

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

POLIMERIZZAZIONE RADICALICA CONTROLLATA  
MEDIANTE ELETTROCATALISI CON COMPLESSI DI FERRO

**Relatore: Prof.** Abdirisak Ahmed Isse

**Controrelatore: Prof.** Giulia Marina Licini

**LAUREANDO:** Gianluca Gazzola

ANNO ACCADEMICO 2021/2022







# INDICE

<b>1. INTRODUZIONE</b> .....	1
1.1 Polimerizzazione radicalica convenzionale .....	1
1.2 Polimerizzazione radicalica controllata (CRP) .....	3
1.1.1 <i>Atom transfer radical polymerization (ATRP)</i> .....	7
1.1.2 <i>Organometallic mediated polymerization (OMRP)</i> .....	12
<b>2. ATRP CATALIZZATA DA COMPLESSI DI FERRO</b> .....	15
2.1 Componenti di un sistema ATRP.....	15
2.1.1 <i>Iniziatore</i> .....	15
2.1.2 <i>Solvente</i> .....	16
2.1.3 <i>Monomero</i> .....	17
2.1.4 <i>Catalizzatore</i> .....	18
2.2 Complessi di ferro in ATRP.....	19
2.2.1 <i>Sali alogenati</i> .....	20
2.2.2 <i>Leganti a base di azoto</i> .....	22
2.2.3 <i>Leganti a base di fosforo</i> .....	24
2.3 Scopo della tesi.....	25
<b>3. PARTE SPERIMENTALE</b> .....	27
3.1 Reagenti.....	27
3.1.1 <i>Solventi usati nelle caratterizzazioni</i> .....	27
3.1.2 <i>Sali d'ammonio quaternari</i> .....	28
3.1.3 <i>Alogenuri di ferro</i> .....	29
3.1.4 <i>Ferrocene</i> .....	29
3.1.5 <i>Monomero</i> .....	30
3.1.6 <i>Iniziatore</i> .....	30

3.1.7	<i>Reagenti per la sintesi dei complessi di ferro (III)</i> .....	30
3.2	Strumentazione elettrochimica.....	31
3.2.1	<i>Potenziostato</i> .....	31
3.2.2	<i>Cella elettrochimica</i> .....	32
3.2.3	<i>Elettrodi</i> .....	32
3.3	Strumentazione non elettrochimica.....	34
3.3.1	<i><sup>1</sup>H-NMR</i> .....	34
3.3.2	<i>Spettrometro di massa</i> .....	35
3.3.3	<i>GPC</i> .....	35
3.4	Preparazione dei campioni.....	35
3.5	Analisi dei campioni.....	36
3.6	Determinazione della superficie attiva dell'elettrodo lavorante.....	38
4.	<b>STUDIO DEL COMPLESSO AMMINO-BIS(FENOLATO) DI FERRO (III)</b> <b>(Fe<sup>III</sup>X/L)</b> .....	41
4.1	Sintesi.....	42
4.1.1	<i>Sintesi del legante (H<sub>2</sub>L)</i> .....	42
4.1.2	<i>Sintesi dei complessi di ferro (III)</i> .....	43
4.2	Caratterizzazione voltammetrica di Fe <sup>III</sup> Cl/L.....	45
4.2.1	<i>Responso voltammetrico di Fe<sup>III</sup>Cl/L ed effetto dei cloruri</i> .....	46
4.2.2	<i>Determinazione del coefficiente di diffusione e del potenziale standard per la coppia Fe<sup>III</sup>Cl/L / Fe<sup>II</sup>Cl/L<sup>-</sup></i> .....	48
4.2.3	<i>Determinazione della costante standard di velocità del trasferimento elettronico</i> .....	50
5.	<b>eATRP CATALIZZATA DA Fe<sup>III</sup>X/L</b> .....	53
5.1	eATRP potenziostatica.....	53
5.1.1	<i>Procedura generale</i> .....	53
5.1.2	<i>Parametri per la valutazione del processo</i> .....	55
5.2	Responso voltammetrico in miscela DMF/monomero.....	58
5.3	eATRP catalizzata da Fe <sup>III</sup> Cl/L.....	60

5.3.1 Polimerizzazione metilmetacrilato (MMA).....	60
5.3.2 Polimerizzazione butilacrilato (BA).....	64
5.3.3 Confronto con free radical polymerization (FRP).....	66
5.4 eATRP catalizzata da Fe <sup>III</sup> Br/L.....	70
<b>6. eATRP CATALIZZATA DA FeBr<sub>3</sub>.....</b>	<b>75</b>
6.1 Caratterizzazione voltammetrica di FeBr <sub>3</sub> in anisolo.....	75
6.1.1 Risponso voltammetrico di FeBr <sub>3</sub> ed effetto dei bromuri.....	76
6.1.2 Determinazione di D, E° e k°.....	77
6.1.3 Risponso voltammetrico in miscela anisolo/MMA.....	79
6.2 eATRP potenziostatica in cella separata.....	80
6.2.1 Procedura generale e parametri per la valutazione del processo.....	80
6.2.2 Resistenza della soluzione ed effetto della concentrazione dell'elettrolita di supporto.....	81
6.2.3 Confronto tra anisolo non anidro e anisolo anidro.....	86
6.2.4 Effetto della concentrazione del catalizzatore.....	88
6.3 eATRP potenziostatica con anodo sacrificale di ferro.....	91
<b>7. CONCLUSIONI.....</b>	<b>95</b>





# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 POLIMERIZZAZIONE RADICALICA CONVENZIONALE

Negli ultimi settant'anni l'industria dei polimeri plastici è cresciuta esponenzialmente, arrivando ad una produzione mondiale di 368 milioni di tonnellate nel 2019<sup>1</sup>. Circa metà di tale produzione è ottenuta tramite polimerizzazione radicalica, una tecnica semplice che non richiede una grande purificazione di reagenti e prodotti e che viene condotta in condizioni moderate, generalmente a pressione atmosferica e a temperature comprese tra quella ambiente e i 200 °C. Sono stati sviluppati vari processi industriali che sfruttano il meccanismo radicalico (polimerizzazione in soluzione, in emulsione, in sospensione, in bulk) i quali permettono la sintesi di polimeri ad alto peso molecolare partendo da un'ampia gamma di monomeri con diversi gruppi funzionali<sup>2</sup>.

La polimerizzazione radicalica convenzionale (*Free Radical Polymerization*, FRP) è una polimerizzazione a catena in cui i centri reattivi sono rappresentati da radicali liberi. Il meccanismo prevede quattro passaggi elementari<sup>3</sup>:

1) *Iniziazione*: consiste nella generazione dei radicali tramite rottura omolitica di un legame dell'iniziatore (In-In), e conseguente reazione di tali radicali con il monomero (M)



La prima reazione, essendo molto più lenta della seconda, rappresenta il *rate-determining step* (RDS) del processo. Valori tipici delle costanti cinetiche sono  $k_d \approx 10^{-5}$

<sup>1</sup> <http://www.plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020>.

<sup>2</sup> Grishin, I. D.; Grishin, D. F. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52 (11), 1541–1557.

<sup>3</sup> Barner-Kowollik, C.; Vana, P.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization* **2002**, 4, 187– 261.

$s^{-1}$  e  $k_i > 10^{-4} M^{-1}s^{-1}$ ; inoltre  $[In-In] \ll [M]$ , di conseguenza la concentrazione della specie radicalica  $In^\bullet$  risulta essere in stato stazionario. Tipicamente i sistemi di iniziazione sono basati su perossidi, diazeni o sistemi redox, e la rottura del legame dell'iniziatore è possibile fornendo energia attraverso irradiazione con raggi UV, raggi  $\gamma$  o alte temperature.

2) *Propagazione*: consiste nella ripetizione dell'addizione della catena radicalica ( $P_n^\bullet$ ) al doppio legame del monomero



Valori tipici delle costanti di propagazione  $k_p$  sono  $10^2-10^4 M^{-1}s^{-1}$ , valore che dipende dalla struttura chimica del monomero e debolmente dalla lunghezza della catena.

3) *Terminazione*: avviene per accoppiamento ( $k_{tc}$ ) o disproporzione ( $k_{td}$ ) con costanti cinetiche comprese nell'intervallo  $10^7-10^9 M^{-1}s^{-1}$ , valori vicini al limite del controllo diffusivo



Le costanti cinetiche di terminazione dipendono fortemente dalla lunghezza della catena e dalla conversione. La reazione di accoppiamento è preferita dai radicali secondari mentre, a causa del maggior impedimento sterico, la disproporzione acquista maggior importanza per i radicali terziari.

4) *Trasferimento di catena*: il radicale viene trasferito verso il monomero, verso un'altra catena o verso altre molecole presenti nel sistema (*transfer agents*, TA)



Il trasferimento tra catene di polimero determina ramificazioni e *cross-linking*, mentre l'effetto del trasferimento ai TA dipende dalla velocità della seguente reazione di iniziazione



Se  $k_{p,TA}$  è bassa si possono osservare rallentamento o inibizione della polimerizzazione.

Nonostante i notevoli vantaggi in termini di resa, riproducibilità e adattabilità del processo, le polimerizzazioni radicaliche presentano diverse limitazioni legate al breve tempo di vita dei radicali organici. L'aggiunta di unità monomeriche alla catena avviene nell'ordine dei millisecondi e il tempo di vita delle catene propaganti è troppo piccolo per permettere un qualsiasi tipo di intervento atto al controllo della loro crescita. Per tali motivi, tramite una polimerizzazione radicalica convenzionale, risulta impossibile ottenere polimeri e copolimeri con una ben definita architettura molecolare e bassa distribuzione dei pesi molecolari (definita dalla dispersità,  $D$ ), caratteristiche desiderabili per particolari applicazioni ad alto valore aggiunto<sup>4</sup>.

## 1.2 POLIMERIZZAZIONE RADICALICA CONTROLLATA (CRP)

Il primo esempio di polimerizzazione radicalica controllata fu la polimerizzazione dello stirene tramite meccanismo anionico, scoperta da Michael Szwarc nel 1956<sup>5</sup>. Nei decenni successivi la polimerizzazione anionica vivente (un esempio di *Living Radical Polymerization*, LRP) fu l'unico metodo che permise l'ottenimento del controllo dei processi di polimerizzazione radicalica, grazie alla sua capacità di rendere trascurabile il contributo delle reazioni di terminazione e trasferimento di catena.

Dagli anni '90 sono stati sviluppati nuovi approcci sintetici finalizzati al controllo delle polimerizzazioni radicaliche. Una polimerizzazione radicalica controllata (*Controlled Radical Polymerization*, CRP) richiede sia una minimizzazione del contributo di tutte quelle reazioni che provocano la terminazione delle catene, sia un'iniziazione "istantanea" che permetta alle catene di crescere il più simultaneamente possibile. Tali prerequisiti sono in contrasto con i principi fondamentali delle FRP, ma i vantaggi sono

---

<sup>4</sup> Destarac M. *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 165-179.

<sup>5</sup> Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168-1169.

notevoli: una cinetica di iniziazione paragonabile a quella di propagazione consente la sintesi di polimeri ad alto peso molecolare e con pesi molecolari omogenei (cioè con bassa dispersità).

È comunque necessario notare che le CRP non possono essere considerate dei sistemi viventi al pari delle polimerizzazioni anioniche, in quanto la terminazione non può essere mai completamente evitata. La porzione di catene terminate varia da valori >99.9% per le FRP a valori minori del 10% per le CRP. Per tali ragioni, su indicazione della IUPAC, gli acronimi CRP e LRP, sono stati sostituiti con RDRP (*Reversible Deactivation Radical Polymerization*), per unificare tutti quei processi che permettono una crescita regolare delle catene polimeriche<sup>6</sup>.

Un aspetto di fondamentale importanza in tutte le reazioni CRP è l'instaurarsi di un equilibrio dinamico tra le specie radicaliche propaganti e delle specie dormienti, impossibilitate nel propagare o dare terminazione. Tale equilibrio deve essere molto rapido per permettere una crescita costante delle catene, e deve essere spostato verso la specie inattiva così da allungare il tempo di vita delle catene in crescita. Idealmente, un radicale propagante dovrebbe reagire con un numero limitato di molecole di monomero prima di tornare nel suo stato dormiente.

Di seguito vengono riportati i criteri per l'identificazione di una polimerizzazione controllata:

1) *Cinetica del primo ordine rispetto al monomero*: una veloce iniziazione e la virtuale assenza di terminazione rendono la concentrazione dei radicali propaganti costante nel tempo e determinata dall'equilibrio tra le specie attive e dormienti. Per tale motivo la concentrazione logaritmica del monomero, espressa come  $\ln(C_M^0/C_M)$ , dove  $C_M^0$  e  $C_M$  sono le concentrazioni del monomero iniziale e in un generico istante  $t$ , è una funzione lineare del tempo.

2) *Crescita lineare del grado di polimerizzazione (degree of polymerization, DP)*: un'iniziazione istantanea e con reazioni di terminazione e trasferimento di catena trascurabili implica una completa conversione dell'iniziatore in catene propaganti nella fase iniziale del processo. Ciò comporta che il numero di catene in crescita sia uguale al numero di molecole di iniziatore introdotte inizialmente nel sistema. Si definisce grado di polimerizzazione il rapporto tra i pesi molecolari del polimero e del monomero, che può essere espresso anche in funzione della concentrazione di monomero e iniziatore

---

<sup>6</sup> Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483–491.

$$DP = \frac{M_p}{M_M} = \frac{\Delta C_M}{C_{In}^0} = \frac{C_M^0}{C_{In}^0} \cdot \text{conversione} \quad 1.10$$

dove  $M_p$  e  $M_M$  sono rispettivamente i pesi molecolari del polimero e del monomero, e  $C_M^0$  e  $C_{In}^0$  sono rispettivamente le concentrazioni iniziali di monomero e iniziatore.

3) *Stretta distribuzione dei pesi molecolari*: un altro effetto della combinazione tra un'iniziazione istantanea e una disattivazione veloce ed efficace è che le catene radicaliche abbiano tutte la stessa probabilità di reagire con il monomero prima di essere disattivate. La distribuzione dei pesi molecolari viene indicata con la dispersità

$$D = \frac{M_w}{M_n} \quad 1.11$$

con  $M_w$  e  $M_n$  rispettivamente la media ponderale e la media numerica dei pesi molecolari definite come

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i} \quad 1.12$$

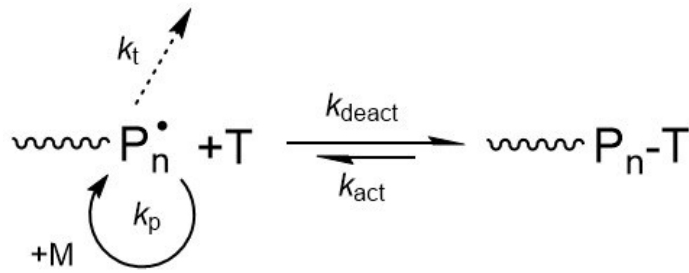
$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \quad 1.13$$

dove  $n_i$  è il numero di catene polimeriche con peso molecolare  $M_i$ . Valori ottimali di  $D$  si aggirano al di sotto 1.2.

4) *Vita delle catene polimeriche relativamente lunga*: permette la manipolazione della struttura e dell'architettura del polimero.

Sono due i possibili approcci che permettono di ottenere il controllo di una polimerizzazione radicalica:

1) *Intrappolamento reversibile dei radicali (reverse radical trapping)*: i radicali reagiscono in modo reversibile con una specie definita catturatore (T) in un processo di attivazione/disattivazione, descritto dal seguente schema:

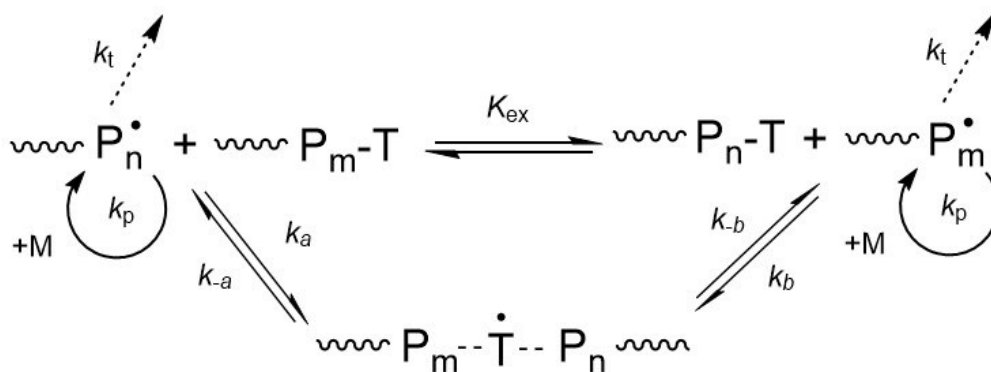


Schema 1.1: Intrappolamento reversibile dei radicali.

Questo meccanismo si basa sull'effetto del radicale persistente (*Persistent Radical Effect*, PRE). In questi tipi di sistemi, i radicali generati vengono rapidamente intrappolati (con una costante di velocità  $k_{\text{deact}}$ ) da un catturatore di radicali, tipicamente un radicale nitrossido stabile o un complesso metallico. Le specie dormienti sono poi riattivate (con una costante di velocità  $k_{\text{act}}$ ) spontaneamente o per via termica, fotochimica o tramite un appropriato catalizzatore che rigenera i centri radicalici.

Inoltre, è importante sottolineare come la molecola intrappolante T non sia soggetta a reazioni di terminazione ma possa solamente accoppiarsi reversibilmente con il polimero in crescita. Ogni atto di terminazione di una catena polimerica porta all'accumulo di T, la cui concentrazione aumenta quindi nel tempo. Questo porta allo spostamento dell'equilibrio descritto dallo Schema 1.1 verso le specie dormienti, determinando così una diminuzione della concentrazione dei radicali liberi e quindi della probabilità di avere fenomeni di terminazione.

2) *Processi di trasferimento degenerativo (Degenerative Transfer, DT)*: in questo caso, una specie T promuove il trasferimento di catena (reversibile) tra due specie radicaliche tramite una reazione bimolecolare, come descritto nel seguente schema:



Schema 1.2: Processo di trasferimento degenerativo.

I sistemi basati su tale processo seguono le cinetiche tipiche delle polimerizzazioni radicaliche convenzionali (iniziazione lenta e terminazione veloce) mentre il PRE non si osserva. Si raggiunge così uno stato stazionario grazie all'equilibrio tra iniziazione e terminazione.

*Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP) e *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) sono esempi di tecniche RDRP che sfruttano il principio dell'intrappolamento reversibile dei radicali, mentre *Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer polymerization* (RAFT) è il principale metodo che sfrutta il processo di trasferimento degenerativo. Un discorso a parte deve essere fatto per *Organometallic Mediated Radical Polymerization* (OMRP) che può seguire entrambi i meccanismi.

Di seguito verranno descritte le tecniche RDRP che prevedono la mediazione da parte di un centro metallico: ATRP e OMRP.

### 1.2.1 ATOM TRANSFER RADICAL POLYMERIZATION (ATRP)

La polimerizzazione radicalica per trasferimento d'atomo (ATRP) rappresenta la tecnica più studiata nell'ambito delle RDRP. Fu osservata per la prima volta nel 1995 da Sawamoto *et al*<sup>7</sup> e, dopo qualche mese, da Matyjaszewski *et al*<sup>8</sup>, e da allora ha suscitato un interesse sempre più crescente per le opportunità che essa offre nell'ambito della sintesi di materiali polimerici ben definiti.

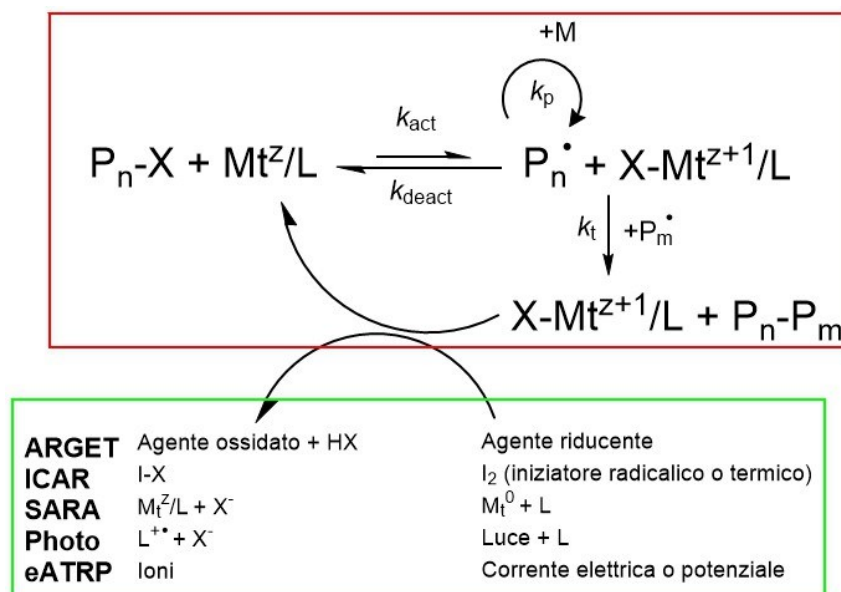
Il meccanismo generale è rappresentato nel riquadro rosso dello Schema 1.3. Si tratta di un processo redox reversibile nel quale un complesso metallico in basso stato di ossidazione (detto *attivatore*) reagisce con una specie dormiente rompendo un legame carbonio-alogeno (di un alogenuro alchilico R-X usato come iniziatore o di una catena macromolecolare P<sub>n</sub>-X), e determinando così il trasferimento reversibile dell'atomo di alogeno che andrà a coordinarsi al centro metallico. Si ha quindi la formazione di un radicale propagante, il quale può crescere addizionando monomero, e l'ossidazione monoelettronica del complesso metallico (che diventa quindi il *disattivatore*).

Il principale vantaggio dell'ATRP risiede nella posizione dell'equilibrio del processo che va a favorire le specie dormienti. Valori tipici della costante di equilibrio ( $K_{\text{ATRP}} =$

<sup>7</sup> Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.

<sup>8</sup> Wang, J.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.

$k_{act}/k_{deact}$ ) in solventi organici sono compresi tra  $10^{-12}$  e  $10^{-4}$ ;<sup>9</sup>. Di conseguenza, la concentrazione delle specie radicaliche in soluzione è molto bassa e questo va a sfavorire enormemente gli eventi di terminazione. Inoltre, i radicali liberi presenti nel sistema riescono a reagire con poche unità di monomero prima di essere disattivate, e questo consente un grande controllo della polimerizzazione.



Schema 1.3: Meccanismo di polimerizzazione ATRP (riquadro rosso) e metodi di rigenerazione del catalizzatore (riquadro verde).

Un'iniziazione istantanea e il contributo trascurabile delle reazioni di terminazione, fanno sì che la reazione di propagazione segua una cinetica del primo ordine (Equazione 1.14) rispetto alla concentrazione delle catene propaganti,  $C_{P_n^\bullet}$ , mentre la cinetica di terminazione è del secondo ordine e dipende da  $C_{P_n^\bullet}^2$  (Equazione 1.15).

$$R_P = k_p C_M C_{P_n^\bullet} = K_{ATRP} \frac{C_{Mt^z}}{C_{Mt^{z+1}}} C_{RX}^0 C_M \quad 1.14$$

$$R_t = (k_{td} + k_{tc}) C_{P_n^\bullet}^2 = 2k_t C_{P_n^\bullet}^2 \quad 1.15$$

dove  $C_M$  è la concentrazione del monomero,  $C_{RX}^0$  è la concentrazione iniziale di iniziatore,  $C_{Mt^z}$  e  $C_{Mt^{z+1}}$  sono rispettivamente le concentrazioni dell'attivatore e del disattivatore.

<sup>9</sup> Müller, H. E.; Matyjaszewski, K. *Controlled and Living Polymerization*, 2009, Wiley-VCH.



Il rapido equilibrio che si instaura tra le specie attive e quelle dormienti permette un buon controllo del processo, che non solo garantisce una stretta distribuzione dei pesi molecolari, ma rende anche possibile la creazione di polimeri con architetture macromolecolari controllate, sia dal punto di vista della composizione che della topologia (Figura 1.1).

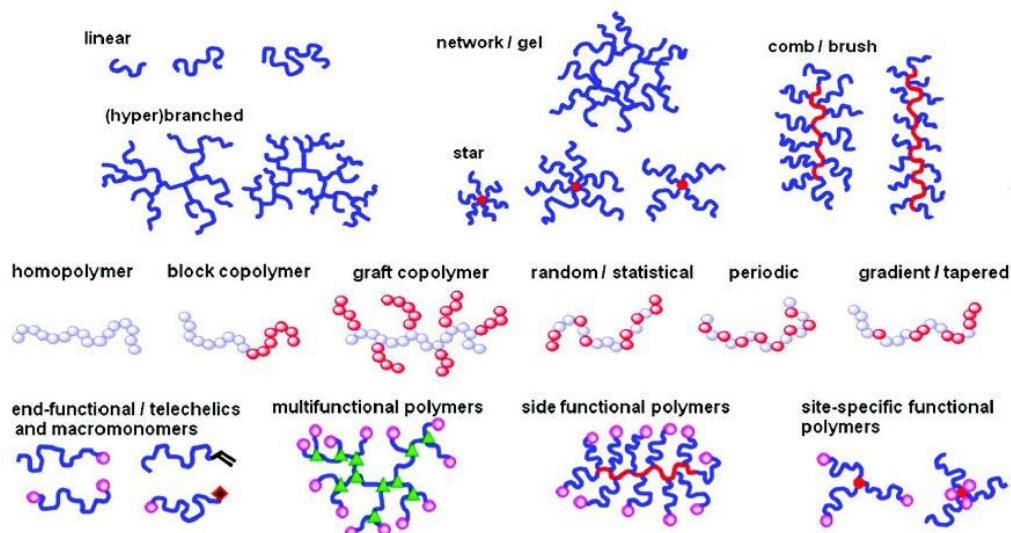


Figura 1.1: Alcune architetture macromolecolari ottenibili con ATRP.

Un'altra peculiarità della tecnica ATRP riguarda il mantenimento delle funzionalità terminali di catena, legami C-X che possono andare incontro ad una grande varietà di reazioni. Questo permette non solo l'introduzione di specifici gruppi terminali, ma anche la crescita di polimeri ancorati direttamente su superfici o su particelle di natura organica o inorganica, espandendo così le applicazioni di tale tecnica anche nell'ambito biologico e dei nanomateriali.

Il principale problema dell'ATRP riguarda l'utilizzo di una concentrazione piuttosto elevata di catalizzatore per ottenere delle conversioni accettabili <sup>10,11</sup>. Gli eventi di terminazione (che sono trascurabili ma non assenti) portano ad un accumulo irreversibile del disattivatore nel tempo, che si traduce nella progressiva diminuzione del rapporto  $C_{M^z}/C_{M^{z+1}}$  e conseguente calo della velocità di reazione, sino ad all'inibizione del processo (si veda l'equazione 1.14). Per ovviare a ciò, sono state sviluppate diverse

<sup>10</sup> Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N.V.; Braunecker, W.A.; Dong, H.; Huang, J.; Jakubowski, W.; Kwak, Y.; Nicolay, R.; Tang, W.; Yoon, J.A.E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7795-7806.

<sup>11</sup> Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2270-2299.

strategie finalizzate alla rigenerazione della forma attiva del catalizzatore, che si distinguono a seconda del metodo di riduzione utilizzato (riquadro verde dello Schema 1.3).

Dal momento che queste tecniche si basano su reazioni di ossidoriduzione, risulta possibile generare direttamente *in situ* il complesso attivante, il quale può essere quindi introdotto nell'ambiente di reazione nella sua forma ossidata e in concentrazioni catalitiche. Questo rappresenta un grande vantaggio, in quanto le forme ridotte dei catalizzatori utilizzati in ATRP sono spesso sensibili all'aria e richiedono un'attenta manipolazione.

È fondamentale che non vengano ridotti né l'alogeno alchilico usato come iniziatore, né le catene dormienti presenti in soluzione.

Di seguito vengono illustrate le principali tecniche utilizzate in ATRP per la rigenerazione del catalizzatore.

1) *Initiators for Continuous Activator Regeneration* (ICAR ATRP). Il catalizzatore viene introdotto nella sua forma ossidata e l'attivatore viene generato mediante processo di iniziazione: i centri radicalici prodotti da un opportuno iniziatore vanno infatti a ridurre il complesso metallico. La reazione poi prosegue come visto nello Schema 1.3. Il tipo di iniziatore utilizzato modula la concentrazione dei radicali nell'ambiente di reazione<sup>12</sup>.

2) *Activators (Re)Generated by Electron Transfer* (ARGET ATRP). Prevede l'utilizzo di reagenti riducenti organici ed inorganici (acido ascorbico, glucosio, ammine, fenoli, idrazina, complessi di Sn<sup>II</sup>)<sup>13</sup>. Il principale svantaggio di questa tecnica riguarda la purificazione del prodotto dall'agente riducente usato e/o dai suoi prodotti di ossidazione.

3) *Supplemental Activator and Reducing Agent* (SARA ATRP). Come agente riducente si utilizza la forma zero-valente del metallo presente nel catalizzatore ( $Mt^0$ ). Tale metallo reagisce con la forma ossidata del catalizzatore,  $Mt^{z+1}$ , generando la forma attivante,  $Mt^z$ .  $Mt^0$  si comporta quindi sia da riducente che da ulteriore iniziatore, in quanto si ossida a  $Mt^z$ . La concentrazione della specie attivante è regolata dall'equilibrio di disproporzione/comproporzione<sup>14</sup>.

4) *Photo-ATRP*. Si utilizza della radiazione elettromagnetica di opportuna lunghezza d'onda per attivare la rigenerazione del catalizzatore<sup>15</sup>.

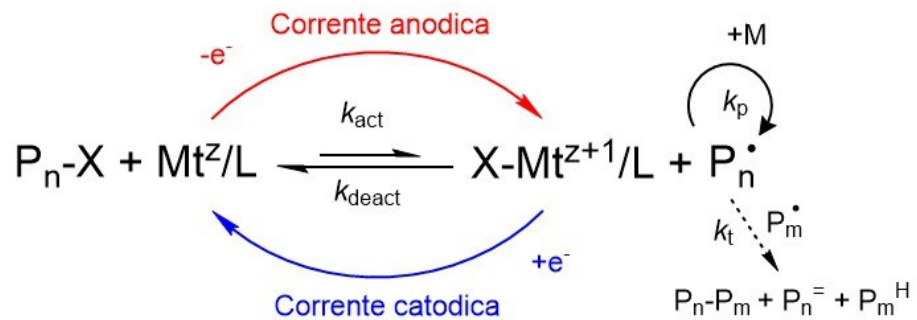
<sup>12</sup> D'Hooge, D. R.; Konkolewicz, D.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Theory and Simulations* **2012**, *21*, 52-69.

<sup>13</sup> Pintauer, T.; Matyjaszewski, K. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087-1097.

<sup>14</sup> Lorandi, F.; Fantin, M.; Isse, A. A.; Gennaro, A. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *72*, 238-245.

<sup>15</sup> Fors, B. P.; Hawker, C. J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (35), 8850-8853.

5) *Electrochemically mediated ATRP (eATRP)*. Sviluppata nel 2011 dal Gruppo di *Elettrocatalisi ed Elettrochimica Applicata (EAEG)* dell'Università degli studi di Padova in collaborazione con prof. K. Matyjaszewski<sup>16,17</sup>, sfrutta la rigenerazione elettrochimica del catalizzatore (Schema 1.4). Il complesso metallico viene immesso nel sistema nella sua forma ossidata  $Mt^{z+1}$ , poi viene ridotto nella forma attivante  $Mt^z$  tramite applicazione di un opportuno potenziale all'elettrodo lavorante. Nelle vicinanze dell'elettrodo ha quindi luogo un processo elettrocatalitico<sup>18</sup> costituito da due stadi: il primo è uno step elettrochimico, in cui si ha il trasferimento elettronico al complesso metallico, mentre il secondo è una reazione catalitica tra quest'ultimo e la specie dormiente  $P_n-X$ .



Schema 1.4: Meccanismo eATRP.

Il potenziale applicato ( $E_{app}$ ) è un parametro di fondamentale importanza in eATRP, in quanto un suo aggiustamento fine consente di controllare in modo preciso il rapporto tra le concentrazioni di attivatore e disattivatore ( $C_{Mt^z}/C_{Mt^{z+1}}$ ), e quindi la velocità della polimerizzazione.

$$E_{app} = E_{cat}^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Mt^z}}{a_{Mt^{z+1}}} \approx E_{cat}^{\ominus} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Mt^z}}{C_{Mt^{z+1}}} \quad 1.16$$

con  $E_{cat}^{\ominus}$  potenziale formale del catalizzatore,  $T$  temperatura assoluta,  $R$  costante universale dei gas,  $n$  numero di elettroni scambiati durante la reazione di ossidoriduzione,  $F$  costante di Faraday,  $a_{Mt^z}$  e  $a_{Mt^{z+1}}$  rispettivamente le attività dell'attivatore e del

<sup>16</sup> Magenau, A. J. D.; Stradwitz, N.C.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Science* **2011**, 322, 81-84.

<sup>17</sup> Bortolamei, N.; Isse, A. A.; Magenau, A. J. D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11593–11596.

<sup>18</sup> Chmielarz, P.; Fantin, M.; Park, S.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Magenau, A.J.D.; Sobkowiak, A.; Matyjaszewski K. *Progr. in Polym. Sci.* **2017**, 69, 47-78.

disattivatore. Dall'Equazione 1.16 si può notare come più negativo è il potenziale applicato rispetto al potenziale formale, più il rapporto  $C_{Mt^z}/C_{Mt^{z+1}}$  sarà grande e quindi più veloce sarà l'accrescimento delle catene polimeriche. Per fermare rapidamente il processo basta applicare  $E_{app} \gg E_{cat}^{\ominus}$  in modo che il catalizzatore venga convertito completamente nella sua forma ossidata.

La possibilità di controllare l'intero processo in tempo reale tramite una semplice modulazione del potenziale applicato rende questa tecnica molto interessante e ricca di potenzialità applicative.

### 1.2.2 ORGANOMETALLIC MEDIATED RADICAL POLYMERIZATION (OMRP)

La polimerizzazione radicalica mediata da composti organometallici (OMRP) rappresenta una tecnica di controllo della crescita delle catene radicaliche basata sulla formazione di un debole legame metallo-carbonio. La veloce e reversibile rottura omolitica di tale legame consente l'instaurarsi di un equilibrio tra i radicali propaganti ( $P_n^{\bullet}$ ) e una specie organometallica dormiente ( $P_n-Mt^{z+1}/L$ )<sup>19</sup>.

I metalli più studiati e utilizzati in OMRP sono Os, Pd, Rh, Mo, Ni, Co, Fe, Cr, V e Ti, quasi sempre complessati con leganti elettrone-donatori. Tramite una attenta scelta del centro metallico e un adeguato design del legante, risulta possibile modulare la forza del legame metallo-carbonio, in modo da rendere tale tecnica adatta ad una vasta gamma di monomeri.

L'OMRP può seguire due tipi di meccanismi a seconda del rapporto tra le quantità di metallo e radicali in crescita<sup>20</sup>:

1) *Reversible termination OMRP* (OMRP-RT): questo tipo di equilibrio (Schema 1.5, riquadri viola) è l'unico attivo quando il metallo si trova in eccesso stechiometrico rispetto alle catene in crescita. Il complesso metallico può reagire con le catene radicaliche propaganti generando la specie dormiente ( $P_n-Mt^{z+1}/L$ ) e aumentando di un'unità il proprio stato di ossidazione. In questo caso, il controllo della polimerizzazione si basa sull'effetto del radicale persistente (PRE).

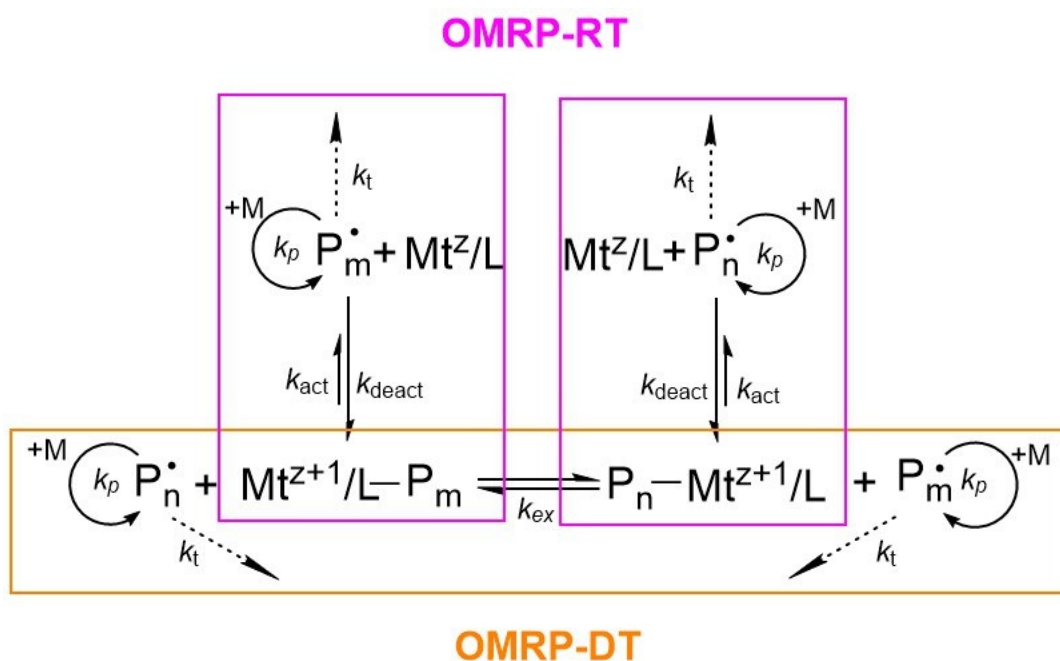
2) *Degenerative transfer OMRP* (OMRP-DT): questo tipo di equilibrio entra in gioco quando la quantità di radicali eccede la quantità di complesso metallico disponibile nel

<sup>19</sup> Allan, L. E. N.; Perry, M. R.; Shaver, M. P. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (1), 127–156.

<sup>20</sup> Poli, R. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 6988–7001.

sistema. In queste condizioni, non vi è PRE e la polimerizzazione segue la cinetica delle FRP. Il meccanismo (Schema 1.5, riquadro arancione) prevede uno scambio associativo nel quale un radicale propagante rimpiazza la catena dormiente legata al complesso metallico. La geometria di coordinazione del metallo deve permettere questo scambio di legante (catena propagante/catena dormiente). In questo caso non vi è variazione dello stato di ossidazione del centro metallico.

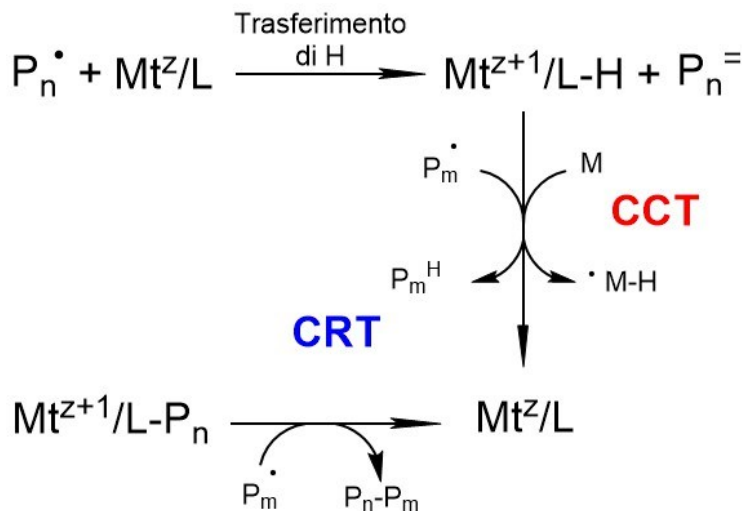
Idealmente, entrambi i meccanismi OMRP sopra elencati permettono di ottenere catene polimeriche che presentano un atomo metallico ciascuna, i cui pesi molecolari dipendono linearmente dal rapporto tra le concentrazioni di monomero e metallo ( $C_M/C_{Mt}$ ) e dalla conversione del monomero.



Schema 1.5. Meccanismi OMRP-RT (riquadri viola) e OMRP-DT (riquadro arancione).

Come si può osservare dallo Schema 1.6, i sistemi OMRP presentano anche delle reazioni parassite che possono interferire con il controllo della polimerizzazione. La principale è la *catalytic chain transfer* (CCT) nella quale il complesso metallico strappa un atomo di idrogeno da una catena radicalica in crescita, formando un complesso idruro intermedio ( $H-Mt^{Z+1}/L$ ) che può trasferire l'idrogeno ad una molecola di monomero, generando così una nuova catena radicalica. Inoltre,  $H-Mt^{Z+1}/L$  può trasferire l'atomo di idrogeno ad un'altra catena radicalica portando così al fenomeno noto come *catalyzed*

*radical termination* (CRT). Le probabilità di ottenere CCT o CRT dipendono dalla natura del monomero e del complesso metallico, anche se non si conosce bene in che modo. Un altro possibile meccanismo CRT è l'accoppiamento diretto tra una catena radicalica in crescita e un'altra catena dormiente, anche se rappresenta un contributo minoritario rispetto al trasferimento di idrogeno. In ogni caso le reazioni di CCT e CRT risultano essere delle fonti di terminazioni indesiderate.



Schema 1.6: Meccanismi CCT e CRT.

In presenza di solventi protici è possibile notare anche la reazione di *reductive radical termination* (RRT) che, come verrà descritto nella sezione 6.2.3, può concorrere alla comparsa di reazioni di terminazione premature.

Nonostante i buoni risultati ottenuti su scala di laboratorio, l'OMRP presenta alcune problematiche che ne rendono difficile la commercializzazione: in primo luogo, per assicurare un adeguato controllo della polimerizzazione è necessario di utilizzare quantità stechiometriche del complesso metallico, che è spesso costoso e tossico. Inoltre, la permanenza del metallo nel polimero finale richiede dispendiose operazioni di rimozione, recupero e riciclo

## 2. ATRP CATALIZZATA DA COMPLESSI DI FERRO

Prima di entrare nel dettaglio riguardo ai vari complessi di ferro utilizzati in ATRP, è necessario comprendere al meglio tale sistema descrivendo le principali componenti che lo costituiscono.

### 2.1 COMPONENTI DI UN SISTEMA ATRP

#### 2.1.1 INIZIATORE

Gli iniziatori tipicamente utilizzati in ATRP sono alogenuri alchilici. Oltre a generare radicali nello step di iniziazione, la loro reattività e concentrazione determina il numero di catene che si andranno a formare e poi accrescere. In ATRP, infatti, il rapporto tra il numero di moli del monomero ( $n_M$ ) e dell'iniziatore ( $n_{RX}$ ) definisce la lunghezza media delle catene polimeriche nei vari istanti della polimerizzazione. Tale relazione viene descritta dall'equazione del *grado di polimerizzazione (DP)*:

$$DP = \frac{n_M}{n_{RX}} \cdot \text{conversione} \quad 2.1$$

L'Equazione 2.1, però, vale solo nelle condizioni che si riscontrano in ATRP ben controllata: un'iniziazione quantitativa accompagnata da reazioni di terminazione trascurabili. Questo implica che, per avere un controllo ottimale nella crescita delle catene polimeriche, la reattività dell'iniziatore RX debba essere maggiore o almeno uguale rispetto a quella delle catene dormienti  $P_n-X$ .

La reattività di un alogenuro alchilico dipende dalla forza del legame C-X: tanto più debole è tale legame, tanto più efficiente sarà il sistema di iniziazione. Dall'andamento delle forze di legame C-X (C-F > C-Cl > C-Br > C-I), sembrerebbe che gli ioduri alchilici

rappresentino il sistema di iniziazione più efficiente. Tuttavia, il loro utilizzo in ATRP è limitato dalla loro spiccata fotosensibilità, con possibile scissione omolitica spontanea del legame C-I in assenza di catalizzatore, e dalla possibilità di mediare polimerizzazioni con meccanismi di *degenerative transfer*<sup>21</sup>. Al contrario, il legame C-F è troppo forte per subire una rottura omolitica efficace. Di conseguenza, gli iniziatori maggiormente utilizzati in ATRP sono i cloruri e i bromuri alchilici (Figura 2.1).

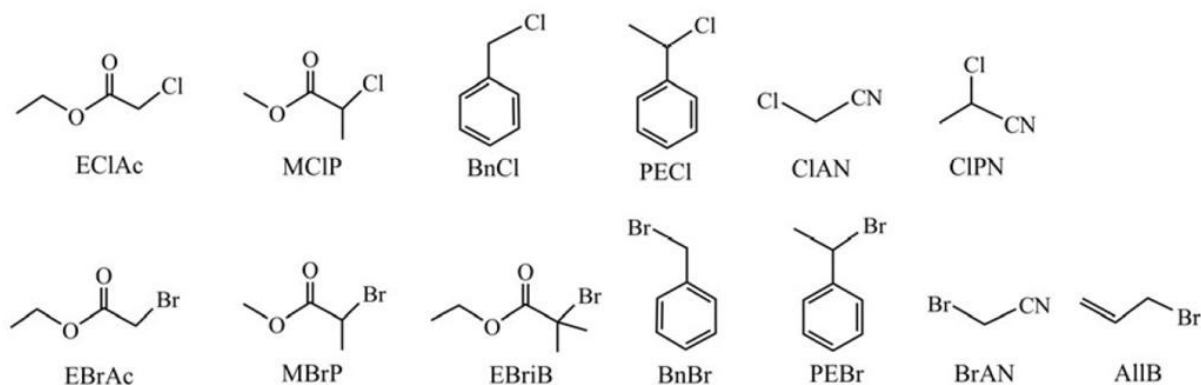


Figura 2.1: Alcuni iniziatori tipicamente utilizzati in ATRP.

La facilità con cui un alogenuro alchilico viene attivato dipende anche dai sostituenti legati al carbonio alogenato. Si hanno attivazioni veloci quando le specie radicaliche che si formano sono stabili; quindi, alogenuri terziari o benzilici risultano essere più reattivi rispetto ad alogenuri secondari o primari.

Un altro aspetto da considerare è la struttura dell'iniziatore, che deve mimare la parte terminale della catena macromolecolare dormiente. Gli alogenuri benzilici sono ottimi iniziatori per la polimerizzazione dello stirene, ma inefficaci per la polimerizzazione degli acrilati.

### 2.1.2 SOLVENTE

Componente fondamentale nell'ATRP, in particolare per la polimerizzazione di tutti quei polimeri con un'elevata temperatura di transizione vetrosa (come polimetilmetacrilato e polistirene) e per quei polimeri che sono insolubili nel proprio monomero (come poliacrilonitrile).

<sup>21</sup> David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936-3962.



Il solvente interagisce con il centro catalitico sia come mezzo di solvatazione (molti complessi metallici sono infatti insolubili nella maggior parte dei monomeri), sia come molecola di coordinazione, andando a stabilizzare più o meno efficacemente i vari complessi metallici presenti nel sistema.

Oltre che con interazioni specifiche di coordinazione al centro metallico, il solvente può influenzare l'equilibrio ATRP e la cinetica di attivazione: le proprietà del catalizzatore variano in modo significativo a seconda del solvente utilizzato, con effetti sulla cinetica e sulla termodinamica della polimerizzazione. Sono state infatti osservate grandi variazioni del valore di  $K_{\text{ATRP}}$  nel passaggio da solventi organici apolari (come, per esempio, il toluene) all'acqua<sup>22,23</sup>.

I principali solventi utilizzati in ATRP sono di natura organica (DMF, DMSO, acetonitrile, anisolo, toluene, benzene, acetone, alcoli) ma hanno dato buoni risultati anche polimerizzazioni in acqua<sup>24</sup> e in liquidi ionici<sup>25</sup>.

### 2.1.3 MONOMERO

Caratteristica principale che rende un monomero adatto per l'utilizzo in ATRP è la presenza di sostituenti in grado di stabilizzare il radicale propagante. Monomeri vinilici coniugati come stireni, acrilati, metacrilati, acrilonitrile, acrilamide e dieni (Figura 2.2) possono essere polimerizzati ottenendo catene con struttura ben definita e stretta distribuzione dei pesi molecolari. L'utilizzo di monomeri non coniugati come vinil acetato, vinil cloruro ed etilene presenta invece diverse difficoltà, probabilmente dovute al legame C-X dei rispettivi polimeri, che è poco attivo nei confronti di una scissione omolitica<sup>26</sup>.

---

<sup>22</sup> Braunecker, W.A.; Tsarevsky, N.V.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6348-6360.

<sup>23</sup> Ribelli, T. G.; Lorandi, F.; Fantin, M.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40* (1), 1-44.

<sup>24</sup> Fantin, M.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2015**, *48* (19), 6862-6875.

<sup>25</sup> Pereira, V. A.; Mendonça, P. V.; Coelho, J. F. J.; Serra, A. C. *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4904-4913.

<sup>26</sup> Sawamoto, M.; Ando T; Kamigaito, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745.

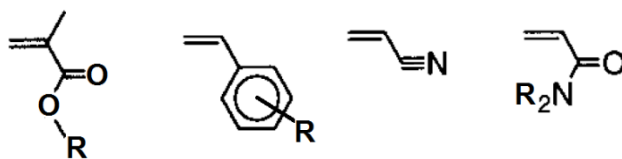


Figura 2.2: Alcuni dei monomeri usati in ATRP.

#### 2.1.4 CATALIZZATORE

Il sistema catalitico riveste un ruolo chiave in ATRP. Le sue proprietà influenzano la cinetica ( $k_{\text{act}}$  e  $k_{\text{deact}}$ ) e la termodinamica ( $K_{\text{ATRP}}$ ) del processo, con ripercussioni sul controllo e sulla velocità della polimerizzazione:

$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{deact}}} \approx \frac{C_{\text{X-Mt}^{z+1}/\text{L}} C_{\text{P}_n^*}}{C_{\text{Mt}^z/\text{L}} C_{\text{P}_n\text{X}}} \quad 2.2$$

Idealmente, un buon catalizzatore ATRP dovrebbe mantenere una bassa concentrazione di radicali propaganti nel sistema, e quindi possedere un basso valore di  $K_{\text{ATRP}}$ , garantendo comunque un interscambio veloce tra la specie dormiente e quella attiva per garantire una uniforme crescita di tutte le catene macromolecolari.

Affinché un centro metallico possa costituire un efficiente catalizzatore in ATRP:

- 1) deve possedere due stati di ossidazione accessibili che differiscano di un solo elettrone, e tali stati devono formare un complesso stabile con eventuali leganti coordinati al centro metallico;
- 2) deve avere una buona affinità per l'atomo di alogeno presente sulla catena dormiente  $\text{P}_n\text{-X}$ ;
- 3) la sua sfera di coordinazione deve poter espandersi per accettare l'atomo di alogeno X.

In passato diversi metalli di transizione sono stati indagati come possibili catalizzatori per ATRP (Ni, Fe, Cu, Os, Pd, Mo, Mn, Ru, Rh), ma solo rame, ferro e rutenio hanno fornito risultati soddisfacenti. In particolare, i catalizzatori a base di rame formano complessi stabili, attivi e versatili con molti tipi di leganti; queste caratteristiche hanno attirato l'attenzione della ricerca contemporanea. I complessi di rame possono essere usati

in diversi ambienti di reazione e il loro meccanismo di trasferimento elettronico è stato ben caratterizzato<sup>27,28</sup>.

Negli ultimi anni è nata la necessità di utilizzare alternative più economiche ed *eco-friendly* rispetto al rame, soprattutto in prospettiva di un crescente utilizzo di ATRP in ambito industriale e, in particolar modo, per la sintesi di prodotti biocompatibili. Queste caratteristiche sembrano convergere verso il ferro che, nonostante la minor attività rispetto al rame, forma composti meno tossici e i suoi costi sono decisamente più contenuti.

## 2.2 COMPLESSI DI FERRO IN ATRP

Il ferro è il metallo di transizione presente in maggior quantità nella biosfera, nonché il quarto elemento per abbondanza (6.2%) dopo l'ossigeno (45.5%), il silicio (27.2%) e l'alluminio (8.3%)<sup>29</sup>. Oltre ad essere un metallo particolarmente apprezzato per le sue proprietà meccaniche e chimiche, il ferro è incorporato in molti sistemi biologici e rappresenta un elemento essenziale per le forme di vita superiori. Proprio la sua abbondanza lo rende un metallo economico, facile da reperire ed ecologico, caratteristiche che negli anni lo hanno reso uno tra i metalli più utilizzati in catalisi organica<sup>30</sup>.

Tra i vari stati di ossidazione che esso può assumere, Fe<sup>II</sup> e Fe<sup>III</sup> sono i più stabili e comuni, caratteristica fondamentale in ATRP in quanto tale tecnica necessita che il complesso metallico sia stabile in due stati di ossidazione contigui. Il ferro, inoltre, può coordinarsi ad un gran numero di leganti, formando complessi che usualmente possiedono una geometria ottaedrica, con possibili eccezioni tetra- e penta-coordinate<sup>28</sup>.

Dopo il rame, il ferro è il secondo metallo più studiato e utilizzato in ATRP. In ATRP catalizzata da ferro, la specie attivante è rappresentata dalla forma ridotta Fe<sup>II</sup>/L, mentre la forma ossidata X-Fe<sup>III</sup>/L disattiva i radicali propaganti mediante scambio reversibile dell'atomo di alogeno X. Rispetto a Cu<sup>I</sup>, i complessi di Fe<sup>II</sup> hanno una maggior propensione a reagire con i radicali in crescita formando la specie organometallica P<sub>n</sub>-

---

<sup>27</sup> Matyjaszewski, K. *Isr. J. Chem.* **2012**, *52* (3–4), 206–220.

<sup>28</sup> Fantin, M.; Lorandi, F.; Gennaro, A.; Isse, A. A.; Matyjaszewski, K. *Synth.* **2017**, *49* (15), 3311–3322.

<sup>29</sup> Burgess, J.; Twigg, M. V. *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* **2006**, *3*, 1–45.

<sup>30</sup> Bolm, C.; Legros, J.; Le Paih, J.; Zani, L. *Chem. Rev.* **2004**, *104* (12), 6217–6254.

$\text{Fe}^{\text{III}}/\text{L}$ , la quale viene poi coinvolta negli equilibri OMRP precedentemente descritti (paragrafo 1.2.2). Si deve quindi tener conto dell'interazione tra i meccanismi ATRP, OMRP, CCT e CRT soprattutto nel caso di utilizzo di monomeri acrilati; questo non è invece necessario nel caso dell'utilizzo di complessi di rame, dove le basse concentrazioni e le alte attività dei complessi usati rendono ATRP l'unico contributo rilevante alla polimerizzazione<sup>31</sup>.

Sono stati condotti diversi studi riguardo l'efficienza di alcuni catalizzatori di ferro in ATRP, in particolare complessi con alogenuri, leganti azotati, leganti a base di fosforo<sup>32</sup> e carbeni eterociclici<sup>33</sup>. È stata inoltre investigata la possibilità di applicare ad essi sistemi di (ri)generazione del complesso attivante.

Di seguito è riportata una panoramica dei principali complessi di ferro studiati in ATRP.

### 2.2.1 SALI ALOGENATI

Sali alogenati di natura inorganica, o contenenti cationi organici ingombranti possono essere utilizzati come leganti in ATRP catalizzata da ferro<sup>34,35,36</sup>.

A differenza di quanto accade in ATRP catalizzata da rame, i complessi di ferro che possiedono delle proprietà anioniche risultano essere dei catalizzatori più efficienti rispetto ai complessi carichi positivamente. In particolare, con  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2$  o  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_3$  come catalizzatori, l'equilibrio ATRP è governato dalla coppia redox  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^- / \text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_3\text{L}^-$ , dove L rappresenta una molecola di solvente<sup>37</sup>. Nello specifico, il complesso  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_3\text{L}^-$  rappresenta la specie attivante il processo, mentre l'anione  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-$  il disattivatore (Figura 2.3).

<sup>31</sup> Fantin, M.; Lorandi, F.; Ribelli, T.G.; Szczepaniak, G.; Enciso, A.E.; Fliedel, C.; Thevenin, L.; Isse, A.A.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4079–4090.

<sup>32</sup> Dadashi-Silab, S.; Matyjaszewski, K. *Molecules* **2020**, *25*, 1648.

<sup>33</sup> Okada, S.; Park, S.; Matyjaszewski, K. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 944–947.

<sup>34</sup> Teodorescu, M.; Gaynor, S.G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2335–2339.

<sup>35</sup> Wang, Y.; Zhang, Y.; Parker, B.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4022–4025.

<sup>36</sup> Wang, J.; Xie, X.; Xue, Z.; Fliedel, C.; Poli, R. *Polym. Chem.* **2020**, *11*, 1375–1385.

<sup>37</sup> Wang, J.; Han, J.; Xie, X.; Xue, Z.; Fliedel, C.; Poli, R. *Macromolecules* **2019**, *52*, 5366–5376.

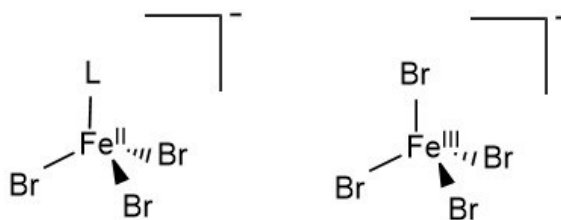
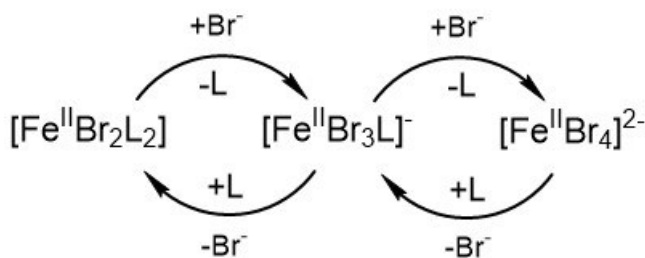


Figura 2.3: Coppia redox protagonista dell'equilibrio ATRP per la polimerizzazione di MMA catalizzata da  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2$  in presenza di un sale inorganico bromurato come KBr.

Dissolvendo  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2$  in un solvente non ionizzante e con proprietà donatrici, viene a formarsi il complesso tetraedrico neutro  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2\text{L}_2$  il quale, in presenza di una quantità stechiometrica di ioni  $\text{Br}^-$ , forma la specie attivante  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_3\text{L}^-$ . Un largo eccesso di ioni bromuro porta invece alla formazione del complesso  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_4^{2-}$ , poco efficiente nell'estrazione di un alogeno durante il processo di attivazione della catena dormiente<sup>38</sup> (Schema 2.1).



Schema 2.1: Equilibri di speciazione di  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_2$  in un solvente donatore. Il numero di coordinazione e la geometria dei complessi dipende dall'ingombro sterico dei leganti.

Un aspetto interessante è come la dimensione della costante di equilibrio  $K_{\text{ATRP}}$  per la polimerizzazione di MMA catalizzata da ferro dipenda dal tipo di solvente che agisce come legante. Dalla misura di tale costante per un ampio range di temperature e pressioni, si è notato come essa assuma valori superiori di 2-3 ordini di grandezza nel caso in cui il processo sia condotto in solventi poco polari<sup>39</sup>. Questo si traduce anche in polimerizzazioni caratterizzate da un minor grado di controllo (maggiore  $\bar{D}$ ) quando vengono effettuati esperimenti di ATRP in solventi polari (come l'acetonitrile, MeCN), rispetto all'utilizzo di solventi più apolari (come l'anisolo)<sup>40</sup>. La maggior polarità del

<sup>38</sup> Schroeder, H.; Buback, J.; Demeshko, S.; Matyjaszewski, K.; Meyer, F.; Buback, M. *Macromolecules* **2015**, *48*, 1981–1990.

<sup>39</sup> Schroeder, H.; Buback, M.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *215*, 44–53.

<sup>40</sup> Dadashi-Silab, S.; Kim, K.; Lorandi, F.; Schild, D. J.; Fantin, M.; Matyjaszewski, K. *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 1059-1066.

solvente porta ad una stabilizzazione eccessiva del complesso attivante  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_3\text{L}^-$ , con conseguente diminuzione della velocità di attivazione delle specie dormienti.

### 2.2.2 LEGANTI A BASE DI AZOTO

Imminopiridine<sup>41</sup> e  $\alpha$ -diimine<sup>42,43</sup> sono state utilizzate come leganti in ATRP catalizzata da ferro per la polimerizzazione di stirene e metilmetacrilato (Figura 2.4). Per i complessi  $\alpha$ -diimminici è stato notato come le proprietà elettroniche del centro metallico, modulabili variando i gruppi R legati agli atomi di azoto, influenzino le proprietà catalitiche del sistema portando così a diversi meccanismi di polimerizzazione<sup>44</sup>. In particolare, i complessi N-alchil sostituiti favoriscono il meccanismo ATRP con buon controllo dei pesi molecolari; i complessi N-aril sostituiti, invece, presentano una maggior propensione alla formazione di specie organometalliche favorendo così il processo CCT, come si può osservare dalla presenza di doppi legami al termine delle catene polimeriche.

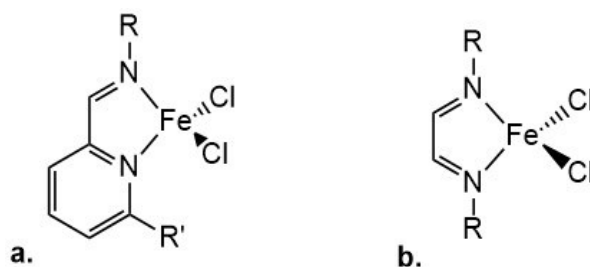


Figura 2.4: Strutture di complessi di ferro (III) con leganti **a.** imminopiridinici e **b.**  $\alpha$ -diimminici.

Shaver *et al* hanno sviluppato dei complessi ammino-bis(fenolati) di ferro (III) (Figura 2.5) per la polimerizzazione controllata di stirene e metilmetacrilato<sup>45,46</sup>. Questi complessi presentano un legante dianionico che si lega fortemente al centro metallico, generando così un catalizzatore stabile che non incorre a dissociazione durante la polimerizzazione.

<sup>41</sup> Gibson, V. C.; O'Reilly, R. K.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton Trans.* **2003**, 14, 2824–2830.

<sup>42</sup> Gibson, V. C.; O'Reilly, R. K.; Reed, W.; Wass, D. F.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **2002**, 1850–1851.

<sup>43</sup> O'Reilly, R. K.; Shaver, M. P.; Gibson, V. C.; White, A. J. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7441–7452.

<sup>44</sup> Shaver, M. P.; Allan, L. E. N.; Rzepa, H. S.; Gibson, V. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 1241–1244.

<sup>45</sup> Allan, L. E. N.; MacDonald, J. P.; Reckling, A. M.; Kozak, C. M.; Shaver, M. P. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 414–418.

<sup>46</sup> Allan, L. E. N.; MacDonald, J. P.; Nichol, G. S.; Shaver, M. P. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1249–1257.

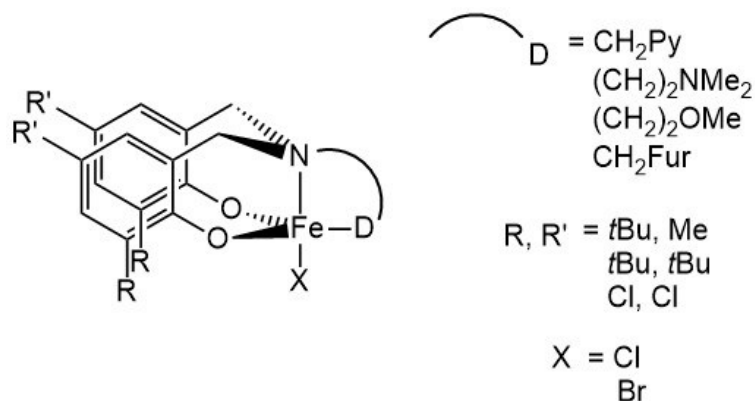
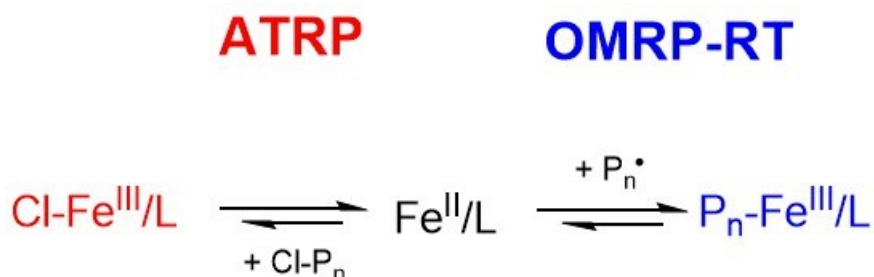


Figura 2.5: Struttura generale dei principali complessi ammino-bis(fenolati) di ferro (III).

La presenza di sostituenti Cl in posizione 2 e 4 negli anelli aromatici porta a polimerizzazioni veloci e ben controllate, cosa che non accade nel caso in cui tali sostituenti siano dei gruppi alchilici. Studi DFT condotti da Poli *et al* hanno dimostrato come, sia per ATRP che per OMRP, il processo di disattivazione porti ad una minor stabilizzazione del complesso alchil-sostituito rispetto a quello cloro-sostituito, con conseguente perdita di controllo e aumento della dispersità<sup>47</sup>.

Un altro aspetto interessante è la competizione tra i meccanismi ATRP e OMRP per questi tipi di catalizzatori (Schema 2.2). Nelle condizioni in cui viene favorito l'equilibrio ATRP (alogenuro alchilico come iniziatore, in eccesso rispetto al catalizzatore, e alte temperature) la polimerizzazione dello stirene segue solo questo tipo di meccanismo. Tuttavia, per la polimerizzazione di MMA, è sempre presente un controllo misto ATRP/OMRP, con i pesi dei due contributi che dipendono dalle condizioni del processo in esame<sup>48</sup>.



Schema 2.2: Schema semplificato della competizione tra i meccanismi ATRP e OMRP per le polimerizzazioni catalizzate da complessi ammino-bis(fenolati) di ferro (III).

<sup>47</sup> Poli, R.; Shaver, M. P. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7580–7590.

<sup>48</sup> Schroeder, H.; Lake, B.R.M.; Demeshko, S.; Shaver, M.P.; Buback, M. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4329–4338.

Proteine ed enzimi che contengono centri ferro porfirinici sono stati utilizzati come catalizzatori ATRP biodisponibili e biocompatibili<sup>49,50</sup>.

### 2.2.3 LEGANTI A BASE DI FOSFORO

Fosfine mono e bidentate, con sostituenti alchilici o arilici, sono tra i leganti più studiati ed utilizzati in ATRP catalizzata da ferro<sup>51,52,53</sup>. L'introduzione di gruppi elettron-donatori (per esempio il gruppo metossi, -OCH<sub>3</sub>) nelle posizioni orto e para della trifenilfosfina produce un aumento dell'attività catalitica, accompagnato da un maggior grado di controllo della polimerizzazione<sup>54</sup>.

Inoltre, dallo studio di leganti bidentati, sia omo-nucleari (P-P) che etero-nucleari (P-N<sup>55</sup> e P-carbonil<sup>56</sup>), si è notato un aumento dell'efficienza e dell'attività catalitica riconducibile ad un secondo sito elettron-donatore impiegato per la coordinazione del centro metallico.

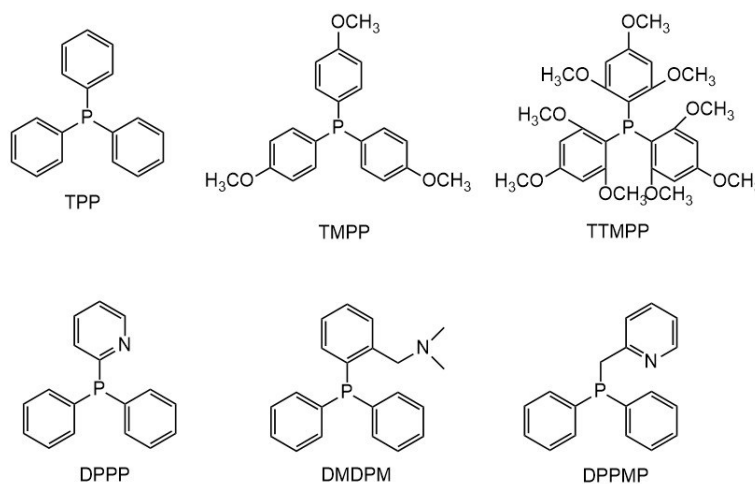


Figura 2.6: Alcuni esempi di leganti a base di fosforo utilizzati in ATRP catalizzata da ferro.

<sup>49</sup> Pollard, J.; Bruns, N. *Biocatalytic ATRP. In Reversible Deactivation Radical Polymerization: Mechanisms and Synthetic Methodologies*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, **2018**; Volume 1284, pp. 379–393.

<sup>50</sup> Rodriguez, K.J.; Gajewska, B.; Pollard, J.; Pellizzoni, M.M.; Fodor, C.; Bruns, N. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1111–1119.

<sup>51</sup> Uchiike, C.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8658–8662.

<sup>52</sup> Xue, Z.; Linh, N.T.B.; Noh, S.K.; Lyoo, W.S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6426–6429.

<sup>53</sup> Xue, Z.; Oh, H.S.; Noh, S.K.; Lyoo, W.S. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1887–1894.

<sup>54</sup> Wang, Y.; Kwak, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5911–5915.

<sup>55</sup> Uchiike, C.; Ouchi, M.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6819–6827.

<sup>56</sup> Ishio, M.; Terashima, T.; Ouchi, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, 920–926.



## 2.3 SCOPO DELLA TESI

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di studiare alcuni sistemi ATRP catalizzati da complessi di ferro. Nonostante questo metallo abbia suscitato molto interesse negli ultimi anni, come si può vedere dal numero crescente di articoli presenti in letteratura, si sa ancora molto poco sugli aspetti fondamentali del meccanismo che interessa questi tipi di catalizzatore. Inoltre, esistono pochi studi riguardo l'*e*ATRP catalizzata da ferro, il che lascia molte incognite su quale sia il *set-up* migliore per questo tipo di tecnica.

Il primo sistema che verrà studiato si basa su un complesso ammino-bis(fenolato) di ferro (III), catalizzatore che sembra dare ottimi risultati ma che lascia molti dubbi riguardo alle condizioni del suo utilizzo, in particolare per quanto riguarda l'elevata concentrazione usata nei report in letteratura (rapporto monomero:iniziatore:complesso = 100:1:1 per polimerizzazioni in bulk e in soluzione). Questo complesso verrà sintetizzato e caratterizzato mediante voltammetria ciclica in DMF, studiando anche l'effetto degli ioni alogenuri sugli equilibri di speciazione. Si passerà poi al suo utilizzo per la polimerizzazione di metilmetacrilato e butilacrilato attraverso esperimenti di *e*ATRP, valutando così come questo sistema di rigenerazione possa permettere un utilizzo di concentrazioni catalitiche di tale complesso, molto minori di quelle utilizzate finora.

La seconda parte di questo lavoro riguarderà invece lo studio di  $\text{FeBr}_3$  in un solvente apolare come l'anisolo. In questo caso la sfida principale riguarda la conduzione di elettrosintesi in un ambiente apolare (miscela monomero/anisolo) caratterizzato da un'elevata resistenza al passaggio di corrente. In seguito a caratterizzazione voltammetrica, tale sistema verrà utilizzato per la polimerizzazione di metilmetacrilato in presenza di ioni  $\text{Br}^-$ . Infine, verrà valutato l'utilizzo di un anodo sacrificale in ferro, permettendo così non solo di semplificare il *set-up* sperimentale, ma anche di diminuire la resistenza presente nel sistema rispetto al caso in cui si usi una cella separata e di apportare in soluzione ioni ferro aggiuntivi che possono partecipare all'equilibrio ATRP.



# 3. PARTE SPERIMENTALE

## 3.1 REAGENTI

### 3.1.1 SOLVENTI USATI NELLE CARATTERIZZAZIONI

Il solvente utilizzato per tutte le misure elettrochimiche condotte con FeCl/L è la *N,N*-dimetilformammide anidra (DMF, Sigma-Aldrich, 99.8% *anhydrous*). Per quanto riguarda le misure elettrochimiche condotte con FeBr<sub>3</sub> sono stati utilizzati sia l'anisolo anidro (Sigma-Aldrich, 99.7% *anhydrous*) che quello non anidro (Sigma-Aldrich, 99% *ReagentPlus*®). Il prelievo dei solventi anidri è stato effettuato tramite una siringa monouso attraverso il setto del contenitore, questo per evitare contaminazioni dall'ambiente esterno.

Per le analisi GPC (*Gel Permeation Chromatography*) è stato utilizzato come eluente una soluzione di DMF (Carlo Erba, 99.9%, HPLC-isocratic grade) nella quale è stato dissolto bromuro di litio anidro (LiBr, Alfa Aesar, 99%) in concentrazione 10 mM.

Per la diluizione dei campioni NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) è stato utilizzato del cloroformio deuterato (CDCl<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 99.8%).

La determinazione della superficie attiva dell'elettrodo lavorante di *glassy carbon* è stata effettuata in acetonitrile (MeCN, Sigma-Aldrich, 99.8%), mentre per l'attivazione dell'elettrodo lavorante di platino è stata utilizzata una soluzione di acido solforico (Sigma-Aldrich, 95-98%) 0.5 M in acqua bidistillata.

3.1.2 SALI D'AMMONIO QUATERNARI<sup>57</sup>

I sali d'ammonio quaternari sono stati utilizzati come elettroliti di supporto nella preparazione delle soluzioni di lavoro in quanto solubili nei solventi organici utilizzati e non soggetti a fenomeni redox nell'intervallo di stabilità della DMF, dell'anisolo e dell'acetonitrile. In alcuni esperimenti alogenuri di tetraalchilammonio sono stati aggiunti alla miscela di reazione come fonte di ioni alogenuro.

Il tetraetilammonio tetrafluoroborato (Figura 3.1a, Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Alfa Aesar, 99%) e il tetrabuttilammonio tetrafluoroborato (Figura 3.1b, *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich, 99%) sono stati utilizzati come elettroliti di supporto in DMF, acetonitrile e anisolo. La loro funzione è quella di aumentare la conducibilità del solvente e rendere trascurabile il contributo della migrazione di carica al trasporto di massa delle specie elettroattive. Il Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> è stato purificato mediante una doppia ricristallizzazione in etanolo assoluto anidro (Carlo Erba, 99.8%). In seguito alla filtrazione, il solido è stato fatto essiccare in stufa a 70 °C sottovuoto per 48 ore ed infine lasciato raffreddare a temperatura ambiente. Il *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> è stato purificato mediante ricristallizzazione in acqua bidistillata e, in seguito a filtrazione, il solido è stato fatto essiccare in stufa a 80°C sottovuoto per 48 ore.

Il tetraetilammonio cloruro (Figura 3.1c, Et<sub>4</sub>NCl, Sigma-Aldrich, 98%) e tetrabuttilammonio bromuro (Figura 3.1d, *n*-Bu<sub>4</sub>NBr, Acros Organics, 99+%) sono stati utilizzati come fonte di ioni cloruro e bromuro per studiare come l'effetto degli alogenuri modifichi il responso voltammetrico e l'attività dei complessi di ferro studiati. Il tetraetilammonio cloruro è stato purificato mediante dissoluzione in etanolo assoluto anidro, e fatto ricristallizzare per precipitazione mediante aggiunta di etere dietilico (Sigma-Aldrich, 99.8%); il solido è stato poi filtrato e fatto asciugare sottovuoto con anidride fosforica (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sigma-Aldrich, 98%) per una settimana. Invece il tetrabuttilammonio bromuro è stato sciolto in etilacetato (Sigma-Aldrich, 99.5%) e fatto ricristallizzare aggiungendo sempre etere dietilico. Il sale è stato poi filtrato e fatto essiccare sottovuoto a 60 °C.

Il tetrabuttilammonio ioduro (Figura 3.1e, *n*-Bu<sub>4</sub>NI, Sigma-Aldrich, 99%) viene utilizzato per la preparazione dell'elettrodo di riferimento. Questo sale non è stato sottoposto ad alcun tipo di purificazione.

---

<sup>57</sup> Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed.; Pergamon Press, 1998.

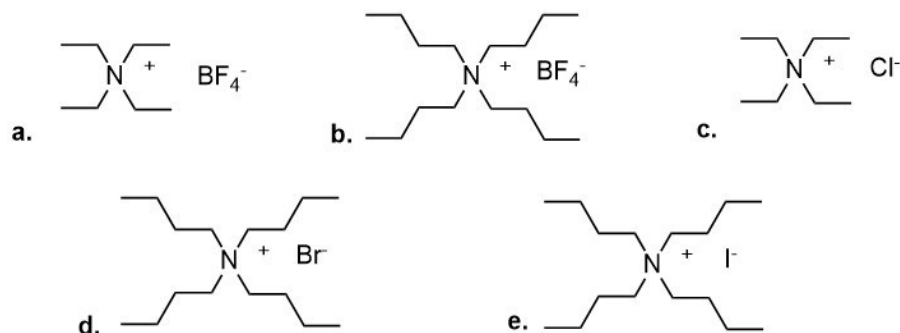


Figura 3.1: Strutture dei sali di tetralchilammonio utilizzati: **a.** Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, **b.** *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, **c.** Et<sub>4</sub>NCl, **d.** *n*-Bu<sub>4</sub>NBr, **e.** *n*-Bu<sub>4</sub>NI.

### 3.1.3 ALOGENURI DI FERRO

Il cloruro ferrico anidro (FeCl<sub>3</sub>, Alfa Aesar, 98%) e il bromuro ferrico anidro (FeBr<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, 98%) sono stati utilizzati senza essere stati precedentemente purificati.

### 3.1.4 FERROCENE

Il ferrocene (Fc, Acros Organics, 98%) è un composto organometallico costituito da un atomo centrale di ferro con stato di ossidazione +2, coordinato a due anelli ciclopentadienilici<sup>58</sup> (Figura 3.2). Viene utilizzato come specie elettroattiva per la determinazione dell'area dell'elettrodo lavorante di *glassy carbon* in quanto la coppia redox ferrocene/ferrocenio possiede un responso voltammetrico reversibile (Equazione 3.1). Inoltre, è stato usato riferimento interno per la conversione dei potenziali di riduzione delle specie analizzate.

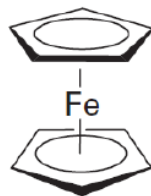


Figura 3.2: Struttura del ferrocene.

<sup>58</sup> Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F. *Shriver & Atkins. Inorganic Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, 2010.

## 3.1.5 MONOMERI

I monomeri utilizzati negli esperimenti di polimerizzazione elettrochimica sono il metilmetacrilato (Figura 3.3a, MMA, Sigma-Aldrich, 99%) e il butilacrilato (Figura 3.3b, BA, Sigma-Aldrich, 99%). Per poter utilizzare i monomeri è stato necessario rimuovere l'inibitore presente (Figura 3.3c, idrochinone etere monometilico, MEHQ). Per tale scopo sono stati fatti eluire 100 mL di monomero attraverso una colonna riempita per circa 8-9 cm di allumina basica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Honeywell Riedel-de Haën). Il monomero è stato poi conservato al buio ad una temperatura inferiore ai  $-10^\circ\text{C}$ .

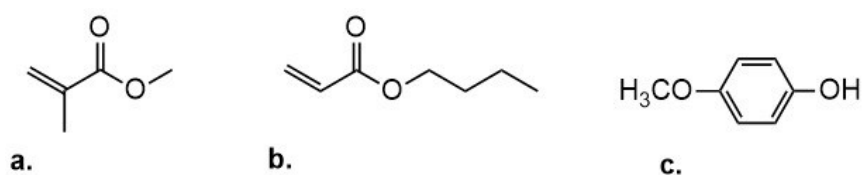


Figura 3.3: Strutture di: a. MMA, b. BA, c. MEHQ.

## 3.1.6 INIZIATORI

Gli iniziatori per lo studio *e*ATRP sono l'etil  $\alpha$ -clorofenilacetato (Figura 3.4a, ECPA, Sigma-Aldrich, 97%) e l'etil  $\alpha$ -bromofenilacetato (Figura 3.4b, EBPA, Sigma-Aldrich, 97%). La scelta è ricaduta su questi due iniziatori in quanto, come visto nel capitolo 2.1.1, sono più attivi della catena dormiente di PMMA.

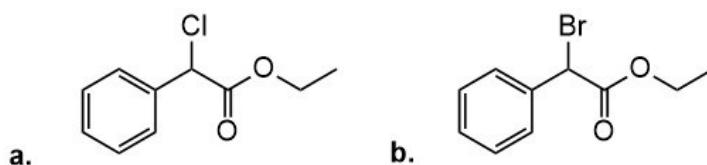


Figura 3.4: Struttura di: a. etil  $\alpha$ -clorofenilacetato, b. etil  $\alpha$ -bromofenilacetato

## 3.1.7 REAGENTI PER LA SINTESI DEI COMPLESSI DI FERRO (III)

Per la sintesi del legante ammino-bis(fenolato) sono stati utilizzati il 2,4-diclorofenolo (Figura 3.5a, Sigma-Aldrich, 99%), la formaldeide in soluzione acquosa (Sigma-Aldrich, 37% con 10-15% di metanolo come stabilizzante), la 2-amminometil-piridina (3.5b, Alfa Aesar, 98%) e il metanolo (Carlo Erba, 99%).

Per la sintesi dei complessi di Fe<sup>III</sup> sono stati utilizzati il tetraidrofurano (THF, Carlo Erba, 99%), la trietilammina (Sigma-Aldrich, 99%) e il toluene (Carlo Erba, 99%). Inoltre, è stata usata la Celite® (Sigma-Aldrich) come supporto per la filtrazione.

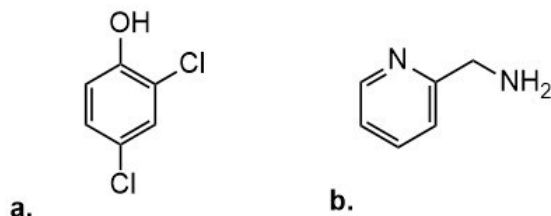


Figura 3.5: Strutture di: **a.** 2,4-diclorofenolo, **b.** 2-amminometil-piridina.

## 3.2 STRUMENTAZIONE ELETTROCHIMICA

### 3.2.1 POTENZIOSTATO

Gli esperimenti di voltammetria ciclica sono stati condotti utilizzando Autolab PGSTAT 302N (EcoChemie) gestito da PC con interfaccia software NOVA 2.1. Gli esperimenti di polimerizzazione sono invece stati condotti con Autolab PGSTAT30 (EcoChemie) comandato tramite interfaccia software GPES, e con PARC 173 (EG&G).

Tramite il potenziostato è possibile applicare un potenziale  $E_{app}$  definito come:

$$E_{app} = E_{WE} - E_{RE} + iR_s \quad 3.2$$

dove  $E_{WE}$  è il potenziale dell'elettrodo lavorante,  $E_{RE}$  è il potenziale dell'elettrodo di riferimento, mentre  $iR_s$  è il contributo di caduta ohmica dato dalla resistenza del tratto di soluzione compreso tra l'elettrodo lavorante e il riferimento. Quest'ultimo contributo può essere minimizzato avvicinando il più possibile i due elettrodi in questione e lavorando con elevate concentrazioni di elettrolita di supporto. Inoltre, tutti i potenziostati usati sono dotati di un sistema a *feedback* positivo che consente di compensare la caduta ohmica mediante l'applicazione di un surplus di potenziale.

### 3.2.2 CELLA ELETTROCHIMICA

Per gli studi voltammetrici e le polimerizzazioni effettuate con  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{X/L}$  (con  $\text{X} = \text{Cl}$  o  $\text{Br}$ ) come catalizzatore è stata utilizzata una cella a cinque colli con all'interno 10 mL di soluzione. Mentre per gli esperimenti riguardanti  $\text{FeBr}_3$  è stata utilizzata una cella a sette colli contenente 15 mL di soluzione. Il *set-up* sperimentale è costituito da:

1) *Sistema di termostatazione*: ogni cella è dotata di una camicia esterna connessa ad un termostato (Haake SC-100, Thermo Scientific), che consente di termostatare la soluzione di lavoro alla temperatura desiderata: 25 °C per gli esperimenti di caratterizzazione ciclovoltammetrica; 50 °C e 70 °C per gli esperimenti di polimerizzazione.

2) *Sistema di agitazione*: costituito da una ancoretta magnetica posta all'interno della cella ed un agitatore magnetico posizionato al di sotto della cella stessa.

3) *Sistema di degassaggio*: qualsiasi misura elettrochimica deve essere condotta in ambiente inerte per evitare la presenza di contaminazioni che possano interferire con essa. Lo scopo di tale sistema è quello di iniettare del gas inerte rimuovendo così l'ossigeno e le possibili impurezze volatili presenti. Il sistema è costituito da due tubi alle cui estremità viene agganciato un tronco di siringa: un tubo inietta il gas all'interno della cella, mentre il secondo tubo funge da scarico.

4) *Elettrodi*.

### 3.2.3 ELETTRODI

Tutti gli esperimenti elettrochimici sono stati condotti utilizzando un sistema a tre elettrodi (Figura 3.5) costituito da un elettrodo lavorante (*working electrode*, WE), un elettrodo di riferimento (*reference electrode*, RE) e un contro elettrodo (*counter electrode*, CE).



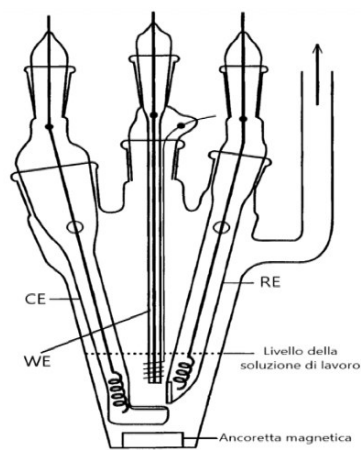


Figura 3.5: *Set up* sperimentale con configurazione a tre elettrodi<sup>59</sup>.

1) *Elettrodo lavorante*: è l'elettrodo sulla cui superficie avviene il processo redox di interesse. Perché ciò avvenga, viene polarizzato applicando una differenza di potenziale rispetto al RE. Per gli esperimenti di voltammetria ciclica è stato utilizzato un elettrodo al carbone vetroso (*glassy carbon electrode*, GC, Metrohm). Si tratta di un disco di carbone vetroso, del diametro di circa 3 cm, circondato da del materiale plastico isolante. All'inizio del periodo di internato tale elettrodo è stato sottoposto ad una pulizia profonda, effettuata grattandone la superficie con una serie di carte abrasive a diversa rugosità (in ordine 800, 2000, 4000) e poi con delle paste diamantate con particelle da 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e 0.25  $\mu\text{m}$  (Struers). Se l'elettrodo viene usato con frequenza, prima di ogni esperimento è sufficiente una pulizia di routine con la sola pasta da 0.25  $\mu\text{m}$ .

Per gli esperimenti di *eATRP* è stato invece utilizzato un elettrodo a retina di platino (*platinum mesh*). Prima di ogni polimerizzazione l'elettrodo è stato sottoposto ad un processo di pulizia ed attivazione che consiste in 80-100 cicli di scansione (velocità 0.2  $\text{V s}^{-1}$ ) tra i potenziali -0.65 V e 0.60 V vs SCE (elettrodo al calomelano saturo) in una soluzione 0.5 M di acido solforico in acqua bidistillata.

2) *Elettrodo di riferimento*: è stato utilizzato un elettrodo Ag/AgI/ *n*-Bu<sub>4</sub>NI. In un supporto vetroso, alla cui estremità è presente un setto G3, viene inserito uno strato di qualche centimetro di gel di metilcellulosa saturo in Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. Tale gel viene scaldato fino a fusione e fatto raffreddare sottovuoto, in modo che esso aderisca al setto poroso fino a penetrarne all'interno. In fine viene aggiunta una soluzione di *n*-Bu<sub>4</sub>NI 0.1 M in DMF nella quale viene immerso un filo di Ag con sopra depositato AgI.

<sup>59</sup> Bard A.J.; Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **2011**.

Il potenziale di questo elettrodo non è perfettamente costante nel tempo: per questo motivo si utilizza la coppia ferrocene/ferrocenio come riferimento interno, aggiungendone una punta di spatola al termine di ogni esperimento, e registrando una voltammetria ciclica. Una volta ricavati i potenziali di semionda del ferrocene ( $x$ ) e della specie redox di interesse ( $y$ ) rispetto all'elettrodo Ag/AgI/TBAI, è possibile calcolare il potenziale di semionda del complesso in esame rispetto al ferrocene stesso ( $z$ ).

$$x = E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^0 - E_{\text{Ag}/\text{AgI}/\text{TBAI}}^\theta \quad 3.3$$

$$y = E_{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{L}}/\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{L}}}^0 - E_{\text{Ag}/\text{AgI}/\text{TBAI}}^\theta \quad 3.4$$

$$z = y - x = E_{\text{Fe}^{\text{III}}_{\text{L}}/\text{Fe}^{\text{II}}_{\text{L}}}^0 - E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^0 \quad 3.5$$

La durata operativa dell'elettrodo è di qualche mese e quindi deve essere smontato e riparato periodicamente.

3) *Controelettrodo*: per gli esperimenti di voltammetria ciclica è stato utilizzato un elettrodo costituito da un filamento di platino (*platinum wire*) immerso direttamente in soluzione.

Per gli esperimenti di polimerizzazione è stata utilizzata una barra in grafite immersa in una soluzione di Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M in DMF. La preparazione dell'elettrodo è analoga a quella precedentemente descritta per il RE, con l'unica differenza che in questo caso il supporto in vetro deve essere provvisto di un setto poroso G2.

## 3.3 STRUMENTAZIONE NON ELETTROCHIMICA

### 3.3.1 <sup>1</sup>H-NMR

Per la caratterizzazione del legante ammino-bis(fenolato) è stato utilizzato lo strumento NMR Bruker 300 MHz, controllato da interfaccia software Topspin 1.3.

Pure la conversione del monomero negli esperimenti di polimerizzazione è stata determinata mediante <sup>1</sup>H-NMR. In questo caso gli spettri sono stati registrati con lo strumento Bruker 200 MHz, controllato da interfaccia software Topspin 1.3.

### 3.3.2 SPETTROMETRO DI MASSA

Per la caratterizzazione del complesso ammino-bis(fenolato) di  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{X/L}$ ) sono stati registrati degli spettri di massa utilizzando come fonte di ionizzazione l'*electrospray ionization* (ESI, Finnigan LQC, Thermo Fisher Scientific).

### 3.3.3 GPC

La cromatografia a permeazione di gel (*Gel Permeation Chromatography*, GPC, Agilent 1260 Infinity) è stata utilizzata per la determinazione dei pesi molecolari medi e delle dispersità dei polimeri ottenuti via *eATRP*. Lo strumento è equipaggiato di una colonna (Agilent PLgel 5 $\mu\text{m}$  MIXED-C 300 x 7.5 mm) con fase stazionaria costituita da un reticolo di stirene-divinilbenzene, ed un rivelatore universale ad indice di rifrazione (RID, *Refractive Index Detector*).

Per l'analisi dei campioni di polimero l'eluente utilizzato è una soluzione di LiBr 10 mM in DMF, con flusso 1 mL/min; la colonna viene termostata a 70 °C, mentre la temperatura del RID è 50 °C. La colonna è stata calibrata usando 12 campioni standard di PMMA lineare (Agilent EasiVial) con  $M_n$  compresa tra 540 e 2210000.

## 3.4 PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Il campione per l'analisi NMR del legante ammino-bis(fenolato) sintetizzato è stato preparato sciogliendo circa 20 mg di solido in 0.6 mL di cloroformio deuterato. Per lo spettro di massa del complesso di  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , circa 3 mg di solido sono stati disciolti in qualche millilitro di metanolo.

Durante le polimerizzazioni, è stato effettuato un campionamento periodico della soluzione presente in cella mediante l'ausilio di una siringa monouso precedentemente degassata con flusso di azoto. Il campione prelevato prima dell'inizio della polimerizzazione ( $t = 0$ ) viene analizzato solo tramite NMR: questo campione verrà utilizzato per la determinazione della conversione. Le aliquote successive all'applicazione del potenziale ( $t > 0$ ) sono state analizzate sia tramite NMR che GPC.

I campioni per l'analisi NMR sono stati preparati inserendo una piccola quantità della soluzione prelevata dalla cella all'interno di un tubo NMR. La soluzione è stata poi diluita con cloroformio deuterato.

I campioni per l'analisi GPC sono stati diluiti con una soluzione di LiBr 10 mM in DMF. Vengono poi filtrati tramite uno strato di allumina neutra ed un filtro in PTFE con porosità 0.2  $\mu\text{m}$  (VWR), per eliminare il catalizzatore presente nel campione ed eventuali particelle che potrebbero danneggiare la colonna.

### 3.5 ANALISI DEI CAMPIONI

L'analisi dei cromatogrammi è stata effettuata direttamente dal software il quale, in seguito a calibrazione, restituisce i valori di  $M_n$ ,  $M_w$  e  $D$  in base al tempo di eluizione e alla forma dei picchi.

La conversione viene determinata tramite l'analisi degli spettri NMR dei campioni raccolti periodicamente durante la polimerizzazione. Il solvente utilizzato durante i vari esperimenti funge da standard interno che permette di valutare la concentrazione di monomero non reagito ( $C_M$ ). La concentrazione di monomero nei campioni viene valutata come:

$$C_M = \frac{x}{y} \frac{A_M}{A_{\text{solvente}}} C_{\text{solvente}} \quad 3.6$$

dove  $A_M$  e  $A_{\text{solvente}}$  sono le aree integrali di determinati segnali di monomero e solvente,  $C_{\text{solvente}}$  è la concentrazione del solvente,  $x$  e  $y$  sono rispettivamente il numero di protoni associato ai segnali del solvente e del monomero presi in considerazione nell'equazione.

La conversione viene poi calcolata come:

$$\text{Conversione \%} = \frac{C_M^0 - C_M}{C_M^0} \cdot 100 \quad 3.7$$

dove  $C_M^0$  è la concentrazione iniziale del monomero.

In questo lavoro di tesi sono state studiate tre miscele monomero/solvente: i loro spettri  $^1\text{H-NMR}$  e le equazioni usate per la concentrazione del monomero sono riportate nelle Figure 3.6 – 3.8:

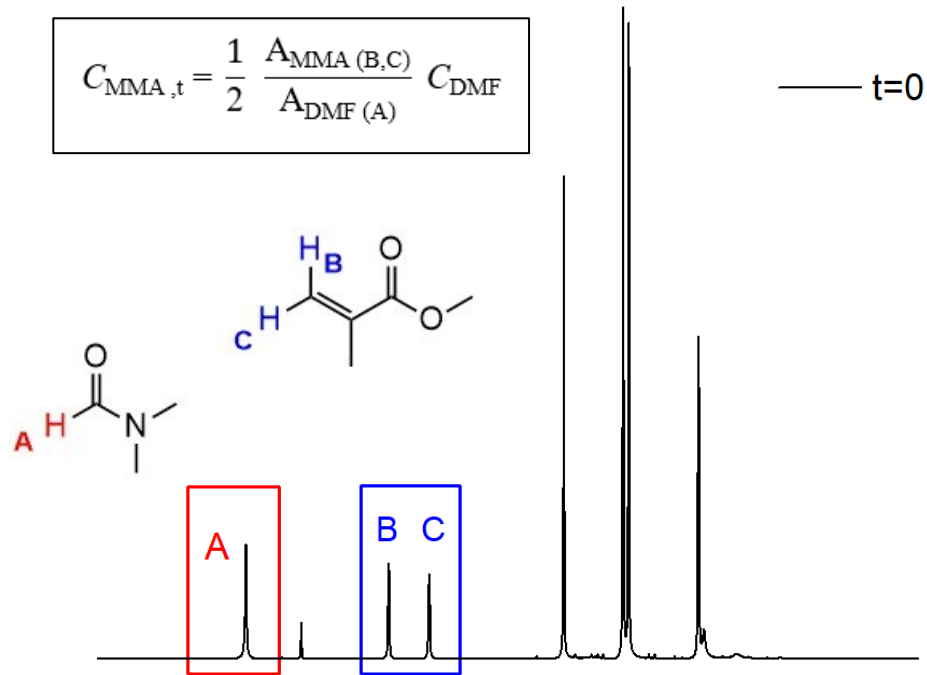
1) *MMA/DMF*:

Figura 3.6: Spettro NMR di un campione MMA:DMF=1:1 prelevato prima dell'avvio della polimerizzazione ( $t = 0$ ) ed equazione per il calcolo della concentrazione di MMA.

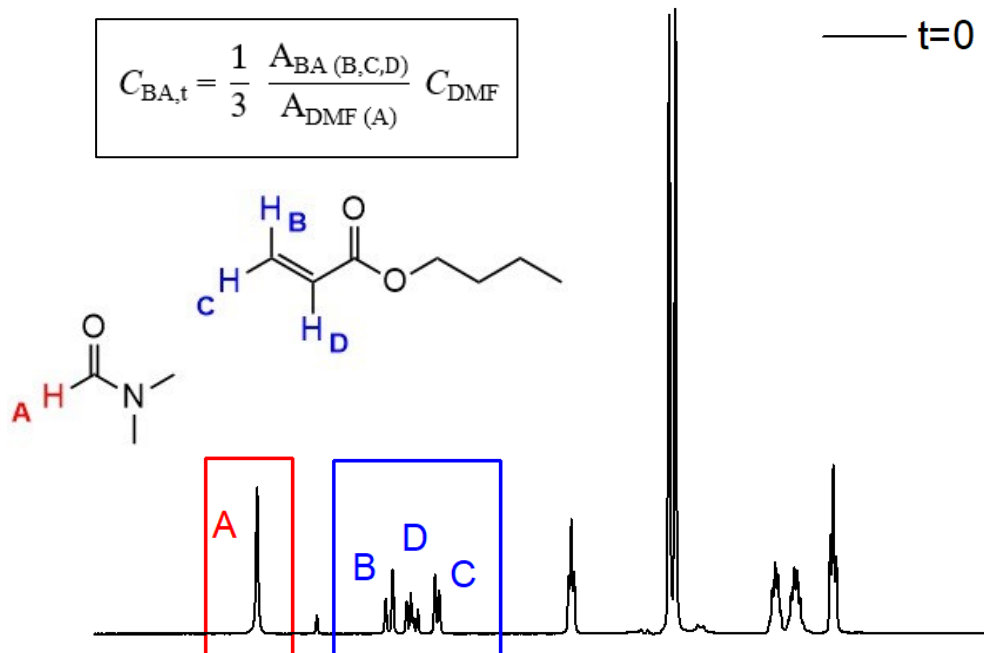
2) *BA/DMF*:

Figura 3.7: Spettro NMR di un campione BA:DMF=1:1 prelevato prima dell'avvio della polimerizzazione ( $t = 0$ ) ed equazione per il calcolo della concentrazione di BA.

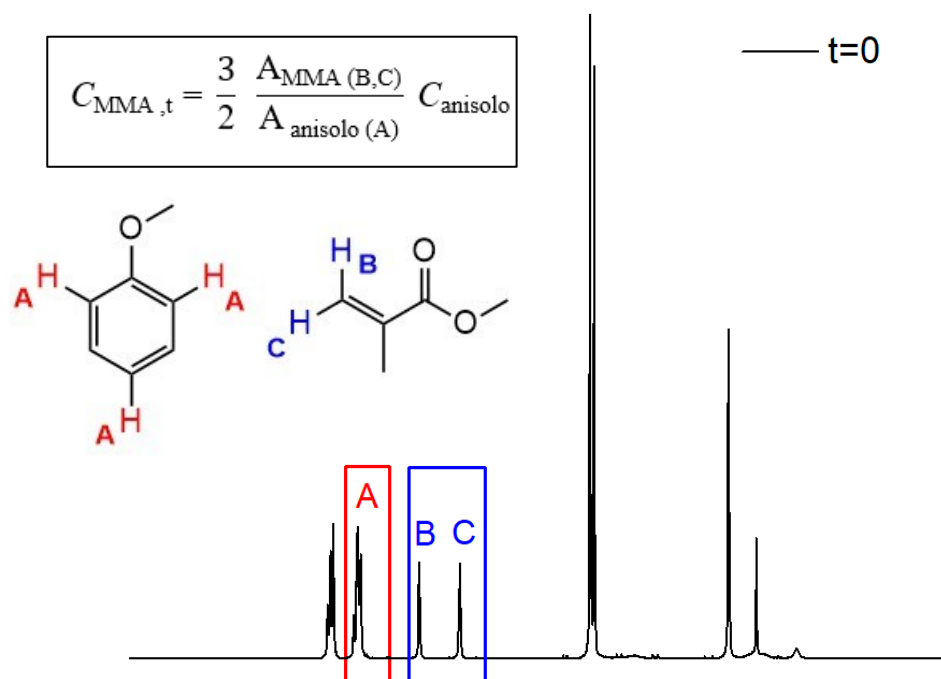
3) *MMA/anisolo*:

Figura 3.8: Spettro NMR di un campione MMA:anisolo=1:1 prelevato prima dell'avvio della polimerizzazione ( $t = 0$ ) ed equazione per il calcolo della concentrazione di MMA.

## 3.6 DETERMINAZIONE DELLA SUPERFICIE ATTIVA DELL'ELETTRODO LAVORANTE

Per la determinazione dell'area dell'elettrodo in questione è stata usata l'ossidazione voltammetrica del ferrocene, un sistema redox reversibile e con caratteristiche note.

È stata quindi preparata una soluzione 1 mM di ferrocene e 0.1 M di  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  in 10 mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$ . In seguito a degassaggio e termostatazione a 25 °C, sono state registrate una serie voltammetrie cicliche a diversa velocità di scansione (Figura 3.9a).

Viene quindi misurata, al netto del contributo capacitivo, il valore della corrente di picco anodico ( $i_{\text{pa}}$ ) per ogni velocità di scansione: mediante l'equazione di Randles-Sevcik è possibile correlare l'incremento di tale corrente di picco con la radice quadrata della velocità di scansione ( $v^{1/2}$ ):

$$|i_{\text{pa}}| = 0.4463 n F A C_{\text{Fc}}^* \left( \frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{\text{Fc}}^{1/2} v^{1/2}$$

3.8

dove  $n$  è il numero di elettroni scambiati durante la reazione (in questo caso  $n=1$ ),  $F$  è la costante di Faraday (96485 C/mol),  $A$  è l'area dell'elettrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $C_{\text{Fc}}^*$  è la concentrazione iniziale del ferrocene ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ),  $R$  è la costante universale dei gas (8.314 J/mol·K),  $T$  è la temperatura della cella (K) e  $D_{\text{Fc}}$  è il coefficiente di diffusione del ferrocene in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ( $2.61 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ )<sup>60</sup>.

Dal *fitting lineare* dei punti sperimentali in un grafico  $i_{\text{pa}}$  vs  $v^{1/2}$  (Figura 3.9b) si ottiene una retta con pendenza  $\partial i_{\text{pa}}/\partial v^{1/2}$  (indicata con  $b$  nell'Equazione 3.9), mediante la quale risulta possibile determinare la superficie attiva dell'elettrodo come segue:

$$A = \left(\frac{RT}{nF}\right)^{1/2} \frac{b}{0.4463nFC_{\text{Fc}}^*D_{\text{Fc}}^{1/2}} \quad 3.9$$

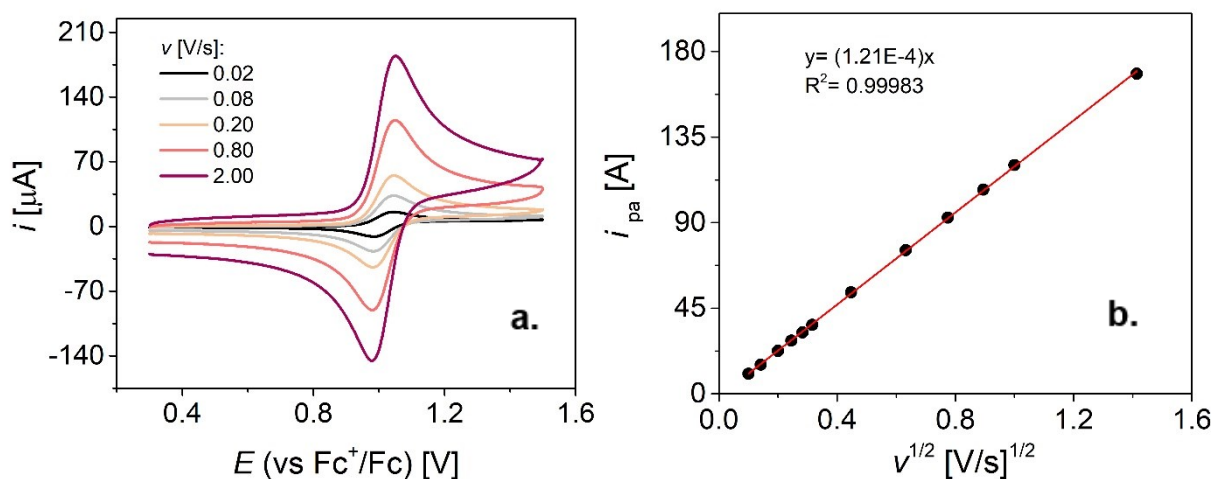


Figura 3.9: **a.** Voltammetria ciclica di ferrocene 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}$  a diverse velocità di scansione. **b.** Regressione lineare dei dati sperimentali di  $i_{\text{pa}}$  vs  $v^{1/2}$ .

Applicando l'Equazione 3.9, la superficie attiva del *glassy carbon electrode* risulta essere di  $(9.51 \pm 0.16) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ .

<sup>60</sup> Janisch, J.; Ruff, A.; Spieser, B.; Wolff, C.; Zigelli, J.; Benthin, S.; Feldmann, V.; Mayer, H. A. *Solid State Electrochem.* **2011**, 15, 2083-2094.





# 4. STUDIO DEL COMPLESSO AMMINO-BIS(FENOLATO) DI FERRO (III) ( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{X/L}$ )

In questo capitolo verrà descritto lo studio dei complessi 2-piridilammino-*N,N*-bis(2-metilen-4,6-diclorofenolato) di ferro(III)  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{X/L}$ , dove X è un atomo di cloro o di bromo (Figura 4.1a). Prima di tutto verranno illustrate le sintesi del legante ammino-bis(fenolato) e dei corrispettivi complessi metallici di ferro (III); si procederà poi con la caratterizzazione elettrochimica, tramite la quale verranno valutate le proprietà ossidoriduttive e di trasporto di massa del complesso clorurato.

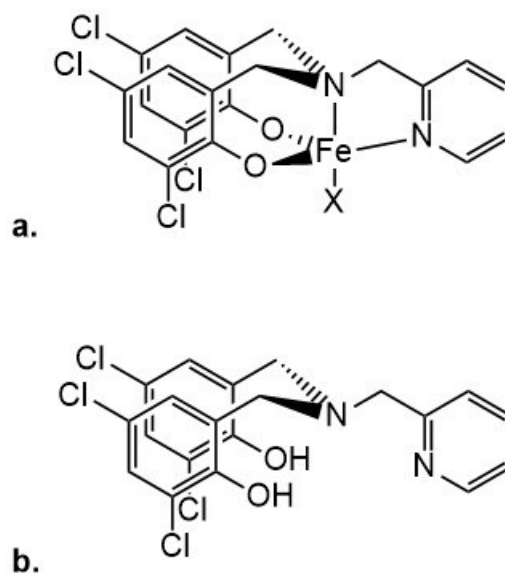
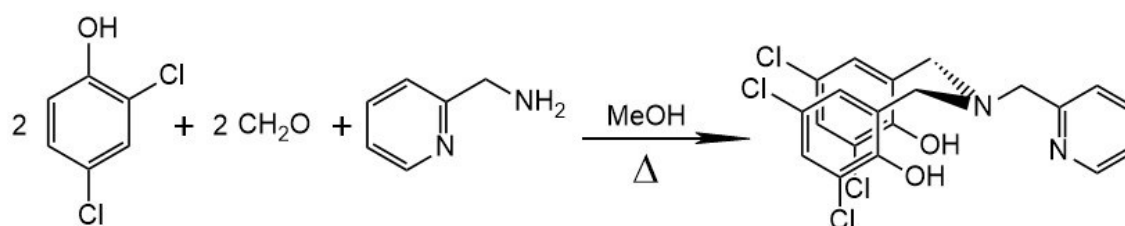


Figura 4.1: Strutture **a.** del complesso  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{X/L}$  e **b.** del corrispettivo legante ammino-bis(fenolato) di partenza. X rappresenta un atomo di alogeno che può essere Br o Cl.

## 4.1 SINTESI

### 4.1.1 SINTESI DEL LEGANTE (H<sub>2</sub>L)

Per la sintesi del legante ammino-bis(fenolato) (Figura 4.1b) è stata seguita la procedura riportata in letteratura<sup>61</sup>. Tale procedura sfrutta la reazione di condensazione di Mannich tra il 2,4-diclorofenolo, la formaldeide e un'ammina primaria in metanolo come solvente (Schema 4.1).



Schema 4.1: Reazione di condensazione di Mannich per la sintesi di H<sub>2</sub>L.

In un pallone a tre colli sono stati inseriti 18.10 g di 2,4-diclorofenolo (0.110 mol), 40 mL di metanolo e 10 mL di una soluzione acquosa di formaldeide al 37%. In seguito, sono stati aggiunti lentamente 5.80 mL di 2-amminometil-piridina (0.055 mol) e la miscela così ottenuta è stata riscaldata a riflusso e sotto agitazione per 24 ore. Il giorno seguente è stata notata la formazione di un solido bianco sul fondo del pallone, sovrastato da un surnatante giallo/arancio. Il contenuto del pallone è stato quindi filtrato e il solido lavato con circa 150 mL di metanolo freddo. Infine, il prodotto solido è stato seccato in stufa a 80°C per circa un giorno, ottenendo così una polvere bianca con resa finale del 57.1% (14.39 g di H<sub>2</sub>L, MM = 458.15 g/mol, 0.031 mol).

Per confermare l'ottenimento del prodotto desiderato è stato registrato uno spettro <sup>1</sup>H-NMR (Figura 4.2): i *chemical shift* e la molteplicità dei segnali ottenuti coincidono con i valori riportati in letteratura<sup>61</sup>.

<sup>61</sup> Reckling, A. M.; Martin, D.; Dawe, L. N.; Decken, A.; Kozak, C. M. *J. Organomet. Chem.* **201**, 696, 787-794.

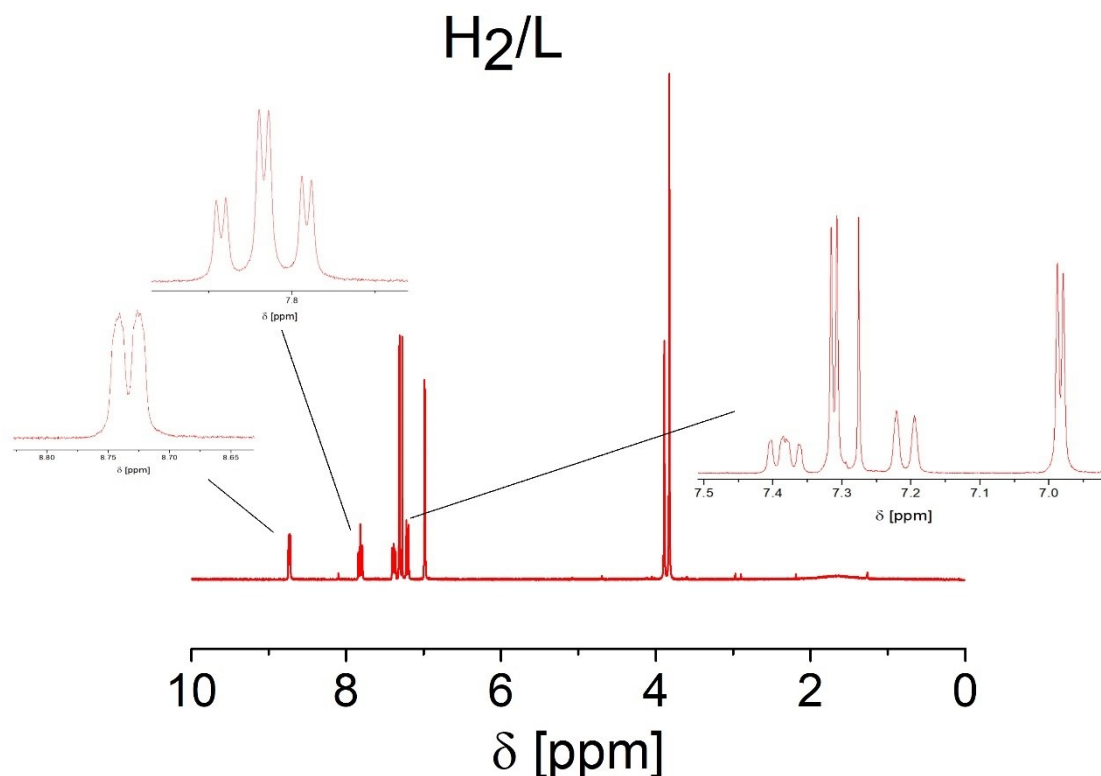


Figura 4.2: Spettro  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) di  $\text{H}_2\text{L}$ :  $\delta$  [ppm] 8.74 (d,  $J=5.3$  Hz, 1H); 7.82 (td,  $J=7.8$ , Hz  $J'=1.7$  Hz 1H); 7.38 (dd,  $J=6.6$  Hz,  $J'=5.3$  Hz, 1H); 7.31 (d,  $J=2.5$  Hz, 2H); 7.21 (d,  $J=7.8$  Hz, 1H); 6.98 (d,  $J=2.5$  Hz, 2H); 3.89 (s, 2H); 3.82 (s, 4H).

#### 4.1.2 SINTESI DEI COMPLESSI DI FERRO (III)

In un pallone sono stati dissolti 1.02 g di  $\text{H}_2\text{L}$  (2.22 mmol) in 20 mL THF. A tale soluzione sono stati poi aggiunti, goccia a goccia, 20 mL di una soluzione di  $\text{FeCl}_3$  anidro (0.36 g, 2.22 mmol) in THF, ottenendo così una soluzione dal colore viola intenso. Al termine dell'aggiunta di  $\text{FeCl}_3$ , sono stati inseriti 0.62 mL di trietilammina (4.45 mmol) per neutralizzare l'ambiente acido creato dalla deprotonazione dei gruppi fenolici. La miscela così ottenuta è stata agitata a temperatura ambiente per due ore.

Al termine dell'agitazione la miscela è stata filtrata sottovuoto, notando così la formazione di un residuo solido bruno rimasto sul filtro (probabilmente  $\text{Et}_3\text{NHCl}$ ). Il solvente del filtrato è stato poi allontanato tramite rotavapor, il solido ottenuto è stato estratto con toluene e il tutto rifiltrato attraverso uno strato di Celite® per eliminare le impurezze polari insolubili in tale solvente. Il toluene è stato poi allontanato tramite

rotavapor e il solido viola così ottenuto è stato ricristallizzato in metanolo a caldo, portando la resa finale al 44.7% (0.54 g di Fe<sup>III</sup>Cl/L, MM = 547.43 g/mol, 0.99 mmol).

I risultati delle analisi elementari sono riportati in Tabella 4.1 e mostrano un accettabile grado di purezza.

Tabella 4.1: Risultati delle analisi elementari di FeCl/L.

Elemento	Contenuto teorico (% m/m)	Contenuto trovato (% m/m)
C	43.88	44.46
H	2.58	2.89
N	5.12	4.99

Per la sintesi di Fe<sup>III</sup>Br/L è stata seguita la stessa procedura. In questo caso, dopo ricristallizzazione, è stata ottenuta una resa finale del 59.1% (0.74 g di FeBr/L, MM = 591.89 g/mol, 1.24 mmol) ma, come si può vedere dalle analisi elementari (Tabella 4.2), il prodotto non presenta un elevato grado di purezza. È ragionevole pensare che sia rimasto del legante non reagito il quale, avendo solubilità simile al complesso, non è stato eliminato nelle fasi di purificazione.

Tabella 4.2: Risultati delle analisi elementari di FeBr/L.

Elemento	Contenuto teorico (% m/m)	Contenuto trovato (% m/m)
C	40.58	44.05
H	2.38	3.34
N	4.73	4.87

I complessi sono stati poi analizzati tramite ESI-MS, previa dissoluzione in metanolo: in entrambi i casi è stato osservato un cluster di picchi centrato a  $m/z = 544$ , le cui intensità rispecchiano il pattern caratteristico di una molecola contenente quattro atomi di cloro. Tale segnale è stato attribuito alla specie Fe<sup>III</sup>/L-(MeOH)<sup>+</sup> che viene a crearsi nel momento della ionizzazione.

## 4.2 CARATTERIZZAZIONE VOLTAMMETRICA DI Fe<sup>III</sup>Cl/L

La voltammetria ciclica è un metodo elettroanalitico capace di fornire informazioni qualitative, quantitative e meccanicistiche riguardanti le specie elettroattive presenti nella soluzione di lavoro e sulla superficie dell'elettrodo. Si basa sulla misura della corrente passante tra l'elettrodo lavorante (WE) ed il contro elettrodo (CE) in funzione del potenziale applicato tra l'elettrodo lavorante e l'elettrodo di riferimento (RE), modulato nel tempo. In questo tipo di esperimento, viene eseguita una variazione lineare del potenziale nel tempo (Equazione 4.1) da un potenziale iniziale  $E_i$ , al quale non devono avvenire reazioni di trasferimento elettronico (TE) all'elettrodo lavorante, fino ad un potenziale  $E_\lambda$ , definito potenziale di inversione, al quale viene invertito il verso della scansione (Equazione 4.2).

$$E_{\text{app}} = E_i + vt \quad 0 < t < \lambda \quad 4.1$$

$$E_{\text{app}} = E_i + 2v\lambda - vt \quad t > \lambda \quad 4.2$$

dove  $t$  è il tempo di scansione,  $v$  è la velocità di scansione e  $\lambda$  è l'istante temporale in cui avviene l'inversione del verso di scansione.

Per quanto riguarda la caratterizzazione voltammetrica dei complessi in esame, si è deciso di concentrare l'attenzione sul solo complesso clorurato Fe<sup>III</sup>Cl/L. Questo perché il basso grado di purezza del complesso bromurato Fe<sup>III</sup>Br/L impedisce l'ottenimento di valori affidabili per quanto riguarda alcuni parametri elettrochimici e di trasporto di massa.

Ogni esperimento è stato condotto in una cella elettrochimica a cinque colli termostata a 25°C, nella quale viene preparata la soluzione di lavoro costituita da Fe<sup>III</sup>Cl/L 1 mM e Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M in DMF. Il tutto è stato poi degassato per almeno 30 minuti tramite un flusso costante di azoto.

È stata usata una configurazione a tre elettrodi, con un elettrodo lavorante di carbone vetroso (GC), un contro elettrodo costituito da un filo di Pt e un elettrodo di riferimento a base di Ag/AgI immerso in una soluzione di *n*-Bu<sub>4</sub>NI in DMF. Tutti i potenziali sono

riportati contro la coppia redox ferrocenio/ferrocene (Fc<sup>+</sup>/Fc) usato come standard interno.

Per valutare l'effetto dell'aggiunta di ioni Cl<sup>-</sup> al sistema è stata preparata un soluzione stock di Et<sub>4</sub>NCl 0.2 M in DMF, dalla quale sono stati effettuati dei prelievi di volume noto tramite delle siringhe.

#### 4.2.1 RESPONSIVO VOLTAMMETRICO DI Fe<sup>III</sup>Cl/L ED EFFETTO DEI CLORURI

In Figura 4.3a si può notare come a  $v = 0.2$  V/s siano presenti due picchi in riduzione (indicati con **1** e **2**) e un singolo picco in ossidazione, e come tali segnali non siano attribuibili al legante ma al solo centro metallico. Ciò porta a pensare che il processo catodico che coinvolge la riduzione Fe(III)→Fe(II) non sia a carico di una singola specie contenente tale centro metallico elettroattivo. L'ipotesi più accreditata è che nell'ambiente di reazione siano presenti le specie Fe<sup>III</sup>/L<sup>+</sup> e Fe<sup>III</sup>Cl/L, e che quindi il complesso in parte dissoci liberando ioni Cl<sup>-</sup>:

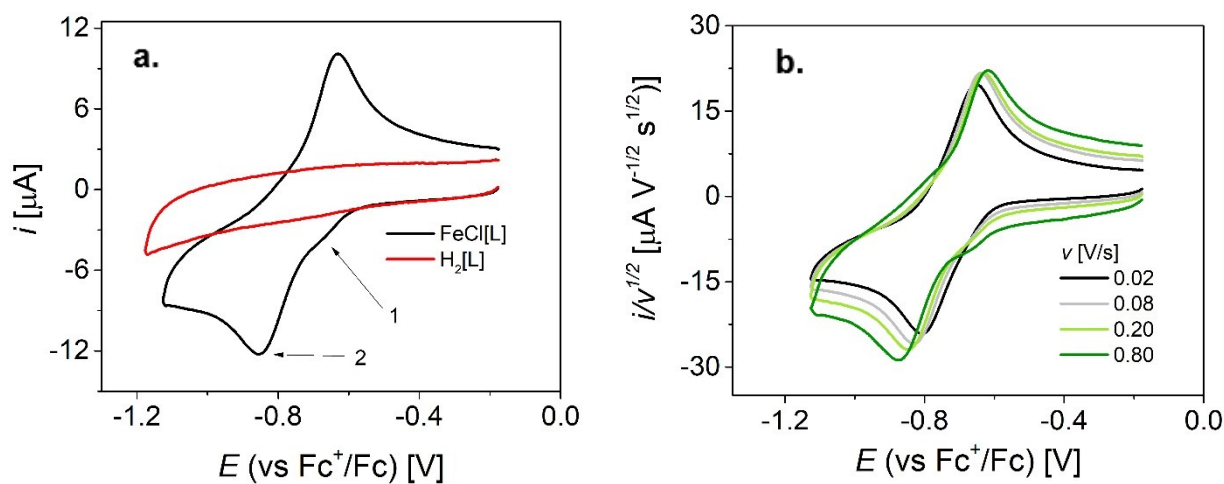


Figura 4.3: **a.** Voltammogrammi ciclici di Fe<sup>III</sup>Cl/L (nero) e H<sub>2</sub>L (rosso) 1 mM in DMF + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M, registrata su un elettrodo lavorante di glassy carbon a  $v = 0.2$  V/s e  $T = 25^\circ\text{C}$ .  
**b.** Voltammogrammi ciclici di Fe<sup>III</sup>Cl/L nelle stesse condizioni ma a diverse velocità di scansione del potenziale.

Confrontando i voltammogrammi registrati a diverse velocità di scansione  $v$  (Figura 4.3b), si può notare come tale parametro influenzi la forma del responso catodico. Per agevolare il confronto, si è deciso di riportare i voltammogrammi con la corrente normalizzata rispetto alla radice quadrata della velocità di scansione ( $i/v^{1/2}$ ). A basse

velocità di scansione i due picchi si fondano ma, a mano a mano che  $v$  aumenta, la separazione diventa sempre più evidente. Le intensità relative dei due picchi si modificano con la velocità di scansione del potenziale. In particolare, il picco **1** tende a diminuire, senza che però vi sia una sostanziale modifica dell'intensità del picco **2**. Questo significa che sono presenti almeno due processi catodici, i quali coinvolgono specie diverse a potenziali diversi, e che sono influenzati dalla velocità di scansione in modo diverso. In particolare, al picco **1** si può attribuire la reazione di riduzione della specie cationica  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{L}^+$  (Equazione 4.4), mentre il picco **2** può essere attribuito alla riduzione della specie neutra  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$ , che prende a luogo a potenziali più negativi (Equazione 4.5).



In base alla reazione 4.3, a basse velocità di scansione  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{L}^+$  ha più tempo di formarsi e poiché si riduce prima di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$ , l'equilibrio di dissociazione viene influenzato dalla velocità di scansione.  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{L}^+$  viene ridotto e sottratto dall'equilibrio, ma si riforma in base alla 4.3 per essere nuovamente ridotto durante la scansione. Quindi il contributo del picco **1** cala all'aumentare della velocità di scansione del potenziale.

La riduzione di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  porta alla formazione di  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}/\text{L}^-$  che dissocia rapidamente a  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{L}$ , e per questo motivo il ramo anodico presenta un solo picco.



La reazione 4.6 è una reazione successiva al trasferimento elettronico di riduzione, ed ha due effetti sul picco di riduzione di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$ : (i) lo rende irreversibile e (ii) lo sposta a potenziali più positivi.

Per confermare le ipotesi fatte riguardo alle specie che danno origine a tale responso voltammetrico, sono state registrate delle voltammetrie cicliche in presenza di diverse quantità di ioni cloruro in soluzione. In figura 4.4 si può notare come l'aggiunta in soluzione di ioni  $\text{Cl}^-$  modifichi gli equilibri di dissociazione e influenzi l'aspetto dei voltammogrammi di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$ .

A  $v = 0.2$  V/s, il picco catodico **1** scompare in seguito all'aggiunta di 1 equivalente di ioni cloruro e il picco catodico **2** si sposta a potenziali sempre più negativi all'aumentare

dell'eccesso di tali ioni. Per quanto riguarda il picco anodico, si riesce ad apprezzare il suo progressivo allargamento fino all'aggiunta di 5 equivalenti di ioni cloruro, seguito dal ritorno ad un picco "stretto" ma centrato a potenziali più negativi quando vengono aggiunti grandi eccessi di tali ioni (30 equivalenti). In questo caso la specie ridotta  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}/\text{L}^-$  viene stabilizzata e quindi il segnale diventa più reversibile e si sposta verso il potenziale caratteristico della coppia  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L} / \text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}/\text{L}^-$ .

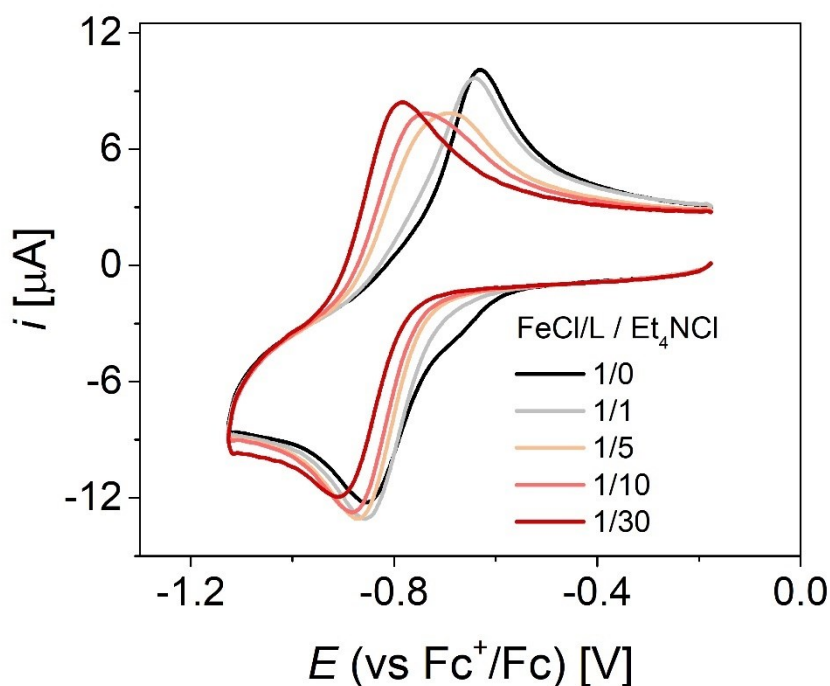


Figura 4.4: Voltammetria ciclica di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  1 mM in DMF +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata su un elettrodo lavorante di glassy carbon a  $\nu = 0.2$  V/s e  $T = 25^\circ\text{C}$ , in assenza e in presenza di diverse concentrazioni di  $\text{Et}_4\text{NCl}$ .

La forma che il voltammogramma assume a grandi eccessi di ioni cloruro suggerisce che in tali condizioni il processo globale può essere descritto dall'Equazione 4.5.

La separazione dei picchi, pari a 128 mV a  $\nu = 0.2$  V/s, suggerisce un trasferimento elettronico quasi-reversibile.

#### 4.2.2 DETERMINAZIONE DEL COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE E DEL POTENZIALE STANDARD PER LA COPPIA $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L} / \text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}/\text{L}^-$

Per la determinazione del coefficiente di diffusione è stata utilizzata l'equazione di Randles-Sevcik (Equazione 3.8). Dal paragrafo precedente si evince come, in presenza di



un largo eccesso di ioni cloruro, l'unica coppia redox presente in una soluzione del complesso in esame sia  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L} / \text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl/L}^-$ . Risulta quindi possibile studiare separatamente questa coppia rispetto a  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{L}^+ / \text{Fe}^{\text{II}}/\text{L}$ . A tale scopo è stata registrata una serie di voltammogrammi a diverse velocità di scansione ( $v$ ), dalla quale è stato possibile ricavare l'andamento delle correnti di picco catodico ( $|i_{pc}|$ ) contro  $v^{1/2}$ . Dalla pendenza della curva è stato quindi calcolato il coefficiente di diffusione della specie  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  tramite l'Equazione 4.8, dove  $i_{pc}$  è la corrente di picco catodico,  $R$  la costante dei gas,  $n$  il numero di elettroni scambiati, e  $A$  l'area dell'elettrodo (determinata separatamente come indicato nel paragrafo 3.6)

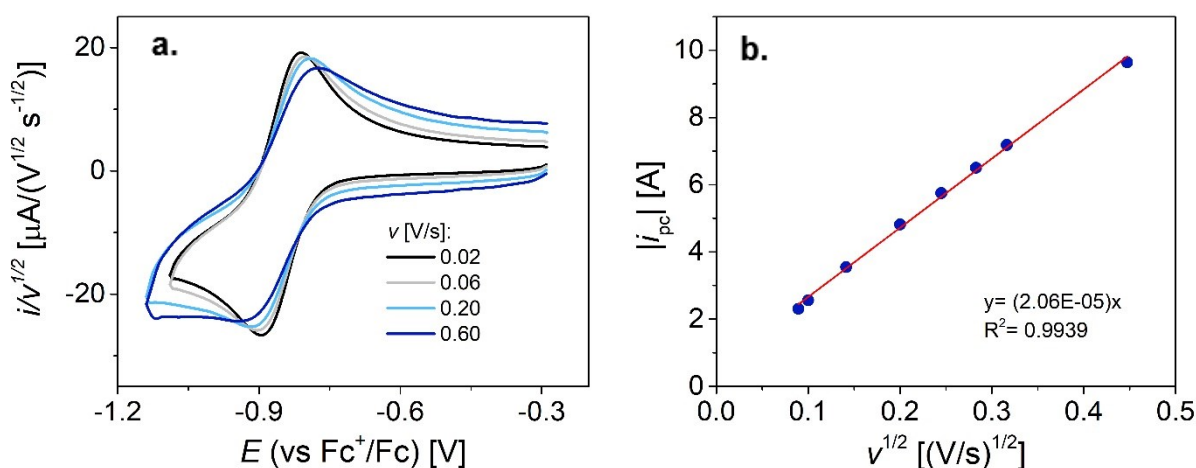


Figura 4.5: **a.** Voltammometria ciclica di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  1 mM in DMF +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M +  $\text{Et}_4\text{NCl}$  30 mM registrata su un elettrodo di glassy carbon a diverse velocità di scansione del potenziale a  $T = 25$  °C; **b.** regressione lineare della corrente di picco catodico  $i_{pc}$  contro  $v^{1/2}$ .

$$D = \left(\frac{nF}{RT}\right)^{-1} \frac{(\partial|i_{pc}|/\partial v^{1/2})^2}{(0.4463nFCA)^2} \quad 4.8$$

Dalla serie di voltammogrammi a diverse velocità di scansione in presenza di 30 eq di ioni cloruro si può osservare come il sistema in esame rappresenti un TE quasi-reversibile. Con l'aumentare di  $v$  aumenta pure la separazione dei picchi; ad alte velocità di scansione il segnale voltammetrico si deforma e il grafico di  $|i_{pc}|$  vs  $v^{1/2}$  presenta una deviazione dalla linearità. Per il calcolo del coefficiente di diffusione sono stati considerati i dati nella zona di linearità. Il valore del coefficiente di diffusione della specie  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  è riportato in Tabella 4.3.

Tabella 4.3:  $E^\ominus$ ,  $D$  e  $k^\ominus$  per Fe<sup>III</sup>Cl/L in DMF + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M + Et<sub>4</sub>NCl 30 mM a 25 °C.

	$E^\ominus$ vs Fe <sup>+/Fe</sup> (V)	$D \times 10^7$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$k^\ominus \times 10^3$ (cm s <sup>-1</sup> )
Fe <sup>III</sup> Cl/L	-0.853±0.001	6.4±0.6	1.10±0.04

Per il calcolo del potenziale standard ( $E^\ominus$ ) della reazione redox 4.5 si deve considerare la relazione esistente tra tale parametro e il potenziale di semionda  $E_{1/2}$ , facilmente determinabile dalle voltammetrie cicliche:

$$E_{1/2} = E^{\ominus'} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \right)^{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} \quad 4.9$$

dove  $E^{\ominus'}$  è il potenziale formale, mentre  $D$  e  $\gamma$  sono rispettivamente i coefficienti di diffusione e i coefficienti di attività delle specie ossidata O (Fe<sup>III</sup>Cl/L) e ridotta R (Fe<sup>II</sup>Cl/L<sup>-</sup>). Vista la struttura del complesso, non c'è motivo di pensare che i coefficienti di diffusione e i coefficienti di attività delle specie O e R siano così diversi tra loro, di conseguenza i termini logaritmici dell'Equazione 4.9 risultano essere molto piccoli ed è ragionevole approssimare la relazione come  $E^\ominus \approx E_{1/2}$ .

Il potenziale di semionda viene calcolato come semi-somma dei potenziali di picco catodico e anodico, come per un sistema reversibile (TE nernstiano). In questo caso però si osserva una dipendenza di  $E_{1/2}$  da  $v$  ad alte velocità di scansione, e quindi tale potenziale è stato calcolato come valore medio dei risultati ottenuti nella zona a basse velocità di scansione in cui risulta indipendente da  $v$ . Il risultato ottenuto è riportato in Tabella 4.3.

#### 4.2.3 DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE STANDARD DI VELOCITÀ DEL TRASFERIMENTO ELETTRONICO

Data una generica reazione di trasferimento elettronico



si definisce costante standard di velocità del trasferimento elettronico ( $k^\ominus$ ) il valore comune assunto da  $k_a$  (costante di velocità della reazione nel senso anodico) e da  $k_c$

(costante di velocità della reazione nel senso catodico) quando tra WE ed RE viene applicato un potenziale uguale al potenziale standard della coppia redox considerata. Questo parametro fornisce una misura della velocità intrinseca del processo di trasferimento elettronico in esame.

Il responso voltammetrico di un sistema quasi reversibile è fortemente influenzato dalla velocità di scansione del potenziale; sia il potenziale che la corrente di picco dipendono da  $v$  ma, a differenza dei sistemi reversibile e irreversibile, non esistono equazioni che esprimono  $i_p$  ed  $E_p$  in funzione di questa. Ciononostante, è noto che la forma dei picchi dipende dal coefficiente di trasferimento elettronico  $\alpha$  e dal parametro cinetico  $\Lambda$ , che contiene  $k^0$ .<sup>62</sup>

$$\Lambda = \frac{k^0}{[D_O^{1-\alpha} D_R^\alpha (nF/RT)v]^{1/2}} \quad 4.11$$

In particolare, la dipendenza della separazione dei picchi  $\Delta E_p$  dalla velocità di scansione del potenziale può essere utilizzata per determinare la costante standard di velocità del TE. Infatti,  $\Delta E_p$  dipende dal parametro  $\psi$  definito come

$$\psi = \Lambda \pi^{-1/2} = \frac{(D_O/D_R)^{\alpha/2} k^0}{[(nF/RT)\pi D_O v]^{1/2}} \quad 4.12$$

che, diviso per  $k^0$  e scritto in forma logaritmica diventa

$$\log \psi' = \log \left( \frac{(D_O/D_R)^{\alpha/2}}{[(nF/RT)\pi D_O v]^{1/2}} \right) = \log \psi - \log k^0 \quad 4.13$$

Inoltre, sempre nell'ipotesi che i coefficienti di diffusione della specie ossidata e ridotta siano molto simili tra di loro, il numeratore dell'Equazione 4.13 può essere approssimato a 1.

In letteratura sono reperibili alcuni valori di  $\Delta E_p$  in funzione di  $\psi$ , ottenuti mediante trattamento teorico di un sistema quasi reversibile<sup>62</sup>. Diagrammando questi valori si ottiene la curva di lavoro riportata in Figura 4.6a, che può essere usata per la determinazione di  $k^0$  mediante sovrapposizione dei dati sperimentali. Tuttavia, risulta più

---

<sup>62</sup> Bard, A.; Faulkner, R. L. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley&Sons, New York, **2001**, Chapter 6.

opportuno ricavare un'equazione che esprime la dipendenza di  $\Delta E_p$  da  $\log \psi$ , e poi effettuare una regressione ad un solo parametro ( $k^0$ ) dei dati sperimentali. Quest'equazione viene ottenuta fittando i dati teorici su un polinomio di quinto grado:

$$y = 4.11x^5 - 0.86x^4 - 26.49x^3 + 53.87x^2 - 52.71x + 83.914 \quad 4.14$$

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

Per determinare  $k^0$  sono stati quindi registrati una serie di voltammogrammi a diversa velocità di scansione per la specie  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  (Figura 4.5a). Sono stati poi determinati i valori di  $\Delta E_p$  in funzione della velocità di scansione del potenziale, e per ogni valore di  $v$  è stato calcolato il corrispondente parametro cinetico  $\psi'$ .

Infine, è stata effettuata una regressione non lineare dei dati sperimentali basata sull'Equazione 4.14, nella quale però  $y = \Delta E_p$  mentre, come variabile indipendente, viene impostata  $x = \log \psi' + \log k^0$ . Il valore di  $k^0$  così calcolato è riportato in Tabella 4.3.

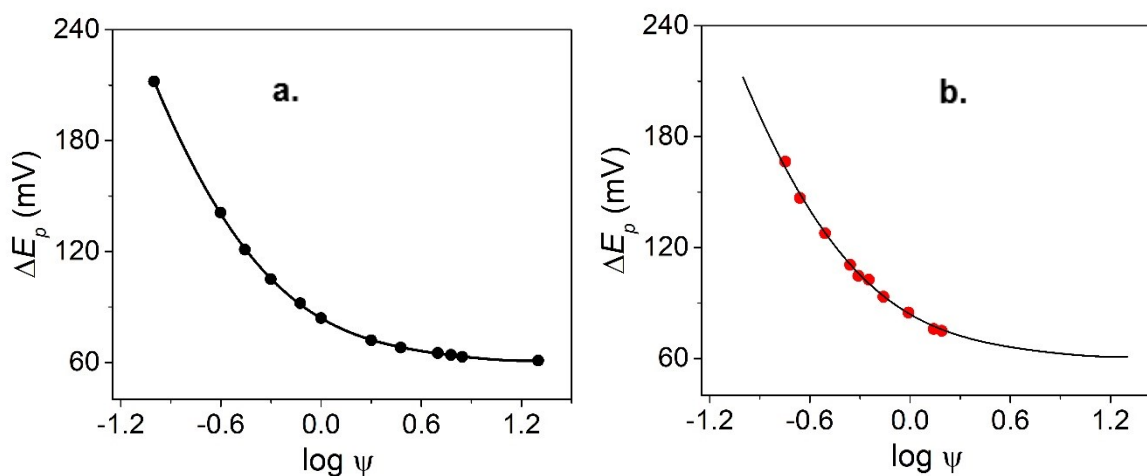


Figura 4.6: **a.** Curva teorica  $\Delta E_p$  vs  $\log \psi$  ottenuta mediante fitting dei valori teorici di  $\Delta E_p$  con polinomio di quinto grado; **b.** Fitting dei dati sperimentali  $\Delta E_p$  vs  $\log \psi$  per la riduzione di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  su equazione 4.14.

## 5. *e*ATRP CATALIZZATA DA Fe<sup>III</sup>X/L

In questo capitolo verrà studiata la possibilità di utilizzare i complessi amminobis(fenolati) precedentemente sintetizzati in un processo *e*ATRP. La sfida principale è quella utilizzare concentrazioni catalitiche del complesso, cosa che va in contrasto con i dati presenti in letteratura, dove alte concentrazioni di catalizzatore vengono utilizzate, spesso equimolari all'iniziatore ATRP (RX)<sup>45,46</sup>.

Prima di tutto ci si concentrerà sull'utilizzo del complesso clorurato Fe<sup>III</sup>Cl/L per la polimerizzazione di metilmetacrilato e di butilacrilato. Questo permetterà di capire in che modo i meccanismi di polimerizzazione ATRP e OMRP interagiscono tra di loro e quale dei due, nelle condizioni in cui viene condotto il processo, prevale sull'altro.

Alla fine, si procederà ad analizzare l'utilizzo del complesso bromurato Fe<sup>III</sup>Br/L. In ATRP catalizzata da ferro la presenza di ioni bromuro, di norma, porta ad un maggior grado di controllo della polimerizzazione<sup>63</sup>; si vuole quindi valutare se questo effetto è presente anche per questo tipo di catalizzatori, nonostante Fe<sup>III</sup>Br/L non sia stato ottenuto con un elevato grado di purezza (sezione 4.1.1).

### 5.1 *e*ATRP POTENZIOSTATICA

#### 5.1.1 PROCEDURA GENERALE

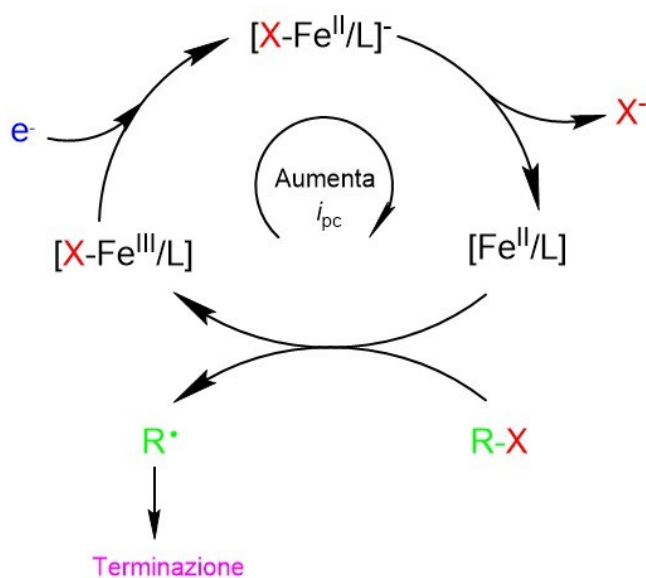
Tutti gli esperimenti *e*ATRP sono stati condotti in una cella a cinque colli, nei quali vengono inseriti gli elettrodi o vengo avvitati dei tappi a tenuta stagna. La cella viene termostata e si effettua un'operazione di degassaggio con un flusso di azoto costante per tutta la durata dell'esperimento. Gli elettrodi che vengono inseriti in cella sono:

---

<sup>63</sup> Fantin, M.; Isse, A. A.; Bartolomei, N.; Matyjaszewski, K.; Gennaro, A. *Electrochim. Acta.* **2016**, *222*, 393-401.

- 1) un elettrodo lavorante in carbone vetroso, utilizzato per registrare le voltammetrie iniziali;
- 2) un elettrodo di riferimento Ag/AgI/ 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NI in DMF;
- 3) un controelettrodo in grafite (sezione 3.2.3) in un compartimento separato;
- 4) un elettrodo lavorante costituito da una retina di platino (*platinum mesh*), utilizzato per l'elettrolisi.

La cella viene inizialmente caricata con solvente, monomero ed elettrolita di supporto in modo da ottenere 10 mL di una miscela DMF/monomero 1/1 (v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M. Si registrano alcuni voltammogrammi di background e si procede poi con l'introduzione in cella della quantità desiderata di catalizzatore. Successivamente vengono registrati dei voltammogrammi alla temperatura di esercizio in modo da ottenere il potenziale di riduzione del complesso di Fe(III). Infine, si inserisce l'iniziatore di radicali e si registra un voltammogramma per verificare la presenza di un effetto catalitico: tale fenomeno coincide con un aumento della corrente di picco catodico dovuto alla reazione tra la forma ridotta del catalizzatore e l'iniziatore stesso (Schema 5.1). In Figura 5.1 sono riportati i voltammogrammi di Fe<sup>III</sup>Cl/L 5 mM in assenza e in presenza dell'iniziatore EBPA in concentrazione 15 mM nelle due miscele solvente/monomero indagate.



Schema 5.1: Meccanismo dell'effetto catalitico.

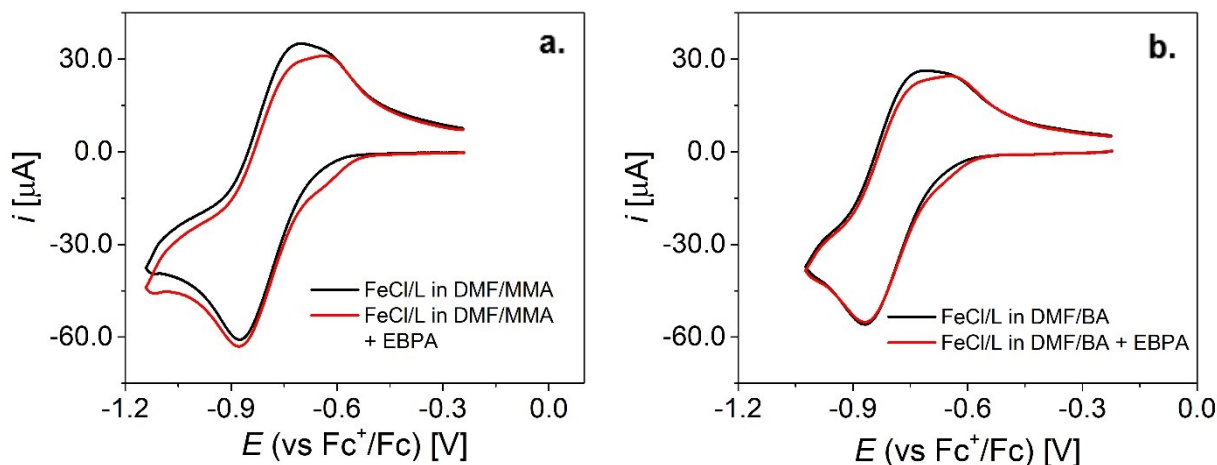


Figura 5.1: Voltammetria ciclica di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  5 mM in assenza (in nero) e presenza di EBPA 15 mM (in rosso), registrata a  $50^\circ\text{C}$  con elettrodo di glassy carbon alla velocità di scansione del potenziale di 0.2 V/s. Le due miscele indagate sono **a.** DMF/MMA 1/1 (v/v) e **b.** DMF/BA 1/1 (v/v).

In miscela DMF/MMA si nota un leggero effetto catalitico, cosa non riscontrata in miscela DMF/BA. È interessante però notare come, in entrambi i casi, il responso voltammetrico si modifichi, con il sistema di picchi situato a potenziali più positivi che aumenta in intensità a spese del sistema situato a potenziali più negativi. Nella sezione 5.2 si proverà a dare un'interpretazione a tale fenomeno. In generale si può affermare che per questi catalizzatori la reazione di iniziazione è lenta.

Una volta terminata la fase di preparazione, si lascia degassare la soluzione per circa 30 minuti agitando vigorosamente. A questo punto si inserisce in soluzione il WE per la reazione di polimerizzazione (una retina di Pt con alta area superficiale) e lo si collega al potenziostato. La polimerizzazione, che ha inizio quando viene applicato il potenziale desiderato tra WE e RE, viene condotta in un regime di agitazione costante. Durante l'elettrolisi vengono effettuati dei campionamenti periodici per seguire la cinetica del processo.

### 5.1.2 PARAMETRI PER LA VALUTAZIONE DEL PROCESSO

Nell'eATRP potenziostatica viene applicato all'elettrodo lavorante un potenziale,  $E_{\text{app}}$ , che rimane costante per tutta la durata del processo. Lo scopo di tale potenziale è quello di (ri)generare il complesso di Fe(II), attivatore della polimerizzazione, tramite riduzione mono-elettronica del complesso di Fe(III) in prossimità della superficie elettrodica.

L'andamento tipico della corrente  $i$ , passante tra WE e CE, in funzione del tempo  $t$  è riportato in figura 5.2. Si nota come vi sia un decadimento rapido di  $i$  negli istanti iniziali del processo di eATRP. Ciò è dovuto ad una rapida riduzione elettrodica del complesso di Fe(III), processo che diventa tanto più veloce quanto più negativo è il potenziale applicato rispetto al potenziale standard della coppia Fe(III)/Fe(II). Tramite questa cronoamperometria risulta possibile calcolare la carica sperimentale ( $Q_{sp}$ ) circolata durante la polimerizzazione, definita come:

$$Q_{sp} = \int_0^t i dt \quad 5.1$$

e calcolata come l'area integrale sottesa dalla curva  $i$  vs  $t$ . Questa carica sperimentale viene poi confrontata con la carica teorica ( $Q_{th}$ ) richiesta per trasformare quantitativamente tutto il Fe(III) in Fe(II):

$$Q_{th} = znF \quad 5.2$$

dove  $z$  indica il numero di elettroni coinvolti nel processo di trasferimento elettronico, mentre  $n$  è il numero di moli iniziali di Fe(III) e  $F$  è la costante di Faraday. Ogni evento di terminazione porta all'accumulo di una molecola di Fe(III) che necessita di essere rigenerata per via elettrochimica: quindi un eccesso di carica sperimentale rispetto a quella teorica indica la presenza di terminazioni premature.

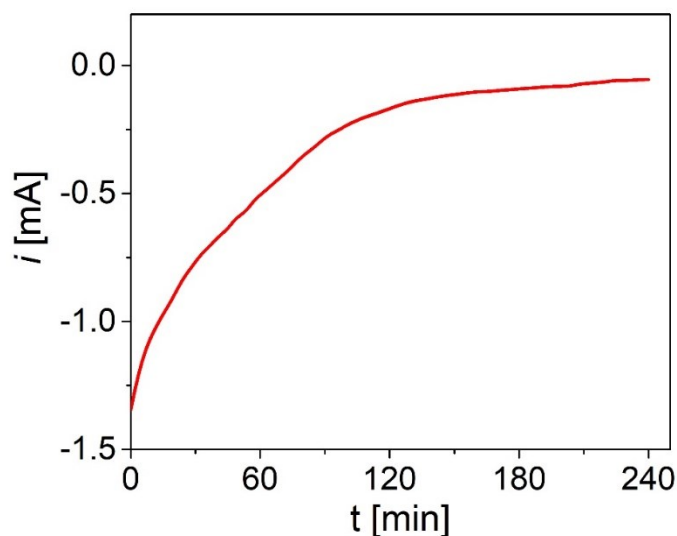


Figura 5.2: Esempio di cronoamperometria ottenuta durante eATRP di BA catalizzata da Fe<sup>III</sup>Cl/L 5 mM + EBPA 15 mM in DMF/BA 1/1 (v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M a 50 °C.



Dispersità e peso molecolare medio numerico sperimentale ( $M_{n,sp}$ ) sono stati determinati mediante analisi GPC (sezione 3.5). La conversione del monomero è stata determinata mediante  $^1\text{H-NMR}$  (sezione 3.5). Il peso molecolare medio numerico teorico ( $M_{n,th}$ ) è stato invece calcolato come segue:

$$M_{n,th} = M_{RX} + \text{conversione} \times \left( \frac{C_M^0}{C_{RX}} \right) M_M \quad 5.3$$

dove  $M_{RX}$  e  $C_{RX}$  sono la massa molecolare e la concentrazione iniziale dell'iniziatore, mentre  $M_M$  e  $C_M^0$  sono la massa molecolare e la concentrazione iniziale del monomero. Il rapporto tra il peso molecolare medio numerico teorico e quello sperimentale viene definito efficienza di iniziazione ( $I_{eff} = M_{n,th} / M_{n,sp}$ ) e riflette il numero di catene polimeriche che crescono simultaneamente nella miscela di lavoro. Un valore di  $I_{eff}$  prossimo a 1 indica un'attivazione quantitativa dell'iniziatore per generare radicali propaganti.

Assumendo trascurabile l'impatto delle terminazioni e un'attivazione dell'iniziatore quantitativa ed istantanea, il processo *e*ATRP può essere descritto come un sistema in stato quasi-stazionario: la concentrazione delle catene radicaliche propaganti,  $C_{P_n^\bullet}$ , può essere considerata costante per l'intera durata della polimerizzazione. L'Equazione 1.14 ( $R_p = k_p C_M C_{P_n^\bullet}$ ) può essere riscritta come:

$$R_p = - \frac{dC_M}{dt} = k_{p,app} C_M \quad 5.4$$

dove  $k_{p,app} = k_p C_{P_n^\bullet}$  è la costante di propagazione apparente. Nell'ATRP la propagazione delle catene macromolecolari segue una cinetica di pseudo-primo ordine. Infatti, per integrazione dell'Equazione 5.4:

$$\ln \left( \frac{C_M^0}{C_M} \right) = k_{p,app} t \quad 5.5$$

si può ricavare  $k_{p,app}$  attraverso regressione lineare dei valori sperimentali di  $\ln \left( \frac{C_M^0}{C_M} \right)$  in funzione del tempo  $t$ .

## 5.2 RESPONSO VOLTAMMETRICO IN MISCELA DMF/MONOMERO

In Figura 5.3 sono riportati i voltammogrammi di Fe<sup>III</sup>Cl/L registrati in DMF e nelle due miscele di reazione. I voltammogrammi di Fe<sup>III</sup>Cl/L in miscela DMF/MMA e DMF/BA 1/1 (v/v) presentano un unico picco in riduzione e una coppia di picchi in ossidazione, esattamente la situazione speculare rispetto a quanto visto nel capitolo precedente per DMF pura. Le specie redox in gioco sono le stesse: il sistema di picchi indicato con il numero **1** riguarda la coppia redox Fe<sup>III</sup>/L<sup>+</sup>/ Fe<sup>II</sup>/L, mentre il sistema di picchi indicato con il numero **2** riguarda la coppia redox Fe<sup>III</sup>Cl/L / Fe<sup>II</sup>Cl/L<sup>-</sup>. Sembra quindi che la presenza del monomero MMA, meno debole a solvatare gli ioni rispetto alla DMF, diminuisca sensibilmente la costante di dissociazione di Fe<sup>III</sup>Cl/L, ma Fe<sup>II</sup>Cl/L<sup>-</sup> continua ad essere instabile. Di conseguenza gli equilibri di speciazione e le proprietà redox del complesso Fe<sup>III</sup>Cl/L sono influenzati dalla natura dell'ambiente, anche se non si può escludere il ruolo della temperatura. (25°C vs 50°C).

Un'altra differenza è che i responsi voltammetrici di Fe<sup>III</sup>Cl/L in miscela DMF/monomero sono collocati a potenziali più negativi di circa 20 mV rispetto al voltammogramma registrato in DMF pura.

Nella sezione 5.1.1 si è notato come, aggiungendo un iniziatore bromurato (EBPA) in soluzione, il sistema di picchi **1** aumenta in intensità a danni del sistema di picchi **2** (Figura 5.1). Questo può essere dovuto al fatto che anche una certa quantità di Fe<sup>III</sup>/L<sup>+</sup> dà effetto catalitico in presenza di EBPA, e questo va ad influenzare l'equilibrio di dissociazione descritto dalla reazione 4.3. Questo fenomeno non si osserva invece in presenza di ECPA, probabilmente perché la reazione di attivazione è più lenta (Figura 5.4).

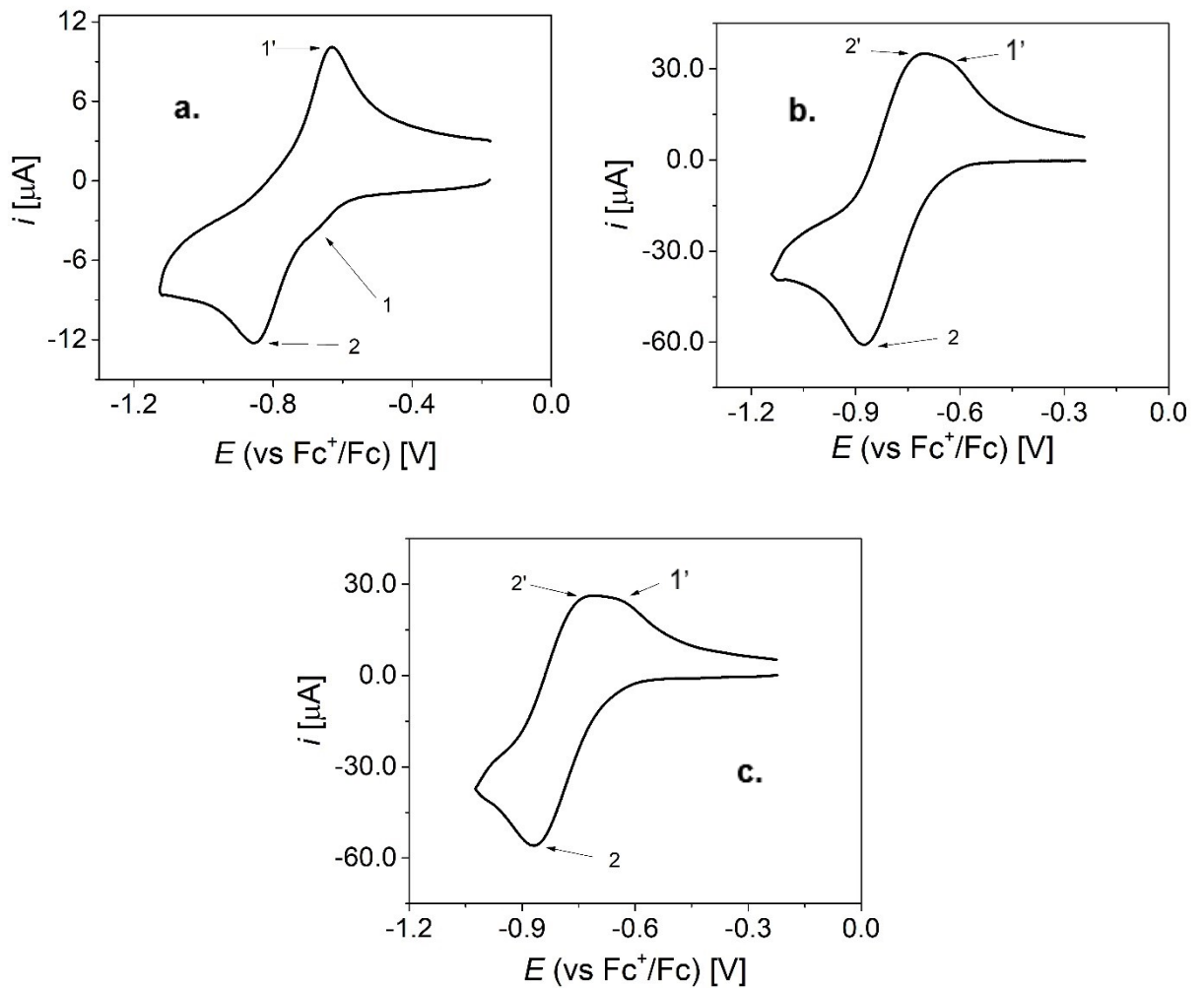


Figura 5.3: **a.** Voltammetria ciclica di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  1 mM in DMF +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M registrata su un elettrodo di glassy carbon a  $\nu = 0.2$  V/s e  $T = 25$  °C; **b.** Voltammetria ciclica di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  5 mM in DMF/MMA 1/1 (v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M registrata su un elettrodo di glassy carbon a  $\nu = 0.2$  V/s e  $T = 50$  °C; **c.** Voltammetria ciclica di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  5 mM in DMF/BA 1/1 (v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M registrata su un elettrodo di glassy carbon a  $\nu = 0.2$  V/s e  $T = 50$  °C.

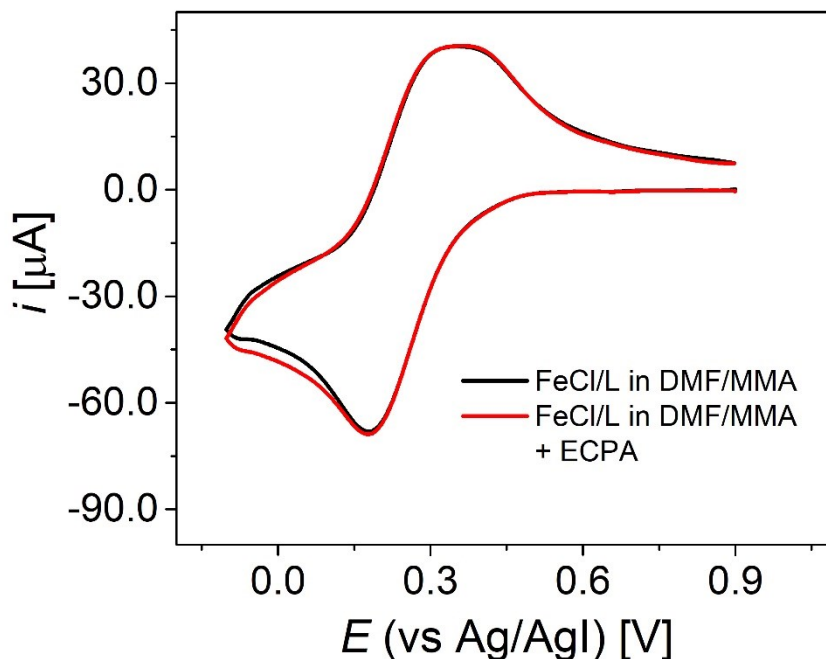


Figura 5.4: Voltammetria ciclica di Fe<sup>III</sup>Cl/L 5 mM in assenza (in nero) e presenza di ECPA 15 mM (in rosso), registrata a 50°C con elettrodo di glassy carbon alla velocità di scansione del potenziale di 0.2 V/s.

## 5.3 eATRP CATALIZZATA DA Fe<sup>III</sup>Cl/L

### 5.3.1 POLIMERIZZAZIONE DI METILMETACRILATO (MMA)

Lo studio della polimerizzazione di metilmetacrilato (MMA) è stato condotto in una soluzione di Fe<sup>III</sup>Cl/L 5 mM e RX 15 mM in DMF/MMA 1/1 (v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M. Come iniziatori sono stati utilizzati etil  $\alpha$ -clorofenilacetato (ECPA) ed etil  $\alpha$ -bromofenilacetato (EBPA), in quanto molecole più reattive rispetto alla funzione terminale della specie macromolecolare dormiente. Sono state studiate diverse condizioni sperimentali, i cui risultati sono stati riassunti in Tabella 5.1. Vista l'impossibilità di calcolare con esattezza il potenziale di mezz'onda del catalizzatore in miscela (Figura 5.3) si è deciso di prendere il potenziale di picco catodico ( $E_{pc}$ ) come riferimento per il potenziale applicato durante l'elettrolisi ( $E_{app}$ ).

Tabella 5.1: *e*ATRP di MMA con Fe<sup>III</sup>Cl/L 5 mM e RX 15 mM in DMF/MMA 1/1 (v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M<sup>a</sup>.

Entry	RX	$E_{app}-E_{pc}$ (mV)	Conv. %	$10^4 k_{app}^e$ (min) <sup>-1</sup>	$M_{n,sp}^f$ (g/mol)	$M_{n,th}^g$ (g/mol)	$\mathcal{D}$	$I_{eff}^h$	$Q_{sp}$ (C)	$Q_{th}^i$ (C)
1 <sup>b</sup>	ECPA	0	17.6	2.3	109038	5640	2.54	0.05	3.37	4.82
2 <sup>c</sup>	EBPA	-60	40.6	47.5	85520	13041	2.51	0.15	4.48	4.82
3 <sup>d</sup>	EBPA	+60	38.5	44.0	94671	12376	2.34	0.13	2.83	4.82

<sup>a</sup> [MMA]:[RX]:[Fe]= 100:0.33:0.11. <sup>b</sup> 50°C per 4h. <sup>c</sup> 70°C per 2h. <sup>d</sup> 50°C per 2h. <sup>e</sup> Calcolato come la pendenza della retta  $\ln([M]_0/[M])$  vs  $t$ . <sup>f</sup> Peso molecolare medio numerico da analisi GPC. <sup>g</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.3. <sup>h</sup> Efficienza di iniziazione,  $I_{eff} = M_{n,th}/M_{n,sp}$ . <sup>i</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.2.

Si è deciso di partire da un sistema completamente clorurato, usando come iniziatore ECPA. Come si può vedere dalla Tabella 5.1 (Entry 1) non è stato ottenuto un buon controllo del processo: la dispersità  $\mathcal{D}$  rimane elevata per tutta la durata dell'esperimento e il peso molecolare medio numerico sperimentale  $M_{n,sp}$ , oltre ad essere molto maggiore rispetto a quello teorico  $M_{n,th}$ , non cresce linearmente con la conversione ma rimane circa costante (Figura 5.5, verde). La conversione, nonostante cresca nel tempo, rimane molto bassa anche dopo quattro ore di polimerizzazione. La lentezza del processo con ECPA viene confermata anche dallo studio cinetico (Figura 5.6, verde).

Per aumentare la velocità del processo e cercare di ottenere un buon controllo della polimerizzazione si è passati all'utilizzo di EBPA come iniziatore. È noto, infatti, come l'utilizzo di EBPA rispetto ad ECPA permetta di ottenere processi *e*ATRP più veloci e controllati quando si utilizza il ferro come catalizzatore<sup>64</sup>. In presenza di EBPA, la reazione di attivazione dell'iniziatore risulta essere più veloce in quanto il legame Br–C è più debole rispetto al legame Cl–C; pure il legame Br–Fe è più debole del legame Cl–Fe, e questo porta ad un aumento dell'efficienza della disattivazione della catena radicalica in crescita  $P_n^\bullet$ , con conseguente aumento del controllo del processo.

<sup>64</sup> Pasinato, S. Tesi di Laurea Magistrale, *Università degli Studi di Padova*, 2021.

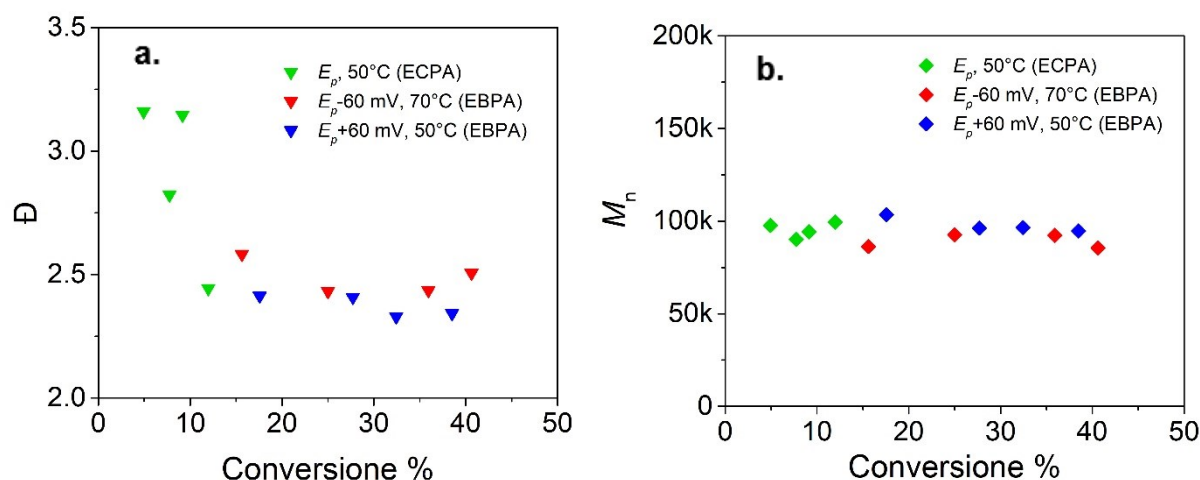


Figura 5.5: Andamento **a.** della dispersità  $D$  e **b.** del peso molecolare medio numerico sperimentale  $M_{n,sp}$  per eATRP di MMA con  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  5 mM e RX 15 mM in DMF/MMA 1/1 (v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M con diversi iniziatori: ECPA (in verde) ed EBPA (in rosso e blu).

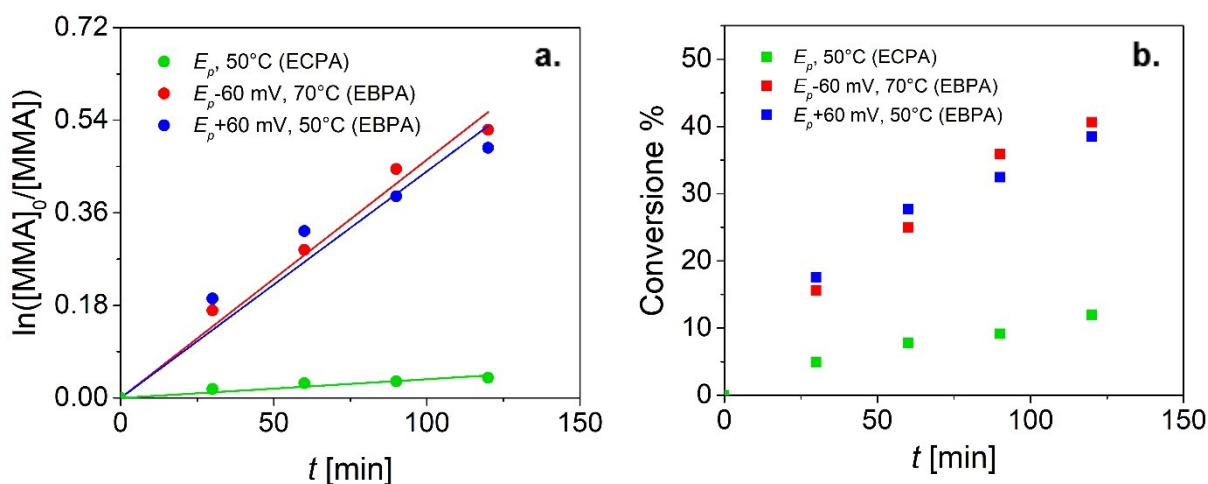


Figura 5.6: **a.** plot cinetico del primo ordine con la relativa regressione lineare e **b.** andamento della conversione in funzione del tempo  $t$  per eATRP di MMA con  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  5 mM e RX 15 mM in DMF/MMA 1/1 (v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M con diversi iniziatori: ECPA (in verde) ed EBPA (in rosso e blu).

L'utilizzo di EBPA, come pure un aumento della temperatura e l'applicazione di un potenziale più negativo (Tabella 5.1, Entry 2), hanno permesso di ottenere una polimerizzazione molto più rapida, ma non si è registrato alcun miglioramento per quanto riguarda il controllo. Inoltre, la polimerizzazione è stata fermata dopo solo due ore dal suo inizio poiché, avendo ottenuto polimeri dal peso molecolare particolarmente elevato, si è riscontrato un grande aumento della viscosità della soluzione di lavoro che non ha più permesso un'agitazione uniforme.

È stato quindi deciso di rallentare il processo agendo contemporaneamente su temperatura e potenziale (Tabella 5.1, Entry 3). Nemmeno in questo caso sono stati ottenuti i risultati desiderati: la velocità della reazione è diminuita in modo trascurabile e la dispersità non ha registrato grandi miglioramenti.

Quindi, nemmeno l'utilizzo di EBPA come iniziatore ha portato ad una polimerizzazione controllata. Come visto per l'utilizzo di ECPA, la dispersità rimane alta e i pesi molecolari costanti con la conversione del monomero (Figura 5.5); la conversione cresce nel tempo ma la temperatura (o perlomeno una sua variazione di 20 °C) e il potenziale non hanno una grande influenza sulla cinetica del processo (Figura 5.6). In Figura 5.7 sono riportati degli esempi di cromatogrammi ottenuti dall'analisi GPC dei campioni estratti periodicamente dalla cella di reazione: si nota come i picchi praticamente non si spostino nel tempo, indice che  $M_{n,sp}$  rimane pressoché costante.

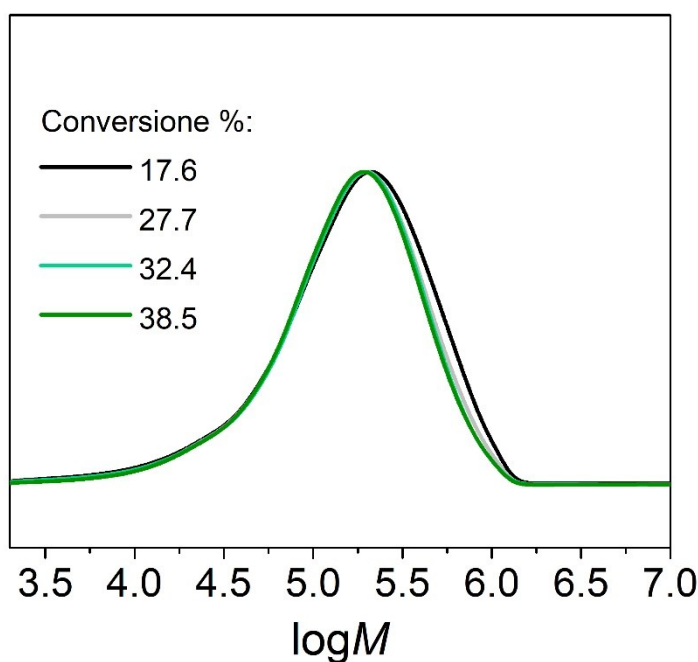


Figura 5.7: Cromatogrammi GPC dei diversi campioni prelevati durante il processo di *e*ATRP di MMA con  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  5 mM e EBPA 15 mM in DMF/MMA 1/1 (v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M,  $T = 50^\circ\text{C}$ ,  $E_{\text{app}} = E_{\text{pc}} + 60$  mV.

In tutte e tre le *e*ATRP condotte la carica sperimentale non supera il valore teorico. Inoltre, guardando i valori particolarmente bassi dell'efficienza di iniziazione  $I_{\text{eff}}$  si può affermare che la reazione di attivazione non è per nulla efficiente. Una bassa efficienza di iniziazione può essere riscontrata se l'iniziatore è meno attivo della specie dormiente<sup>65</sup>,

<sup>65</sup> De Bon, F.; Isse, A.A.; Gennaro, A. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4257–4265.

cosa molto improbabile per l'utilizzo di ECPA ed EBPA per la polimerizzazione di MMA. È invece più plausibile pensare che un tale basso valore di  $I_{\text{eff}}$  sia legato ad un'inefficace disattivazione dei radicali propaganti da parte della specie Fe<sup>III</sup>Cl/L. Questo porta una crescita smisurata delle poche catene attivate, in un processo simile ad una polimerizzazione radicalica non controllata (*free radical polymerization*).

### 5.3.2 POLIMERIZZAZIONE DI BUTILACRILATO (BA)

Quello che si è notato dallo studio della polimerizzazione di MMA catalizzata da Fe<sup>III</sup>Cl/L (sezione 5.3.1) è la quasi totale assenza di un controllo di tipo ATRP. I dati di queste polimerizzazioni si avvicinano molto a quelli tipici di una *free radical polymerization* (FRP) per questo tipo di monomero (alti pesi molecolari che rimangono costanti nel tempo). Probabilmente la concentrazione molto più bassa del complesso metallico, e quindi del disattivatore, rispetto ai report trovati in letteratura sfavorisce il processo di disattivazione che già di per sé è poco efficace.

Nella sezione 2.2.2 si è visto come questa classe di complessi, in realtà, fornisca un controllo misto ATRP/OMRP quando vengono utilizzati per la polimerizzazione di MMA. Per verificare la presenza dell'equilibrio OMRP si è quindi deciso di passare alla polimerizzazione di butilacrilato (BA). I monomeri acrilici, infatti, generano radicali secondari che hanno una maggior tendenza a formare specie organometalliche rispetto ai radicali terziari—più stericamente ingombrati—generati dai monomeri metacrilici. Questo può portare, in presenza di un meccanismo di tipo OMRP, a notare un aumento del controllo della polimerizzazione. (Si noti che i radicali secondari tendono a dare un aumentato contributo OMRP, ma non ATRP, la cui disattivazione è simile per radicali secondari e terziari<sup>66</sup>).

Lo studio della polimerizzazione di butilacrilato (BA) è stato condotto in una soluzione di Fe<sup>III</sup>Cl/L 5 mM e EBPA 15 mM in DMF/BA 1/1 (v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M. I risultati sono riportati in Tabella 5.2.

La polimerizzazione di BA ha portato alla formazione di polimeri che, a parità di conversione, presentano un peso molecolare leggermente inferiore rispetto a quelli ottenuti dalla polimerizzazione di MMA: questa potrebbe essere una prova della presenza

---

<sup>66</sup> Fantin, M.; Lorandi, F.; Ribelli, T. G.; Szczepaniak, G.; Enciso, A. E.; Fliedel, C.; Thevenin, L.; Isse, A. A.; Poli, R.; Matyjaszewski, M. *Macromolecules* **2019**, *52*, 4079-4090.



dell'equilibrio OMRP in questo ambiente di reazione (calcoli più dettagliati sulla presenza dell'equilibrio OMRP sono riportati nella sezione successiva).

Tabella 5.2: *e*ATRP di BA con Fe<sup>III</sup>Cl/L 5 mM e EBPA 15 mM in DMF/BA 1/1 (v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1, *T* = 50°C, tempo di reazione 4h<sup>a</sup>.

Entry	$E_{app}-E_{pc}$ (mV)	Conv. %	$10^4 k_{app}^b$ (min) <sup>-1</sup>	$M_{n,sp}^c$ (g/mol)	$M_{n,th}^d$ (g/mol)	$\mathcal{D}$	$I_{eff}^e$	$Q_{sp}$ (C)	$Q_{th}$ (C) <sup>f</sup>
1	-60	58.4	39.8	64121	17811	2.37	0.28	4.90	4.82
2	+60	53.7	35.4	64147	16402	2.09	0.26	4.71	4.82

<sup>a</sup>[BA]:[EBPA]:[Fe]= 100:0.43:0.14. <sup>b</sup> Calcolato come la pendenza della retta  $\ln([M]_0/[M])$  vs  $t$ . <sup>c</sup> Peso molecolare medio numerico da analisi GPC. <sup>d</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.3. <sup>e</sup> Efficienza di iniziazione,  $I_{eff} = M_{n,th}/M_{n,sp}$ . <sup>f</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.2.

Purtroppo, anche in questo caso, non si può dire di aver raggiunto un grado di controllo soddisfacente: la dispersità si assesta sempre su valori superiori a 2 e  $M_{n,sp}$  non aumenta con la conversione (Figura 5.8). La cinetica di polimerizzazione è elevata e la conversione cresce nel tempo (Figura 5.9), ma anche in questo caso l'efficienza di iniziazione  $I_{eff}$  è molto bassa.

È stato indagato l'effetto del potenziale applicato per vedere se, modificando il rapporto tra le concentrazioni  $[Fe^{III}]/[Fe^{II}]$ , si ottengono variazioni significative dei parametri di processo. Nulla di tutto ciò si è osservato, se non un leggero miglioramento della dispersità a potenziali più positivi, cioè quando il rapporto  $[Fe^{III}]/[Fe^{II}]$  è maggiore.

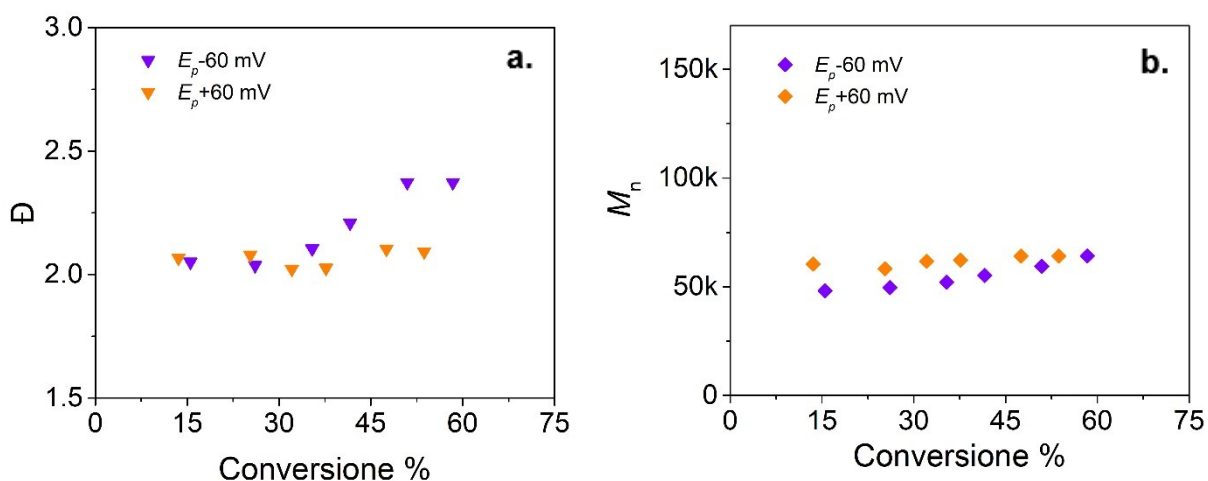


Figura 5.8: Andamento **a.** della dispersità  $\mathcal{D}$  e **b.** del peso molecolare medio numerico sperimentale  $M_{n,sp}$  per *e*ATRP di BA con Fe<sup>III</sup>Cl/L 5 mM e EBPA 15 mM in DMF/BA 1/1 (v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M a 50°C applicando diversi potenziali:  $E_{pc}-60$  mV (viola) e  $E_{pc}+60$  mV (arancione).

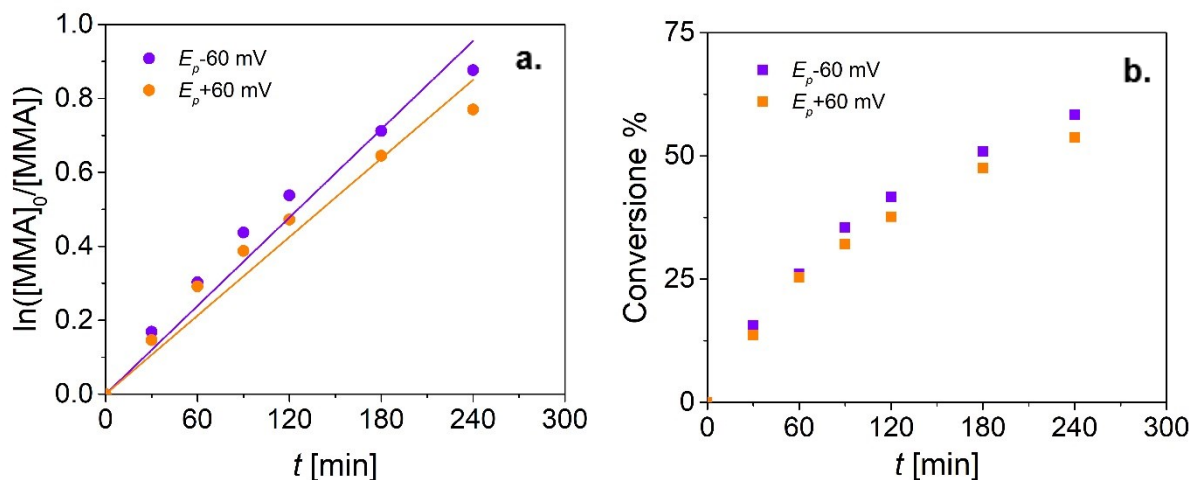


Figura 5.9: **a.** plot cinetico del primo ordine con la relativa regressione lineare e **b.** andamento della conversione in funzione del tempo  $t$  per eATRP di BA con  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl/L}$  5 mM e EBPA 15 mM in DMF/BA 1/1 (v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M a  $50^\circ\text{C}$  applicando diversi potenziali:  $E_{pc} = -60$  mV (viola) e  $E_{pc} = +60$  mV (arancione).

### 5.3.3 CONFRONTO CON FREE RADICAL POLYMERIZATION (FRP)

In questa sezione si vuole capire se le polimerizzazioni precedentemente studiate in questo capitolo si trovino in pieno regime FRP (cioè in assenza completa di disattivazione radicalica) o se sia presente un contributo di natura OMRP, che però non porta ad un controllo della polimerizzazione a causa della bassa concentrazione di catalizzatore. Per effettuare un confronto tra FRP e OMRP, i valori di  $M_n$  teorici per una FRP ( $M_{n,FRP}$ ) e per una OMRP ( $M_{n,OMRP}$ ) sono stati calcolati e poi confrontati con i dati di  $M_n$  sperimentali ( $M_{n,sp}$ ).

In Tabella 5.3 sono riportati i dati usati nel confronto tra FRP e OMRP per le polimerizzazioni di MMA e BA, mentre in Figura 5.10 è presente la visualizzazione grafica di tale confronto.

Tabella 5.3: Dati per il confronto FRP vs OMRP; tutti si riferiscono ad un processo che avviene a  $T=50^{\circ}\text{C}$ .

M	$10^{-2} k_p$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$10^{-7} k_t$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$10^{-5} k_{app}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$DP_{FRP}^f$	$M_{n,FRP}^g$	$M_{n,OMRP}^h$	$M_{n,sp}^i$
MMA	6.48 <sup>a</sup>	2.22 <sup>c</sup>	7.33 <sup>d</sup>	604	60420	35683	94671
BA	261 <sup>b</sup>	28.3 <sup>b</sup>	5.90 <sup>e</sup>	71193	9124822	34167	62300

<sup>a</sup> riferimento <sup>67</sup>. <sup>b</sup> riferimento <sup>68</sup>. <sup>c</sup> riferimento <sup>69</sup>. <sup>d</sup> Tabella 5.1. <sup>e</sup> Tabella 5.2. <sup>f</sup> riferimento 3. <sup>g</sup> calcolato considerando  $n = 1$  nell'Eq. 5.9. <sup>h</sup> calcolato al 38% di conversione. <sup>i</sup> ottenuto a circa il 38% di conversione.

$M_{n,FRP}$  e  $M_{n,OMRP}$  sono stati calcolati come descritto di seguito. Prima il valore di grado di polimerizzazione cinetico è stato calcolato tramite l'equazione 5.6. I valori delle costanti cinetiche di propagazione  $k_p$  e delle costanti cinetiche di terminazione  $k_t$  per i processi FRP di MMA e BA sono stati reperiti dalla letteratura<sup>67,68,69</sup>. Il grado di polimerizzazione per il processo FRP ( $DP_{FRP}$ ) è stato calcolato come segue<sup>3</sup>:

$$DP_{FRP} = n \frac{R_p}{R_t} \quad 5.6$$

dove  $R_p$  è la velocità di propagazione e  $R_t$  è definita come velocità globale di terminazione, con  $n = 1$  se la terminazione avviene per disproporzione e  $n = 2$  se avviene per accoppiamento.

Per una polimerizzazione radicalica la velocità di polimerizzazione  $R_p$  e terminazione  $R_t$  vengono definite come

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M^{\bullet}][M] \quad 5.7$$

$$R_t = -\frac{d[M^{\bullet}]}{dt} = 2k_t[M^{\bullet}]^2 \quad 5.8$$

dove  $[M]$  e  $[M^{\bullet}]$  rappresentano rispettivamente le concentrazioni del monomero e dei radicali presenti in soluzione,  $k_p$  la costante cinetica di propagazione e  $k_t$  la costante cinetica di terminazione. Sostituendo nella 5.6 risulta:

$$DP_{FRP} = n \frac{k_p[M^{\bullet}][M]}{2k_t[M^{\bullet}]^2} = n \frac{k_p[M]}{2k_t[M^{\bullet}]} \quad 5.9$$

<sup>67</sup> Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 191-254.

<sup>68</sup> Fernández-García, M.; Fernández-Sanz, M.; Madruga, E. L. *J. Polym. Sci.* **2004**, 42, 130-136.

<sup>69</sup> Taylor, D. R.; van Berkel, K. Y.; Alghamdi, M. M.; Russel, G. T. *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 563-579.

Guardando le cinetiche lineari in Figura 5.6 e in Figura 5.9, si può affermare di trovarsi allo stato stazionario, e quindi la concentrazione dei radicali non cambia nel tempo.

Integrando la 5.7 si ottiene:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [M^*] t = k_{p,app} t \quad 5.10$$

Si può quindi direttamente ricavare la concentrazione di radicali dal valore di  $k_{p,app}$ , che è la pendenza del grafico  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  vs  $t$ .

$$k_p [M^*] = k_{p,app} \quad 5.11$$

Una volta nota  $[M^*]$ , si può calcolare  $DP_{FRP}$  dalla 5.9 (dove per  $[M]$  è stata considerata la concentrazione iniziale del monomero). Infine, noto il valore di  $DP_{FRP}$  basta moltiplicarlo per la massa molecolare del monomero e così si può ottenere  $M_{n,FRP}$ . A tale valore è stata associata una barra colorata in Figura 5.10 poiché, soprattutto per MMA, si osservano meccanismi di terminazione misti disproporzionamento/accoppiamento<sup>70</sup>.

I pesi molecolari medi numerici teorici calcolati tramite l'Equazione 5.3 si riferiscono ad un processo di natura ATRP. In un processo OMRP invece il controllo è determinato dalla concentrazione del complesso metallico ( $C_{Fe}$ ) che, nella sua forma ridotta, lega direttamente i radicali in crescita. Ipotizzando che, una volta formati, i radicali vengano quantitativamente intrappolati dalle specie di Fe(II),  $M_{n,OMRP}$  può essere calcolato come<sup>71</sup>:

$$M_{n,OMRP} = M_{RX} + \text{conversione} \times \left( \frac{C_M^0}{C_{Fe}} \right) M_M \quad 5.12$$

Grazie all'Equazione 5.12 è possibile quindi costruire una curva teorica per l'andamento di  $M_{n,OMRP}$  con la conversione. Per semplicità e dati i potenziali applicati, molto negativi, si considera che tutto il ferro si sia ridotto a Fe(II).

<sup>70</sup> Nakamura, Y.; Yamago, S. *Macromolecules* **2015**, 48, 6450-6456.

<sup>71</sup> Coward, D. L.; Lake, B. R. M.; Shaver, M. P. *Organometallics* **2017**, 36, 3322-3328.

Dalla Figura 5.10 si può notare come per la polimerizzazione di MMA i valori di  $M_{n,sp}$  ottenuti rientrano all'interno del range dei valori calcolati per un processo FRP. Anche la curva teorica per  $M_{n,OMRP}$  non è così distante dai valori di  $M_{n,sp}$ , e risulta quindi non realistico escludere completamente un certo contributo OMRP al processo. Quel che è certo è che la struttura terziaria dei radicali propaganti e la bassa concentrazione del complesso di ferro sfavoriscono l'instaurarsi dell'equilibrio OMRP, e questo determina un basso (se non assente) grado di controllo della polimerizzazione.

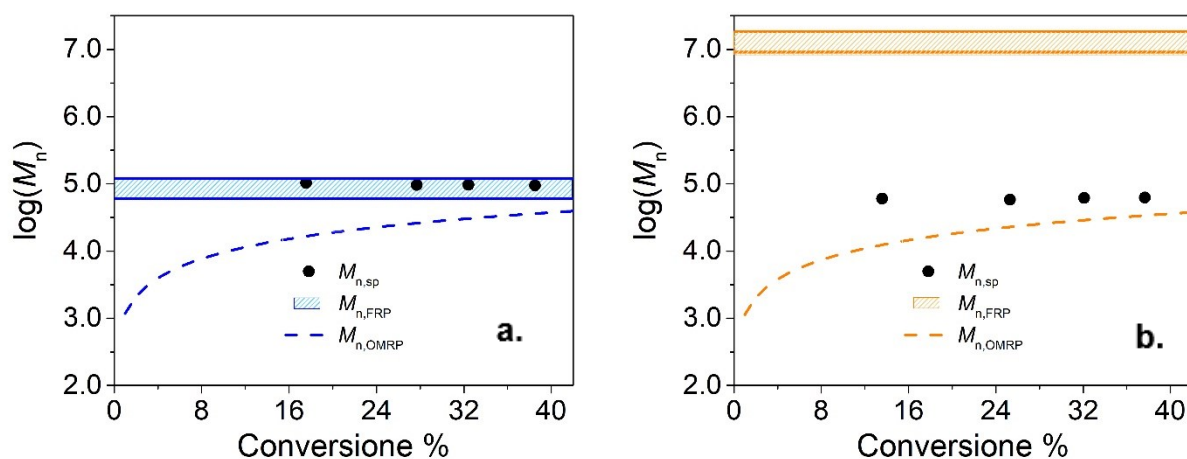


Figura 5.10: Plot del  $\log(M_n)$  contro la conversione % per il confronto tra i pesi molecolari medi numerici ottenuti dalle polimerizzazioni di **a.** MMA e **b.** BA condotte in questo lavoro di tesi, e i valori teorici calcolati per i processi di FRP e OMRP.

Per quanto riguarda la polimerizzazione di BA, i valori di  $M_{n,sp}$  ottenuti non rientrano all'interno del range per un processo FRP, risultano anzi essere due ordini di grandezza inferiori. La curva teorica per  $M_{n,OMRP}$  approssima molto meglio i valori di  $M_{n,sp}$ , e questo porta a pensare che il contributo OMRP sia notevole per la polimerizzazione di questo monomero. La natura secondaria dei radicali propaganti favorisce la formazione di specie organometalliche e quindi la reazione di disattivazione OMRP, che rimane comunque vincolata dalla bassa concentrazione del catalizzatore.

## 5.4 eATRP CATALIZZATA DA Fe<sup>III</sup>Br/L

Nonostante la bassa purezza ottenuta in sede di sintesi, Fe<sup>III</sup>Br/L è stato utilizzato per la polimerizzazione di metilmetacrilato. Come già visto nella sezione 5.3.1, la presenza di ioni bromuro nell'ambiente di reazione dovrebbe, in linea di principio, portare ad un aumento del controllo della polimerizzazione favorendo la reazione di disattivazione.

In Figura 5.11 sono riportate le voltammetrie cicliche di Fe<sup>III</sup>Br/L in DMF pura e in miscela DMF/MMA 1/1 (v/v).

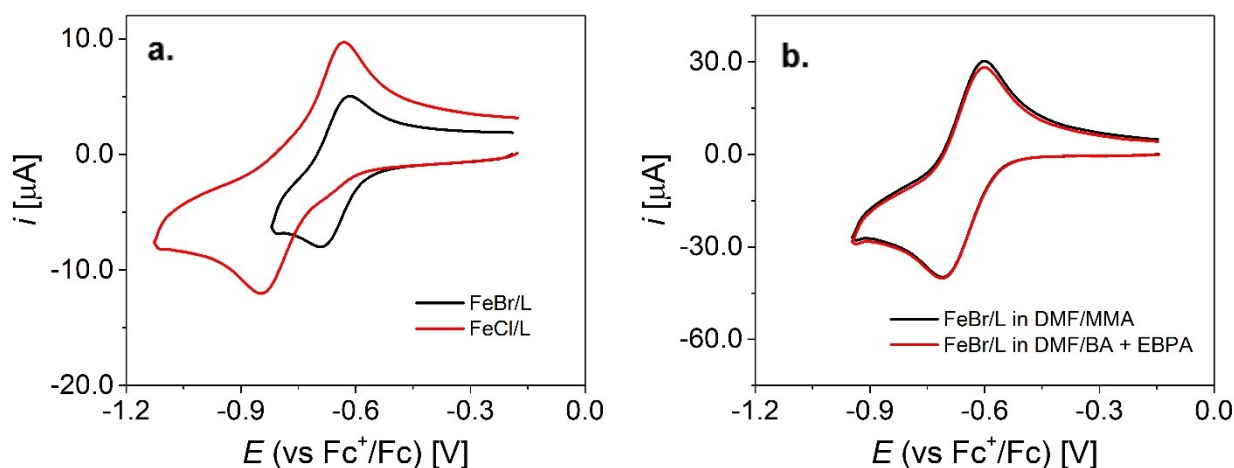


Figura 5.11: **a.** Confronto tra le voltammetrie cicliche di Fe<sup>III</sup>Cl/L (rosso) e Fe<sup>III</sup>Br/L (nero) 1 mM in DMF + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M registrate su un elettrodo di glassy carbon a  $v = 0.2$  V/s e  $T = 25$  °C; **b.** Voltammetria ciclica di Fe<sup>III</sup>Br/L 5 mM in assenza (in nero) e presenza di EBPA 15 mM (in rosso), registrata a 50°C con elettrodo di glassy carbon alla velocità di scansione del potenziale di 0.2 V/s.

In DMF pura il complesso Fe<sup>III</sup>Br/L presenta un solo sistema di picchi quasi-reversibile che cade ai potenziali precedentemente assegnati alla coppia redox Fe<sup>III</sup>/L<sup>+</sup> / Fe<sup>II</sup>/L. Questo vuol dire che, a differenza di quanto accadeva per Fe<sup>III</sup>Cl/L, la dissociazione del complesso Fe<sup>III</sup>Br/L a Fe<sup>III</sup>/L<sup>+</sup> e Br<sup>-</sup> è quantitativa. Questo può essere dovuto alle maggiori dimensioni dell'atomo di bromo, con conseguente diminuzione dell'energia di legame Fe–X rispetto al cloro, e al forte potere solvatante della DMF che stabilizza le specie ioniche in soluzione.

Un'altra differenza tra i responsi voltammetrici dei due complessi è l'intensità relativa delle correnti di picco. Assumendo che i coefficienti di diffusione dei due complessi non siano molto diversi tra loro, una minor corrente di picco catodico del segnale di Fe<sup>III</sup>Br/L può essere associata ad una sua bassa purezza. Questo rende impossibile la

determinazione, in modo affidabile, dei parametri quali il coefficiente di diffusione e la costante standard di velocità del TE.

Anche in miscela DMF/MMA 1/1 (v/v) il complesso  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}/\text{L}$  presenta un singolo sistema di picchi quasi-reversibile, che però cade a potenziali circa 20 mV più negativi rispetto alla DMF pura. L'aggiunta di EBPA come iniziatore porta ad un leggero effetto catalitico.

La polimerizzazione di metilmetacrilato con questo complesso è stata condotta in una soluzione di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}/\text{L}$  5 mM ed EBPA 15 mM in DMF/MMA 1/1 (v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M. È stato inoltre effettuato uno studio del potenziale per investigare se il rapporto tra le concentrazioni  $[\text{Fe}(\text{III})]/[\text{Fe}(\text{II})]$  influisca in qualche modo sul processo. I risultati sono riportati in Tabella 5.4.

Tabella 5.4: eATRP di MMA con  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}/\text{L}$  5 mM e EBPA 15 mM in DMF/MMA 1/1 (v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1,  $T=50^\circ\text{C}$ , tempo di reazione 3h<sup>a</sup>.

Entry	$E_{\text{app}}-E_{\text{pc}}$ (mV)	Conv. %	$10^4 k_{\text{app}}^{\text{b}}$ (min) <sup>-1</sup>	$M_{\text{n,sp}}^{\text{c}}$ (g/mol)	$M_{\text{n,th}}^{\text{d}}$ (g/mol)	$\mathcal{D}$	$I_{\text{eff}}^{\text{e}}$	$Q_{\text{sp}}$ (C)	$Q_{\text{th}}^{\text{f}}$ (C)
1	+120	13.9	8	187860	4612	1.91	0.02	0.93	4.82
2	+60	21.2	15.0	98512	6932	2.35	0.07	2.33	4.82
3	0	23.4	17.7	114117	7616	2.21	0.07	2.60	4.82

<sup>a</sup>  $[\text{MMA}]:[\text{EBPA}]:[\text{Fe}]=100:0.33:0.11$ . <sup>b</sup> Calcolato come la pendenza della retta  $\ln([M]_0/[M])$  vs  $t$ . <sup>c</sup> Peso molecolare medio numerico da analisi GPC. <sup>d</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.3. <sup>e</sup> Efficienza di iniziazione,  $I_{\text{eff}} = M_{\text{n,th}}/M_{\text{n,sp}}$ . <sup>f</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.2.

Non è stato osservato alcun miglioramento del grado di controllo della polimerizzazione rispetto all'utilizzo del catalizzatore clorurato  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  (Figura 5.12). Sembra invece che, utilizzando  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}/\text{L}$ , le polimerizzazioni siano molto più lente e passi molta meno carica (Figura 5.13). In realtà questi due fenomeni possono essere riconducibili al basso grado di purezza del catalizzatore, in quanto la concentrazione reale di Fe è minore di 5 mM.

Per quanto riguarda la variazione del potenziale applicato, sembra che valori di  $E_{\text{app}}$  particolarmente positivi ( $E_{\text{app}} = E_{\text{pc}} + 120$  mV) portino ad avere un processo che è complessivamente più lento, ma con l'ottenimento di polimeri meno dispersi. Questo però non è accompagnato da un miglioramento dei pesi molecolari che, anzi, aumentano ancora di più spostandosi verso valori alti e tipici di processi FRP. Per potenziali

nell'intorno del picco catodico non si registrano invece grosse variazioni nei parametri del processo.

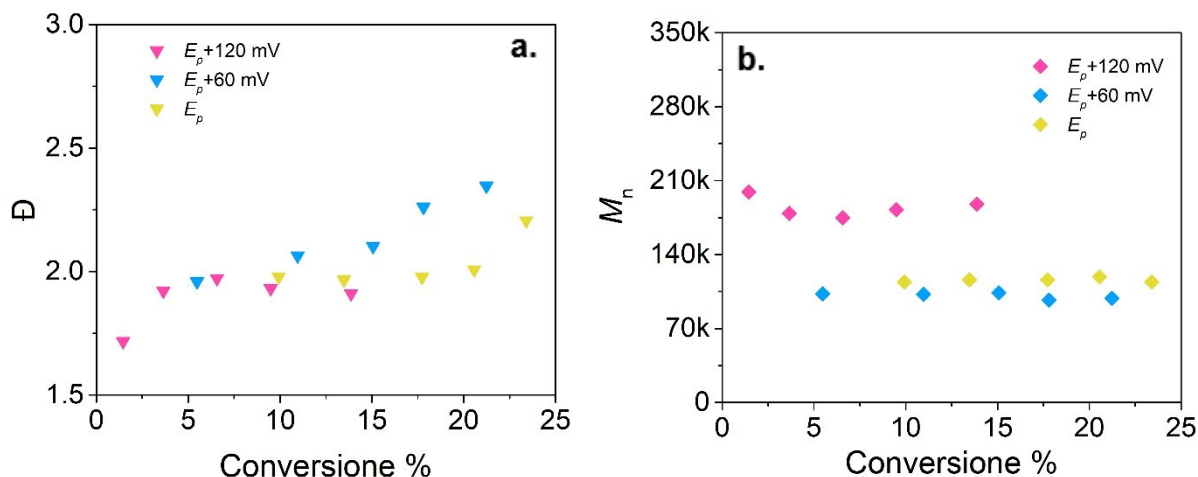


Figura 5.12: Andamento **a.** della dispersità  $D$  e **b.** del peso molecolare medio numerico sperimentale  $M_{n,sp}$  per eATRP di MMA con Fe<sup>III</sup>Br/L 5 mM e EBPA 15 mM in DMF/MMA 1/1 (v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M a 50°C applicando diversi potenziali:  $E_{pc}+120$  mV (rosa),  $E_{pc}+60$  mV (azzurro) e  $E_{pc}$  (giallo).

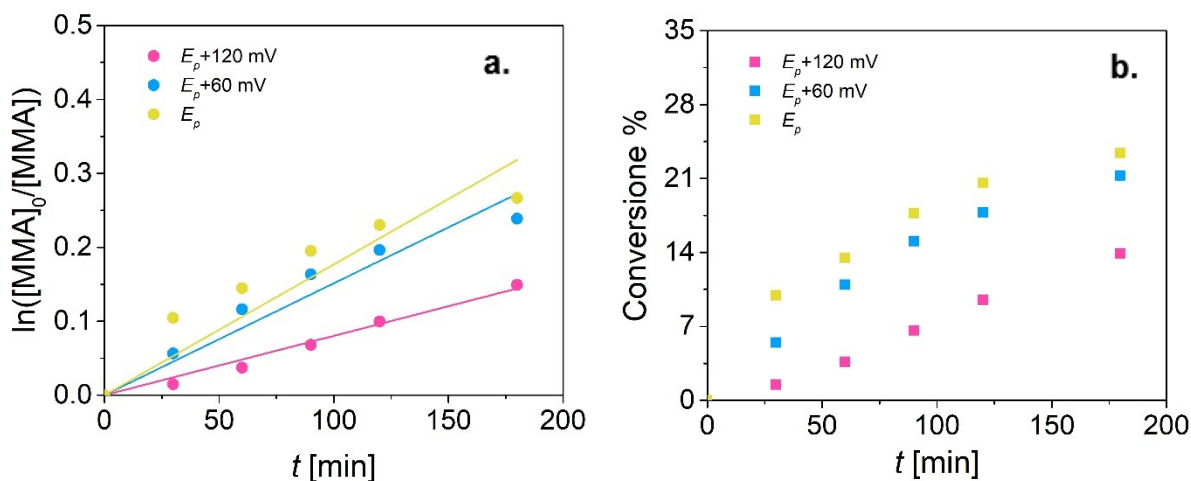


Figura 5.13: **a.** plot cinetico del primo ordine con la relativa regressione lineare e **b.** andamento della conversione in funzione del tempo  $t$  per eATRP di MMA con Fe<sup>III</sup>Br/L 5 mM e EBPA 15 mM in DMF/BA 1/1 (v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M a 50°C applicando diversi potenziali:  $E_{pc} + 120$  mV (rosa),  $E_{pc} + 60$  mV (azzurro) e  $E_{pc}$  (giallo).

In sintesi, possiamo concludere che la specie attivante del catalizzatore investigato (Fe<sup>II</sup>X/L e/o Fe<sup>II</sup>/L) sia capace di attivare il legame C-X, sebbene piuttosto lentamente. Invece, la specie disattivante del catalizzatore non è in grado di disattivare



significativamente i radicali propaganti in concentrazioni catalitiche (5 mM) e  $T \leq 70$  °C. Ciò ha portato a polimerizzazioni non controllate. L'analisi dei pesi molecolari dimostra un significativo contributo OMRP durante la polimerizzazione di BA. La cattura di radicali secondari propaganti da parte dei complessi di Fe(II) abbassa il peso molecolare di PBA di circa due ordini di grandezza rispetto ad una polimerizzazione radicalica tradizionale. Questo contributo OMRP non è però sufficiente per garantire una polimerizzazione controllata.



## 6. *e*ATRP CATALIZZATA DA FeBr<sub>3</sub>

Come già discusso nella sezione 2.2.1, ioni alogenuri provenienti da sali di varia natura fungono da leganti in ATRP catalizzata da ferro. Utilizzando FeBr<sub>3</sub> come catalizzatore, l'equilibrio ATRP è governato dalla coppia redox Fe<sup>III</sup>Br<sub>4</sub><sup>-</sup> / Fe<sup>II</sup>Br<sub>3</sub>L<sup>-</sup>, dove il complesso Fe<sup>II</sup>Br<sub>3</sub>L<sup>-</sup> (con L molecola di solvente) rappresenta la specie attivante il processo, mentre l'anione Fe<sup>III</sup>Br<sub>4</sub><sup>-</sup> il disattivatore. L'utilizzo di solventi polari porta ad una eccessiva stabilizzazione di Fe<sup>II</sup>Br<sub>3</sub>L<sup>-</sup>, che si traduce in una sua minor reattività e, quindi, in una meno efficiente attivazione delle specie dormienti. Per questo motivo è stato deciso di cambiare solvente rispetto agli esperimenti di *e*ATRP visti finora in questo lavoro di tesi, passando dalla DMF al meno polare anisolo. Lo scopo è quello di ottenere un maggior controllo del processo utilizzando concentrazioni ancora più basse di catalizzatore.

In questo solvente, però, l'elevata resistenza al passaggio di corrente può rappresentare un problema per la conduzione di un'elettrosintesi in un ambiente particolarmente apolare. L'utilizzo di un anodo sacrificale in ferro come contro elettrodo può limitare questo inconveniente, perché viene evitata la presenza di un separatore tra compartimento anodico e catodico. Un contro elettrodo sacrificale in Fe non solo diminuisce la resistenza del sistema, ma inoltre apporta ioni ferro aggiuntivi in soluzione.

### 6.1 CARATTERIZZAZIONE VOLTAMMETRICA DI FeBr<sub>3</sub> IN ANISOLO

Ogni esperimento è stato condotto in una cella elettrochimica a sette colli termostata a 25°C, nella quale viene preparata la soluzione di lavoro costituita da FeBr<sub>3</sub> 1 mM e *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M in anisolo. Il tutto è stato poi degassato per almeno 30 minuti tramite un flusso costante di azoto.

È stata usata una configurazione a tre elettrodi, con un elettrodo lavorante di carbone vetroso (GC), un contro elettrodo costituito da un filo di Pt e un elettrodo di riferimento a

base di Ag/AgI immerso in una soluzione di *n*-Bu<sub>4</sub>NI 0.1 M in DMF. Tutti i potenziali sono riportati contro la coppia redox ferrocenio/ferrocene (Fc<sup>+</sup>/Fc) usato come standard interno.

Per valutare l'effetto dell'aggiunta di ioni Br<sup>-</sup> al sistema è stata preparata una soluzione stock di *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 0.2 M in anisolo, dalla quale sono stati effettuati dei prelievi di volume noto tramite delle siringhe.

### 6.1.1 RESPONSO VOLTAMMETRICO DI FeBr<sub>3</sub> ED EFFETTO DEI BROMURI

In Figura 6.1 sono riportati i voltammogrammi di FeBr<sub>3</sub> e il picco dell'ossidazione degli ioni Br<sup>-</sup> registrati in anisolo (Fig. 6.1a) e in acetonitrile<sup>40</sup> (Fig. 6.1b) dopo l'aggiunta di diverse quantità di ioni bromuro.

In anisolo, in assenza di ioni Br<sup>-</sup> in soluzione, il segnale di FeBr<sub>3</sub> presenta un picco molto largo sia in riduzione che in ossidazione. Gli equilibri di speciazione di FeBr<sub>3</sub>, una volta che viene solvatato, riguardano specie di-, tri- e tetra-bromurate, con possibili molecole di solvente che completano la sfera di coordinazione<sup>38</sup>. Basta l'aggiunta di un solo equivalente di ioni bromuro per osservare la formazione di un sistema di picchi reversibili e ben definiti. Nelle aggiunte successive gli ioni Br<sup>-</sup> non si legano al centro metallico: questo è ben visibile dal segnale voltammetrico di FeBr<sub>3</sub> che non viene ulteriormente modificato. Inoltre, aumenta in intensità il picco irreversibile situato a 0.21 V vs Fc<sup>+</sup>/Fc, associato all'ossidazione di Br<sup>-</sup> in soluzione.

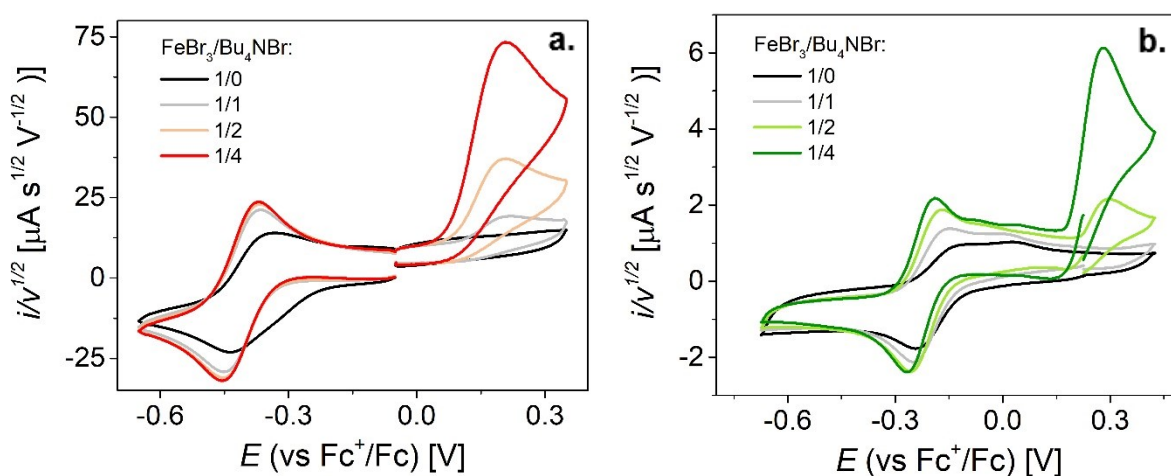


Figura 6.1: **a.** Voltammetria ciclica di FeBr<sub>3</sub> 1 mM in anisolo + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M, registrata su glassy carbon a  $\nu = 0.2$  V/s e  $T = 25^\circ\text{C}$ , in assenza e in presenza di diverse concentrazioni di *n*-Bu<sub>4</sub>NBr; **b.** Voltammetria ciclica di FeBr<sub>3</sub> 1 mM in acetonitrile + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M, registrata a  $\nu = 0.1$  V/s da Dadashi-Silab *et al*<sup>40</sup>, in assenza e in presenza di diverse concentrazioni di *n*-Bu<sub>4</sub>NBr.

In queste condizioni le uniche specie contenenti ferro stabili in soluzione sono  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_4^{2-}$ .



In acetonitrile non basta nemmeno l'aggiunta di quattro equivalenti di ioni bromuro per ottenere un'unica coppia di picchi. Per quanto riguarda il segnale in riduzione, la specie dominante di Fe(III) è rappresentata da  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-$ ; la speciazione di Fe(II) è molto più complessa e perciò si notano molteplici picchi nel ramo anodico. Inoltre, fino all'aggiunta del secondo equivalente tutti gli ioni  $\text{Br}^-$  si legano al centro metallico e la loro ossidazione non si vede.

Un'altra grande differenza è rappresentata dal fatto che in anisolo il responso voltammetrico di  $\text{FeBr}_3$  cade a potenziali circa 190 mV più negativi rispetto che in acetonitrile, con una separazione dei picchi pari a 85 mV.

### 6.1.2 DETERMINAZIONE DI $D$ , $E^\circ$ E $k^\circ$

La determinazione del coefficiente di diffusione è già stata discussa nella sezione 4.2.2. In presenza di quattro equivalenti di ioni  $\text{Br}^-$  l'unica coppia redox stabile contenente ferro in anisolo è  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_4^{2-}$ , e il processo globale può essere descritto dall'Equazione 6.1. A tale scopo è stata registrata una serie di voltammogrammi a diverse velocità di scansione ( $\nu$ ), dalla quale è stato possibile ricavare l'andamento lineare della corrente di picco catodico ( $|i_{pc}|$ ) contro  $\nu^{1/2}$ . Dalla pendenza della retta (Figura 6.2b) è stato quindi calcolato il coefficiente di diffusione della specie  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-$  tramite l'equazione 4.8. Il valore calcolato è riportato in Tabella 6.1.

Come visto per  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$ , il potenziale standard della coppia  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_4^{2-}$  è stato calcolato nell'ipotesi secondo cui i coefficienti di diffusione e i coefficienti di attività della specie ossidata e ridotta non differiscano di molto, per cui  $E^\circ \approx E_{1/2}$  (Equazione 4.9). Il potenziale di semionda viene calcolato come semi-somma dei potenziali di picco catodico e anodico, come per un sistema reversibile (TE nernstiano). Il valore di  $E^\circ$  calcolato in questo modo è riportato in Tabella 6.1.

Infine, anche per il calcolo della costante standard di velocità del trasferimento elettronico ( $k^\circ$ ) è stata seguita la procedura già descritta per  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  (sezione 4.2.3). In

Figura 6.2c è riportato il fitting dei dati sperimentali con il polinomio di quinto grado, mentre il valore di  $k^0$  calcolato è inserito in Tabella 6.1.

Tabella 6.1:  $E^0$ ,  $D$  e  $k^0$  per Fe<sup>III</sup>Br<sub>4</sub><sup>-</sup> in anisolo + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 4 mM a 25 °C.

	$E^0$ vs Fc <sup>+/0</sup> (V)	$D \times 10^6$ (cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$k^0 \times 10^3$ (cm s <sup>-1</sup> )
Fe <sup>III</sup> Br <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-0.413±0.001	1.45±0.09	3.78±0.15

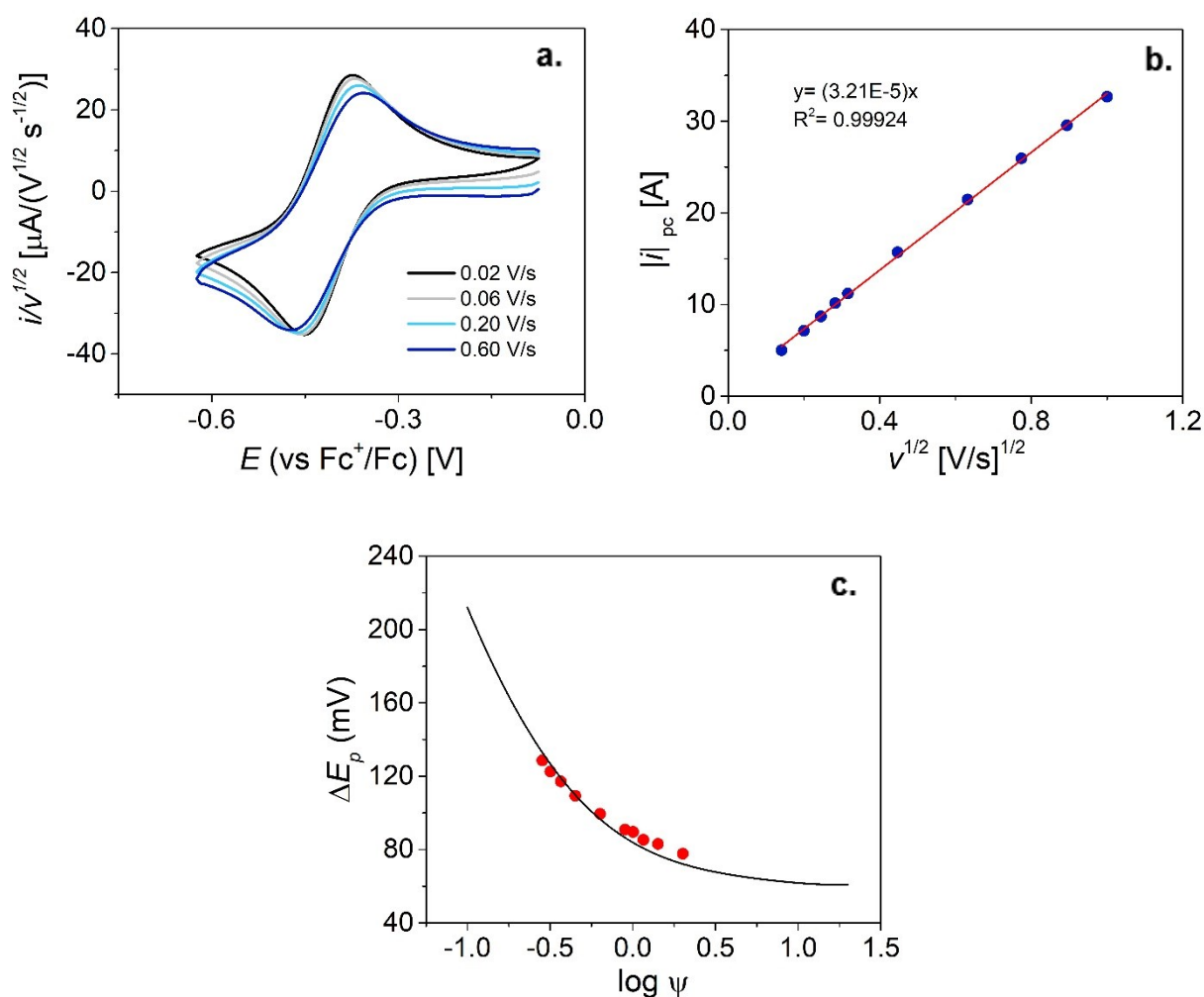


Figura 6.2: **a.** Voltammetria ciclica di FeBr<sub>3</sub> 1 mM in anisolo + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 4 mM registrata su un elettrodo di glassy carbon a diverse velocità di scansione del potenziale a  $T = 25$  °C; **b.** regressione lineare della corrente di picco catodico  $i_{pc}$  contro  $v^{1/2}$ ; **c.** fitting dei dati sperimentali  $\Delta E_p$  vs  $\log \psi$  per la riduzione di Fe<sup>III</sup>Br<sub>4</sub><sup>-</sup>.

## 6.1.3 RESPONSO VOLTAMMETRICO IN MISCELA ANISOLO/MMA

In Figura 6.3 sono riportati i voltammogrammi di  $\text{FeBr}_3$  registrati in anisolo puro e in miscela anisolo/MMA 1/1 (v/v).

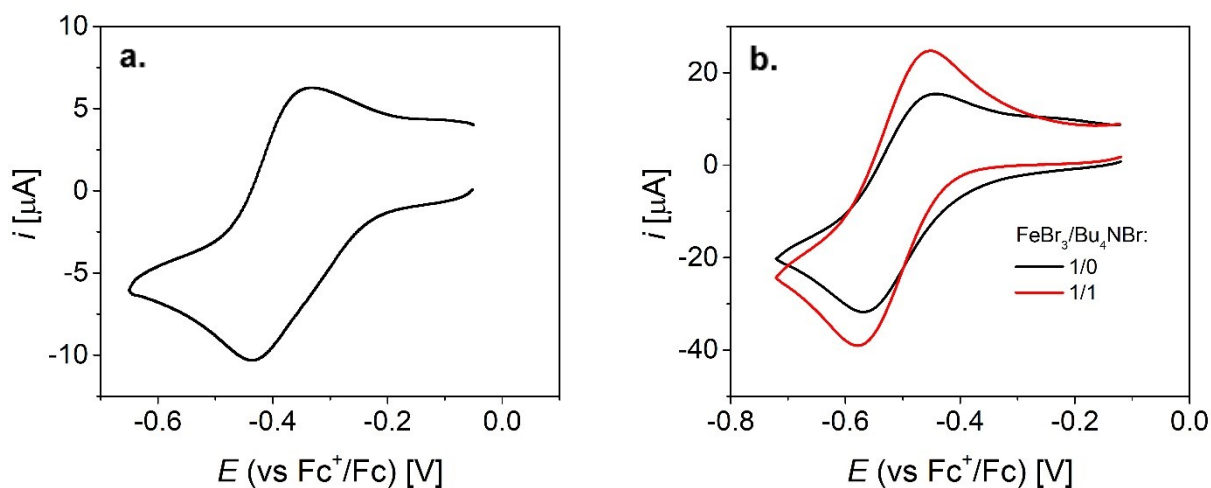


Figura 6.3: **a.** Voltammetria ciclica di  $\text{FeBr}_3$  1 mM in anisolo +  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2 M registrata su un elettrodo di glassy carbon a  $v = 0.2$  V/s e  $T = 25$  °C; **b.** Voltammetria ciclica di  $\text{FeBr}_3$  1.88 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) +  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2 M registrata su un elettrodo di glassy carbon a  $v = 0.2$  V/s e  $T = 70$  °C in assenza (nero) e in presenza di 1 equivalente di  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  (rosso)

La principale differenza riguarda il picco catodico che nel caso dell'analisi in miscela anisolo/MMA risulta essere più stretto rispetto che in anisolo puro. Comunque il sistema presenta ancora la speciazione di Fe(III), ma pare che la presenza di 50% monomero avvicini i potenziali di riduzione delle diverse specie di Fe(III). Il picco anodico, invece, presenta la stessa forma sia in anisolo puro che in miscela con MMA.

Un'altra differenza è che il responso voltammetrico di  $\text{FeBr}_3$  in miscela anisolo/MMA è collocato a potenziali più negativi di circa 120 mV rispetto al voltammogramma registrato in anisolo puro.

Come accadeva in anisolo puro, anche in miscela anisolo/MMA basta l'aggiunta di un equivalente di ioni  $\text{Br}^-$  per ottenere un voltammogramma stretto e ben definito, spostato a potenziali leggermente più negativi di circa 10 mV.

Infine, dalla Figura 6.4, nella quale è riportato il voltammogramma di  $\text{FeBr}_3$  in miscela anisolo/MMA e in presenza dell'iniziatore EBPA in concentrazione 23.6 mM, si può notare un leggero effetto catalitico.

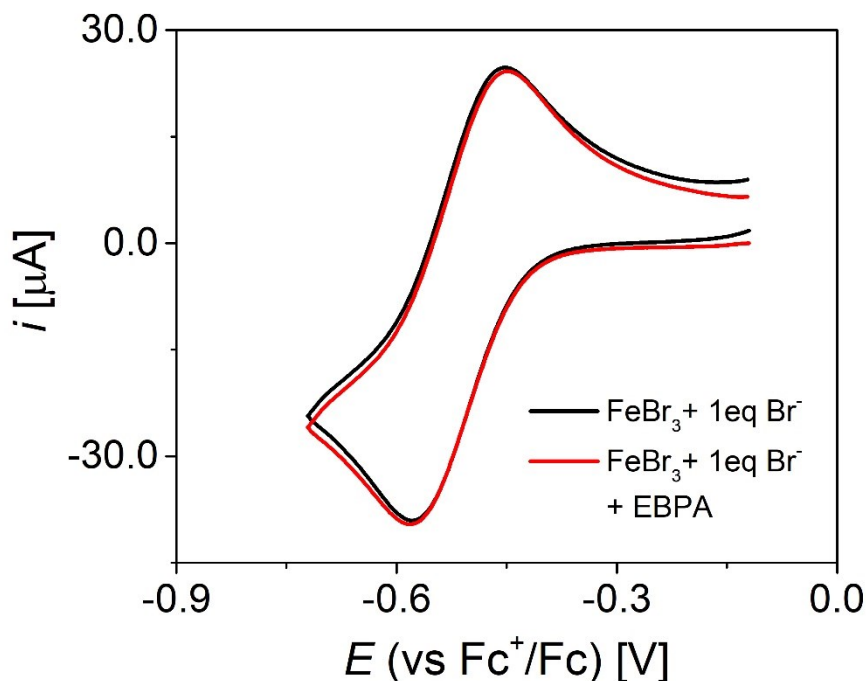


Figura 6.4: Voltammetria ciclica di FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 1.88 mM in assenza (in nero) e presenza di EBPA 23.6 mM (in rosso), registrata a 70°C con elettrodo di glassy carbon alla velocità di scansione del potenziale di 0.2 V/s.

## 6.2 *e*ATRP POTENZIOSTATICA IN CELLA SEPARATA

### 6.2.1 PROCEDURA GENERALE E PARAMETRI PER LA VALUTAZIONE DEL PROCESSO

Tutti gli esperimenti *e*ATRP sono stati condotti in una cella a sette colli, nei quali vengono inseriti gli elettrodi o vengo avvitati dei tappi a tenuta stagna. La cella viene termostata e si effettua un'operazione di degassaggio con un flusso di azoto costante per tutta la durata dell'esperimento. Gli elettrodi che vengono inseriti in cella sono:

- 1) un elettrodo lavorante in carbone vetroso, utilizzato per registrare le voltammetrie iniziali;
- 2) un elettrodo di riferimento Ag/AgI/ 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NI in DMF;



- 3) un controelettrodo in grafite (sezione 3.2.3) in un compartimento separato;
- 4) un elettrodo lavorante costituito da una retina di platino (*platinum mesh*), utilizzato per l'elettrolisi.

La cella viene inizialmente caricata con solvente, monomero ed elettrolita di supporto in modo da ottenere 15 mL di una miscela anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M. Dopo aver registrato alcuni voltammogrammi di background, si procede con l'introduzione in cella della quantità desiderata di catalizzatore e di una quantità equimolare di *n*-Bu<sub>4</sub>NBr. Successivamente vengono registrati dei voltammogrammi alla temperatura di esercizio in modo da ottenere il potenziale di riduzione del complesso di Fe(III). Infine, si inserisce l'iniziatore di radicali EBPA e si registra un voltammogramma per verificare la presenza di un effetto catalitico.

A questo punto si lascia degassare la soluzione per circa 30 minuti agitando vigorosamente, poi si inserisce il WE di platino in soluzione: applicando il potenziale desiderato la polimerizzazione ha inizio. Durante l'elettrolisi, che viene condotta in un regime di agitazione costante, vengono effettuati dei campionamenti periodici per seguire la cinetica del processo.

I parametri per la valutazione del processo sono gli stessi riportati nella sezione 5.1.2.

## 6.2.2 RESISTENZA DELLA SOLUZIONE ED EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DELL'ELETTROLITA DI SUPPORTO

Lo studio della polimerizzazione di metilmetacrilato (MMA) è stato condotto in una soluzione di FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 1.88 mM e in presenza di Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> come elettrolita di supporto. I risultati sono riportati in Tabella 6.2.

Per prima cosa è stata effettuata una polimerizzazione esplorativa applicando un potenziale  $E_{app} = E_{1/2} - 60$  mV (Entry 1). La corrente inizialmente registrata, passante tra WE e CE, era molto bassa ed è continuata a diminuire nel tempo, anche se molto lentamente. Al termine delle sei ore di polimerizzazione non è stata notata la comparsa di polimero, né dall'analisi GPC né dall'analisi NMR.

Questo risultato può essere dovuto all'elevata resistenza della soluzione al passaggio di carica che non permette di sfruttare il vantaggio intrinseco dell'*e*ATRP di controllare

in modo preciso il rapporto tra le concentrazioni di attivatore e disattivatore ( $C_{M^{z+1}}/C_{M^z}$ ), e quindi la velocità della polimerizzazione. Dall'equazione di Nernst (Equazione 1.16), nell'approssimazione in cui  $E^{\ominus} \approx E_{1/2}$ , si può notare come applicando un potenziale  $E_{app} = E_{1/2} - 60 \text{ mV}$  il rapporto tra le concentrazioni  $[Fe(II)]/[Fe(III)]$  sulla superficie dell'elettrodo risulta pari a 10. Il potenziale applicato tramite il potenziostato all'elettrodo lavorante è però costituito da due parti (Equazione 6.2): una rappresenta la caduta ohmica  $iR$  dovuta alla resistenza della soluzione elettrolitica tra WE e RE, mentre la parte rimanente è il potenziale effettivamente applicato al WE.

$$E_{app} = (E_{WE} - E_{RE}) + iR \quad 6.2$$

Il valore di  $E_{1/2}$  viene ricavato dal voltammogramma registrato durante la preparazione del *se-tup* sperimentale, compensando il potenziale misurato per la presenza della caduta ohmica  $iR$  tramite il compensatore a feedback positivo di cui è equipaggiato il potenziostato. Tale compensazione, però, non viene effettuata durante la polimerizzazione, in quanto sia la resistenza della soluzione  $R$  che la corrente  $i$  tendono a cambiare durante il processo. La resistenza  $R$  dipende dalla resistività del mezzo e dalla distanza tra WE e RE; quindi, in solventi particolarmente apolari il termine  $iR$  dell'Equazione 6.2 acquisisce molta importanza e il potenziale effettivamente applicato al WE non è quello voluto. L'effetto della resistenza della soluzione può essere osservato dalle voltammetrie cicliche registrate con e senza compensazione della resistenza della soluzione. Non applicando la compensazione nemmeno alle voltammetrie iniziali il segnale risulta deformato, con una separazione dei picchi molto ampia (Figura 6.5a). Inoltre, durante l'elettrolisi circola una corrente molto più grande di quella che si osserva in voltammetria e quindi il contributo  $iR$  è molto più grande.

Tabella 6.2: eATRP di MMA con FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 1.88 mM + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in diverse concentrazioni come elettrolita di supporto, *T* = 70 °C <sup>a</sup>.

Entry	[ <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub> ] (M)	<i>E</i> <sub>app</sub> - <i>E</i> <sub>1/2</sub> (mV)	Conv. %	10 <sup>4</sup> <i>k</i> <sub>app</sub> <sup>d</sup> (min) <sup>-1</sup>	<i>M</i> <sub>n,sp</sub> <sup>e</sup> (g/mol)	<i>M</i> <sub>n,th</sub> <sup>f</sup> (g/mol)	<i>D</i>	<i>I</i> <sub>eff</sub> <sup>g</sup>	<i>Q</i> <sub>sp</sub> (C)	<i>Q</i> <sub>th</sub> <sup>h</sup> (C)
1 <sup>b</sup>	0.2	-60	<5	/	/	/	/	/	/	2.72
2 <sup>b</sup>	0.2	-340	59.7	30.6	11184	12074	1.41	1.08	9.76	2.72
3 <sup>b</sup>	0.1	-340	36.4	14.8	7811	7449	1.54	0.95	10.70	2.72
4 <sup>c</sup>	0.3	-340	46.4	36.7	8984	9433	1.45	1.05	9.18	2.72

<sup>a</sup> [MMA]:[EBPA]:[Fe]= 100:0.51:0.04. <sup>b</sup> tempo di reazione 6h. <sup>c</sup> tempo di reazione 3h. <sup>d</sup> Calcolato come la pendenza della retta ln([M]<sub>0</sub>/[M]) vs *t*. <sup>e</sup> Peso molecolare medio numerico da analisi GPC. <sup>f</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.3. <sup>g</sup> Efficienza di iniziazione, *I*<sub>eff</sub> = *M*<sub>n,th</sub>/*M*<sub>n,sp</sub>. <sup>h</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.2.

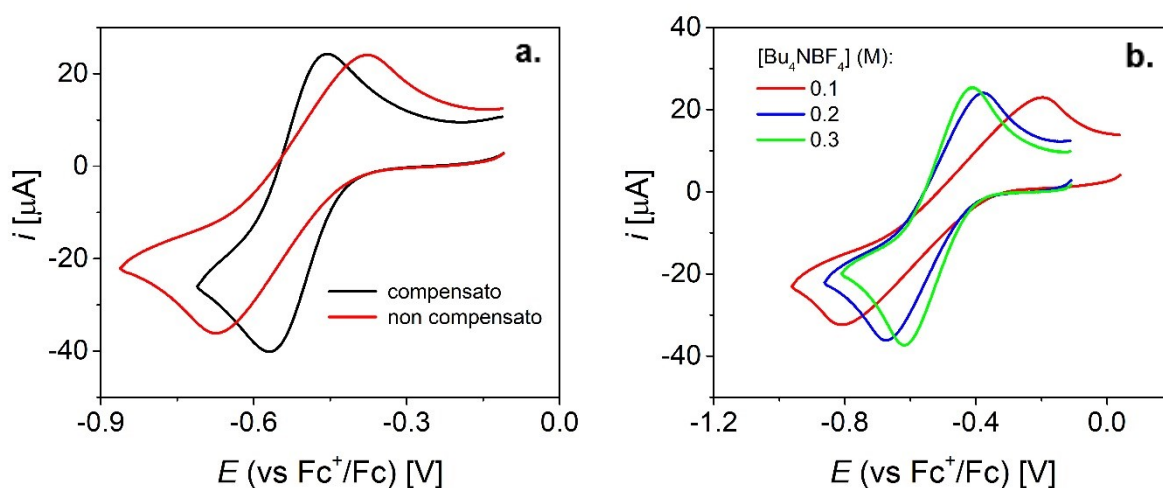


Figura 6.5: **a.** Voltammometria ciclica di FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 1.88 mM compensando (in nero) e non compensando (in rosso) la caduta ohmica, registrata a 70 °C con elettrodo di glassy carbon alla velocità di scansione del potenziale di 0.2 V/s; **b.** Voltammometria ciclica di FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 1.88 mM, registrate nelle stesse condizioni di prima ma con diverse concentrazioni di *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>: 0.1 M (rosso), 0.2 M (blu) e 0.3 M (verde).

Si è deciso quindi di applicare un potenziale tale per cui tutto il Fe(III) che arriva sulla superficie dell'elettrodo viene velocemente ridotto a Fe(II). Utilizzando *E*<sub>app</sub> = *E*<sub>1/2</sub> – 340 mV (Entry 2) è stata ottenuta una polimerizzazione caratterizzata da un discreto grado di controllo: la dispersità, *D* rimane sempre sotto l'1.5 e diminuisce nel tempo, mentre il peso molecolare medio numerico sperimentale *M*<sub>n,sp</sub> cresce con la conversione in modo lineare (Figura 6.6, blu). In Figura 6.7 sono riportati degli esempi di cromatogrammi ottenuti dall'analisi GPC dei campioni estratti periodicamente dalla cella di reazione. Lo

studio cinetico mostra come sia la conversione che il logaritmo  $\ln\left(\frac{C_M^0}{C_M}\right)$  inizialmente crescano in modo lineare nel tempo ma poi tendano ad un valore costante (Figura 6.8, blu): questo, come l'elevata carica passata durante l'esperimento  $Q_{sp}$ , può essere un sintomo della presenza di terminazioni premature dei radicali in crescita. Il valore dell'efficienza di iniziazione  $I_{eff}$  è prossimo a 1, quindi il processo di disattivazione operato da  $Fe^{III}Br_4^-$  è efficace.

Un altro modo per ridurre la resistenza della soluzione di lavoro è quello di lavorare ad alte concentrazioni di elettrolita di supporto. Come si può vedere dalla Figura 6.5b, aumentando la concentrazione di  $n-Bu_4NBF_4$  il voltammogramma tende a diventare sempre più reversibile, con la separazione dei picchi che diminuisce da 610 mV ( $n-Bu_4NBF_4$  0.1 M) a 210 mV ( $n-Bu_4NBF_4$  0.3 M).

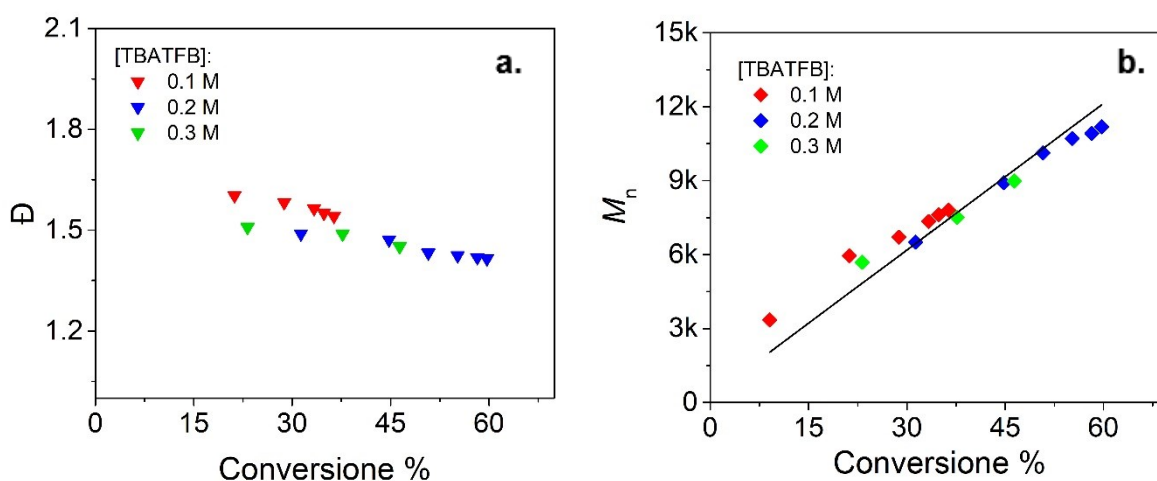


Figura 6.6: Andamento **a.** della dispersità  $D$  e **b.** del peso molecolare medio numerico sperimentale  $M_{n,sp}$  per eATRP di MMA con  $FeBr_3$  1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) +  $n-Bu_4NBr$  1.88 mM con diverse concentrazioni di  $n-Bu_4NBF_4$ : 0.1 M (in rosso), 0.2 M (in blu) e 0.3 M (in verde). La retta in nero rappresenta l'andamento del peso molecolare medio numerico teorico  $M_{n,th}$ .

Sono stati quindi effettuati degli esperimenti eATRP variando la concentrazione dell'elettrolita di supporto  $n-Bu_4NBF_4$ . Come ci si aspettava, lavorando con una concentrazione di  $n-Bu_4NBF_4$  pari a 0.1 M la polimerizzazione è risultata più lenta e leggermente meno controllata rispetto all'esperimento condotto con una concentrazione pari a 0.2 M (Figura 6.6 e Figura 6.8, rosso). Lavorando invece con una concentrazione di  $n-Bu_4NBF_4$  pari a 0.3 M (nonostante i dati si riferiscano alle prime tre ore) non si è registrato un aumento della velocità di polimerizzazione e di controllo del processo. Nei

limiti dell'errore sperimentale le polimerizzazioni con  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  pari a 0.2 M o 0.3 M si possono considerare equivalenti (Figura 6.6 e Figura 6.8, verde). Quindi, esiste un valore limite di concentrazione dell'elettrolita di supporto (pari a circa 0.2 M) oltre il quale non ha senso andare poiché ad un suo aumento non coincide un commisurato miglioramento del processo.

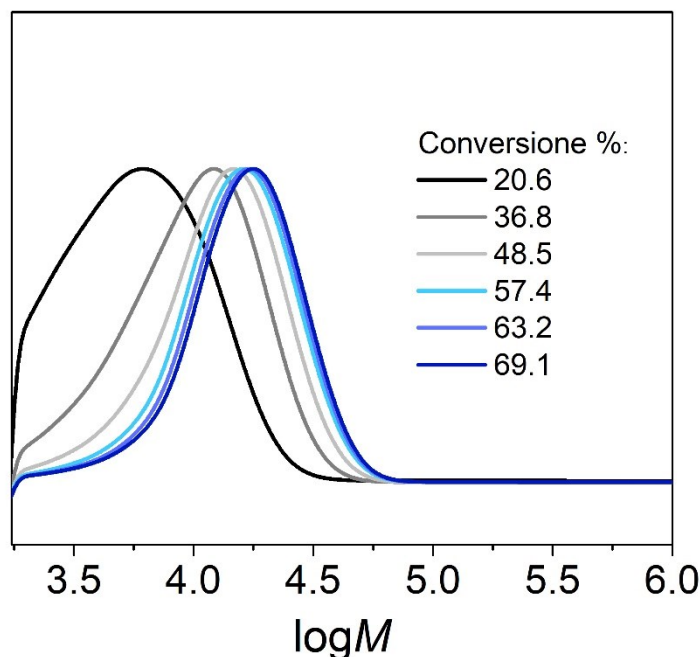


Figura 6.7: Cromatogrammi GPC dei diversi campioni prelevati durante il processo di  $e\text{ATRP}$  di MMA con  $\text{FeBr}_3$  1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) +  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2 M +  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  1.88 mM,  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $E_{\text{app}} = E_{1/2} - 340$  mV.

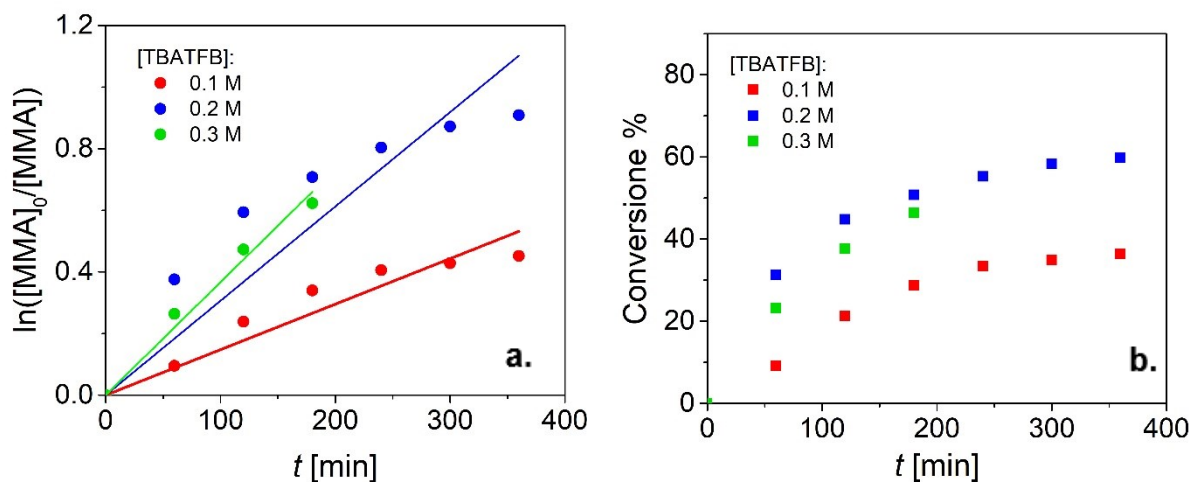


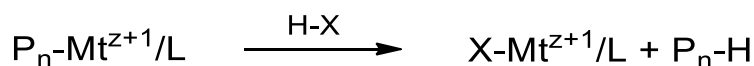
Figura 6.8: **a.** plot cinetico del primo ordine con la relativa regressione lineare e **b.** andamento della conversione in funzione del tempo  $t$  per  $e\text{ATRP}$  di MMA con  $\text{FeBr}_3$  1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) +  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  1.88 mM con diverse concentrazioni di  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ : 0.1 M (in rosso), 0.2 M (in blu) e 0.3 M (in verde).

## 6.2.3 CONFRONTO TRA ANISOLO NON ANIDRO E ANISOLO ANIDRO

La forma delle cinetiche riportate in Figura 6.8 suggerisce che nell'ambiente di reazione la concentrazione dei radicali propaganti non rimane costante durante la polimerizzazione (sezione 1.2). L'andamento a plateau del grafico di  $\ln\left(\frac{C_M^0}{C_M}\right)$  contro il tempo e l'elevata carica passata durante il processo di polimerizzazione sono indice della presenza di eventi di terminazione prematuri. Infatti, ogni evento di terminazione porta all'accumulo di una molecola di Fe(III) che necessita di essere rigenerata per via elettrochimica. Questo si traduce in un eccesso di carica sperimentale ( $Q_{sp}$ ) rispetto a quella teorica ( $Q_{th}$ ), calcolata come la carica necessaria per trasformare quantitativamente tutto il Fe(III) in Fe(II) (Equazione 5.2).

Ciononostante, come si può vedere dai pesi molecolari e dalla dispersità, sembra che tali reazioni di terminazione non influenzino più di tanto il controllo del processo.

Oltre ai classici meccanismi di terminazione (disproporzione e accoppiamento) si devono considerare anche quelle reazioni che coinvolgono la formazione di un complesso organometallico. A tal proposito, è già stata descritta la reazione nota come *catalyzed radical termination* (CRT, Schema 1.6) che può coinvolgere il trasferimento di un atomo di idrogeno da un radicale in crescita ad un altro, portando alla terminazione dei due. Un'altra reazione di terminazione nota come *reductive radical termination* (RRT, Schema 6.1) può avvenire mediante protonolisi della specie organometallica  $P_n-Mt^{z+1}/L$  che porta alla terminazione del radicale  $P_n^\bullet$  a  $P_n-H$ . In questo caso, il protone può provenire da un'altra specie donatrice H-X, come per esempio l'acqua o altri solventi protici. L'acqua avventizia presente in solventi non anidri può quindi essere una fonte di terminazione prematura delle catene in crescita<sup>72</sup>.



Schema 6.1: Meccanismo RRT.

Tutti gli esperimenti di eATRP descritti sopra (Tabella 6.2) sono stati condotti in anisolo non anidro. Per confermare la presenza di terminazioni di tipo RRT è stato condotto lo stesso esperimento prima in anisolo non anidro (Tabella 6.3, Entry 1) e poi in

<sup>72</sup> Thevenin, L.; Fliedel, C.; Matyjaszewski, K.; Poli, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 42, 4489-4499.

anisolo anidro (Tabella 6.3, Entry 2). In entrambi i casi si registra un valore di dispersità inferiore 1.5 per tutta la durata dell'esperimento e  $M_{n,sp}$  cresce in modo lineare con la conversione, anche se in anisolo anidro sembra esserci un leggero miglioramento per quanto riguarda il controllo del processo (Figura 6.9).

Tabella 6.3: *e*ATRP di MMA con FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 1.88 mM,  $T = 70$  °C e applicando  $E_{app} = E_{1/2} - 340$  mV per 6 h <sup>a</sup>.

Entry	Anisolo	Conv. %	$10^4 k_{app}^b$ (min) <sup>-1</sup>	$M_{n,sp}^c$ (g/mol)	$M_{n,th}^d$ (g/mol)	$\mathcal{D}$	$I_{eff}^e$	$Q_{sp}$ (C)	$Q_{th}^f$ (C)
1	Non anidro	59.7	30.6	11184	12074	1.41	1.08	9.76	2.72
2	anidro	69.1	34.1	13475	13940	1.38	1.03	11.49	2.72

<sup>a</sup> [MMA]:[EBPA]:[Fe]= 100:0.51:0.04. <sup>b</sup> Calcolato come la pendenza della retta  $\ln([M]_0/[M])$  vs  $t$ . <sup>c</sup> Peso molecolare medio numerico da analisi GPC. <sup>d</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.3. <sup>e</sup> Efficienza di iniziazione,  $I_{eff} = M_{n,th}/M_{n,sp}$ . <sup>f</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.2.

Per quanto riguarda la cinetica (Figura 6.10), in anisolo anidro sembra che la polimerizzazione sia nel complesso più veloce, tranne che per le prime due ore dell'esperimento, con un valore di  $k_{app}$  più elevato e una maggiore conversione dopo le sei ore. Ma la differenza maggiore sta nella linearità dell'andamento di  $\ln\left(\frac{C_M^0}{C_M}\right)$  contro il tempo, che non tende a rallentare dopo tre ore come invece accadeva per la polimerizzazione condotta nel solvente non anidro. La carica passata resta comunque elevata e l'efficienza di iniziazione ottima.

Tutte queste osservazioni portano a pensare che in anisolo non anidro vi sia la presenza di un qualche processo che porta alla terminazione prematura di alcune catene, processo invece assente quando la polimerizzazione viene condotta in anisolo anidro. Dato che l'unica differenza è il contenuto di acqua del solvente, si suppone che tale processo sia una reazione RRT.

Negli esperimenti successivi è stato deciso di utilizzare anisolo anidro come solvente per *e*ATRP.

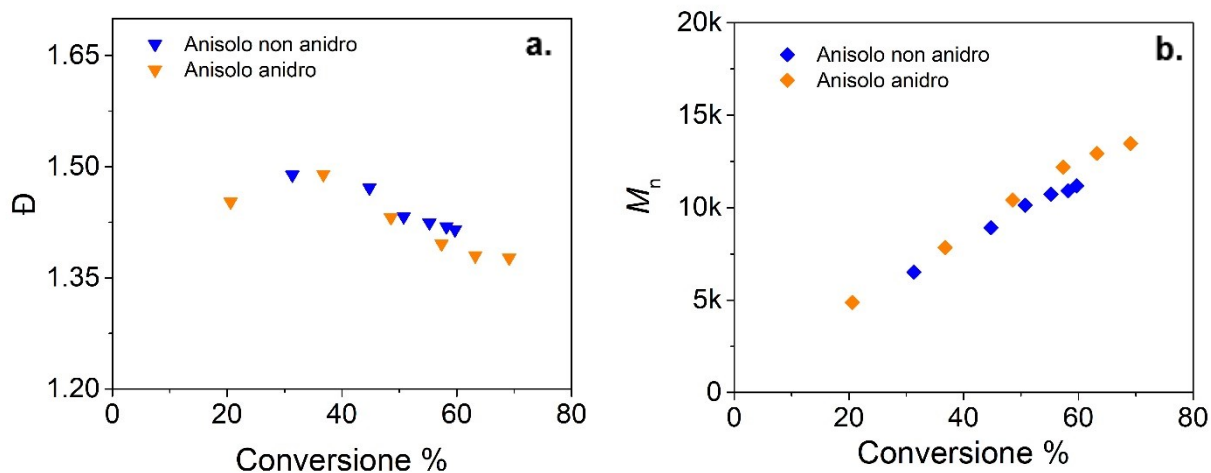


Figura 6.9: Andamento **a.** della dispersità  $D$  e **b.** del peso molecolare medio numerico sperimentale  $M_{n,sp}$  per eATRP di MMA con FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF 0.2 M + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 1.88 mM utilizzando come solvente anisolo non anidro (blu) e anisolo anidro (arancione).

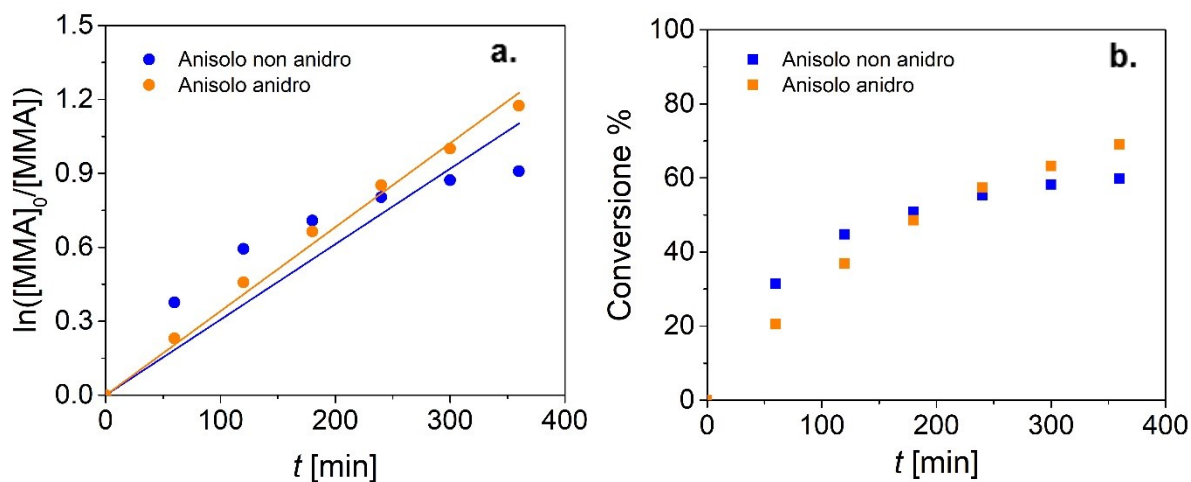


Figura 6.10: **a.** plot cinetico del primo ordine con la relativa regressione lineare e **b.** andamento della conversione in funzione del tempo  $t$  per eATRP di MMA con FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF 0.2 M + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 1.88 mM utilizzando come solvente anisolo non anidro (blu) e anisolo anidro (arancione).

#### 6.2.4 EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE DEL CATALIZZATORE

L'attivazione catalitica dell'alogenuro alchilico e l'equilibrio ATRP che si instaura nell'ambiente di reazione sono governati dalla coppia redox  $Fe^{III}Br_4^- / Fe^{II}Br_3L^-$ , con  $L$  molecola di solvente. Entrambe queste specie di ferro sono presenti in sistemi che



contengono quantità equimolari di catalizzatore e  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}^{38}$ , anche se in quantità diversa in base alla polarità del solvente (6.2.1). Aumentare la concentrazione di catalizzatore dovrebbe, quindi, portare ad un aumento sia della velocità che del controllo del processo.

In Tabella 6.4 sono riportati i risultati di una serie di *e*ATRP condotte in soluzioni a diverse concentrazioni di  $\text{FeBr}_3$  in anisolo/MMA 1/1 (v/v) a  $70^\circ\text{C}$ .

Tabella 6.4: *e*ATRP di MMA con  $\text{FeBr}_3$  in diverse concentrazioni e  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  equimolare, EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) +  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2 M,  $T = 70^\circ\text{C}$  e applicando  $E_{\text{app}} = E_{1/2} - 340$  mV per 6 h.

Entry	[MMA]:[EBPA]:[Fe]	Conv. %	$10^4 k_{\text{app}}^{\text{a}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$M_{\text{n,sp}}^{\text{b}}$ (g/mol)	$M_{\text{n,th}}^{\text{c}}$ (g/mol)	$\mathcal{D}$	$I_{\text{eff}}^{\text{d}}$	$Q_{\text{sp}}$ (C)	$Q_{\text{th}}^{\text{e}}$ (C)
1	100:0.51:0.02	23.4	7.9	7774	4888	1.80	0.63	6.88	1.36
2	100:0.51:0.04	69.1	34.1	13475	13940	1.38	1.03	11.49	2.72
3	100:0.51:0.08	67.7	34.4	15036	13657	1.35	0.91	13.10	5.44

<sup>a</sup> Calcolato come la pendenza della retta  $\ln([M]_0/[M])$  vs  $t$ . <sup>b</sup> Peso molecolare medio numerico da analisi GPC. <sup>c</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.3. <sup>d</sup> Efficienza di iniziazione,  $I_{\text{eff}} = M_{\text{n,th}}/M_{\text{n,sp}}$ . <sup>e</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.2.

Dal confronto dei valori di dispersità e di conversione ottenuti utilizzando concentrazioni di  $\text{FeBr}_3$  pari a 0.94 mM (Entry 1) e 1.88 mM (Entry 2) si conferma un aumento della velocità e del controllo della polimerizzazione al raddoppiare della concentrazione di catalizzatore. In entrambi i casi i pesi molecolari crescono con la conversione (Figura 6.11), le cinetiche sono lineari (Figura 6.12) e la carica sperimentale è sempre superiore al valore teorico, ma utilizzando basse concentrazioni di catalizzatore si registra una diminuzione dell'efficienza di iniziazione  $I_{\text{eff}}$ : questo, insieme ad una dispersità elevata, può essere il sintomo di una disattivazione non molto efficace.

Raddoppiando ancora la concentrazione del catalizzatore fino a 3.76 mM (Entry 3) non si osservano, invece, miglioramenti nella conduzione del processo. Questo, purtroppo, può essere dovuto a limiti della strumentazione utilizzata per l'elettrosintesi. Il passaggio di una corrente elevata, dovuta alla grande quantità di specie elettroattiva, unitamente ad un'alta resistenza del sistema, hanno portato il potenziostato ad una condizione di *overload*: lo strumento non è più stato in grado di sostenere il potenziale tra WE e CE necessario al passaggio dell'elevato valore di corrente tra questi due

elettrodi, e ciò ha portato all'impossibilità di controllare il valore di  $E_{app}$  tra WE e RE specialmente nella parte iniziale dell'esperimento. Non è quindi possibile fare un confronto serio tra i due esperimenti.

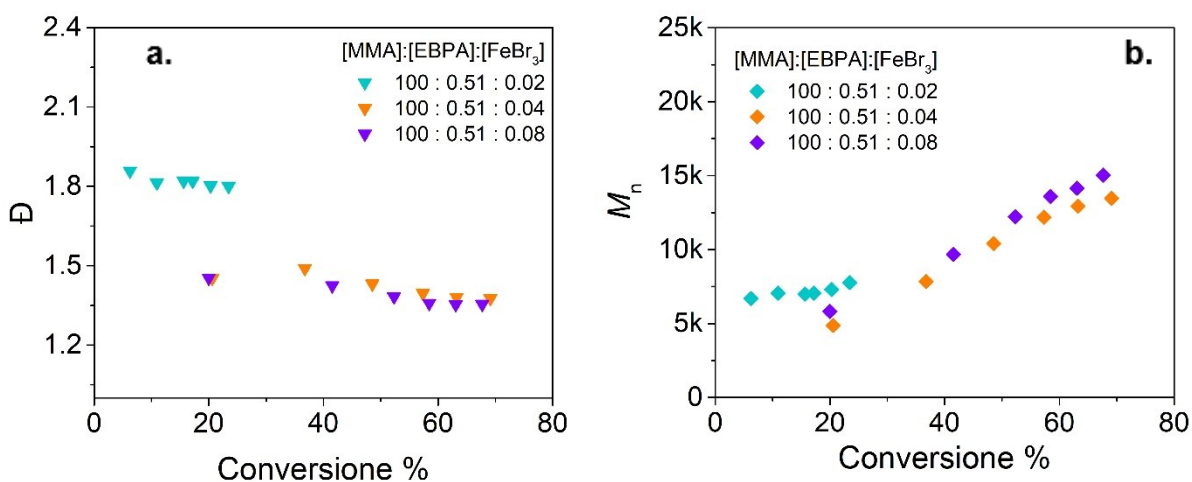


Figura 6.11: Andamento **a.** della dispersità  $D$  e **b.** del peso molecolare medio numerico sperimentale  $M_{n,sp}$  per eATRP di MMA con FeBr<sub>3</sub> e  $n$ -Bu<sub>4</sub>NBr equimolare, EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) +  $n$ -Bu<sub>4</sub>NBF 0.2 M, utilizzando diverse concentrazioni di catalizzatore: 0.94 mM (azzurro), 1.88 mM (arancione) e 3.76 mM (viola).

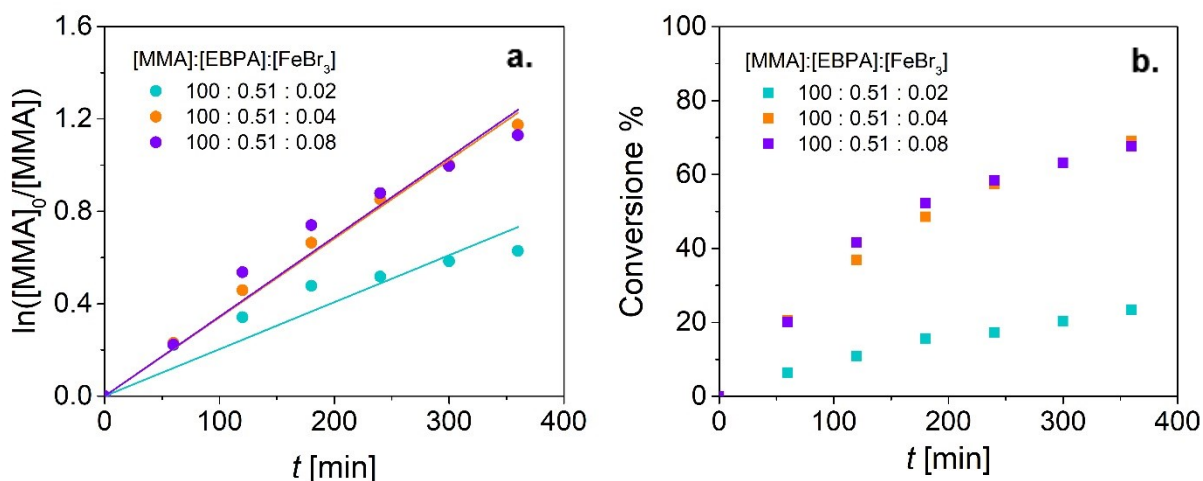


Figura 6.12: **a.** plot cinetico del primo ordine con la relativa regressione lineare e **b.** andamento della conversione in funzione del tempo  $t$  per eATRP di MMA con FeBr<sub>3</sub> e  $n$ -Bu<sub>4</sub>NBr equimolare, EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) +  $n$ -Bu<sub>4</sub>NBF 0.2 M, utilizzando diverse concentrazioni di catalizzatore: 0.94 mM (azzurro), 1.88 mM (arancione) e 3.76 mM (viola).

## 6.3 *e*ATRP POTENZIOSTATICA CON ANODO SACRIFICALE DI FERRO

La resistenza al passaggio di carica presente nel sistema è un grande limite per un processo *e*ATRP. Inoltre, il complesso *set-up* sperimentale costituito da tre elettrodi e di un separatore tra WE e CE non è molto appetibile per un possibile utilizzo su scala industriale. Entrambi questi problemi possono essere in parte risolti utilizzando come CE un anodo sacrificale di ferro, il quale andrà inoltre ad ossidarsi rilasciando in soluzione ioni ferro che possono partecipare all'equilibrio ATRP.

La procedura sperimentale è la stessa vista nella sezione 6.2.1, con l'unica differenza che nella soluzione di lavoro vengono inseriti due equivalenti aggiuntivi di *n*-Bu<sub>4</sub>NBr per complessare gli ioni Fe liberati dall'ossidazione del CE. In queste condizioni le seguenti reazioni avvengono agli elettrodi:



In Tabella 6.5 sono riportati i risultati ottenuti per un processo *e*ATRP condotto in una soluzione di FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM, *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 5.64 mM ed EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) a 70°C, utilizzando un filo di ferro arrotolato a spirale come CE.

Tabella 6.5: *e*ATRP di MMA utilizzando un anodo sacrificale di ferro, con FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 5.64 mM, *T* = 70°C e applicando  $E_{\text{app}} = E_{1/2} - 340$  mV per 6 h<sup>a</sup>.

Entry	Conv. %	10 <sup>4</sup> <i>k</i> <sub>app</sub> <sup>b</sup> (min) <sup>-1</sup>	<i>M</i> <sub>n,sp</sub> <sup>c</sup> (g/mol)	<i>M</i> <sub>n,th</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	<i>D</i>	<i>I</i> <sub>eff</sub> <sup>e</sup>	<i>Q</i> <sub>sp</sub> (C)	<i>Q</i> <sub>th</sub> (C) <sup>f</sup>
1	60.6	26.7	11330	12253	1.24	1.08	19.90	2.72

<sup>a</sup> inizialmente [MMA]:[EBPA]:[Fe] = 100:0.51:0.04. <sup>b</sup> Calcolato come la pendenza della retta ln([M]<sub>0</sub>/[M]) vs *t*. <sup>c</sup> Peso molecolare medio numerico da analisi GPC. <sup>d</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.3. <sup>e</sup> Efficienza di iniziazione,  $I_{\text{eff}} = M_{\text{n,th}}/M_{\text{n,sp}}$ . <sup>f</sup> Calcolato tramite l'Equazione 5.2.

I risultati ottenuti descrivono una polimerizzazione molto ben controllata. La dispersità diminuisce nel tempo arrivando a  $\bar{D} = 1.24$ , mentre i pesi molecolari medi  $M_{n,sp}$  aumentano con la conversione (Figura 6.13). La conversione cresce nel tempo e la cinetica è lineare (Figura 6.14), anche se la costante di velocità apparente  $k_{app}$  calcolata risulta inferiore rispetto all'esperienza condotta con la stessa concentrazione di FeBr<sub>3</sub> ma con il CE in cella separata (Tabella 6.4, Entry 2). Questo può essere dovuto a due fattori:

- 1) l'iniziale eccesso di ioni Br<sup>-</sup> rispetto al catalizzatore ha portato alla stabilizzazione della specie ridotta Fe<sup>II</sup>Br<sub>4</sub><sup>2-</sup> incapace di attivare l'alogenuro alchilico<sup>38</sup>, rallentando la cinetica di attivazione;
- 2) l'ossidazione dell'anodo sacrificale ha rilasciato ioni Fe<sup>3+</sup> nell'ambiente di reazione i quali, legando gli ioni Br<sup>-</sup> presenti, hanno aumentato la concentrazione del disattivatore Fe<sup>III</sup>Br<sub>4</sub><sup>-</sup>.

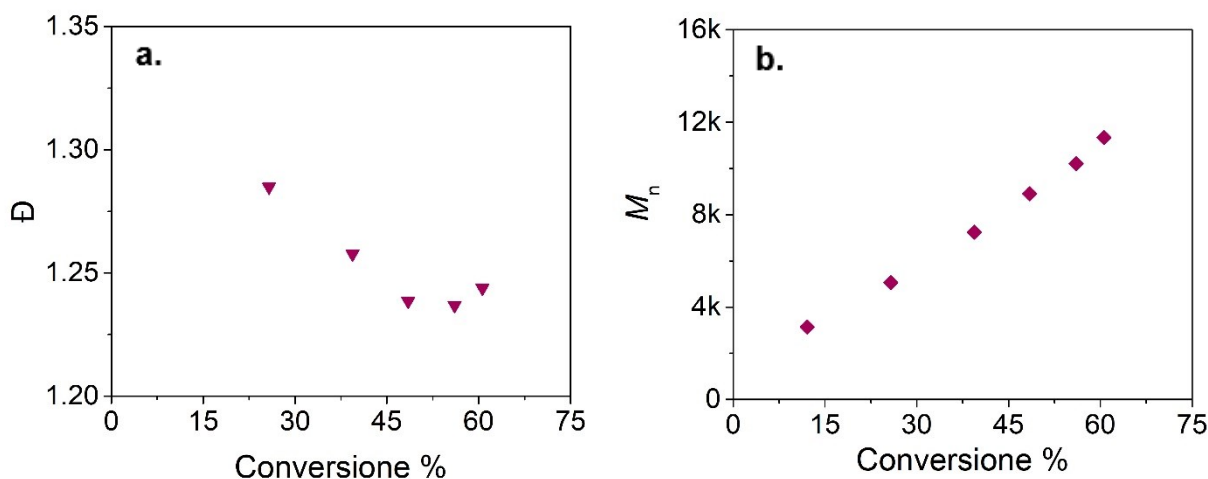


Figura 6.13: Andamento **a.** della dispersità  $\bar{D}$  e **b.** del peso molecolare medio numerico sperimentale  $M_{n,sp}$  per eATRP di MMA con FeBr<sub>3</sub> 1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) + *n*-Bu<sub>4</sub>NBF 0.2 M + *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 5.64 mM utilizzando un anodo sacrificale in ferro.

La maggior carica passata, la minor velocità e la minore dispersità rispetto all'utilizzo di un CE in cella separata (Tabella 6.4, Entry 2), portano a pensare che gli ioni rilasciati in soluzione dall'ossidazione dell'anodo di ferro siano per la maggior parte ioni Fe<sup>3+</sup>. Per confermare questa ipotesi è stata effettuata l'ossidazione di un filo di ferro in una soluzione di *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.2 M e *n*-Bu<sub>4</sub>NBr 7.52 mM in anisolo. In questa cella, il controlettrodo è stato inserito in un comparto separato per non influenzare gli ioni

rilasciati dall'ossidazione del Fe metallico. Al termine dell'elettrolisi ( $Q_{\text{tot}} = 8.16 \text{ C}$ ) è stata registrata una voltammetria su un elettrodo a disco rotante di glassy carbon (RDE, Figura 6.15). La forma della voltammetria e l'intensità della corrente chiaramente indicano che lo ione dominante è  $\text{Fe}^{3+}$ , in quanto una elevata corrente limite catodica viene registrata ad un potenziale  $< -0.5 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ . Invece, una piccola corrente di anodica viene registrata per un potenziale  $> -0.3 \text{ V vs Fc}^+/\text{Fc}$ , che indica la formazione di una piccola quantità di  $\text{Fe}^{2+}$ .

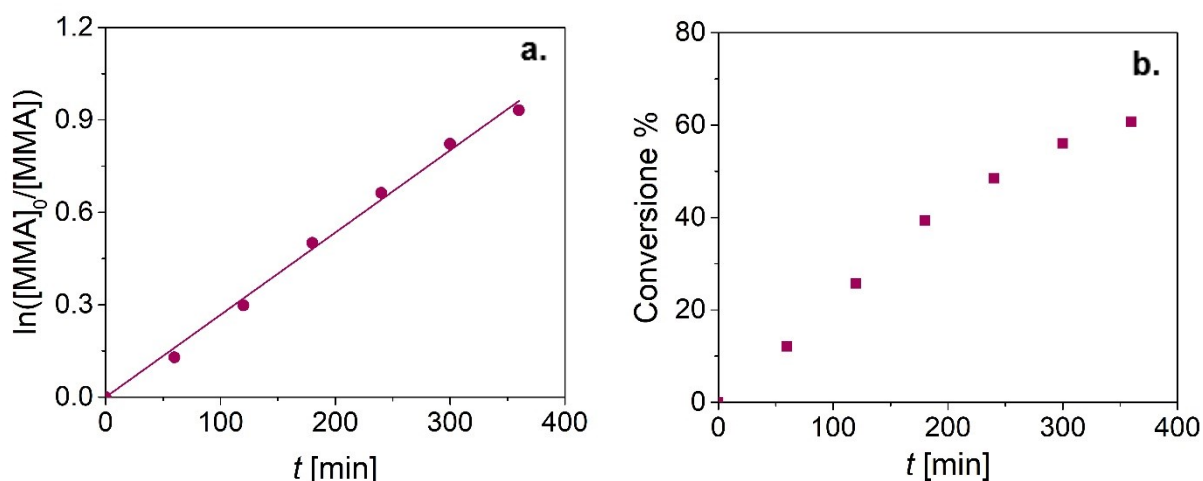


Figura 6.14: **a.** plot cinetico del primo ordine con la relativa regressione lineare e **b.** andamento della conversione in funzione del tempo  $t$  per eATRP di MMA con  $\text{FeBr}_3$  1.88 mM e EBPA 23.6 mM in anisolo/MMA 1/1 (v/v) +  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2 M +  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  5.64 mM utilizzando un anodo sacrificale in ferro.

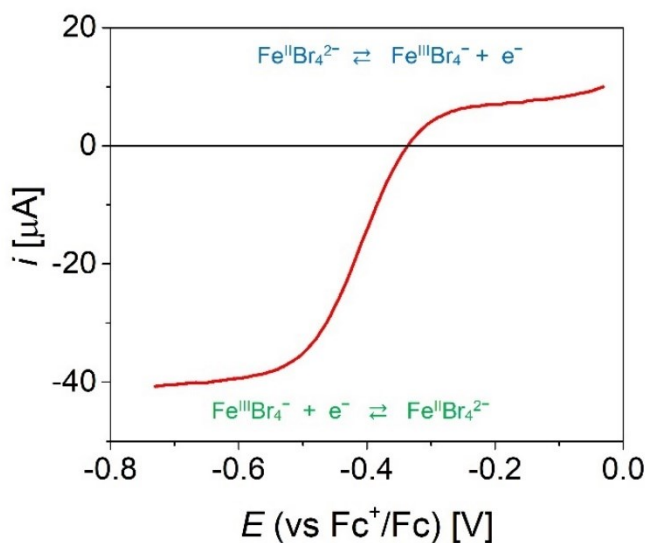


Figura 6.15: Voltammetria degli ioni Fe rilasciati in seguito a 2 ore di elettrolisi ( $i = 1.13 \text{ mM}$ ) di un filo di ferro in anisolo +  $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$  0.2 M +  $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$  7.52 mM registrata su RDE di glassy carbon a  $\omega = 1000 \text{ rpm}$ ,  $v = 0.01 \text{ V/s}$  e  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ .  $V_{\text{tot}} = 15 \text{ mL}$ .

Possiamo quindi concludere che l'utilizzo di un CE di Fe in *e*ATRP in anisolo porta principalmente al rilascio di ioni Fe(III), che combinandosi con Br<sup>-</sup> causano un aumento della concentrazione di disattivatore Fe<sup>II</sup>Br<sub>4</sub><sup>-</sup>. Di conseguenza, questo migliora il grado di controllo della polimerizzazione rispetto ad una *e*ATRP in cella separata.

## 7. CONCLUSIONI

Gli obiettivi principali di questo lavoro di tesi sono stati la comprensione, lo sviluppo e l'ottimizzazione del processo di polimerizzazione radicalica controllata mediante elettrocatalisi con complessi di ferro.

Prima di tutto sono stati sintetizzati e studiati i complessi 2-piridilammino-*N,N*-bis(2-metilen-4,6-diclorofenolato) di ferro(III)  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{X}/\text{L}$ , dove X è un atomo di cloro o di bromo. In particolare, l'attenzione è stata concentrata sul complesso clorurato poiché, a differenza del corrispettivo complesso bromurato, è stato ottenuto con un grado di purezza accettabile. Dalle analisi voltammetriche di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  in DMF è stato osservato che, in tale solvente, il complesso dissocia in  $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{L}^+$  e  $\text{Cl}^-$ , e che la velocità di scansione del potenziale va ad influenzare l'equilibrio di dissociazione. Anche l'immissione di una fonte di ioni cloruro altera il responso voltammetrico: in presenza di un largo eccesso di  $\text{Et}_4\text{NCl}$ , rispetto al complesso di Fe(III), è stata osservata una sola coppia quasi-reversibile di picchi, attribuita al processo redox  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L} / \text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}/\text{L}^-$ . In tali condizioni è stato possibile determinare il coefficiente di diffusione della specie  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  e la costante standard di velocità del trasferimento elettronico,  $k^0$ , per il processo considerato.

Successivamente è stata studiata la bontà di  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}/\text{L}$  come catalizzatore per un processo di *e*ATRP, senza però ottenere buoni risultati. I dati ottenuti per la polimerizzazione di metilmetacrilato sembrano indicare la presenza di un processo simile ad una polimerizzazione radicalica non controllata (*free radical polymerization*, FRP). Variazioni del potenziale applicato,  $E_{\text{app}}$ , e della temperatura non sembrano influenzare più di tanto il processo. Tuttavia, passando alla polimerizzazione di butilacrilato è stato notato un certo grado di controllo per quanto riguarda i pesi molecolari medi numerici sperimentali  $M_{n,\text{sp}}$ , controllo attribuibile alla maggior tendenza dei monomeri acrilati a formare specie organometalliche con il catalizzatore: ciò dimostra la presenza di un significativo contributo OMRP durante la polimerizzazione di questo monomero, contributo che però non è sufficiente a garantire una polimerizzazione controllata. L'utilizzo del complesso bromurato come catalizzatore per la polimerizzazione di metilmetacrilato non ha portato ad alcuna variazione significativa rispetto ai risultati precedentemente ottenuti.

In conclusione, i risultati ottenuti per le polimerizzazioni catalizzate da tali complessi ammino-bis(fenolati) non si avvicinano minimamente a quelli reperibili in letteratura per i processi ATRP che utilizzano gli stessi catalizzatori. La minor concentrazione di catalizzatore utilizzata e la temperatura molto più bassa alla quale è stato condotto il processo sembrano aver influito negativamente sull'efficienza di disattivazione ATRP.

Infine, si è passati allo studio del processo *e*ATRP catalizzato da  $\text{FeBr}_3$  in anisolo, nel quale l'equilibrio è governato dalla coppia redox  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^- / \text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_3\text{L}^-$ , dove il complesso  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_3\text{L}^-$  rappresenta la specie attivante il processo, mentre l'anione  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-$  il disattivatore. L'utilizzo di solventi polari porta ad una eccessiva stabilizzazione di  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_3\text{L}^-$ , che si traduce in una meno efficiente attivazione delle specie dormienti. Dalla caratterizzazione voltammetrica di  $\text{FeBr}_3$  in anisolo si è osservato come basta l'aggiunta di un solo equivalente di *n*- $\text{Bu}_4\text{NBr}$  per spostare l'equilibrio di speciazione verso le specie tetra-bromurate  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-$  e  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_4^{2-}$ , specie che sono le uniche stabili nel caso in cui vengano inseriti in soluzione quattro equivalenti di ioni  $\text{Br}^-$ . Anche in questo caso sono stati determinati il coefficiente di diffusione della specie  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-$  e la costante standard di velocità del trasferimento elettronico,  $k^0$ , per il processo redox che riguarda la coppia  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-/\text{Fe}^{\text{II}}\text{Br}_4^{2-}$ .

Si è passati quindi allo studio dell'efficienza di  $\text{FeBr}_3$  come catalizzatore per il processo di *e*ATRP di metilmetacrilato condotto in una miscela anisolo/MMA 1/1 (v/v). Il primo ostacolo incontrato ha riguardato l'elevata resistenza del solvente al passaggio di carica che ha portato ad un'elevata caduta ohmica tra WE e RE. L'applicazione di un potenziale molto negativo e l'utilizzo di un'elevata concentrazione di elettrolita di supporto hanno permesso di arginare in parte questo problema. I risultati ottenuti rispecchiano una polimerizzazione caratterizzata da un buon grado di controllo, con valori di dispersità inferiori a 1.5 e pesi molecolari simili a quelli teorici.

La presenza di acqua avventizia nel solvente può portare ad un aumento delle reazioni di terminazione attraverso il meccanismo *reductive radical termination* (RRT), con conseguente calo della concentrazione dei radicali in crescita e possibile perdita del controllo del processo. L'utilizzo di un solvente anidro, anche se più difficile da maneggiare, ha permesso l'ottenimento di cinetiche più lineari e di valori di dispersità leggermente inferiori.

Studiando l'effetto della concentrazione del catalizzatore è stato osservato che ad un suo aumento coincide un miglioramento sia della velocità che del grado di controllo della



polimerizzazione. Il *set-up* sperimentale però presenta dei limiti: il controlettrodo in cella separata concorre all'elevata resistenza del sistema al passaggio di carica, e questo porta il potenziostato in condizioni di *overload* quando passa un alto valore di corrente, limitando così l'utilizzo di  $\text{FeBr}_3$  a basse concentrazioni.

Per diminuire la resistenza del sistema e semplificare il *set-up* sperimentale è stato deciso di utilizzare un filo di ferro come anodo sacrificale durante l'elettrolisi. I risultati ottenuti sono promettenti: una cinetica lineare, dispersità pari a 1.24 e un ottimo accordo tra i pesi molecolari sperimentali e teorici identificano un buon grado di controllo di natura ATRP presente in questo sistema. Tale miglioramento può essere anche dovuto al rilascio di ioni  $\text{Fe}^{3+}$  in soluzione da parte dell'anodo, con conseguente aumento della concentrazione di disattivatore  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Br}_4^-$ .

L'utilizzo di un anodo sacrificale in ferro apre anche la strada ad una serie di potenziali applicazioni di tale sistema *e*ATRP che non sarebbero altrimenti possibili con l'utilizzo del classico controlettrodo in cella separata. Oltre a poter effettuare uno studio sistematico riguardo all'effetto che la concentrazione del catalizzatore ha sulla polimerizzazione, c'è anche la possibilità di generare il catalizzatore direttamente *in situ* ossidando il filo di ferro in soluzione e andando a complessare gli ioni  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{2+}$  formati tramite *n*- $\text{Bu}_4\text{NBr}$ . Sarebbe anche di grande interesse investigare la possibilità di effettuare la reazione inversa, andando così ad eliminare il catalizzatore presente nel polimero sintetizzato tramite elettrodeposizione degli ioni  $\text{Fe}^x$  su di un catodo di ferro.







# RINGRAZIAMENTI

Prima di tutto ringrazio l'intero gruppo di Elettrocatalisi ed Electrochimica Applicata (EAEG) dell'Università degli studi di Padova per avermi dato la possibilità e i mezzi materiali per condurre questo lavoro di tesi. Un ringraziamento particolare va ad Abdirisak e Marco, sia per avermi insegnato molto riguardo l'elettrochimica e l'ATRP, sia per l'immensa disponibilità e la grande pazienza nel correggere questo elaborato scritto. Ringrazio anche la Professoressa Cristina Tubaro per la disponibilità, i consigli e il supporto materiale fornitomi durante la sintesi dei complessi qui studiati.

Un grazie va anche a Sebastiano ed Enrico, senza di loro avrei imprecato di più e lavorato di meno... o forse il contrario. Ringrazio poi anche tutti i miei amici e tutti coloro che hanno reso meno pesanti questi cinque anni di studi.

Infine, ringrazio Catia, Paolo e Valentina, la mia famiglia. Senza di loro non sarei qui e, soprattutto, non sarei chi sono. Loro hanno reso possibile tutto questo, sia sul piano economico che umano.

*Grazie.*