità delle cellule stesse, cosa che non è possibile fare sostituendo specie di Fe<sup>III</sup> con analoghi di Cu<sup>II</sup>, più tossici per la vita delle cellule.<sup>[4]</sup>

## **6 PROSPETTIVE FUTURE DELLA TECNICA Mt<sup>0</sup>-SI-ATRP E CONCLUSIONI**

La tecnica Mt<sup>0</sup>-SI-ATRP si presenta come una pratica via di polimerizzazione per un'ampia gamma di monomeri vinilici e, oltre ai metodi di sintesi elencati in questo lavoro, altre numerose strade possono essere perseguite per rendere questo tipo di polimerizzazioni sempre più efficienti e competitive in ambito industriale.

Sforzi importanti devono ancora essere compiuti nell'ambito dello sviluppo di tecniche di SI-ATRP che possano lavorare anche su substrati di origine naturale. La presenza di proteine, acidi nucleici e sali naturalmente presenti nella maggior parte dei substrati organici rappresenta ancora una grossa sfida per la tecnica SI-ATRP e solo Fe<sup>0</sup>-SI-ATRP ha dimostrato risultati accettabili.<sup>[4]</sup> Nonostante ciò, una prima applicazione futura potrebbe riguardare la funzionalizzazione di tessuti naturali, come il cotone, tramite Zn<sup>0</sup>-SI-ATRP in modo da renderne la superficie più o meno idrofobica in base alle caratteristiche di polarità del polimero che la ricopre.<sup>[5]</sup> In alternativa, la tecnica ben si presta alla creazione di sottili strati di polimero in dispositivi medici come le protesi articolari.

Anche i vetri delle automobili potrebbero essere funzionalizzati con polimeri a bassa polarità in modo da limitare la formazione di condensa e rendere la guida più sicura nelle giornate umide, così come di grande interesse si dimostra anche la preparazione di materiali ibridi, in cui le unità funzionali terminali di alcuni polimeri possono essere modificate con caratteristiche ottenibili solo con la tecnica Mt<sup>0</sup>-SI-ATRP.<sup>[1]</sup>

Gli obiettivi futuri della tecnica prevedono principalmente l'uso di solventi meno inquinanti, nonché la riduzione della quantità di catalizzatore metallico, specie se contiene specie poco biocompatibili come complessi di Cu<sup>II</sup>.<sup>[7]</sup>

In conclusione, la profonda conoscenza del meccanismo su cui si basa l'equilibrio ATRP, unita alla ricerca di catalizzatori sempre più efficienti e meno impattanti, possono fare di questa tecnica uno strumento cruciale della transizione ecologica, con applicazioni che spaziano dalla sintesi di polimeri biodegradabili allo studio di meccanismi di depolimerizzazione che consentano di progredire nel processo di economia circolare delle materie plastiche sempre più importante nel prossimo futuro.<sup>[7]</sup>

## 7 BIBLIOGRAFIA:

1. Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
2. Yan, W.; Fantin, M.; Spencer, N.D.; Matyjaszewski, K; Benetti, E. M. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8*, 865-870.
3. Yan, W.; Fantin, M.; Ramakrishna, S.; Spencer, N.D.; Matyjaszewski, K; Benetti, E. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 27470-27477.
4. Layadi, A; Kessel, B.; Yan, W.; Romio, M.; Spencer, N.D.; Zenobi-Wong, M.; Matyjaszewski, K; Benetti, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 3158-3164.
5. Faggion Albers, R.; Yan, W.; Romio, M.; Leite E. R.; Spencer, N. D.; Matyjaszewski, K.; Benetti, E. M. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 7009-7014.
6. Fromel, M.; Benetti, E. M.; Pester, C. W. *ACS Macro Lett.* **2022**, *11*, 415-421.
7. Lorandi, F.; Fantin, M.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 15413-15430.