

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

IL RUOLO DI Cu(0) NELLA POLIMERIZZAZIONE  
RADICALICA PER TRASFERIMENTO DI ATOMO  
CATALIZZATA DA COMPLESSI DI RAME

Relatore: Prof. Armando Gennaro

Controrelatore: Prof. Andrea Biffis

LAUREANDA: Lorandi Francesca

ANNO ACCADEMICO 2013/2014

---

*Alla zia Silvana*

# INDICE

1. INTRODUZIONE	1
1.1 ATRP: Polimerizzazione Radicalica per Trasferimento d'Atomo	1
1.1.1 Il catalizzatore	5
1.1.2 Il legante	6
1.1.3 L'iniziatore	12
1.1.4 Il monomero	13
1.1.5 I solventi	13
1.1.6 Il meccanismo	14
1.2 SET-LRP versus SARA-ATRP	17
1.2.1 RDRP in presenza di $\text{Cu}^0$	18
1.2.2 SET-LRP e SARA-ATRP: cinetiche a confronto	20
1.2.3 La specie attivante è $\text{Cu}^0$ o $\text{Cu}^I$ ?	23
1.2.4 Il $\text{Cu}^0$ "nascente" è presente in quantità significativa?	24
1.2.5 La disproporzione è istantanea? Si verifica la comproporzione?	25
1.2.6 ISET oppure OSET?	27
1.2.7 Risultati ottenuti in sistemi acquosi	28
1.3 Scopo della tesi	30
2. PARTE SPERIMENTALE	31
2.1 Prodotti utilizzati	31
2.1.1 Solvente	31
2.1.2 Monomero	31
2.1.3 Elettrolita di supporto	31
2.1.4 Complessi	31
2.2 Strumentazione	33
2.2.1 Elettrodi	33
2.2.2 Celle elettrochimiche	34
2.2.3 Strumentazione elettrochimica	34
2.3 Determinazione dell'area dell'elettrodo lavorante	35

3. CARATTERIZZAZIONE	37
3.1 Potenziali standard di riduzione ed effetto degli ioni alogenuri	38
3.1.1 Effetto della miscela MA/DMSO 2/1	48
3.2 Determinazione dei coefficienti di diffusione	53
3.3 Determinazione della costante di alidofilicità di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$ in DMSO	56
4. TECNICHE ELETTROCHIMICHE PER STUDI CINETICI	59
4.1 Cronoamperometria con RDE	60
4.2 Voltammetria ciclica con curve di lavoro teoriche	66
5. CINETICA DI ATTIVAZIONE DI R-X	72
5.1 Effetto dell'iniziatore e degli alogenuri	72
5.1.1 Determinazione di $k_{\text{act}}$ con etil $\alpha$ -bromoisobutirrato	78
5.2 Effetto del legante	87
5.3 Effetto del monomero	88
5.4 Attivazione di iniziatori che mimano il cloruro di vinile monomero	89
6. CINETICA DI DISPROPORZIONE DI $\text{Cu}^{\text{I}}$	93
6.1 Effetto del filo di rame	100
6.2 Effetto del legante	102
7. CONCLUSIONI	105

## ELENCO DELLE ABBREVIAZIONI

AIBN	Azo bi-isobutirronitrile
ARGET	Activator Regenerated by Electron Transfer
ATRP	Atom Transfer Radical polymerization
BnCl	Benzilcloruro
bpy	2,2'-bipiridina
CN	Cianuro
CRP	Controlled Radical polymerization
CV	Voltammetria ciclica
dHbpy	4,4'-di-n-eptil-2,2'-bipiridina
DMF	Dimetilformammide
DMSO	Dimetilsolfossido
dNbpy	4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina
DP	Grado di polimerizzazione
<i>e</i> ATRP	Electrochemically mediated Atom Transfer Radical Polymerization
EBriB	Etil $\alpha$ -bromo-isobutirrato
EtBrAc	Etilbromoacetato
Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	Tetraetilammonio tetrafluoroborato
Et <sub>4</sub> NBr	Tetraetilammonio bromuro
Et <sub>4</sub> NCl	Tetraetilammonio cloruro
GC	Glassy Carbon
HMTETA	1,1,4,7,10,10-esametiltriilentetrammina
HRC	Homogeneous Redox Catalysis
ICAR	Initiators for Continuous Activator Regeneration
ISET-AT	Trasferimento elettronico a sfera interna – trasferimento di atomo concertato
LSV	Linear Sweep Voltammetry
M	Monomero
MA	Metilacrilato
MBrP	Metilbromopropionato
MCP	Metilcloropropionato
MeCN	Acetonitrile
Me <sub>2</sub> CO	Acetone
Me <sub>6</sub> TREN	Tris(2-dimetilamminoetil)ammina

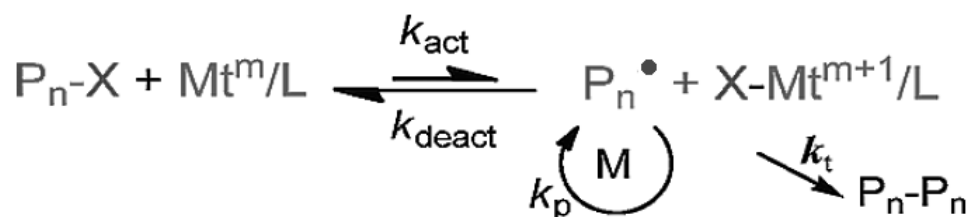
MEHQ	Monometiletero idrochinone
MW	Peso molecolare
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
OEOMA	Oligo(etileneossido)monometileteremetacrilato
OEObRP	Oligo(etileneossido)bromopropionato
OSET-C	Trasferimento elettronico a sfera esterna – concertato
OSET-SW	Trasferimento elettronico a sfera esterna – stepwise
PDI	Polidispersione
Ph	Fenile
PMDETA	Pentametildietilentriammina
PMMA	Polimetilmetacrilato
PMR	Principio di reversibilità microscopica
PS	Polistirene
PVC	Polivinilcloruro
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization
RDE	Rotating Disk Electrode
RDRP	Reversible-Deactivation Radical Polymerization
RTILs	Room Temperature Ionic Liquids
RX	Alogenuro alchilico (iniziatore ATRP)
SARA	Supplemental Activator and Reducing Agent
SCE	Elettrodo standard a calomelano
SET-LRP	Single Electron Transfer-Living Radical Polymerization
TE	Trasferimento Elettronico
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidinil-nitrossido
TPMA	Tris(2-piridilmetil)ammina
VC	Cloruro di vinile

# 1. INTRODUZIONE

## 1.1 ATRP: POLIMERIZZAZIONE RADICALICA PER TRASFERIMENTO D'ATOMO

I processi di polimerizzazione radicalica convenzionale consentono la produzione di circa 100 milioni di tonnellate di polimeri l'anno. Essi permettono però un controllo sull'architettura polimerica estremamente limitato: da questo deriva il successo delle polimerizzazioni radicaliche controllate (CRP), che consentono invece di monitorare l'architettura molecolare dei prodotti. Il termine CRP negli ultimi anni è stato sostituito, su indicazione della IUPAC, con RDRP, ovvero *Reversible-Deactivation Radical Polymerization*, descrivendo così concisamente il processo ed evitando l'uso del termine “polimerizzazione vivente”<sup>1</sup>.

Tra le più importanti RDRP troviamo i processi di NMP (*Nitroxide Mediated Polymerization*) e la RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization*), ma quella che sta assumendo sempre maggiore rilevanza è certamente l'ATRP (*Atom Transfer Radical Polymerization*). Questa tecnica è comparsa per la prima volta nelle pubblicazioni firmate da K. Matyjaszewski e Wang<sup>2</sup> e da M. Sawamoto e collaboratori,<sup>3</sup> nel 1995. Negli anni successivi il numero di articoli scientifici che trattano l'ATRP è cresciuto esponenzialmente.



**Figura 1.1:** Meccanismo generale di ATRP.

<sup>1</sup> Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.

<sup>2</sup> Wang, J.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.

<sup>3</sup> Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.

In generale una RDRP consente di controllare il processo di polimerizzazione sfruttando l'equilibrio dinamico tra specie attive e dormienti, in modo da ridurre la concentrazione di radicali, minimizzando le possibilità di terminazione.

Nell'ATRP i radicali che propagano sono prodotti dalla reazione tra un complesso di un metallo di transizione, generalmente il rame, che agisce da catalizzatore, e una specie dormiente contenente un legame carbonio-alogeno, che agisce da iniziatore, e che può essere un alogenuro alchilico  $RX$  o una catena macromolecolare disattivata  $P_n-X$ . L'iniziatore subisce la rottura omolitica del legame  $C-X$ ; l'alogeno viene quindi trasferito reversibilmente al catalizzatore, il quale contemporaneamente è soggetto ad un'ossidazione monoelettronica. Si tratta di un processo redox reversibile, pertanto il radicale generato può reagire con il monomero presente oppure con il centro metallico ossidato, ripristinando la specie dormiente (Figura 1.1).

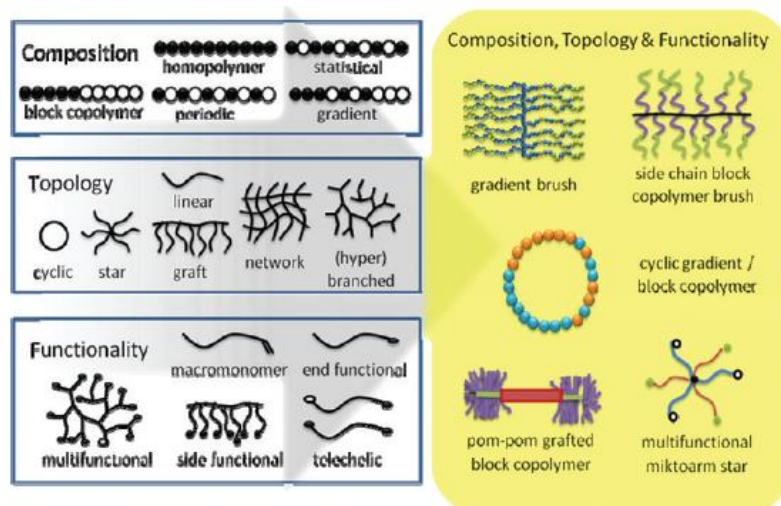
L'equilibrio è governato da una costante,  $K_{ATRP}$ , il cui valore nei solventi organici è generalmente compreso tra  $10^{-12}$  e  $10^{-4}$ . Sono quindi largamente favorite le specie dormienti, pertanto la concentrazione di radicali generati è molto bassa (tipicamente tra  $10^{-9}$  e  $10^{-7}$  M) e le reazioni di terminazione bimolecolari, quali l'accoppiamento radicalico e la disproporzione, sono fortemente limitate. Inoltre i processi di propagazione e disattivazione seguono una cinetica di primo ordine rispetto alla concentrazione di specie propaganti  $C_{P_n^\bullet}$ , mentre la velocità di terminazione dipende da  $C_{P_n^\bullet}^2$ , quindi risulta maggiormente diminuita.

Le catene propaganti vengono alternativamente attivate e disattivate garantendo un buon controllo nel processo. Questo permette di ottenere una crescita omogenea delle catene, ovvero una distribuzione ristretta di pesi molecolari (quindi bassa polidispersione, espressa dal rapporto tra peso molecolare medio ponderale e numerico,  $PDI = M_w/M_n < 1.1$ ) e architetture molecolari controllate, sia in termini di composizione dei polimeri prodotti (omopolimeri, copolimeri a blocchi, a gradiente,...) sia di topologia (lineari, a stella, reticolati, aggraffati,...).

Inoltre nel processo vengono preservate le funzionalità di fine catena, cioè i legami  $C-X$ : in tal modo il processo apre ad una grande varietà di reazioni di post-polimerizzazione (sostituzioni nucleofile ed elettrofile e reazioni radicaliche) finalizzate all'introduzione di diversi gruppi terminali specifici (Figura 1.2). Gli



stessi iniziatori di polimerizzazione possono essere utilizzati per introdurre delle funzionalità: gli alogenuri alchilici infatti si legano facilmente a strutture complesse, come prodotti naturali, particelle organiche o inorganiche e superfici. Di conseguenza tra i materiali accessibili con il meccanismo di ATRP rientrano anche nanocompositi e macromolecole biologiche.



**Figura 1.2:** Composizioni, topologie e architetture ottenibili via ATRP.

Tuttavia le reazioni di terminazione sono sempre presenti in piccola entità e, nelle normali condizioni di polimerizzazione, tra l'1 e il 10% delle catene terminano, quindi risulta necessaria una concentrazione di catalizzatore piuttosto elevata per avere alte conversioni.<sup>4,5</sup> Infatti, la velocità di polimerizzazione dipende dal rapporto tra le concentrazioni di attivante e disattivante,  $C_{[Cu^I L]^+} / C_{[XCu^{II} L]^+}$ , che diminuisce durante la polimerizzazione in seguito alla conversione irreversibile di  $Cu^I$  a  $Cu^{II}$  dovuta alle reazioni di terminazione.

Il processo può diventare più veloce utilizzando  $Cu^0$  come agente riducente che diminuisce la quantità di  $Cu^{II}$  accumulato, riducendolo a  $Cu^I$ . Questo concetto ha determinato lo sviluppo di una tecnica nota come ARGET ATRP (*Activators ReGenerated by Electron Transfer*), con cui è possibile ridurre la concentrazione di catalizzatore (1-50 ppm), adoperando agenti riducenti organici come zuccheri, acido

<sup>4</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>5</sup> De Paoli, P.; Isse, A.A.; Bortolamei, N.; Gennaro, A. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3580-3582.

ascorbico, idrazina, ammine e fenoli, per mantenere il corretto bilancio tra  $C_{Cu^I}$  e  $C_{Cu^{II}}$ . Allo stesso scopo l'ICAR ATRP (*Initiators for Continuous Activator Regeneration*) utilizza iniziatori di radicali liberi, come l'AIBN (Azobisisobutirronitrile).

L'ARGET ATRP consente di condurre il processo con un catalizzatore molto attivo in concentrazione significativamente bassa, in presenza di un eccesso di un agente riducente adatto (rame metallico, acido ascorbico, glucosio, 2-etilesanoato di stagno). L'eccesso di  $Cu^{II}$  disattivante che si accumula a causa delle inevitabili reazioni di terminazione determina gravi conseguenze per la polimerizzazione, rallentandola fino all'inibizione. Con l'ARGET ATRP questo eccesso di disattivante viene continuamente ridotto alla specie attivante. Inoltre l'impiego dell'agente riducente determina due vantaggi: la possibilità di introdurre il catalizzatore in forma ossidata, cioè come  $Cu^{II}$ , stabile all'aria, e ridurlo a  $Cu^I$  *in situ*; ciò consente la tolleranza alla presenza di ossigeno nell'ambiente, rendendo il *setup* sperimentale più semplice (diviene possibile interrompere e poi riprendere la crescita polimerica, creando polimeri a blocchi definiti).<sup>4</sup>

L'ultimo membro della famiglia delle ATRP è nato nel gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto questo lavoro di tesi e prende il nome di *e*ATRP, cioè mediata elettrochimicamente (Electrochemically mediated ATRP), con cui possono essere sintetizzati polimeri precisi monitorando l'ATRP attraverso il passaggio di corrente (Figura 1.3).<sup>6</sup> Questa tecnica permette di raggiungere un elevato controllo generando il catalizzatore attivo *in situ* attraverso l'elettrolisi. I metodi elettrochimici offrono diversi parametri aggiustabili (corrente, potenziale, carica totale passata) per manipolare la velocità di polimerizzazione e colpire selettivamente le specie catalitiche attive.

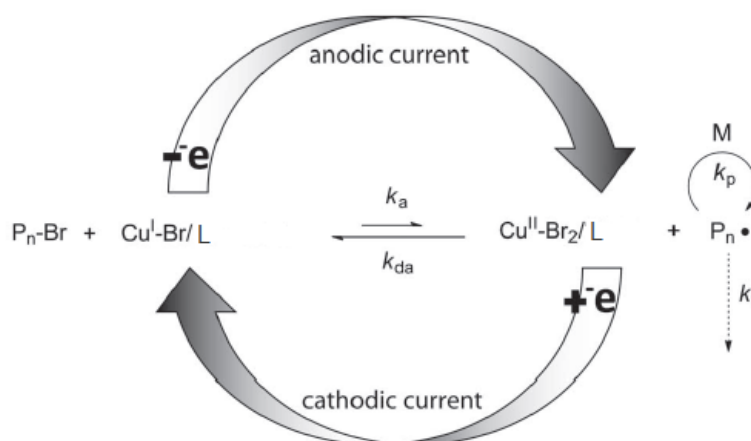
La specie disattivante, stabile all'aria, viene ridotta elettrochimicamente alla specie attivante per avviare la polimerizzazione. In assenza di limitazioni al trasporto di massa, la velocità di riduzione dipende dal potenziale applicato ( $E_{app}$ ), permettendo di stabilire un rapporto predefinito  $C_{Cu^IX/L}/C_{Cu^{II}X_2/L}$  e regolando attentamente la velocità di polimerizzazione. Inoltre risulta possibile riconvertire il

---

<sup>6</sup> Magenau, A.J.D.; Strandwitz, N.C.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Science* **2011**, *332*, 81-84.

catalizzatore in basso stato di ossidazione al suo stato originale di specie disattivante semplicemente portando  $E_{app}$  a valori più elevati, più positivi del potenziale di riduzione del complesso, potendo così disattivare una polimerizzazione in corso.

È stato dimostrato che una concentrazione iniziale di catalizzatore di 50 ppm è sufficiente: si nota una crescita lineare del peso molecolare del polimero con la conversione del monomero e una distribuzione stretta di pesi molecolari su un ampio *range* di potenziali applicati. Questa tecnica risulta quindi estremamente utile poiché permette di controllare il processo indipendentemente dalle concentrazioni dei reagenti, basandosi sulle condizioni che si stabiliscono in corso d'opera e che sono modificabili in ogni momento.<sup>7</sup>



**Figura 1.3:** Meccanismo di *e*ATRP.

### 1.1.1 IL CATALIZZATORE

Come già affermato il valore della costante di equilibrio  $K_{ATRP}$  è molto importante e generalmente relativamente piccolo, in modo che l'equilibrio risulti fortemente spostato verso le catene inattive. Il valore di  $K_{ATRP}$  dipende da diversi fattori: il solvente utilizzato, la temperatura, l'iniziatore e soprattutto il catalizzatore.

Il centro metallico deve possedere le seguenti caratteristiche: (i) almeno due stati di ossidazione facilmente accessibili, separati da un elettrone; (ii) adeguata affinità verso l'alogeno coinvolto; (iii) la sua sfera di coordinazione deve essere espandibile, in modo da poter includere un alogeno.

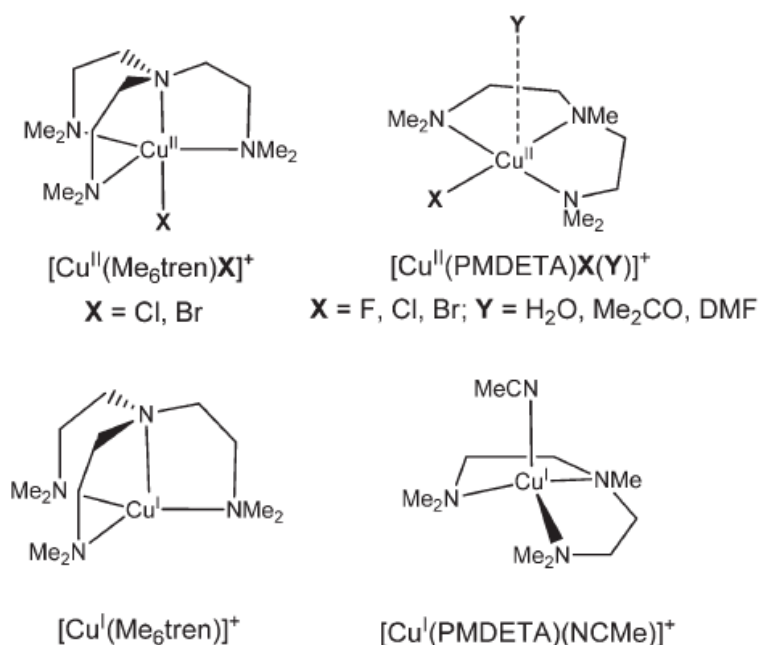
<sup>7</sup> Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Magenau, A.J.D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11391-11394.

Il catalizzatore ideale dev'essere estremamente selettivo per il trasferimento atomico, deve dare rapidamente la specie disattivante ed avere una costante di attivazione facilmente modulabile. Il potenziale redox deve essere sufficientemente riducente, infine ci deve essere buona reversibilità tra le forme ossidate e ridotte del catalizzatore.

Il rame è il metallo più utilizzato in ATRP grazie alla sua disponibilità, versatilità, al basso costo ed alla possibilità di preparare il catalizzatore *in situ*, introducendo nel sistema un sale di Cu, un legante azotato ed un eventuale ione alogenuro.

### 1.1.2 IL LEGANTE

Il ruolo del legante è determinante poiché permette di modulare la reattività del catalizzatore, quindi la velocità della reazione di attivazione e il valore di  $K_{\text{ATRP}}$ . I leganti maggiormente usati sono ammine polidentate aromatiche, alifatiche o cicliche. Generalmente quindi avremo complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  tetracoordinati con una configurazione tetraedrica o planare quadrata, mentre  $\text{Cu}^{\text{II}}$  è pentacoordinato, in strutture a piramide quadrata o bpiramide trigonale.<sup>8</sup>



**Figura 1.5:** Strutture dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con i leganti Me<sub>6</sub>TREN e PMDETA.

<sup>8</sup> (a) M. Di Vaira and P. L. Orioli *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1968**, 24, 595–599; (b) G. Kickelbick, T. Pintauer and K. Matyjaszewski *New J. Chem.* **2002**, 26, 462–468.

Il legante ha diverse funzioni: (i) modula l'attività catalitica del metallo, (ii) minimizza le variazioni nella sfera di coordinazione del metallo, (iii) può facilitare la rimozione ed il riciclo del catalizzatore, l'immobilizzazione e la distribuzione tra fasi differenti. I leganti azotati sono i più importanti: l'attività dei loro complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  diminuisce al diminuire del numero di siti coordinanti e con l'aumentare di atomi di C legati. I sistemi a ponte o ciclici danno complessi più reattivi rispetto a quelli lineari e in base alla natura di N si ha, in ordine di reattività crescente: piridina  $\approx$  alchilammina < alchilimmina < arilimmina < arilammina.

L'attività catalitica è fortemente legata alla natura del legante. Esso deve formare complessi stabili con il metallo in entrambi i suoi stati di ossidazione (il complesso  $\text{CuL}$  deve avere costanti di associazione  $K_{\text{X}}^{\text{I}}$  e  $K_{\text{X}}^{\text{II}}$  abbastanza elevate), senza peraltro sopprimere l'affinità del metallo per gli ioni alogenuri. Idealmente un buon catalizzatore deve avere una bassa costante di equilibrio in modo che resti bassa la concentrazione di specie propaganti:

$$(1.1) \quad K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{deact}}} = \frac{C_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]} C_{\text{P}_n^{\bullet}}}{C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]} C_{\text{P}_n\text{-X}}}$$

La dinamica di scambio tra specie attive e dormienti deve essere sufficientemente veloce per avere una buona velocità di polimerizzazione. Se il contributo delle reazioni di terminazione diviene trascurabile, la velocità di polimerizzazione,  $R_p$ , risulta proporzionale a  $k_{\text{act}}$ :

$$(1.2) \quad R_p = k_p C_M C_{\text{P}_n^{\bullet}} = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{deact}}} \frac{C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]} C_{\text{RX}}^0 C_M}{C_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]}}$$

in cui  $k_p$  è la costante di propagazione,  $C_{\text{RX}}^0$  è la concentrazione iniziale dell'iniziatore e rappresenta la concentrazione stazionaria della specie dormiente, e  $C_M$  è la concentrazione istantanea del monomero.

L'attività del catalizzatore è strettamente connessa al suo potere riducente, quindi al suo potenziale standard di riduzione. Il potenziale redox della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  dipende dal rapporto delle costanti di stabilità dei complessi di rame nei due stati di ossidazione.

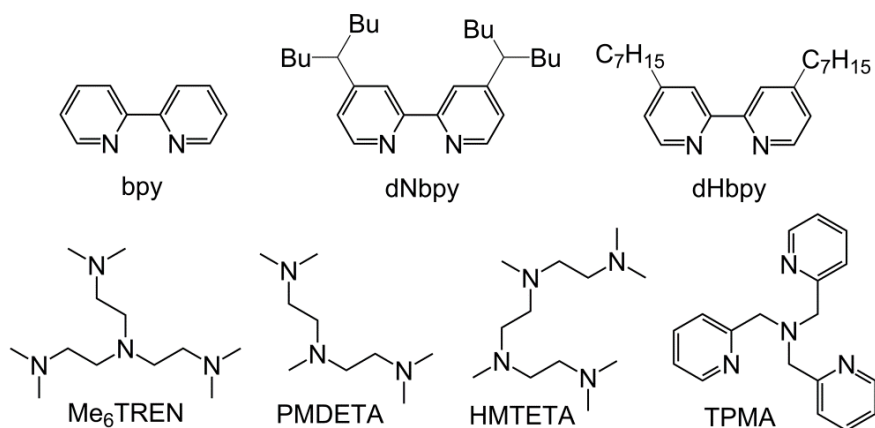
Per un complesso di stechiometria 1:1 vale la relazione:

$$(1.3) \quad E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta^{\text{I}}}{\beta^{\text{II}}}$$

dove  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0$  è il potenziale di riduzione della coppia in assenza di legante, mentre  $\beta^{\text{I}}$  e  $\beta^{\text{II}}$  sono le costanti di stabilità dei complessi  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ . Un buon catalizzatore presenterà un valore elevato del rapporto  $\beta^{\text{II}}/\beta^{\text{I}}$  risultando più riducente. I singoli valori di queste costanti di stabilità devono essere sufficientemente alti in modo da garantire la stabilità del complesso anche in presenza di monomero, solvente e ioni alogenuri che possono sostituire le molecole di legante.

I primi sistemi catalitici utilizzavano come legante la biperidina o derivati con sostituenti alifatici elettron-donatori, i quali aumentano le proprietà del centro metallico come elettron-donatore, favorendo l'attivazione del legame C-X. I complessi di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con 4,4'-dinonil-2,2'-biperidina (dNbpy) e 4,4'-di-*n*-eptil-2,2'-biperidina (dHbpy) hanno un potenziale di riduzione più negativo di quello di  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{bpy}$  e la loro attività è maggiore di un fattore 10; essi hanno però una  $K_{\text{ATRP}}$  bassa ( $< 10^{-8}$ ) che costringe all'utilizzo di notevoli quantità di catalizzatore, rendendo necessarie procedure di purificazione piuttosto lunghe e costose.

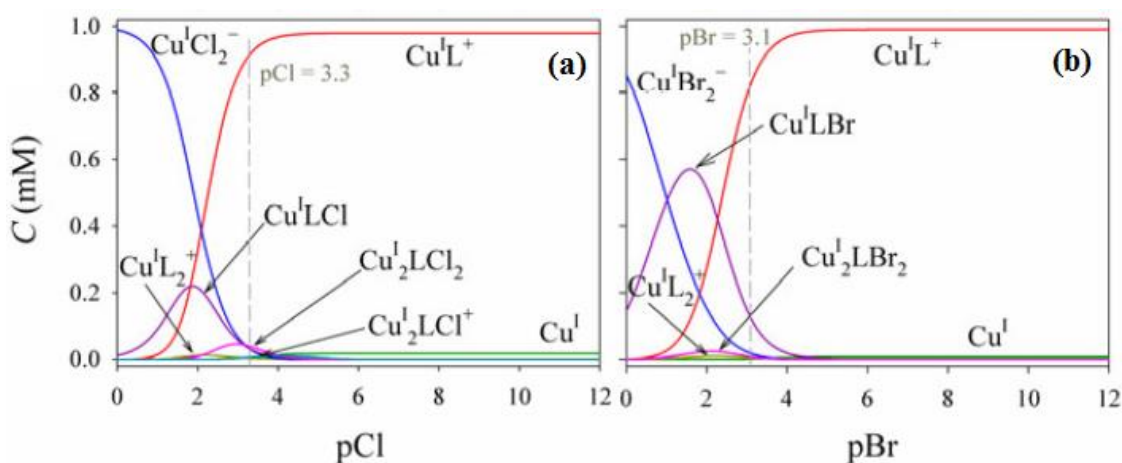
Sono quindi stati sviluppati nuovi leganti tri e tetradentati con gli atomi di azoto collegati tramite ponti etilenici. Tra questi PMDETA, TPMA e  $\text{Me}_6\text{TREN}$  (Figura 1.6) sono i più utilizzati finora, con un rapporto rame/legante di 1:1. In particolare gli ultimi due sono tetradentati e ci si aspetta che completino la sfera di coordinazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .



**Figura 1.6:** Formule di struttura di alcuni leganti comunemente utilizzati in ATRP.

Un'ulteriore classe di leganti è quella dei composti ciclici tetradentati, che generano complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  quadrato planari largamente meno stabili dei corrispondenti complessi di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Ad esempio  $\text{Cu}^{\text{I}}$  legato al dimetil cross-bridged cyclam è il più riducente e attivo catalizzatore noto in ATRP. Tuttavia l'inefficienza della reazione di disattivazione e la probabilità di reazioni secondarie (i.e. la riduzione di radicali a carbanioni) pongono limiti sul controllo della crescita delle catene.<sup>9</sup>

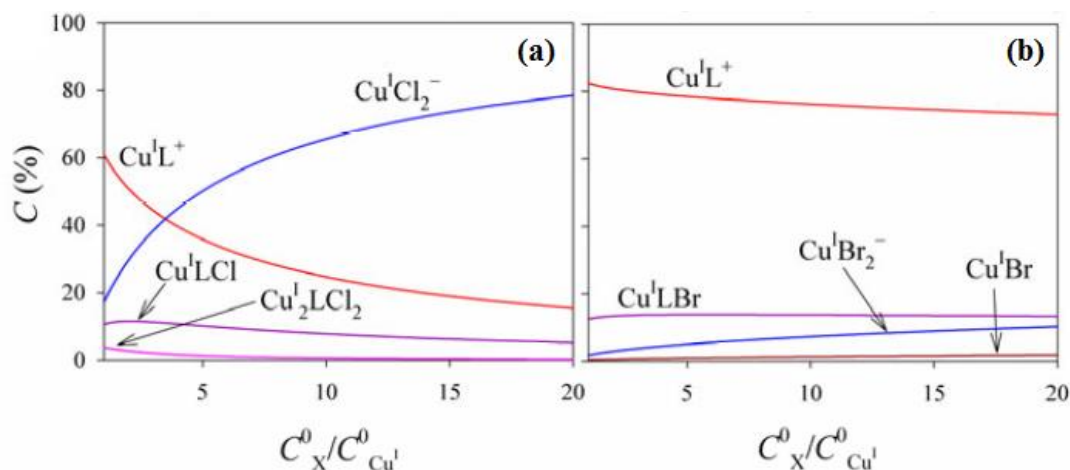
Sono stati svolti studi di speciazione che mostrano come il rame, in entrambi gli stati di ossidazione, abbia elevata affinità per gli ioni cloruro e bromuro, determinando equilibri competitivi con il legante amminico, anche quando quest'ultimo forma complessi molto stabili con il metallo.<sup>10</sup> Il catalizzatore è quindi presente in diverse forme binarie e ternarie, mononucleari e binucleari. I grafici nelle Figure 1.7 e 1.8 riportano la distribuzione delle specie al variare della concentrazione di alogenuro.



**Figura 1.7:** Diagrammi di distribuzione in funzione della concentrazione di alogenuro libero, per i sistemi ternari  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{-Me}_6\text{TREN-X}$  in  $\text{MeCN} + 0.1 \text{ M di Et}_4\text{NBF}_4$ , con  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}^0 = C_{\text{L}}^0 = 10^{-3} \text{ M}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a)  $X = \text{Cl}^-$  e (b)  $X = \text{Br}^-$ .

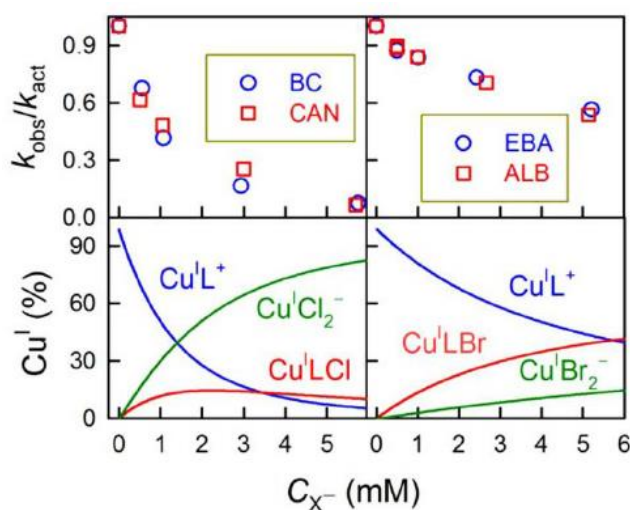
<sup>9</sup> Tsarevsky, N.V.; Braunecker, W.A.; Tang, W.; Brooks, S.J.; Matyjaszewski, K.; Weisman, G.R.; Wong, E.H. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2006**, *257*, 132-140.

<sup>10</sup> Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Di Marco, V.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9257-9269.



**Figura 1.8:** Influenza del rapporto  $C_X^0/C_{Cu^I}^0$  sulla distribuzione delle specie nei sistemi ternari  $Cu^I$ -Me<sub>6</sub>TREN-X in MeCN + 0.1M di Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, con  $C_X^0 = C_L^0 = 10^{-3}M$ ,  $T = 25\text{ }^\circ C$ . (a)  $X = Cl^-$  e (b)  $X = Br^-$ .

Nel corso della polimerizzazione, a causa dei processi di terminazione e dell'accumulo di  $Cu^{II}$ , il rapporto tra le concentrazioni di  $Cu^I$  e  $X^-$  diminuisce, perciò la distribuzione delle specie di  $Cu^I$  è stata analizzata considerando quantità crescenti di ione alogenuro. Il rame(I) si presenta principalmente in 3 complessi:  $[Cu^I L]^+$ ,  $[XCu^I L]$  e  $[Cu^I X_2]^-$ . Poiché il catalizzatore attivo in ATRP è una specie di  $Cu^I$ , si è valutato se i 3 complessi sono in grado di attivare o meno il legame C-X.

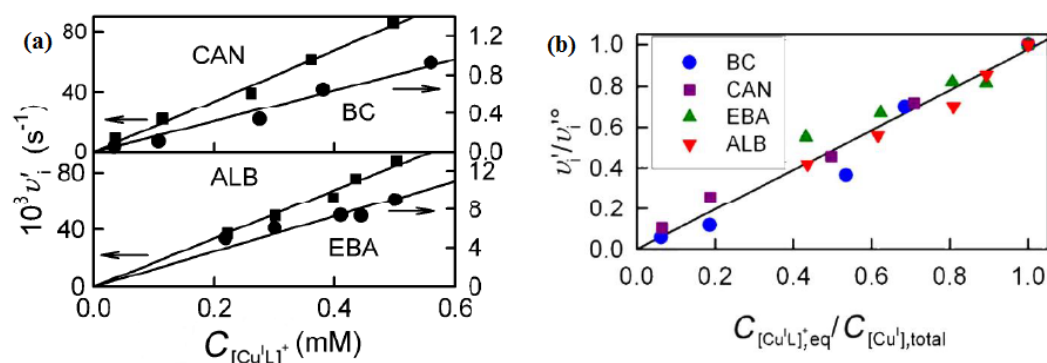


**Figura 1.9:** Effetto dello ione alogenuro sulla costante di attivazione di alcuni alogenuri alchilici da parte di  $[Cu^I Me_6 TREN]^+$  in MeCN + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, a 25 °C, e diagrammi di speciazione di  $Cu^I$  nelle stesse condizioni;  $k_{act}$  e  $k_{obs}$  sono le costanti di velocità rispettivamente in assenza e in presenza di  $X^-$ .



Studiando la cinetica di attivazione di 4 diversi iniziatori (benzil cloruro, cloroacetone nitrile, etil bromoacetato e allil bromuro) da parte di un complesso di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in acetonitrile è emerso che, all'aumentare della concentrazione di  $\text{X}^-$  nell'ambiente di reazione,  $k_{\text{act}}$  diminuisce (Figura 1.9).<sup>5</sup> Questo si spiega con la formazione delle specie  $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2]^-$ ; si dimostra infatti che  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2]^-$  non è in grado di attivare  $\text{RX}$  perché il suo potere riducente non è sufficientemente elevato. Inoltre anche qualora la specie prevalente in soluzione sia  $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$ , la costante di attivazione cala notevolmente, indice che anche questa specie non è attiva, o lo è molto poco. Questa ipotesi appare ragionevole dal momento che l'affinità di  $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2]^-$  per lo ione alogenuro è molto più piccola rispetto a quella di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ ; non di meno,  $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$  presenta impedimento sterico per l'approccio di  $\text{RX}$ .

Infine, un'analisi approfondita che tiene conto degli equilibri di speciazione ha portato alla conclusione che l'unica specie in grado di catalizzare la polimerizzazione è  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ , e ciò è da tenere in considerazione in tutti gli studi che riguardano i meccanismi di reazione. Si noti però che i diagrammi di speciazione precedentemente riportati, come lo studio cui si fa riferimento di seguito, sono condotti in acetonitrile. La Figura 1.10 mostra come per tutti gli alogenuri esaminati, la velocità iniziale  $v_i'$  varia linearmente con la concentrazione iniziale di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ , calcolata dai diagrammi di speciazione. I plot lineari hanno intercetta zero e pendenza in accordo con il valore di  $k_{\text{act}}$  determinato in assenza di ioni alogenuri aggiunti. L'effetto degli ioni alogenuro sulla costante di attivazione è maggiore per  $\text{Cl}^-$  rispetto a  $\text{Br}^-$ : questo si può spiegare considerando l'esclusiva attivazione di  $\text{RX}$  da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ , la cui concentrazione in soluzione è determinata dagli equilibri di speciazione. Normalizzando la velocità iniziale,  $v_i'$ , per il valore misurato in assenza di  $\text{X}^-$  aggiunto,  $v_i^{o'}$ , si osserva un andamento lineare del rapporto  $v_i'/v_i^{o'}$  rispetto alla frazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  presente come  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ . Tale andamento è indipendente dalla natura di  $\text{RX}$  e dallo ione  $\text{X}^-$ . La dipendenza di  $k_{\text{obs}}/k_{\text{act}}$  riflette la maggiore affinità del complesso di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  per  $\text{Cl}^-$  che per  $\text{Br}^-$  e quindi la minore concentrazione della specie attivante  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  presente all'equilibrio nel caso di  $\text{Cl}^-$ , rispetto a  $\text{Br}^-$ . Una volta normalizzati i dati, l'effetto non è chiaramente più visibile.



**Figura 1.10:** Cinetica d'attivazione di alcuni alogenuri alchilici da parte di  $[Cu^I Me_6 TREN]^+$  in  $CH_3CN + 0.1 M Et_4 NBF_4$  a  $25\text{ }^\circ C$ : (a) dipendenza della velocità iniziale dalla concentrazione di equilibrio di  $[Cu^I L]^+$ ; (b) dipendenza della velocità iniziale, normalizzata per la natura e la concentrazione di RX, dalla frazione di  $Cu^I$  presente come  $[Cu^I L]^+$ :  $v_i'$  e  $v_i^{o'}$  sono le velocità iniziali misurate rispettivamente in presenza e in assenza di ione alogenuro.

### 1.1.3 L'INIZIATORE

In ATRP gli iniziatori sono tipicamente alogenuri alchilici (RX). Essi iniziano la polimerizzazione, e determinano il numero e la lunghezza delle catene che si desidera far crescere. Il grado di polimerizzazione, DP, definito come il numero di unità monomeriche in una catena polimerica, è dato da:

$$(1.4) \quad DP = \frac{n_M}{n_{RX}} \cdot \text{conversione}$$

dove  $n_M$  e  $n_{RX}$  sono rispettivamente il numero iniziale di moli di monomero e di iniziatore.

Quest'equazione risulta valida solo in quei sistemi dove le reazioni di terminazione sono trascurabili e l'iniziazione è quantitativa e più rapida della propagazione: solo così infatti si può ottenere un certo controllo sul grado di polimerizzazione. Pertanto la reattività di RX deve essere maggiore rispetto a quella di  $P_n-X$ .

L'andamento della forza di legame negli alogenuri alchilici è generalmente  $R-F > R-Cl > R-Br > R-I$ , che sembrerebbe suggerire gli ioduri alchilici come i più efficaci iniziatori. L'utilizzo degli ioduri è però complesso poiché sono sensibili alla luce e il legame C-I può dare rottura omolitica spontanea; inoltre, possono mediare la

polimerizzazione con diversi meccanismi, come il trasferimento degenerativo.<sup>11</sup> Il legame C-F è troppo forte per subire una scissione omolitica, quindi anche i fluoruri non vengono solitamente impiegati. Cloruri e bromuri alchilici sono quindi gli iniziatori più usati in ATRP. La loro reattività può essere modificata con sostituenti nel carbonio in posizione  $\alpha$ .

Di norma l'iniziatore deve presentare una struttura che mimi la macromolecola nello stato dormiente. Pertanto alogenuri benzilici risultano essere buoni iniziatori per la polimerizzazione dello stirene, data la loro somiglianza chimica; alogenuri come MCP o MBrP (metilcloropropionato e metilbromopropionato) sono invece efficaci per monomeri più reattivi, come gli acrilati.

#### 1.1.4 IL MONOMERO

Diversi monomeri contenenti sostituenti in grado di stabilizzare i radicali propaganti sono stati polimerizzati con successo tramite ATRP; tra questi, i più importanti sono stireni, acrilati, metacrilati, acrilonitrili e dieni.

#### 1.1.5 I SOLVENTI

L'ATRP può essere condotta in bulk, in soluzione o in sistemi eterogenei quali emulsioni, miniemulsioni o sospensioni.<sup>12</sup> L'utilizzo di un solvente è spesso necessario, in particolare per i catalizzatori rameici, poiché questi sono spesso insolubili nel monomero, così come per alcuni polimeri (ad es. poliacrilonitrile). Il solvente favorisce la solubilizzazione e quindi garantisce che vi siano le condizioni adatte per il controllo del processo. Per polimeri che presentano una temperatura di transizione vetrosa elevata (PMMA, polistirene) è inoltre necessario evitare la vetrificazione nel corso della polimerizzazione.

I solventi usati finora sono acetonitrile, dimetilsolfossido, dimetilformammide, acetone, benzene, toluene, anisolo, carbonato di etilene, alcoli, acqua e biossido di

---

<sup>11</sup> David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936-3962.

<sup>12</sup> Cunningham, M.F. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1039-1067.

carbonio supercritico.<sup>13,14</sup> Recentemente sono stati condotti degli studi in RTILs (*Room Temperature Ionic Liquids*).<sup>15</sup>

Il solvente influenza l'attività del catalizzatore e il processo di polimerizzazione: la costante di equilibrio e le costanti cinetiche variano a seconda dell'ambiente di reazione. Oltre a favorire la solubilizzazione del catalizzatore, il solvente ne modifica il potere riducente, la struttura e l'affinità per gli ioni alogenuro. Esso infatti manifesta spesso un certo potere coordinante nei confronti del rame, determinando la geometria del complesso catalitico in soluzione. Si osservano quindi sia interazioni di tipo aspecifico, legate al potere solvatante del solvente, sia specifico, laddove si formano legami coordinativi con il centro metallico. Nel primo caso la polarità del solvente può influenzare la solubilizzazione del complesso metallico e modificare la velocità di attivazione: ad esempio la  $K_{ATRP}$  aumenta di 5 ordini di grandezza passando dal toluene, apolare, all'acqua.<sup>13</sup> Per quanto riguarda i legami coordinativi tra solvente e catalizzatore, questi variano il potere riducente del complesso e le costanti di stabilità dei complessi di  $Cu^I$  e  $Cu^{II}$ .

Dall'analisi svolta da Coullerez et al. sull'effetto del solvente sui potenziali di riduzione di alcuni complessi formati a partire da  $Cu^I Br$  e diversi leganti comunemente utilizzati, emerge che i leganti con struttura rigida sono meno influenzati dalla natura del solvente, seguiti da quelli ramificati (che presentano un numero maggiore di gradi di libertà) e da quelli lineari.<sup>16</sup> La polarità e la polarizzabilità del solvente, infatti, hanno scarso effetto sui leganti ramificati, rispetto a quelli lineari, probabilmente perché i primi schermano maggiormente la carica del metallo.

### 1.1.6 IL MECCANISMO

Per quanto riguarda il meccanismo di ATRP è innanzitutto necessario considerare che questo processo coinvolge diverse specie di catalizzatori, iniziatori e monomeri, nonché condizioni operative variabili. Pertanto è impossibile definire un unico

---

<sup>13</sup> Braunecker, W.A.; Tsarevsky, N.V.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6348-6360.

<sup>14</sup> Grignard, B.; Jérôme, C.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 861-871.

<sup>15</sup> (a) Chen, H.; Chen, L.; Chunhua, W.; Rongjun, Q. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 1046-1049. (b) Chen, H.; Liu, D.; Song, Y.; Qu, R.; Wang, C. *Polym. Adv. Tech.* **2011**, *22*, 1513-1517.

<sup>16</sup> Coullerez, G.; Malmström, E.; Jonsson, M. *J. Phys Chem A* **2006**, *110*, 10355.

meccanismo che tenga conto di tutte queste variabili: il cammino di reazione può risultare diverso a seconda del sistema analizzato.

Dal punto di vista di RX, la reazione d'attivazione rappresenta un trasferimento elettronico, TE, dissociativo, che porta alla rottura del legame carbonio-alogeno. Il meccanismo di TE agli alogenuri organici è ben consolidato e può avvenire secondo due meccanismi alternativi: (i) meccanismo concertato in cui la rottura del legame avviene contestualmente con il TE o (ii) meccanismo a stadi che prevede la formazione di un intermedio radicale anione, seguita dalla rottura del legame C-X.<sup>17</sup>

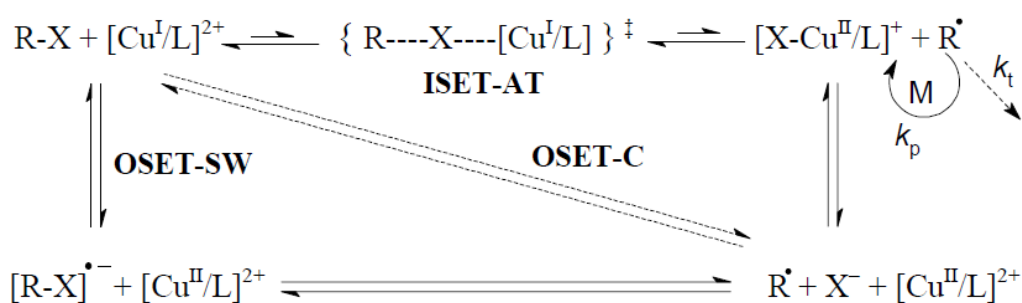
Tenendo in considerazione questi diversi cammini di TE dissociativo a RX, sono stati proposti sostanzialmente tre meccanismi con cui può verificarsi la reazione di attivazione del processo di ATRP (Figura 1.11):<sup>18</sup>

1. Trasferimento di atomo concertato, attraverso un trasferimento elettronico a sfera interna (ISET-AT, *inner-sphere electron transfer, concerted atom transfer*), caratterizzato da uno stato di transizione dove l'alogeno è disposto a ponte tra il centro metallico e l'alchile.
2. Trasferimento elettronico a sfera esterna con meccanismo concertato (OSET-C, *outer-sphere electron transfer, concerted mechanism*), in cui il centro metallico viene ossidato e l'alogeno alchilico ridotto a R• e X<sup>-</sup> in un unico step, attraverso un trasferimento elettronico dissociativo concertato (DET, *dissociative electron transfer*).
3. Trasferimento elettronico a sfera esterna con meccanismo a stadi (OSET-SW, *outer-sphere electron transfer, stepwise mechanism*), con formazione di un intermedio radicale anione, RX<sup>•-</sup>, che successivamente si dissocia in radicale e ione alogeno.

---

<sup>17</sup> (a) Andrieux, C. P.; Gallardo, I.; Savéant, J.-M.; Su, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 638. (b) Andrieux, C. P.; Savéant, J.-M.; Su, K. B. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3815. (c) Isse, A. A.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4180. (d) Cardinale, A.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13533.

<sup>18</sup> Lin, C.Y.; Coote, M. L.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12762.



**Figura 1.11:** Possibili meccanismi di TE e riduzione dell'alogenuro alchilico.

In generale gli alogenuri aromatici mostrano un meccanismo di DET *stepwise*, poiché questi possiedono orbitali  $\pi^*$  a bassa energia in cui può essere accomodato l'elettrone. Gli alogenuri alifatici invece possiedono solo orbitali di antilegame di tipo  $\sigma^*$ , in cui viene posto l'elettrone con la rottura concertata del legame C-X.<sup>17,19</sup> Gli alogenuri benzilici mostrano un comportamento intermedio: solitamente sono soggetti ad un DET concertato, ma se presentano un nitrogruppo come sostituente il meccanismo diviene *stepwise*. Alogenuri alifatici con sostituenti  $\pi$  accettori invece possono ospitare l'elettrone in un orbitale  $\pi^*$  ed essere quindi soggetti ad un meccanismo *stepwise*.

Da calcoli computazionali delle energie di dissociazione omolitica ed eterolitica del legame R-X e dei potenziali standard di riduzione di una serie di alogenuri alchilici, abitualmente usati in ATRP, e dal potenziale standard dei corrispondenti radicali alchilici e atomi di alogeno risulta che il primo stadio di un OSET-SW è energeticamente sfavorito rispetto agli altri due meccanismi proposti.<sup>18</sup> Quindi, se il trasferimento elettronico dovesse essere a sfera esterna, non avverrebbe in due stadi, con formazione di radicali anioni, come confermato da analisi successive.

In uno studio recentemente condotto dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il lavoro di tesi è stato analizzato il meccanismo di rottura del legame C-X, per alcuni alogenuri che tipicamente agiscono da iniziatori di ATRP.<sup>20</sup> Questi presentano sostituenti  $\pi$  accettori (ad es. Ph, CN, CO<sub>2</sub>R), pertanto la razionalizzazione del meccanismo non è banale. Le misure mettono chiaramente in evidenza che non si

<sup>19</sup> (a) Andrieux, C. P.; Blocman, C.; Dumas-Bouchiat, J.-M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3431–3441. (b) Wipf, D.O.; Wightman, R. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 4286–4291. (c) Isse, A. A.; Mussini, P. R.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14893–14992. (d) Andrieux, C. P.; Le Gorande, A.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6892–6904.

<sup>20</sup> Isse, A.A.; Gennaro, A.; Lin, C.; Hodgson, J.; Coote, M.L.; Guliasvili, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6254–6264.

forma alcun intermedio radicale anione, quindi, se il meccanismo è *outer-sphere*, sicuramente avverrà via DET concertato. Tuttavia questo implica una barriera di energia intrinseca molto elevata, dovuta principalmente alla rottura del legame, quindi il processo può avvenire con velocità ragionevole soltanto se il complesso donatore dell'elettrone ha un potenziale molto negativo. Questo non è evidentemente il caso dei complessi di rame utilizzati ( $E^\circ > -0.6$  V vs. SCE), il che esclude un meccanismo del tipo OSET-C (Figura 1.11). Interazioni favorevoli tra RX e il catalizzatore portano invece ad uno stato di transizione legato, caratterizzato da bassa energia di attivazione (meccanismo ISET-AT), per cui la reazione può essere sufficientemente veloce nonostante i potenziali standard elevati dei complessi.<sup>21</sup> In realtà, un complesso con potenziale molto negativo potrebbe portare rapidamente alla riduzione dei radicali propaganti ai corrispondenti carbanioni.<sup>22</sup> Un buon catalizzatore deve quindi essere in grado di reagire sia con l'iniziatore RX che con la specie  $P_n\text{-X}$  attraverso un meccanismo ISET-AT. Nel lavoro viene inoltre presentato un confronto tra i dati computazionali relativi alle superfici di energia potenziale del radicale e dell'anione alogenuro separati, e i dati sperimentali. In questo modo vengono valutate tutte le possibili interazioni tra i due frammenti. Si ottiene un'ottima corrispondenza tra i valori solo utilizzando lo *sticky-model*, ovvero ammettendo la formazione di un addotto tra il radicale e l'anione, tra i quali vi è una debole interazione ione-dipolo.<sup>20</sup>

## 1.2 SET-LRP versus SARA-ATRP

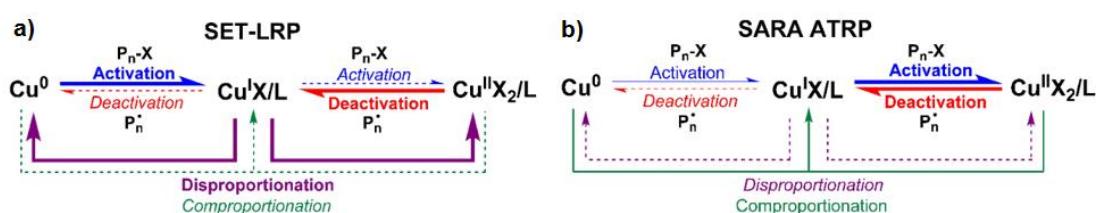
Precedentemente si è fatto riferimento al processo di ARGET ATRP, quindi all'utilizzo di  $\text{Cu}^0$  come agente riducente capace di accelerare il processo di polimerizzazione. Questa tecnica rientra nel vasto insieme delle RDRP mediate da metalli, tra i quali il più rilevante è certamente il rame. Le RDRP in presenza di  $\text{Cu}^0$  maggiormente analizzate negli ultimi anni impiegano leganti molto attivi (soprattutto  $\text{Me}_6\text{TREN}$ ), solventi polari e monomeri acrilici (in particolar modo metil acrilato).

<sup>21</sup> Isse, A.A.; Bortolamei, N.; De Paoli, P.; Gennaro, A. *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 655-662.

<sup>22</sup> Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Gennaro, A. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8312-8318.

Nel 2006, Percec e col.<sup>23</sup> proposero un nuovo meccanismo chiamato SET-LRP (*Single Electron Transfer Living Radical Polymerization*) per descrivere la RDRP mediata da  $\text{Cu}^0$  (Fig. 1.12a). Esso si basa sulle seguenti ipotesi: (i)  $\text{Cu}^0$  è l'unica specie attivante, (ii)  $\text{Cu}^I$  è soggetto a istantanea e completa disproporzione, formando  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{II}$ , (iii)  $\text{Cu}^{II}$  è l'unica specie in grado di disattivare i radicali propaganti, rigenerando la specie dormiente  $\text{P}_n\text{-X}$  e  $\text{Cu}^I$ , che di nuovo disproporziona istantaneamente, (iv) la reazione tra  $\text{Cu}^0$  e  $\text{RX}$  (o  $\text{P}_n\text{-X}$ ) è un trasferimento elettronico a sfera esterna (OSET).<sup>17</sup>

Tale meccanismo fu immediatamente criticato in quanto viola il principio di reversibilità microscopica (PMR) e non tiene conto della comproporzione.<sup>4</sup> Al fine di considerare quest'ultima e al tempo stesso l'attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$ , è stato proposto da Matyjaszewski e collaboratori il termine SARA ATRP (*Supplemental Activator and Reducing Agent*).<sup>24</sup> In questo caso la reazione fondamentale è l'equilibrio classico di ATRP (Fig. 1.12b): i radicali vengono attivati da  $\text{Cu}^I$  e disattivati da  $\text{Cu}^{II}$ , mentre  $\text{Cu}^0$  agisce da attivatore supplementare e agente riducente, infatti esso contribuisce per meno dell'1% alle attivazioni e riduce invece il  $\text{Cu}^{II}$  in eccesso, attraverso la comproporzione. Inoltre le attivazioni si ritiene avvengano via ISET-AT.



**Figura 1.12:** Meccanismi di SET-LRP (a) e SARA-ATRP (b). Le frecce in grassetto indicano le reazioni principali, quelle sottili le reazioni supplementari e quelle tratteggiate le reazioni minoritarie, quindi trascurabili. Radicali e  $\text{RX}$  sono stati omessi per chiarezza.

I due meccanismi proposti hanno dato il via ad un acceso dibattito, con numerosi articoli a sostegno dell'uno o dell'altro meccanismo, nei quali sono riportate sintesi di materiali polimerici basandosi su entrambi i modelli. SARA-ATRP e SET-LRP

<sup>23</sup> Percec, V.; Gulashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjern Dahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14156–14165.

<sup>24</sup> (a) Zhang, Y.; Wang, Y.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2011**, *44*, 683–685. (b) Konkolewicz, D.; Wang, Y.; Krys, P.; Zhong, M.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 4396–4417.



utilizzano gli stessi componenti, ma il contributo cinetico delle varie specie è completamente diverso: è necessario stabilire quale modello descriva correttamente il processo, oppure quantificare il contributo dei due modelli al meccanismo effettivo.

### 1.2.1 RDRP IN PRESENZA DI Cu<sup>0</sup>

La RDRP in presenza di Cu<sup>0</sup> è molto vantaggiosa, grazie alla sua semplicità, alle condizioni blande, alla tolleranza all'aria e alla buona velocità di polimerizzazione, almeno per quanto riguarda gli acrilati. La RDRP di monomeri acrilici infatti permette di ottenere polimeri ben controllati, con specifici gruppi terminali e opportune funzionalità di fine catena, perché il gruppo estereo degli acrilati consente l'introduzione di numerosi gruppi funzionali.

La reazione è eterogenea, in quanto è presente del rame metallico in forma di filo o polvere: poiché solo la superficie di Cu<sup>0</sup> è disponibile per la reazione, la velocità può essere modificata semplicemente variando l'area superficiale del metallo.<sup>25</sup> Inoltre, dopo la polimerizzazione, il Cu<sup>0</sup> inutilizzato può essere fisicamente rimosso dalla soluzione e riutilizzato.<sup>26</sup> Nella maggior parte dei casi la concentrazione relativa di metallo residuo è molto bassa, tipicamente dell'ordine di 100 ppm.

Un altro vantaggio è rappresentato dal fatto che la polimerizzazione può essere condotta in un reattore tubulare a flusso continuo, realizzato in rame metallico.<sup>27</sup> Infine i leganti che possono essere utilizzati nella reazione sono poco costosi e questo favorisce l'impiego in applicazioni industriali.

Una limitazione significativa alla RDRP in presenza di Cu<sup>0</sup> è il continuo aumento nella concentrazione di specie di rame solubili: le reazioni di terminazione, infatti, sono inevitabili e ciascuna porta alla perdita di un alogeno di fine catena, che viene compensato da un aumento nella concentrazione di altre specie alogenate, in particolare specie solubili di Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup> legati ad alogeni.<sup>28</sup> La tipica concentrazione di specie di rame solubili è dell'ordine di 10-100 ppm e la loro concentrazione aumenta nel corso dell'intera reazione. L'aumento si deve ai processi di attivazione

---

<sup>25</sup>Zhang, Y.; Wang, Y.; Peng, C.-h.; Zhong, M.; Zhu, W.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 78–86.

<sup>26</sup>Harrisson, S.; Couvreur, P.; Nicolas, J. *Macromolecules*, **2012**, *45*, 7388–7396.

<sup>27</sup>Chan, N.; Cunningham, M. F.; Hutchinson, R. A. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 604–609.

<sup>28</sup>Wang, Y.; Zhong, M.; Zhang, Y.; Magenau, A.J.D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 8929–8932.

da parte di  $\text{Cu}^0$  e di comproporzione: ciascuno di questi eventi incrementa la concentrazione di specie solubili, mentre la diminuzione è minima perché la reazione di disproporzione è in genere piuttosto lenta. L'attivazione e la comproporzione sono però necessarie per compensare le reazioni di terminazione e mantenere stabile la concentrazione di radicali. Un altro limite dipende dalla natura eterogenea della reazione che richiede l'impiego di un'agitazione adeguata, per far sì che la polimerizzazione avvenga nell'intero volume.

Il *setup* sperimentale più comunemente impiegato per una RDRP in presenza di  $\text{Cu}^0$  prevede l'uso di DMSO come solvente, dove la disproporzione è lenta, e in miscela con MA è quasi trascurabile, ma le costanti di equilibrio di ATRP sono elevate e questo implica un basso rapporto  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ , che garantisce un maggiore controllo. Inoltre con monomeri meno polari rispetto a MA si ottiene un sistema bifasico, dove Cu si trova principalmente nella fase con DMSO, in forma di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , ed è facilmente rimosso al termine della polimerizzazione.<sup>29</sup>

### 1.2.2 SET-LRP E SARA-ATRP: CINETICHE A CONFRONTO

Le principali differenze tra il meccanismo di SARA-ATRP e SET-LRP sono:<sup>30</sup>

- (i) le velocità relative di attivazione degli alogenuri alchilici da parte di  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ;
- (ii) la natura del trasferimento elettronico associato ai processi di attivazione;
- (iii) le velocità relative di attivazione da parte di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e di disproporzione, quindi il ruolo di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ;
- (iv) le velocità relative di attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$  e di comproporzione, quindi il ruolo di  $\text{Cu}^0$ ;
- (v) la dinamica e la posizione dell'equilibrio di comproporzione-disproporzione.

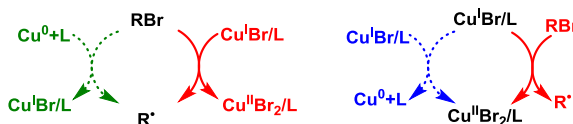
Un elemento comune è invece l'eterogeneità del sistema: ciò implica che l'attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$ , la comproporzione e la disproporzione dipendano dall'area superficiale di  $\text{Cu}^0$ , rispetto al volume del sistema. Pertanto i coefficienti di

---

<sup>29</sup>Boyer, C.; Atme, A.; Waldron, C.; Anastasaki, A.; Wilson, P.; Zetterlund, P. B.; Haddleton, D.; Whittaker, M.R. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 106–112.

<sup>30</sup>Wang, Y.; Zhong, M.; Zhu, W.; Peng, C.; Zhang, Y.; Konkolewicz, D.; Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3793-3802.

velocità, misurati nei particolari sistemi di reazione, devono essere in generale riscalati per un fattore definito dal rapporto tra la superficie di  $\text{Cu}^0$  e il volume totale della soluzione (S/V).



**Figura 1.13:** Differenze principali tra SET-LRP (linee verdi e blu tratteggiate) e SARA-ATRP (linee rosse intere).

All'interno del sistema ci sono 3 equilibri competitivi (Figura 1.13), ciascuno dei quali può essere suddiviso in reazioni, che sono, almeno in linea di principio, reversibili:

(i) innanzitutto c'è la comproporzione tra  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , con costante di velocità  $k_{\text{comp}}$ , che produce due specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , ed il processo opposto, cioè la disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , con costante  $k_{\text{disp}}$ . Le specie di rame in basso stato di ossidazione, cioè  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , possono attivare gli alogenuri alchilici, con costanti di velocità rispettivamente  $k_{\text{a0}}$  e  $k_{\text{a1}}$ , ottenendo il metallo nello stato di ossidazione superiore e radicali che propagano con costante  $k_p$  o terminano con costante  $k_t$ . Le specie metalliche negli stati di ossidazione più alti possono disattivare i radicali, portando il metallo nello stato di ossidazione inferiore e riformando gli alogenuri alchilici, con costanti  $k_{\text{d0}}$  e  $k_{\text{d1}}$ . Quindi gli altri 2 equilibri sono:

(ii) l'attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$  che genera radicali e  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$  e la disattivazione dei radicali da parte di  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$  che produce  $\text{Cu}^0$  e  $\text{RX}$ ;

(iii) la classica reazione di ATRP, con  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$  che attiva  $\text{RX}$  e produce un radicale e  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$ , il quale a sua volta disattiva il radicale e forma  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}/\text{L}$  e  $\text{RX}$ .

I contributi delle varie reazioni dipendono dalla struttura degli iniziatori, dei leganti, dei monomeri e anche dalle proprietà del mezzo di reazione, quali polarità, temperatura e pressione. In generale per gli equilibri competitivi, quello con le più alte velocità di reazione diretta e inversa si stabilisce per primo. Il problema è stato analizzato attraverso simulazioni cinetiche.<sup>31</sup> Il percorso preferito dipende dal prodotto delle costanti di velocità per le concentrazioni delle specie coinvolte, quindi

<sup>31</sup> Zhong, M.; Wang, Y; Krys, P.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K *Macromolecules* **2013**, *46*, 3816-3827.

dalle velocità delle reazioni. Il rapporto tra la velocità di attivazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e quella di disproporzione varia notevolmente perché l'attivazione dipende da  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}$ , mentre la disproporzione dal quadrato della concentrazione.

Il meccanismo di SET-LRP prevede l'esclusiva attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$ , tipicamente in forma di rame colloidale o "nascente", e la disattivazione da  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Si ritiene che l'attivazione avvenga via OSET, generando un radicale anione intermedio. Le specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  danno disproporzione istantanea e completa. Inoltre le reazioni di terminazione sono considerate sostanzialmente trascurabili.

Il meccanismo di SARA-ATRP si basa sul tradizionale processo di ATRP di attivazione-disattivazione, catalizzate rispettivamente da  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Ci sono però delle reazioni addizionali legate al doppio ruolo di  $\text{Cu}^0$ , che può agire sia come attivatore supplementare degli alogenuri alchilici, sia come agente riducente di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Il processo di attivazione/disattivazione tradizionale resta preponderante: avviene con velocità maggiore e secondo un meccanismo di tipo ISET. Le specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  perse a causa delle terminazioni sono rigenerate da  $\text{Cu}^0$  che agisce da riducente e attivatore supplementare, con bassa velocità di reazione. La propagazione avviene velocemente e, talvolta, le reazioni di terminazione sono più rapide rispetto alle polimerizzazioni radicaliche convenzionali, a causa di una perdita di radicali indotta dal rame.<sup>32</sup> Inoltre è possibile che ci sia un piccolo contributo, cineticamente trascurabile, di disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e disattivazione da parte di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Tuttavia, anche se la disproporzione fosse più veloce della comproporzione, le velocità di queste reazioni devono essere molto inferiori rispetto al classico processo di attivazione/disattivazione a carico della coppia  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Il meccanismo di SET-LRP è stato inizialmente criticato in quanto viola il principio di reversibilità macroscopica (PMR): esso infatti afferma che, all'equilibrio, tutte le reazioni chimiche seguono lo stesso cammino in entrambe le direzioni, diretta ed inversa, mentre da quanto precedentemente detto risulta evidente che i contributi cinetici nei due casi sono differenti.

---

<sup>32</sup> Schroder, K.; Konkolewicz, D.; Poli, R.; Matyjaszewski, K. *Organometallics* **2012**, *31*, 7994-7999.

Le tre questioni chiave a cui dare risposta sono:

- (i). se sia  $\text{Cu}^{\text{I}}$  o  $\text{Cu}^0$  il principale responsabile del processo di attivazione;
- (ii). se  $\text{Cu}^{\text{I}}$  partecipi maggiormente, dal punto di vista cinetico, all'attivazione degli alogenuri alchilici, oppure alla disproporzione;
- (iii). se  $\text{Cu}^0$  sia un agente riducente/attivatore supplementare oppure il maggiore attivatore di RX.

Il sistema oggetto d'analisi è piuttosto complesso, pertanto è necessario determinare i coefficienti di velocità delle diverse reazioni, perché la presenza di equilibri competitivi fa sì che l'equilibrio termodinamico finale, per tutte le reazioni coinvolte, non debba essere necessariamente raggiunto prima che la polimerizzazione sia completa.<sup>33</sup>

### 1.2.3 LA SPECIE ATTIVANTE È $\text{Cu}^0$ O $\text{Cu}^{\text{I}}$ ?

Fin dai primi studi relativi all'ATRP,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  era considerato il principale attivatore degli alogenuri alchilici. In letteratura sono riportate diverse costanti di attivazione  $k_{\text{a1}}^{\text{app}}$  e le relative costanti di equilibrio di ATRP  $K_{\text{ATRP}}^{\text{app}} = k_{\text{a1}}^{\text{app}}/k_{\text{d1}}^{\text{app}}$ , dove l'apice "app" indica che i dati sono basati sulla totalità del  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  presente in soluzione, senza considerare le specifiche associazioni tra metallo, legante e alogeno. Le costanti di velocità di attivazione sono state determinate con tecniche spettrofotometriche convenzionali e metodi "stopped-flow" ed elettrochimici, nel caso di reazioni molto veloci. Perché agiscano da attivanti attraverso un processo ISET, è necessario che le specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  possiedano un sito di coordinazione libero: dagli studi di speciazione emerge che queste specie rappresentano la percentuale maggiore tra tutte le specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  presenti nelle tipiche condizioni di polimerizzazione.<sup>5,10</sup>

In letteratura si riscontra che l'attivazione da parte di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  è più veloce nei solventi polari.<sup>34</sup>

È stata inoltre misurata la cinetica di attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$ , inserendo nel *setup* sperimentale un filo di rame di lunghezza, diametro e area superficiale note.<sup>35,36</sup> La velocità di attivazione viene determinata monitorando l'evoluzione delle

<sup>33</sup> Konkolewicz, D.; Wang, Y.; Zhong, M.; Krys, P.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 8749-8772.

<sup>34</sup> Horn, M.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3350-3357.

<sup>35</sup> Peng, C.H.; Zhong, M.; Wang, Y.; Kwak, Y.; Zhang, Y.; Zhu, W.; Tonge, M.; Bubak, J.; Park, S.; Krys, P.; Konkolewicz, D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3793-3802.

specie solubili di Cu, perché, all'inizio della reazione, queste possono formarsi solo a causa dell'attivazione degli alogenuri alchilici da parte di  $\text{Cu}^0$ . Una volta attivato RX, però,  $\text{Cu}^0$  si ossida a  $\text{Cu}^I$ , che con il legante forma un complesso in grado di attivare rapidamente un altro alogenuro. Quindi un'attivazione partendo da  $\text{Cu}^0$  porta pressoché istantaneamente alla formazione di  $\text{Cu}^{II}$ , rivelabile per spettrofotometria UV-Vis. Gli esperimenti sono stati eseguiti usando  $\text{Me}_6\text{TREN}$  e  $\text{PMDETA}$  come leganti e il risultato è che l'attivazione da  $\text{Cu}^0$  in DMSO è relativamente lenta, infatti richiede circa 10000 s per arrivare a completamento, contro 1 s o meno per  $\text{Cu}^I$ .

I dati raccolti inoltre mostrano una minore influenza da parte del legante e dell'alogenuro sull'attivazione di  $\text{Cu}^0$ , rispetto a quella di  $\text{Cu}^I$ . L'attivazione di RX da parte di  $\text{Cu}^0$  risulta permessa solo in presenza di una minima quantità di legante; qualsiasi incremento di questa quantità non ha pressoché effetto sulla reazione.

L'attivazione degli alogenuri alchilici in DMSO puro risulta tipicamente di 3 ordini di grandezza più rapida per  $\text{Cu}^I$  rispetto a  $\text{Cu}^0$ . Anche in MA/DMSO 2/1 il  $\text{Cu}^I$  contribuisce quasi esclusivamente al processo di attivazione. Questi risultati chiaramente fanno propendere per il meccanismo di SARA ATRP. È stato inoltre calcolato che, per pareggiare la velocità di attivazione che si ha con un sistema 1 mM di  $\text{Cu}^I/\text{Me}_6\text{TREN}$ , sarebbero necessari 2000 m di filo di rame attivato in 10 mL di solvente<sup>35</sup>. Infine, come vedremo successivamente, la disproporzione è così lenta che più del 99.9% delle reazioni coinvolgenti  $\text{Cu}^I$  sono le attivazioni degli RX. È chiaro quindi che, negli ambienti coinvolgenti DMSO,  $\text{Cu}^0$  può agire soltanto da attivatore supplementare.

#### 1.2.4 IL $\text{Cu}^0$ “NASCENTE” È PRESENTE IN QUANTITÀ SIGNIFICATIVA?

È importante anche quantificare il rame metallico presente in una tipica reazione: piccole particelle di rame possono formarsi sia per rimozione meccanica dal  $\text{Cu}^0$  iniziale, sia per disproporzione. Queste particelle prendono il nome di rame “nascente” e sono state analizzate attraverso due tipologie di esperimenti.<sup>37</sup> La prima consiste nella rimozione del filo di rame, nel corso della polimerizzazione, lasciando in soluzione soltanto quello “nascente”: ne emerge che la polimerizzazione viene rallentata circa 10 volte e questo significa che il  $\text{Cu}^0$  presente corrisponde a circa l'1% della superficie originaria del filo, considerando che la velocità di

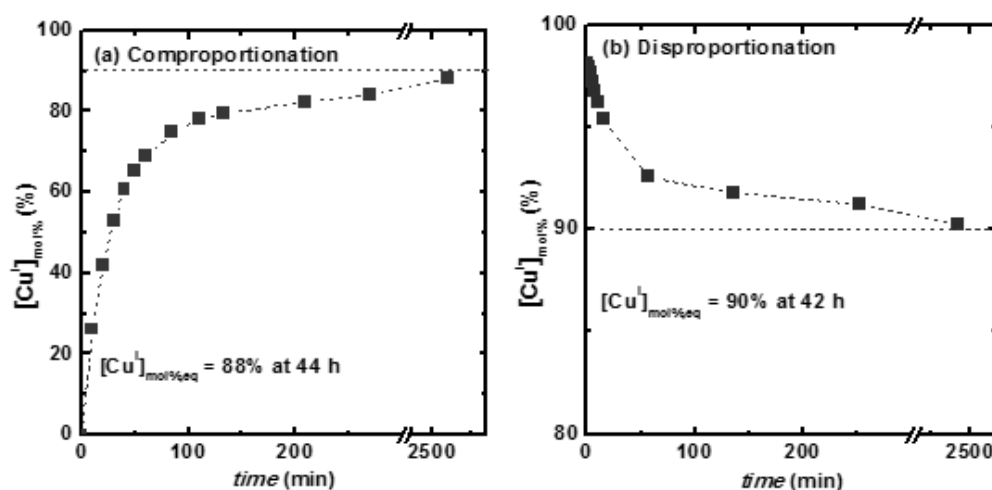
<sup>36</sup> Harrison, S.; Couvreur, P.; Nicolas, J. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7388-7396.

<sup>37</sup> Levere, M.E.; Nguyen, N.H.; Leng, X.; Percec, V. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1635-1647.

polimerizzazione è proporzionale alla radice quadrata dell'area superficiale totale. Pertanto il  $\text{Cu}^0$  “nascente” contribuisce solo per una piccola frazione alla totale attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$ . Inoltre queste particelle non sono estremamente attive, altrimenti sarebbero in grado di reagire rapidamente anche se in bassa concentrazione e si consumerebbero velocemente.

Nella seconda tipologia di esperimenti si rimuove  $\text{Cu}^0$  dalla soluzione nel corso della polimerizzazione e si osserva che dopo un certo tempo questa cessa. Infatti l'ATRP è soggetta all'effetto radicalico persistente<sup>38</sup>: con concentrazioni piccolissime di specie di Cu solubili, dopo poco tempo un certo numero di catene termina,  $\text{Cu}^I$  si converte in  $\text{Cu}^{II}$  e la reazione si ferma.

Ulteriori studi hanno dimostrato che queste particelle si attaccano alla superficie di rame metallico già presente,<sup>39</sup> ma esperimenti in cui il filo è stato tolto, lavato e riutilizzato non mostrano variazioni nella velocità di attivazione.



**Figura 1.14:** (a) Comproporzione di  $[\text{Cu}^{II}\text{Br}_2] = 2.5$  mM con 2.1 equivalenti di  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , in presenza di filo di  $\text{Cu}^0$  ( $l = 4$  cm,  $d = 1$  mm). (b) Disproporzione di  $[\text{Cu}^I\text{Br}] = 10$  mM con 1.05 equivalenti di  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , in presenza di filo di  $\text{Cu}^0$  ( $l = 16$  cm,  $d = 0.25$  mm).

### 1.2.5. LA DISPROPORIZIONE È ISTANTANEA? SI VERIFICA LA COMPORPORAZIONE?

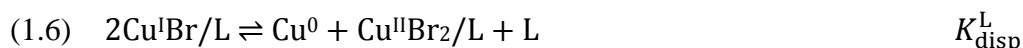
Una delle principali differenze tra i due meccanismi riguarda le cinetiche nell'equilibrio di comproporzione/disproporzione tra  $\text{Cu}^I$ ,  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{II}$ .

<sup>38</sup> Fisher H. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem* **1999**, *37*, 1885-1901..

<sup>39</sup> Nguyen, N.H.; Sun, H.J.; Levere, M.E.; Fleischmann, S.; Percec, V *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1328-1332.

In DMSO puro la costante di equilibrio di disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  coordinato dal solo solvente, in assenza di leganti, è  $K_{\text{disp}} = 1.82$  ( $\log K_{\text{disp}} = 0.26$ ),<sup>40</sup> quindi l'equilibrio favorisce la comproporzione nelle tipiche condizioni di polimerizzazione (concentrazione di  $\text{Cu} \approx 1$  mM). Ma l'equilibrio può essere altamente influenzato dalla presenza di un legante: aggiungendo anioni bromuro in concentrazione 0.01 M la costante varia significativamente,  $\log K_{\text{disp}}^{\text{Br}} = -9.4$ . Leganti in grado di formare complessi attivi, come TPMA ed  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , spostano significativamente l'equilibrio a favore di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (Figura 1.14).

La reazione di comproporzione/disproporzione tra  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{L}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{L}$  è la seguente:



$$(1.7) \quad K_{\text{disp}}^{\text{L}} = \frac{\beta_{\text{II}}^{\text{L}}}{(\beta_{\text{I}}^{\text{L}})^2} K_{\text{disp}}$$

Dove  $K_{\text{disp}}^{\text{L}}$  è la costante di equilibrio di disproporzione per le specie legate ad un legante L ed in presenza di un equivalente di  $\text{Br}^-$ ,  $K_{\text{disp}}$  è la costante di equilibrio di disproporzione per le specie in assenza di legante e  $\beta_{\text{II}}^{\text{L}}$  e  $\beta_{\text{I}}^{\text{L}}$  sono le costanti di stabilità, rispettivamente di  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2/\text{L}$  e  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{L}$ . Poiché il legante libero è un prodotto della disproporzione, la posizione dell'equilibrio dipende dalla concentrazione di legante: elevate concentrazioni spostano l'equilibrio verso la comproporzione e maggiori quantità di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . In letteratura sono riportati diversi esperimenti finalizzati alla misura delle cinetiche di comproporzione/disproporzione e della posizione dell'equilibrio per complessi di rame, in presenza di leganti quali  $\text{Me}_6\text{TREN}$  e TPMA, in DMSO, MeCN e in miscela di MA/DMSO 2/1 (v/v). Nelle polimerizzazioni, la cinetica di queste reazioni ha maggiore importanza rispetto alla posizione dell'equilibrio; infatti la velocità di comproporzione determina la rapidità con cui le specie attivanti sono rigenerate dopo un evento di terminazione, che porta irreversibilmente alla formazione di specie di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . La cinetica di disproporzione invece, permette di determinare se le specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  partecipino principalmente all'attivazione degli alogenuri alchilici, come sostenuto nella SARA-ATRP, oppure alla disproporzione, come proposto dalla SET-LRP.

<sup>40</sup> Ahrland, S.; Blauenstein, P.; Tagesson, B.; Tuhtar, D. *Acta Chem. Scand. A* **1980**, *34*, 265-272.



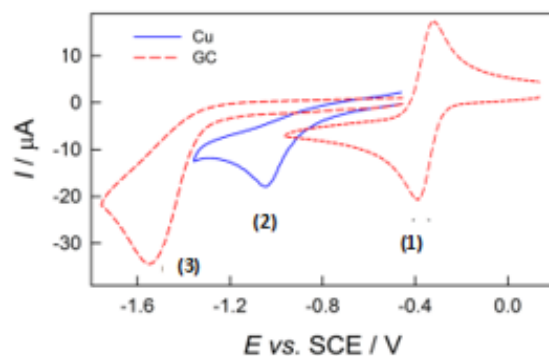
Nonostante la cinetica di disproporzione non sia ancora stata studiata in maniera esaustiva, i dati raccolti consentono di affermare che, sia nel solvente puro, sia nella miscela, entrambe le reazioni, comproporzione e disproporzione, sono lente e richiedono ore per raggiungere l'equilibrio. Infatti come si può vedere in Figura 1.14, sia la disproporzione che la comproporzione impiegano più di 40 ore a raggiungere l'equilibrio, nelle tipiche condizioni di polimerizzazione.

In sintesi le specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  sono soggette a due reazioni: disproporzione e attivazione degli alogenuri alchilici. Quale delle due risulti dominante non dipende dalla posizione dell'equilibrio, ma dalla cinetica, in base alle costanti di velocità e alle concentrazioni dei reagenti. È evidente che in sistemi che impiegano DMSO, l'attivazione è rapida e la disproporzione è lenta e la termodinamica favorisce le specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Me}_6\text{TREN}$ , perché la costante di equilibrio è inferiore a 1.<sup>30</sup> Sulla base di questi dati il meccanismo risulta essere SARA-ATRP.

#### 1.2.6 ISET OPPURE OSET?

Come detto nel paragrafo 1.1.6, esistono due meccanismi di trasferimento elettronico dissociativo (DET): un meccanismo *stepwise* che vede la formazione di un radicale anione intermedio e quello concertato, dove la rottura del legame e il trasferimento elettronico avvengono contemporaneamente. Generalmente il primo è tipico degli alogenuri arilici e il secondo di quelli alchilici. Il trasferimento elettronico può essere a sfera esterna (OSET), senza significative interazioni tra i reagenti, o interna (ISET), con formazione di un ponte tra i leganti, o di un addotto, o con adsorbimento di un reagente su una superficie, o altre tipologie di interazioni specifiche. È stato dimostrato che, nella reazione omogenea tra  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{L}$  e  $\text{RX}$ , un meccanismo ISET ha energia di attivazione circa 15 kcal/mol minore rispetto a OSET, quindi la reazione avrà una velocità circa  $10^{10}$  volte più elevata seguendo il meccanismo a sfera interna.<sup>20</sup>

Uno studio recente ha riportato che la riduzione degli alogenuri alchilici su elettrodi non catalitici può avvenire solo in modo concertato (Figura 1.15). Tuttavia, questo richiede un potenziale di almeno 1 V più negativo rispetto al potenziale standard di riduzione della specie  $\text{RX}$  in questione. Questa elevata sovratensione è dovuta alla rottura del legame che, essendo contestuale con il trasferimento elettronico, fa aumentare drasticamente l'energia libera d'attivazione del processo.



**Figura 1.15:** Voltammogrammi di  $[\text{Br}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]$  e  $\text{MBrP}$ ;  $\nu = 0.2 \text{ V/s}$  su elettrodi di Cu e carbone vetroso in  $\text{DMSO} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{NBF}_4$ : (1)  $2 \text{ mM } [\text{Br}_2\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]$ ; (2) e (3)  $2 \text{ mM MBrP}$ .

Il processo d'attivazione di  $\text{RX}$  da parte di  $\text{Cu}$  metallico può essere visto come la combinazione di due semireazioni: la riduzione monoelettronica di  $\text{RX}$  a  $\text{R}^\bullet$  e  $\text{X}^-$ , e l'ossidazione di  $\text{Cu}^0$  a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Per verificare se nella reazione tra  $\text{Cu}^0$  e  $\text{RX}$  il trasferimento elettronico segue un meccanismo OSET o ISET, è stata indagata la rottura riduttiva di  $\text{RX}$  su un elettrodo di  $\text{Cu}$ . In Figura 1.15 sono riportati voltammogrammi ciclici per la riduzione di un iniziatore modello su elettrodi di *glassy carbon* e  $\text{Cu}$ . Si nota che il potenziale di picco,  $E_p$ , nel caso di un elettrodo di  $\text{Cu}$  risulta spostato a potenziali più positivi rispetto al  $\text{GC}$ , che è considerato l'elettrodo che meglio agisce da donatore a sfera esterna. Questo dimostra che la superficie metallica ha buone proprietà catalitiche e riduce la sovratensione associata al processo concertato di TE e rottura di legame. Pertanto il processo avviene con un meccanismo di tipo ISET, con considerevoli interazioni tra  $\text{Cu}^0$  e  $\text{RX}$ . Inoltre, utilizzando la teoria di Marcus, è possibile predire il valore della costante di attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$ , una volta nota l'energia libera di Gibbs della reazione, valutando l'energia libera di attivazione. In questo modo si determina però un valore della costante d'attivazione  $k_{0a}$  che è circa 9 ordini di grandezza più basso di quello che si determina sperimentalmente: è evidente che  $\text{Cu}^0$  non reagisce con  $\text{RX}$  con un meccanismo di tipo OSET.

Infine, se  $\text{Cu}^0$  fosse in grado di attivare gli alogenuri alchilici via OSET, esso ridurrebbe i complessi di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  più rapidamente, data l'enorme differenza nei potenziali standard di riduzione di  $\text{RX}$  e di  $\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2/\text{L}$  (Figura 1.15). Quindi il processo di comproporzione sarebbe la reazione dominante nel sistema, e non la disproporzione come sostenuto nella SET-LRP.

### 1.2.7 RISULTATI OTTENUTI IN SISTEMI ACQUOSI

Sebbene in questo lavoro di tesi non sia stata adoperata l'acqua come solvente, è importante sottolineare che diversi studi meccanicistici sono stati svolti anche in questo ambiente. In acqua in generale le costanti di attivazione per  $\text{Cu}^{\text{I}}$  sono molto più elevate rispetto agli altri solventi. Lo stesso vale per l'ambiente misto  $\text{H}_2\text{O}/\text{OEOA}$  82/18 (wt/wt) (OEOA = oligo(etileneossido)monometilacrilato). Ad esempio il sistema  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Me}_6\text{TREN}$  attiva MBrP in  $\text{H}_2\text{O}$  2000 volte più rapidamente che in DMSO.<sup>41</sup> Per quanto riguarda invece l'attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$  verso OEOBrP,  $k_{\text{act}}$  risulta circa 50 volte inferiore rispetto a quella verso MBrP in DMSO, mentre in  $\text{H}_2\text{O}/\text{OEOA}$  82/18 (wt/wt) è 20 volte inferiore.<sup>42</sup> D'altra parte in acqua la disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Me}_6\text{TREN}$  è molto più estesa. Se i prodotti di questa reazione, tra cui  $\text{Cu}^0$ , sono termodinamicamente favoriti, allora la reazione di attivazione da parte di  $\text{Cu}^0$ , che genera  $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Me}_6\text{TREN}$  risulta sfavorita.

L'equilibrio disproporzione/comproporzione in acqua è significativamente spostato verso la disproporzione e la velocità di comproporzione diminuisce. Tuttavia, soprattutto in  $\text{H}_2\text{O}/\text{OEOA}$  82/18, il contributo della reazione di comproporzione non è trascurabile: il sistema impiega diverse ore a raggiungere l'equilibrio e quando questo accade si ha un 10-20% di conversione di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , quindi la disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  non è istantanea.

Anche nei sistemi acquosi i dati sperimentali portano a sostenere il meccanismo di SARA-ATRP.

---

<sup>41</sup> Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Magenau, A.J.D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11391-11394.

<sup>42</sup> Konkolewicz, D.; Krys, P.; Góis, J.R.; Mendonça, P.V.; Zhong, M.; Wang, Y.; Gennaro, A.; Isse, A.A.; Fantin, M.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2014**, *47*, 560-570.

### 1.3 SCOPO DELLA TESI

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è inserirsi nel dibattito sul meccanismo di ATRP in presenza di Cu metallico (SARA-ATRP vs. SET-LRP) e riuscire ad esprimere un'evidenza definitiva in favore del meccanismo più realistico.

I proponenti del meccanismo SET-LRP sostengono che la disproporzione porta alla formazione del cosiddetto rame “nascente”, che viene considerato una specie superattiva, molto più reattiva del rame metallico massivo. Quindi negano che il confronto tra le velocità di attivazione di RX da parte di  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^I$  sia una prova sufficiente per dimostrare l'inconsistenza del meccanismo SET-LRP. Dai paragrafi precedenti emerge che, indipendentemente dall'attività di  $\text{Cu}^0$ , ciò che risulta fondamentale è dimostrare che l'attivazione da parte di  $\text{Cu}^I$  è molto più rapida della disproporzione dello stesso. Infatti, anche se partissimo dal presupposto che il  $\text{Cu}^0$  cosiddetto “nascente” fosse estremamente attivo, molto più di  $\text{Cu}^I$ , esso deve comunque potersi formare nell'ambiente di reazione, pertanto è necessario che le specie di  $\text{Cu}^I$  siano soggette a disproporzione. Questo processo deve però essere rapido, in modo che le specie di  $\text{Cu}^I$  si trasformino in  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{II}$  prima di attivare gli alogenuri alchilici, formando radicali e specie dormienti. A questo punto il  $\text{Cu}^0$  formato dalla disproporzione può effettivamente attivare gli RX. Pertanto dimostrare che la disproporzione, con il *setup* sperimentale opportuno, è notevolmente più lenta rispetto all'attivazione degli iniziatori, è chiaramente il passo definitivo verso l'affermazione della validità del meccanismo di SARA-ATRP e soprattutto l'invalidità del meccanismo SET-LRP.

Inoltre Percec e i suoi collaboratori hanno sempre portato a sostegno del meccanismo di SET-LRP il fatto di essere riusciti a polimerizzare in maniera controllata il vinil cloruro, in DMSO, in presenza di  $\text{Cu}^0$  ed utilizzando metilbromuro come iniziatore. Non si riscontrano invece in letteratura produzioni di PVC via ATRP. Nel presente lavoro si è ritenuto opportuno quindi effettuare anche alcuni studi meccanicistici adoperando iniziatori che mimino il cloruro di vinile monomero.

## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 PRODOTTI UTILIZZATI

#### 2.1.1 SOLVENTE

Il solvente utilizzato è dimetilsolfossido anidro ( $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , VWR). Il solvente è stato travasato in bottiglie ambrate in atmosfera di argon ed ogni volta prelevato sotto flusso di tale gas in modo da evitare la contaminazione con l'aria, quindi con l'ossigeno, che potrebbe avere un effetto ossidante sulle specie in soluzione.

#### 2.1.2 MONOMERO

Il monomero impiegato, in miscela con DMSO (in rapporto MA/DMSO 2/1 v/v), è metilacrilato (Sigma-Aldrich, 99%, contenente  $\leq 100$  ppm monometiltere idrochinone, MEHQ, come inibitore). Prima di essere posto nella cella il monomero è stato ogni volta purificato facendolo eluire attraverso uno strato di allumina basica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , VWR) all'interno di una colonna, in modo da eliminare l'inibitore che potrebbe modificare i responsi voltammetrici dei complessi.

#### 2.1.3 ELETTROLITA DI SUPPORTO

L'elettrolita di supporto usato in tutti gli esperimenti è tetraetilammonio tetrafluoroborato ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Alfa Aesar, 99%) in concentrazione 0.1 M. Il sale è stato ricristallizzato in etanolo e seccato sotto vuoto a  $70^\circ\text{C}$  per almeno 48 h.

#### 2.1.4 COMPLESSI

Sono stati impiegati sali di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  quali tetrakis(acetonitrile)rame(I)tetrafluoroborato ( $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  Sigma-Aldrich, 97%) e trifluorometansolfonato di rame(II) ( $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ , Alfa Aesar, 98%). Il primo è instabile all'aria, viene facilmente ossidato, pertanto sono state preparate, in una Dry Box, delle soluzioni di  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  in MeCN, solvente in cui  $\text{Cu}^{\text{I}}$  non disproporziona. Ogni soluzione è stata standardizzata via titolazione spettrofotometrica, utilizzando 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (Fluka,  $\geq 99\%$ ) come

legante specifico ( $\epsilon = 8458 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 455 nm in MeCN), in eccesso di 3 volte rispetto al metallo.

I leganti adoperati sono: tris(2-dimetilamminoetil)ammina (Me<sub>6</sub>TREN, Sigma-Aldrich, 98%), tris(2-piridilmetil)ammina (TPMA, Sigma-Aldrich, 98%), pentametildietilentriammina (PMDETA, Acros Organics, 99+%), 1,1,4,7,10,10-esametiltrietilentetrammina (HMTETA, Sigma-Aldrich, 97%), 2,2'-bipiridina (bpy, Alfa Aesar, 99+%). Come iniziatori sono stati utilizzati: etilbromoacetato (EtBrAc, Sigma Aldrich, reagent grade, 98%), metil-2-cloropropionato (MCP, Sigma Aldrich, 97%), benzil cloruro (BnCl, Fluka,  $\geq 99.5\%$ ), etil  $\alpha$ -bromoisobutirrato (EBriB, Sigma Aldrich, 98%), diclorometano (Sigma Aldrich, per HPLC,  $\geq 99.8\%$ ), bromoclorometano (Alfa Aesar, 98%) 1,1-dicloroetano, 1-bromo-1-cloroetano (Alfa Aesar, 98%). Tutti questi reagenti sono stati usati come ricevuti. I leganti sono stati impiegati in leggero eccesso (ca. 10%) rispetto alla concentrazione di Cu, in modo da complessare quantitativamente il rame. Fa eccezione bpy, che essendo un legante bidentato e poiché Cu<sup>I</sup> ha numero di coordinazione 4, è stato posto in concentrazione doppia rispetto a Cu, più l'eccesso. I complessi, generati *in situ*, tranne Cu(bpy)<sub>2</sub>, hanno stechiometria 1:1, indipendentemente dalla sovrabbondanza di legante.

L'effetto degli alogenuri Br<sup>-</sup> e Cl<sup>-</sup> è stato studiato aggiungendo in cella aliquote di soluzioni concentrate di tetraetilammonio bromuro (Et<sub>4</sub>NBr, Sigma-Aldrich, 99%) e tetraetilammonio cloruro (Et<sub>4</sub>NCl, Sigma-Aldrich, 98%) in DMSO. Il bromuro è stato ricristallizzato in etanolo; il cloruro è stato sciolto in etanolo, quindi precipitato con etere etilico, ed entrambi sono stati seccati sotto vuoto a 70 °C per 48 h.<sup>43</sup>

Il catturatore di radicali utilizzato nello studio delle cinetiche di attivazione è 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-nitrossido (TEMPO, Sigma-Aldrich, purum > 98%).

Infine, nello studio delle cinetiche di disproporzione è stato usato del filo di rame (Alfa Aesar, 1.0 mm diametro, 99.9%). Il filo è stato attivato con una soluzione 3/1 di metanolo (Sigma Aldrich, puriss.  $\geq 99.8\%$ ) e acido cloridrico (Sigma Aldrich, puriss.  $\geq 37\%$ ), quindi lavato con abbondante quantità di metanolo e DMSO, prima di essere posto nella cella. In alcuni esperimenti il filo è stato attivato con idrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, Sigma Aldrich, reagent grade 50-60%), quindi lavato in DMSO.

---

<sup>43</sup> Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F. *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, 1998.

## 2.2 STRUMENTAZIONE

### 2.2.1 ELETTRODI

- Elettrodo lavorante: in ogni esperimento è stato utilizzato un elettrodo di carbone vetroso (diametro 3 mm, Metrohm), materiale che non crea grossi problemi dovuti all'adsorbimento delle specie studiate sulla sua superficie. All'inizio del lavoro di tesi l'elettrodo è stato pulito utilizzando in successione tre carte abrasive di carburo di silicio, con grana 1000, 2500, 4000, quindi con tre paste diamantate da 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e 0.25  $\mu\text{m}$ , su panni appositi. La pulizia deve essere condotta con movimenti circolari in modo da grattare uniformemente la superficie attiva. Dopo ogni passaggio l'elettrodo è stato posto in un bagno ad ultrasuoni, per 5 minuti, immerso in etanolo, quindi sciacquato con acetone. Prima di ogni esperimento l'elettrodo è stato trattato con la pasta da 0.25  $\mu\text{m}$  e sonicato nel bagno ad ultrasuoni per garantirne la pulizia. In particolar modo, lavorando in miscela si è visto come la superficie dell'elettrodo tendeva più facilmente a passivarsi, pertanto prima di ogni esperimento si è grattato l'elettrodo sia con la pasta abrasiva da 1  $\mu\text{m}$  che da 0.25  $\mu\text{m}$ . Inoltre al termine delle analisi in tale ambiente l'elettrodo è stato completamente ripulito con la procedura sopra descritta in modo da poterlo riutilizzare nel solo solvente.

- Elettrodo di riferimento: è stato usato un elettrodo ad Ag/AgI/*n*-Bu<sub>4</sub>NI 0.1 M in dimetilformammide (DMF) con un setto poroso e un gel di metilcellulosa saturo di Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. Al fine di evitare la contaminazione di anioni ioduro in soluzione si è aggiunto un ulteriore setto con gel di metilcellulosa, sempre saturo di Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>, ed all'interno una soluzione di Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M in DMSO, per garantire la conducibilità. Questo elettrodo è in realtà un quasi-riferimento: il suo potenziale può variare, anche se lentamente, nel tempo e va determinato al termine di ogni esperimento sfruttando il voltammogramma della coppia ferrocenio/ ferrocene (Fc<sup>+</sup>/Fc) di cui è noto il potenziale standard in DMSO e in miscela rispetto al calomelano saturo (SCE). I valori utilizzati per la conversione dei potenziali sono:

$$(2.1) \quad E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\circ} = 0.449 \text{ V vs. SCE in DMSO} + \text{Et}_4\text{NBF}_4 \text{ 0.1 M}$$

$$(2.2) \quad E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^{\circ} = 0.495 \text{ V vs. SCE in MA/DMSO 2/1} + \text{Et}_4\text{NBF}_4 \text{ 0.1 M}$$

- Controelettrodo: è stato usato un anello di platino immerso in una soluzione di DMSO con  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, separato dalla soluzione campione da un setto poroso e un gel di metilcellulosa.

I setti contenenti l'elettrodo di riferimento e il contro elettrodo sono stati immersi in DMSO e posti nel bagno ad ultrasuoni per 5 minuti dopo ogni esperimento di cinetica d'attivazione di RX e di disproporzione, in modo da ripulirli da eventuali particelle solide adsorbite.

### 2.2.2 CELLE ELETTROCHIMICHE

Tutti gli esperimenti sono stati condotti in una cella elettrochimica a cinque colli, in atmosfera di argon (Air Liquid, 99.999+%, purificato da un filtro di ossigeno Agilent) tramite un gorgogliatore, in modo da deossigenare accuratamente le soluzioni. Inoltre i coni dei supporti degli elettrodi e del gorgogliatore sono stati ricoperti da uno strato di teflon o parafilm per evitare ogni possibile ingresso di aria. La cella presenta una camicia esterna collegata ad un termostato (Haake SC-100, Thermo Scientific), grazie al quale tutti gli esperimenti sono stati condotti ad una temperatura di  $25 \pm 0.1$  °C.

Al termine di ogni analisi cinetica la cella è stata lavata con una miscela di acqua distillata e acido nitrico per rimuovere ogni traccia di rame metallico formatasi per disproporzione. Quindi la cella è stata sciacquata con abbondante acqua e acetone e essiccata in stufa.

Per poter riutilizzare la cella nel solvente puro, dopo alcuni esperimenti condotti in miscela col monomero, essa è stata lavata con soda caustica, in modo da eliminare ogni traccia di metil acrilato.

### 2.2.3 STRUMENTAZIONE ELETTROCHIMICA

Le misure voltammetriche e le analisi cinetiche in DMSO e una parte di quelle condotte in miscela sono state effettuate tramite un potenziostato Autolab PGSTAT30 (Eco-Chimie, Utrecht, The Netherlands) interfacciato ad un PC e controllato dal programma GPES. Alcune misure in miscela col monomero sono state effettuate con un potenziostato PARC 173, collegato ad un generatore di



funzioni PARC 175 ed un oscilloscopio digitale Le Croy Waverunner LT322, a sua volta interfacciato ad un computer per l'acquisizione del segnale digitale.

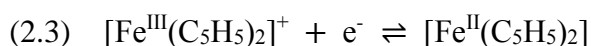
Per gli esperimenti di cinetica il puntale è stato usato su di un elettrodo a disco rotante Autolab.

Le titolazioni spettrofotometriche e la determinazione della costante di alidofilicità sono state condotte con uno spettrofotometro UV-Visibile Varian Cary 5, utilizzando delle celle di quarzo con cammino ottico di 1 cm.

Le simulazioni digitali delle voltammetrie cicliche sono state realizzate con il programma *DigiSim 3.03* (Bioanalytical Systems, Inc.).<sup>44</sup>

## 2.3 DETERMINAZIONE DELL'AREA DELL'ELETTRODO LAVORANTE

L'area attiva dei due elettrodi lavoranti utilizzati durante la tesi è stata determinata tramite voltammetria ciclica in acetonitrile sulla coppia redox del ferrocene ( $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ ), variando la velocità di scansione. Tale coppia redox subisce un trasferimento elettronico reversibile:



Pertanto la corrente di picco,  $I_p$ , può essere analizzata tramite l'equazione di Randles-Sevcik:

$$(2.4) \quad I_p = 0.4463nFAC^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} D^{1/2} \nu^{1/2}$$

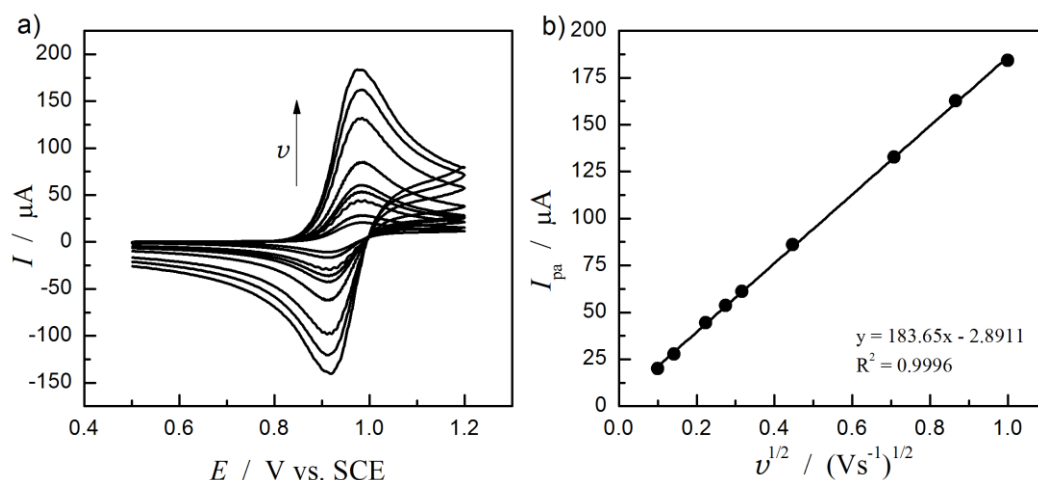
dove  $n$  rappresenta il numero di elettroni coinvolti nel processo redox,  $F$  è la costante di Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) è l'area dell'elettrodo,  $C^*$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) è la concentrazione analitica della specie elettroattiva,  $R$  è la costante universale dei gas

<sup>44</sup> Rudolph, M.; Reddy, D.P.; Feldberg, S.W. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, A589-A600.

( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  (K) è la temperatura assoluta, infine  $D$  è il coefficiente di diffusione del ferrocene nel solvente considerato. Dalla letteratura<sup>45</sup> si ricava che quest'ultimo valore è pari a  $2.15 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  per Fc in MeCN + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M. Misurando quindi l'intensità di corrente del picco voltammetrico corrispondente all'ossidazione di Fc al variare della velocità di scansione, è possibile determinare l'area dell'elettrodo, noti tutti gli altri parametri:

$$(2.5) \quad A = \left(\frac{RT}{nF}\right)^{1/2} \frac{(\partial I_{pa}/\partial v^{1/2})}{0.4463nFC^*D^{1/2}}$$

Dalla regressione lineare dei valori di intensità di corrente del picco anodico rispetto alla radice quadrata della velocità di scansione è stata ricavata la pendenza della retta ottenuta. Da questa, utilizzando l'equazione (2.5), si determina il valore dell'area.



**Figura 3.1:** (a) Voltammetria ciclica di Fc 1 mM in CH<sub>3</sub>CN + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M, registrata con elettrodo GC a velocità di scansione  $v$  pari a 0.01, 0.02, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.5, 0.75, 1 V/s; (b) regressione lineare dei valori di corrente del picco anodico in funzione della radice quadrata della velocità di scansione del potenziale.

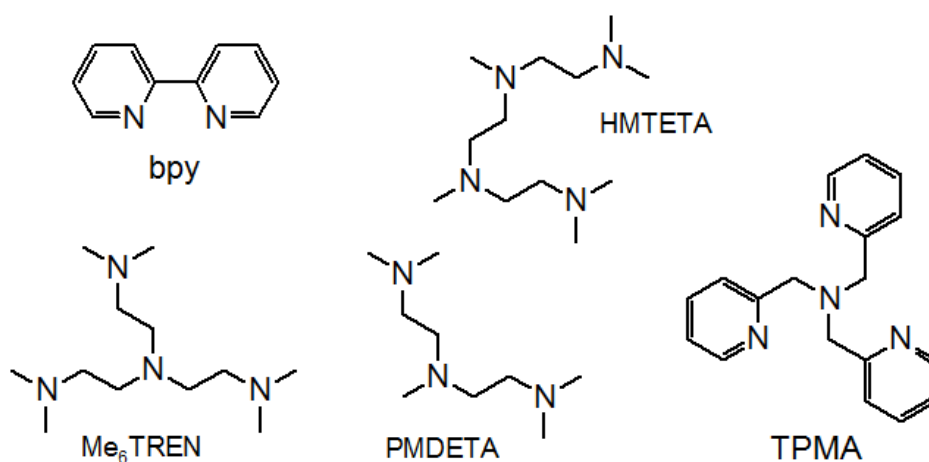
Per i due elettrodi impiegati sono stati calcolati i seguenti valori di area attiva:  $A = 0.064 \pm 0.005 \text{ cm}^2$  e  $A = 0.072 \pm 0.005 \text{ cm}^2$ .

<sup>45</sup> Martin, R.D.; Unwin, P.R. *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 276.

### 3. CARATTERIZZAZIONE VOLTAMMETRICA

Nonostante l'elevato numero di studi relativi al processo di ATRP, pochi di questi sono stati condotti in DMSO e ancora meno nella miscela MA/DMSO 2/1, pertanto è stato necessario caratterizzare adeguatamente in tali ambienti ogni complesso rame-legante, successivamente analizzato dal punto di vista del comportamento cinetico.

Ogni complesso è stato generato *in situ*, aggiungendo al solvente o alla miscela, in presenza di  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M come elettrolita di supporto,  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$  e una quantità di legante in leggero eccesso rispetto al metallo, per evitare che resti  $\text{Cu}^{\text{II}}$  libero in soluzione.



**Figura 3.1:** Strutture dei leganti impiegati nel lavoro di tesi.

I leganti analizzati in questo lavoro di tesi sono cinque (Figura 3.1). In primis  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , legante alchilico tetradentato, poiché esso è stato identificato come il composto in grado di formare il catalizzatore più attivo in DMSO.<sup>24(a)</sup> Inoltre sono stati studiati altri due leganti basati su ammine alifatiche, uno tetradentato, HMTETA, ma, diversamente da  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , lineare e uno tridentato, PMDETA. Infine sono stati studiati due leganti arilici, uno tetradentato, il TPMA, e uno

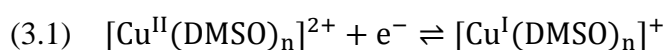
bidentato, bpy. Quest'ultimo è stato uno dei primi leganti adoperati nelle reazioni di ATRP, ma attualmente non è più utilizzato poiché forma un complesso scarsamente riducente, quindi poco attivo, rispetto ai leganti successivamente sviluppati.<sup>13</sup>

Per il complesso  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$  sono state effettuate le analisi voltammetriche necessarie a valutare l'effetto di bromuri e cloruri, aggiungendo in soluzione quantità via via crescenti di  $\text{Et}_4\text{NBr}$  ed  $\text{Et}_4\text{NCl}$ . Per tutti gli altri leganti si è scelto di valutare soltanto l'effetto della presenza di cloruri, in modo da poter comprendere le analisi cinetiche, come si vedrà nei prossimi capitoli.

La caratterizzazione è stata eseguita attraverso misure di voltammetria ciclica con cui è stato determinato il potenziale standard di riduzione ( $E^\ominus$ ) e il coefficiente di diffusione ( $D$ ) delle diverse specie.

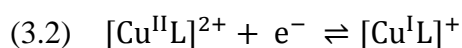
### 3.1 POTENZIALI STANDARD DI RIDUZIONE ED EFFETTO DEGLI IONI ALOGENURI

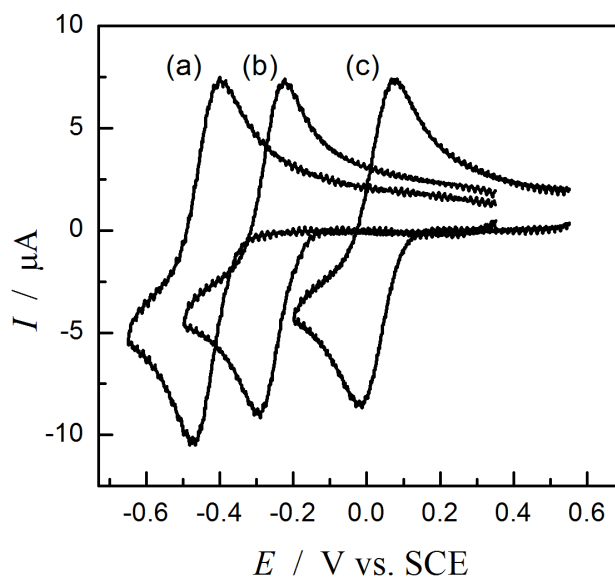
Inizialmente è stato eseguito un esperimento di voltammetria ciclica per determinare il potenziale standard di riduzione della coppia  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  in assenza di leganti: in queste condizioni il metallo viene coordinato dalle molecole di solvente e si osserva il seguente processo di ossido-riduzione monoelettronico:



In seguito all'aggiunta del legante, L, in quantità equimolare più un leggero eccesso, si forma il complesso e il responso voltammetrico si sposta verso potenziali più negativi, quindi  $\text{Cu}^{\text{II}}$  diviene più stabile (Figura 3.2). Maggiore è lo spostamento e più riducente, quindi più attivo, risulta il complesso di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , infatti questo tenderà ad ossidarsi più facilmente.

Il processo redox monoelettronico responsabile della coppia di picchi registrata diviene:





**Figura 3.2:** Voltammetria ciclica di  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$  1 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata a  $\nu = 0.2$  V/s in assenza e in presenza di  $\text{Me}_6\text{TREN}$  e  $\text{Cl}^-$ : (a) in assenza di legante e  $\text{Cl}^-$ ; (b) in presenza di legante ( $C_{\text{Cu}^{\text{II}}}:C_{\text{L}} = 1:1.1$ ); (c) in presenza di legante e  $\text{Cl}^-$ . ( $C_{\text{Cu}^{\text{II}}}:C_{\text{L}}:C_{\text{Cl}^-} = 1:1.1:1$ );  $T = 25$  °C.

Il potenziale di riduzione dei diversi complessi viene determinato misurando il potenziale di semi-onda,  $E_{1/2}$ , definito come la semisomma dei potenziali di picco anodico,  $E_{\text{pa}}$ , e catodico,  $E_{\text{pc}}$ :

$$(3.3) \quad E_{1/2} = \frac{E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}}}{2}$$

Il potenziale di semi-onda è direttamente legato al potenziale di riduzione formale della coppia redox dalla relazione (3.4):

$$(3.4) \quad E^{\ominus'} = E_{1/2} - \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_{\text{R}}}{D_{\text{O}}} \right)^{1/2}$$

dove  $D_{\text{O}}$  e  $D_{\text{R}}$  sono i coefficienti di diffusione della specie ossidata e ridotta rispettivamente. Si può però assumere che i coefficienti di diffusione delle due specie non differiscano molto tra loro, quindi il loro rapporto è unitario e il termine logaritmico si annulla. Pertanto il potenziale formale e il potenziale di semi-onda

risultano essere identici. Il potenziale di riduzione formale dipende a sua volta dal potenziale standard di riduzione, attraverso la seguente relazione:

$$(3.5) \quad E^{\theta'} = E^{\theta} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\gamma_O}{\gamma_R} \right)$$

dove  $\gamma_O$  e  $\gamma_R$  rappresentano i coefficienti di attività della specie ossidata e ridotta rispettivamente. Poiché si utilizzano concentrazioni basse e la forza ionica in soluzione è molto elevata grazie alla presenza dell'elettrolita di supporto, è lecito assumere che i coefficienti di attività siano simili tra loro, pertanto, ancora una volta, il termine logaritmico si annulla e il potenziale formale eguaglia il potenziale standard di riduzione. Misurare il potenziale di semi-onda equivale quindi a determinare il potenziale standard di riduzione dei complessi.

La conoscenza del potenziale standard delle coppie  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  consente di ricavare il rapporto tra le costanti di stabilità dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con un certo legante nel solvente usato, rispettivamente  $\beta^{\text{I}}$  e  $\beta^{\text{II}}$ , secondo la formula (3.6):

$$(3.6) \quad E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^{\theta} = E_{[\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}]^+}^{\theta} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta^{\text{I}}}{\beta^{\text{II}}}$$

Quindi lo spostamento del potenziale in seguito all'aggiunta del legante fornisce la stabilizzazione relativa delle due specie. L'effetto stabilizzante del legante riguarda sia la specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  che quella di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e lo spostamento del potenziale della coppia redox  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  dipende dalla stabilizzazione relativa delle due specie: uno spostamento catodico di  $E^{\theta}$  indica una stabilizzazione maggiore per  $\text{Cu}^{\text{II}}$  rispetto a  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e viceversa nel caso di uno spostamento anodico.

Nella Tabella 3.1 sono riportati i potenziali di riduzione determinati nel modo appena descritto, per tutte le specie analizzate, mentre nella Tabella 3.2 vi sono i rapporti tra le costanti di stabilità delle specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , in DMSO e in miscela MA/DMSO 2/1.

**Tabella 3.1:** Potenziali standard della coppia Cu<sup>II</sup>/Cu<sup>I</sup> in DMSO + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M, T = 25 °C.

L	$E^\ominus / \text{V vs. SCE}$		
	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$	$[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{ClCu}^{\text{I}}\text{L}]$	$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$
solvente	0.048±0.003		
Me <sub>6</sub> TREN	-0.251±0.004	-0.428±0.014	-0.346±0.010
TPMA	-0.156±0.004	-0.340±0.004	-
PMDETA	-0.168±0.005	-0.228±0.003	-
HMTETA	-0.033±0.013	-0.116±0.005	-
bpy <sup>a</sup>	0.010±0.007	0.048±0.011	-

<sup>a</sup> C<sub>CuII</sub>:C<sub>L</sub> = 1:2.2**Tabella 3.2:** Rapporto tra le costanti di stabilità delle specie [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup> e [Cu<sup>II</sup>L]<sup>2+</sup> in DMSO e MA/DMSO 2/1 + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M, T = 25 °C.

L	$\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$	
	DMSO	MA/DMSO 2/1
Me <sub>6</sub> TREN	2.7x10 <sup>-6</sup>	8.9x10 <sup>-6</sup>
TPMA	1.3x10 <sup>-3</sup>	3.6x10 <sup>-4</sup>
PMDETA	2.1x10 <sup>-6</sup>	2.3x10 <sup>-4</sup> <sup>a</sup>
HMTETA	3.7x10 <sup>-3</sup>	4.3x10 <sup>-2</sup>
bpy	6.6x10 <sup>-2</sup>	2.3x10 <sup>-1</sup>

<sup>a</sup> Valore approssimato facendo riferimento a E<sub>pc</sub> anziché E<sub>[Cu<sup>II</sup>L]<sup>2+</sup>/[Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup></sub>.

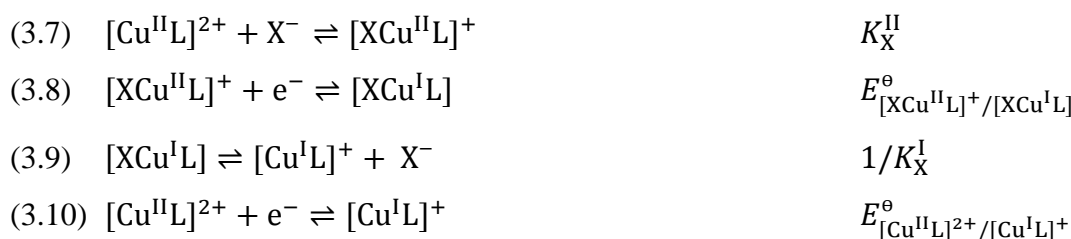
Facendo riferimento alla prima colonna di dati nelle Tabelle 3.1 e 3.2 possiamo affermare che Me<sub>6</sub>TREN è il legante in grado di stabilizzare maggiormente Cu<sup>II</sup> rispetto a Cu<sup>I</sup> e di rendere quest'ultimo più riducente. Il potere riducente di [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup> cresce nell'ordine: bpy < HMTETA < TPMA ≈ PMDETA < Me<sub>6</sub>TREN.

In seguito all'aggiunta di ioni alogenuri, in generale, i potenziali si spostano verso valori più negativi, quindi la stabilità relativa di Cu<sup>II</sup> rispetto a Cu<sup>I</sup> è maggiore nel complesso ternario rispetto a quello binario (Figura 3.2). Fa eccezione il complesso con la biperidina, dove il potenziale si sposta verso valori leggermente più positivi. Bisogna però considerare che in questo caso la speciazione può essere abbastanza complessa poiché il legante è bidentato: normalmente due molecole di

bpy complessano il metallo, ma all'aggiunta degli ioni alogenuri potrebbe succedere che, ad esempio, questi scalzino una delle due molecole per legarsi a loro volta al metallo, che risulta coordinato da un chelante con due soli denti e dai cloruri.

Al crescere della concentrazione di  $X^-$  aggiunti, però, non tutti i complessi esibiscono lo stesso comportamento, perciò di seguito verranno analizzati caso per caso.

In presenza di alogenuri il processo redox che si verifica in soluzione è descritto dalle seguenti equazioni:



Il potenziale standard della coppia  $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$  può essere espresso come:

$$(3.11) \quad E_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]}^{\ominus} = E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_X^{\text{I}}}{K_X^{\text{II}}}$$

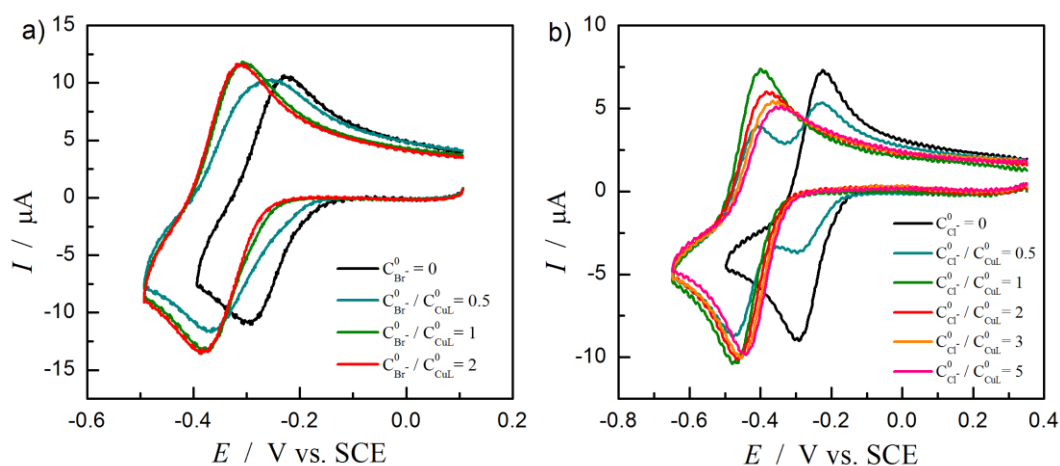
dove  $K_X^{\text{I}}$  e  $K_X^{\text{II}}$  rappresentano rispettivamente le costanti di alidofilicità delle specie  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ , ovvero le costanti d'associazione di  $X^-$  ai suddetti complessi.

Nel caso di  $\text{Me}_6\text{TREN}$  le analisi sono state eseguite sia aggiungendo bromuri che cloruri (Figure 3.3a e 3.3b): si nota che l'aggiunta di  $\text{Cl}^-$  sposta il potenziale verso valori più negativi rispetto a  $\text{Br}^-$ . Quindi i cloruri producono una stabilizzazione relativa per  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  maggiore di quanto facciano i bromuri; di conseguenza ci aspettiamo un valore di  $K_{\text{Cl}}^{\text{II}}$  maggiore rispetto a quello di  $K_{\text{Br}}^{\text{II}}$ , ed è quanto verrà successivamente verificato (Paragrafo 3.3).

Si può inoltre notare che la coppia di picchi che si forma dopo l'aggiunta di 1 equivalente di alogenuri è più reversibile, cioè la separazione tra picco catodico e anodico diminuisce, e l'intensità delle correnti di picco è più elevata. La maggiore reversibilità è indice di un trasferimento elettronico eterogeneo più rapido, cioè nel corso del quale avviene un riarrangiamento strutturale o di solvatazione di minore



entità rispetto a quello coinvolgente la coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ . L'aumento delle intensità di correnti di picco consente di presumere un aumento del coefficiente di diffusione passando dal complesso binario a quello ternario: tale ipotesi sarà successivamente verificata (Paragrafo 3.2) ed è inoltre supportata dal fatto che il complesso con l'alogenuro ha una carica positiva diminuita di un'unità rispetto a  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ , quindi la sua sfera di solvatazione sarà più piccola.

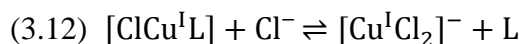


**Figura 3.3:** Voltammetria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$  in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata a  $\nu = 0.2$  V/s in assenza e in presenza di diverse quantità di (a)  $\text{Et}_4\text{NBr}$  o (b)  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ;  $T = 25$  °C.

Osservando la serie di CVs relativa alle aggiunte di  $\text{Cl}^-$  si può vedere chiaramente la formazione di un complesso diverso da quello binario (Figura 3.3b): per  $C_{\text{X}^-}^0 = 0.5 C_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}}^0$  compaiono distintamente i due picchi di riduzione relativi ai due complessi. Non vale altrettanto per l'aggiunta di  $\text{Br}^-$  poiché la differenza di potenziale tra i due picchi è troppo piccola per poterli apprezzare distintamente.

Focalizzando l'attenzione sull'aggiunta di cloruri si nota che inizialmente, aggiungendo una quantità di  $\text{Cl}^-$  equimolare al complesso di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , si forma il segnale reversibile corrispondente alla riduzione monoelettronica del complesso  $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ . Aumentando la concentrazione di cloruri però il responso si modifica: il picco anodico diminuisce di intensità e la coppia di picchi si sposta verso potenziali leggermente più positivi. Assumendo che il comportamento di questi complessi in

DMSO sia simile a quello in acetonitrile<sup>46</sup> è possibile fare riferimento ai diagrammi di speciazione registrati in quest'ultimo solvente (Figura 1.8 nel Capitolo 1).<sup>10</sup> In MeCN per il sistema Cl/Cu<sup>I</sup>/Me<sub>6</sub>TREN, aumentando la concentrazione di Cl<sup>-</sup>, aumenta la quantità di [Cu<sup>I</sup>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, mentre diminuisce quella di [ClCu<sup>I</sup>L]. Quindi il complesso che si forma in seguito alla riduzione di [ClCu<sup>II</sup>L]<sup>+</sup> non è molto stabile e si converte in [Cu<sup>I</sup>Cl<sub>2</sub>]<sup>-</sup>:



La costante di equilibrio di questa reazione dipende dalle costanti di stabilità dei due complessi coinvolti:

$$(3.13) \quad K = \frac{\beta_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-}}{\beta_{[\text{ClCu}^{\text{I}}\text{L}]}}$$

La posizione dell'equilibrio è quindi condizionata dalla concentrazione di cloruri in soluzione.

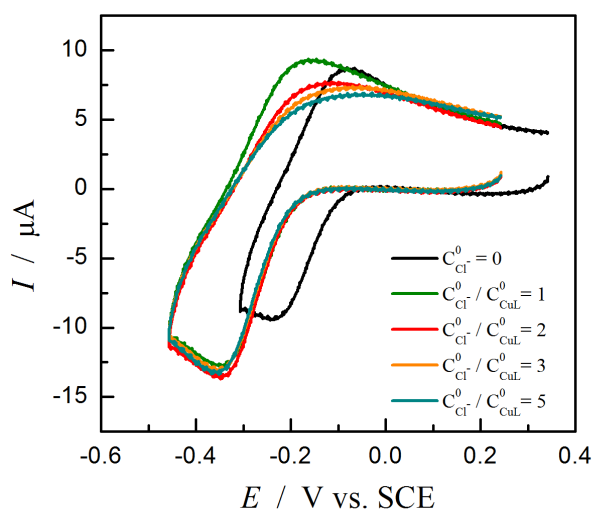
La reazione (3.12) modifica notevolmente il responso voltammetrico. Non si osserva più infatti un semplice processo di trasferimento elettronico (TE) con formazione di un prodotto stabile (processo che viene indicato come E), bensì il TE è seguito da una reazione chimica in cui è coinvolta la specie elettrogenata (processo EC). La reazione diminuisce la concentrazione della specie [ClCu<sup>I</sup>L] nello strato di diffusione in prossimità dell'elettrodo, quindi il picco di ossidazione nella scansione di ritorno si abbassa. Inoltre il processo EC risulta termodinamicamente più favorito rispetto al processo E, perché l'equilibrio (3.12) sposta verso i prodotti il processo redox (3.8), quindi il potenziale si sposta verso valori più positivi.<sup>47</sup> L'entità dello spostamento dipende dal valore della costante di equilibrio della reazione (3.12) e dall'eccesso di Cl<sup>-</sup> rispetto alla concentrazione di Cu<sup>II</sup>. Se la costante è molto elevata e/o l'eccesso molto grande, la riduzione di [ClCu<sup>II</sup>L]<sup>+</sup> diviene irreversibile.

<sup>46</sup> De Paoli, P. *Tesi di laurea magistrale*, Università degli Studi di Padova, **2009**.

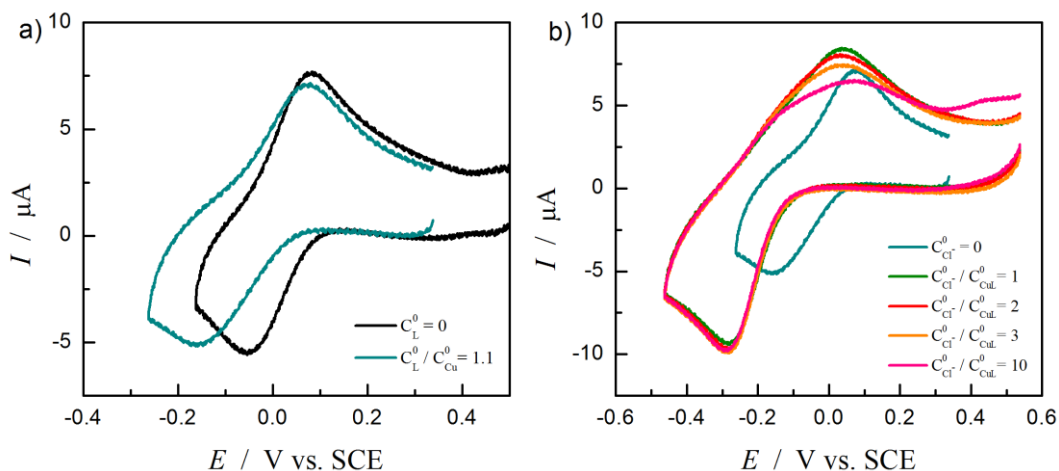
<sup>47</sup> Bard, A. J.; Faulkner, R. L. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd ed., Wiley&Sons, New York, **2001**.

Con TPMA il comportamento è analogo quindi le voltammetrie relative a tale specie non vengono riportate.

Per quanto riguarda PMDETA e HMTETA innanzitutto si nota che il potenziale di riduzione del complesso misto,  $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ , si sposta verso potenziali più negativi rispetto a quello del complesso binario (Figure 3.4 e 3.5b), ma solo di 80 mV circa, mentre per  $\text{Me}_6\text{TREN}$  e TPMA lo spostamento supera i 150 mV. Quindi la stabilizzazione relativa data dai cloruri a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  è inferiore, ovvero  $K_X^{\text{I}}/K_X^{\text{II}}$  è minore con questi leganti rispetto a  $\text{Me}_6\text{TREN}$  e TPMA.



**Figura 3.4:** Voltammetria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^{2+}$  1 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata a  $\nu = 0.2$  V/s, in assenza e in presenza di diverse quantità di  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ;  $T = 25$  °C.



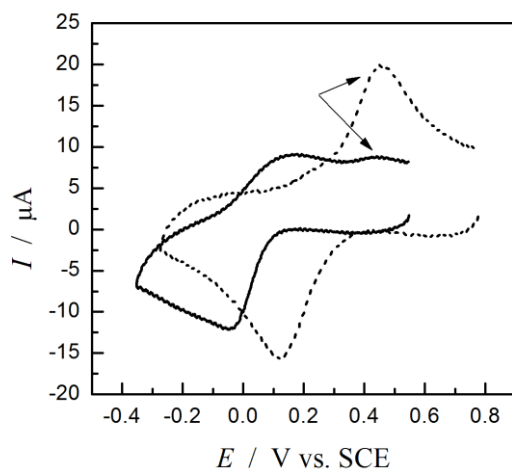
**Figura 3.5:** Voltammetrie cicliche in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, L = HMTETA,  $C_{\text{Cu}^{\text{II}}} = 1$  mM,  $C_{\text{L}} = 1.1$  mM,  $\nu = 0.1$  V/s,  $T = 25$  °C; (a) in assenza e presenza di L; (b) in presenza di L e di diverse quantità di  $\text{Et}_4\text{NCl}$ .

Con PMDETA comunque si osserva un comportamento simile ai precedenti (Figura 3.4): aggiungendo 1 equivalente di cloruri la coppia di picchi diviene più reversibile e più intensa, mentre aumentando la concentrazione di  $\text{Cl}^-$  il segnale tende a divenire irreversibile. In generale però i segnali appaiono, anche in assenza di alogenuri, meno reversibili rispetto a quelli di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  (la separazione dei picchi è più elevata). Il TE al complesso  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{PMDETA}]^{2+}$  è più lento, probabilmente perché nel processo redox sono coinvolti riarrangiamenti strutturali e di solvatazione dovuti al fatto che il legante è tridentato, quindi restano siti liberi ( $\text{Cu}^{\text{II}}$  ha numero di coordinazione 5) in cui può coordinarsi il solvente o l'alogenuro, se presente.

I voltammogrammi che si ottengono con HMTETA sono più complessi da analizzare (Figura 3.5). Aggiungendo soltanto il legante, in assenza di ioni alogenuri, si nota una coppia di picchi molto separati tra loro (Figura 3.5a): il picco di riduzione si sposta verso potenziali più negativi, mentre lo spostamento del picco di ritorno è estremamente piccolo. Il potenziale di riduzione del complesso non è molto più negativo di quello misurato in assenza di legante, quindi HMTETA stabilizza allo stesso modo  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . La separazione elevata tra i picchi è dovuta alla lentezza del TE.

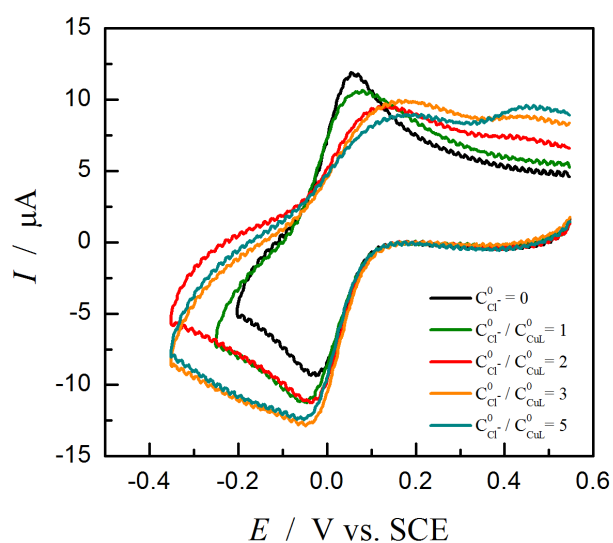
Aggiungendo 1 equivalente di cloruri si osserva anche in questo caso lo spostamento del picco di riduzione verso potenziali più negativi e l'aumento di intensità dello stesso picco, che è molto elevato (Figura 3.5b). Tuttavia il picco di ossidazione aumenta solo leggermente in intensità e la sua posizione rimane invariata. Aumentando la concentrazione di  $\text{Cl}^-$  il picco di riduzione resta identico, mentre quello di ossidazione diminuisce in intensità e si osserva la formazione di una spalla verso potenziali più negativi, che probabilmente corrisponde all'ossidazione di  $[\text{ClCu}^{\text{I}}\text{L}]$ . Quindi aumentando la concentrazione di cloruri la quantità di  $[\text{ClCu}^{\text{I}}\text{L}]$  diviene più rilevante, ma solo per un eccesso di  $\text{Cl}^-$  elevato. Si osserva però un ulteriore picco di ossidazione spostato a potenziali più positivi rispetto a quello della coppia  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  (circa 0.44 V): questo è dovuto all'ossidazione di un'altra specie la cui concentrazione diviene rilevante all'aumentare della quantità di cloruri. Questa specie si ossida a potenziali più positivi ed è ragionevole assumere che si tratti di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$ . Guardando la Figura 3.6 infatti, che riporta il voltammogramma di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Cl}_2]$  in DMSO (segnale tratteggiato), vediamo che il picco di ossidazione del

complesso  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$  si colloca a 0.45 V. Questa specie, come si vede, dà un voltammogramma con i picchi molto separati, indice di un trasferimento elettronico lento a causa di grandi riarrangiamenti strutturali nel corso del processo redox.



**Figura 3.6:** Voltammometria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2]$  2 mM (linea tratteggiata) e  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$  1 mM +  $\text{Et}_4\text{NCl}$  5 mM (linea continua); in  $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M,  $\nu = 0.2$  V/s;  $T = 25$  °C.

Con bpy il comportamento è ancora differente (Figura 3.7): aggiungendo 1 equivalente di cloruri il picco di riduzione si sposta pochissimo verso valori di potenziale più negativi e la sua intensità aumenta. Contemporaneamente il picco di ossidazione diminuisce di intensità.

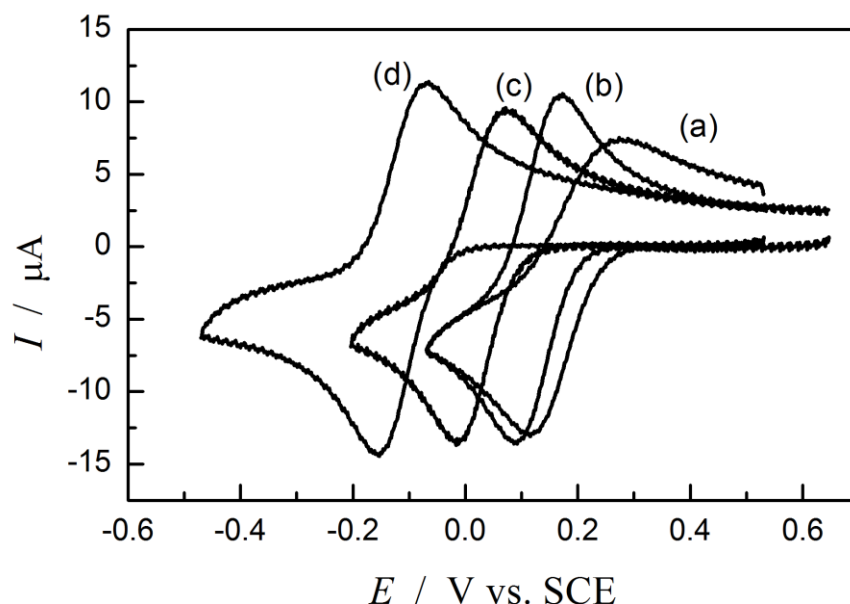


**Figura 3.7:** Voltammometria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{bpy})_2]^{2+}$  1 mM in  $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata a  $\nu = 0.2$  V/s in assenza e in presenza di diverse quantità di  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ;  $T = 25$  °C.

Incrementando la concentrazione di  $\text{Cl}^-$  il picco di riduzione aumenta in intensità e si vede comparire una debolissima spalla verso potenziali più positivi, indice della formazione di un'altra specie mista che si riduce ad un potenziale di poco inferiore a quello a cui si riduce  $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ . Il picco di ossidazione si abbassa ulteriormente e si osserva la formazione di un picco verso potenziali più positivi, come nel caso di HMTETA, probabilmente dovuto al fatto che diviene più rilevante la presenza della specie  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$ , infatti il potenziale corrispondente al picco è lo stesso con entrambi i leganti (circa 0.44 V vs. SCE).

### 3.1.1 EFFETTO DELLA MISCELA MA/DMSO 2/1

I complessi di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  danno comportamenti voltammetrici nella miscela MA/DMSO sostanzialmente simili a quelli visti in DMSO. Voltammogrammi ciclici per la riduzione di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in assenza e in presenza di diversi leganti sono riportati in Figura 3.8. Nella Tabella 3.3 sono riassunti i potenziali standard di riduzione misurati per tutti i complessi analizzati precedentemente in DMSO, mentre per la stabilizzazione relativa delle specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in seguito all'aggiunta del legante si rimanda alla Tabella 3.2.



**Figura 3.8:** Voltammetria ciclica di  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$  1 mM in MA/DMSO 2/1 +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata a  $\nu = 0.2$  V/s in assenza (a) e in presenza di bpy (b), TPMA (c) e  $\text{Me}_6\text{TREN}$  (d);  $T = 25$  °C.

Immediatamente si osserva che i potenziali standard di riduzione sono spostati verso valori più positivi, quindi la capacità riducente di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  nella miscela è in generale inferiore rispetto al DMSO. Anche il potenziale di riduzione della coppia  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  in assenza di leganti si sposta verso potenziali maggiori: 0.202 V vs. SCE, contro 0.048 V vs. SCE in DMSO (Figura 3.8).

**Tabella 3.3:** Potenziali standard della coppia  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  in MA/DMSO 2/1 +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1M,  $T = 25$  °C.

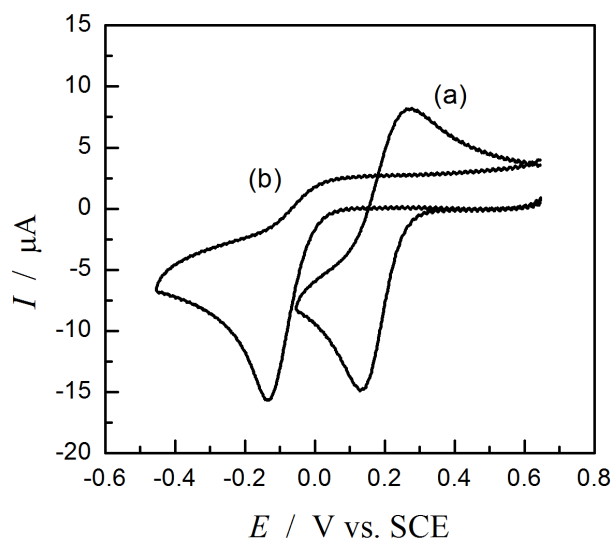
L	$E^\circ / \text{V vs. SCE}$		
	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$	$[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{ClCu}^{\text{I}}\text{L}]$	$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$
solvente	0.202±0.005		
Me <sub>6</sub> TREN	-0.128±0.001	-0.367±0.026	-0.311±0.010
TPMA	0.032±0.004	-0.254±0.014	-
PMDETA	-0.135±0.008 <sup>a</sup>	-0.015±0.007	-
HMTETA	0.058±0.007	-0.186±0.017	-
bpy <sup>b</sup>	0.132±0.001	0.062±0.011	-

<sup>a</sup> Espresso come  $E_{\text{pc}}$

<sup>b</sup>  $C_{\text{Cu}^{\text{II}}}:C_{\text{L}} = 1:2.2$

Per quanto riguarda PMDETA il potenziale non è espresso come potenziale di semi-onda,  $E_{1/2}$ , bensì come potenziale di picco catodico,  $E_{\text{pc}}$ , perché dà un responso tipico di un sistema irreversibile, ovvero privo del picco anodico di ritorno (Figura 3.9). Possiamo dedurre che effettivamente il legante stabilizza  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , poichè il picco catodico si sposta verso valori di potenziale più negativi, mentre  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  non è molto stabile. La specie  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  elettrogenata è coinvolta in una reazione chimica che la converte in specie non elettroattiva nella finestra di potenziale indagata. Infatti in Figura 3.9 non si osservano nella scansione di ritorno né il picco di ossidazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ , né altri picchi anodici. Una possibile reazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  è la disproporzione a  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  e  $\text{Cu}^0$ .

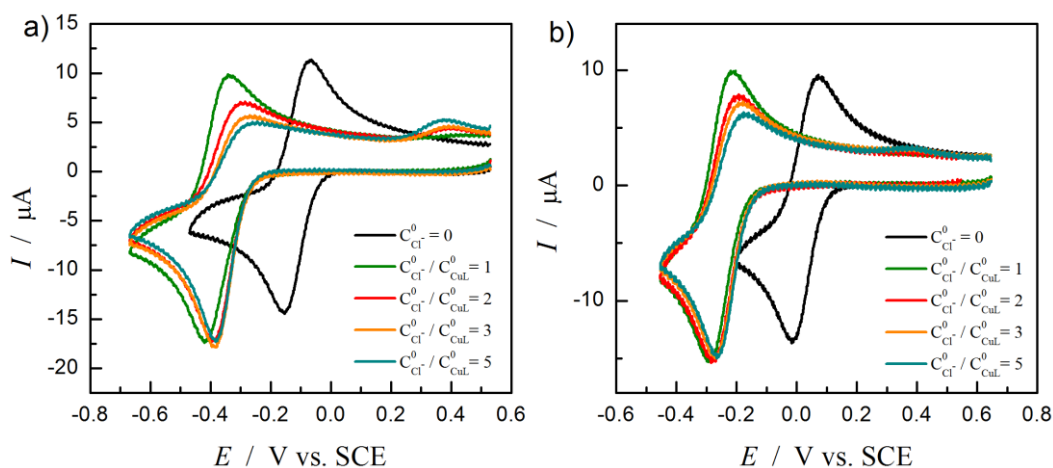
L'effetto stabilizzante del legante su  $\text{Cu}^{\text{II}}$  rispetto a  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in miscela aumenta nell'ordine  $\text{bpy} < \text{HMTETA} < \text{TPMA} < \text{Me}_6\text{TREN}$ , quindi si mantiene lo stesso trend osservato in DMSO, fatta eccezione per il comportamento anomalo di PMDETA.



**Figura 3.9:** Voltammetria ciclica di  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$  1 mM in MA/DMSO 2/1 +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata a  $\nu = 0.2$  V/s: (a) in assenza di legante; (b) in presenza di legante L = PMDETA ( $C_{\text{Cu}^{\text{II}}}:C_{\text{PMDETA}} = 1:1.1$ ).

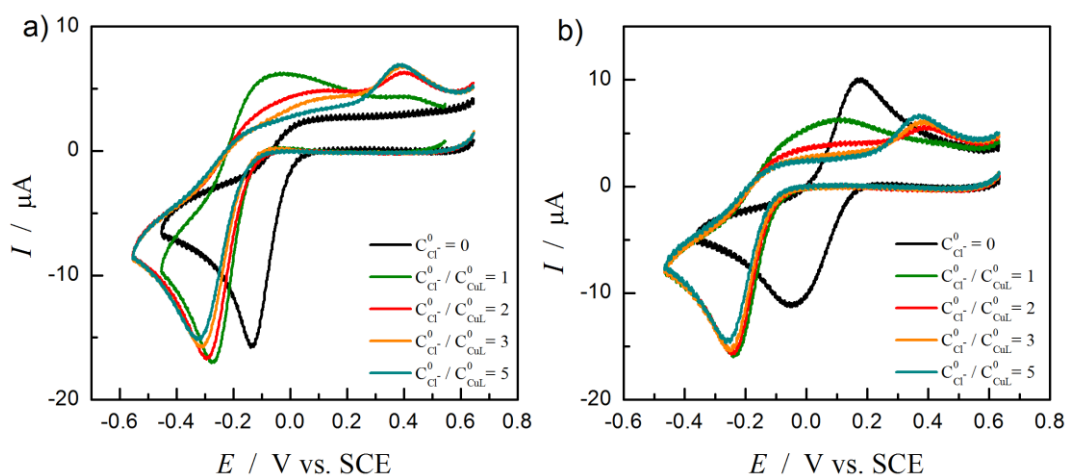
Per quanto riguarda il comportamento in presenza di  $\text{X}^-$ , anche in miscela osserviamo diversi casi.  $\text{Me}_6\text{TREN}$  e TPMA si comportano allo stesso modo e come visto in DMSO (Figure 3.10): aggiungendo 1 equivalente di  $\text{Cl}^-$  il segnale diviene più reversibile, la corrente di picco catodico più intensa e il potenziale di semi-onda si sposta verso valori più negativi. Aumentando l'eccesso di cloruri il picco anodico si abbassa, il segnale tende ad essere quello tipico di un sistema irreversibile; inoltre il potenziale di picco catodico si sposta verso valori più positivi. Contemporaneamente però osserviamo la comparsa e il progressivo aumento di un picco di ossidazione spostato verso potenziali più positivi (0.382 V vs. SCE) che rappresenta l'ossidazione di una nuova specie prodotta da reazioni di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  con gli ioni  $\text{Cl}^-$ , probabilmente  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cl}_2]^-$  (per analogia con quanto osservato in DMSO), la cui presenza diviene più importante incrementando la concentrazione di cloruri. Quindi la distribuzione delle diverse specie che si formano in presenza di alogenuri si modifica rispetto al caso del solvente puro. Questo comportamento è più evidente con  $\text{Me}_6\text{TREN}$  che con TPMA.





**Figura 3.10:** Voltammetria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  1 mM in MA/DMSO 2/1 +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata a  $\nu = 0.2$  V/s, in assenza e in presenza di diverse quantità di  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ; (a)  $\text{L} = \text{Me}_6\text{TREN}$ ; (b)  $\text{L} = \text{TPMA}$ ;  $T = 25$  °C.

Più complesso il caso di PMDETA (Figura 3.11a), dove  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  produce un segnale irreversibile, ma, in seguito all'aggiunta di 1 equivalente di cloruri si forma un segnale parzialmente reversibile spostato verso potenziali più negativi e con intensità di corrente catodica leggermente più elevata, quindi in linea con quanto avviene con gli altri leganti. Aumentando la concentrazione di  $\text{Cl}^-$  il picco anodico scompare rapidamente, quello catodico si sposta ancora verso potenziali più negativi e compare e cresce il picco anodico a 0.382 V vs. SCE descritto per  $\text{Me}_6\text{TREN}$ .



**Figura 3.11:** Voltammetria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  1 mM in MA/DMSO 2/1 +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata a  $\nu = 0.2$  V/s, in assenza e in presenza di diverse quantità di  $\text{Et}_4\text{NCl}$ ; (a)  $\text{L} = \text{PMDETA}$ ; (b)  $\text{L} = \text{HMTETA}$ ;  $T = 25$  °C.

Per quanto riguarda HMTETA (Figura 3.11b), il segnale relativo a  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  presenta una separazione tra i due picchi inferiore a quanto osservato in DMSO. Aggiungendo 1 equivalente di cloruri il picco catodico aumenta notevolmente in intensità e si sposta verso valori più negativi. Il segnale però non è più reversibile: in ossidazione si osserva un picco largo e basso, probabilmente formato da due picchi sovrapposti. Probabilmente la stabilità di  $[\text{ClCu}^{\text{I}}\text{L}]$ , che si forma in seguito alla riduzione di  $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ , è piuttosto bassa e  $\text{Cl}^-$  tende a dissociarsi, quindi si osserva l'ossidazione di  $[\text{ClCu}^{\text{I}}\text{L}]$ , ma prevale quella di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ . In eccesso di cloruri invece il comportamento è lo stesso già osservato con PMDETA; mentre  $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  rimane stabile,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  tende a formare una specie nuova che si ossida a *ca.* 0.38 V vs SCE.

Con biperidina, contrariamente a quanto avviene in DMSO, si registra un comportamento analogo a quello di HMTETA, quindi i voltammogrammi relativi non vengono riportati.

La caratterizzazione dei complessi permette di fare alcune previsioni sull'efficacia del loro ruolo di catalizzatori nel processo di ATRP. Sulla base dei potenziali standard è ragionevole attendersi che l'attività delle specie di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  diminuisca nell'ordine  $\text{Me}_6\text{TREN} \gg \text{TPMA} \approx \text{PMDETA} > \text{HMTETA} > \text{bpy}$ , quindi con il diminuire della capacità riducente del complesso. Inoltre come detto nel Paragrafo 1.1.2, la specie attiva in ATRP è  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ :<sup>5</sup> le analisi svolte mostrano che aggiungendo alogenuri in quantità equimolare si forma sempre il complesso ternario  $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$ , quindi la concentrazione della specie elettroattiva diminuisce. Al crescere della quantità di alogenuri la distribuzione delle specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  si modifica ulteriormente a discapito della concentrazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ . Quindi le condizioni più favorevoli in termini di quantità di specie elettroattiva, si hanno in presenza solo del metallo e del legante.

## 3.2 DETERMINAZIONE DEI COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE

Il coefficiente di diffusione è il parametro da cui dipende la velocità del trasferimento di materia da e verso l'elettrodo, per diffusione, cioè per effetto del gradiente di concentrazione della specie elettroattiva.

I coefficienti di diffusione dei diversi complessi, in entrambi gli ambienti oggetto d'analisi, sono stati calcolati, come già visto per la determinazione dell'area attiva dell'elettrodo, attraverso l'equazione di Randles Sevcik (3.14), che è ricavata dalla risoluzione delle equazioni di Fick nelle condizioni tipiche di un'analisi voltammetrica per un processo di TE reversibile:

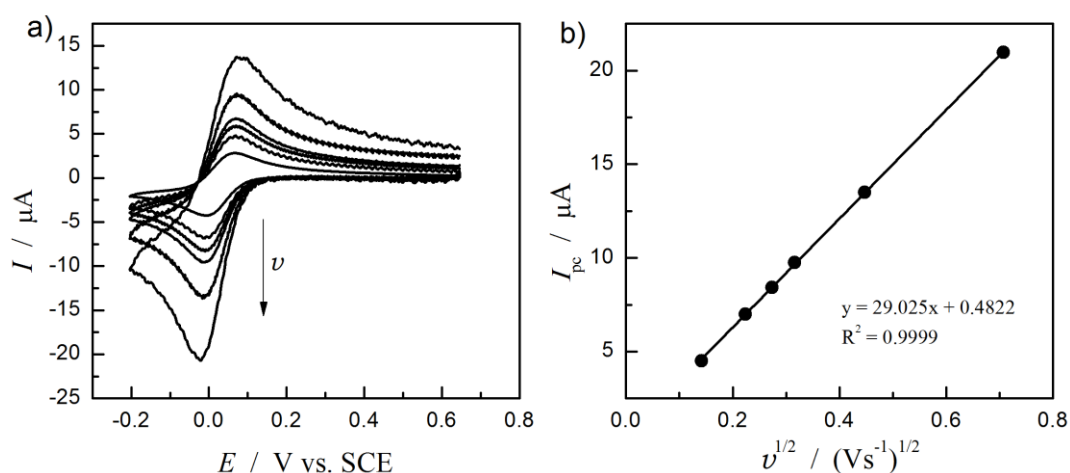
$$(3.14) \quad I_{pc} = 0.4463nFAC^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} D^{1/2}v^{1/2}$$

dove  $R$  ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) è la costante universale dei gas,  $T$  (K) è la temperatura assoluta,  $v$  ( $\text{V s}^{-1}$ ) è la velocità di scansione del potenziale,  $n$  è il numero di elettroni scambiati nel processo,  $F$  è la costante di Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) l'area attiva dell'elettrodo precedentemente determinata,  $C^*$  la concentrazione analitica della specie coinvolta nel processo redox,  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) il coefficiente di diffusione che si vuole determinare.

Sono stati registrati, per ogni specie, voltammogrammi a diverse velocità di scansione, dei quali è stato misurato il valore di intensità di corrente catodica (Figura 3.12). Si è verificato, come previsto dall'equazione (3.14), l'esistenza di una variazione lineare della corrente di picco catodico,  $I_{pc}$ , con la radice quadrata di  $v$  e dalla regressione lineare dei valori di  $I_{pc}$  contro  $v^{1/2}$  si è ricavata la pendenza della retta e quindi il valore di  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), secondo l'equazione (3.15).

$$(3.15) \quad D = \frac{RT}{nF} \frac{(\partial I_{pc}/\partial v^{1/2})^{1/2}}{(0.4463nFAC^*)^2}$$

I valori riportati nelle Tabelle 3.4 e 3.5 confermano quanto dedotto precedentemente dai voltammogrammi, ovvero che l'aggiunta di alogenuri determina un incremento dei coefficienti di diffusione, come conseguenza della riduzione della sfera di solvatazione dei complessi, in seguito alla diminuzione della loro carica totale.



**Figura 3.12:** (a) Voltammetria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  2 mM in MA/DMSO 2/1 +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , velocità di scansione  $\nu$  pari a 0.02, 0.05, 0.075, 0.1, 0.2, 0.5  $\text{V s}^{-1}$ .  
(b) Regressione lineare dei valori di corrente di picco catodico in funzione della radice quadrata della velocità di scansione.

**Tabella 3.4:** Coefficienti di diffusione dei complessi analizzati, in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1M,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

L	$D \times 10^6 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$		
	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$	$[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$	$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$
$\text{Me}_6\text{TREN}$	$1.06 \pm 0.18$	$1.3 \pm 0.2$	$1.9 \pm 0.3$
TPMA	$1.11 \pm 0.18$	$1.7 \pm 0.3$	
PMDETA	$1.02 \pm 0.17$	$2.2 \pm 0.4$	
HMTETA	$1.09 \pm 0.18$	$2.1 \pm 0.3$	
bpy <sup>a</sup>	$1.07 \pm 0.18$	$1.3 \pm 0.2$	

<sup>a</sup>  $C_{\text{Cu}^{\text{II}}}:C_{\text{L}} = 1:2.2$

**Tabella 3.5:** Coefficienti di diffusione dei complessi studiati, in MA/DMSO 2/1 + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1M,  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

L	$D_0 \times 10^6 / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$		
	$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$	$[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$	$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$
Me <sub>6</sub> TREN	2.3±0.4	4.0±0.7	4.1±0.7
TPMA	2.9±0.5	4.2±0.7	
PMDETA	2.6±0.4	3.1±0.5	
HMTETA	2.1±0.3	2.8±0.5	
bpy <sup>a</sup>	2.4±0.4	3.6±0.6	

<sup>a</sup>  $C_{\text{CuII}}:C_{\text{L}} = 1:2.2$ 

Inoltre i coefficienti di diffusione aumentano passando dal solvente puro alla miscela. Tale incremento è causato dalla minore viscosità del monomero rispetto al DMSO. I coefficienti di diffusione dei complessi sono inversamente proporzionali rispetto alla viscosità del solvente in cui si trovano secondo l'equazione di Stokes-Einstein (3.16).

$$(3.16) \quad D = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta r}$$

dove  $k_{\text{B}}$  rappresenta la costante di Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ),  $T$  (K) è la temperatura assoluta,  $\eta$  (cP) rappresenta la viscosità,  $r$  (cm) il raggio della specie considerata e  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) il coefficiente di diffusione.

A  $20\text{ }^\circ\text{C}$  la viscosità di DMSO è  $\eta_{\text{DMSO}} = 2.22 \text{ cP}$ , mentre per il metacrilato  $\eta_{\text{MA}}(20\text{ }^\circ\text{C}) = 1.40 \text{ Cp}$ .<sup>48</sup> La miscela ha viscosità inferiore al solvente puro, quindi i valori di  $D$  risultano più elevati e questo porta a registrare correnti più elevate, perché negli esperimenti di voltammetria ciclica l'intensità di corrente è direttamente proporzionale alla radice quadrata del coefficiente di diffusione (equazione 3.14). Lo stesso si verifica negli esperimenti di cronoamperometria, come si vedrà nei capitoli successivi.

<sup>48</sup> Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, 4<sup>th</sup> edition, **1986**, Wiley-Interscience Publication.

### 3.3 DETERMINAZIONE DELLA COSTANTE DI ALIDOFILICITÀ DI $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$ IN DMSO

Le costanti di alidofilicità dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $K_{\text{X}}^{\text{II}}$  indicano l'associazione di ioni alogenuri alla specie  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ , perciò sono parametri molto importanti sia per valutare la stabilità della specie disattivante  $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ , sia perché da esse è possibile ricavare la costante di associazione di  $\text{X}^-$  a  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ , definita come  $K_{\text{X}}^{\text{I}}$ .

In DMSO è stata determinata la costante di associazione tra  $\text{Br}^-$  e il complesso  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$ . Il suo valore è  $K_{\text{Br}}^{\text{II}} = (3.2 \pm 0.7) \times 10^4$  (nella parte restante del paragrafo, ogni volta che si trova indicata la dicitura L per il legante è da intendersi come  $\text{Me}_6\text{TREN}$ ). Le titolazioni spettrofotometriche utilizzate per determinarla hanno permesso di rivelare la presenza non solo della specie  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ , ma anche della specie  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}_2]$ , la quale si forma con una costante di associazione pari a  $K_{\text{Cu}^{\text{II}}\text{LBr}_2} = 3.2 \pm 0.7$ .<sup>49</sup>

Il valore di  $K_{\text{Br}}^{\text{II}}$  permette di determinare il valore di  $K_{\text{Br}}^{\text{I}}$ , noti i potenziali standard delle coppie  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  in DMSO, grazie all'equazione (3.17).

$$(3.17) \quad K_{\text{Br}}^{\text{I}} = K_{\text{Br}}^{\text{II}} \exp\left(\frac{F(E_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]}^0 - E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^0)}{RT}\right)$$

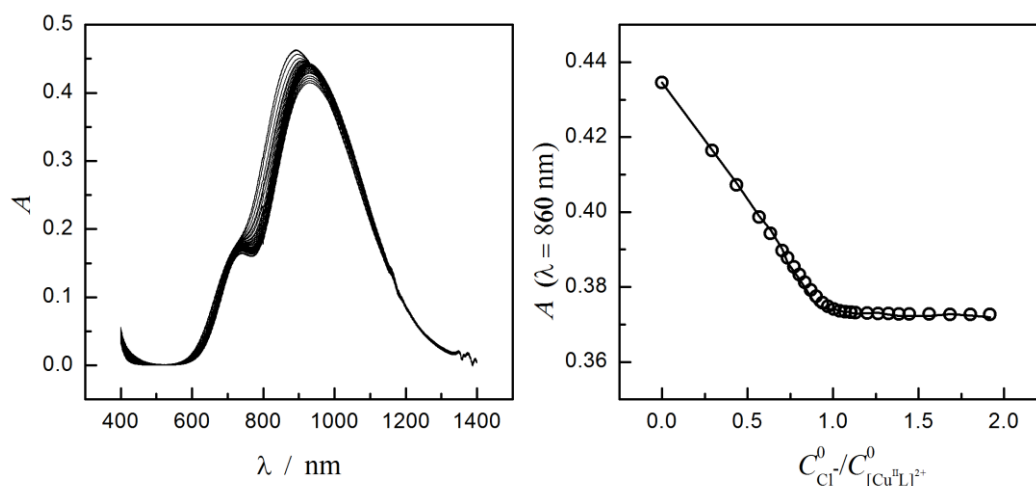
Utilizzando i potenziali standard di riduzione misurati per  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ , insieme al valore di  $K_{\text{Br}}^{\text{II}}$ , si è calcolato  $\log(K_{\text{Br}}^{\text{II}}/K_{\text{Br}}^{\text{I}}) = 1.5$ , e quindi  $K_{\text{Br}}^{\text{I}} = (1.0 \pm 0.3) \times 10^3$ .<sup>49</sup>

La costante di alidofilicità dello stesso complesso per i cloruri in DMSO invece non è nota. Poiché gran parte delle successive analisi saranno condotte adoperando iniziatori clorurati, che, peraltro, sono generalmente più economici di quelli bromurati, è stato scelto di determinare questo parametro.

La misura è stata fatta attraverso titolazioni spettrofotometriche. I complessi di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  infatti mostrano forti bande di assorbimento nella regione dell'UV e/o nel visibile e vicino IR, la cui forma e posizione dipende dal tipo e dal numero di leganti

<sup>49</sup> Bortolamei, N. *Tesi di dottorato*, Dipartimento di Scienze Chimiche, **2012**.

coordinati. Eseguendo uno spettro nel Vis-NIR del complesso  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$  in DMSO, si osserva una banda con il massimo di assorbimento in corrispondenza di  $\lambda = 892$  nm (Figura 3.13a). L'aggiunta progressiva di cloruri sposta la banda verso lunghezze d'onda maggiori: il massimo si sposta a  $\lambda = 930$  nm, mentre si nota una spalla più intensa, intorno a 740 nm.



**Figura 3.13:** (a) Spettri Vis-NIR di soluzioni di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$  1.96 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M ( $V^0 = 2$  mL), con aggiunte successive di una soluzione di  $\text{Et}_4\text{NCl}$  15.2 mM ( $V$  aggiunto: 0 – 0.30 mL);  $T = 25^\circ\text{C}$ . (b) Valori sperimentali di assorbanza per  $\lambda = 860$  nm in funzione di  $C_{\text{Cl}^-}/C_{\text{Cu}^{\text{II}}}$  e curva di migliore fitting.

Per svolgere la misura è stata introdotta, in una cuvetta con tappo con setto di gomma, una soluzione a concentrazione nota di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ , in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M per tamponare la forza ionica. Con una siringa, perforando il setto, sono state introdotte aliquote di una soluzione a concentrazione nota di  $\text{Et}_4\text{NCl}$  in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, in modo da realizzare rapporti ben definiti  $C_{\text{Cl}^-}/C_{\text{Cu}^{\text{II}}}$ . In seguito ad ogni aggiunta, dopo aver opportunamente agitato la soluzione grazie ad un'ancoretta magnetica posta precedentemente in cuvetta, è stato registrato uno spettro Vis-NIR. L'elaborazione dei dati di assorbanza registrati è stata eseguita con il programma *Hyperquad 2008*.

La misura è stata eseguita 3 volte e si è determinato un valore pari a  $K_{\text{Cl}^-}^{\text{II}} = 6 \times 10^5$ , quindi, facendo riferimento ai potenziali riportati nella Tabella 3.1, si ottiene  $\log(K_{\text{Cl}^-}^{\text{II}}/K_{\text{Cl}^-}^{\text{I}}) = 3$ , da cui  $K_{\text{Cl}^-}^{\text{I}} = 6 \times 10^2$ . Dall'elaborazione dei dati non è emersa la presenza di alcun'altra specie, perciò si può concludere che in presenza di cloruri si forma il complesso ternario  $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  ed eventuali altre specie binarie o ternarie sono trascurabili.





## 4. TECNICHE ELETTROCHIMICHE PER STUDI CINETICI

Questo lavoro di tesi è focalizzato sul confronto tra la cinetica di attivazione di RX da parte di Cu<sup>I</sup> e quella di disproporzione di Cu<sup>I</sup>, pertanto è opportuno analizzare le tecniche elettrochimiche utilizzate per svolgere gli studi cinetici necessari.

La reazione di attivazione di ATRP di diversi alogenuri alchilici mostra che la  $k_{act}$  dipende fortemente dalla natura dell'alogenuro e dal tipo di complesso di Cu, quindi dalla reattività del sistema.<sup>49</sup>

La reazione di attivazione corrisponde formalmente ad un trasferimento elettronico dissociativo da Cu<sup>I</sup> ad RX. Il meccanismo di attivazione del legame carbonio-alogeno da parte di complessi di rame è stato ampiamente studiato, in relazione allo step di inizio di ATRP. Sulla base dei dati termodinamici e cinetici riportati in letteratura si ritiene che il trasferimento dell'alogeno da RX al complesso di Cu<sup>I</sup> avvenga attraverso un trasferimento elettronico a sfera interna, passando per uno stato di transizione in cui l'alogeno forma un ponte con Cu<sup>I</sup> ed R.<sup>5,21</sup>

Per determinare la costante di velocità di attivazione sono state utilizzate diverse tecniche, tra cui gas cromatografia, HPLC, NMR e spettroscopia UV-Vis.<sup>50</sup> Queste sono però utili soltanto per lo studio di reazioni relativamente lente; infatti le costanti di velocità riportate sono inferiori a 1.0 M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>. Pertanto si è scelto di utilizzare metodi elettrochimici che si basano su due diversi approcci a seconda della velocità della reazione in esame:

- per valori di  $k_{act}$  compresi tra 10<sup>-4</sup> e 10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> è stata utilizzata la cronoamperometria con RDE (*Rotating Disk Electrode*), monitorando così la concentrazione di catalizzatore nel corso della reazione di attivazione;
- per reazioni veloci ( $k_{act} > 10^3$  M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>) sono state eseguite misure di voltammetria ciclica, che consentono di osservare l'elettrogenazione della forma attiva del catalizzatore sulla superficie dell'elettrodo, nel corso della

---

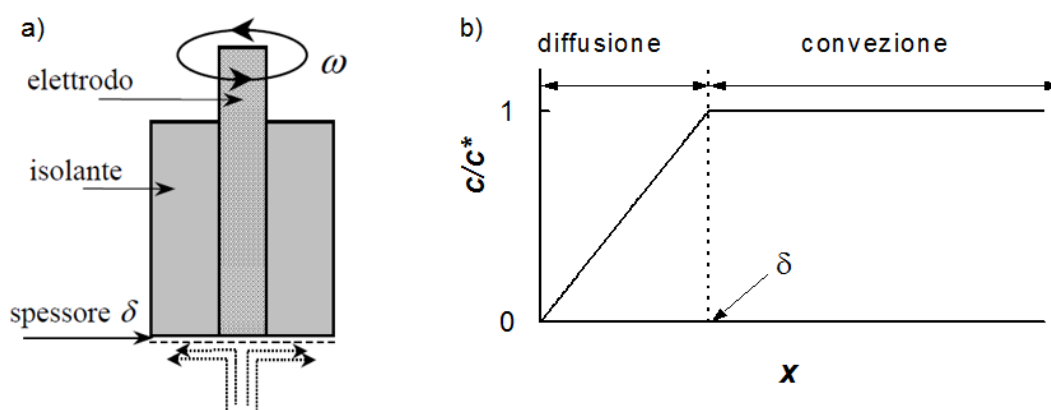
<sup>50</sup>a) Goto, A.; Fukuda, T. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 633-636. b) Matyjaszewski, K.; Paik, H-J; Zhou, P.; Diamantic S.J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5125-5131. c) Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959. d) Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858-1863.

scansione di potenziale. Introducendo l'alogenuro alchilico il responso voltammetrico del complesso di rame si modifica in maniera sostanziale e risulta possibile determinare indirettamente il valore della costante, utilizzando curve di lavoro teoriche o simulazioni dei voltammogrammi.

Nei prossimi paragrafi le tecniche usate saranno descritte in modo più dettagliato.

## 4.1 CRONOAMPEROMETRIA CON RDE

La cronoamperometria con RDE può essere adoperata per il monitoraggio della concentrazione delle specie elettroattive in soluzione, quindi dei complessi di rame. L'elettrodo rotante permette di realizzare la condizione di stato stazionario attraverso una convezione forzata controllata. La rapida rotazione dell'elettrodo, ad una velocità angolare costante  $\omega$ , fa sì che la soluzione in prossimità di esso risenta di una forza centrifuga che la spinge verso l'esterno; al tempo stesso viene richiamata soluzione dal bulk, quindi c'è un continuo ricambio nelle vicinanze dell'elettrodo (Figura 4.1a).



**Figura 4.1:** (a) schema di funzionamento di un RDE; (b) profilo di concentrazione di una specie elettroattiva, in condizioni di diffusione limite.

La continua rotazione dell'elettrodo fa sì che si formi uno strato aderente alla sua superficie, in cui il trasporto di materia avviene solo per diffusione: viene chiamato strato di diffusione di Nernst ed il suo spessore ( $\delta$ ) dipende dalla velocità di rotazione, ma non supera qualche decina di  $\mu\text{m}$ . Al suo esterno le concentrazioni

delle specie restano costanti nel tempo per effetto dei consistenti moti convettivi. Pertanto vale che:

$$(4.1) \quad \left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=0} = 0$$

Quindi, per la seconda legge di Fick:

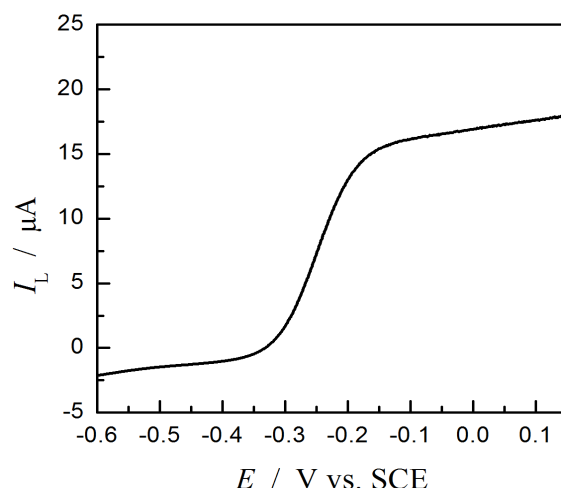
$$(4.2) \quad \frac{dC}{dx} = \text{cost}$$

cioè si ha una variazione lineare della concentrazione con la distanza dalla superficie dell'elettrodo, rappresentata da  $x$  (Figura 4.1b).

In condizioni di stazionarietà, eseguendo una voltammetria lineare (LSV) si ottiene una curva sigmoideale (Figura 4.2), che presenta un *plateau*, cioè una zona in cui la corrente risulta costante al variare del potenziale, a causa dei moti convettivi che mantengono costante la concentrazione delle specie sulla superficie esterna dello strato di Nernst ed impediscono l'espansione dello strato durante l'esperimento, mentre la concentrazione sulla superficie elettrodica è nulla, dato che l'elevata sovratensione garantisce un TE molto veloce. Il valore di corrente è detto corrente limite ( $I_L$ ) e dipende dalla concentrazione delle specie secondo l'equazione di Levich:

$$(4.3) \quad I_L = 0.62nFAC^*D^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}$$

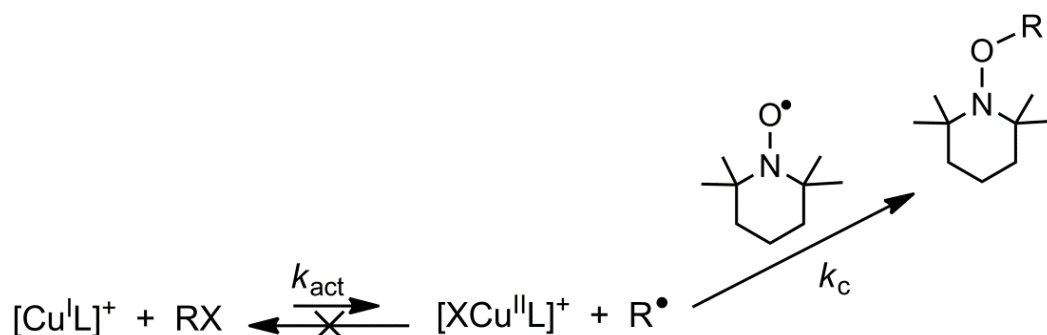
dove  $n$  è il numero di elettroni scambiati nel processo,  $F$  è la costante di Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $A$  l'area dell'elettrodo in  $\text{cm}^2$ ,  $C^*$  e  $D$  rappresentano rispettivamente la concentrazione nel bulk ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) e il coefficiente di diffusione ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) della specie elettroattiva, mentre  $\omega$  è la velocità angolare di rotazione dell'elettrodo in  $\text{rad s}^{-1}$ , infine  $\nu$  è la viscosità cinematica del mezzo in  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Risulta quindi che la corrente limite misurata è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie soggetta al processo redox.



**Figura 4.2:** Voltammetria a scansione lineare di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  1 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata su RDE di GC a  $\nu = 0.005 \text{ Vs}^{-1}$  e  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  ( $261.8 \text{ rad s}^{-1}$ ).

In generale un esperimento di cronoamperometria viene realizzato ponendosi ad un potenziale iniziale,  $E_i$ , in cui non si verifica il processo redox voluto; il potenziale viene istantaneamente portato ad un valore,  $E_f$ , nella zona di corrente limite. Si registra così una corrente che, da valori tendenti a infinito, decresce fino a portarsi al valore di  $I_L$ . Se la specie è coinvolta in reazioni chimiche, tale valore non rimane costante ma diminuisce nel tempo più o meno rapidamente.

Nei sistemi oggetto d'analisi si può procedere seguendo la scomparsa della specie attivante di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  o la formazione della specie disattivante di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . È necessario utilizzare un catturatore di radicali, tipicamente il 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinossile (TEMPO), in largo eccesso rispetto alla specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Infatti l'equilibrio di ATRP, come detto nel Capitolo 1, è fortemente spostato verso i reagenti, quindi in condizioni normali la frazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  convertito è troppo bassa per poter ricavare delle informazioni cinetiche. Il TEMPO cattura quantitativamente e irreversibilmente le specie radicaliche, perciò la reazione di disattivazione diviene trascurabile (Figura 4.3). Inoltre anche le reazioni di terminazione per accoppiamento radicalico sono trascurabili, poiché  $k_c C_{\text{TEMPO}} \gg k_t C_{\text{R}\cdot}$ .



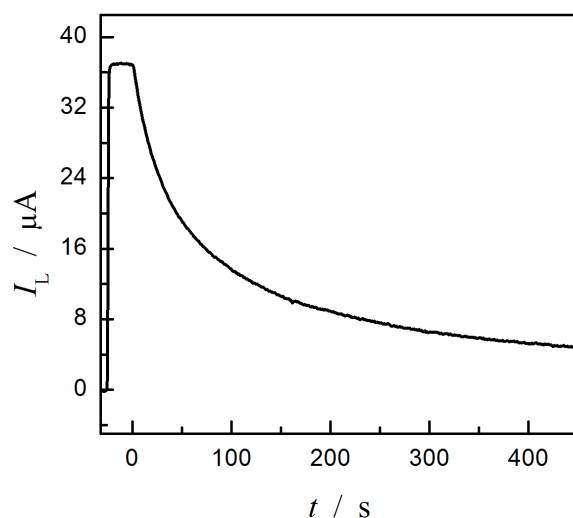
**Figura 4.3:** Schema della reazione di attivazione di ATRP in presenza di TEMPO.

Negli esperimenti effettuati è stata monitorata la scomparsa di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ : poiché il complesso di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in DMSO è instabile e tende a disproporzionare, si è scelto di introdurre il metallo in soluzione solo dopo aver già inserito in cella tutti gli altri componenti, tranne l'alogeno alchilico, e avviato la rotazione dell'elettrodo e il monitoraggio della corrente, impostando subito lo strumento ad un valore di potenziale nella zona di corrente limite anodica ( $E_f = 0.03 \text{ V}$ ).

Il rame viene introdotto in soluzione con una siringa, bucando un tappo di plastica che chiude uno dei coni della cella, in modo da non introdurre ossigeno, che diminuirebbe la concentrazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . RX invece viene introdotto con una siringa, rimuovendo uno dei tappi che ricoprono i coni della cella, sotto un flusso di Ar.

Il responso strumentale (Figura 4.4) riporta inizialmente un valore di corrente approssimativamente nullo; una volta introdotto il rame si vede un aumento istantaneo fino al valore di corrente limite di ossidazione  $I_{\text{L,a}}$ . Subito dopo si introduce RX e la corrente diminuisce nel tempo a causa della reazione tra RX e  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , tendendo a zero al termine della reazione.

Studi precedenti<sup>5</sup> hanno dimostrato come la specie responsabile del meccanismo di attivazione sia essenzialmente  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ , pertanto ciò che si misura è la velocità della sua scomparsa. Nel corso della reazione si genera la specie disattivante  $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  ed eseguendo una LSV al termine della reazione si può vedere il suo segnale di riduzione a  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ .



**Figura 4.4:** Esempio di cronoamperogramma nella cinetica di attivazione di EtBrAc 0.5 mM da parte di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}}:C_{\text{RX}}:C_{\text{Et}_4\text{NBr}}:C_{\text{TEMPO}} = 1:1:2:20$ ,  $E = 0.03 \text{ V}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le reazioni relativamente più lente ( $k_{\text{act}} < 5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) sono state studiate utilizzando un largo eccesso di RX in modo da portarsi in condizioni di pseudo primo ordine, con un rapporto  $C_{\text{RX}}^0/C_{\text{Cu}^{\text{I}}}^0 \geq 20$ ; infatti, in queste condizioni, la variazione della concentrazione di RX nel corso della reazione risulta trascurabile. La legge cinetica è:

$$(4.4) \quad v = -\frac{dc_{\text{Cu}^{\text{I}}}}{dt} = k_{\text{act}}C_{\text{Cu}^{\text{I}}}C_{\text{RX}} = k'_{\text{act}}C_{\text{Cu}^{\text{I}}}$$

dove  $k'_{\text{act}} = k_{\text{act}}C_{\text{RX}}^0$ . Integrando quest'equazione si può esprimere la variazione di concentrazione della specie elettroattiva di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  nel tempo e si ottiene una relazione logaritmica:

$$(4.5) \quad \ln \frac{C_{\text{Cu}^{\text{I}}}^0}{C_{\text{Cu}^{\text{I}}}} = k'_{\text{act}}t$$

dove  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}^0$  rappresenta la concentrazione della specie elettroattiva all'istante iniziale,  $t = 0$ .

Considerando l'equazione (4.3) e sostituendo opportunamente nell'equazione (4.5) si ottiene la seguente espressione:

$$(4.6) \quad \ln \frac{I_L^0}{I_L} = k'_{\text{act}} t$$

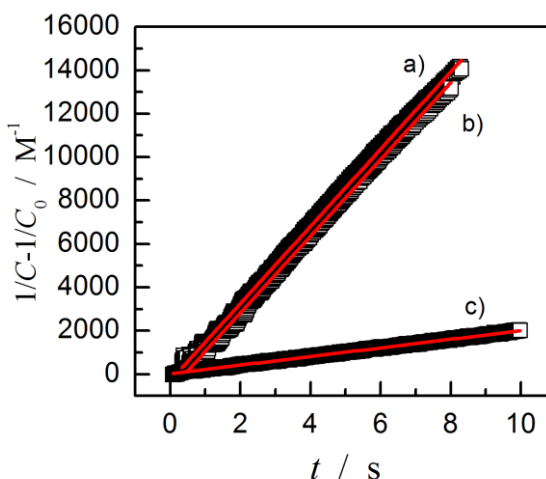
in cui  $I_L$  e  $I_L^0$  rappresentano rispettivamente la corrente limite istantanea e iniziale. La costante  $k_{\text{act}}$  può quindi essere ricavata dalla formula:  $k_{\text{act}} = k'_{\text{act}}/C_{\text{RX}}^0$ .

Per costanti di velocità di attivazione più elevate si realizza invece una cinetica di secondo ordine, introducendo in soluzione uguali quantità di complesso attivante e di alogenuro alchilico. La legge cinetica in questo caso è:

$$(4.7) \quad v = -\frac{dc_{\text{Cu}^{\text{I}}}}{dt} = k_{\text{act}} C_{\text{Cu}^{\text{I}}} C_{\text{RX}} = k_{\text{act}} C_{\text{Cu}^{\text{I}}}^2$$

$$(4.8) \quad \frac{1}{C_{\text{Cu}^{\text{I}}}} - \frac{1}{C_{\text{Cu}^{\text{I}}}^0} = k_{\text{act}} t$$

Nella Figura 4.5 vediamo alcuni esempi di regressione lineare dei dati, dove si nota che questa tecnica permette di ricavare il valore di  $k_{\text{act}}$  con un'incertezza molto bassa, generalmente inferiore al 5%.



**Figura 4.5:** Analisi cinetica in condizioni di II ordine dell'attivazione di RX, con  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  0.5mM, TEMPO 10 mM e (a) EtBrAc 0.5 mM, (b) MCP 0.5 mM e (c) BnCl 0.5 mM.

In presenza di ioni alogenuri però la situazione si modifica. Si formano infatti diversi complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , la cui distribuzione dipende dalla concentrazione di  $\text{X}^-$  presente. Non abbiamo a disposizione diagrammi di speciazione dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$

e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in DMSO, però possiamo fare riferimento a quelli in acetonitrile<sup>10</sup> (si veda il Paragrafo 1.1.2), oltre che alle indagini voltammetriche riportate nel capitolo precedente. Dai CVs si nota che in DMSO aggiungendo 1 equivalente di  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Br}^-$ , si osserva soltanto il picco di riduzione e ossidazione relativo alle specie  $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  e  $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$ .

Quindi i complessi Cu-legante tendono fortemente ad associarsi all'alogenuro presente in soluzione. Questo significa che la concentrazione della specie attivante  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  diminuisce in presenza di  $\text{X}^-$  ed è pertanto ragionevole pensare che la velocità di attivazione diminuisca. Quella che si misura non è una costante di attivazione, bensì una  $k_{\text{oss}}$  che è funzione della concentrazione di  $\text{X}^-$ . Il potenziale a cui si ossida la specie  $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$  è inferiore rispetto a quello in cui si ha l'ossidazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ , pertanto il potenziale scelto per eseguire la cronoamperometria permette di monitorare la scomparsa di entrambe le specie.

La cronoamperometria con RDE è utilizzata anche per analizzare la cinetica di disproporzione e determinare le costanti  $k_{\text{disp}}$ ; in questo caso non è necessario introdurre nel sistema il TEMPO e l'alogenuro alchilico. Viene semplicemente registrato, per tempi piuttosto lunghi, il decadimento della corrente dovuto alla reazione di disproporzione, che consuma il  $\text{Cu}^{\text{I}}$  posto nella cella.

## 4.2 VOLTAMMETRIA CICLICA CON CURVE DI LAVORO TEORICHE

L'attivazione con EBriB è un processo troppo rapido per essere studiato con la cronamperometria con RDE; infatti il tempo di mescolamento è nello stesso *range* del tempo di vita dei reagenti. In condizioni di pseudo-primo ordine, il tempo di dimezzamento di una reazione è dato da:<sup>51</sup>

$$(4.9) \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'_{\text{act}}}$$

mentre nel caso di una reazione di secondo ordine:

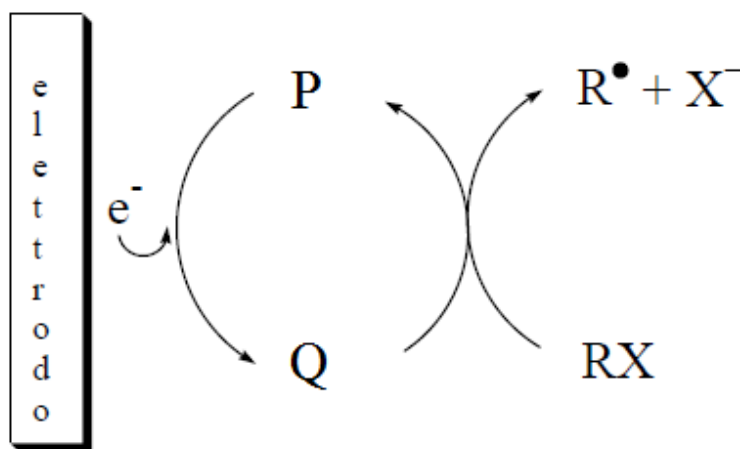
<sup>51</sup> K.J. Laidler, *Chemical kinetics*, 3rd Ed., Harper & Row, New York, 1987.



$$(4.10) \quad t_{1/2} = \frac{1}{k_{\text{act}} C_{\text{Cu}^{\text{I}}}^0}$$

Se, ad esempio,  $k_{\text{act}} = 5000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}} = 0.5 \text{ mM}$ , il tempo di dimezzamento è pari a  $t_{1/2} = 0.4 \text{ s}$ , che è confrontabile con il tempo di mescolamento che si raggiunge nelle migliori condizioni di agitazione. Il limite superiore della cronoamperometria con RDE è dell'ordine di  $k_{\text{act}} = 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ottimizzando la concentrazione iniziale di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ( $\sim 10^{-4} \text{ M}$ ) e la velocità angolare  $\omega$ . È possibile però utilizzare le tecniche voltammetriche per studiare reazioni con costanti di velocità che si avvicinano al limite di controllo diffusivo.

La reazione di attivazione tra il catalizzatore e l'alogenuro alchilico è un esempio di catalisi redox omogenea (HRC), ovvero la riduzione in fase omogenea di un substrato, RX, ad opera di un catalizzatore che agisce da mediatore per il TE tra l'elettrodo ed il substrato stesso. Nelle condizioni sperimentali tipiche di un processo di ATRP lo schema di reazione è quello rappresentato in Figura 4.6.



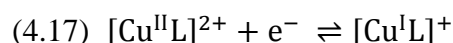
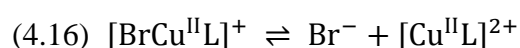
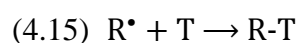
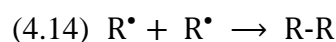
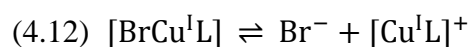
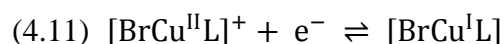
**Figura 4.6:** Schema generale di reazione di catalisi redox omogenea.

In un processo HRC non sono presenti effetti di superficie: il catalizzatore subisce un TE reversibile all'elettrodo e la riduzione di RX avviene in fase omogenea, senza coinvolgimento della superficie elettrodica.<sup>52</sup> Il catalizzatore, P, è inizialmente ridotto sulla superficie dell'elettrodo ad un potenziale al quale RX non è riducibile a causa della sovratensione che caratterizza il suo TE eterogeneo; il

<sup>52</sup> Savéant, J.-M. *Elements of Molecular and Bimolecular Electrochemistry*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.

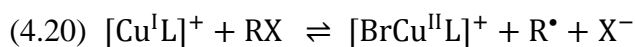
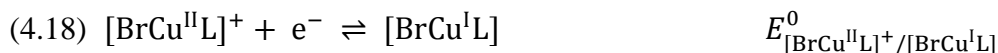
catalizzatore, invece, dà luogo a un TE “reversibile”, che quindi è veloce e non necessita di grossa sovratensione. La forma ridotta del complesso, Q, diffonde allontanandosi dalla superficie dell’elettrodo ed incontra RX, che viene ridotto in fase omogenea. Non vi è più infatti la sovratensione legata al TE eterogeneo, cioè all’interfaccia elettrodo/soluzione; la superficie elettrodica non è coinvolta, per cui contano principalmente i rispettivi potenziali standard delle due coppie redox P/Q e  $RX/R^{\bullet}+X^{-}$ . La reazione produce un radicale e il complesso di partenza il quale ritorna verso l’elettrodo, dove si riduce nuovamente; la riduzione avviene più volte in modo ciclico, per cui si ha un aumento del numero di elettroni che vengono trasferiti dall’elettrodo. Quanto più rapidamente Q riduce RX, minore sarà la distanza dall’elettrodo e più alta la frequenza del ciclo catalitico.

Nel processo di ATRP, il radicale reagisce con il monomero, quindi si ha propagazione della catena e la cinetica complessiva del processo appare complessa. L’obiettivo è però studiare la cinetica dello step iniziale di attivazione. Come detto precedentemente  $k_{deact} > k_{act}$ , quindi il processo non produce una catalisi apprezzabile poiché il radicale è subito disattivato a RX. La reazione tra Q e RX è molto endoergonica e per spostarla a destra deve essere presente una reazione irreversibile che coinvolga uno dei prodotti. Ancora una volta si impiega TEMPO, che cattura i radicali senza interferire con il processo elettrochimico. In presenza di TEMPO, T, le reazioni coinvolte nel processo sono le seguenti:



dove la reazione 4.16 è sostanzialmente trascurabile, quindi anche la 4.17 lo è.

L’endoergonicità del processo è giustificata considerando le reazioni seguenti:



quindi  $\Delta G^0 = -F(E_{\text{RX} / \text{R}^\bullet + \text{X}^-}^0 - E_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]}^0)$ .

Poiché  $E_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]}^0 > E_{\text{RX} / \text{R}^\bullet + \text{X}^-}^0$  il processo è termodinamicamente sfavorito, cioè  $\Delta G^0 > 0$ .<sup>53</sup>

Il processo di catalisi redox omogenea è governato da una costante di attivazione che viene determinata sperimentalmente attraverso un programma di simulazione, *DigiSim 3.03*. Per utilizzare il programma è necessario conoscere il meccanismo di reazione ed alcuni parametri, quali il coefficiente di diffusione di RX e del catalizzatore, nel solvente scelto, la costante di trasferimento elettronico eterogeneo e l'area dell'elettrodo.

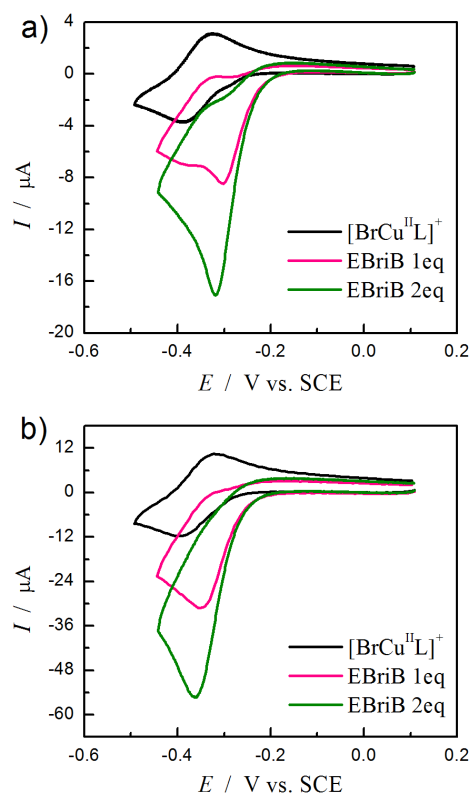
Sperimentalmente l'aggiunta di RX modifica drasticamente il responso voltammetrico del catalizzatore (Figura 4.7): il picco anodico diminuisce o addirittura scompare, mentre il picco catodico cresce. Questo si verifica perché all'elettrodo  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  viene ridotto, ma  $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$  è instabile e in parte si dissocia, formando la specie attiva del catalizzatore  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ ; questa reagisce immediatamente con RX e forma  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  che a quel potenziale viene nuovamente ridotto. Di conseguenza il picco catodico è catalitico, mentre quello anodico diminuisce perché la reazione di attivazione sottrae parte della specie soggetta al processo di ossidazione. Tale aumento rappresenta l'efficienza catalitica del sistema definita come grado di catalisi, espresso dal rapporto tra la corrente di picco in presenza e in assenza di RX,  $I_p / I_p^0$ . Il grado di catalisi, oltre che dalla costante di velocità  $k_{\text{act}}$  della reazione, dipende dal rapporto tra le concentrazioni del substrato e del catalizzatore,  $\gamma = C_{\text{RX}} / C_{\text{cat}}$ . Il responso voltammetrico dipende anche dalla velocità di scansione: aumentando  $\nu$  il grado di catalisi diminuisce, perché la reazione omogenea ha meno tempo per avvenire e di conseguenza diminuisce il numero di cicli catalitici. A velocità di scansione del potenziale sufficientemente alte, la catalisi viene completamente soppressa; infatti  $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$  viene ossidato prima che possa innescare la sequenza di reazioni che porta alla catalisi; il sistema tende a comportarsi in modo

<sup>53</sup> Isse, A.A.; Lin, C.Y.; Coote, M.L.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. B.* **2011**, *115*, 678-684.

reversibile. Si definisce quindi un parametro cinetico  $\lambda$  che è legato al grado di catalisi e che viene espresso dalla seguente relazione:

$$(4.21) \quad \lambda = \frac{RTk_{\text{act}}C_{\text{cat}}}{Fv}$$

Per raccogliere i dati necessari bisogna registrare diverse serie di voltammogrammi. Innanzitutto vengono raccolti CVs a velocità di scansione compresa tra  $0.02 \text{ Vs}^{-1}$  e  $20 \text{ Vs}^{-1}$  del solo complesso catalizzatore. Quindi si aggiungono quantità crescenti di RX in modo da avere un grado di catalisi  $\gamma$  definito e, per ciascun valore, si registrano CVs alle stesse velocità di scansione usate precedentemente. Per ogni velocità si misura la corrente di picco catodico  $I_p^0$  o  $I_p$  in modo da poter costruire un grafico che riporta  $\log(I_p/I_p^0)$  vs  $\log \lambda$  e che, tramite fitting con una curva di lavoro costruita con il programma di simulazione, consente di determinare il valore di  $k_{\text{act}}$ .



**Figura 4.7:** CV di  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  1 mM, L = Me<sub>6</sub>TREN, in DMSO + 0.1 M Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in assenza e in presenza di EBriB 1 e 2 mM e di TEMPO 20 mM, con (a)  $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$ , (b)  $v = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ .

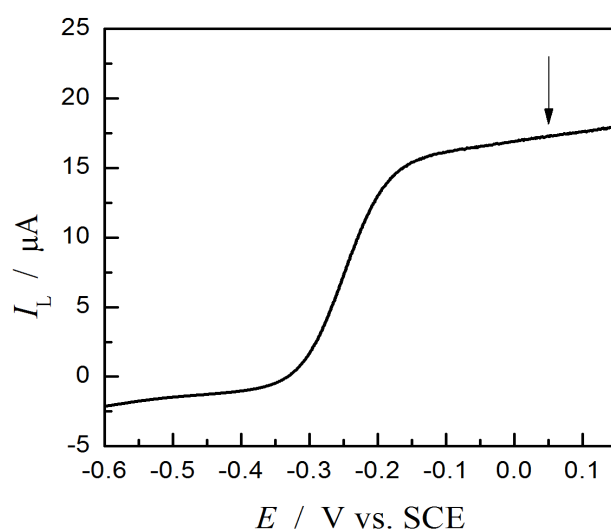


## 5. CINETICA DI ATTIVAZIONE DI R-X

### 5.1 EFFETTO DELL'INIZIATORE E DEGLI ALOGENURI

Nel precedente capitolo è stata illustrata la tecnica elettrochimica con cui sono stati ottenuti i risultati riportati di seguito, cioè la cronoamperometria con RDE.

I cronoamperogrammi in DMSO sono stati eseguiti impostando un potenziale,  $E$ , di 0.03 V vs. SCE, dove l'ossidazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  avviene con una velocità limitata dal trasporto di massa e quindi dà una corrente limite  $I_L$  (Figura 5.1). In MA/DMSO 2/1 (v/v) è stato utilizzato un valore di  $E = 0.15$  V vs. SCE.

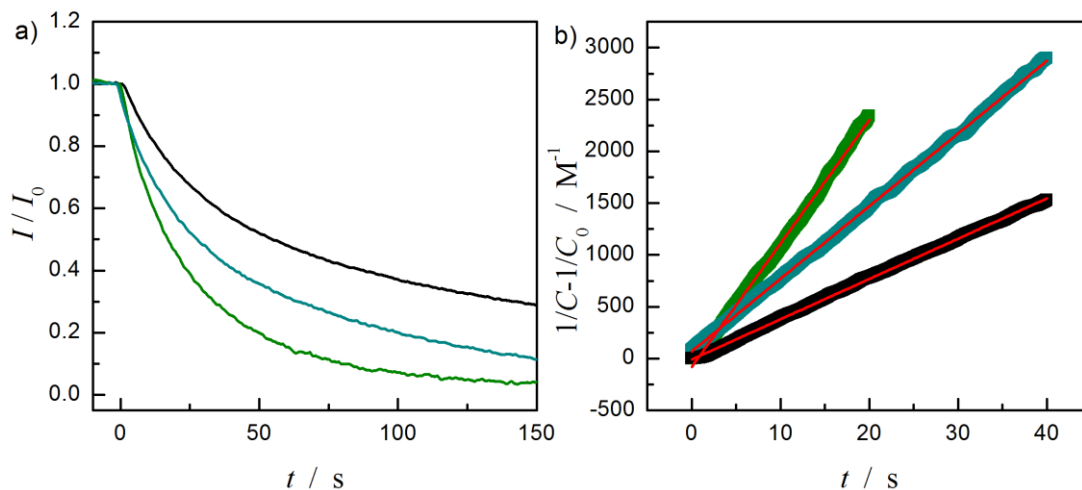


**Figura 5.1:** Voltammometria a scansione lineare di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  1 mM, in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata su RDE di GC a  $\nu = 0.005 \text{ Vs}^{-1}$  e  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  ( $261.8 \text{ rad s}^{-1}$ ),  $E = 0.03 \text{ V vs. SCE}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

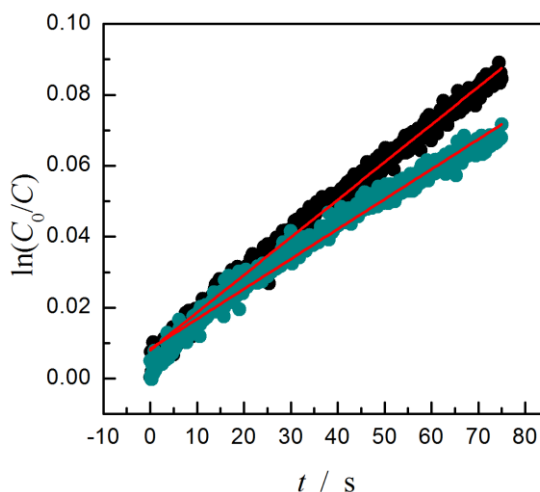
Prima di iniziare la misura nella cella vengono posti soltanto il solvente, l'eventuale monomero, il legante e il catturatore di radicali TEMPO, in eccesso di 20 volte rispetto alla concentrazione di complesso che si intende realizzare. Una volta avviata la misura si introduce  $\text{Cu}^{\text{I}}$  perforando con una siringa il tappo che chiude uno dei colli della cella. Dopo aver registrato la corrente limite di ossidazione,  $I_L$ , di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , per alcuni secondi, si introduce, con un'altra siringa precedentemente preparata,

l'iniziatore scelto e si continua a registrare  $I_L$ , che diminuisce nel tempo in seguito al calo di concentrazione di  $\text{Cu}^I$  dovuto alla sua reazione con RX.

Nelle Figure 5.2 e 5.3 sono riportati degli esempi dei cronoamperogrammi registrati e della successiva elaborazione dei dati, sia nel caso di cinetiche di II ordine che di pseudo I ordine.

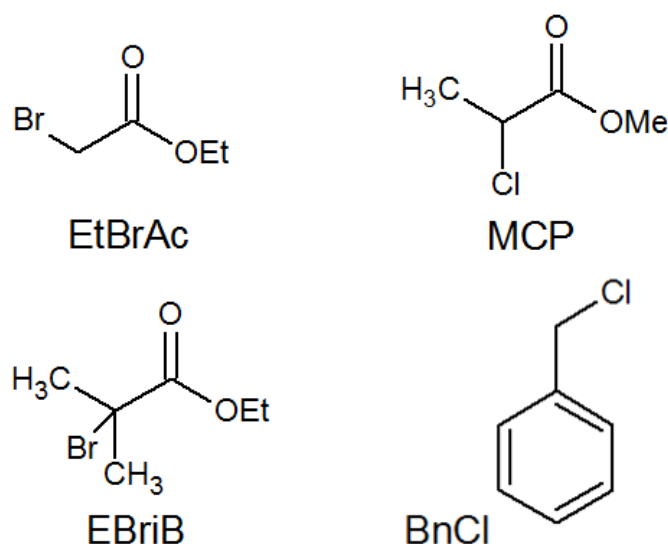


**Figura 5.2:** (a) Cronoamperometria di  $[\text{Cu}^I\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  0.5 mM in presenza di EtBrAc, registrata a 0.15 V vs. SCE in MA/DMSO 2/1 +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, in assenza di  $\text{Br}^-$  (verde) e in presenza di  $\text{Br}^-$  0.5 mM (blu) e 1 mM (nero);  $C_{\text{Cu}^I}:C_{\text{L}}:C_{\text{RX}}:C_{\text{TEMPO}} = 1:1.1:1:20$ .  
(b) Elaborazione cinetica di secondo ordine con regressione lineare.



**Figura 5.3:** Elaborazione cinetica di pseudo primo ordine con regressione lineare dei dati relativi alla scomparsa di  $[\text{Cu}^I(\text{bpy})_2]^+$  1 mM in presenza di MCP, registrata a 0.03 V vs. SCE in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, in assenza (nero) e in presenza di  $\text{Et}_4\text{NCl}$  1 mM (blu);  
 $C_{\text{Cu}^I}:C_{\text{bpy}}:C_{\text{RX}}:C_{\text{TEMPO}} = 1:2.2:100:20$ .

Nella Tabella 5.1 sono riportate le costanti di attivazione ricavate usando come iniziatori EtBrAc, MCP, BnCl (Figura 5.4), in assenza e in presenza di  $X^-$ , con  $C_{X^-}/C_{CuI} = 1$  o 2 ( $Br^-$  per l'etilbromoacetato,  $Cl^-$  per gli altri). L'introduzione degli ioni alogenuri è resa necessaria dal fatto che generalmente nei processi di sintesi ATRP il rame è posto in soluzione in forma di  $CuBr_2$  o  $CuCl_2$ , stabili all'aria e facilmente reperibili.



**Figura 5.4:** Iniziatori impiegati nelle misure della cinetica di attivazione.

**Tabella 5.1:** Costante di velocità,  $k_{act}$ , per la reazione di  $[Cu^I Me_6 TREN]^+$  1 mM con RX in DMSO e MA/DMSO 2/1.<sup>a</sup>

RX	$X^-$ <sup>b</sup>	$C_{X^-} / C_{CuI}$	$k_{act} / M^{-1}s^{-1}$	
			DMSO	MA/DMSO 2/1
EtBrAc	$Br^-$	0	$1.78 \times 10^3$ <sup>c</sup>	$1.16 \times 10^2$
	$Br^-$	1	$1.53 \times 10^3$ <sup>c</sup>	$6.38 \times 10^2$
	$Br^-$	2	$1.14 \times 10^3$ <sup>c</sup>	$3.76 \times 10^1$
MCP	$Cl^-$	0	$1.77 \times 10^3$ <sup>c</sup>	$1.21 \times 10^2$
	$Cl^-$	1	$1.20 \times 10^3$ <sup>c</sup>	$6.71 \times 10^2$
	$Cl^-$	2	$6.15 \times 10^2$	$2.26 \times 10^1$ <sup>d</sup>
BnCl	$Cl^-$	0	$2.12 \times 10^2$	$1.57 \times 10^1$ <sup>d</sup>
	$Cl^-$	1	$1.18 \times 10^2$	$7.34$ <sup>d</sup>
	$Cl^-$	2	$6.17 \times 10^1$	$1.61$ <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Elettrolita di supporto:  $Et_4NBF_4$  0.1 M;  $T = 25^\circ C$ ;  $C_{CuI}:C_L:C_{RX}:C_{TEMPO} = 1:1.1:1:20$ .

<sup>b</sup> Aggiunto come  $Et_4NCl$  o  $Et_4NBr$ .

<sup>c</sup>  $C_{CuI} = 0.5$  mM.

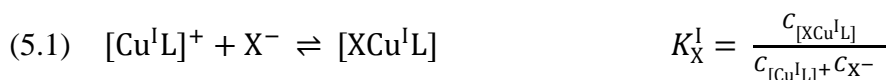
<sup>d</sup>  $C_{CuI}:C_{RX} = 1:20$  (condizioni di pseudo primo ordine).



In DMSO le misure sono state ripetute tre volte per ogni iniziatore e  $C_{X^-}$ . Il valore riportato in tabella è la media numerica dei tre valori ottenuti. Data la buona riproducibilità dei dati si è scelto di ripetere le misure soltanto due volte in MA/DMSO e con gli altri leganti (Paragrafo 5.2), riportando sempre la media dei risultati ottenuti.

Analizzando i risultati vediamo che EtBrAc e MCP hanno reattività simile, mentre BnCl è quasi un ordine di grandezza meno attivo. In generale, come detto nell'introduzione, iniziatori bromurati sono più reattivi dei corrispondenti composti clorurati, e la reattività aumenta nell'ordine primari < secondari < terziari<sup>50(d)</sup>. La cinetica di attivazione dipende fortemente anche dalla presenza di gruppi elettron-attrattori in posizione  $\alpha$ . Confrontando EtBrAc con MCP, che hanno un gruppo  $CO_2R$  attaccato a C-X, si nota che EtBrAc, pur essendo un bromuro alchilico, in seguito all'attivazione porta ad un radicale primario, quindi risulta avere reattività simile a MCP, che è clorurato ma dà un radicale secondario.

Per tutti gli iniziatori le costanti diminuiscono in seguito all'aggiunta di  $X^-$  e la diminuzione è maggiore per i cloruri rispetto ai bromuri (Figura 5.5a). La causa è da riscontrarsi nel fatto che gli ioni  $X^-$  presenti in soluzione si associano in parte a  $[Cu^I L]^+$ , riducendo così la concentrazione della specie elettroattiva. Quindi la costante di velocità misurata in presenza di  $X^-$  è in realtà una costante apparente, che dipende dalla presenza dell'equilibrio di associazione, equazione (5.1), quindi  $k_{act} = f(X^-)$ .



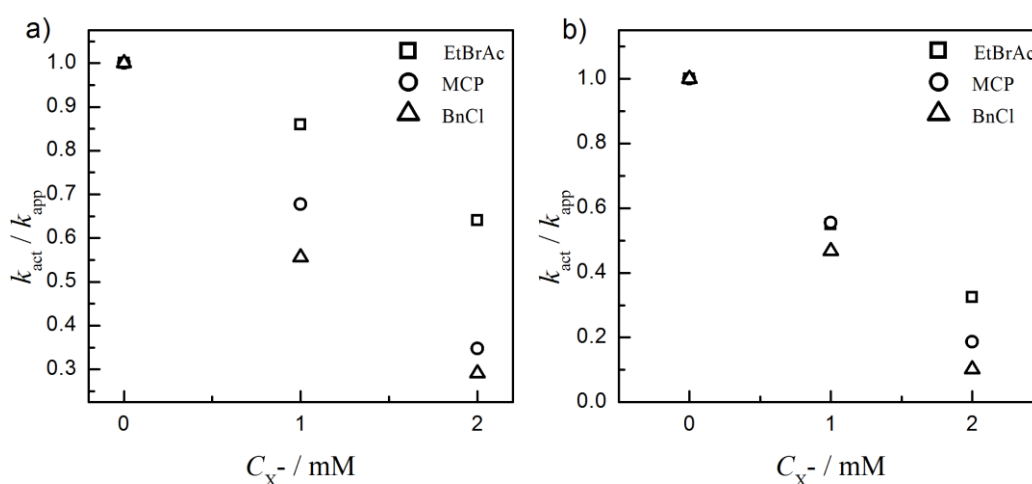
Se ad esempio consideriamo la condizione di pre-equilibrio, la velocità della reazione può essere espressa come:

$$(5.3) \quad v_{act} = - \frac{dC_{[Cu^I L]^+}}{dt} = k_{act} C_{RX} C_{[Cu^I L]^+} = k_{act} C_{RX} \frac{C_{[XCu^I L]}}{K_X^I C_{X^-}}$$

Per poter utilizzare l'equazione (5.3) per la determinazione di  $k_{act}$  si deve misurare la concentrazione di  $[Cu^I L]^+$  nel tempo, ma questo non è possibile nelle condizioni sperimentali adottate. Poiché il potenziale di ossidazione di  $[XCu^I L]$  è più basso di quello di  $[Cu^I L]^+$  ( $E_{[XCu^{II} L]^+ / [XCu^I L]}^{\ominus} < E_{[Cu^{II} L]^{2+} / [Cu^I L]^+}^{\ominus}$ ), il potenziale scelto per eseguire l'esperimento permette di monitorare la scomparsa di tutte le specie di  $Cu^I$  e non soltanto quella di  $[Cu^I L]^+$ . In queste condizioni si può esprimere la velocità della reazione in termini della velocità di scomparsa di  $Cu^I$  totale:

$$(5.4) \quad v_{act} = -\frac{dC_{Cu^I}}{dt} = k_{app} C_{RX} C_{Cu^I}$$

dove  $C_{Cu^I}$  è la concentrazione totale di  $Cu^I$  e  $k_{app}$  è  $k_{act}$  osservata, dipendente da  $C_{X^-}$ .



**Figura 5.5:** Dipendenza dalla concentrazione di  $X^-$  del rapporto tra le costanti di attivazione determinate in assenza ( $k_{act}$ ) e in presenza ( $k_{app}$ ) di ioni alogenuri in (a) DMSO, (b) MA/DMSO 2/1.

Nel caso dei cloruri la diminuzione di  $k_{act}$  è più elevata perché questi si associano in misura maggiore a  $[Cu^I L]^+$  rispetto ai bromuri. In DMSO la costante di alidofilicità, che rappresenta l'affinità di  $X^-$  per il complesso di  $[Cu^{II} L]^{2+}$  è nota nel caso dei bromuri,<sup>49</sup> mentre per i cloruri è stata determinata nel presente lavoro di tesi (si veda il Paragrafo 3.3).  $K_{Br}^{II} = (3.2 \pm 0.7) \times 10^4$ , quindi considerando i potenziali standard di riduzione delle diverse specie (Paragrafo 3.1) e utilizzando la formula (5.5) si ottiene  $K_{Br}^I = 10^3$ .

$$(5.5) \quad K_{\text{Br}}^{\text{I}} = K_{\text{Br}}^{\text{II}} \exp\left(\frac{F(E_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}] - E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+})}{RT}\right)$$

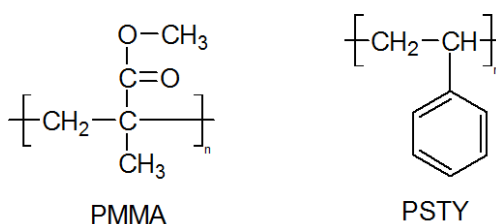
Il valore della costante di alidofilicità per i cloruri invece risulta  $K_{\text{Cl}}^{\text{II}} = 6 \times 10^5$ . Utilizzando la formula (5.5), sostituendo il primo potenziale standard di riduzione con quello della coppia  $[\text{ClCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{ClCu}^{\text{I}}\text{L}]$ , si ottiene  $K_{\text{Cl}}^{\text{I}} = 6 \times 10^2$ .

Poiché  $K_{\text{Cl}}^{\text{I}} > K_{\text{Br}}^{\text{I}}$ , l'affinità di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  per  $\text{Cl}^-$  è maggiore che per  $\text{Br}^-$  e questo spiega la maggiore diminuzione di  $k_{\text{act}}$  per effetto dei cloruri.

I valori di  $k_{\text{act}}$  misurati in miscela risultano circa un ordine di grandezza inferiori rispetto al DMSO puro.

Anche in questo ambiente si osserva una diminuzione in seguito all'aggiunta di  $\text{X}^-$ , questa volta però la differenza tra cloruri e bromuri è molto meno marcata (Figura 5.5b). Per la miscela MA/DMSO 2/1 non abbiamo a disposizione diagrammi di speciazione e costanti di alidofilicità. Sulla base dei dati ottenuti in questi esperimenti possiamo ipotizzare che le costanti di associazione  $K_{\text{X}}^{\text{I}}$  debbano essere molto più simili tra loro per cloruri e bromuri, ma sarà opportuno eseguire studi mirati per determinarle.

Come detto nel Paragrafo 1.1.3, generalmente un buon iniziatore deve mimare la catena polimerica dormiente. MCP una volta attivato, in seguito alla rottura omolitica del legame C-Cl perde l'alogeno e si ottiene un radicale la cui struttura è analoga alla terminazione di catena in propagazione del Polimetilmetacrilato nel corso del processo di polimerizzazione (in Figura 5.6 è riportata la struttura del polimero). BnCl invece mima le catene in crescita del Polistirene. I dati ottenuti sono quindi importanti per la caratterizzazione dello step di attivazione nel corso dell'intera polimerizzazione, poiché l'effetto della lunghezza delle catene è piuttosto debole<sup>54</sup>.



**Figura 5.6:** Strutture del Polimetilmetacrilato (PMMA) e del Polistirene (PSTY).

<sup>54</sup> A. Goto, T. Fukuda, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, 20, 633-636.

### 5.1.1 DETERMINAZIONE DI $k_{act}$ CON ETIL $\alpha$ -BROMOISOBUTIRRATO

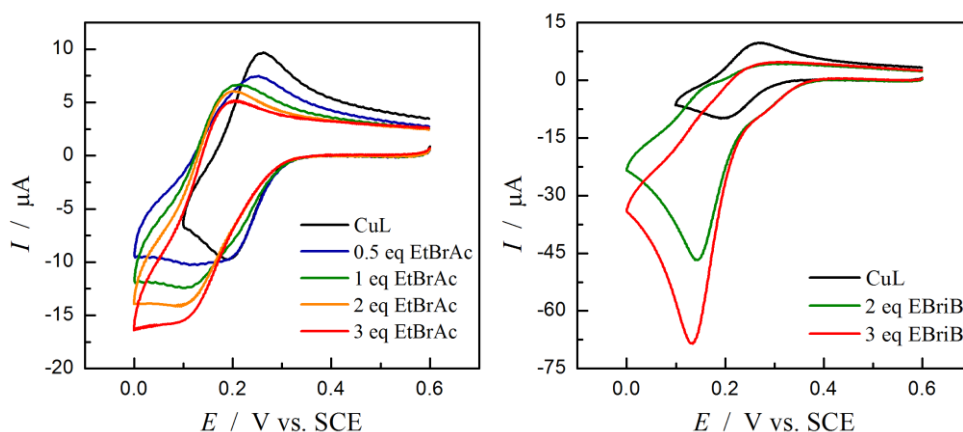
Poiché la cronoamperometria con RDE permette di misurare  $k_{act}$  comprese tra  $10^{-4}$  e  $10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , con EtBrAc e MCP si arriva già al limite superiore della tecnica. Quindi per determinare le costanti di attivazione di iniziatori più reattivi è necessario usare una tecnica più veloce della RDE.

Nel presente lavoro di tesi è stata determinata la  $k_{act}$  di EBriB (etil  $\alpha$ -bromoisobutirrato) in DMSO, utilizzando il metodo della catalisi redox omogenea, descritto nel Capitolo 4.

L'etil  $\alpha$ -bromoisobutirrato è un alogenuro terziario (Figura 5.4) quindi sicuramente più attivo rispetto ai primari e ai secondari, poiché forma un radicale più stabile in seguito all'attivazione; inoltre sulla base dei valori di  $k_{act}$  determinati per questi stessi iniziatori in MeCN<sup>5</sup> ci aspettiamo che la sua costante di attivazione sia dell'ordine di  $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , cioè due ordini di grandezza superiore che in acetonitrile, come si verifica per gli altri 3 iniziatori indagati.

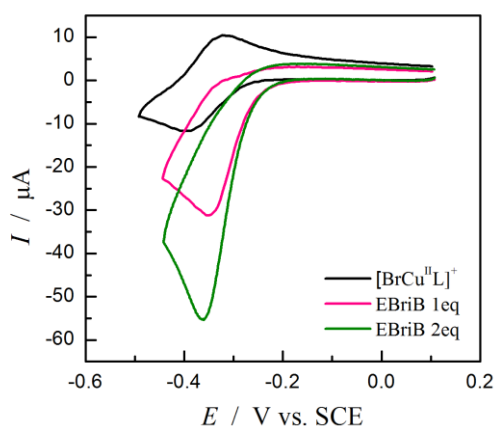
Alcuni studi voltammetrici eseguiti preventivamente hanno confermato tale ipotesi. Nella Figura 5.7 osserviamo la variazione del segnale della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  in seguito all'aggiunta di diverse quantità di un iniziatore relativamente lento, EtBrAc (a) e uno veloce, EBriB (b). Nel precedente capitolo è stato descritto come si modifica un segnale voltammetrico in seguito all'aggiunta di un iniziatore. Qui vediamo che nel caso di EBriB il segnale si modifica in maniera molto più pronunciata rispetto al caso di EtBrAc. Il picco catodico corrispondente alla riduzione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ , in seguito all'aggiunta di RX, viene anticipato e il segnale della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  diviene irreversibile, aumentando la concentrazione di RX. Infatti la specie  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  generata dalla riduzione è coinvolta nella reazione veloce di attivazione. Maggiore la velocità di questa reazione e maggiore risulta lo spostamento del picco verso potenziali più positivi, come in un classico meccanismo EC (trasferimento elettronico seguito da reazione chimica). Inoltre si forma il picco di riduzione del complesso ternario  $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  generato dal processo di attivazione. Questo picco è catalitico: l'intensità di corrente di picco aumenta con la concentrazione di RX. Quindi la specie  $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ , che si genera in seguito alla reazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  con RX, viene ridotta all'elettrodo e si ottiene  $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$  che si dissocia, riformando la specie elettroattiva, che reagisce nuovamente con l'iniziatore. Il tutto avviene in uno strato di soluzione

vicino all'elettrodo, perciò il ciclo catalitico si ripete rapidamente e si registra una corrente di riduzione molto più elevata rispetto a quella prevista per la concentrazione analitica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  posta in soluzione. Con l'inziatore più lento invece il sistema non diviene mai irreversibile e la corrente di picco catodico non aumenta in modo così notevole.



**Figura 5.7:** Voltammetria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$  1 mM registrata a  $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$  in assenza e in presenza di quantità crescenti di (a) EtBrAc e (b) EBriB, in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, in presenza di TEMPO 20 mM,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Sapendo quindi di dover determinare una  $k_{\text{act}}$  elevata si è scelto di utilizzare il metodo della HRC, per cui sono state eseguite innanzitutto una serie di voltammetrie del complesso  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  in DMSO, in assenza e in presenza di EBriB a diverse concentrazioni. Un esempio dei voltammogrammi ottenuti è riportato in Figura 5.8.



**Figura 5.8:** Voltammetria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$  1 mM registrata a  $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$  in assenza e in presenza di quantità crescenti di EBriB, in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, in presenza di TEMPO 20 mM,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

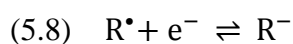
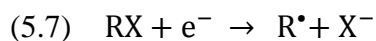
La determinazione di  $k_{act}$  è basata sulla costruzione di curve di lavoro che mettono in relazione il grado di catalisi, ovvero l'aumento catalitico della corrente del picco di riduzione del catalizzatore, con il parametro cinetico  $RTk_{act}C_{cat}/Fv$ , dove  $C_{cat}$  è la concentrazione iniziale del catalizzatore, cioè  $[Cu^{II}L]^{2+}$ . Le curve di lavoro, parametriche in  $\gamma = C_{RX}/C_{cat}$ , possono essere ottenute mediante simulazione digitale del responso voltammetrico del sistema. È stato usato il programma di simulazione, *Digisim 3.03*, che richiede la conoscenza di una serie di parametri relativi al sistema in esame.

Per prima cosa è stato calcolato il coefficiente di diffusione di EBriB in DMSO, con la stessa procedura utilizzata per il calcolo di  $D$  dei complessi di Cu (Paragrafo 3.2).

La riduzione degli alogenuri alchilici è generalmente irreversibile, perché il trasferimento elettronico provoca la rottura del legame C-X.<sup>55</sup> Pertanto i voltammogrammi presentano il picco di riduzione, ma non si vede il picco di ritorno dovuto all'ossidazione del prodotto del TE (Figura 5.8a). Nel caso di TE irreversibile, la corrente di picco è data da:<sup>47</sup>

$$(5.6) \quad I_p = 0.4958nFAC^* \left( \frac{\alpha n_{\alpha} F}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} v^{1/2}$$

dove  $\alpha$  è il coefficiente di trasferimento, mentre  $n_{\alpha}$  e  $n$  sono rispettivamente il numero di elettroni scambiati nel *rds* e nel processo globale. La riduzione elettrochimica di RX è un processo bielettronico che porta al prodotto di idrodealogenazione, RH:



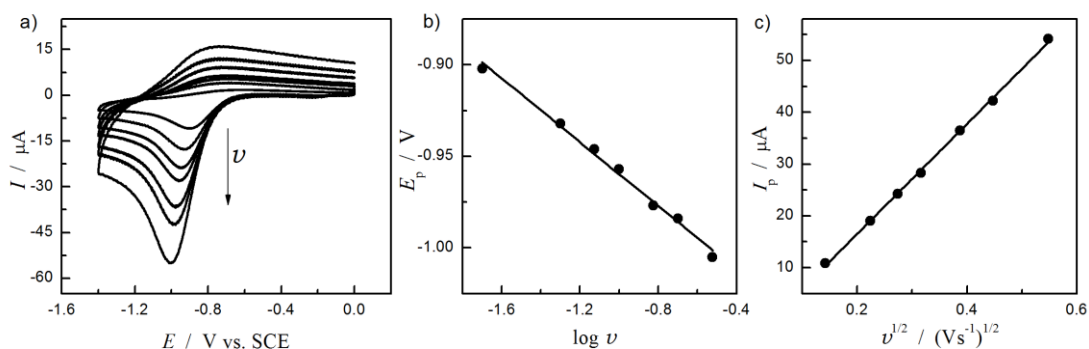
dove BH è qualunque specie proton-donatore presente in soluzione, probabilmente l'acqua residua. Essendo il TE dissociativo concertato (eq. 5.7) lo stadio più lento (*rds*) del processo globale,  $n_{\alpha} = 1$  e  $n = 2$ . Per poter utilizzare l'equazione 5.6 oltre  $C^*$  e  $A$ , che sono noti, bisogna determinare anche  $\alpha$ . Il coefficiente di trasferimento

<sup>55</sup> Savéant, J.-M. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 1.

elettronico può essere facilmente ricavato dalla dipendenza del potenziale di picco  $E_p$  dalla velocità di scansione del potenziale, come descritto dall'equazione seguente:

$$(5.10) \quad E_p = E^{o'} - \frac{RT}{\alpha F} \left[ 0.780 + \ln \left( \frac{D^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left( \frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right]$$

dove  $E^{o'}$  e  $k^0$  sono il potenziale standard e la costante standard di TE di reazione (5.7). Per il calcolo del coefficiente di diffusione è sufficiente misurare i valori della corrente e del potenziale di picco catodico in corrispondenza di diverse velocità di scansione. Diagrammando  $E_p$  contro  $\log v$  si ottiene una retta con pendenza  $\partial E_p / \partial \log v = (-29.6/\alpha)$  mV, che fornisce il valore di  $\alpha$  (Fig. 5.9b). Riportando invece in grafico  $I_p$  contro  $v^{1/2}$  si ottiene una retta (Fig. 5.9c) la cui pendenza può essere utilizzata per determinare  $D$ . Da questa analisi dei dati voltammetrici per la riduzione di EBriB risulta che  $\alpha = 0.30$  e  $D_{\text{EBriB}} = 1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ .



**Figura 5.9:** a) Voltammetria ciclica di EBriB 2 mM in DMSO + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M, registrata a diverse velocità di scansione,  $v = 0.02, 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3$  V/s, a  $T = 25$  °C. (b) Regressione lineare dei valori del potenziale di picco di riduzione, in funzione del logaritmo di  $v$ . (c) Regressione lineare dei valori di corrente di picco catodico in funzione della radice quadrata della velocità di scansione.

I coefficienti di diffusione di  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$  in DMSO sono stati determinati precedentemente (Paragrafo 3.2).

Sono state poi determinate le costanti standard del trasferimento elettronico,  $k^0$ , per le reazioni redox coinvolgenti le coppie  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$ . Questa costante è un parametro importante che indica la rapidità con cui si verifica il processo redox: un alto valore di  $k^0$  è indice di una coppia redox in grado di rispondere rapidamente ad una perturbazione,

riportando immediatamente il sistema in una situazione di equilibrio; al contrario una coppia con  $k^0$  bassa impiegherà molto tempo a tornare all'equilibrio.

Osservando i responsi voltammetrici dei complessi (Capitolo 3) si nota che si tratta di sistemi con comportamento quasi-reversibile. La separazione tra picco anodico e catodico infatti è circa pari a 60 mV per basse velocità di scansione ( $\Delta E_p$  tipico di un sistema reversibile), ma aumenta progressivamente con la velocità di scansione, per valori di  $v$  più elevati. Nel caso di sistemi quasi-reversibili la forma dei picchi, quindi le correnti e i potenziali di picco dipendono da un parametro cinetico  $\Psi$  definito come:

$$(5.11) \quad \Psi = \frac{(D_O/D_R)^{\alpha/2} k^0}{[(nF/RT)\pi D_O v]^{1/2}}$$

in cui  $D_O$  e  $D_R$  sono i coefficienti di diffusione della forma ossidata e ridotta della coppia redox. Assumendo che  $D_O = D_R = D$  l'equazione (5.11) si riduce a:

$$(5.12) \quad \Psi = \frac{k^0}{[(nF/RT)\pi D v]^{1/2}}$$

La separazione tra i potenziali di picco anodico e catodico,  $\Delta E_p$ , è legata al parametro cinetico  $\Psi$  e per determinare  $k^0$  normalmente si fa riferimento a una serie di valori di  $\Delta E_p$  in funzione di  $\log \Psi$ , ottenuta da un trattamento teorico di un sistema quasi-reversibile:<sup>56</sup> questi dati vengono usati per costruire una curva di lavoro con la quale  $k^0$  viene determinata per confronto con i valori sperimentali di  $\Delta E_p$ , misurati per diverse velocità di scansione. Per facilitare il confronto, i dati teorici vengono fittati su di un polinomio di quinto grado, quindi i dati sperimentali vengono fittati con lo stesso polinomio lasciando come parametro da ottimizzare  $k^0$ .

$$(5.13) \quad \Delta E_p = ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + f$$

con  $x = \log \Psi = \log \Psi' + \log k^0$ , dove  $\Psi'$  è definito come:

$$(5.14) \quad \Psi' = \frac{\Psi}{k^0} = \frac{1}{[(nF/RT)\pi D_O v]^{1/2}}$$

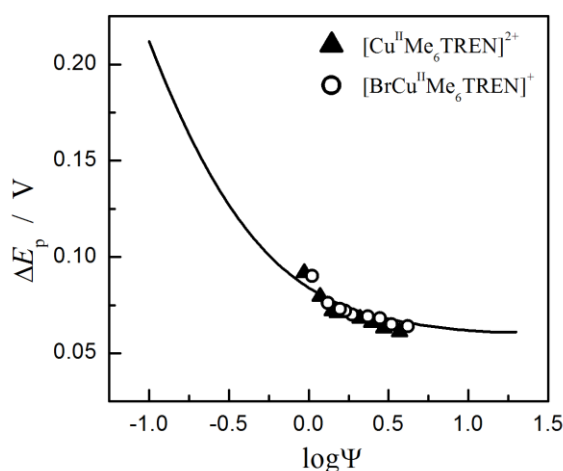
<sup>56</sup> Nicholson, R.S. *Anal. Chem.* **1965**, 37, 1351.



Dal fitting dei dati teorici si ricavano i coefficienti dell'equazione di quinto grado:  $a = 0.00411$ ,  $b = -8.6314 \times 10^{-4}$ ,  $c = -0.02649$ ,  $d = 0.05387$ ,  $e = 0.0527$ ,  $f = 0.08391$ .

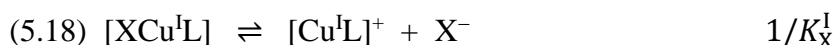
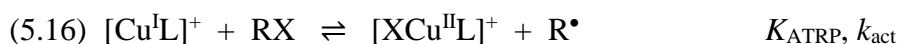
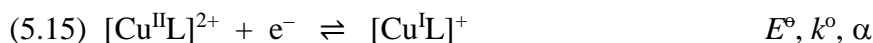
Sperimentalmente si misurano i  $\Delta E_p$  per i vari voltammogrammi registrati con diverse velocità di scansione, quindi si determinano i valori della funzione  $\log\Psi'$  e si effettua una regressione non lineare dei dati sperimentali utilizzando l'equazione di quinto grado ricavata. Dal fitting si ottiene il valore di  $\log k^0$ , che è l'unica variabile che deve essere ottimizzata.

In Figura 5.10 troviamo il confronto tra la curva teorica e i dati sperimentali per i due complessi analizzati.



**Figura 5.10:** Fitting dei dati sperimentali (simboli) sulla curva teorica (linea) per la determinazione di  $k^0$  di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  in DMSO.

Le reazioni che avvengono durante il processo elettrocatalitico assieme ai parametri cinetici e termodinamici che le caratterizzano sono riassunte come segue:



I parametri  $E^\ominus$  e  $k^\ominus$  sono stati misurati in questo lavoro di tesi e sono riportati nella Tabella 5.2, mentre  $\alpha = 0.5$  è stato assunto per entrambe reazioni (5.15) e (5.17). Tutti gli altri parametri usati sono riassunti nella Tabella 5.3. I coefficienti di diffusione dei complessi e dell'alogenuro alchilico sono stati determinati come descritto precedentemente. Il programma richiede anche i coefficienti di diffusione delle specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , che sono stati posti pari al doppio di quelli delle specie di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , in modo da tenere conto della riduzione del raggio idrodinamico, a causa della diminuzione di carica. Invece i valori di  $D$  per TEMPO,  $\text{R}^\bullet$  e  $\text{X}^-$  sono stati stimati considerando le dimensioni delle specie. A tale proposito è importante sottolineare che i valori di  $D$  di queste specie non sono di fondamentale importanza (non influiscono significativamente sul responso voltammetrico) per cui possono essere utilizzati valori anche molto approssimativi.

**Tabella 5.2:** Parametri inseriti nel programma *Digisim* relativi ai complessi di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in esame.

	$E^\ominus / \text{V vs SCE}$	$D / \text{cm}^2\text{s}^{-1}$	$k^\ominus / \text{cm s}^{-1}$	$\alpha^a$
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^{2+}$	-0.251	$1.70 \times 10^{-6}$	0.025	0.5
$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$	-0.346	$1.68 \times 10^{-6}$	0.020	0.5

<sup>a</sup> Il coefficiente di trasferimento viene genericamente posto pari a 0.5.

**Tabella 5.3:** Altri parametri inseriti nel programma di simulazione, per la riduzione catalitica di EBriB da  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

$D_{\text{RX}}$	$1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$k_{\text{C}}$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$D_{\text{R}^\bullet}$	$1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$k_{\text{T}}$	$1 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$D_{\text{Br}^-}$	$1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$K_{\text{Br}}^{\text{I}}$	$1 \times 10^3$
$D_{\text{TEMPO}}$	$1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$K_{\text{Br}}^{\text{II}}$	$3.2 \times 10^4$
$K_{\text{C}}$	$1 \times 10^{20}$	$k_{\text{Br}}^{\text{I}}$	$2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$K_{\text{T}}$	$1 \times 10^{20}$	$k_{\text{Br}}^{\text{II}}$	$1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
	$K_{\text{ATRP}}$	$10^{-4}$	

Per quanta riguarda le reazioni di accoppiamento radicalico, è stato considerato che i prodotti di accoppiamento sono molto stabili e quindi le reazioni sono irreversibili. Seguendo questo ragionamento è stato arbitrariamente impostato un valore di  $K_{\text{T}} = K_{\text{C}} = 10^{20}$ , che garantisce la piena irreversibilità delle reazioni. È noto

che le costanti di velocità di queste reazioni sono molto alte e prossimi al limite diffusivo,<sup>57</sup> per cui  $k = 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  è stato assunto per entrambe le reazioni.

La costante di equilibrio di ATRP per il sistema specifico non è nota, ma, come detto nell'introduzione, essa ha valori molto bassi nei solventi organici. È riportato in letteratura un valore di  $K_{\text{ATRP}}$  pari a  $10^{-4}$  per il sistema EBriB/[Cu<sup>I</sup>Me<sub>6</sub>TREN]<sup>+</sup> in acetonitrile.<sup>58</sup> Tale valore è stato adottato per il processo in DMSO, dopo aver verificato che aumentandone il valore, mantenendo costanti tutti gli altri parametri, i voltammogrammi non subiscono modifiche.

L'ultima considerazione riguarda le reazioni di associazione di Br<sup>-</sup> con [Cu<sup>II</sup>L]<sup>2+</sup> e [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup>. Le costanti di equilibrio  $K_{\text{Br}}^{\text{II}}$  e  $K_{\text{Br}}^{\text{I}}$  sono state determinate in questo lavoro di tesi, mediante titolazione spettrofotometrica e voltammetria ciclica. La costante cinetica di associazione di X<sup>-</sup> a [Cu<sup>II</sup>L]<sup>2+</sup> non è nota, ma può essere stimata considerando che la specie disattivante è sempre presente come [XCu<sup>II</sup>L]<sup>+</sup>, pertanto la dissociazione di X<sup>-</sup> è praticamente trascurabile e  $k_{\text{Br}}^{\text{II}}$  deve necessariamente essere elevata. Non è nota neanche la costante di velocità di associazione di X<sup>-</sup> con [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup>, ma in letteratura si possono riscontrare alcuni tentativi di stimarla. La costante di velocità di dissociazione di [BrCu<sup>I</sup>Me<sub>6</sub>TREN] è stata stimata come  $2 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>59</sup> Combinando questo valore con la costante di equilibrio di associazione di Br<sup>-</sup> con [Cu<sup>I</sup>Me<sub>6</sub>TREN]<sup>+</sup> si ottiene  $k_{\text{Br}}^{\text{I}} = 2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Partendo da questo valore sono state costruite curve di lavoro con valori differenti di  $k_{\text{Br}}^{\text{I}}$ . Si è visto che per valori inferiori a  $2 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  il fitting dei dati sperimentali peggiorava, mentre per valori maggiori migliorava. Il valore riportato in Tabella 5.3 ( $k_{\text{Br}}^{\text{I}} = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) è quello che ha permesso di ottenere il fitting migliore dei dati sperimentali.

Il programma di simulazione, con questi parametri, produce una serie di CVs con i quali è possibile costruire le curve di lavoro teoriche, che riportano ( $I_p/I_p^0$ ) in funzione di  $\log \lambda = \log \left( \frac{RTk_{\text{act}}C_{\text{cat}}}{Fv} \right)$ , dove  $I_p$  ed  $I_p^0$  rappresentano la corrente di picco catodico rispettivamente in presenza e in assenza di RX. Lo stesso viene fatto con i

<sup>57</sup> (a) Skene, W.G.; Scaiano, J.C.; Listigovers, N.A.; Kazmaier, P.M.; Georges, M.K. *Macromolecules* **2001**, *33* 5065. (b) Bowry, V.W.; Ingold, K.U. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4992. (c) Sobek, J.; Martschke, R.; Fisher, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *123*, 2849.

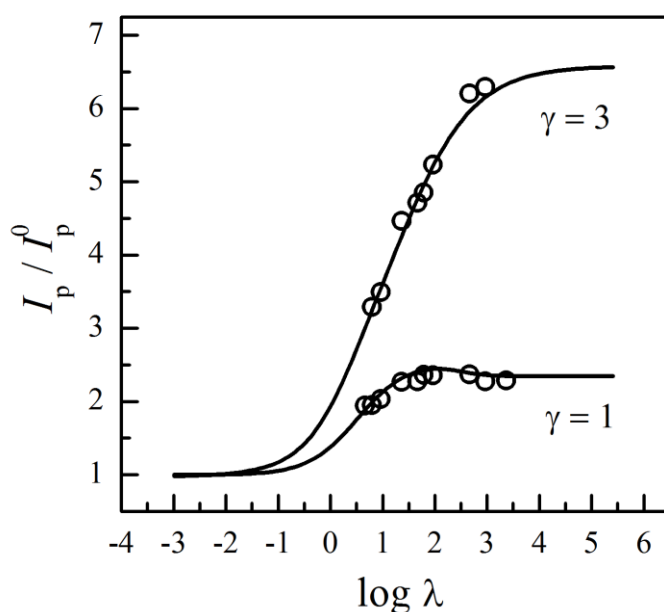
<sup>58</sup> Tang, W.; Nicolay, V.; Matyjaszewski *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1598-1604.

<sup>59</sup> Bernhardt, P.V.; Zerk, T.J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 11683–11694.

dati sperimentali che vengono fittati sulle curve teoriche: l'unico parametro variabile è  $k_{act}$  e modificandolo cambia il valore di  $\log \lambda$ , ovvero varia l'ascissa dei dati sperimentali.

In Figura 5.11 vediamo il fitting dei dati sperimentali con le curve di lavoro costruite con il programma di simulazione, in corrispondenza di un fattore di eccesso  $\gamma = C_{RX}/C_{cat}$  di 1 e 3: si determina un valore di  $k_{act} = 1.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Come ci si attendeva, EBriB è un iniziatore molto più efficace rispetto a quelli precedentemente analizzati. Si tenga presente inoltre che il valore di  $k_{act}$  ottenuto è riferito ad un sistema in cui sono presenti due equivalenti di ioni bromuro rispetto alla concentrazione di  $\text{Cu}^I$ .



**Figura 5.11:** Riduzione elettrochimica di EBriB catalizzata da  $[\text{Cu}^I\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  1 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M in presenza di  $\text{Et}_4\text{NBr}$  2 mM. Fitting dei dati sperimentali (cerchi) su curve di lavoro costruite per diversi valori di  $\gamma = C_{RX}/C_{cat}$ . Le curve teoriche sono state costruite con *Digisim 3.03*, utilizzando i parametri nelle Tabelle 5.2 e 5.3.

In miscela MA/DMSO 2/1 (v/v) la misura non è stata effettuata poiché non sono note le costanti di alidofilicità dei complessi, quindi gran parte dei parametri richiesti per effettuare le simulazioni non sono noti e nemmeno facili da stimare. Una volta determinate tali costanti sarà possibile misurare il valore di  $k_{act}$  in miscela.

Sulla base del valore ottenuto in DMSO e considerando l'andamento delle costanti di attivazione osservato per gli altri iniziatori possiamo affermare che  $k_{act}$  di EBriB in MA/DMSO sarà dell'ordine di  $10^5$ .

## 5.2 EFFETTO DEL LEGANTE

La costante di attivazione di ATRP è stata calcolata anche usando altri leganti, in modo da poter individuare il complesso più attivo e quindi le condizioni sperimentali più favorevoli. Le misure sono state fatte solo con MCP come iniziatore, quindi aggiungendo cloruri in soluzione.

In MA/DMSO 2/1 è stato determinato soltanto il valore in assenza di alogenuri. Possiamo però prevedere che vi sarà una diminuzione di entità simile a quella che si osserva in DMSO puro, poiché questo avviene nel caso di Me<sub>6</sub>TREN in presenza di cloruri.

**Tabella 5.4:**  $k_{act}$  per la reazione di [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup> 1 mM con MCP in DMSO e MA/DMSO 2/1.<sup>a</sup>

Solvente	$C_{Cl^-}$ / mM	$k_{act} / M^{-1}s^{-1}$			
		TPMA	PMDETA	HMTETA	bpy <sup>b</sup>
DMSO	0	$5.40 \times 10^1$	$1.99 \times 10^1$	$1.32 \times 10^{-1 c}$	$2.10 \times 10^{-2 c}$
	1	$1.64 \times 10^1$	$1.47 \times 10^1$	$9.90 \times 10^{-2 c}$	$1.60 \times 10^{-2 c}$
	2	$5.25^d$	$5.90^d$	$8.10 \times 10^{-2 c}$	$1.10 \times 10^{-2 c}$
MA/DMSO 2/1	0	$4.79^d$	$4.07^d$	$3.42 \times 10^{-2 c}$	$1.50 \times 10^{-2 c}$

<sup>a</sup> Elettrolita di supporto: Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M;  $T = 25^\circ C$ ;  $C_{CuI}:C_L:C_{RX}:C_{TEMPO} = 1:1.1:1:20$ .

<sup>b</sup>  $C_{CuI}:C_L = 1:2.2$ .

<sup>c</sup>  $C_{CuI}:C_{RX} = 1:100$  (condizioni di pseudo primo ordine).

<sup>d</sup>  $C_{CuI}:C_{RX} = 1:20$  (condizioni di pseudo primo ordine).

Confrontando i dati in Tabella 5.4 con quelli riportati in Tabella 5.1 per Me<sub>6</sub>TREN si può affermare che [Cu<sup>I</sup>Me<sub>6</sub>TREN]<sup>+</sup> è di gran lunga più attivo di tutti gli altri catalizzatori. La reattività decresce nell'ordine Me<sub>6</sub>TREN >> TPMA ≈ PMDETA > HMTETA > bpy. Questo andamento è in accordo con quello dei potenziali standard di riduzione, precedentemente riportati (Capitolo 3): i complessi più riducenti sono i più attivi.

Anche con questi leganti la costante di velocità diminuisce aggiungendo i cloruri. In particolare la diminuzione nel caso del TPMA è molto più elevata rispetto agli altri leganti.

Passando dal solvente puro alla miscela col monomero  $k_{act}$  diminuisce di un ordine di grandezza per TPMA, come accade con Me<sub>6</sub>TREN, e un po' meno per gli altri tre leganti. Effettivamente osservando i potenziali standard  $E_{[Cu^{II}L]^{2+}/[Cu^IL]^+}^{\ominus}$  determinati precedentemente (Paragrafo 3.1) si nota che passando da DMSO alla miscela il valore aumenta (diventa più positivo) di circa 120 mV per Me<sub>6</sub>TREN e 180 mV per il TPMA, mentre per PMDETA e HMTETA l'aumento è di circa 80 mV. Con bpy l'aumento di potenziale è simile al caso di Me<sub>6</sub>TREN, ciononostante si osserva una diminuzione di  $k_{act}$  meno elevata.

### 5.3 EFFETTO DEL MONOMERO

In letteratura le misure effettuate in miscela solvente-monomero sono sempre riferite ad una composizione MA/DMSO 2/1 (v/v), che corrisponde alla composizione iniziale, prima di dare avvio alla polimerizzazione.

È ragionevole chiedersi se le costanti di velocità misurate con questa composizione siano rappresentative solo della situazione iniziale oppure di gran parte del processo di polimerizzazione. Pertanto sono state misurate le  $k_{act}$  al variare della composizione della miscela, da un rapporto di 2/1 (v/v) monomero/solvente fino a DMSO puro, utilizzando sempre lo stesso legante e lo stesso iniziatore (rispettivamente Me<sub>6</sub>TREN e MCP) e i risultati sono riassunti in Tabella 5.5.

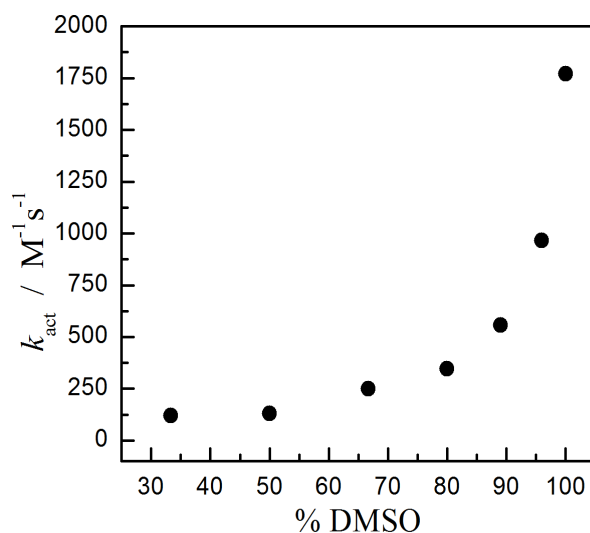
**Tabella 5.5:** Costanti di velocità di attivazione di MCP da parte di  $[Cu^I Me_6 TREN]^+$  in miscela MA/DMSO.<sup>a</sup>

MA/DMSO (v/v)	% DMSO	$k_{act} / M^{-1}s^{-1}$
2/1	33.3	121
1/1	50.0	131
1/2	66.7	251
1/4	80.0	346
1/8	89.0	557
1/32	97.0	967
0	100	1770

<sup>a</sup> Elettrolita di supporto: Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M;  $T = 25^{\circ}C$ ;  $C_{Cu^I} = 1$  mM,  $C_{Cu^I}:C_L:C_{RX}:C_{TEMPO} = 1:1.1:1:20$ .

In Figura 5.12 è riportata la dipendenza di  $k_{\text{act}}$  misurata in MA/DMSO dalla percentuale di DMSO nella miscela. Come si può osservare si ha un andamento praticamente esponenziale:  $k_{\text{act}}$  cresce poco con la percentuale di DMSO da 33% a 80%, cioè fino ad una conversione del 70%, mentre cresce rapidamente per percentuali più alte di DMSO.

Questo risultato ci permette di affermare che studiare le cinetiche di attivazione e disproporzione in miscela MA/DMSO 2/1 consente di conoscere il valore delle costanti cinetiche, o almeno l'ordine di grandezza, per la maggior parte del processo di polimerizzazione, poiché questo varia significativamente soltanto quando si è ormai raggiunto un elevato grado di conversione del monomero.



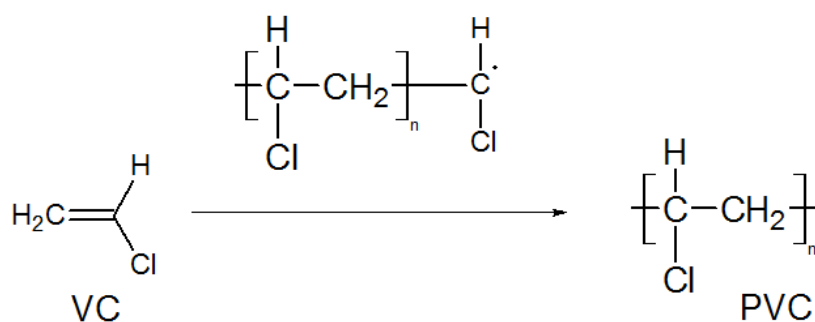
**Figura 5.12:** Dipendenza della costante di velocità di attivazione di MCP da parte di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  dalla composizione della miscela MA/DMSO.

#### 5.4 ATTIVAZIONE DI INIZIATORI CHE MIMANO IL CLORURO DI VINILE MONOMERO

La polimerizzazione del cloruro di vinile (VC) è un argomento abbastanza delicato: date le caratteristiche di tossicità del monomero è piuttosto difficile utilizzarlo come oggetto d'analisi. Non sono noti processi di ATRP a partire dal VC, però in letteratura si trovano numerosi esempi di PVC utilizzato per ottenere strutture graffizzate o copolimeri a blocchi, con processi di polimerizzazione radicalica

controllata.<sup>60</sup> Percec e i suoi collaboratori hanno riportato per primi la polimerizzazione controllata di VC in DMSO<sup>61,233</sup>, in presenza di Cu<sup>0</sup>. Per questo la possibilità di polimerizzare il VC in maniera controllata è sempre stata portata come prova a sostegno della SET-LRP, contro l'apparente impossibilità con la ATRP convenzionale.

In questo lavoro di tesi si è deciso di affrontare tale argomento, senza eseguire sintesi, bensì valutando le cinetiche di attivazione di alcuni iniziatori, scelti in modo tale che il radicale da essi formato in seguito alla rottura del legame C-X mima la catena polimerica in crescita del PVC che si vorrebbe produrre (Figura 5.13). Le costanti di velocità ottenute devono poi essere confrontate con le costanti di disproporzione di Cu<sup>I</sup> nello stesso solvente. In questo modo è possibile capire se dal punto di vista cinetico la polimerizzazione sia realizzabile o meno, cioè se il catalizzatore scelto sia in grado di attivare l'iniziatore e se l'attivazione è più rapida della disproporzione nel solvente scelto.



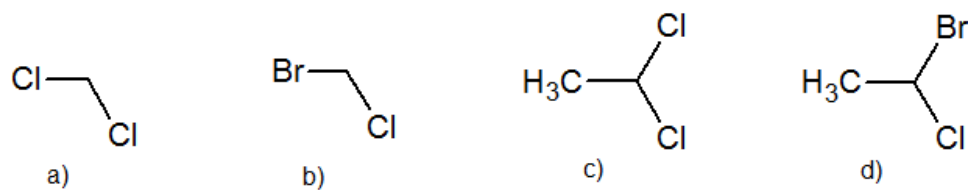
**Figura 5.13:** Polimerizzazione del cloruro di vinile per via radicalica; sopra la freccia è mostrata la struttura della catena polimerica in crescita.

Gli iniziatori impiegati sono diclorometano, bromoclorometano, 1,1-dicloroetano, 1-bromo-1-clorometano (Figura 5.14). La costante di velocità di attivazione di ciascun alogenuro alchilico da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  è stata determinata solo in DMSO puro, poiché una miscela MA/DMSO non è chiaramente rappresentativa delle condizioni di polimerizzazione del vinil cloruro. Adoperare una miscela VC/DMSO sarebbe stato piuttosto complesso data la tossicità del monomero.

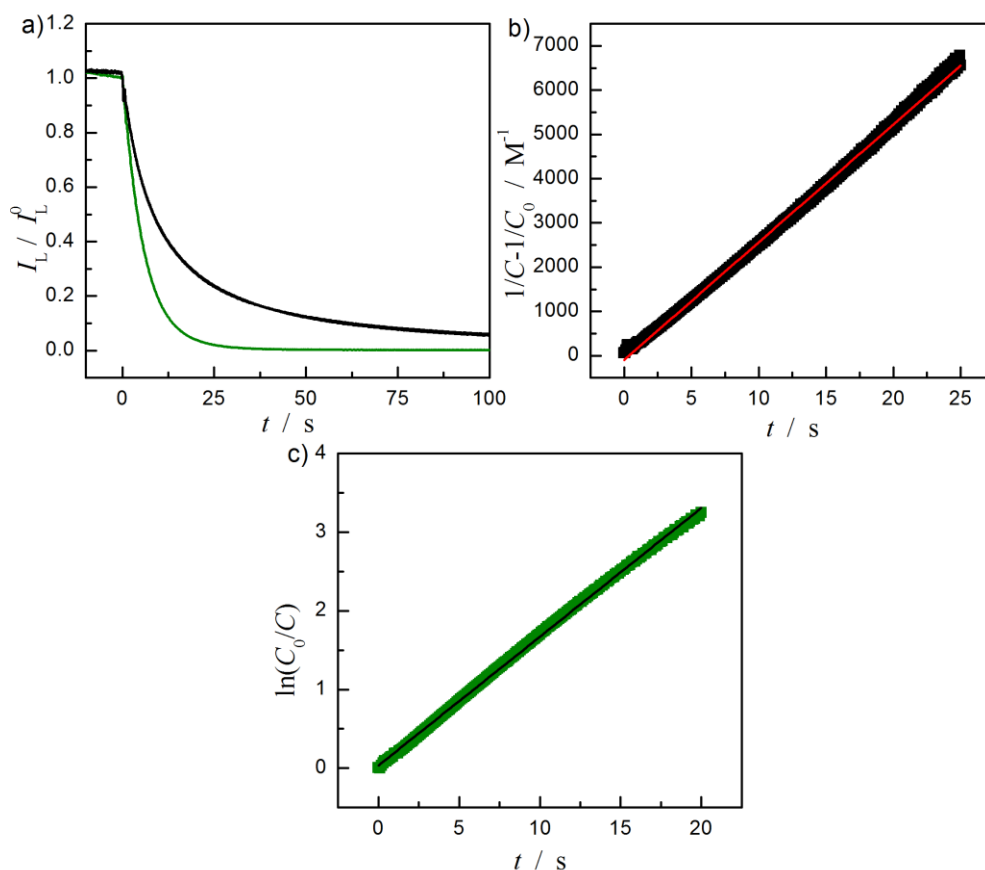
<sup>60</sup> (a) Paik H.J.; Gaynol, S.G.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun* **1998**, *19*, 47-52; (b) Cheng, G.J.; Zhu, X.L.; Cheng, Z.P.; Lu, J.M. *J. Appl. Pol. Sc.* **2005**, *96*, 183-189.

<sup>61</sup> (a) Asandei, A.D.; Percec, V. *J. Pol. Sc. Part A* **2001**, *39*, 3392-3418; (b) Percec, V.; Popov, A.V.; Ramirez-Castillo, E.; Monteiro, M.; Weichold, O. Asandei, A.D.; Mitchell, C.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4940-4941; (c) Rosen, B.M.; Percec, V. *Chem Rev.* **2009**, *109*, 5069-5119





**Figura 5.14:** (a) diclorometano; (b) bromoclorometano; (c) 1,1-dicloroetano; (d) 1,1-bromocloroetano.



**Figura 5.15:** (a) Cronoamperogrammi di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  1 mM in presenza di  $\text{CH}_3\text{CHClBr}$  (nero) e  $\text{CH}_2\text{ClBr}$  (verde) in  $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{CuI}}:C_{\text{L}}:C_{\text{RX}}:C_{\text{TEMPO}} = 1:1.1:1:20$  (nero),  $C_{\text{CuI}}:C_{\text{L}}:C_{\text{RX}}:C_{\text{TEMPO}} = 1:1.1:20:20$  (verde); (b) elaborazione cinetica di secondo ordine con regressione lineare; (c) elaborazione cinetica di pseudo primo ordine con regressione lineare.

In Figura 5.15 sono riportati alcuni esempi della cinetica di attivazione seguita mediante cronoamperometria e dell'elaborazione dei dati, mentre i risultati ottenuti per tutti gli iniziatori sono riportati nella Tabella 5.6.

**Tabella 5.6:** Costanti di attivazione di alcuni iniziatori da  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}} = 1 \text{ mM}$ ,  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}:C_{\text{L}}:C_{\text{TEMPO}} = 1:1.1:20$ .

RX	$C_{\text{RX}} / C_{\text{Cu}^{\text{I}}}$	$k_{\text{act}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	100	$1.50 \times 10^{-1}$
$\text{CH}_2\text{ClBr}$	20	$1.82 \times 10^1$
$\text{CH}_3\text{CHCl}_2$	100	-
$\text{CH}_3\text{CHClBr}$	1	$3.00 \times 10^2$

Come si può vedere gli iniziatori bromurati sono più attivi dei rispettivi clorurati, come accade in generale in ATRP, a causa della minore energia di rottura omolitica del legame C-Br, rispetto a C-Cl.

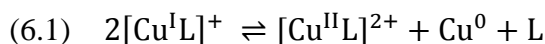
Nel caso del dicloroetano non è stato possibile determinare la costante di attivazione: in seguito all'aggiunta di RX alla soluzione contenente il catalizzatore, il cronoamperogramma registrato non veniva modificato. In assenza di alogenuro si registra la scomparsa di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , causata dalla reazione di disproporzione. Il fatto che il responso voltammetrico non cambi indica che la velocità del processo di attivazione di RX è trascurabile rispetto alla velocità con cui  $\text{Cu}^{\text{I}}$  dà disproporzione, ovvero che  $v_{\text{act}}$  è almeno 10 volte inferiore rispetto a  $v_{\text{disp}}$ .

I valori ottenuti sono relativi a sistemi in cui non sono presenti alogenuri. Sulla base di quanto precedentemente osservato possiamo prevedere che  $k_{\text{act}}$  diminuirà in presenza di alogenuri. Pertanto diclorometano e ancor più dicloroetano non sono certamente iniziatori efficaci. 1,1-bromoclorometano e 1,1-bromocloroetano sembrano essere in grado di iniziare, seppur lentamente, il processo di polimerizzazione. Per ulteriori osservazioni si rimanda al capitolo conclusivo.

## 6. CINETICA DI DISPROPORZIONE DI $\text{Cu}^{\text{I}}$

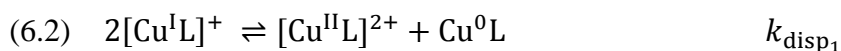
La reazione di disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  è estremamente importante nel meccanismo di ATRP proprio per il suo essere competitiva con la reazione di attivazione. L'entità di questa reazione è estremamente influenzata dalla natura del solvente: per esempio in acqua le costanti di disproporzione per i generici complessi  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  sono molto elevate,<sup>42</sup> mentre in acetonitrile sono praticamente trascurabili.

Dal punto di vista termodinamico, in presenza di leganti la reazione di disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  può essere rappresentata come:



Dal punto di visto cinetico è probabile però che la reazione segua un meccanismo più complesso di quello descritto dalla reazione (6.1).

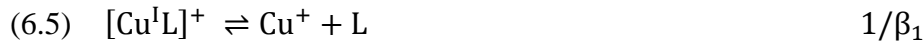
Un primo possibile meccanismo è costituito da una prima reazione di trasferimento elettronico tra due molecole di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ , espressa dall'equazione (6.2), seguita dal decomplessamento di  $\text{Cu}^0$ , con la formazione di un deposito metallico (6.3):



La reazione (6.3), cioè la dissociazione del complesso tra rame metallico e legante è un equilibrio molto spostato verso la specie non complessata. Probabilmente quindi è una reazione più veloce di quella di disproporzione, che costituisce perciò il *rate-determining* step del processo. Considerando solo la fase iniziale del processo, in cui la reazione inversa, cioè la comproporzione è trascurabile, la velocità di disproporzione può essere espressa come:

$$(6.4) \quad -\frac{dC_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}}{dt} = 2k_{\text{disp}_1}C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^2$$

Una seconda possibilità però deriva dal fatto che la disproporzionamento prevede l'incontro e lo scambio di un elettrone tra due atomi di metallo, quindi si può ipotizzare avvenga solo tra ioni di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  non complessati (6.6), prodotti dalla dissociazione del complesso  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ .

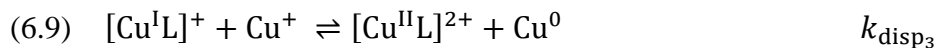


L'equilibrio di dissociazione del complesso di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  (6.5) è estremamente spostato verso sinistra,  $\beta_1 \gg 1$ , ed agisce da preequilibrio che determina una bassissima concentrazione di  $\text{Cu}^+$ , che disproporziona. Considerando ancora una volta soltanto la fase iniziale del processo, la velocità della reazione può essere espressa come:

$$(6.8) \quad -\frac{dC_{\text{Cu}^+}}{dt} = 2k_{\text{disp}_2} C_{\text{Cu}^+}^2$$

$$\text{con } C_{\text{Cu}^+} = C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+} / \beta_1 C_{\text{L}}$$

Infine si può considerare un terzo meccanismo definibile come misto, che prevede la reazione tra  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  e  $\text{Cu}^+$ :



Assumendo nuovamente che la reazione (6.5) costituisca un preequilibrio, la velocità della reazione può essere espressa come:

$$(6.10) \quad -\frac{dC_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}}{dt} = k_{\text{disp}_3} C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+} C_{\text{Cu}^+}$$

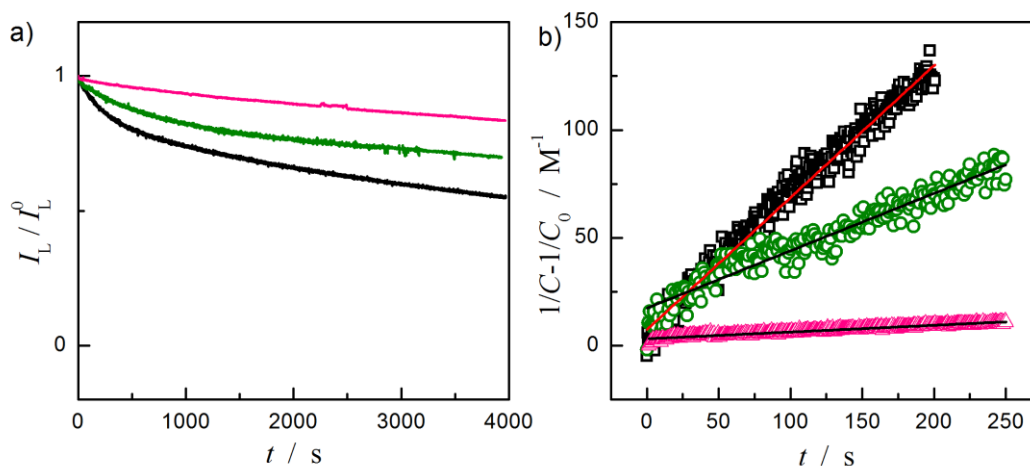
Tuttavia la concentrazione di  $\text{Cu}^+$  è sicuramente molto inferiore a quella del complesso, la cui costante di stabilità è generalmente molto elevata, pertanto l'equazione (6.5) è totalmente spostata verso  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  e la cinetica di disproporzionamento risulta espressa dalla relazione (6.4).

Quanto detto vale quando in soluzione sono presenti soltanto il metallo e il legante; quando invece nel sistema sono coinvolti anche ioni alogenuri è necessario effettuare opportune considerazioni, che sono riportate nei paragrafi successivi.

La cronoamperometria con elettrodo rotante è stata usata anche per misurare le costanti di disproporzione nei diversi sistemi indagati.

A differenza delle cinetiche di attivazione, in queste misure non si usa un catturatore di radicali e non si pone in soluzione l'iniziatore. Viene impostato il valore di potenziale desiderato in corrispondenza del *plateau* dell'onda di ossidazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  a  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  (sostanzialmente lo stesso utilizzato per le cinetiche di attivazione). Poi si fa partire la misura e si introduce il  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in soluzione, perforando il tappo di gomma che chiude uno dei colli della cella con una siringa, in modo da non introdurre ossigeno nel sistema. Una volta estratta la siringa, il piccolo foro si richiude, ma per precauzione il tappo viene sigillato con parafilm per evitare che passi aria. Le reazioni di disproporzione oggetto di studio infatti sono molto lente, il  $\text{Cu}^{\text{I}}$  che viene consumato è poco e anche una piccolissima quantità di ossigeno può interferire significativamente sul processo.

In Figura 6.1 vediamo degli esempi di cinetiche di disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e la successiva elaborazione dei dati, tipica di una cinetica del secondo ordine.

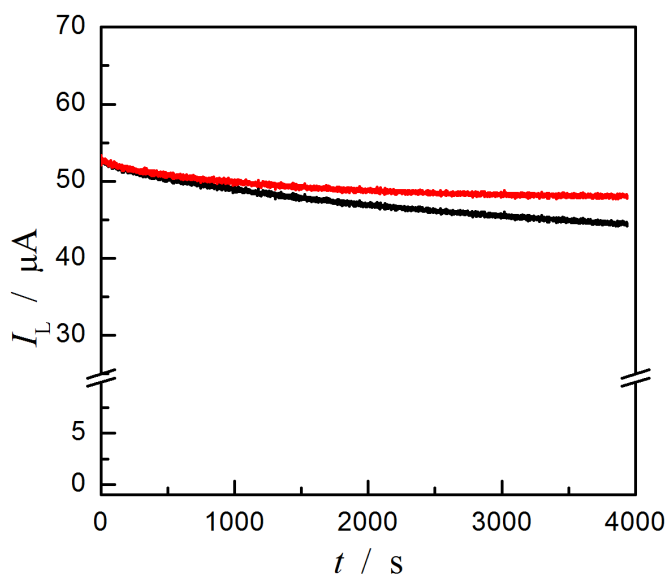


**Figura 6.1:** (a) Curve di cronoamperometria di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  1 mM a  $E = 0.03$  V vs. SCE, registrate in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M in assenza (nero) e in presenza di  $\text{Et}_4\text{NCl}$  1 mM (verde) e 2 mM (rosa);  $T = 25$  °C. (b) Elaborazione cinetica di secondo ordine con regressione lineare.

Poiché, come detto, sono reazioni lente, la scomparsa di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  deve essere monitorata per molto tempo: per tutti gli esperimenti si è utilizzato un tempo di 4000 s. Per l'elaborazione dei dati però sono state usate soltanto le prime centinaia di secondi, infatti le specie di  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  generate dalla disproporzione reagiscono tra loro per comproporzione e, dopo un certo tempo, si arriva ad una situazione di equilibrio dinamico. In letteratura si riscontra che la reazione di comproporzione diventa rilevante dopo il 10% di conversione della specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , pertanto non è necessario eseguire il fitting sull'intero intervallo temporale scansionato.<sup>33</sup>

In seguito all'instaurarsi dell'equilibrio la concentrazione delle specie in soluzione dovrebbe restare invariata, pertanto dopo qualche minuto il decadimento di  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}$  dovrebbe cessare, quindi la corrente non dovrebbe più variare nel tempo e si dovrebbe osservare un andamento praticamente orizzontale. In realtà in alcuni esperimenti questo non accade: nella maggior parte dei casi la diminuzione di corrente continua, anche se con entità molto inferiore rispetto ai minuti iniziali. Questo in parte è senz'altro dovuto al fatto che una frazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  si consuma per elettrolisi al potenziale scelto: tale consumo può essere quantificato utilizzando le leggi di Faraday sull'elettrolisi. Nell'elaborazione dei dati si è tenuto conto di questo fatto, ma come si può osservare in Figura 6.2, l'effetto del consumo di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  per elettrolisi è molto piccolo e in particolar modo è trascurabile nella fase iniziale dello sperimento. Anche per questo motivo l'analisi cinetica dei dati per la determinazione di  $k_{\text{disp}}$  è stata sempre limitata alla parte iniziale di disproporzione, in condizioni lontane dall'equilibrio e con contributo minimo (praticamente nullo) di elettrolisi.

Nei cronoamperogrammi registrati talvolta si osservano andamenti anomali: ad esempio sembra che si raggiunga effettivamente l'equilibrio, ma dopo alcuni minuti ricomincia a diminuire  $I$ , più rapidamente rispetto a prima. Questo evento è stato osservato soltanto in miscela e può essere ascritto alla passivazione dell'elettrodo: in MA/DMSO infatti tale fenomeno si verifica più facilmente data l'instabilità del monomero e la sua tendenza a polimerizzare, soprattutto essendo stato purificato dall'inibitore prima di essere introdotto in cella. Spesso effettivamente, rimuovendo l'elettrodo dal sistema al termine dell'esperimento, si poteva osservare un film sottile polimerico sulla superficie di GC.



**Figura 6.2:** Curve di cronoamperometria di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  1 mM +  $\text{Et}_4\text{NCl}$  1 mM a  $E = 0.03$  V vs. SCE prima (nero) e dopo (rosso) la correzione per il consumo di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  dal processo di elettrolisi in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M,  $T = 25$  °C.

Oltre al fatto che non con tutti i sistemi si osserva il raggiungimento dell'equilibrio, spesso per uno stesso sistema la riproducibilità delle misure è molto bassa. Probabilmente la causa principale è l'ingresso di ossigeno nel corso dell'iniezione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , oppure perché la tenuta della cella non è perfetta. Sono esperimenti piuttosto delicati, quindi per ciascun caso sono state eseguite tre misure e nelle tabelle seguenti viene riportata la media dei risultati ottenuti e l'errore calcolato come semidispersione. Nonostante la scarsa riproducibilità, l'ordine di grandezza di  $k_{\text{disp}}$  è abbastanza chiaro e questo è sufficiente per il confronto con la velocità di attivazione, come verrà meglio spiegato nel prossimo capitolo.

Inizialmente è stato misurato il valore di  $k_{\text{disp}}$  utilizzando come legante  $\text{Me}_6\text{TREN}$ , in assenza e in presenza di alogenuri (Tabella 6.1), in modo da avere sistemi confrontabili con quelli di cui sono state determinate le costanti di attivazione.

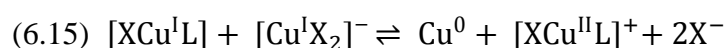
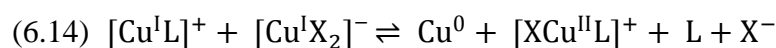
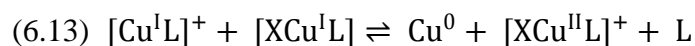
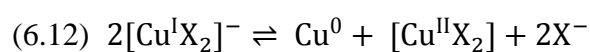
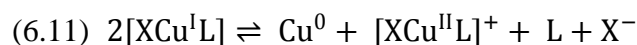
**Tabella 6.1:**  $k_{\text{disp}}$  per  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in DMSO e MA/DMSO 2/1.<sup>a</sup>

$X^-$	$C_{X^-} / \text{mM}$	$k_{\text{disp}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	
		DMSO	MA/DMSO 2/1
	0	1.23±0.21	0.77±0.04
$\text{Cl}^-$	1	0.29±0.03	0.41±0.07
$\text{Cl}^-$	2	0.06±0.01	0.57±0.11
$\text{Br}^-$	1	0.17±0.01	0.58±0.12
$\text{Br}^-$	2	0.06±0.01	0.6±0.2

<sup>a</sup> Elettrolita di supporto:  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $L = \text{Me}_6\text{TREN}$ ;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}} = 1 \text{ mM}$ ;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}:C_L = 1:1.1$ .

Il valore della costante di disproporzione è sempre molto basso e in generale si osserva una diminuzione in seguito all'aggiunta di alogenuri. A rigore le reali costanti di disproporzione sono quelle misurate in assenza di alogenuri, poiché in quel caso l'unica specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  presente in soluzione è  $[\text{Cu}^{\text{I}}L]^+$ , pertanto l'unico processo di disproporzione che può verificarsi è quello rappresentato dall'equazione (6.1). Possiamo trascurare l'eventuale presenza di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  libero perché è nota la costante di stabilità di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Me}_6\text{TREN}]^+$  in DMSO e il suo valore elevato ci assicura che sarà tutto complessato dal legante.

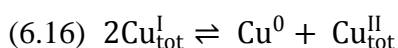
Aggiungendo gli ioni alogenuri il sistema diviene più complesso. Facendo riferimento ai diagrammi di speciazione in MeCN (Capitolo 1, Figure 1.17)<sup>10</sup> e assumendo che le condizioni in DMSO siano simili, le specie presenti in quantità maggiore, con le concentrazioni di alogenuri considerate in questi esperimenti, saranno  $[\text{Cu}^{\text{I}}L]^+$  e  $[\text{XCu}^{\text{I}}L]$ , e in minore quantità, ma non trascurabile, anche  $[\text{Cu}^{\text{I}}X_2]^-$ .  $\text{Cu}^{\text{I}}$  libero e  $[\text{Cu}^{\text{I}}X]$  sono trascurabili (in particolare, quando  $X = \text{Br}$  anche la specie  $[\text{XCu}^{\text{I}}L]$  sarà presente in bassa quantità, mentre  $[\text{Cu}^{\text{I}}X_2]^-$  sarà praticamente trascurabile). Con le suddette tre specie è possibile scrivere 6 diverse reazioni di disproporzione, compresa la (6.1), che combinano le specie tra loro.





Le equazioni sono scritte considerando che per  $\text{Cu}^{\text{II}}$  la specie più stabile, quindi maggiormente presente in soluzione, è  $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ .

Alcune considerazioni termodinamiche suggeriscono che la reazione più importante sia la (6.1).<sup>49</sup> Ciononostante per descrivere correttamente il sistema sarebbe necessario considerare tutte le equazioni scritte. Senza addentrarsi in trattamenti matematici complessi, si può esprimere la reazione di disproporzione in presenza di alogenuri considerando la concentrazione totale di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in soluzione:



L'equazione (6.16) rappresenta l'insieme di tutte le reazioni di disproporzione, che sono tutte reazioni di secondo ordine. Quella che si misura è quindi una costante apparente che dipende dalla concentrazione degli ioni alogenuri.

La diminuzione di  $k_{\text{disp}}$  che generalmente si osserva in seguito all'aggiunta di  $\text{X}^-$  può essere legata a due diverse situazioni: (i) la diminuzione della concentrazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  a causa degli equilibri di associazione presenti; (ii) gli equilibri di associazione presenti rendono talmente piccola la concentrazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  che la velocità di disproporzione che si osserva dipende soltanto dai processi di disproporzione che coinvolgono le altre specie presenti.

Anche in miscela MA/DMSO si osserva una diminuzione della costante di disproporzione in seguito all'aggiunta di  $\text{X}^-$ , ma non si può apprezzare un trend chiaro. Questo dipende chiaramente dalla scarsa riproducibilità sperimentale, ma è anche dovuto al fatto che la speciazione dei complessi è influenzata dalla natura del solvente. Come già discusso nel caso della reazione di attivazione di RX, poiché non abbiamo a disposizione diagrammi di speciazione e costanti di stabilità dei complessi nella miscela, possiamo razionalizzare in termini quantitativi l'effetto di  $\text{X}^-$  sulla costante di disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Ciò che si può certamente concludere è che, in miscela,  $\text{Cu}^{\text{I}}$  appare leggermente stabilizzato rispetto al DMSO puro perché  $k_{\text{disp}}$  diminuisce in presenza di ioni alogenuri.

## 6.1 EFFETTO DEL FILO DI RAME

La cinetica di disproporzione è stata misurata anche in presenza di un filo di rame per valutare l'effetto del rame metallico presente nell'ambiente di polimerizzazione. In questi esperimenti è stato introdotto in soluzione un filo di rame metallico avvolto intorno all'ancoretta magnetica con cui viene agitato il sistema. In questo modo tutta la superficie del filo può sempre partecipare ai processi cui è soggetto il sistema. Prima di essere introdotto in soluzione il filo viene attivato con una soluzione di MeOH/HCl 3/1 secondo la procedura adottata dal gruppo di Matyjaszewski.<sup>62</sup> Il filo viene lavato con tale soluzione in modo da solubilizzare gli ossidi e le impurezze depositate sulla superficie; quindi viene lavato con abbondante metanolo prima di essere posto in cella, in questo modo non viene introdotto in soluzione acido cloridrico che può interferire con il sistema. Negli esperimenti effettuati dal gruppo di Percec<sup>63</sup> invece il filo veniva lavato con idrazina, che essendo un forte riducente elimina gli ossidi presenti sulla superficie del rame, rendendolo attivo. Per verificare che il diverso metodo di attivazione non determinasse differenze nei risultati sperimentali, alcuni esperimenti sono stati condotti anche lavando il filo con idrazina, ma si è visto che il valore di  $k_{\text{disp}}$  misurato era simile a quello trovato attivando il filo con MeOH/HCl (Tabella 6.2, la differenza tra i valori risulta contenuta nell'errore sperimentale). Pertanto si è scelto di eseguire tutte le successive misure usando MeOH/HCl, data la tossicità dell'idrazina e la maggiore facilità d'utilizzo della miscela MeOH/HCl.

Ciò che si vuole verificare è se il filo di rame può catalizzare la reazione di disproporzione, nel senso che il  $\text{Cu}^0$  prodotto dalla reazione dovrebbe depositarsi preferibilmente sul filo e potrebbe adsorbirsi rapidamente e quantitativamente sulla sua superficie. In questo modo la disproporzione di  $\text{Cu}^I$  sulla superficie del metallo potrebbe essere accelerata rispetto al processo in fase omogenea.

---

<sup>62</sup> Wang, Y.; Zhong, M.; Zhu, W.; Peng, C.; Zhang, Y.; Konkolewicz, D.; Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3793-3802.

<sup>63</sup> Nguyen, N.H.; Levere, M.E.; Kulis, J.; Monteiro, M.J.; Percec V. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4606-4622.

**Tabella 6.2:**  $k_{\text{disp}}$  di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in DMSO, in presenza del filo di rame attivato con MeOH/HCl e idrazina.<sup>a</sup>

	$k_{\text{disp}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	
	Attivazione con MeOH/HCl 3/1	Attivazione con $\text{N}_2\text{H}_4$
I prova	2.66	2.77
II prova	2.47	2.45

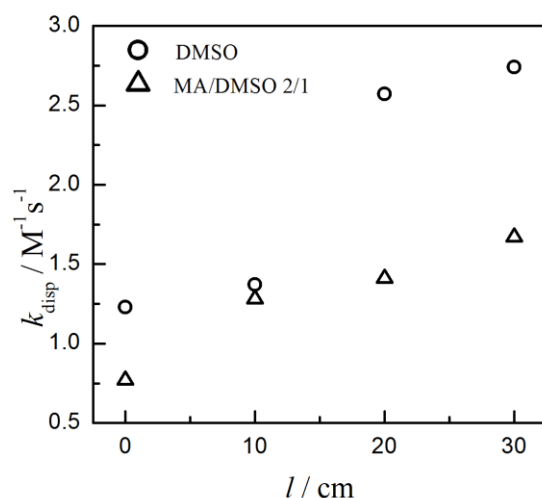
<sup>a</sup> Elettrolita di supporto:  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $L = \text{Me}_6\text{TREN}$ ;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}} = 1 \text{ mM}$ ;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}:C_{\text{L}} = 1:1.1$ ; filo di rame, diametro = 1 mm,  $l = 20 \text{ cm}$ .

**Tabella 6.3:**  $k_{\text{disp}}$  per  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in DMSO e MA/DMSO 2/1, in presenza del filo di rame.<sup>a</sup>

$\text{X}^-$	$C_{\text{X}^-} / \text{mM}$	$l_{\text{filo}} / \text{cm}$	$k_{\text{disp}} / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	
			DMSO	MA/DMSO 2/1
		10	$1.37 \pm 0.02$	$1.28 \pm 0.11$
		20	$2.57 \pm 0.10$	$1.41 \pm 0.01$
		30	$2.74 \pm 0.08$	$1.67 \pm 0.05$
$\text{Cl}^-$	1	20	$0.09 \pm 0.02$	$0.49 \pm 0.27$
$\text{Cl}^-$	2	20	$0.13 \pm 0.05$	$0.70 \pm 0.10$
$\text{Br}^-$	1	20	$0.16 \pm 0.07$	$0.88 \pm 0.18$
$\text{Br}^-$	2	20	$0.05 \pm 0.03$	$0.65 \pm 0.23$

<sup>a</sup> Elettrolita di supporto:  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M;  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  $L = \text{Me}_6\text{TREN}$ ;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}} = 1 \text{ mM}$ ;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}:C_{\text{L}} = 1:1.1$ ; filo di rame, diametro = 1 mm.

Confrontando i dati riportati nella Tabella 6.3 con quelli della 6.1 si possono fare alcune osservazioni: (i) in assenza di ioni alogenuri  $k_{\text{disp}}$  aumenta leggermente in presenza del filo, mentre in presenza di  $\text{X}^-$  è perlopiù minore rispetto all'assenza del filo. La disproporzione non avviene solo in fase omogenea, ma anche sulla superficie del filo, dove peraltro il processo è più veloce, per un effetto catalitico del filo stesso. (ii)  $k_{\text{disp}}$  aumenta con la lunghezza del filo (Figura 6.3). L'effetto del filo sulla cinetica di disproporzione dipenderà dal rapporto tra la superficie del filo e il volume di reazione,  $S/V$ , quindi è ragionevole che il contributo del filo sia più rilevante quanto maggiore la sua superficie, quindi  $l$ . (iii) La riproducibilità delle misure è però spesso inferiore, probabilmente perché si è introdotto un ulteriore elemento nel sistema, il filo appunto. Le variazioni di  $k_{\text{disp}}$  osservate sono quindi di piccola entità e spesso contenute nell'errore sperimentale. L'effetto del filo non è molto grande.



**Figura 6.3:** Variazione di  $k_{\text{disp}}$  in funzione della lunghezza del filo di Cu, in DMSO e MA/DMSO 2/1 + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M,  $T = 25$  °C;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}} = 1$  mM;  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}:C_{\text{Me}_6\text{TREN}} = 1:1.1$ ; filo di rame, diametro = 1 mm.

Possiamo concludere che in presenza di rame metallico la disproporzione avviene principalmente in fase omogenea, ma c'è un contributo di superficie che è molto piccolo e che dipende dal rapporto S/V, cioè aumenta con la superficie del filo.

## 6.2 EFFETTO DEL LEGANTE

La costante di disproporzione di Cu<sup>I</sup> è stata poi determinata anche utilizzando altri leganti, gli stessi analizzati nelle cinetiche di attivazione. Poiché il lavoro è finalizzato al confronto tra  $k_{\text{disp}}$  e  $k_{\text{act}}$ , anche in queste misure si è considerata solo l'aggiunta di cloruri e in miscela si è determinato solo il valore in assenza di X<sup>-</sup>. Inoltre, avendo precedentemente escluso un effetto importante da parte del filo di rame, l'effetto del legante su  $k_{\text{disp}}$  è stato studiato in assenza di filo di rame. I risultati sono riportati in Tabella 6.4, in cui sono stati reinseriti anche i valori relativi a L = Me<sub>6</sub>TREN, in modo da facilitare il confronto.

**Tabella 6.4:** Effetto del legante sulla disproporzione di Cu<sup>I</sup> in DMSO e MA/DMSO 2/1.<sup>a</sup>

Solvente	$C_{Cl^-}/$ mM	$k_{disp} / M^{-1}s^{-1}$				
		Me <sub>6</sub> TREN	TPMA	PMDETA	HMTETA	bpy <sup>b</sup>
DMSO	0	1.23±0.21	0.37±0.18	2.88±0.33	0.47±0.02	2.02±0.11
	1	0.29±0.03	0.13±0.07	0.25±0.01	0.26±0.01	0.84±0.43
	2	0.06±0.01	0.13±0.06	0.25±0.04	0.17±0.06	0.96±0.24
MA/DMSO 2/1	0	0.79±0.04	0.94±0.30	1.32±0.44	0.46±0.18	0.53±0.24

<sup>a</sup> Elettrolita di supporto: Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M;  $T = 25$  °C;  $C_{Cu^I} = 1$  mM;  $C_{Cu^I}:C_L = 1:1.1$ . <sup>b</sup>  $C_{Cu^I}:C_L = 1:2.2$ .

Osservando i valori di  $k_{disp}$  in DMSO in assenza di X<sup>-</sup> notiamo che la stabilità di [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup> diminuisce nell'ordine TPMA  $\approx$  HMTETA > Me<sub>6</sub>TREN > bpy > PMDETA. I leganti tetradentati sembrano quindi stabilizzare meglio il Cu<sup>I</sup> rispetto agli altri. Si noti però che, dal legante più stabilizzante a quello meno stabilizzante,  $k_{disp}$  aumenta di poco meno di un ordine di grandezza.

In seguito all'aggiunta di Cl<sup>-</sup>  $k_{disp}$  diminuisce. Tale diminuzione è significativa soprattutto nel caso di PMDETA, quasi un ordine di grandezza: questo può essere dovuto al fatto che PMDETA è un legante tridentato quindi il quarto sito di coordinazione di Cu<sup>I</sup> rimasto vuoto accetta facilmente l'alogenuro e la specie [ClCu<sup>I</sup>PMDETA] sarà presente in quantità maggiore rispetto al caso di Me<sub>6</sub>TREN.

In MA/DMSO le costanti sono abbastanza simili tra loro e in generale più basse rispetto al solvente puro. In particolare nel caso di bpy  $k_{disp}$  diminuisce di 4 volte, quindi Cu<sup>I</sup> appare notevolmente stabilizzato nella miscela. Fa eccezione il TPMA la cui costante di disproporzione aumenta di quasi 3 volte, quindi possiamo affermare che la costante di stabilità di [Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup> in MA/DMSO 2/1 è inferiore a quella dello stesso complesso in DMSO.



## 7. CONCLUSIONI

Le cinetiche di attivazione e disproporzione analizzate nel presente lavoro di tesi devono essere confrontate tra loro in modo da verificare o smentire le ipotesi inizialmente riportate, ovvero che  $\text{Cu}^{\text{I}}$  sia coinvolto nell'attivazione di RX molto più rapidamente che nel processo di disproporzione, pertanto  $\text{Cu}^0$  non ha tempo di formarsi all'interno del sistema e quindi, indipendentemente dalla sua capacità di attivare l'iniziatore, non può spiegare tale attività.

Confrontando tra loro i risultati di  $k_{\text{act}}$  e  $k_{\text{disp}}$  elencati nei Capitoli 5 e 6 è possibile determinare quale sia il processo dominante tra attivazione e disproporzione in un determinato *setup* sperimentale.

Le velocità dei due diversi processi sono espresse dalle seguenti equazioni:

$$(6.1) \quad v_{\text{act}} = k_{\text{act}} C_{\text{RX}} C_{\text{Cu}^{\text{I}}}$$

$$(6.2) \quad v_{\text{disp}} = k_{\text{disp}} C_{\text{Cu}^{\text{I}}}^2$$

A partire da queste è possibile scrivere un parametro di competizione, dato dal rapporto tra la velocità di attivazione e quella di disproporzione:

$$(6.3) \quad \frac{v_{\text{act}}}{v_{\text{disp}}} = \frac{k_{\text{act}} C_{\text{RX}} C_{\text{Cu}^{\text{I}}}}{k_{\text{disp}} C_{\text{Cu}^{\text{I}}}^2} = \frac{k_{\text{act}} C_{\text{RX}}}{k_{\text{disp}} C_{\text{Cu}^{\text{I}}}}$$

Questo parametro dipende quindi dal rapporto tra le costanti di velocità e dalle concentrazioni dell'alogenuro alchilico e di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Quest'ultimo, nelle condizioni di ATRP, è un intermedio con concentrazione molto bassa, mentre  $C_{\text{RX}} = 10 \text{ mM}$ , per cui  $C_{\text{RX}}/C_{\text{Cu}^{\text{I}}} \gg 1$ . Le concentrazioni nella equazione (6.3) in realtà non si riferiscono ai valori iniziali, ma a quelli che si realizzano nel corso della polimerizzazione. In letteratura si riscontra che nel corso di un processo di ATRP in generale e in particolare nella miscela MA/DMSO, la concentrazione di radicali generati dalla reazione di attivazione è sempre dell'ordine di  $10^{-4} \text{ M}$ .<sup>31</sup> Invece la concentrazione della specie dormiente, portatore del legame C-X, è prossima a quella dell'iniziatore RX. Di conseguenza la concentrazione di RX, coinvolto nella sola reazione di

attivazione, sarà per la gran parte del processo molto maggiore di quella di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , che è invece consumato sia dall'attivazione che dalla disproporzione.

Se il valore del parametro di competizione risulta essere  $v_{\text{act}}/v_{\text{disp}} \gg 1$  l'ipotesi fatta viene pienamente confermata. Consideriamo quindi ogni sistema precedentemente analizzato.

Utilizzando  $\text{Me}_6\text{TREN}$  come legante il rapporto tra le costanti di velocità è sempre a favore dell'attivazione,  $k_{\text{act}}/k_{\text{disp}} \gg 1$ . In particolare il suo valore cresce variando RX nell'ordine  $\text{BnCl} < \text{MCP} \approx \text{EtBrAc} \ll \text{EBriB}$ , sia in DMSO che in MA/DMSO 2/1 (v/v). La costante di attivazione è circa 3 ordini di grandezza superiore a quella di disproporzione per MCP ed EtBrAc e circa 6 ordini con EBriB. È quindi evidente che con questi iniziatori la reazione di attivazione da parte di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  è molto più rapida della sua scomparsa per disproporzione.

Questo è chiaramente il risultato più importante in quanto il sistema comunemente adottato nella ATRP in presenza di  $\text{Cu}^0$  coinvolge  $L = \text{Me}_6\text{TREN}$  e MA/DMSO 2/1. È evidente che con queste condizioni sperimentali le ipotesi della SET-LRP cadono:  $\text{Cu}^{\text{I}}$  non è soggetto a completa ed istantanea disproporzione, perché tale reazione risulta essere invece molto lenta. Di conseguenza il processo di disproporzione non può formare  $\text{Cu}^0$  in grande quantità in seguito, anche perché  $\text{Cu}^{\text{I}}$  è rapidamente sottratto dall'equilibrio di disproporzione dalla reazione di attivazione di RX. È quindi  $\text{Cu}^{\text{I}}$  ad essere il principale attivatore, come avviene in una comune ATRP.

Nel caso di TPMA il rapporto tra le costanti di velocità è ancora favorevole, sebbene in misura minore, poiché le  $k_{\text{act}}$  diminuiscono di quasi due ordini di grandezza, mentre quella di disproporzione praticamente dimezza. Sulla base di questo trend possiamo prevedere che la  $k_{\text{act}}$  con  $\text{RX} = \text{EBriB}$  sarà dell'ordine di  $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , quindi con questo iniziatore il rapporto è ancora  $k_{\text{act}}/k_{\text{disp}} \gg 1$ . Inoltre considerando quanto detto precedentemente, cioè che  $C_{\text{RX}} = 10^{-2} \text{ M}$ , con TPMA vale, in tutti i casi analizzati, che  $v_{\text{act}}/v_{\text{disp}} \gg 1$ .

Per quanto riguarda PMDETA,  $k_{\text{act}}$  è due ordini di grandezza inferiore rispetto a  $L = \text{Me}_6\text{TREN}$ , ma la costante di disproporzione è più elevata, circa il doppio di quella osservata per  $\text{Me}_6\text{TREN}$ . La velocità di disproporzione quindi pesa di più, ma



considerando che  $C_{RX}/C_{Cu^I} \gg 1$ , ancora una volta il parametro di competizione è a favore dell'attivazione.

Con  $L = \text{HMTETA}$  invece la reazione di attivazione risulta notevolmente più lenta. Esso quindi non si presenta come un buon legante da impiegare in ATRP. Benchè il rapporto  $k_{act}/k_{disp}$  sia leggermente inferiore all'unità, il fatto che  $C_{RX}/C_{Cu^I} \gg 1$  porta comunque la reazione di attivazione ad essere la principale per la specie di  $Cu^I$ . Inoltre utilizzando un iniziatore più efficace rispetto a MCP, come dovrebbe essere EBriB, ma anche MBP, mantenendo lo stesso trend che si registra in acetonitrile, anche il rapporto tra le costanti torna ad essere dell'ordine di 10, quindi non ci sono dubbi sul fatto che l'attivazione di RX risulti essere il processo dominante.

Infine bpy è il legante che porta alla formazione del catalizzatore meno attivo, che peraltro disproporziona con velocità simile a quella del PMDETA, quindi più elevata rispetto agli altri leganti visti. In questo caso  $k_{act}/k_{disp} \ll 1$  con  $RX = \text{MCP}$  e anche con EBriB possiamo prevedere che il rapporto non superi l'unità. Considerando  $C_{RX}/C_{Cu^I} \gg 1$  il parametro di competizione potrebbe comunque essere superiore a 1. Anche con la bipyridina quindi  $Cu^I$  è maggiormente coinvolto nella reazione di attivazione.

Per questi ultimi due leganti è bene precisare che, nel caso in cui le condizioni sperimentali adottate non permettano di affermare con certezza che  $v_{act}/v_{disp} \gg 1$ , questo non vuol dire negare la validità del meccanismo di SARA-ATRP a favore di SET-LRP. Non è infatti automatico che il  $Cu^0$  generato per disproporzione sia in grado di attivare RX rapidamente o comunque più velocemente di quanto non lo faccia il  $Cu^I$  che si sottrae all'equilibrio di disproporzione. Per poter dire che  $Cu^0$  è il principale attivante dovrebbe essere misurata effettivamente la sua  $k_{act}$  nel sistema considerato. Come riportato nell'introduzione, Paragrafo 1.2.3, in letteratura si trovano misure di cinetiche di attivazione da parte di  $Cu^0$  e in generale queste mostrano una  $k_{act}$  circa tre ordini di grandezza inferiore rispetto a quella che si determina per  $Cu^I$  in uno stesso sistema. Quindi non è comunque da escludere che  $Cu^I$  possa risultare la specie attivante principale. Inoltre anche con questi catalizzatori poco efficaci la disproporzione non è mai veloce, quindi istantanea e

completa come sostenuto della SET-LRP, che si è dimostrata ancora una volta essere un'ipotesi di meccanismo errata.

L'unico punto apparentemente a favore della SET-LRP resta la possibilità di polimerizzare il VC in presenza di rame metallico. Le  $k_{act}$  misurate in questo lavoro e riportate nel Paragrafo 5.4 non consentono però di escludere che l'ATRP o la SARA-ATRP permettano di ottenere del PVC, utilizzando Cu/Me<sub>6</sub>TREN come catalizzatore, in DMSO. Infatti il CH<sub>3</sub>CHClBr, iniziatore che mima le catene in crescita di polivinilcloruro, mostra una  $k_{act}$  di  $3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Considerando che nelle stesse condizioni sperimentali  $k_{disp} = 1.23 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  si può calcolare il parametro di competizione (equazione 6.3), che risulta evidentemente  $\gg 1$ , poiché anche il rapporto  $k_{act}/k_{disp} \gg 1$ . Tentare quindi di eseguire un processo di ATRP utilizzando come solvente DMSO e monomero VC, come sistema catalitico CuBr<sub>2</sub>/Me<sub>6</sub>TREN e un iniziatore efficace come EBriB, dal punto di vista della competizione tra attivazione e disproporzione non dovrebbe presentare alcun problema.

---

## Ringraziamenti

*È come l'intelligenza, la follia. Lo sai? Non si può spiegarla,  
proprio come l'intelligenza: ti viene addosso, ti riempie di sé, e allora la capisci.  
Ma quando t'abbandona, non la capisci più.  
Hiroshima mon amour (A. Resnais, 1959)*

Il mio grazie innanzitutto va ai miei genitori, che è impossibile descrivere tutto quello che hanno fatto per me in questi cinque anni, per non parlare di quanto hanno fatto prima. Poi ai nonni, i due che in questi 5 anni ho purtroppo perso e i due che sono ancora più agili di me! Quattro pilastri a cui spesso non ho prestato le dovute attenzioni, mentre le loro non sono mancate mai. E i miei zii, cugini, cugine, la Nico e la Eli, sempre più grandi e sempre più belle. Le mie radici. Lo sapete che mi piace stare lontano da casa, che non tornerò a Nuvolera tanto facilmente, ma che in fondo in fondo da quel paesino non me ne andrò mai. Visto che ho nominato Nuvolera voglio subito dire un grazie gigantesco alla Bea, che in questi 5 anni c'è sempre stata anche se tornavo a casa raramente e forse è tutto merito di One Tree Hill e delle frasi di Lucas Scott, che dal lontano 2005 o giù di lì riescono ancora a dirci moltissimo.

Poi c'è una persona per cui non so che dire, un grazie non basta, ma neanche un miliardo e nemmeno se le regalassi il quadro di Delaunay che le piace tanto, non sarebbe sufficiente! Grazie Chiara, migliore amica, futura coinquilina, compagna di viaggi.

Ma questi 5 anni non sarebbero stati fantastici con compagni di corso diversi dai miei! Partendo da Cencio e i mille caffè bevuti insieme, Toni e Viali, compagni di mercoledì sera dal primo anno a cui si sono aggiunte presto molte altre serate. Grazie per i vostri tentativi di istruirmi sull'NBA, i film della Marvel, i vini, le birre! Poi Noga, con gli insulti e le note quotidiane! Il migliore vicino di banco che si possa desiderare, Frank, che con la sua spalla destra, Dami Mari, mi hanno uccisa dal ridere più e più volte! E poi la Dile nei mercoledì sera sobri, Michele che urlava in mensa e tutti gli altri. Grazie.

E arriviamo a quest'ultimo anno di tesi e a quel laboratorio che è quasi una terza casa: tantissimi ringraziamenti a Marco per tutte le cose che mi ha insegnato (e che non ho imparato, come gli accenti corretti), per la professionalità e la collaborazione, a Perini in Canada, alle due Vale e ai nuovi adepti, a Polo e a Anna, alle cene e agli aperitivi. E ovviamente sentiti ringraziamenti al professor Isse e al professor Gennaro, con la promessa che ciò che è iniziato con questo lavoro proseguirà al meglio, con il massimo impegno, nei tre anni di dottorato che tra poco inizieranno.

Come non ringraziare la mia vecchia coinquilina Mariachiara e le bottiglie vuote che arredavano casa nostra, Pianca e le feste di statistica, Betta, Marco e Alessio e l'appartamento sopra il Patavium. Gli amici più recenti: l'ormai lavoratore stipendiato Ciuffi e i suoi mille interessi; la Debora e la Linda per tutti i concerti, i passaggi gratuiti ai concerti e le serate tra spritz e panzerotti! Infine ci sono esperienze recenti che mi hanno lasciato o mi stanno trasmettendo molto: la settimana del Summer Student Festival e soprattutto il volontariato a Mimosa. Occasioni per entrare in contatto con realtà diverse, per recuperare quell'idea di umanità che spesso si dimentica quando ci si concentra sullo studio o su se stessi.

Per concludere grazie anche a tutte le persone che hanno passato del tempo con me in questi anni, grazie a quelle con cui ho ripreso i contatti dopo molto tempo, grazie a chiunque riesca a parlare delle proprie passioni ed esperienze, anche delle più banali, con gli occhi che brillano, il sorriso sulle labbra e le parole che si susseguono veloci e irrefrenabili.

*C'era poi un appellativo onorifico dei chimici che li definiva  
artisti della scissione.*

*(J.W. Goethe, Le Affinità Elettive)*