

INDICE

1 – Introduzione

1.1 Polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (<i>Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP</i>)	5
1.2 Elettrochimica dei complessi di rame	8
1.3 Riduzione elettrochimica di alogenuri organici	11
1.4 Catalisi redox omogenea	14
1.5 Scopo della tesi	17

2 – Parte Sperimentale

2.1 Prodotti	21
2.2 Apparecchiature	23
2.3 Metodologie elettrochimiche	28

3 – Trasferimento elettronico dissociativo a bromuri alchilici iniziatori di reazioni di ATRP

3.1 Considerazioni preliminari	31
3.2 Comportamento voltammetrico di 1-fenil-1-bromoetano	33
3.3 Comportamento voltammetrico di bromoacetone nitrile	39
3.4 Determinazione dei coefficienti di diffusione	44
3.5 Confronto tra i vari alogenuri	46

4 – Studio del comportamento elettrochimico del complesso di rame utilizzato come catalizzatore

4.1 Considerazione preliminari	49
4.2 Effetto del legante Me ₆ TREN e di TEABr	53

4.3 Determinazione del coefficiente di diffusione D delle specie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$	62
4.4 Determinazione della costante di trasferimento elettronico eterogeneo k°	64
5 – Determinazione delle costanti cinetiche della reazione di ATRP	
5.1 Considerazioni preliminari	67
5.2 Determinazione della k_{att} e K_{ATRP} di metil-2-bromopropionato	69
5.3 Effetto dell'iniziatore sulla k_{att}	74
5.4 Effetto della temperatura sulla k_{att}	76
6 – Ruolo del rame metallico nella ATRP	
6.1 Considerazioni preliminari	87
6.2 Determinazione della costante di velocità della reazione tra rame metallico e metil 2-bromopropionato	88
6.3 Determinazione della costante di velocità della comproporzione tra $\text{Cu}(0)$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$	96
6.4 Competizione tra comproporzione e riduzione di RX da parte di rame metallico	99
7 – Conclusioni	103
8 – Bibliografia	109
Appandice A	
Benzil bromuro	113
Etil 2-bromoisobutirato	116
Metil 2-bromopropionato	119
Bromoacetoneitrile	122
Appandice B	
B1 - Determianzione della k_{att}	123

B1.1 Benzil bromuro	123
B1.2 Etil 2-bromoisobutirato	125
B1.3 1-Fenil-1-Bromoetano	128
B1.4 Bromoacetone nitrile	131
B2 - Effetto della temperatura	134
B2.1 Metil 2-bromopropionato	134
B2.2 Benzil bromuro	138

INTRODUZIONE

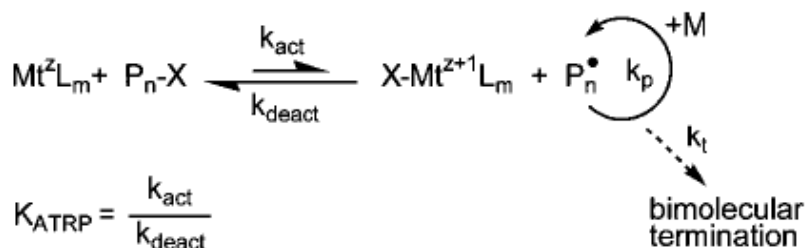
1.1 – Polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (*Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP*)

Il processo di *polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)* fa parte dei processi di polimerizzazione radicalica vivente controllata (*controlled/living radical polymerization, CRP*) che differiscono dalle polimerizzazioni radicaliche convenzionali per alcuni aspetti. La cosiddetta *living polymerization* consiste in una polimerizzazione in cui tutte le catene che vengono iniziate crescono in modo continuo e non c'è una fase di terminazione. Sono state realizzate condizioni in cui la *living polymerization* può avvenire in modo controllato (*CRP*): esiste cioè un equilibrio tra specie attive e dormienti che porta ad una crescita simultanea di tutte le catene, mantenendo la concentrazione dei radicali sufficientemente bassa da minimizzare la reazione di terminazione. Questo porta ad una bassa polidispersità, ad una crescita lineare del peso molecolare con la conversione e ad un'architettura del polimero ben definita [1,2,3]. La CRP e l'RP convenzionale hanno la stessa chemoselettività, regioselettività e stereoselettività ma le reazioni di CRP riescono a controllare in modo efficiente la crescita della catena polimerica.

Una ATRP è essenzialmente una polimerizzazione radicalica controllata, effettuata in presenza di specie in grado di reagire in modo reversibile con il radicale della catena crescente.

Il meccanismo è illustrato nello Schema 1.1. Il processo ATRP è basato sulla reazione di addizione radicalica al monomero ed è catalizzato da un complesso di un metallo di transizione (tipicamente il rame): la rottura omolitica del legame carbonio-alogeno avviene attraverso il trasferimento dell'alogeno al complesso metallico accompagnato dall'ossidazione del metallo. Il ciclo catalitico viene chiuso dalla restituzione dell'alogeno al prodotto finale da parte del metallo di transizione.

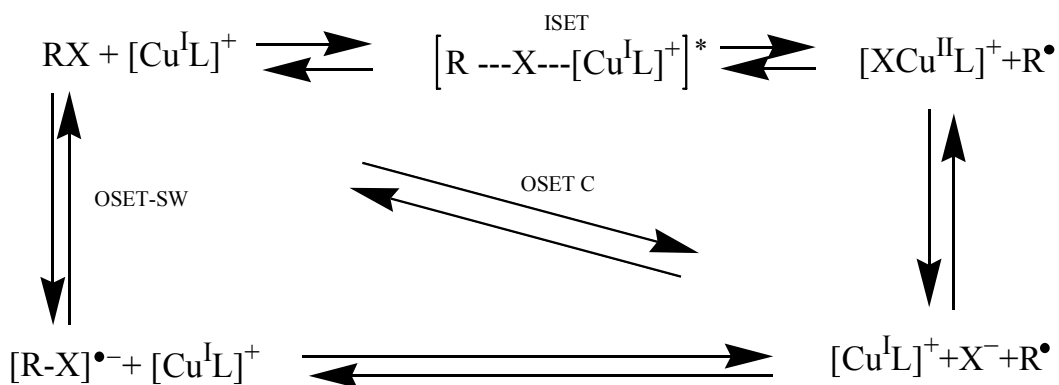
È chiaro che, se il radicale prodotto può effettuare alcune reazioni di propagazione prima di dare luogo alla reazione inversa di trasferimento e se questo prodotto è ancora in grado di dare luogo a un ciclo di trasferimento, questa reazione può essere usata per produrre lo stesso scambio tra specie attive e dormienti.



Schema 1.1 Schema generale di una ATRP

Il sistema di reazione è multicomponente ed è costituito dal monomero M, da un iniziatore R-X (X = Cl, Br), da un catalizzatore costituito da un complesso di un metallo di transizione Mt (il rame è uno dei più efficaci) con un opportuno legante L. Inizialmente il radicale, la specie attiva, viene generato attraverso un processo reversibile ossido-riduttivo catalizzato dal metallo di transizione complessato. Dopo la prima reazione di inizio, il radicale terminale della catena polimerica (specie attiva) può reagire con il monomero M oppure con la specie $\text{X-Mt}^{z+1}\text{L}_m$ e formare la specie dormiente P-X. Quest'ultima può liberare nuovamente il radicale (si tratta infatti di una reazione reversibile) che potrà quindi reagire nuovamente con M e proseguire quindi la polimerizzazione. In questo modo quello che si ottiene è la protezione della specie attiva e quindi la conseguente drastica diminuzione della probabilità che essa possa dare reazioni di trasferimento o terminazione di catena, come avverrebbe invece in una normale polimerizzazione radicalica. La costante di attivazione (k_{att}) è molto più piccola rispetto a quella di deattivazione (k_{deatt}) e questo permette la diminuzione della velocità delle reazioni di terminazione. Questo meccanismo di “attivazione-deattivazione” produce degli spezzoni di catena della stessa lunghezza che così danno origine ad un polimero con peso molecolare controllato, con bassa polidispersità, con composizione e architettura controllate. Naturalmente l'equilibrio di attivazione/deattivazione dipende dalle proprietà redox del complesso e dell'alogeno dormiente, anche se non si tratta di un semplice *outer sphere electron*

transfer (OSET), in cui si avrebbe solo il trasferimento di un elettrone, senza alcuna interazione chimica tra donatore ed accettore, bensì di un *inner sphere electron transfer* (ISET) per il quale lo scambio dell'alogeno X è contestuale al TE [4] come si nota dallo Schema 1.2. Il meccanismo di tipo OSET può seguire due tipi di cammini possibili: (i) OSET-SW cioè con due step, nel quale prima si forma il radicale anione che poi si decompone a radicale e anione; e (ii) OSET-C, cioè un meccanismo di tipo concertato nel quale si ha la rottura del legame R-X contemporanea al trasferimento elettronico.



Schema 1.2 Schema delle ATRP OSET ed ISET.

Il meccanismo ATRP deve il suo successo al fatto di essere applicabile a un'ampia gamma di monomeri, quali per esempio lo stirene, gli acrilati, i metacrilati, le acrilammidi e l'acrilonitrile, che consentono a questa tecnica di produrre vari tipi di polimeri a blocchi di notevole interesse applicativo. Inoltre questa tecnica permette di ottenere polimeri con topologia controllata.

La ATRP dipende da diversi fattori: dal catalizzatore, dal legante e dall'iniziatore; spesso, affinché la reazione abbia successo, devono essere presi in considerazione altri fattori quali: solvente, temperatura, concentrazione e solubilità di tutti i componenti.

In ATRP gli alogenuri alchilici (RX) sono tipicamente usati come iniziatori. Per ottenere polimeri ben definiti e monodispersi, l'atomo d'alogeno X deve migrare selettivamente, rapidamente e reversibilmente tra la catena crescente e il complesso

di rame. Gli iniziatori più frequentemente utilizzati sono alchil bromuri e alchil cloruri che mimano la specie dormiente. Gli alchil bromuri sono in genere più attivi poiché il legame C-Br è più debole rispetto a quello C-Cl. L'ordine di reattività degli alogenuri organici primari, secondari e terziari è il seguente: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$. Questo ordine di reattività dipende dalla stabilità del radicale risultante e dal meccanismo di trasferimento elettronico a sfera interna [5,6].

Il legante influenza molto l'attività del catalizzatore e la sua scelta deve conferire efficacia al catalizzatore. Il ruolo del legante in ATRP è di solubilizzare il sale del metallo di transizione nel solvente organico e di aggiustare il potenziale redox e l'alogenofilia del centro metallico. Il legante dovrebbe complessare fortemente il metallo e dovrebbe consentire un'espansione alla sfera di coordinazione per permettere un trasferimento atomico selettivo senza promuovere altre reazioni. In generale leganti multidentati a base di azoto sono i migliori. L'ordine generale di attività dei complessi di rame è influenzato dalla loro struttura e segue il seguente ordine : tetradentati (ciclici a ponte) > tetradentati (ramificati) > tetradentati (ciclici) > tridentati > tetradentati (lineari) > bidentati [6,7].

1.2 – Elettrochimica dei complessi di rame

Il cuore di una ATRP è il catalizzatore. Esso è la chiave di questo tipo di reazione poiché determina la dinamica dello scambio tra specie dormienti e specie attive. Perciò scegliere un appropriato sistema catalitico diventa estremamente importante per assicurare il controllo del processo.

Un efficiente catalizzatore costituito da un metallo di transizione deve avere alcuni prerequisiti:

1. il centro metallico deve possedere almeno due stati di ossidazione accessibili separati da un elettrone;
2. il centro metallico dovrebbe avere affinità per l'atomo di alogeno;
3. la sfera di coordinazione attorno all'atomo metallico dovrebbe essere espandibile per accomodare selettivamente un alogeno;
4. il legante deve complessare il metallo in maniera abbastanza forte;

5. il catalizzatore dovrebbe avere una K_{ATRP} piccola, ma sufficientemente grande da poter essere utilizzato anche a basse concentrazioni e una k_{deatt} anch'essa elevata per garantire un buon controllo e generare un polimero con bassa polidispersità.

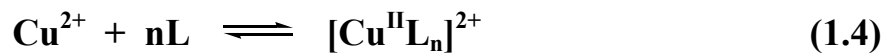
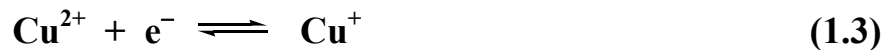
Uno dei catalizzatori più utilizzati per la sua attività è il rame (I) alogenato (Cu(I)X) complessato da un legante (L) azotato.

Poiché l'equilibrio di una reazione di ATRP è governato da processi redox tra gli stati di ossidazione del complesso metallico, le proprietà redox del complesso metallico sono uno dei parametri che controllano la cinetica di una reazione di ATRP. D'altra parte la ATRP coinvolge anche il trasferimento di un atomo di alogeno ed è stato riconosciuto che il processo di trasferimento atomico richiede l'espansione della sfera di coordinazione del complesso metallico, e l'equilibrio non è solo affetto dalla natura della coppia redox $\text{Mt}^{z+1}/\text{Mt}^z$, ma anche dall'energia del legame X-Mt^{z+1} [8].

L'ossidazione del Cu(I) complessato può essere descritta dalla seguente reazione:



che può essere anche espressa dalla combinazione delle seguenti reazioni [9]:



Il processo elettrochimico (1.1) si comporta come un trasferimento elettronico lento che comporta una profonda riorganizzazione interna della struttura del complesso. Conoscere il potenziale di riduzione della coppia è importante poiché, in genere, più riducente è il complesso di Cu(I) più veloce è la reazione di polimerizzazione e più attivo risulta il catalizzatore.

Il potenziale redox (E^\ominus o $E_{1/2}$) del complesso di rame dipende fortemente dalla struttura del legante. Infatti esso può essere correlato alla struttura del legante in

diversi modi. Il potere riducente aumenta con il numero di atomi di N del legante: bidentati < tridentati < tripodali. Inoltre, le ammine alifatiche, che sono più nucleofile rispetto alle aromatiche, stabilizzano meglio il Cu(II). Infatti quest'ultimo è un acido di Lewis più forte rispetto al Cu(I) e viene complessato in maniera migliore da forti nucleofili.

Il rame complessato con Me₆TREN è uno dei catalizzatori più riducenti ($E_{1/2} = -0.30 \text{ V vs SCE}$ in acetonitrile) e più attivi utilizzati in ATRP (per esempio nel caso della reazione con etil bromoisobutirrato, $K_{\text{ATRP}} = 1.5 \times 10^{-4}$)[10].

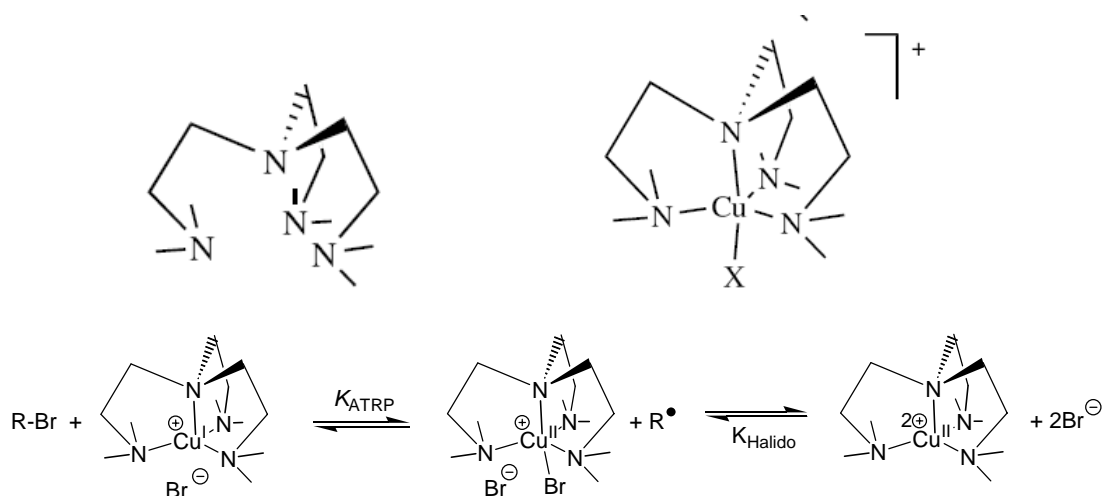
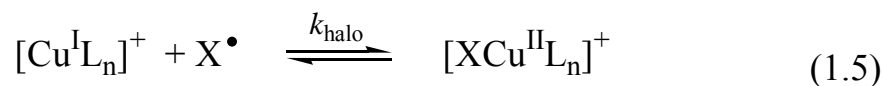


Fig. 1.1 Struttura del legante Me₆TREN e del catalizzatore formato con questo legante

Il catalizzatore diventa più attivo quando Cu(II) è stabilizzato dal legante. Questo potrebbe essere relazionato al fatto che il riarrangiamento da Cu(I) a Cu(II) non è molto penalizzato dal punto di vista entropico.

Il potenziale della coppia redox Cu(II)/Cu(I) è influenzato inoltre dal controione, cioè dalla natura dell'atomo di alogeno che insieme al legante complessa il metallo. La capacità del centro metallico di coordinare un atomo di alogeno è chiamata alogenofilicità.



Più grande è l'alogenofilicità che presenta il complesso, maggiormente questo

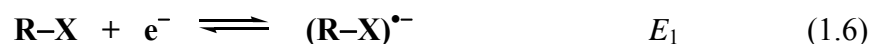
risulterà adatto al processo poiché, non solo aumenta l'attività del catalizzatore, dato che K_{ATRP} è proporzionale a k_{halo} , ma anche perché aumenta l'efficienza di deattivazione, in accordo con la tendenza di XCu(II)L_n a non dissociare a Cu(II)L_n che non è in grado di disattivare i radicali [11].

Le proprietà redox della coppia metallica sono sensibili al solvente. L'influenza di quest'ultimo è da attribuire al cambiamento di energia libera di solvatazione tra i due stati di ossidazione del metallo, cioè alla diversa stabilità del Cu(I) e del Cu(II) complessati [10]. La stabilità del complesso di Cu(II) dipende dalla flessibilità del legante, come riportato sopra; infatti $\text{Cu}(\text{Me}_6\text{TREN})$ è il catalizzatore migliore. Inoltre leganti che hanno alti gradi di libertà formano complessi che presentano un'alta sensibilità rispetto al solvente. Si può generalizzare che più rigida è la struttura del legante, meno il complesso da esso formato sarà sensibile al solvente. Non si deve trascurare anche l'effetto che il solvente esercita sulla *halidophilicity* (capacità del centro metallico di coordinare ione alogenuro), che è funzione della capacità del solvente di solvatare sia l'alogenuro X^- che Cu(II): meno l'anione è solvatato, maggiore è la sua capacità a complessare il Cu(II) che così diventa più ossidante [11].

1.3 – Riduzione elettrochimica di alogenuri organici

La riduzione elettrochimica di alogenuri organici è stata oggetto di numerose indagini e attira tuttora l'interesse di molti studiosi. Il processo risulta infatti di notevole interesse dal punto di vista meccanicistico, in particolare al fine di testare le più moderne teorie sul Trasferimento Elettronico (TE) [12,13]. Inoltre appare sempre più promettente sul piano applicativo per lo sviluppo di elettrosintesi basate su tali processi. Per capire come possiamo sfruttare dal punto di vista applicativo tale processo, è necessario capire i principali meccanismi che lo governano.

La riduzione di alogenuri organici RX può dar luogo a reazioni caratteristiche della chimica dei radicali, ma a volte è possibile avere reazioni tipiche della chimica dei carbanioni, come si può facilmente comprendere dal seguente schema di reazione:

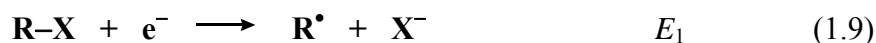


Il primo stadio consiste nel trasferimento di un elettrone al potenziale E_1 , con la conseguente rottura del legame C-X e la formazione del radicale R^\bullet e dell'anione alogenuro X^- . Poi il radicale R^\bullet , attraverso il trasferimento di un secondo elettrone al potenziale E_2 , viene trasformato in carbanione.

Si hanno due possibili comportamenti che dipendono dai valori di E_1 e E_2 e dal tempo di vita del radicale dopo la sua generazione sulla superficie dell'elettrodo. Nel caso in cui $E_2 > E_1$ il radicale R^\bullet viene ridotto velocemente a carbanione R^- al potenziale elettrodico E_1 di riduzione dell'alogenuro. Questo caso implica una chimica carbanionica. Il comportamento di alcuni alogenuri alchilici dimostra che spesso $E_2 < E_1$; questo implica che al potenziale E_1 , al quale si ha la riduzione di RX e la formazione di R^\bullet , la sua riduzione, al contrario di prima, è molto lenta poiché il potenziale di riduzione del radicale è più negativo di quello dell'alogenuro.

Questi comportamenti non devono sorprendere, in quanto gli alogenuri primari, secondari e terziari hanno comportamenti diversi, soprattutto se si considera l'ordine di stabilità dei rispettivi radicali (i terziari sono i più stabili) e dei rispettivi carbanioni (i più stabili sono i primari).

I meccanismi possibili per il TE dissociativo ad RX sono due: il TE e la rottura del legame possono avvenire con un meccanismo a stadi, con formazione intermedia di un radicale anione (reazioni 1.6 e 1.7) [14], oppure possono avvenire in modo concertato per cui i due frammenti, R^\bullet ed X^- , si formano in un unico stadio secondo la seguente reazione [15]:



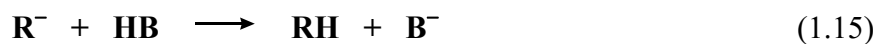
In un meccanismo a stadi la rottura del legame C-X nell'accettore avviene in uno stadio successivo al TE primario: ciò comporta che il radicale-anione sia energeticamente accessibile e che il suo tempo di vita sia maggiore del tempo di vibrazione del legame molecolare; esso risulta quindi una specie chimicamente

definita e in alcuni casi rilevabile tramite tecniche spettroscopiche o elettrochimiche. Nel secondo tipo di meccanismo, invece, la rottura del legame C-X è concertata con il TE: viene preferito tale percorso dato che l'energia del radicale-anione risulta eccessivamente elevata.

In generale si è riscontrato che gli alogenuri aromatici seguono il meccanismo a stadi, mentre per gli alogenuri alchilici prevale il meccanismo concertato.

Il tipo di alogeno ha un effetto molto forte sul potenziale di riduzione di RX, con il seguente ordine di facilità di riduzione: I > Br > Cl. Per tale motivo, nella riduzione degli alogenuri alchilici (RX), specialmente bromuri e ioduri, si produce una miscela di prodotti [16,17]: dimeri RR, alcani RH e olefine R(-H), dato che, in modo del tutto generale, il radicale alchilico ha un potenziale di riduzione più negativo del corrispondente alogenuro per cui non viene ridotto elettrochimicamente e dà luogo ad una chimica radicalica. La distribuzione dei prodotti è fortemente influenzata da diversi fattori quali: il potenziale di elettrolisi (per le considerazioni sopra esposte), il materiale elettrodico, la natura del sistema solvente/elettrolita base (in particolar modo la presenza o meno di impurezze acide) e l'ingombro sterico intorno al legame C-X.

La maggior parte dei risultati ottenuti su elettrodi inerti può essere spiegata con il seguente meccanismo [18]:



in cui SH rappresenta il solvente e HB una specie in grado di donare protoni.

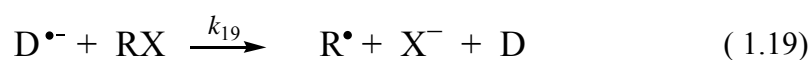
Nel caso dei cloruri, invece, la riduzione dell'alogenuro avviene a potenziali sensibilmente negativi per cui è possibile che $E_2 > E_1$. In questo caso prevale la

chimica carbanionica da parte di R^- , con possibili reazioni parassite quali: sostituzione nucleofila su RX da parte dello stesso R^- (con conseguente consumo di RX e formazione del dimero RR) e la protonazione da parte del solvente o altre specie acide.

1.4 – Catalisi redox omogenea

Con il termine catalisi redox omogenea si intende la riduzione in fase omogenea di un substrato ad opera di un opportuno “catalizzatore” che funge da mediatore per il TE tra l’elettrodo e il substrato.

La catalisi redox omogenea avviene tramite le seguenti reazioni che coinvolgono il radicale anione del catalizzatore $D^{\bullet-}$ e l’alogenuro RX [19,20]:



Il tutto può essere schematizzato nel modo seguente:

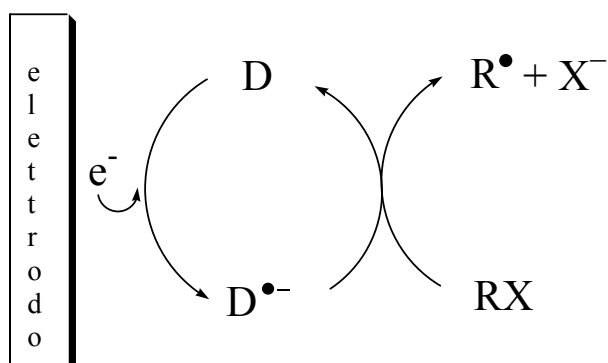


Fig.1.2 Schema di una reazione di catalisi redox omogenea

Il catalizzatore D si riduce all'elettrodo, ad un potenziale al quale il substrato RX non è riducibile a causa della sovratensione che caratterizza il suo TE eterogeneo; il catalizzatore, invece, dà luogo a un TE "reversibile", che quindi è veloce e non necessita di sovratensione. La forma ridotta del catalizzatore (il suo radicale anione $D^{\bullet-}$) può ridurre RX in fase omogenea: non si pone più il problema della sovratensione che è legata al TE eterogeneo, cioè all'interfaccia elettrodo/soluzione; in fase omogenea si evitano gli effetti di superficie: il catalizzatore ha un TE reversibile e la riduzione del substrato avviene in fase omogenea senza coinvolgimento della superficie elettrodica, per cui contano principalmente i rispettivi potenziali standard delle due coppie redox $D/D^{\bullet-}$ e $RX/RX^{\bullet-}$ o $RX/R^{\bullet}+X^-$, a seconda del meccanismo del TE ad RX. Conseguentemente si ha ripristino del catalizzatore D, che può nuovamente ridursi all'elettrodo, in cui invece $D^{\bullet-}$ non può più ossidarsi, dato che viene consumato da RX. D invece si riduce più volte in modo ciclico, per cui si ha un aumento del numero di elettroni che vengono trasferiti dall'elettrodo.

Inoltre, come si evidenzia nelle reazioni (1.20) ed (1.21), il radicale R^{\bullet} , che viene comunque prodotto in fase omogenea sia con il meccanismo a stadi che con quello concertato, può reagire ulteriormente con $D^{\bullet-}$ secondo due possibili cammini di reazione competitivi: può dar luogo all'accoppiamento radicalico (1.20), con formazione di un carbanione somma $D-R^-$, oppure può dar luogo ad un ulteriore TE (1.21), con formazione del carbanione R^- e ripristino del catalizzatore D.

In condizioni sperimentali tipiche dell'ATRP, lo schema di reazione può essere rappresentato come segue:

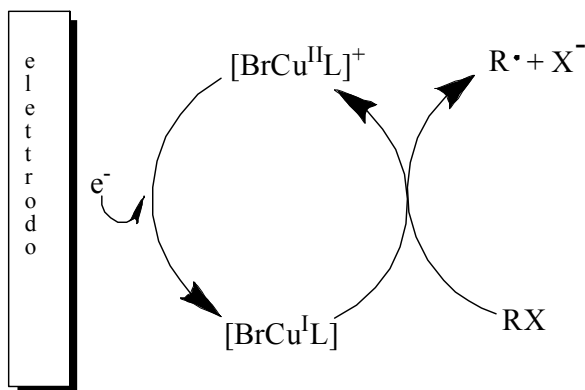


Fig. 1.3 Schema di una reazione di catalisi redox omogenea per un processo di ATRP.

termodinamicamente sfavorito ($\Delta G^\circ > 0$), ma la reazione procede ugualmente, grazie alla reazione veloce di R^\bullet con TEMPO.

Il processo catalitico è controllato da k_{att} che può essere così determinata sperimentalmente.

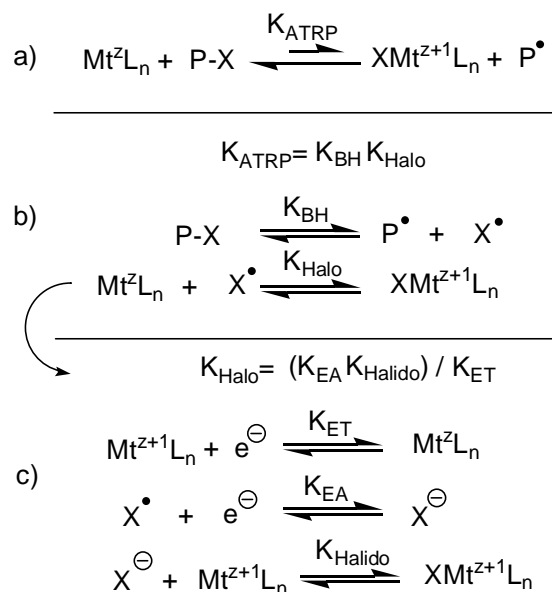
1.5 – Scopo della tesi

La reazione di ATRP sta riscuotendo un notevole interesse grazie al suo alto valore tecnologico e sintetico, in quanto permette di sintetizzare polimeri dall'architettura, dalla struttura e dalla funzionalità ben definita. E' possibile ottenere copolimeri a blocchi, a stella multibraccia e polimeri funzionali sito-specifici, materiali inorganici e prodotti naturali che possono essere legati a polimeri di sintesi per formare nano compositi. Si sono prodotti film per applicazioni elettroniche.

La comprensione e l'ottimizzazione di un processo ATRP è ancora insufficiente poiché sono molteplici i fattori che appaiono giocare un ruolo determinante. In particolare l'equilibrio attivazione/deattivazione, caratterizzato dalla corrispondente K_{ATRP} , costituisce lo stadio fondamentale del processo ATRP. Molta attenzione è stata dedicata alle proprietà termodinamiche di questo equilibrio e la possibilità di esprimere K_{ATRP} in funzione delle grandezze termodinamiche relative ad altri processi attraverso i quali può essere rappresentato l'equilibrio descritto nello Schema 1.1, come mostra lo Schema 1.3 [11].

A fronte delle numerose indagini di tipo termodinamico, che consentono di prevedere il valore di K_{ATRP} dalla conoscenza delle proprietà termodinamiche del catalizzatore e dell'alogenuro (il polimero dormiente), poche sono le conoscenze e le indagini sugli aspetti cinetici del processo, che, peraltro, giocano un ruolo di notevole importanza.

Le metodologie elettrochimiche possono dare un importante contributo alle conoscenze necessarie per la scelta delle condizioni ottimali per un processo ATRP sia per quanto riguarda le caratteristiche termodinamiche che per ciò che concerne gli aspetti cinetici.



Schema 1.3. Rappresentazione dell'equilibrio ATRP come somma di diverse reazioni.

Una questione fortemente dibattuta in questi ultimi tempi riguarda il meccanismo della reazione di attivazione. Esistono infatti due diverse chiavi di lettura per il meccanismo di attivazione: (i) un trasferimento elettronico da parte di Cu(I)L , che dovrebbe seguire il cammino ISET [4]; (ii) un trasferimento elettronico da parte di Cu(0) , che si formerebbe per disproporzione di Cu(I)L , secondo quello che viene definito il meccanismo SET (*single electron transfer*) [21].

Lo scopo di questo lavoro è quello di utilizzare metodi elettrochimici per studiare la cinetica della reazione di attivazione dei processi ATRP, in particolare al fine di determinare la costante di attivazione k_{att} di alcune reazioni molto veloci. In letteratura infatti, sono presenti studi condotti solo su reazioni lente, mentre reazioni veloci non sono state fin'ora esaminate. Le costanti di velocità di alcune reazioni veloci sono state stimate solo per estrapolazione di alcuni dati ottenuti dalle reazioni lente.

In questo lavoro si prenderanno in considerazione le reazioni tra alcuni iniziatori, come il metil 2-bromopropionato, il benzil bromuro e il bromoacetonitrile con il complesso $\text{Cu}[\text{Me}_6\text{TREN}]^+$ in acetonitrile e DMSO. Lo scopo è quello di determinare il valore di k_{att} per poterlo confrontare con la velocità di disproporzione, in modo da poter discriminare tra i due possibili meccanismi di attivazione.

In secondo luogo, lo studio verrà esteso alle reazioni tra gli iniziatori precedentemente esaminati e il rame metallico, al fine di fornire nuove informazioni al meccanismo della reazione di attivazione, per confronto con le velocità di reazione con $\text{Cu}[\text{Me}_6\text{TREN}]^+$ e con la reazione di comproportazione tra $\text{Cu}(0)$ e $\text{Cu}(\text{II})$.

Il lavoro consiste nell'analisi dei dettagli cinetici del processo, analizzando l'effetto dell'energia libera standard di reazione, della natura dell'atomo di alogeno, della struttura molecolare di RX , della temperatura, etc.

PARTE SPERIMENTALE

2.1 – Prodotti

SOLVENTI

Gli esperimenti sono stati condotti in acetonitrile e DMSO. L'acetonitrile (CH_3CN , prodotto per HPLC Sigma-Aldrich o Carlo Erba, R.S.) veniva purificato per distillazione in flusso d'argon su CaH_2 in una colonna a riflusso. Scartata la frazione di testa, il distillato veniva raccolto e conservato in apposite bottiglie, in atmosfera di argon. I prelievi del solvente venivano effettuati sotto flusso dello stesso gas. In particolare la distillazione è effettuata per garantire un buon grado di anidricità e purezza del solvente.

Il DMSO ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, Romil Super Purity Solvent) era un prodotto di alto grado di purezza e anidricità e non necessitava di ulteriori purificazioni. Esso veniva trasferito in apposite bottiglie in atmosfera di argon. Il passaggio del solvente dalla bottiglia del fornitore alle apposite bottiglie avveniva in dry box che forniva un ambiente in atmosfera controllata (N_2).

ELETTROLITA DI SUPPORTO

Si è utilizzato il Tetraetilammonio tetrafluoroborato (Et_4BF_4 , Alfa Aesar, purum > 99%). Il prodotto commerciale veniva ricristallizzato da EtOH, quindi seccato in stufa a 70°C sotto vuoto.

INIZIATORI

Gli iniziatori indagati sono:

Metil 2-bromopropionato ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{Br})\text{CO}_2\text{CH}_3$, Fluka, purum, > 99.5 %) **MBrP**

1-fenil-1-bromoetano ($C_6H_5CH(Br)CH_3$, Acros, purum, > 97 %) **PEBr**

Benzil bromuro ($C_6H_5CH_2Br$, Aldrich, purum, > 98 %) **PhCH₂Br**

Bromoacetonitrile ($NCCH_2Br$, Aldrich) **BrAN**

Etil 2-bromoisobutirato ($(CH_3)_2C(Br)CO_2C_2H_5$, Aldrich) **EtBrIB**.

Tutti i prodotti commerciali sono stati utilizzati senza eseguire ulteriori purificazioni.

CATALIZZATORE

Il composto utilizzato come catalizzatore nelle indagini preliminari e negli esperimenti di catalisi redox omogenea veniva preparato in situ.

Si introduceva inizialmente il rame(II) trifluorometilsolfonato ($Cu(CF_3SO_3)_2$, Alfa Aesar, purum > 98%), successivamente il legante Me_6TREN (Tris(2-(dimetilammino)etil)ammina) e poi di seguito TEABr ($(C_2H_5)_4NBr$, Tetraetilammonio bromuro, Aldrich, purum, > 98 %). Dopo ogni aggiunta si registrava una serie di voltammetrie che visualizzavano il cambiamento della coppia redox Cu^{II}/Cu^I , che stava ad indicare che la reazione tra il rame e le varie sostanze aggiunte era avvenuta.

Il legante Me_6TREN è stato sintetizzato secondo la seguente procedura: si è preparata una soluzione di formaldeide ed acido formico che è stata lasciata ad agitare a 0 °C per un'ora, dopo di che è stata aggiunta acqua deionizzata e TREN (tris(2-amminoetil)ammina). La miscela è stata lasciata tutta la notte a riflusso a 95 °C. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, la parte più volatile è stata rimossa attraverso evaporatore rotante. Il residuo marrone è stato trattato con una soluzione acquosa di NaOH fino a raggiungere un pH > 10, formando uno strato oleoso che è stato rimosso attraverso estrazione con cloruro di metilene. La fase organica è stata poi seccata su solfato di magnesio ed evaporata per produrre un olio giallastro.

TEABr commerciale veniva ricristallizzato due volte da EtOH ed etere, quindi seccato in stufa a 80 °C sotto vuoto.

ALTRI PRODOTTI

Il gas utilizzato, Ar (99.9995%), è stato fornito dalla Società Air Liquide.

Come catturatore di radicali è stato utilizzato il 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinyloxy radicale libero (TEMPO, Aldrich, purum, > 98 %).

È stato utilizzato, come protondonatore, per sopprimere le reazioni di autoprotoneazione, benzammide (Jenssen Chimica, purum, > 99 %) o fenolo (C₆H₅OH, Jenssen Chimica, purum, > 99 %).

È stato utilizzato ferrocene (Fe(C₅H₅)₂, Acros) come standard interno redox per la conversione dei potenziali e per la determinazione dell'area dell'elettrodo lavorante.

PRODOTTI UTILIZZATI ALLA Carnegie Mellon University (PA, USA)

Per lo studio della reazione di attivazione di RX da parte di rame metallico nell'ambiente di reazione venivano introdotti: Me₆TREN che era stato prima sintetizzato e purificato, TBABr ((*n*-C₄H₉)₄NBr, tetra-*n*-butilammonio bromuro, Sigma-Aldrich, purum, > 98 %) e TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinyloxy radicale libero, Oakwood). Per la reazione di comproportione veniva anche aggiunto CuBr₂ (Acros, anidro, > 99%),

Il rame metallico utilizzato era costituito da un filo metallico di diametro 1 mm che prima di essere utilizzato veniva attivato per immersione in HNO₃ 6 M per 60 s.

2.2 – Apparecchiature

ELETTRODI

Elettrodo lavorante

Negli esperimenti voltammetrici è stato utilizzato un elettrodo di carbone vetroso

GC (*glassy carbon*). L'elettrodo era costituito da un cilindro di carbone vetroso (Tokai, GC20) dal diametro di circa 3 mm inglobato in un tubo di vetro mediante matrice resinosa. Il contatto elettrico con il carbone vetroso all'interno del tubo di vetro era garantito da una connessione di rame. La parte finale dell'elettrodo è stata trattata con carte abrasive di carburo di silicio (numero 500, 1000, 2400, 4000) fino ad arrivare ad ottenere un disco di GC all'estremità del tubo, che poi è stato lucidato tramite paste diamantate (Struers) da 3 μm , 1 μm e 0.25 μm .

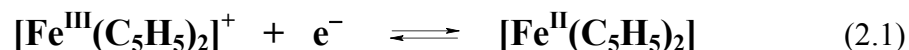
Prima di ogni esperimento l'elettrodo veniva sottoposto ad un accurato processo di pulizia meccanica mediante leggera abrasione su pasta diamantata 0.25 μm . Successivamente le micro particelle rimaste aderenti alla superficie dell'elettrodo venivano rimosse mediante un trattamento in bagno ad ultrasuoni per circa 5 minuti. A tale scopo l'elettrodo veniva immerso in etanolo in un'apposita provetta ed il tutto posto nel bagno ad ultrasuoni (Bransonic 5) contenente acqua. Prima di eseguire le misure voltammetriche l'elettrodo veniva attivato nella soluzione in esame (solvente più elettrolita di supporto).

Se durante gli esperimenti si notavano dei responsi voltammetrici non perfetti o con picchi di cui non ci si aspettava la presenza, l'elettrodo coinvolto subiva nuovamente il trattamento di pulizia con pasta diamantata ed ultrasuoni.

Determinazione dell'area attiva dell'elettrodo lavorante

Per determinare l'area dell'elettrodo GC sono state utilizzate delle misure di voltammetria ciclica a diverse velocità di scansione della coppia reversibile del ferrocene ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$), di cui si conosce il coefficiente di diffusione che è pari a $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [22].

Il ferrocene mostra in voltammetria ciclica una coppia reversibile di picchi attribuibile all'ossidazione reversibile del Fe(II) a Fe(III):



Dai voltammogrammi si ricavava il potenziale del picco anodico E_{pa} , quello del picco catodico E_{pc} e la corrente del picco anodico i_{pa} .

I dati della corrente di picco sono fondamentali per calcolare l'area dell'elettrodo grazie alla seguente equazione di Randles-Sevcik valida per un trasferimento elettronico reversibile:

$$i_p = 0.4463nFAC^*(nF/RT)^{1/2}D^{1/2}v^{1/2} \quad (2.2)$$

in cui R ($8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) è la costante universale dei gas, T (K) è la temperatura assoluta, v (V s^{-1}) è la velocità di scansione del potenziale, n è il numero di elettroni scambiati nel processo redox, F (96485 C mol^{-1}) è la costante di Faraday, A (cm^2) è l'area dell'elettrodo mentre D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e C^* (mol cm^{-3}) sono rispettivamente il coefficiente di diffusione e la concentrazione analitica del ferrocene.

Poiché il numero di elettroni scambiati nel processo è costante come pure la concentrazione della specie e la temperatura, si può registrare i_{pa} a diverse velocità di scansione del potenziale, di conseguenza la variabile indipendente è la velocità, quella dipendente è la corrente. Così, dal coefficiente angolare della retta ottenuta plottando i_{pa} vs $v^{1/2}$, è stato possibile determinare l'area attiva dell'elettrodo, in quanto tutti gli altri parametri sono noti.

Di seguito sono riportati i voltammogrammi del ferrocene e un esempio di retta costruita plottando i_{pa} vs $v^{1/2}$.

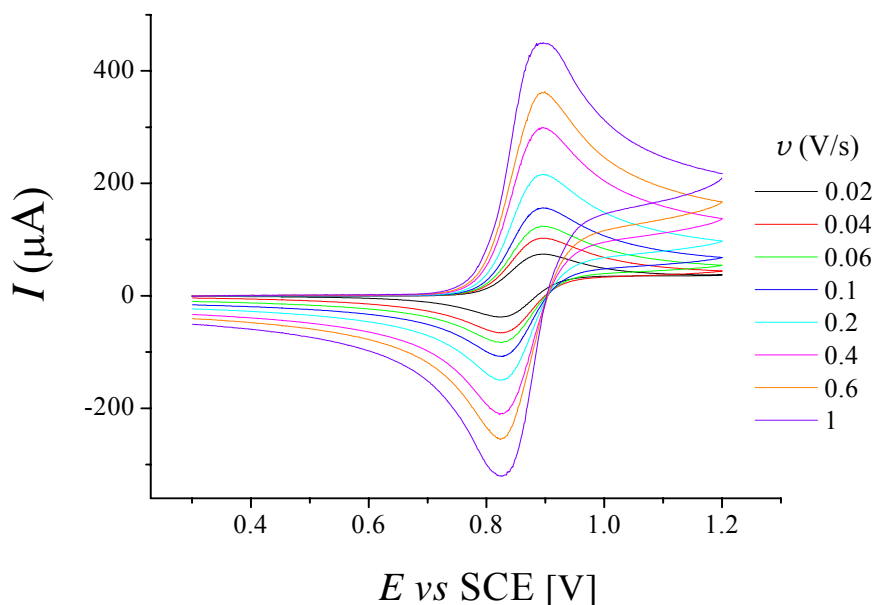


Fig. 2.1 Voltammetria ciclica di ferrocene 5 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M a diverse velocità di scansione del potenziale.

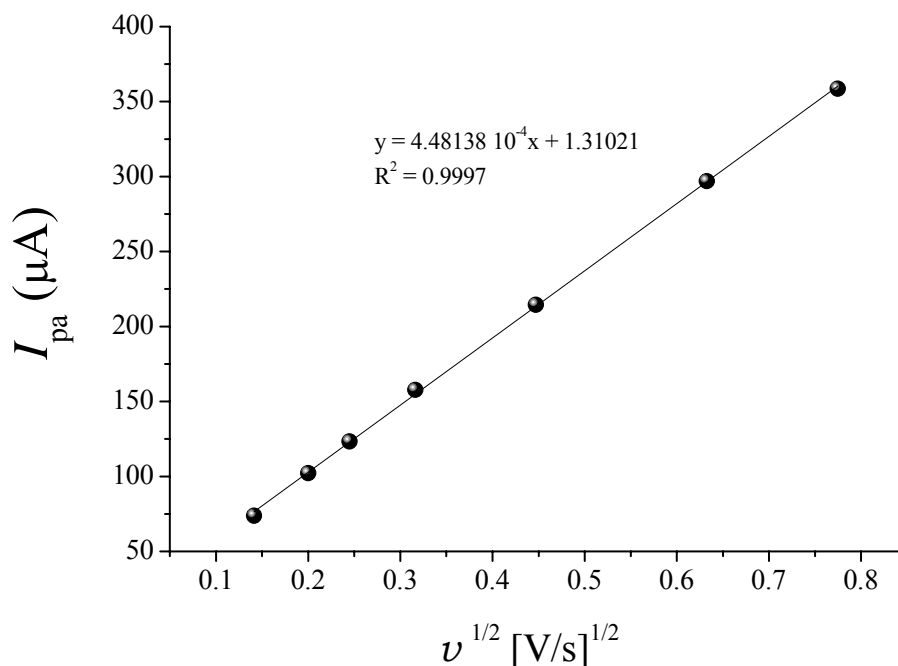


Fig. 2.2 Dipendenza della corrente di picco di ossidazione del ferrocene 5 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M dalla radice quadrata della velocità di scansione del potenziale.

Come area media abbiamo ricavato $A_{GC} = 8.10 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$.

Elettrodo di riferimento

Come elettrodo di riferimento è stato impiegato un elettrodo ad $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{TBAI}$ 0.1 M in DMF (dimetilformammide), separato dalla soluzione in esame da un setto poroso e da un gel di metilcellulosa (tilosio) saturato con tertabuttilammonio perchlorato e DMF. Il potenziale di questo elettrodo veniva misurato alla fine di ogni esperimento rispetto alla coppia ferricinio/ferrocene (Fc^+/Fc), di cui è noto il potenziale rispetto l'elettrodo a calomelano saturo acquoso (SCE) al quale sono riferiti tutti i potenziali. I valori utilizzati per convertire i potenziali rispetto a SCE sono: $E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^\ominus = 0.391 \text{ V vs SCE}$ in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M e $E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^\ominus = 0.449 \text{ V vs SCE}$ in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M [23].

Controelettrodo

Negli esperimenti voltammetrici è stato utilizzato come controelettrodo un anello di platino (Ingold).

CELLE ELETTROCHIMICHE

Gli esperimenti sono stati condotti in una cella di vetro Pirex a sei colli dotata di una camicia esterna per la circolazione dell'acqua di termostatazione, consentendo il mantenimento di una temperatura costante entro 0.1 °C. Uno dei colli era destinato all'inserimento di un gorgogliatore, che permetteva l'immissione in cella di gas argon.

STRUMENTAZIONE ELETTROCHIMICA

La strumentazione utilizzata negli esperimenti elettrochimici consisteva in un sistema potenziostatico a tre elettrodi basato su un potenziostato/galvanostato (AUTOLAB PGSTAT30). Per le misure voltammetriche il potenziostato veniva controllato da un computer utilizzando il programma GPES che consentiva l'acquisizione e l'elaborazione dei dati.

ALTRE STRUMENTAZIONI

La strumentazione utilizzata per seguire la reazione tra rame metallico e l'iniziatore RX consisteva in un gascromatografo (GC-14 Shimadzu) dotato di un rivelatore FID e una colonna capillare ValcoBond(R) VB-WAX of VICI(R) per seguire la scomparsa di RX e in uno spettrofotometro UV/VIS/NIR (UV 5000, Cary win UV-varian) per seguire la formazione di Cu(II).

Gli studi delle reazioni di comproporzione tra rame metallico e Cu(II)Br₂ sono stati effettuati utilizzando la strumentazione UV seguendo la diminuzione di concentrazione di Cu(II)Br₂.

2.3 – Metodologie elettrochimiche

VOLTAMMETRIE

Le misure voltammetriche sono state condotte in celle termostate a 25 °C; nel caso delle prove che avevano come scopo l'analisi a varie temperature, le misure sono state condotte a diverse temperature che rientravano nel seguente *range*: -15 °C ÷ 65 °C. Nella cella venivano introdotti il gorgogliatore, l'ancoretta magnetica, gli elettrodi, il termometro, l'elettrolita di supporto e il solvente (15 mL di CH₃CN o DMSO). Queste operazioni erano eseguite sotto flusso di argon. Le soluzioni venivano deossigenate mediante gorgogliamento del gas che poi veniva fatto fluire sopra la soluzione per tutta la durata dell'esperimento. Il catalizzatore veniva introdotto in concentrazione 1 mM, il legante in concentrazione 1 mM, TEABr 10 mM, TEMPO 20 mM e per gli iniziatori la concentrazione variava a seconda del tipo di esperimento e della loro velocità di reazione con il complesso nel caso della catalisi redox omogenea.

Durante gli esperimenti è stata utilizzata la correzione dei potenziali mediante *feedback* positivo in modo da compensare la caduta ohmica tra elettrodo lavorante ed elettrodo di riferimento.

INDAGINI CINETICHE CON RAME METALLICO

Le misure cinetiche sono state condotte in celle Schlenk a 25 °C. Nella cella venivano introdotti il filo di rame metallico, l'ancoretta magnetica, il solvente (CH₃CN), il legante Me₆TREN, il catturatore di radicali TEMPO e TBABr. Veniva poi aggiunto RX (MBrP) da una soluzione 0.2 M precedentemente preparata nel caso della reazione tra Cu(0) e RX, oppure per lo studio della reazione di comproporzione veniva aggiunto Cu(II)Br₂ 0.2 M. Tutte le soluzioni venivano deossigenate mediante gorgogliamento del gas N₂ per circa un'ora.

Il legante veniva introdotto in concentrazione 26 mM, TBABr 26 mM, TEMPO 70 mM. Nel caso dell'aggiunta di RX la concentrazione era 42 mM, per Cu(II)Br₂ 8 mM.

Per seguire la cinetica della reazione tra Cu(0) e RX venivano eseguiti prelievi di un volume fissato a tempi diversi. Tali prelievi venivano utilizzati per determinare la concentrazione di RX e di Cu(II) nel tempo. La soluzione per l'analisi spettrofotometrica veniva diluita in modo da far ricadere i valori dell'assorbanza tra 0.2 e 1.

TRASFERIMENTO ELETTRONICO DISSOCIATIVO A BROMURI ALCHILICI INIZIATORI DI ATRP

3.1 – Considerazioni preliminari

Come è stato detto nell'Introduzione, si sta manifestando un crescente interesse sull'importanza tecnologica e sintetica della reazione di ATRP. In questo contesto sono oggetto di indagine i diversi fattori chimici ed elettrochimici che possono avere qualche incidenza sul meccanismo della ATRP.

Uno dei protagonisti principali, insieme al catalizzatore, costituito dal complesso di rame, è l'iniziatore. In ATRP gli alogenuri alchilici (RX) sono tipicamente usati come iniziatori e i più frequentemente utilizzati sono alchil bromuri e alchil cloruri. Poiché i bromuri sono in genere più attivi, per la nostra indagine abbiamo scelto cinque bromuri alchilici che vengono largamente utilizzati come iniziatori nei processi ATRP.

Le informazioni elettrochimiche riguardanti gli iniziatori sono fondamentali per poter prevedere che i processi ATRP avvengano efficacemente. In particolare, nel nostro caso, era necessario acquisire preliminarmente tali informazioni per progettare le indagini di catalisi redox omogenea in modo da garantire un apprezzabile grado di catalisi. Perciò è stato necessario investigare il comportamento elettrochimico di tutti e cinque gli alogenuri alchilici, poiché per avere un adeguato grado di catalisi il catalizzatore deve avere un potenziale standard $E^{\ominus}_{([\text{BrCuL}]^+ / [\text{BrCuL}])}$ non troppo positivo rispetto al potenziale di riduzione dell'alogenuro.

Inoltre per avere informazioni sulla cinetica del processo, cioè per ottenere i valori della costante di attivazione k_{att} , e quindi di K_{ATRP} , si è fatto uso del programma di simulazione *DigiSim 3.03* che necessita di informazioni chimiche ed elettrochimiche riguardanti le specie presenti nell'ambiente di reazione di un processo ATRP.

Per quanto riguarda gli iniziatori, era necessario ottenere i coefficienti di diffusione nei due solventi utilizzati nelle indagini. Per le nostre indagini abbiamo scelto la seguente serie di alogenuri organici RBr:

- ◆ Metil 2-bromopropionato (MBrP)
- ◆ 1-Fenil-1-bromoetano (PEBr)
- ◆ Benzil bromuro (PhCH₂Br)
- ◆ Bromoacetoneitrile (BrAN)
- ◆ Etil 2-bromoisobutirrato (EtBriB)

Per ciascuno degli iniziatori è stata perciò condotta un'accurata analisi voltammetrica del processo elettrochimico su GC, al fine di ottenere informazioni riguardanti i potenziali di riduzione di tali alogenuri e il coefficiente di diffusione. L'analisi voltammetrica per alcuni alogenuri, è stata condotta in presenza di benzammide o fenolo. La presenza di quest'ultime specie chimiche è giustificata dal fatto che, come noto [24], la riduzione elettrochimica di sostanze organiche contenenti gruppi acidi è spesso complicata da processi di autoprotoneazione; il reagente oltre ad essere ridotto all'elettrodo funge anche da protondonatore per la protonazione delle specie basiche elettrogenerate. Come vedremo più avanti alcuni dei composti scelti per questo lavoro di Tesi presentano gruppi C-H sufficientemente acidi da protonare rapidamente il carbanione elettrogenerato R⁻. La presenza di X, che ha un notevole carattere elettronattratore, rende infatti la base coniugata di RX una base più debole di R⁻. La presenza della reazione padre-figlio di autoprotoneazione falsa il responso voltammetrico, per cui non consente di determinare in modo esatto né il potenziale di riduzione *E*, né il coefficiente di diffusione *D*. Pertanto è necessario prevenire la reazione di autoprotoneazione introducendo in soluzione un acido più forte di RX, in modo che la protonazione di R⁻ sia esclusivamente a carico dell'acido aggiunto.

I risultati dell'indagine voltammetrica sono riportati in dettaglio nell'Appendice A. A titolo esemplificativo si descrive l'analisi voltammetrica di 1-fenil-1-bromoetano e di bromoacetoneitrile. Il primo è riportato come esempio di iniziatore che non necessita dell'utilizzo di un acido forte, poiché non subisce reazioni di

autoprotoneazione; di questo gruppo fanno parte: 1-fenil-1-bromoetano, benzil bromuro ed etil 2-bromoisobutirrato. L'altro alogenuro di cui si descrive l'analisi in dettaglio, invece, necessita della presenza di acido, così come il metil 2-bromopropionato.

3.2 – Comportamento voltammetrico di 1-fenil-1-bromoetano

È stata indagata la riduzione di 1-fenil-1-bromoetano in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M e in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M su GC a 25 °C. In Fig. 3.1 è riportato il comportamento voltammetrico dell'iniziatore in assenza e in presenza di un eccesso di benzammide. La voltammetria ciclica prevedeva una scansione catodica in andata ed il ritorno nel verso anodico. Come si può notare si ha un solo picco di riduzione, mentre nella scansione di ritorno non compare alcun picco di ossidazione. L'assenza del picco di ritorno può essere imputata a una irreversibilità chimica (prodotto di riduzione non stabile) e/o a una irreversibilità elettrochimica (trasferimento elettronico lento). Come è noto la riduzione elettrochimica degli alogenuri organici implica la rottura del legame carbonio-alogeno con formazione di un radicale facilmente riducibile al potenziale di riduzione dell'alogenuro di partenza, per cui il processo globale è bieletttronico. Le reazioni da considerare sono le seguenti:



dove HA rappresenta qualsiasi protondonatore presente in soluzione. Nei solventi non acquosi come acetonitrile, contenenti sali di tetraalchilammonio, l'acqua residua presente nel solvente, i cationi tetraalchilammonio o il solvente stesso potrebbero fungere da protondonatori. Se la sostanza RX contiene funzioni acide sufficientemente forti, R^- sarà protonato da RX anziché da HA:



In tal caso solo una parte della sostanza RX sarà ridotta all'elettrodo mentre il resto fungerà da protondonatore e di conseguenza il picco voltammetrico rappresenta la riduzione bieletronica di RX a una concentrazione apparente più piccola di quella reale. La reazione di autoprotanazione può essere facilmente evitata aggiungendo un acido più forte di RX. Infatti, in presenza di un acido HA più forte di RX, \mathbf{R}^- sarà protonato da HA mentre RX sarà totalmente disponibile per il processo di riduzione. In questo caso confrontando voltammogrammi del substrato registrati in assenza e in presenza di HA si dovrà notare un aumento della corrente dopo l'aggiunta dell'acido.

Come si può notare dai voltammogrammi riportati in Fig. 3.1 la presenza dell'acido non provoca significativi cambiamenti sul responso voltammetrico dell'alogenuro. In particolare, non vengono influenzati né la corrente né il potenziale del picco di riduzione e questo è una chiara indicazione dell'assenza di reazioni padre-figlio come autoprotanazione o sostituzione nucleofila. Perciò tutte le indagini voltammetriche su questo composto e su benzil bromuro e metil 2-bromisobutirato, che come 1-fenil-1-bromoetano non presentano significative reazioni padre-figlio, sono state effettuate in assenza di protondonatori aggiunti.

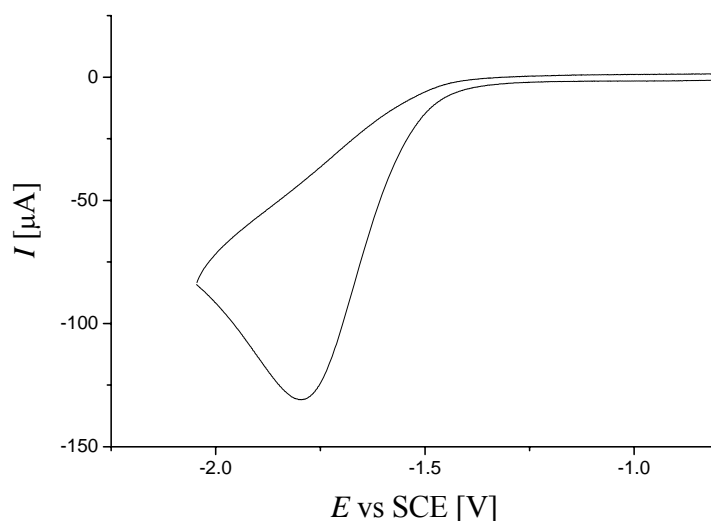


Fig. 3.1 Voltammetria ciclica di 1-fenil-1-bromoetano 2 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M in assenza e in presenza di benzammide 4 mM su GC a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$.

In Fig. 3.2 e Fig. 3.3 sono riportate le voltammetrie di 1-fenil-1-bromoetano in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M e in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M, su GC a tre diverse velocità di scansione del potenziale ($v = 0.1, 0.6$ e 1 Vs^{-1}). Come si può notare si ha un solo picco di riduzione, mentre nella scansione di ritorno non compare alcun picco di ossidazione. Il picco non mostra cenni di reversibilità neanche a velocità di scansione molto alte.

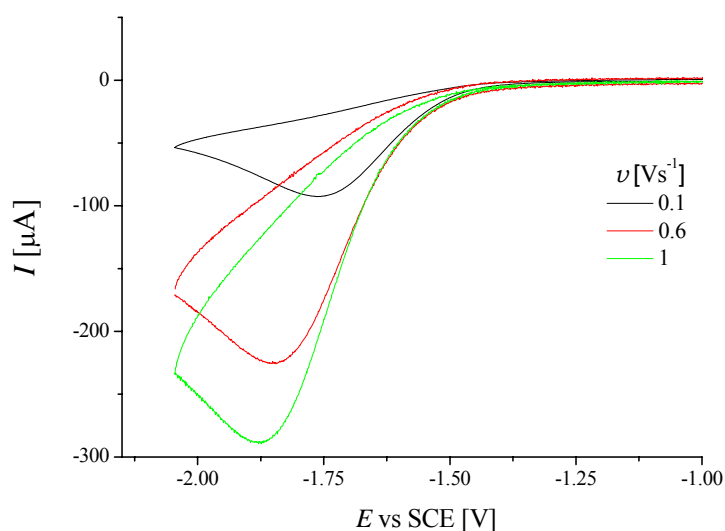


Fig. 3.2 Voltammetria ciclica di 1-fenil-1-bromoetano 2 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M su GC a diverse velocità di scansione.

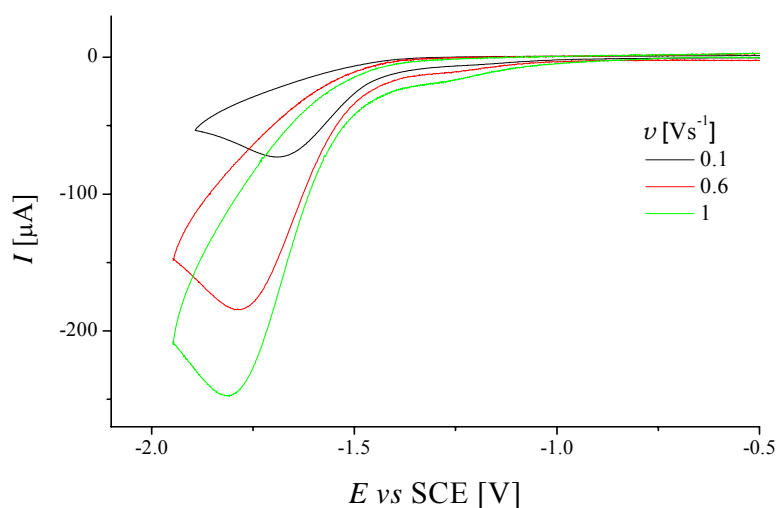


Fig. 3.3 Voltammetria ciclica di 1-fenil-1-bromoetano 5 mM in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M su GC a diverse velocità di scansione.

Il comportamento elettrochimico di 1-fenil-1-bromoetano è ben noto: si ha un TE dissociativo concertato, che porta alla formazione del radicale metilbenzilico e dello ione Br^- :



Il potenziale di riduzione del radicale metilbenzilico è sensibilmente più positivo di quello di $\text{PhCH}(\text{CH}_3)\text{-Br}$ [25] per cui la reazione (3.5) è seguita da un trasferimento elettronico veloce che porta alla formazione del carbanione $\text{PhCH}(\text{CH}_3)^-$. Il processo viene completato dalle seguenti reazioni:



Il primo step del processo di riduzione, la reazione (3.5), è un TE elettrochimicamente irreversibile, cioè lento. In tale situazione, per avere un processo elettrochimico apprezzabile è necessario applicare una elevata sovratensione, cioè arrivare a potenziali molto più negativi del potenziale standard. Ciò significa che i potenziali ai quali compare il picco di riduzione sono spostati catodicamente rispetto al potenziale standard per cui, a tali potenziali, il processo di ossidazione della forma ridotta, ammesso che fosse chimicamente stabile, non avviene minimamente. Per tale motivo il picco catodico non ha alcuna componente anodica, neanche se i prodotti di riduzione fossero chimicamente stabili e quindi in grado di essere ri-ossidati. A maggior ragione non si può avere un picco anodico nel caso di un meccanismo dissociativo concertato, dato che la riduzione comporta la rottura contestuale del legame carbonio-alogeno, per cui c'è anche una irreversibilità chimica.

Per un TE irreversibile, si ha [26]:

$$E_p = E^\circ - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} \left[0.780 + \ln \left(\frac{D_O^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha n_\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (3.8)$$

in cui α è il coefficiente di trasferimento elettronico, n_α è il numero di elettroni scambiati nello stadio lento ($n_\alpha = 1$ in questo caso) e k^0 è la costante standard di trasferimento elettronico. Si nota che E_p varia con la velocità di scansione del potenziale ν .

E' stata registrata tutta una serie di voltammogrammi variando la velocità di scansione del potenziale ν . Per ogni voltammogramma veniva ricavato il valore del potenziale di picco E_p ed il valore della corrente di picco i_p . Inoltre veniva misurata anche la larghezza del picco, rappresentata da $\Delta E_{p/2}$, cioè la differenza tra il potenziale a metà altezza del picco (a $i_{p/2}$) ed il potenziale di picco ($\Delta E_{p/2} = E_{p/2} - E_p$). I principali dati voltammetrici relativi all'1-fenil-1-bromoetano su GC in CH₃CN e DMSO sono riportati in Tab. 3.1 e Tab. 3.2. I dati riportati mostrano che effettivamente il potenziale di picco E_p si sposta a valori più negativi all'aumentare di ν , che è il comportamento caratteristico (anche se non esclusivo) di un processo di TE lento.

Tab 3.1 Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di 1-fenil-1-bromoetano 2 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M su GC.

ν (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μ A)
0.04	-1.720	145	0.33	-57.7
0.06	-1.740	154	0.31	-70.5
0.1	-1.762	158	0.30	-90.8
0.2	-1.760	119	0.40	-127
0.4	-1.834	163	0.29	-178
0.6	-1.853	164	0.29	-218
1	-1.879	166	0.29	-285
2	-1.908	159	0.30	-373
$\partial E_p / \partial \log \nu = -112.4$ mV		$\alpha = 0.26^b$	Media = 0.31	

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2}$ (mV) = $E_{p/2} - E_p = 47.7/\alpha$. ^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log \nu = (-29.6$ mV)/ α .

Tab 3.2 Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di 1-fenil-1-bromoetano 5 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M. su GC.

ν (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μ A)
0.02	-1.616	142	0.33	-28.6
0.04	-1.646	146	0.33	-42
0.06	-1.666	158	0.30	-50.8
0.1	-1.690	151	0.31	-69.7
0.2	-1.723	149	0.32	-102
0.4	-1.760	161	0.30	-146
0.6	-1.787	170	0.28	-178
1	-1.817	170	0.28	-236
2	-1.912	239	0.20	-329
4	-1.893	180	0.27	-450
$\partial E_p / \partial \log \nu = -122$ mV		$\alpha = 0.24^b$	Media = 0.29	

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2}$ (mV) = $E_{p/2} - E_p = 47.7/\alpha$. ^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log \nu = (-29.6$ mV)/ α .

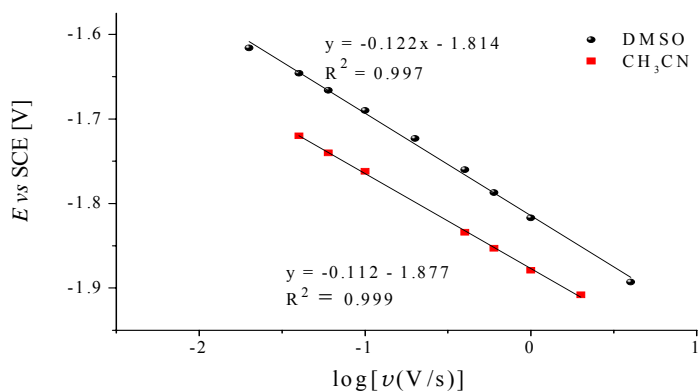


Fig. 3.4 Dipendenza di E_p dalla velocità di scansione per 1-fenil-1-bromoetano: (■) 2 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M e (●) 5 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M.

Il potenziale di picco, E_p , si sposta a valori più negativi all'aumentare della velocità di scansione del potenziale. La Fig. 3.4 mostra gli andamenti di E_p vs $\log \nu$ per la riduzione di 1-fenil-1-bromoetano nei due solventi. Come si può osservare, in

entrambi i solventi, l'andamento risulta lineare con una pendenza $\partial E_p/\partial \log v$ abbastanza elevata, che rappresenta un buon indicatore che si tratti realmente di un TE lento.

Un parametro che caratterizza i processi di TE lenti è il coefficiente di trasferimento elettronico α che può essere calcolato dalla dipendenza di E_p da $\log v$, interpolando con una regressione lineare i dati di Fig. 3.4. La pendenza $\partial E_p/\partial \log v$, infatti, dipende in prima approssimazione (dato che non è detto che sia rigorosamente costante) da α^{-1} . Inoltre abbiamo calcolato i valori di α dalla larghezza del picco $\Delta E_{p/2}$, utilizzando le seguenti equazioni, valide per un TE lento a 25 °C [26]:

$$\frac{\partial E_p}{\partial \log v} = -1.15 \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} = -\frac{29.6}{\alpha n_\alpha} \quad (3.9)$$

$$\left| E_{p/2} - E_p \right| = \frac{1.857}{\alpha n_\alpha F} = \frac{47.7}{\alpha n_\alpha} \quad (3.10)$$

dove n_α è il numero di elettroni trasferiti nel *rate determining step*, che è appunto il TE, per cui $n_\alpha = 1$. I valori di α ricavati nei due solventi sono riportati sempre in Tab. 3.2 e Tab. 3.3. Come si può osservare i valori di α sono molto bassi, in particolare sensibilmente minori di 0.35, che è considerato il valore di riferimento per discriminare i TE a stadi ($\alpha > 0.35$) dai TE concertati ($\alpha < 0.35$). Inoltre, i valori ricavati dalla pendenza $\partial E_p/\partial \log v$ sono abbastanza confrontabili con quelli ricavati da $\Delta E_{p/2}$.

3.3 – Comportamento voltammetrico di bromoacetonitrile

Il comportamento voltammetrico di bromoacetonitrile è un esempio degli alogenuri organici per i quali la reazione di autoprotoneazione gioca un ruolo molto importante nel processo di riduzione elettrochimica. Le indagini sono state svolte in entrambi i solventi (acetonitrile e DMSO) usando il fenolo o benzammide come

protondonatore. In Fig. 3.5 sono riportati voltammogrammi ciclici di bromoacetonitrile registrati su GC in assenza e in presenza di acido. In entrambi i casi si osserva un solo picco di riduzione irreversibile, ma il responso voltammetrico dipende fortemente dalla disponibilità di protoni nell'ambiente di reazione. Infatti, aggiungendo fenolo alla soluzione di bromoacetonitrile in acetonitrile o in DMSO l'altezza del picco aumenta sensibilmente, mentre il potenziale di picco non subisce modifiche significative.

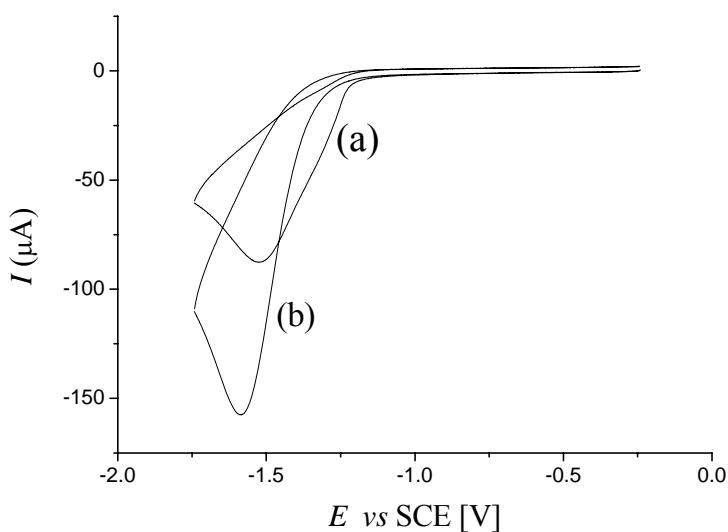


Fig. 3.5 Voltammetria ciclica di bromoacetonitrile 3.5 mM in DMSO + Et_4BF_4 0.1 M a 0.2 Vs^{-1} (a) in assenza e (b) in presenza di fenolo 10 mM.

In questo caso le reazioni che hanno luogo sono le seguenti:



Si nota che, a differenza del caso precedente, l'autoprotonazione dell'alogenuro falsa il responso voltammetrico in quanto una parte dell'alogenuro nell'ambiente di reazione subisce la reazione di autoprotoneazione e solo una frazione del substrato è disponibile per il processo di riduzione. In altre parole, l'autoprotonazione sottrae

una parte del substrato alla riduzione. Come si vede nella sequenza di reazioni (3.11 – 3.13), se la reazione di autoprotonazione avesse una efficienza del 100%, nel senso che ogni molecola di BrCH_2CN che si riduce consuma un'altra molecola di alogenuro per l'autoprotonazione, il picco voltammetrico rappresenterebbe solamente la riduzione di 50% di dell'alogenuro iniziale. In quel caso il processo globale sarebbe apparentemente monoelettronico in quanto 50% di RX si riduce con 2 elettroni mentre l'altra 50% sparisce senza consumo di carica. Così, aggiungendo acido, il picco dovrebbe raddoppiare in quanto la frazione di RX che subiva autoprotonazione è ora libera di ridursi.

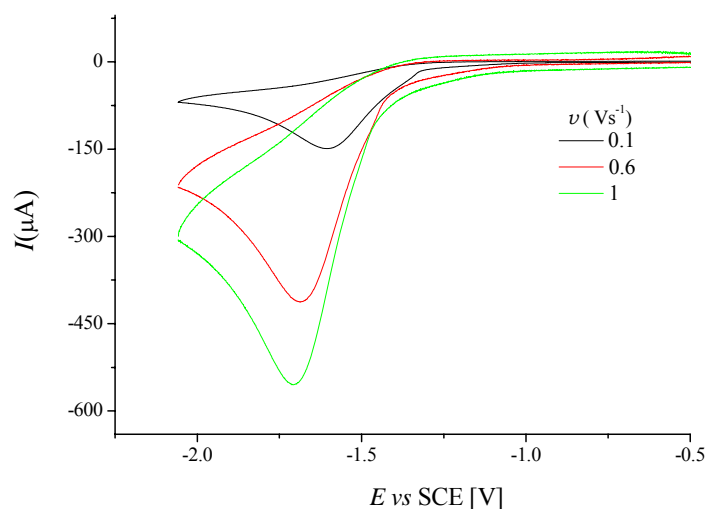


Fig. 3.6 Voltammetria ciclica di bromoacetonitrile 3.5 mM in CH_3CN + Et_4BF_4 0.1 M in presenza di benzammide 7 mM su GC a diverse velocità di scansione.

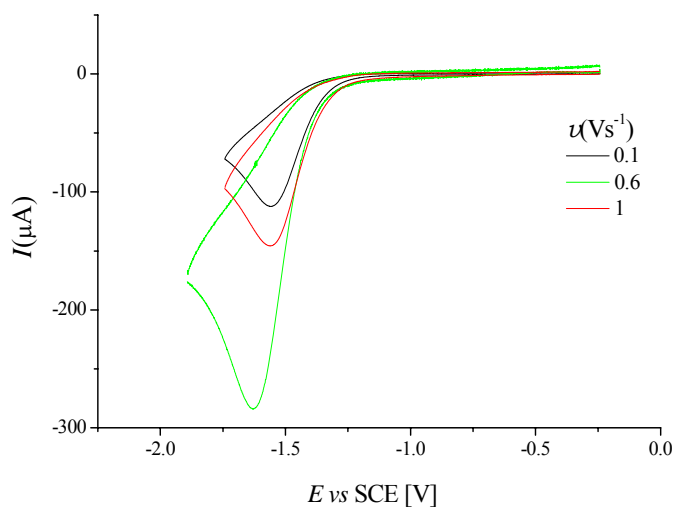


Fig. 3.7 Voltammetria ciclica di bromoacetonitrile 5 mM in DMSO + Et_4BF_4 0.1 M in presenza di

fenolo 10 mM su GC a diverse velocità di scansione.

In Fig. 3.6 e Fig. 3.7 sono riportate le voltammetrie di bromoacetonitrile in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M + benzammide e in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M + fenolo su GC a tre diverse velocità di scansione del potenziale ($\nu = 0.1, 0.6$ e 1 Vs^{-1}) su GC.

I principali dati voltammetrici relativi a bromoacetonitrile su GC in CH₃CN e DMSO sono riportati in Tab. 3.3 e Tab. 3.4 mentre gli andamenti di E_p vs $\log \nu$ sono riportati in Fig. 3.8. Il meccanismo del trasferimento elettronico dissociativo al bromoacetonitrile è stato già studiato sia in fase omogenea che su elettrodi di carbone vetroso [27]. I dati riportati in Tab. 3.3 e Tab. 3.4 e le pendenze degli andamenti lineari di E_p vs $\log \nu$ sono in accordo con i dati in letteratura e confermano che la riduzione elettrochimica di NCCH₂Br segue un meccanismo di TE dissociativo concertato. Quindi il potenziale di picco misurato non rappresenta il potenziale standard del processo, bensì un valore molto più negativo di E^\ominus a causa dell'elevata sovratensione del processo dovuta principalmente alla rottura del legame carbonio-bromo che avviene contestualmente con il trasferimento elettronico.

Tab 3.3 Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di bromoacetonitrile 3.5 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M in presenza di benzammide 7 mM su GC.

ν (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μA)
0.04	-1.598	0.168	0.28	-111
0.06	-1.618	0.149	0.32	-146
0.1	-1.636	0.148	0.32	-192
0.2	-1.670	0.148	0.32	-286
0.4	-1.694	0.148	0.32	-393
0.6	-1.711	0.150	0.32	-485
1	-1.732	0.152	0.31	-602
2	-1.754	0.150	0.32	-824
$\partial E_p / \partial \log \nu = -91.2 \text{ mV}$		$\alpha = 0.32^b$	Media = 0.32	

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2} \text{ (mV)} = E_{p/2} - E_p = 47.7/\alpha$. ^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log \nu = (-29.6 \text{ mV})/\alpha$.

Tab 3.4 Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di bromoacetonitrile 5 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1M in presenza di fenolo 10 mM su GC.

ν (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μ A)
0.04	-1.522	0.119	0.40	-111
0.06	-1.538	0.122	0.39	-146
0.1	-1.559	0.126	0.38	-192
0.2	-1.587	0.128	0.37	-286
0.4	-1.613	0.132	0.36	-393
0.6	-1.627	0.129	0.37	-485
1	-1.647	0.132	0.36	-602
2	-1.670	0.129	0.37	-824

$$\partial E_p / \partial \log \nu = -89 \text{ mV}$$

$$\alpha = 0.33^b$$

$$\text{Media} = 0.38$$

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2}$ (mV) = $E_{p/2} - E_p = 47.7/\alpha$. ^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log \nu = (-29.5 \text{ mV})/\alpha$.

Analogamente al bromoacetonitrile, il metil 2-bromopropionato (CH₃CH(Br)CO₂CH₃) possiede un gruppo C-H acido, grazie alla forte proprietà elettronattrattrice del gruppo carbossilico. Quindi anche per questo composto le indagini voltammetriche sono state condotte in presenza di un protondonatore e dati più significativi sono riassunti nell'Appendice A. I risultati dimostrano, come per tutti gli altri composti, un meccanismo di TE dissociativo concertato.

Un esempio di andamento di E_p vs $\log \nu$ è riportato in Fig. 3.8.

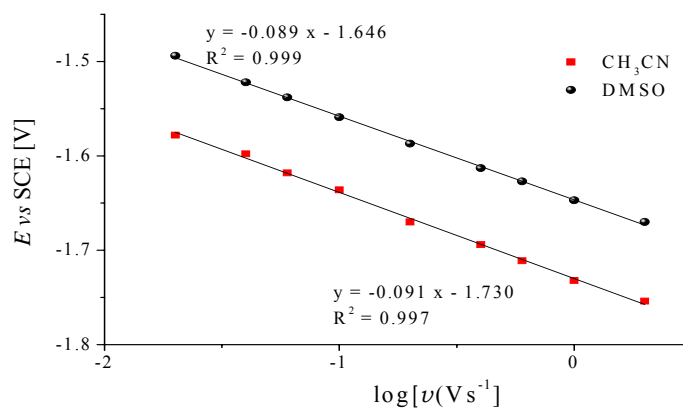


Fig. 3.8 Dipendenza del potenziale di picco dalla velocità di scansione per bromoacetonitrile: (■) in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1M in presenza di benzammide e (●) in DMSO + Et₄BF₄ 0.1M in presenza di fenolo.

3.4 – Determinazione dei coefficienti di diffusione

I coefficienti di diffusione, D , dei vari alogenuri sono stati ottenuti attraverso misure di voltammetria ciclica. Come abbiamo visto tutti gli alogenuri organici considerati si riducono con meccanismo di TE dissociativo concertato e quindi presentano un picco di riduzione bieletronico e irreversibile. La corrente di picco, i_p , per un processo elettrodico irreversibile è data da [26]:

$$i_p = 0.4958nFAC^*(\alpha n_\alpha F/RT)^{1/2}D^{1/2}v^{1/2} \quad (3.15)$$

in cui n è il numero di elettroni totali (nel nostro caso 2) e $n_\alpha = 1$, A è l'area dell'elettrodo, C^* è la concentrazione di RX in soluzione e F è la costante di Faraday. Conoscendo tutti gli altri parametri dell'equazione (3.15) è facile ricavare il valore di D da misure di i_p . A tale proposito, è stata registrata, per ogni alogenuro alchilico, una serie di voltammogrammi variando la velocità di scansione del potenziale v . Per ogni voltammogramma veniva ricavato il valore della corrente di picco i_p .

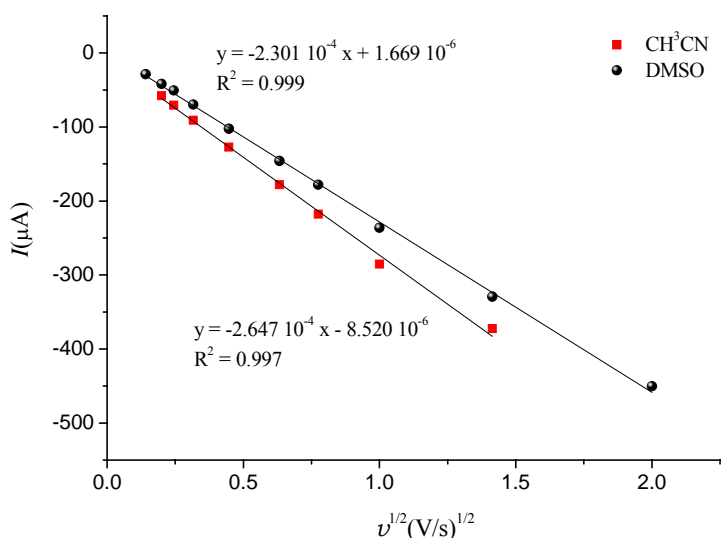


Fig. 3.9 Dipendenza di i_p da $v^{1/2}$ per 1-fenil-1-bromoetano in: (■) CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M, $C_{RX} = 2$ mM; (●) DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M, $C_{RX} = 5$ mM.

Un esempio di andamento di i_p vs $v^{1/2}$ è riportato in Fig. 3.9 per il caso del 1-fenil-1-bromoetano nei due solventi utilizzati nelle nostre indagini. Come ci si attendeva, in base all'equazione (3.15), si ha un andamento lineare e quindi dalla pendenza della retta è possibile ricavare il coefficiente di diffusione. Con questo metodo il coefficiente di diffusione di ogni composto è stato determinato mediante l'equazione (3.15) utilizzando $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $A = 0.081 \text{ cm}^2$ (vedi capitolo 2.2), $n = 2$, $n_\alpha = 1$ assieme al valore sperimentale di α . I risultati ottenuti per tutta la serie nei due solventi sono riassunti in Tab. 3.5 e in Tab. 3.6.

Tab 3.5 Dati per la riduzione degli alogenuri alchilici (2 mM) ottenuti a 25 °C su GC in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M.

RX	E_{pc} (V vs SCE)	α	D (cm^2s^{-1})
Metil 2-bromopropionato	-1.682	0.24	3.56×10^{-5}
1-fenil-1-bromoetano	-1.760	0.30	2.41×10^{-5}
Benzil bromuro	-1.839	0.31	3.10×10^{-5}
Bromoacetoneitrile	-1.670	0.31	4.53×10^{-5}
Etil 2-bromoisobutirrato	-1.864	0.28	3.44×10^{-5}

Tab 3.6 Dati per la riduzione degli alogenuri alchilici (2 mM) ottenuti a 25 °C su GC in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M.

RX	E_{pc}(V vs SCE)	α	D (cm^2s^{-1})
Metil 2-bromopropionate	-1.652	0.33	4.16×10^{-6}
1-fenil-1-bromoetano	-1.723	0.26	4.11×10^{-6}
Benzil bromuro	-1.771	0.39	3.58×10^{-6}
Bromoacetoneitrile	-1.587	0.35	5.64×10^{-6}
Etil 2-bromoisobutirrato	-1.633	0.33	6.86×10^{-6}

3.5 – Confronto tra i vari alogenuri

Nelle Tabelle 3.5 e 3.6 sono riportati i valori di E_p e di α per tutti gli alogenuri indagati nei due solventi. Come si evince dai valori molto piccoli di α , tutti i composti si riducono con un meccanismo di trasferimento elettronico dissociativo concertato. Ciò significa che il primo trasferimento elettronico all'alogenuro alchilico è il *rate-determining step* del processo di riduzione e porta direttamente alla formazione di due frammenti, R^\bullet e Br^- :



Sfortunatamente, in casi di questo tipo con un TE irreversibile non è possibile misurare sperimentalmente il potenziale standard, $E^\ominus_{RBr/R^\bullet+Br^-}$. Quello che si riesce a determinare è il potenziale di picco, E_p , che però è molto più negativo (anche più di 1 V) del potenziale standard. Tuttavia, E_p riflette il potenziale standard perché rappresenta E^\ominus più un termine aggiuntivo (sovratensione) legato all'energia del legame che si rompe durante il TE. Quindi il trend osservato per E_p può essere ragionevolmente assunto anche per $E^\ominus_{RBr/R^\bullet+Br^-}$, poiché l'energia del legame R–Br, per gli alogenuri in esame, non dipende molto da R.

Come si può notare, i valori del coefficiente di diffusione ottenuti per ciascun composto nei due solventi sono molto diversi tra di loro. Infatti la mobilità delle molecole in un dato solvente dipende dalla viscosità di quest'ultimo: più è viscoso, più le molecole si muovono con difficoltà e quindi il loro coefficiente di diffusione diminuisce ed è quello che succede passando da CH_3CN a DMSO. Infatti, le viscosità dei due solventi a 25 °C sono $\eta_{CH_3CN} = 3.41 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\eta_{DMSO} = 1.991 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ [28] e quindi nel passaggio da CH_3CN a DMSO si ha un aumento della viscosità di un fattore di:

$$\eta_{DMSO}/\eta_{CH_3CN} = 5.84$$

In generale, il coefficiente di diffusione di una sostanza può essere correlato con la viscosità del mezzo, η , e con il raggio idrodinamico, r , della sostanza tramite l'equazione di Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\eta\pi r} \quad (3.17)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann. Il raggio molecolare r di RX può essere calcolato dal volume molare considerando una geometria molecolare sferica:

$$r = \left(\frac{3M}{4\pi\rho N_A} \right)^{1/3} \quad (3.18)$$

dove ρ è la densità, M è la massa molare e N_A è la costante di Avogadro. Così abbiamo calcolato dalla densità e dalla massa molare dei vari alogenuri il raggio, prendendo come modello molecolare quello della sfera perfetta. I risultati sono riportati in Tab. 3.7, dove sono riportati anche i valori di D ottenuti sperimentalmente nei due solventi.

Tab 3.7 Raggi molecolari e coefficienti di diffusione degli alogenuri alchilici in CH_3CN e DMSO .

RX	ρ (gmL^{-1})	M (gmol^{-1})	r (Å)	$D_{\text{CH}_3\text{CN}}$ (cm^2s^{-1})	D_{DMSO} (cm^2s^{-1})
Metil 2-bromopropionato	1.499	167.01	3.54	3.56×10^{-5}	4.16×10^{-6}
1-fenil-1-bromoetano	1.356	185.06	3.78	2.41×10^{-5}	4.11×10^{-6}
Benzil bromuro	1.438	171.04	3.61	3.10×10^{-5}	3.58×10^{-6}
Bromoacetoneitrile	1.800	119.45	2.97	4.53×10^{-5}	5.64×10^{-6}
Etil 2-bromoisobutirrato	1.329	195.06	3.88	3.44×10^{-5}	2.37×10^{-6}

Come si può osservare dai dati riportati nelle tabelle, le molecole più grandi hanno un coefficiente di diffusione più piccolo. Questi dati sono stati esaminati in base all'equazione di Stokes-Einstein diagrammando D in funzione di $1/r$; gli

andamenti per acetonitrile e DMSO sono rispettivamente riportati in Fig. 3.10 e in Fig. 3.11. Come ci aspettavamo si ottengono degli andamenti abbastanza lineari.

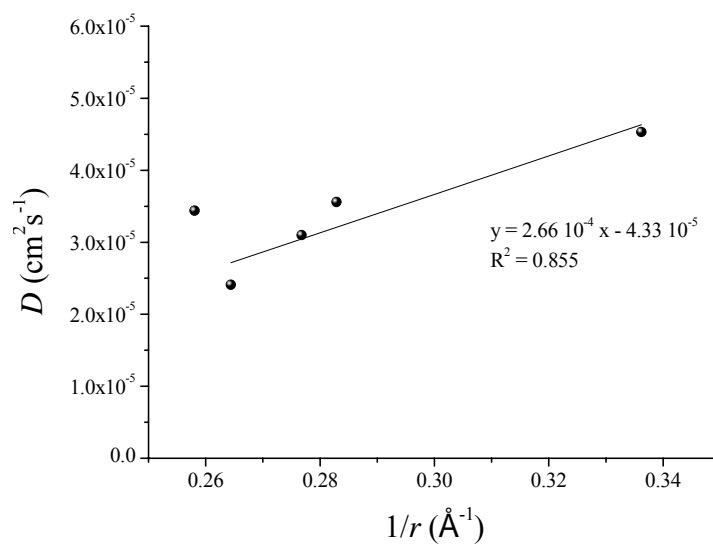


Fig. 3.10 Dipendenza del coefficiente di diffusione ottenuto sperimentalmente in CH_3CN da $1/r$.

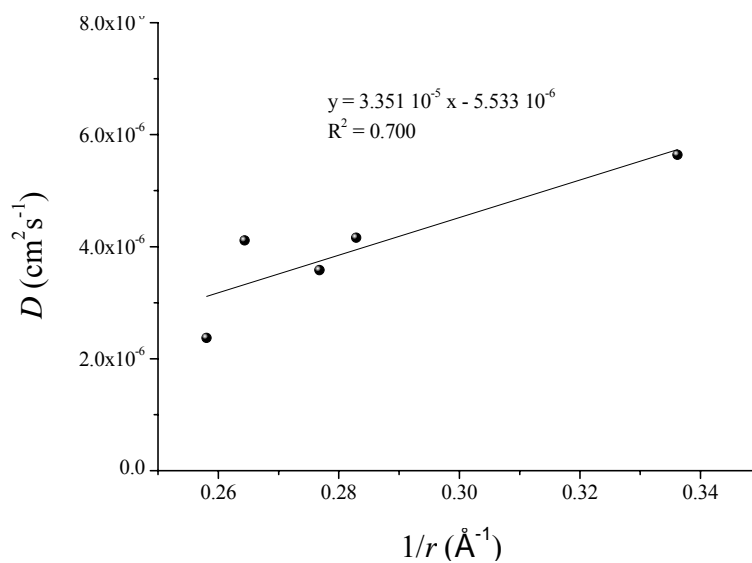


Fig. 3.11 Dipendenza del coefficiente di diffusione ottenuto sperimentalmente in DMSO da $1/r$.

STUDIO DEL COMPORTAMENTO ELETTROCHIMICO DEL COMPLESSO DI RAME UTILIZZATO COME CATALIZZATORE

4.1 – Considerazioni preliminari

Il meccanismo più plausibile della reazione di iniziazione di un processo ATRP è basato su un trasferimento elettronico a sfera interna (*Inner Sphere Electron Transfer*, ISET) tra RX e il complesso di Cu usato come catalizzatore. Si capisce che è fondamentale conoscere le proprietà elettrochimiche di uno dei principali protagonisti dato il suo ruolo estremamente importante nel processo ATRP: il catalizzatore. Scegliere un appropriato sistema catalitico assicura il controllo del processo ed è fondamentale riuscire a correlare le proprietà redox del complesso metallico utilizzato come catalizzatore con il comportamento catalitico in ATRP. Infatti l'attività del catalizzatore può essere connessa alle sue proprietà redox.

Le possibili reazioni di trasferimento elettronico degli ioni di Cu sono:



dove si è indicato lo stato di ossidazione per Cu anziché la carica, poiché quest'ultima dipende dalla composizione molecolare della specie coinvolta. Il Cu(I) "libero", cioè in assenza di leganti che lo complessino, è poco stabile in molti solventi e disproporziona a Cu(II) e a Cu(0) (rame metallico) [29]



La costante di equilibrio, K_{disp} , della reazione di disproporzione (4.4) dipende dai potenziali standard delle coppie $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ e $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$ (Eq. 4.5). K_{disp} dipende fortemente anche dalla natura del sovente e, in particolar modo dalla capacità del solvente di coordinare gli ioni $\text{Cu}(\text{II})$ e $\text{Cu}(\text{I})$. Ad esempio in H_2O , K_{disp} è dell'ordine di 10^6 . Ciò significa che l'acqua stabilizza moltissimo il $\text{Cu}(\text{II})$ rispetto a $\text{Cu}(\text{I})$. Un comportamento analogo è riportato per diversi solventi organici come DMF, MeOH, DMSO che sono caratterizzati da valori di K_{disp} che, anche se inferiori a quello in H_2O , sono nettamente maggiori di 1. Invece alcuni solventi azotati come acetonitrile, benzonitrile, piridina stabilizzano molto meglio il $\text{Cu}(\text{I})$ rispetto a $\text{Cu}(\text{II})$ per cui K_{disp} risulta essere molto piccola. Ad esempio in acetonitrile $K_{\text{disp}} = 10^{-21}$.

$$\log K_{\text{disp}} = \frac{F(E_{\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0}^{\ominus} - E_{\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}}^{\ominus})}{2.303RT} \quad (4.5)$$

La posizione di tale equilibrio di disproporzione può essere alterata significativamente dalla presenza di agenti complessanti. Nel nostro caso il sistema catalitico è costituito da Cu^{I} complessato dal legante Me_6TREN e dal controione Br^- . Appare evidente che sono necessarie delle indagini relative ai cambiamenti che queste specie conferiscono alla coppia redox $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, al fine di determinare le proprietà del sistema catalitico.

La velocità del processo ATRP, R_p , dipende dalla velocità di addizione del radicale al monomero (propagazione k_p) ma anche dalla costante di equilibrio del processo di trasferimento atomico ($K_{\text{ATRP}} = k_{\text{att}}/k_{\text{deatt}}$) [8]:

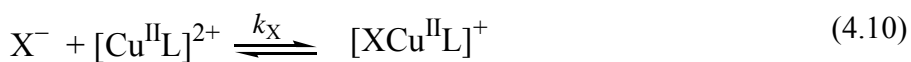
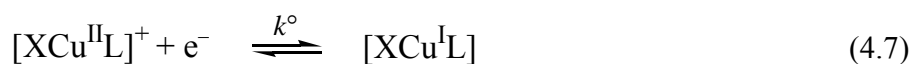
$$R_p = -\frac{dC_M}{dt} = k_p C_M C_{R\cdot} = \frac{k_p K_{\text{ATRP}} C_M C_{\text{RX}}^0 C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]}}{C_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]}} \quad (4.6)$$

in cui M è il monomero, L è il legante (es. Me_6TREN) e RX è un alogenuro organico usato come iniziatore. Poiché lo studio di questa Tesi è focalizzato sulla reazione di iniziazione di reazioni di ATRP, il monomero non viene introdotto nell'ambiente di reazione, ma bensì sono presenti l'iniziatore e il catalizzatore. Come si nota dall'equazione (4.6), il catalizzatore gioca un ruolo di estrema importanza sulla

cinetica del processo. Infatti quest'ultima dipende anche dalla concentrazione delle specie di rame attivanti e disattivanti, cioè $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ e $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$. La velocità di polimerizzazione, inoltre, cresce con la concentrazione dell'iniziatore e dipende dal rapporto tra la concentrazione dell'attivatore e del disattivatore. Si nota che la velocità di polimerizzazione non dipende dalla concentrazione del catalizzatore, ma bensì dal rapporto tra Cu(I)/Cu(II) perciò la concentrazione del catalizzatore da utilizzare può essere bassa.

L'attività dell'agente catalitico è correlata alla costante di equilibrio $K_{\text{ATRP}} = k_{\text{att}}/k_{\text{deatt}}$ e per ottenere un buon controllo l'equilibrio deve essere spostato verso la specie dormiente, cioè K_{ATRP} deve essere piccola. Il catalizzatore ideale, infatti, dovrebbe avere una k_{att} grande così da essere utilizzato a basse concentrazioni, ma una k_{deatt} alta per conferire un buon controllo.

La K_{ATRP} può essere espressa come la combinazione di quattro reazioni reversibili: l'ossidazione del metallo complessato conseguente al trasferimento elettronico (k°); l'omolisi del legame R-X (k_{RX}), la riduzione dell'atomo di alogeno a ione alogenuro, cioè l'affinità elettronica (k_{EA}) e, in fine, l'associazione dello ione alogenuro al complesso metallico, cioè la *halidophilicity* (k_{X}) [2]:

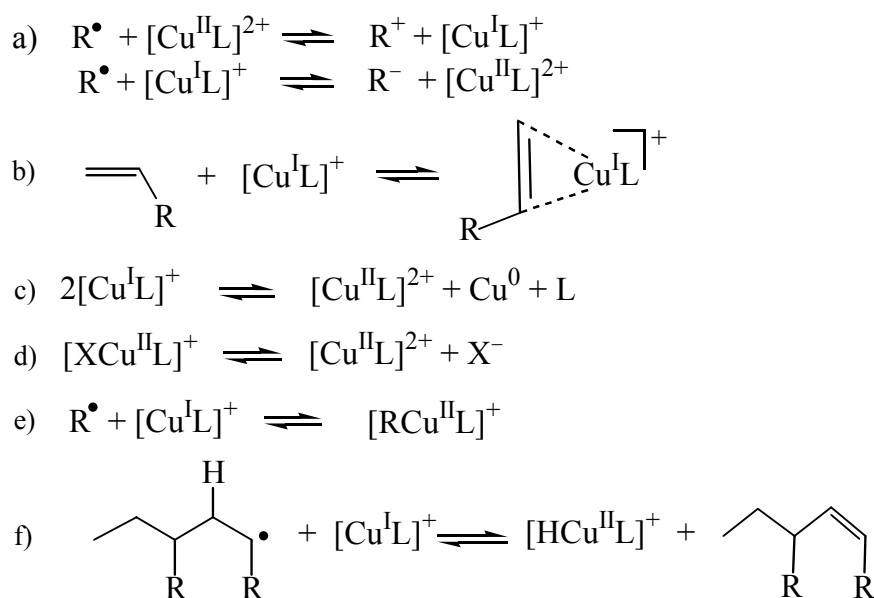


Si nota che due di queste reazioni vedono protagonista il complesso di rame e perciò la conoscenza delle proprietà elettrochimiche di tali complessi è fondamentale per lo studio della cinetica del processo. E' noto che legante e solvente possono modificare le proprietà elettroniche, steriche e di solubilità del catalizzatore e perciò modificare il comportamento cinetico del sistema.

Lo studio del sistema catalitico è di estrema importanza in quanto permette l'ottimizzazione del processo ATRP e quindi la riduzione delle reazioni secondarie.

L'ottimizzazione si può ottenere migliorando la performance del catalizzatore e la sua funzionalità. Le reazioni secondarie che possono avvenire sono riportate nello Schema 4.1:

- reazioni di trasferimento elettronico tipo OSET tra il metallo di transizione complessato e il radicale organico, che limitano la conversione della reazione globale, causando la terminazione della polimerizzazione;
- la coordinazione del monomero, che causa la perdita di controllo da parte del catalizzatore della reazione; questa reazione può essere evitata scegliendo un legante tetradentato e aggiungendo al sistema di reazione un sale alogenato;
- la disproporzione, che può essere limitata scegliendo un opportuno legante e solvente;
- la dissociazione/coordinazione del solvente: la dissociazione di X dal complesso metallico è seguita dalla coordinazione del solvente e questo abbassa la concentrazione del deattivatore e la reazione di polimerizzazione diventa meno controllata; si risolve aggiungendo sale alogenato che sopprime la solvolisi;
- la formazione di specie organometalliche;
- β -H estrazione.



Schema 4.1 Possibili reazioni secondarie di un processo ATRP

Gli aspetti fondamentali del trasferimento elettronico ai complessi di Cu che sono stati studiati in questo lavoro di Tesi, al fine di conoscere il comportamento del catalizzatore, e che saranno descritti in questo Capitolo sono: l'effetto del legante e dell'anione alogenuro sul potenziale di riduzione della coppia $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$, il coefficiente di diffusione D che è importante, come nel caso degli alogenuri alchilici precedentemente studiati, come dato da utilizzare nel programma di simulazione *DigiSim 3.03* e la costante di trasferimento elettronico k° .

Il catalizzatore $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ utilizzato negli studi cinetici che affronteremo nei successivi capitoli, è stato generato in situ aggiungendo in questo ordine: rame triflato, il legante Me_6TREN e il sale TEABr . Perciò in questa sezione saranno studiate le modifiche elettrochimiche che l'aggiunta di ogni specie conferiva alla coppia $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$. Si è determinato poi il coefficiente di diffusione D e la costante di trasferimento elettronico k° dei complessi $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$. Il tutto in entrambi i solventi (CH_3CN e DMSO).

4.2 – Effetto del legante Me_6TREN e di TEABr

È stato indagato il comportamento voltammetrico del rame libero, introdotto inizialmente come Cu(II) triflato ($\text{Cu}(\text{OTf})_2$), in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M e in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M, su GC a 25 °C. Il $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ è il precursore di una vasta serie di complessi di rame con leganti azotati. In particolare, l'interesse è centrato sulla coppia $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$. I responsi voltammetrici di $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ sono riportati in Fig 4.1 e Fig 4.2 rispettivamente per CH_3CN e DMSO .

Si osservano due coppie di picchi attribuibili rispettivamente alla coppia $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ e alla coppia $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$:



La prima coppia (a potenziali più positivi) è riferita alla riduzione reversibile di Cu^{2+} (4.11). La successiva coppia è attribuita alla riduzione di Cu^+ a rame metallico,

il quale si deposita sulla superficie dell'elettrodo; infatti il processo di ossidazione associato al secondo picco di riduzione consiste nello stripping del Cu^0 elettrodepositato. Poiché gli stati di ossidazione del rame di interesse nei processi di ATRP sono Cu(II) e Cu(I) , in tutta l'analisi cinetica ci siamo focalizzati sulla prima coppia redox, quella relativa al $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$

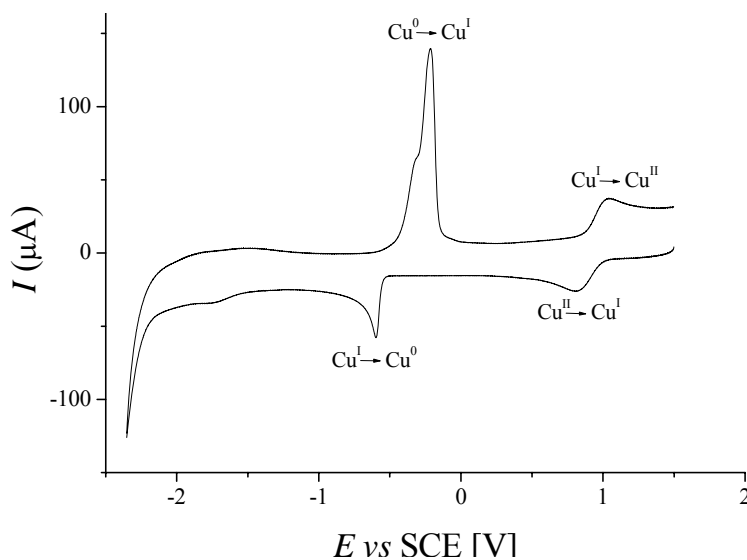


Fig. 4.1 Voltammetria di Cu(OTf)_2 1 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M su GC a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$.

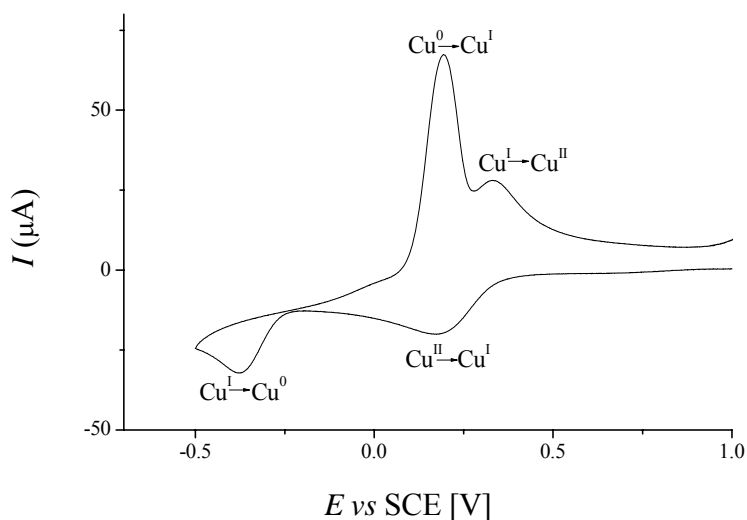


Fig. 4.2 Voltammetria di Cu(OTf)_2 1 mM in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M su GC a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$.

A questo punto, l'analisi è proseguita osservando l'effetto del legante e di $(C_2H_5)_4NBr$ sul responso voltammetrico della coppia Cu^{II}/Cu^I . Si è sempre utilizzato come legante Me_6TREN , uno dei migliori finora apparsi in letteratura. Poiché il Cu^{II} forma complessi con ioni alogenuri, che sono comunque presenti nell'ambiente di reazione di un processo ATRP, successivamente all'aggiunta del legante Me_6TREN è stato introdotto anche $(C_2H_5)_4NBr$, al fine di esaminare l'effetto di Br^- sulle proprietà redox del Cu^{II} . Le Fig 4.3, Fig 4.4, Fig 4.5 e Fig 4.6 mostrano la voltammetria ciclica del Cu^{II} in assenza e presenza del legante e di TEABr.

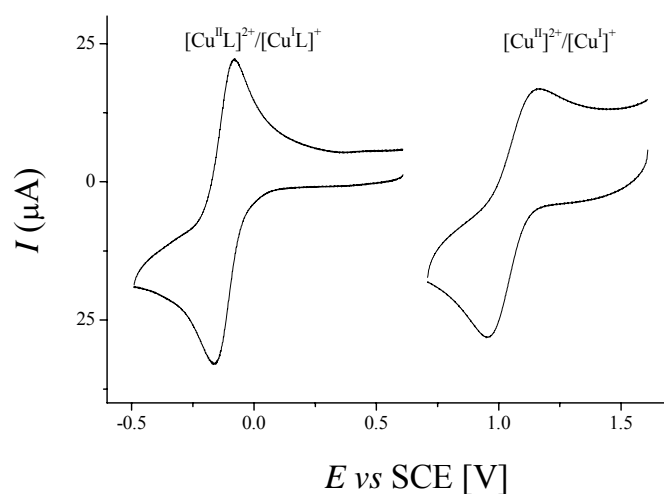


Fig. 4.3 Voltammetrie cicliche di $Cu(OTf)_2$ 1 mM in $CH_3CN + Et_4BF_4$ 0.1 M registrate a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ in assenza e in presenza di Me_6TREN 1 mM.

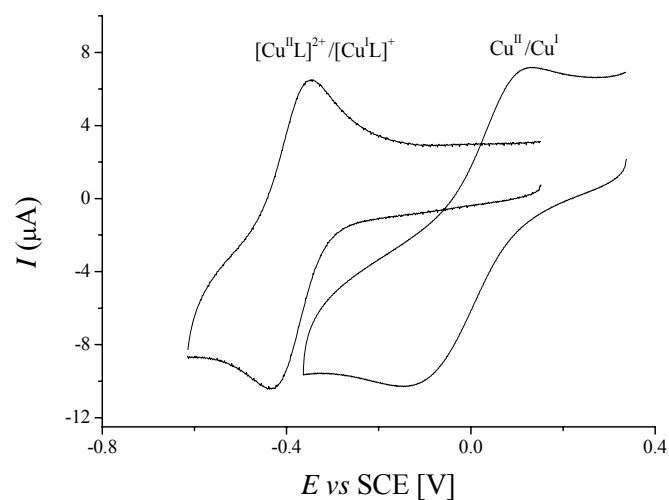


Fig. 4.4 Voltammetrie cicliche di $Cu(OTf)_2$ 1 mM in $DMSO + Et_4BF_4$ 0.1 M registrate su GC a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$ in assenza e in presenza di Me_6TREN 1 mM..

Senza il legante Me₆TREN la riduzione di Cu^{II} a Cu^I avviene a potenziali molto positivi, mentre con la presenza del legante il potenziale si sposta a valori più negativi perché il Cu^{II} coordinato da L diventa più stabile rispetto a Cu^{II} solvatato e perciò la sua riduzione a Cu^I diventa più difficile. È per questo che il legante Me₆TREN è uno dei leganti migliori, poiché il potenziale della coppia Cu^{II}Me₆TREN/Cu^IMe₆TREN è il più negativo tra tanti complessi con leganti diversi.

Inoltre la reazione



è quantitativa, perciò è sufficiente introdurre nell'ambiente di reazione una quantità equimolare di legante.

I valori di E° (V vs SCE) per la coppia $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ in CH₃CN e DMSO sono stati calcolati come valori medi tra i valori ricavati da tutti gli esperimenti in cui compariva la suddetta coppia. I risultati sono i seguenti:

$$E^\circ_{\text{CH}_3\text{CN}} = -0.155 \text{ V vs SCE}$$

$$E^\circ_{\text{DMSO}} = -0.292 \text{ V vs SCE}$$

Si nota che il valore di E° in DMSO è 137 mV più negativo di quello in CH₃CN. Questo indica che DMSO ha la capacità di complessare il Cu^{II} in modo migliore rispetto CH₃CN. Ciò significa che il Cu^{II} è più stabile in DMSO rispetto a CH₃CN. In effetti questo risultato è perfettamente in linea con dati di letteratura che indicano che $K_{\text{disp}}(\text{DMSO}) \gg K_{\text{disp}}(\text{CH}_3\text{CN})$.

L'aggiunta di (C₂H₅)₄NBr (TEABr) ad una soluzione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ provoca un ulteriore spostamento negativo del picco relativo alla coppia Cu^{II}/Cu^I, poiché $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ forma un nuovo complesso con lo ione bromuro, che stabilizza ulteriormente questo stato di ossidazione. In Fig. 4.5 e Fig. 4.6 sono riportate le modifiche osservate per il responso voltammetrico di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ in CH₃CN e DMSO in seguito a aggiunte progressive di TEABr. Come si può ben vedere, le aggiunte progressive di Br⁻ evidenziano la comparsa di una nuova coppia di picchi, attribuibile alla riduzione reversibile del complesso misto $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$; la sua

formazione è quantitativa, poiché dopo l'aggiunta di una quantità equimolare di ione alogenuro il picco di riduzione del complesso $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ scompare completamente. L'aggiunta di ulteriore quantità di Br^- fa spostare leggermente a potenziali più negativi la nuova coppia di picchi che diventa anche più reversibile, specialmente in CH_3CN . Il fatto che non si osservino nuovi picchi voltammetrici anche in presenza di un largo eccesso di Br^- (10 volte rispetto a $\text{Cu}(\text{II})$) fa pensare che non si formino nuovi complessi misti.

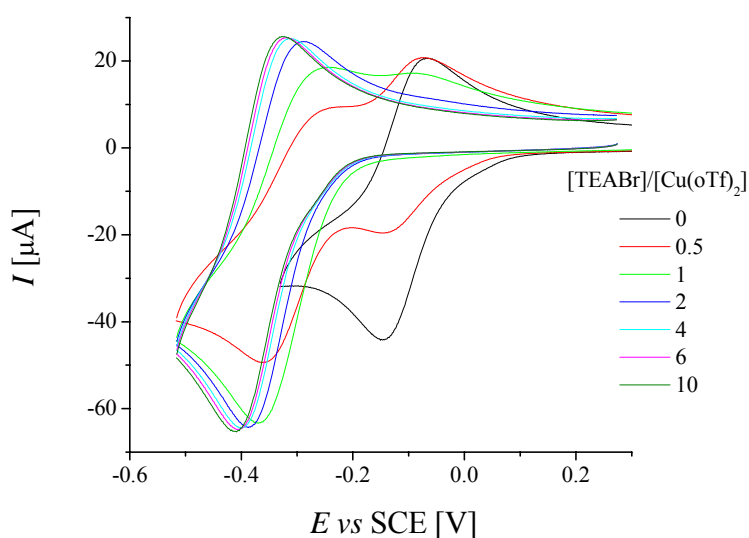


Fig. 4.5 Voltammetrie cicliche della coppia $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ a 0.2 Vs^{-1} in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4 0.1 \text{ M}$ a diverse aggiunte di TEABr.

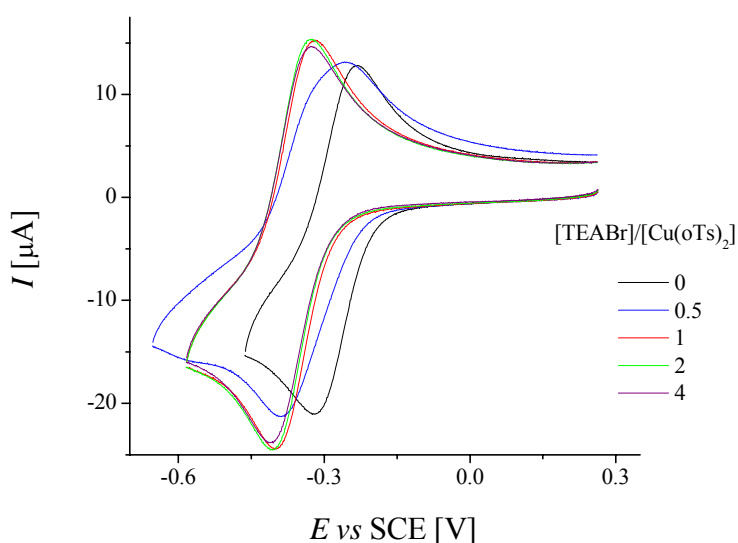


Fig. 4.6 Voltammetrie cicliche della coppia $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ a 0.2 Vs^{-1} in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4 0.1 \text{ M}$ a diverse aggiunte di TEABr.

I responsi voltammetrici osservati partendo da $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ e aggiungendo successivamente il legante L e Br^- possono essere spiegati considerando le seguenti reazioni:



Poiché in ogni step si genera un nuovo complesso di rame, che è più stabile del suo precursore, il potenziale standard di riduzione diminuisce nel seguente ordine:

$$E^\circ([\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}]^+) > E^\circ([\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+) > E^\circ([\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+/\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}).$$

Si vede che la coppia $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ ha un comportamento reversibile dovuto alla reazione (4.16). In presenza di Br^- a concentrazioni inferiori a quella di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$, i due complessi $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ coesistono in soluzione e il responso voltammetrico rappresenta due processi redox. Ad esempio, in CH_3CN l'aggiunta di TEABr in quantità pari alla metà del sale di rame introdotto come precursore, produce due coppie reversibili a due potenziali di riduzione diversi. Questi si possono spiegare dalla seguente reazione, che è praticamente quantitativa:

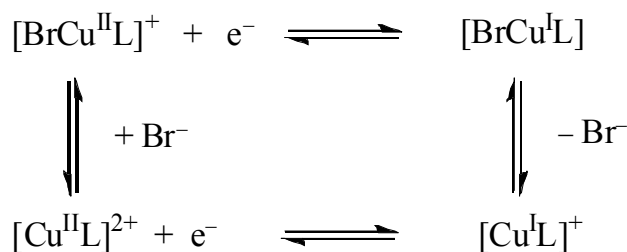


Si nota che metà della quantità di rame introdotto reagisce con lo ione Br^- che subisce poi la reazione (4.18) dando la coppia reversibile corrispondente; il rame rimanente resta complessato dal solo legante e si riduce attraverso la reazione (4.16) al proprio potenziale. Aumentando la concentrazione di TEABr introdotta, cioè superando il rapporto 1:1, il rame è totalmente complessato con Br^- , oltre che con Me_6TREN , e la sola coppia presente è quella associata alla reazione (4.18).

Come si può notare dalle Fig. 4.5 e Fig. 4.6, si possono osservare due coppie di picchi distinte solo nel caso di CH₃CN come solvente. La possibilità di osservare o meno due coppie di picchi dipende dalla differenza di potenziali standard dei due trasferimenti elettronici (eq. 4.16) e (eq. 4.18). I potenziali redox dei due complessi sono molto simili in DMSO per cui si osserva solo una coppia di picchi allargata e un po' deformata. Invece in CH₃CN la differenza tra $E^\circ([\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+)$ e $E^\circ([\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+/\text{Br}^{\text{I}}\text{CuL})$ è sufficientemente grande da permettere la separazione delle due coppie di picchi. In entrambi i solventi, aumentando la concentrazione di Br⁻ si passa dalla coppia di picchi del complesso [Cu^{II}L]²⁺ a quella del complesso misto [BrCu^{II}L]⁺.

Il meccanismo proposto certamente riesce a spiegare il quadro complessivo dell'effetto di Br⁻, ma un esame più dettagliato dei responsi voltammetrici dimostra che il processo è più complesso. Infatti, come si può notare in Fig. 4.5 l'aggiunta di una quantità equimolare di Br⁻ alla soluzione di [Cu^{II}L]²⁺ fa sparire completamente il picco di riduzione del complesso e questo è una chiara evidenza che il complesso [Cu^{II}L]²⁺ si è completamente trasformato in un'altra specie, presumibilmente il complesso misto [BrCu^{II}L]⁺. Tuttavia, si possono fare due osservazioni che apparentemente sembrano in conflitto con questa interpretazione. In primo luogo, il picco di ossidazione associato al nuovo picco catodico è molto piccolo ($i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}} < 1$). Il rapporto $i_{\text{pa}}/i_{\text{pc}}$ cresce con la concentrazione di Br⁻ fino a raggiungere l'unità in presenza di un eccesso dello ione alogenuro. La seconda osservazione riguarda il picco di ossidazione di [Cu^IL]⁺, cioè il picco anodico associato alla riduzione del complesso [Cu^{II}L]²⁺. Come si può vedere questo picco è presente anche quando il picco di riduzione di [Cu^{II}L]²⁺ è completamente scomparso. Anche questo picco anodico dipende dalla concentrazione di Br⁻, diminuendo fino a scomparire all'aumentare di [Br⁻].

Queste osservazioni dimostrano che il meccanismo del processo elettrochimico in presenza di Br⁻ è più complesso di quello rappresentato dalla sequenza di reazioni (4.14 - 4.18). In particolar modo, si deve tener conto che il complesso [Cu^IL]⁺ può formarsi dalla riduzione di [BrCu^{II}L]⁺. Probabilmente la specie [BrCu^IL] che si genera per riduzione di [BrCu^{II}L]⁺ al secondo picco non è molto stabile e si dissocia a Br⁻ e [Cu^IL]⁺. Proponiamo il meccanismo quadrato riportato nello Schema 4. 2



Schema 4.2 Meccanismo quadrato per la riduzione del complesso $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$.

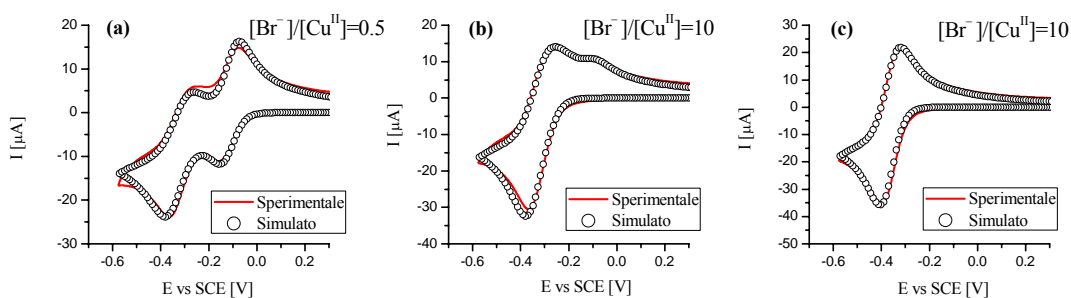


Fig. 4.7. Voltammetrie cicliche di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ a 0.2 Vs^{-1} in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M a diverse aggiunte di TEABr; confronto tra esperimenti e simulazione.

Per verificare questo meccanismo, il processo è stato indagato mediante simulazione digitale con il programma *DigiSim 3.03*. La Fig. 4.7 riporta alcuni voltammogrammi simulati confrontati con voltammogrammi ciclici sperimentali. Come si può vedere l'accordo è molto buono. Il complesso misto $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ dà per riduzione una specie non molto stabile che si dissocia reversibilmente in $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ e Br^- .



La conseguenza di questa reazione chimica successiva al trasferimento elettronico è che nella scansione di ritorno solo una parte del complesso elettrogenato $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ è disponibile per essere riossidato e quindi $i_{\text{pa}} < i_{\text{pc}}$. Un'altra conseguenza è che quella frazione di $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ che si era trasformata in $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ è ora ossidabile al potenziale di ossidazione della coppia $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$. La posizione dell'equilibrio di reazione (4.20) dipende dalla concentrazione di Br^- . Un aumento di $[\text{Br}^-]$ fa spostare l'equilibrio verso sinistra, aumentando così la concentrazione di

$[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ all'equilibrio. Questo significa che l'effetto della reazione chimica di dissociazione sul responso voltammetrico può essere limitato o addirittura eliminato scegliendo opportunamente la concentrazione di Br^- .

Siccome la specie attiva dal punto di vista elettrocatalitico è $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$, abbiamo utilizzato un eccesso di TEABr per avere la certezza che tutto il rame introdotto fosse complessato con Br^- , oltre che con il legante, e che l'effetto della reazione (4.20) fosse trascurabile. Le condizioni sperimentali che garantiscono queste esigenze sono $[\text{Br}^-]/[\text{Cu}^{\text{II}}] = 10$ in CH_3CN e $[\text{Br}^-]/[\text{Cu}^{\text{II}}] = 4$ in DMSO. I voltammogrammi in acetonitrile e DMSO registrati in queste condizioni sono riportati in Fig. 4.8 e Fig. 4.9.

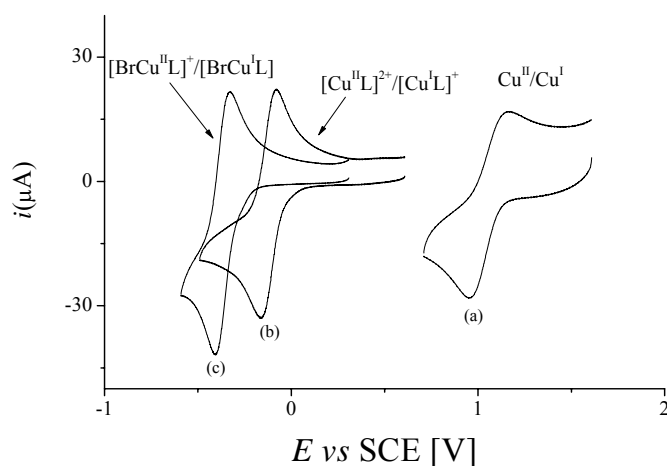


Fig. 4.8 Voltammetria ciclica di a) $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 1 mM; b) $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 1 mM + Me_6TREN 1 mM; c) $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 1 mM + Me_6TREN 1 mM + TEABr 10 mM, in CH_3CN + Et_4BF_4 0.1 M su GC a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$.

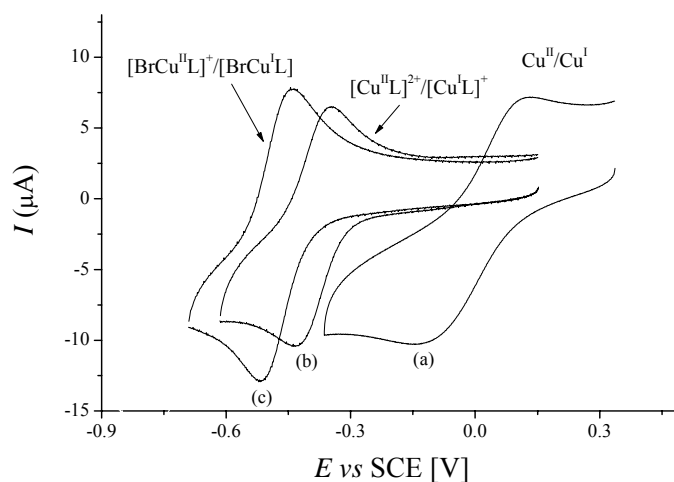


Fig. 4.9 Voltammetria ciclica di a) $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 1 mM; b) $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 1 mM + Me_6TREN 1 mM; c) $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ 1 mM + Me_6TREN 1 mM + TEABr 4 mM, in DMSO + Et_4BF_4 0.1 M su GC a $\nu = 0.2 \text{ Vs}^{-1}$.

I valori di E° (V vs SCE) per la coppia $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ in CH_3CN e DMSO sono stati calcolati come valori medi tra i valori ricavati da tutti gli esperimenti in cui compariva tale coppia. I risultati sono i seguenti:

$$E^\circ_{\text{CH}_3\text{CN}} = -0.357 \text{ V vs SCE}$$

$$E^\circ_{\text{DMSO}} = -0.353 \text{ V vs SCE}$$

In questo caso i potenziali sono praticamente uguali poiché il solvente non ha più il ruolo di legante come nel caso della coppia $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$, ma solvata semplicemente il complesso in quanto è stato scalzato da Br^- . Si sa che meno l'anione Br^- è solvatato, più fortemente riesce a complessare il rame e così il potenziale della coppia diventa più negativo. Nel nostro caso i solventi hanno la stessa capacità di solvatazione dell'anione. In più la differenza tra $E^\circ_{\text{CH}_3\text{CN}}$ per $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ e $E^\circ_{\text{CH}_3\text{CN}}$ per $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ è pari a 202 mV in acetonitrile, valore confrontabile con quello riportato in letteratura di 240 mV [11].

I potenziali della coppia $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ nelle diverse condizioni sono raccolti nella tabella 4.1.

Tabella 4.1 Valori di E° per $[\text{Cu}]^{2+} / [\text{Cu}]^+$, $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$, $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ in CH_3CN e DMSO

	CH₃CN	DMSO
$E^\circ([\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}]^+)$	1.059	-0.002
$E^\circ([\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+) \text{ (V vs SCE)}$	-0.155	-0.292
$E^\circ([\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]) \text{ (V vs SCE)}$	-0.357	-0.353

4.3 – Determinazione del coefficiente di diffusione D delle specie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$

Come nel caso degli alchil bromuri utilizzati come iniziatori, anche per i complessi di rame abbiamo utilizzato delle misure di voltammetria ciclica per

determinare il coefficiente di diffusione D , indispensabile per la successiva trattazione cinetica. I complessi avevano un comportamento reversibile e la determinazione di D si basa sulla seguente equazione della corrente di picco catodica I_{pc} :

$$I_{pc} = 0.4463nFAC^*(nF/RT)^{1/2}D^{1/2}v^{1/2} \quad (4.21)$$

in cui: A è l'area dell'elettrodo GC, determinata precedentemente (sezione 2.2), C^* è la concentrazione del complesso in soluzione e n è il numero di elettroni scambiati nella reazione di trasferimento elettronico. Poiché n , A , C^* , D e T sono costanti durante l'esperimento, si sono registrati diversi voltammogrammi a differenti velocità di scansione (Fig 4.10) e si è plottato I_{pc} contro $v^{1/2}$ (Fig 4.11). Quest'ultimo grafico è una retta la cui pendenza $\partial I_{pc}/\partial v^{1/2}$ è data dall'equazione (4.22) da cui si è ricavato D :

$$\partial I_{pc}/\partial v^{1/2} = 0.4463nFAC^*(nF/RT)^{1/2}D^{1/2} \quad (4.22)$$

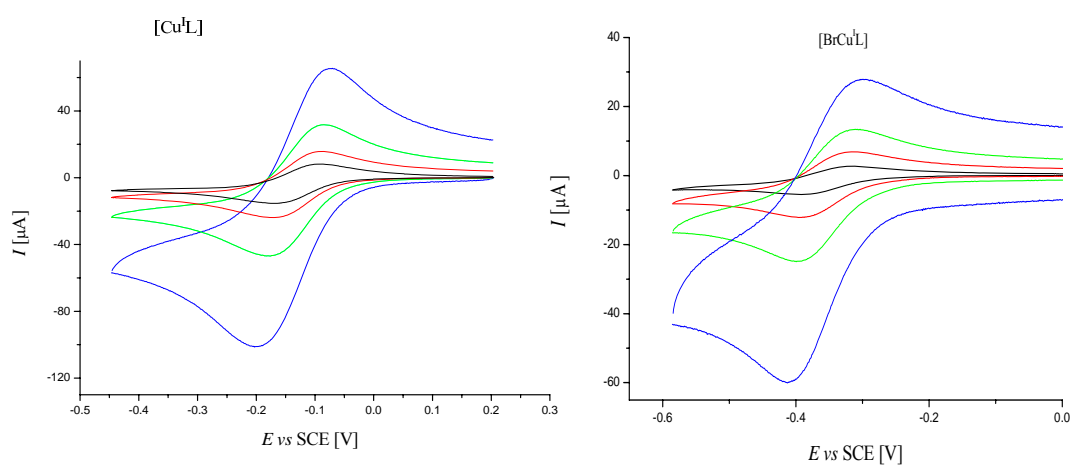


Fig. 4.10 Voltammetrie cicliche della coppia $[Cu^I L]^2+/[Cu^{II} L]^+$ e $[BrCu^{II} L]^+/[BrCu^I L]$ a diverse velocità di scansione in $CH_3CN + Et_4BF_4$ 0.1 M su GC.

Nella Tab. 4.2 riportiamo i valori determinati nei due solventi. Come ci si aspetta, i valori dei coefficienti di diffusione in acetonitrile sono più grandi rispetto a DMSO. Questo rispecchia la mobilità delle molecole nei due diversi ambienti di reazione: poiché la viscosità del DMSO è circa sei volte più grande rispetto a quella

dell'acetonitrile, le molecole riescono a muoversi più facilmente in quest'ultimo solvente e presentano così valori di coefficiente di diffusione più grandi rispetto a DMSO.:

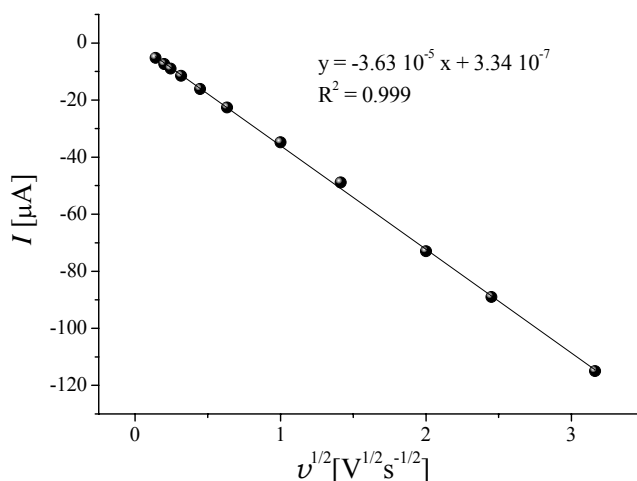


Fig. 4.11 Andamento di I_{pc} contro $v^{1/2}$ per la determinazione di D del complesso $[BrCu^{II}L]^+$ in CH_3CN + Et_4BF_4 0.1 M.

Tabella 4.2 Valori dei coefficienti di diffusione dei complessi $[Cu^{II}L]^{2+}$ e $[BrCu^{II}L]^+$ in CH_3CN e DMSO a 25°C

	$D_{CH_3CN} (cm^2s^{-1})$	$D_{DMSO} (cm^2s^{-1})$
$[Cu^{II}L]^{2+}$	$2.9 \times 10^{-6} \pm 0.5 \times 10^{-6}$	$5.7 \times 10^{-7} \pm 0.9 \times 10^{-7}$
$[BrCu^{II}L]^+$	$6.3 \times 10^{-6} \pm 0.6 \times 10^{-6}$	$1.23 \times 10^{-6} \pm 0.02 \times 10^{-6}$

4.4 – Determinazione della costante standard di trasferimento elettronico eterogeneo k^o

La costante standard di TE, k^o , è definita come la costante di velocità di un trasferimento elettronico eterogeneo al potenziale standard del sistema redox, cioè quando la *driving force* del processo è zero. Essa rappresenta una proprietà intrinseca

di un sistema redox sulla superficie dell'elettrodo: ad un alto valore di k° corrisponde un TE veloce e viceversa.

k° è un parametro importante nell'ambito di questa Tesi, poiché è richiesto il suo valore da utilizzare nel programma di simulazione *DigiSim 3.03* al fine di ottenere i valori della costante di attivazione k_{att} .

Considerando una reazione di TE generica:



k° è relazionata al seguente parametro cinetico:

$$\Psi = \frac{k^\circ}{(D_O^{1-\alpha} D_R^\alpha (n\pi F / RT)\nu)^{1/2}} \quad (4.24)$$

in cui α è il coefficiente di trasferimento elettronico, D è il coefficiente di diffusione, ν è la velocità di scansione e F è la costante di Faraday. L'espressione risulta semplificata nel caso che $D_O = D_R$:

$$\Psi = \frac{k^\circ}{(D_O (n\pi F / RT)\nu)^{1/2}} \quad (4.25)$$

Se il trasferimento elettronico non è molto veloce, può essere utilizzata l'espressione (4.25) e si può ricavare il valore di k° da misure di voltammetria ciclica.

In letteratura è presente una curva di lavoro teorica che mette in relazione $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ con Ψ ; k° può essere ricavata confrontando la curva teorica con i valori di ΔE_p ottenuti sperimentalmente a diverse velocità di scansione.

Sia $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ che $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{Me}_6\text{TREN}$) sono stati analizzati tramite voltammetria ciclica a diverse velocità di scansione da 0.02 Vs^{-1} a 20 Vs^{-1} e k° è stata determinata attraverso il fitting dei dati sperimentali sulla curva teorica. Un esempio è riportato in Fig. 4.12 per $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M.

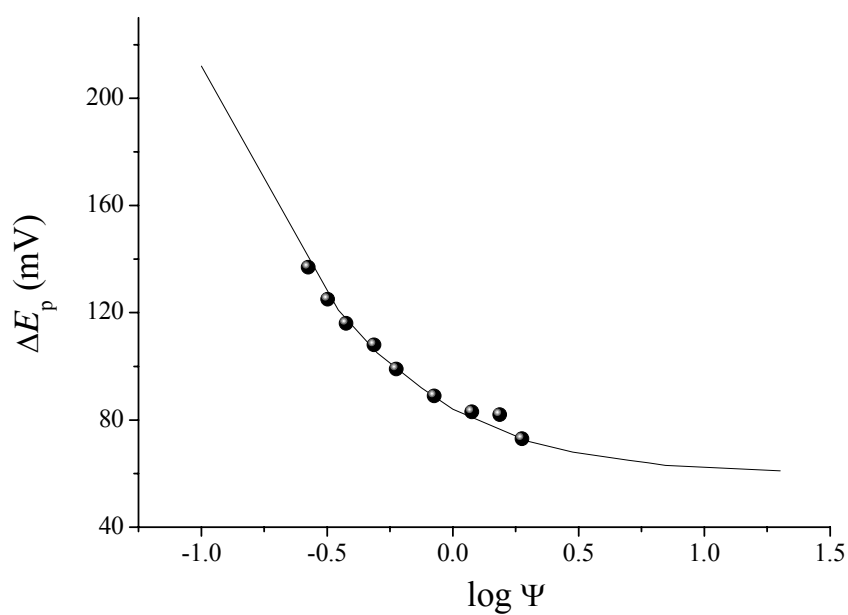


Fig. 4.12 Determinazione di k° per $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$ a 25°C su GC.

I risultati per i due solventi sono riportati in Tabella 4.3.

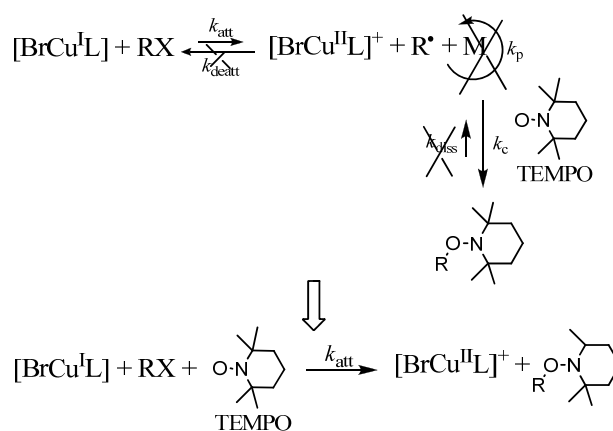
Tabella 4.3 Valori di k° per i complessi $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ in CH_3CN e DMSO a 25°C .

	$k^\circ_{\text{CH}_3\text{CN}} (\text{cm s}^{-1})$	$k^\circ_{\text{DMSO}} (\text{cm s}^{-1})$
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$	$(1.95 \pm 0.04) \times 10^{-2}$	$(4.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$
$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$	$(2.9 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$(7 \pm 2) \times 10^{-3}$

DETERMINAZIONE DELLE COSTANTI CINETICHE DI ATTIVAZIONE NELLA ATRP

5.1 – Considerazioni preliminari

Come è stato già citato nell'Introduzione, il meccanismo basilare di una ATRP coinvolge lo scambio reversibile tra due stati di ossidazione del complesso del metallo di transizione, tipicamente rame. La rottura omolitica del legame R-X dell'iniziatore da parte di $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ genera il radicale R^\bullet e il complesso $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ (k_{att}). Il radicale può propagare (k_p), subire una reazione di terminazione (k_t) o essere reversibilmente disattivato da $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ (k_{deatt}). In una ATRP, la presenza di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ è fondamentale per ridurre la concentrazione dei radicali attraverso il processo di deattivazione e perciò per controllare l'equilibrio tra la reazione di attivazione e deattivazione ($k_{\text{deatt}} > k_{\text{att}}$). In questa sezione, lo scopo è quello di determinare la costante di attivazione della reazione tra il catalizzatore $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ e i cinque alogenuri oggetto di indagine, per cui non è stato mai introdotto nell'ambiente di reazione il monomero. Poiché $k_{\text{deatt}} > k_{\text{att}}$, lo studio della reazione di attivazione è stato condotto in presenza del catturatore dei radicali R^\bullet , TEMPO, come viene delucidato dal seguente schema 5.1:



Schema 5.1 Schema generale di una reazione di attivazione di ATRP in presenza del catturatore di radicali TEMPO.

In genere il valore della K_{ATRP} è piccolo poiché $k_{\text{deatt}} > k_{\text{att}}$, ma le costanti di attivazione e deattivazione devono essere sufficientemente grandi per garantire un buon controllo della polimerizzazione.

Come ricordato nell'Introduzione, gli studi sul processo ATRP sono stati finora dedicati principalmente a determinare i parametri termodinamici dei vari processi coinvolti, mentre l'interesse cinetico è stato generalmente limitato alla velocità complessiva di polimerizzazione. Peraltro le conoscenze cinetiche sono fondamentali per il futuro sviluppo della ATRP; in particolare la determinazione delle costanti di velocità della reazione di attivazione e deattivazione. Ancora più importante è la correlazione tra queste costanti di velocità (k_{att} e k_{deatt} e quindi $K_{\text{ATRP}} = k_{\text{att}}/k_{\text{deatt}}$) con le proprietà redox dei diversi attori della ATRP, come: il catalizzatore e l'iniziatore RX, oltre a parametri come la temperatura e il solvente. In questa Tesi l'attenzione è centrata sulla reazione di attivazione, caratterizzata dalla costante cinetica k_{att} . La determinazione diretta della costante di deattivazione, k_{deatt} , è più difficile. D'altro canto, è possibile determinare quest'ultima costante dall'equazione $k_{\text{deatt}} = k_{\text{att}}/K_{\text{ATRP}}$ se si conoscono i valori di k_{att} e K_{ATRP} .

Come si può osservare dall'equazione (5.1) e (5.2), le costanti k_{att} e k_{deatt} che determinano l'equilibrio di una ATRP, contribuiscono alla velocità di polimerizzazione (R_p) e influenzano la polidispersività (M_w/M_n). Perciò tutti i fattori che influenzano tali costanti cinetiche sono d'importanza cruciale per controllare la reazione e per il futuro sviluppo di processi ATRP.

$$R_p = k_p C_M \frac{k_{\text{att}} C_{\text{Pn-X}}^0 C_{[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]}^0}{k_{\text{deatt}} C_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+}^0} \quad (5.1)$$

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{k_p C_{\text{RX}}^0}{k_{\text{deatt}} C_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+}^0} \left(\frac{2}{p} - 1 \right) \quad (5.2)$$

in cui p rappresenta la frazione di monomero convertito.

In questo capitolo utilizziamo la metodologia elettrochimica (voltammetria ciclica) e il programma di simulazione *DigiSim 3.03* per determinare la costante di attivazione (k_{att}) e la costante di equilibrio (K_{ATRP}) dei cinque alchil bromuri da noi

scelti come iniziatori. Dai valori di queste due costanti è stato possibile, inoltre, determinare la costante di deattivazione k_{deatt} . Abbiamo inoltre determinato la k_{att} per due iniziatori (metil 2-bromopropionato e benzil bromuro) a diverse temperature per approfondire il meccanismo della reazione di iniziazione (OSET o ISET).

5.2 – Determinazione della k_{att} e K_{ATRP} di metil 2-bromopropionato

Come citato nell'Introduzione, la reazione di attivazione, tra catalizzatore ed RX può essere un esempio di catalisi redox omogenea. In fase omogenea si evitano gli effetti di superficie: il catalizzatore ha un TE reversibile all'elettrodo e la riduzione di RX avviene in fase omogenea senza il coinvolgimento della superficie elettrodica. Il processo catalitico è controllato dalla k_{att} che può essere determinata sperimentalmente. La determinazione della costante di attivazione e della costante di equilibrio è stata ottenuta attraverso l'utilizzo di un programma di simulazione *DigiSim 3.03*. La simulazione richiede la conoscenza del meccanismo di reazione e di alcuni parametri, quali il coefficiente di diffusione dell'iniziatore e del catalizzatore, la costante di trasferimento elettronico eterogeneo, l'area dell'elettrodo. Le reazioni da considerare in questo ambito sono riportate nello Schema 5.2. In realtà, dopo un'accurata ricerca bibliografica, si è visto che le reazioni (5.5), (5.6) e (5.7) possono essere trascurate [30].

Dal punto di vista sperimentale, l'aggiunta di RX a una soluzione di catalizzatore provoca diverse modifiche al responso voltammetrico della coppia ($[BrCu^{II}L]^+/[BrCu^I L]$): diminuisce ed eventualmente scompare il picco anodico mentre il picco catodico cresce. L'aumento della corrente del picco di riduzione rappresenta l'efficienza catalitica del sistema che è definita dal *grado di catalisi* che è espresso dal rapporto i_p/i_p° , dove i_p è la corrente del picco catalitico e i_p° la corrente del picco del solo catalizzatore. Il grado di catalisi dipende dal rapporto di concentrazione tra l'iniziatore (RX) e il catalizzatore: $\gamma = C_{RX}/C_{cat}$.

Il responso voltammetrico è inoltre influenzato dalla velocità di scansione del potenziale come si può osservare dai grafici in Fig. 5.1.

Aumentando ν il grado di catalisi diminuisce, mentre compare e cresce progressivamente il picco anodico; il sistema tende a un comportamento reversibile. Il grado di catalisi può essere messo in relazione con un parametro cinetico λ

$$\lambda = RTk_{\text{att}}C_{\text{cat}}/F\nu \quad (5.10)$$

Quindi è possibile determinare k_{att} confrontando i dati sperimentali con le curve teoriche di lavoro. La procedura sperimentale consisteva in: (i) registrare una serie di voltammogrammi a diverse velocità di scansione del solo catalizzatore, (ii) aggiungere una certa quantità di RX per ottenere un determinato e predefinito valore di γ , e (iii) ripetere la stessa serie di voltammogrammi precedentemente registrati per il catalizzatore. Ad ogni velocità di scansione si misuravano i_p° e i_p e veniva costruito un grafico di $\log(i_p/i_p^\circ)$ vs. $\log(RTC_{\text{cat}}/F\nu)$. Il fitting di questo su un'appropriata curva di lavoro, costruita attraverso *DigiSim 3.03*, ha permesso la determinazione sia di k_{att} che K_{ATRP} .

La procedura usata per la determinazione di k_{att} e K_{ATRP} mediante fitting dei dati sperimentali sulle curve di lavoro era la seguente. Veniva costruito un grafico dei dati sperimentali sottoforma di $\log(i_p/i_p^\circ)$ vs. $\log(RTC_{\text{cat}}/F\nu)$. Questo veniva poi confrontato con le curve di lavoro costruite mediante simulazione del processo nelle stesse condizioni sperimentali usate. Tale confronto permetteva di individuare alcune curve di lavoro parametriche in K_{ATRP} che potevano dare un fitting soddisfacente. A questo punto per raffinare la scelta sulla curva di lavoro, che dà automaticamente il valore di K_{ATRP} , e per determinare il valore di k_{att} , i dati venivano fittati su ciascuna delle curve selezionate usando il programma *SigmaPlot*. Per far ciò è necessario avere a disposizione equazioni analitiche che esprimano gli andamenti $\log(i_p/i_p^\circ)$ vs. $\log(RTk_{\text{att}}C_{\text{cat}}/F\nu)$ rappresentati dalle curve di lavoro. Perciò i dati teorici usati per costruire le curve di lavoro venivano prima analizzati mediante regressione usando il programma *SigmaPlot*. Le curve teoriche sono delle sigmoidi per cui si utilizzava come funzione interpolante l'equazione (5.11) in cui variavano tre parametri. Il programma consente di realizzare il miglior fitting ottimizzando i tre parametri aggiustabili.

$$y = \frac{a}{1 + e^{-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)}} \quad (5.11)$$

Tutti i dati teorici vengono interpolati molto bene dall'equazione (5.11) con coefficienti di correlazione $R^2 > 0.999$. Alcuni esempi dell'interpolazione dei dati teorici dall'equazione (5.11) sono riportati in Fig. 5.2. La regressione restituisce i valori dei tre parametri a , b e x_0 . Una volta ottenuta un'equazione per ogni curva i dati sperimentali venivano fittati sulle equazioni appropriate. A tale fine l'equazione (5.11) veniva riscritta come

$$y = \frac{a}{1 + e^{-\left[\frac{(x+z)-x_0}{b}\right]}} \quad (5.12)$$

Sono noti i parametri a , b e x_0 nell'equazione (5.12). Quindi facendo coincidere y e x rispettivamente con i dati sperimentali di $\log(i_p/i_p^\circ)$ e $\log(RTk_{att}C_{cat}/Fv)$, veniva fatto il fitting dei dati ottimizzando il parametro z che rappresenta $\log k_{att}$.

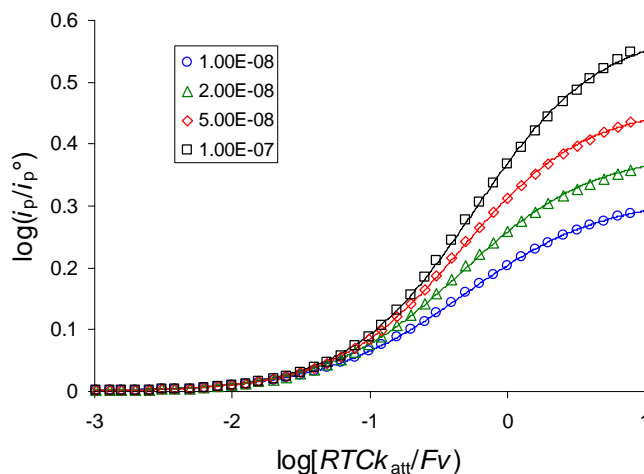


Fig.5.2. Curve di lavoro ottenute mediante simulazione del processo ATRP riportato in Schema 5.2 per diversi valori di K_{ATRP} (indicati nel grafico) e a $\gamma = 2$. I simboli rappresentano i dati ricavati dai voltammogrammi simulati, mentre le linee sono le regressioni con l'equazione 5.11.

Riportiamo come esempio in Fig. 5.3 le curve di lavoro, parametriche in K_{ATRP} , e i punti sperimentali del metil 2-bromopropionato in CH_3CN a $\gamma = 2$ e $\gamma = 4$. Le curve degli altri iniziatori nei due diversi solventi sono riportati nell'Appendice B.

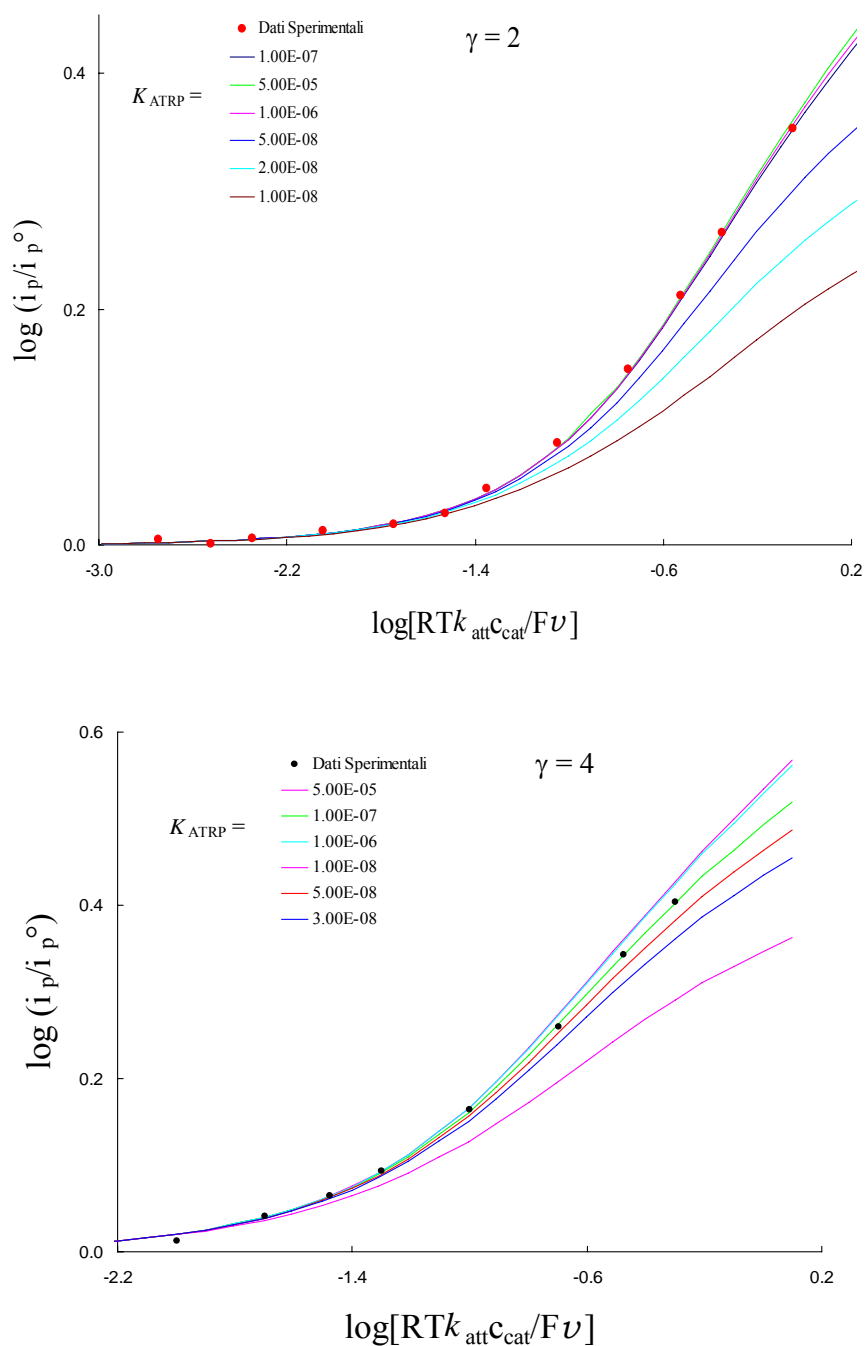


Fig. 5.3 Fitting dei dati sperimentali, ottenuti dalla riduzione omogenea di metil 2-bromopropionato 1.975 mM e 3.950 mM da parte di $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ 0.994 mM in CH_3CN + 0.1 M Et_4BF_4 , su curve teoriche costruite per $\gamma = 4$ e a vari valori di K_{ATRP} .

Riportiamo in tabella 5.1 i risultati di tale fitting per il metil 2-bromopropionato in acetonitrile. I valori di K_{ATRP} e k_{att} ottimali ricavati dal miglior fitting, scelto in base al coefficiente di correlazione e all'errore, sono scritti in corsivo e evidenziati in grassetto.

Tabella 5.1 Valori dei parametri dell'equazione 5.11, di k_{att} e K_{ATRP} del metil 2-bromopropionato 1.975 mM e 3.950 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$, individuati attraverso il programma *SigmaPlot*.

K_{ATRP}	γ	a	B	x_0	$\log k_{\text{att}}$	errore	R^2
1×10^{-6}	2	0.6084	0.4615	-0.2083	2.916	± 0.008	0.9984
2×10^{-7}	2	0.5449	0.4433	-0.2829	2.943	± 0.008	0.9986
1×10^{-7}	2	0.5048	0.4382	-0.3159	2.978	± 0.014	0.9960
2×10^{-7}	4	0.6592	0.4274	-0.5300	2.920	± 0.007	0.9991
1×10^{-7}	4	0.6273	0.4257	-0.5525	2.945	± 0.012	0.9974
8×10^{-8}	4	0.6138	0.4250	-0.5618	2.957	± 0.016	0.9959

5.3 – Effetto della struttura dell'iniziatore sulla k_{att}

I valori della k_{att} , k_{deatt} e K_{ATRP} per la reazione tra $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ ($\text{L} = \text{Me}_6\text{TREN}$) e i cinque iniziatori da noi analizzati in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1\text{M Et}_4\text{BF}_4$ a 25°C sono riportati in Tabella 5.2, mentre la variazione di k_{att} dalla struttura di RX è schematicamente mostrata in Fig. 5.4.

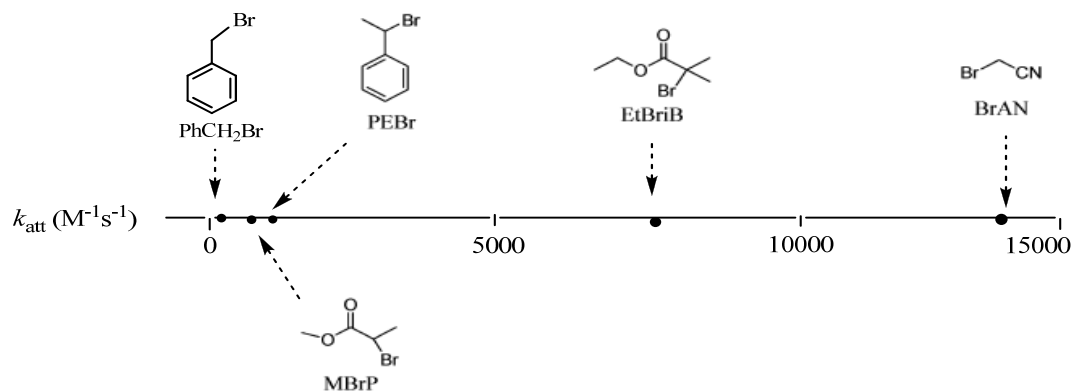


Fig. 5.4 Valori della k_{att} dei cinque iniziatori da noi presi in esame in CH_3CN .

Tabella 5.2 Valori di k_{att} , k_{deatt} e K_{ATRP} dei cinque iniziatori a 25°C in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄, determinati attraverso la catalisi redox omogenea.

RX	K_{ATRP}	k_{att} (M ⁻¹ s ⁻¹)	k_{deatt} (M ⁻¹ s ⁻¹)	BDE ^a (kJ mol ⁻¹)	E_p vs SCE (V)
MBrP	10 ⁻⁷	5.32×10 ²	5.32×10 ⁹		-1.682
BrAN	10 ⁻⁶	1.35×10 ⁴	1.35×10 ¹⁰	211.88	-1.760
PhCH ₂ Br	5×10 ⁻⁷	1.16×10 ²	1.16×10 ⁹	220.29	-1.839
PEBr	5×10 ⁻⁷	5.95×10 ²	5.95×10 ⁹	219.66	-1.670
EtBriB	10 ⁻⁶	7.51×10 ³	7.51×10 ⁹	210.71	-1.869

^aDati di letteratura dal riferimento [4].

Il valore della costante di attivazione dipende da molteplici fattori come: BDE (*bond dissociation energy*), tipo di alogenuro, la struttura dell'iniziatore (primario, secondario o terziario) e dall'effetto sterico. Tali fattori giocano un ruolo determinante sulla variazione della costante di attivazione di una ATRP e, spesso, è difficile scegliere quali tra di essi abbia l'effetto preponderante.

Il gruppo trasferito reversibilmente è un alogenuro (Br⁻) e gli iniziatori da noi scelti son tutti bromuri in quanto più attivi dei cloruri; infatti il legame C-Br è più debole di C-Cl. Perciò la variazione della costante di attivazione da noi determinata non risente dell'effetto del tipo di alogenuro scambiato.

Come si può notare dai risultati riportati in Tab. 5.2, la k_{att} aumenta con il diminuire del valore di BDE [4], in quanto è più facile rompere il legame RX e perciò il processo di iniziazione risulta agevolato in quanto comporta la rottura del legame C-X. Considerando inoltre un determinato tipo di iniziatore, quello che ha un nitrile legato direttamente al legame C-X (come per esempio BrAN), risulta più attivo di quello con un sostituente benzilico (PhCH₂Br). Questo può essere spiegato dall'effetto competitivo del sostituente sulla stabilità del legame C-X, che cresce con la capacità elettrone-donatrice del sostituente (fenile > ciano) [10].

La k_{att} segue il seguente ordine per quanto riguarda gli alogenuri primari, secondari e terziari, come si può notare in Fig. 5.4: 1° < 2° < 3°. Ciò dipende dalla

stabilità del radicale R^\bullet che si viene a formare. Si può notare tale effetto considerando le coppie PhCH₂Br/PEBr per il confronto 1° vs. 2° e MBrP/EtBriB per 2° vs. 3°. La k_{att} dipende anche dal potenziale di riduzione di RX: k_{att} è maggiore per alogenuri più facili da ridurre, cioè con potenziali standard di riduzione più positivi.

La reazione tra [BrCu^IL] ed RX è stata studiata anche in DMSO. Abbiamo notato che la catalisi in questo solvente è molto più grande rispetto all'acetonitrile. In questo caso però i dati sperimentali ottenuti non fittano bene la curve teoriche calcolate per il meccanismo dello Schema 5.2. Il processo in questo solvente risulta essere più complesso. Riportiamo nell' Appendice B i responsi voltammetrici in entrambi i solventi, nel caso del DMSO però non si sono svolte ulteriori analisi cinetiche.

5.4 – Effetto della temperatura sulla k_{att}

L'effetto della temperatura sulla costante di attivazione k_{att} in acetonitrile è stato esaminato ricavando i valori di k_{att} a varie temperature con la stessa procedura utilizzata nel paragrafo 5.3. In questo caso sono state analizzate altre quattro temperature: 15°C, 5°C, -5°C e -15.5 °C. Tale analisi è stata eseguita su due iniziatori: metil 2-bromopropionato e benzil bromuro, in entrambi i casi i dati sono confrontabili.

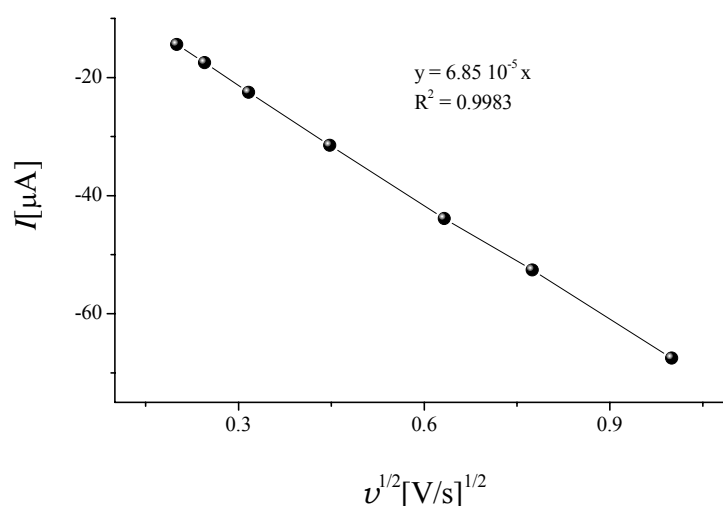


Fig. 5.5 Dipendenza della corrente di picco da $v^{1/2}$ per [BrCu^IL]⁺ 1.052 mM a 15 °C in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M,

Come abbiamo visto nei capitoli precedenti, per la simulazione del processo catalitico con il programma *DigiSim 3.03* è necessaria la conoscenza del coefficiente di diffusione del complesso e la costante eterogenea di trasferimento elettronico. Perciò è stato necessario determinare tali parametri per ogni temperatura a cui è stata svolta l'analisi. La metodologia per la determinazione del coefficiente di diffusione del catalizzatore $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ è la stessa già utilizzata per determinare il coefficiente di diffusione a 25 °C, cioè la voltammetria ciclica. Come esempio riportiamo in Figura 5.5 l'andamento di i_p contro $v^{1/2}$ ottenuto a 15 °C per la determinazione del coefficiente di diffusione.

Per la determinazione della costante di trasferimento elettronico eterogeneo è stata utilizzata la stessa analisi del capitolo (4.4). Come esempio in Figura 5.6 riportiamo il fitting dei dati misurati a -15.5 °C sulla curva teorica.

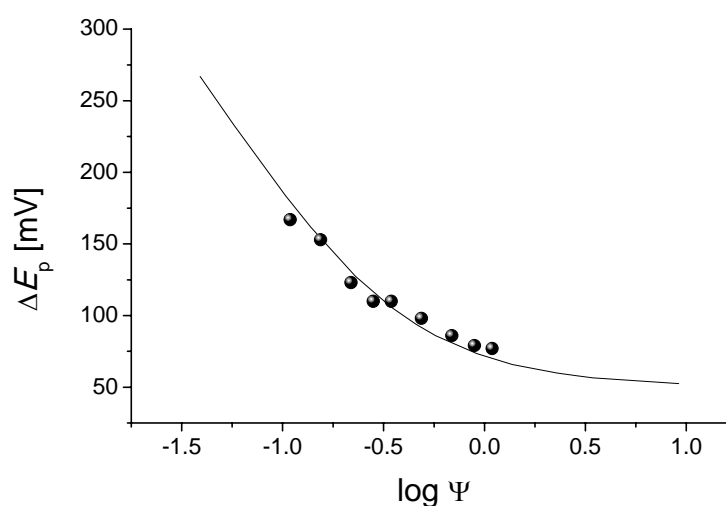


Fig. 5.6 Determinazione di k° di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$ su GC a -15.5 °C

Nella Tab. 5.3 sono riportati tutti i valori dei due parametri k° e D misurati alle diverse temperature.

Tab. 5.3 Valori del coefficiente di diffusione D di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ e della costante standard di trasferimento elettronico eterogeneo su GC a diverse temperature in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$.

$T(\text{K})$	298.15	288.15	278.15	268.15	257.65
$D (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	1.15×10^{-5}	8.65×10^{-6}	6.76×10^{-6}	6.57×10^{-6}	5.39×10^{-6}
$k^\circ (\text{cm s}^{-1})$	2.81×10^{-2}	2.63×10^{-2}	1.41×10^{-2}	1.02×10^{-2}	6.03×10^{-3}

Come ci si attendeva dall'equazione di Stokes-Einstein (3.17), il coefficiente di diffusione D aumenta con la temperatura, come mostra la Fig. 5.7. In effetti, l'aumento è più che lineare, dato che, oltre a T presente al numeratore della legge di Stokes-Einstein, c'è anche l'effetto sulla viscosità η , che diminuisce all'aumentare di T .

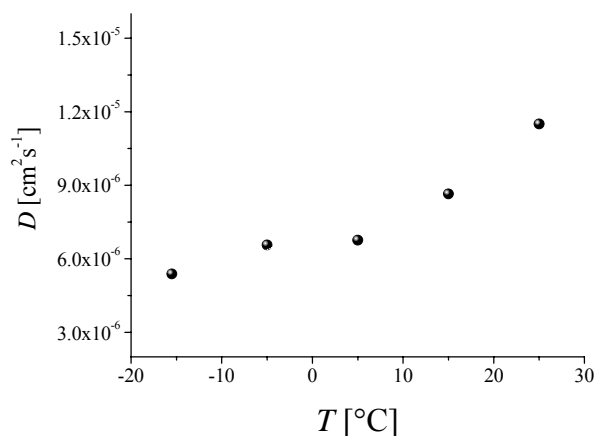


Fig 5.7 Andamento del coefficiente di diffusione D di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ al variare della temperatura in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$.

L'analisi dell'effetto della temperatura sulla costante di attivazione è stata fatta per metil 2-bromopropionato e benzil bromuro, scelti come esempi delle due tipologie di alogenuri esaminati in questa Tesi. In Fig. 5.9 e Fig. 5.10 sono riportate a titolo di esempio le curve di lavoro e i punti sperimentali relativi a ciascun composto per una sola temperatura, mentre le analisi alle altre temperature sono riportate in Appendice B:

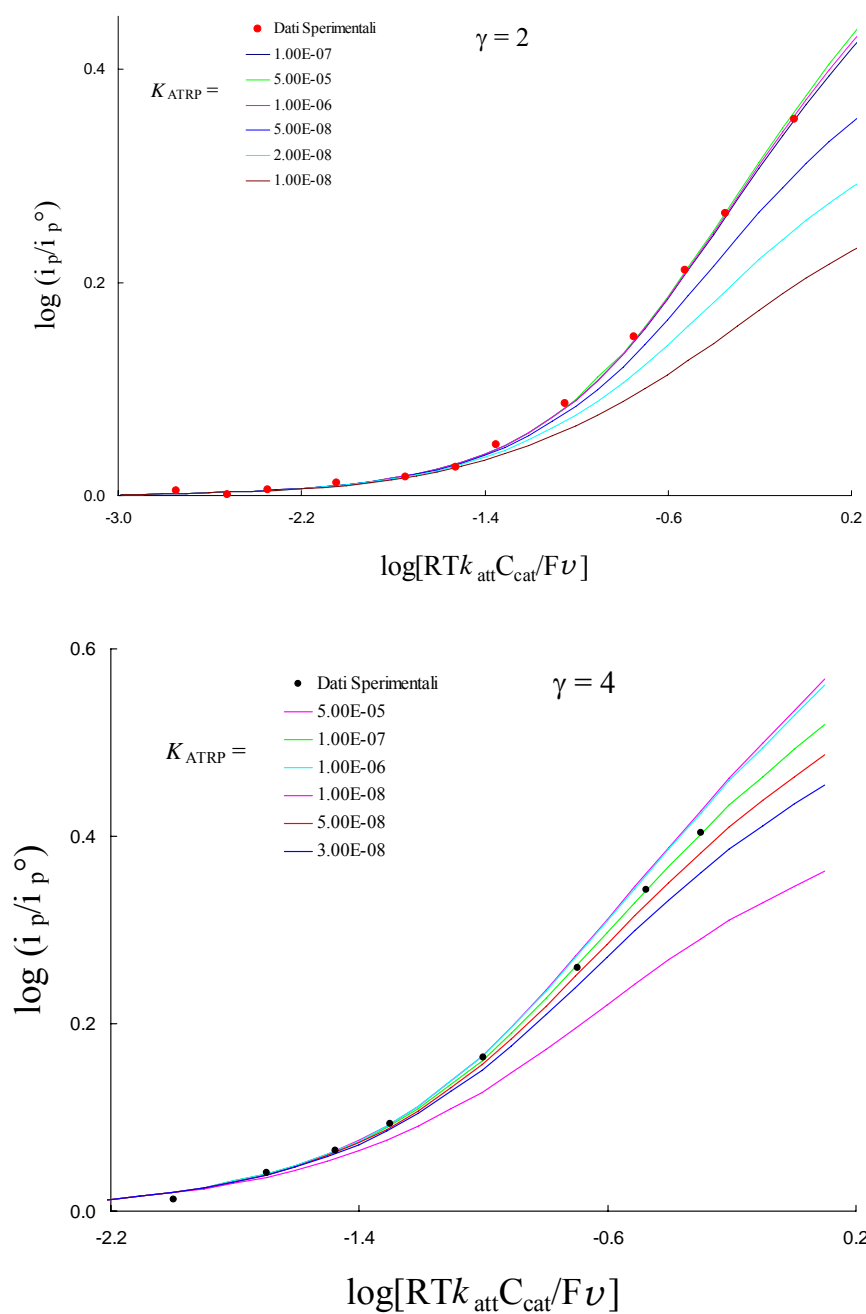


Fig. 5.9 Fitting dei dati sperimentali, ottenuti nella riduzione omogenea di metil 2-bromopropionato (a) 2.149 mM e (b) 4.298 mM da parte di $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ 1.067 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (2 e 4) e a vari valori di K_{ATRP} alla temperatura di $-15.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

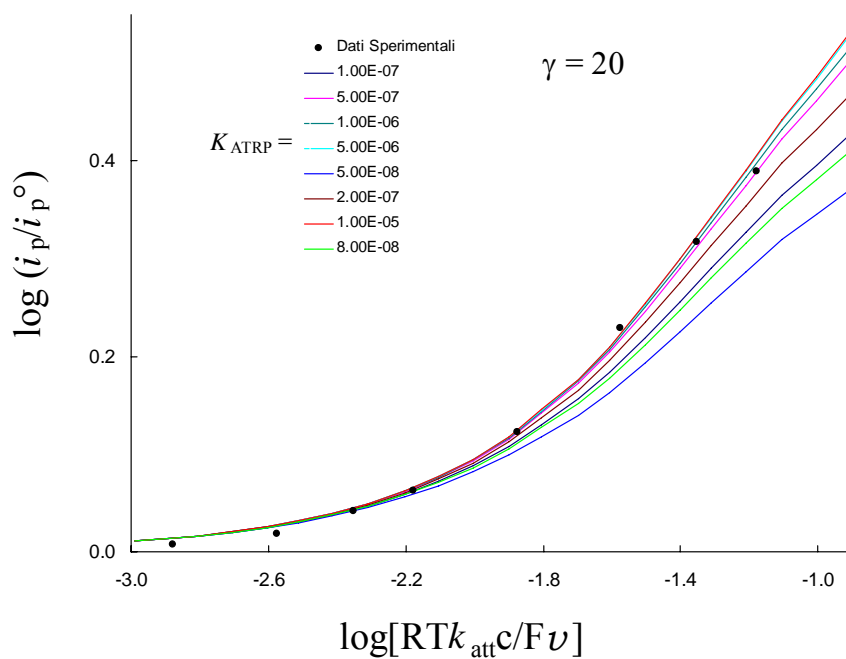
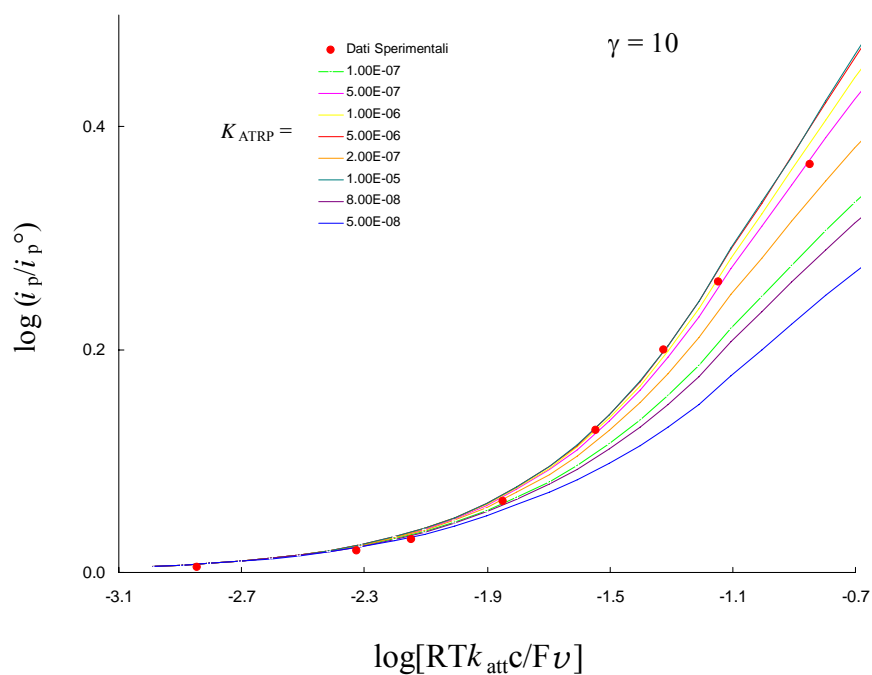


Fig. 5.10 Fitting dei dati sperimentali, ottenuti nella riduzione omogenea di benzil bromuro (a) 9.912 mM e (b) 19.150 mM da parte di $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ 1.067 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (10 e 20) e a vari valori di K_{ATRP} alla temperatura di 25 °C.

Tabella 5.4 Valori dei parametri dell'equazione 5.11, di k_{att} e K_{ATRP} del metil 2-bromopropionato in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1\text{M Et}_4\text{BF}_4$, ottenuti a varie temperature.

$T(\text{K})$	K_{ATRP}	γ	a	b	x_0	$\log k_{\text{att}}$	errore	R^2
288.15	4×10^{-7}	2	0.5495	0.4303	-0.3073	2.812	± 0.009	0.9976
	2×10^{-7}	2	0.5237	0.429	-0.3286	2.830	± 0.008	0.9985
	1×10^{-7}	2	0.4866	0.4294	-0.3546	2.865	± 0.009	0.9979
	5×10^{-8}	2	0.4382	0.4351	-0.379	2.928	± 0.022	0.9906
	2×10^{-7}	4	0.6854	0.4423	-0.4028	2.832	± 0.006	0.9992
	1×10^{-7}	4	0.6433	0.4379	-0.5258	2.859	± 0.004	0.9997
	5×10^{-8}	4	0.5835	0.4318	-0.5717	2.901	± 0.016	0.9957
278.15	4×10^{-7}	2	0.537	0.4241	-0.3293	2.74	± 0.009	0.9975
	2×10^{-7}	2	0.5131	0.4232	-0.348	2.756	± 0.008	0.9983
	1×10^{-7}	2	0.4778	0.4246	-0.3713	2.788	± 0.008	0.9985
	8×10^{-8}	2	0.4637	0.4256	-0.3795	2.802	± 0.009	0.9979
	5×10^{-8}	2	0.4309	0.4309	-0.3935	2.845	± 0.016	0.9943
	4×10^{-7}	4	0.6711	0.4252	-0.5329	2.733	± 0.010	0.9975
	2×10^{-7}	4	0.6487	0.4233	-0.5498	2.746	± 0.008	0.9986
268.15	1×10^{-7}	4	0.6145	0.4218	-0.5733	2.770	± 0.005	0.9994
	8×10^{-8}	4	0.6009	0.4217	-0.5819	2.780	± 0.006	0.9992
	2×10^{-7}	2	0.505	0.4167	-0.3685	2.629	± 0.015	0.9918
	1×10^{-7}	2	0.475	0.4188	-0.3862	2.654	± 0.015	0.9927
	8×10^{-8}	2	0.4632	0.4208	-0.3915	2.660	± 0.008	0.9979
	5×10^{-8}	2	0.4329	0.4254	-0.4041	2.698	± 0.014	0.9944
	2×10^{-7}	4	0.6477	0.4203	-0.5584	2.62	± 0.010	0.9975
257.65	1×10^{-7}	4	0.6161	0.4186	-0.5805	2.639	± 0.008	0.9982
	8×10^{-8}	4	0.603	0.4184	-0.5883	2.649	± 0.009	0.9982
	5×10^{-8}	4	0.572	0.4186	-0.6064	2.675	± 0.011	0.9972
	2×10^{-7}	2	0.5039	0.416	-0.3796	2.521	± 0.015	0.9917
	1×10^{-7}	2	0.472	0.4181	-0.3988	2.543	± 0.015	0.9923
	8×10^{-8}	2	0.4591	0.4195	-0.4055	2.552	± 0.006	0.9989
	5×10^{-8}	2	0.4286	0.4251	-0.4168	2.587	± 0.017	0.9906
257.65	4×10^{-7}	4	0.6868	0.4302	-0.5244	2.503	± 0.006	0.9990
	2×10^{-7}	4	0.6616	0.4269	-0.5452	2.512	± 0.004	0.9995
	1×10^{-7}	4	0.6243	0.4235	-0.5734	2.529	± 0.003	0.9998
	8×10^{-8}	4	0.6111	0.4220	-0.5863	2.533	± 0.003	0.9997
	5×10^{-8}	4	0.5768	0.4218	-0.6068	2.556	± 0.007	0.9986

I valori della costante di attivazione sono stati determinati con la solita metodologia attraverso il programma *SigmaPlot*, come riportato nelle Tab. 5.4 e Tab.

5.5. I dati in grassetto corsivo rappresentano il miglior fitting. I valori della k_{att} alle varie temperature, calcolati come media dei due valori ottenuti per $\gamma = 2$ e $\gamma = 4$ sono riportati in tabella 5.6.

Tabella 5.5 Valori dei parametri dell'equazione 5.11, di k_{att} e K_{ATRP} del metil benzil bromuro in $CH_3CN + 0.1M Et_4BF_4$, ottenuti a varie temperature.

$T(K)$	K_{ATRP}	γ	a	b	x_0	<i>logk_{att}</i>	errore	R^2
298.15	1×10^{-7}	10	0.5717	0.4996	-0.8379	2.33	± 0.040	0.9774
	2×10^{-7}	10	0.6503	0.4767	-0.8482	2.21	± 0.020	0.9935
	<i>3×10^{-7}</i>	10	0.6986	0.4739	-0.8303	<i>2.17</i>	± 0.013	0.9960
	5×10^{-7}	10	0.6866	0.4267	-0.9119	2.13	± 0.012	0.9958
	1×10^{-6}	10	0.7435	0.4305	-0.8757	2.10	± 0.015	0.9932
	1×10^{-7}	20	0.6707	0.4603	-1.161	2.25	± 0.019	0.9943
	<i>2×10^{-7}</i>	20	0.72	0.434	-1.183	<i>2.16</i>	± 0.008	0.9987
	3×10^{-7}	20	0.8142	0.4683	-1.083	2.13	± 0.010	0.9979
	5×10^{-7}	20	0.7671	0.4193	-1.185	2.10	± 0.016	0.9942
	1×10^{-6}	20	0.8099	0.4231	-1.157	2.07	± 0.020	0.9902
288.15	1×10^{-7}	10	0.5113	0.4551	-0.8989	2.23	± 0.030	0.9802
	2×10^{-7}	10	0.5921	0.4397	-0.8964	2.13	± 0.017	0.9915
	3×10^{-7}	10	0.6370	0.4361	-0.8818	2.09	± 0.015	0.9931
	<i>4×10^{-7}</i>	10	0.6677	0.4357	-0.8676	<i>2.07</i>	± 0.014	0.9933
	8×10^{-7}	10	0.7351	0.4387	-0.8281	2.04	± 0.014	0.9928
	1×10^{-7}	20	0.6422	0.4537	-1.143	2.13	± 0.012	0.9973
	<i>2×10^{-7}</i>	20	0.7287	0.4516	-1.110	<i>2.06</i>	± 0.005	0.9993
	3×10^{-7}	20	0.7765	0.4538	-1.084	2.03	± 0.009	0.9978
	4×10^{-7}	20	0.8090	0.4565	-1.063	2.01	± 0.011	0.9965
	8×10^{-7}	20	0.8807	0.4656	-1.013	1.99	± 0.014	0.9938
278.15	1×10^{-7}	10	0.4641	0.4543	-0.9211	2.12	± 0.02	0.9859
	2×10^{-7}	10	0.5385	0.4285	-0.9450	2.002	± 0.009	0.9977
	3×10^{-7}	10	0.5808	0.4213	-0.9396	1.961	± 0.005	0.9992
	<i>4×10^{-7}</i>	10	0.6097	0.4186	-0.9307	<i>1.939</i>	± 0.004	0.9993
	8×10^{-7}	10	0.6732	0.4174	-0.9008	1.906	± 0.007	0.9982
	1×10^{-7}	20	0.5728	0.4308	-1.216	2.07	± 0.014	0.9961
	2×10^{-7}	20	0.6528	0.4230	-1.197	1.983	± 0.007	0.9988
	<i>3×10^{-7}</i>	20	0.6970	0.4226	-1.177	<i>1.95</i>	± 0.001	0.9997
	4×10^{-7}	20	0.7266	0.4236	-1.161	1.93	± 0.012	0.9957
	8×10^{-7}	20	0.7908	0.4288	-1.120	1.91	± 0.016	0.9921

Tab. 5.5 *continua*

$T(K)$	K_{ATRP}	γ	a	b	x_0	$\log k_{att}$	errore	R^2
268.15	1×10^{-7}	10	0.5025	0.4385	-0.9498	1.96	± 0.011	0.9962
	2×10^{-7}	10	0.5658	0.4161	-0.9719	1.877	± 0.007	0.9984
	3×10^{-7}	10	0.6011	0.4100	-0.9680	1.848	± 0.008	0.9974
	4×10^{-7}	10	0.6241	0.4074	-0.9620	1.833	± 0.009	0.9965
	8×10^{-7}	10	0.6714	0.4050	-0.9430	1.811	± 0.011	0.9944
	1×10^{-7}	20	0.6694	0.4065	-1.234	1.86	± 0.011	0.9964
	2×10^{-7}	20	0.7265	0.4065	-1.208	1.824	± 0.013	0.9943
	3×10^{-7}	20	0.7531	0.4075	-1.194	1.812	± 0.014	0.9932
	4×10^{-7}	20	0.7681	0.4091	-1.186	1.80	± 0.014	0.9927
	8×10^{-7}	20	0.7972	0.4107	-1.167	1.80	± 0.015	0.9915
257.65	5×10^{-8}	10	0.4703	0.5082	-0.7544	1.9	± 0.011	0.9946
	8×10^{-8}	10	0.4947	0.4630	-0.8745	1.79	± 0.013	0.9914
	1×10^{-7}	10	0.5122	0.4490	-0.9029	1.76	± 0.017	0.9841
	2×10^{-7}	10	0.5709	0.4225	-0.9397	1.68	± 0.03	0.9538
	4×10^{-7}	10	0.6273	0.4116	-0.9364		± 0.0	0.9
	5×10^{-8}	20	0.5148	0.4349	-1.227	1.83	± 0.015	0.9936
	8×10^{-8}	20	0.5667	0.4201	-1.239	1.76	± 0.011	0.9959
	1×10^{-7}	20	0.5912	0.4160	-1.237	1.73	± 0.012	0.9947
	2×10^{-7}	20	0.6632	0.4100	-1.217	1.68	± 0.017	0.9883
	3×10^{-6}	20	0.7011	0.4091	-1.200	1.66	± 0.019	0.9884

La dipendenza della costante di attivazione k_{att} dalla temperatura è esprimibile, com'è naturale, mediante l'equazione di Arrhenius:

$$k_{att} = A \exp(-E_a/RT) \quad (5.13)$$

in cui A è il fattore pre-esponenziale ed E_a l'energia di attivazione della reazione.

L'equazione può essere riscritta per il plot lineare di Arrhenius

$$\ln k_{att} = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (5.14)$$

Dai dati di k_{att} a diverse temperature abbiamo costruito il plot di Arrhenius (Fig. 5.11) ottenendo $\ln A$ dall'intercetta, mentre la pendenza è pari a $-E_a/R$.

Tabella 5.6 valori di k_{att} , k_{deatt} e K_{ATRP} alle varie temperature per il metil 2-bromopropionato e bezil bromuro in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$.

RX	T(K)	K_{ATRP}	k_{att} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_{deatt} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
MBrP	298.15	$2.00 \cdot 10^{-7}$	855	4.27×10^9
	288.15	$1.50 \cdot 10^{-7}$	698	4.65×10^9
	278.15	$1.00 \cdot 10^{-7}$	601	6.01×10^9
	268.15	$8.00 \cdot 10^{-8}$	452	5.65×10^9
	257.65	$8.00 \cdot 10^{-8}$	348	4.35×10^9
PhCH ₂ Br	298.15	$3.50 \cdot 10^{-7}$	124	3.50×10^8
	288.15	$3.00 \cdot 10^{-7}$	116	3.87×10^8
	278.15	$3.50 \cdot 10^{-7}$	88	2.50×10^8
	268.15	$1.50 \cdot 10^{-7}$	74	5.00×10^8
	257.65	$8.00 \cdot 10^{-8}$	57	7.20×10^8

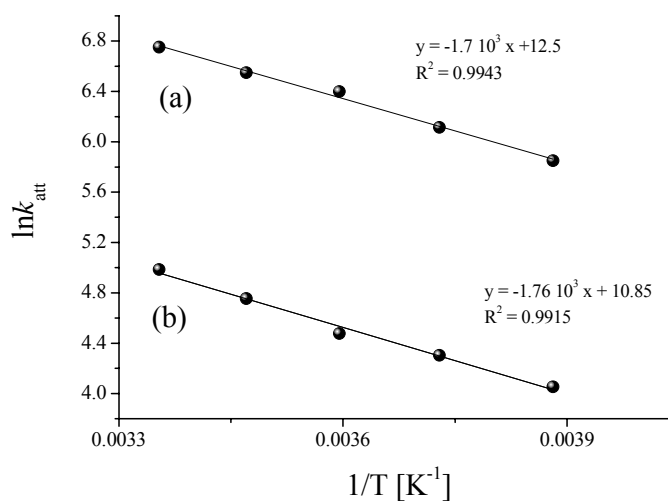


Fig. 5.11 Plot di Arrhenius per k_{att} tra $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ e (a) metil 2-bromopropionato o (b) benzil bromuro.

Dal plot di Arrhenius è possibile ricavare tutti i parametri di attivazione:

$$E_a = -R \frac{\partial \ln k_{\text{att}}}{\partial 1/T} \quad (5.12)$$

$$\ln A = \text{intercetta} \quad (5.13)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (5.14)$$

$$\Delta S^\ddagger = R \left[\ln A - \ln \frac{k_B T}{h} - 1 \right] \quad (5.15)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann e h la costante di Planck. I parametri di attivazione così ricavati, a 298.15 K, sono riportati in Tab. 5.7.

Innanzitutto si nota che l'energia di attivazione non è alta, infatti le costanti di attivazione degli iniziatori presi in esame sono abbastanza elevate.

Il valore negativo dell'entropia di attivazione indica che si ha una diminuzione dei gradi di libertà (traslazionali, rotazionali, vibrazionali) quando si raggiunge lo stato di transizione, il che è abbastanza comune per le reazioni bimolecolari [31], salvo casi particolari di variazioni consistenti della solvatazione tra reagenti e complesso attivato. Il valore ottenuto per ΔS^\ddagger è però notevolmente negativo, il che dimostra che la formazione del complesso attivato impone pesanti vincoli strutturali, difficilmente spiegabili con un semplice trasferimento elettronico *outer sphere*. Un'entropia di attivazione così negativa indica con sufficiente chiarezza che il meccanismo di attivazione di una ATRP è di tipo ISET, che coinvolge la parziale formazione di un legame tra il centro metallico del catalizzatore e l'atomo di alogeno di RX.

Tab. 5.7. Parametri d'attivazione della reazione tra il complesso di Cu(I) e gli alogenuri MBrP e PhCH₂Br in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄C a 298.15 K.

RX	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
MBrP	14.18 ± 0.62	11.68 ± 0.51	-149 ± 3.21
PhCH ₂ Br	17.01 ± 1.34	14.54 ± 1.14	-154 ± 7.70

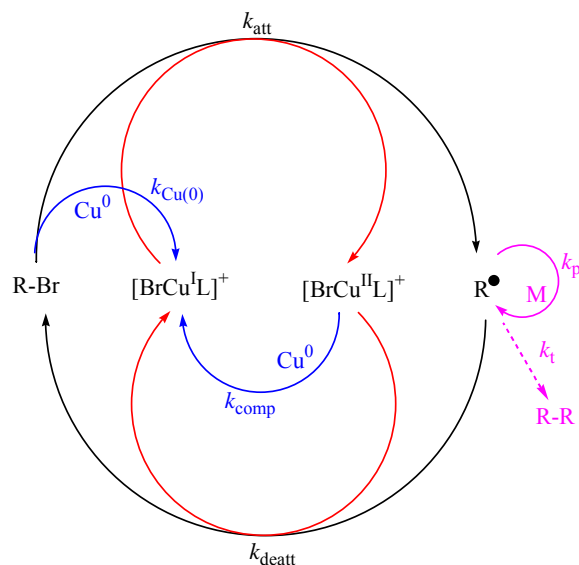
RUOLO DEL RAME METALLICO NELLA ATRP

6.1 – Considerazioni preliminari

La polimerizzazione ATRP, come già citato precedentemente, permette la preparazione di una vasta serie di polimeri con precisa composizione, topologia e funzionalità. Recentemente sono state messe a punto delle procedure che permettono di diminuire la concentrazione di catalizzatore utilizzato in tali reazioni di polimerizzazione, arrivando ad utilizzarne una concentrazione inferiore a parti per milione. Questi nuovi sviluppi hanno generato molto entusiasmo per un possibile utilizzo della reazione di ATRP su scala industriale.

In condizioni tipiche per una reazione di ATRP, dall'1 al 10 % di catene subisce una reazione di terminazione; per questo motivo è richiesta un'alta concentrazione di catalizzatore affinché si possa raggiungere un'alta conversione. Infatti, ad ogni accoppiamento irreversibile tra radicali, vengono consumati due equivalenti dell'attivatore (Cu(I)), perciò senza una sufficiente concentrazione iniziale di catalizzatore, la polimerizzazione procederebbe con una bassa conversione una volta che tutto il catalizzatore è stato consumato.

La velocità di una reazione di ATRP (4.6) è governata dal rapporto tra le concentrazioni di attivatore e deattivatore, perciò la quantità di catalizzatore metallico utilizzato può essere diminuita senza procurare cambiamenti alla velocità di polimerizzazione. Però alte velocità non possono essere mantenute senza una quantità sufficiente di catalizzatore, a causa delle reazioni di terminazione radicalica sopra menzionate. Lo sviluppo di una nuova tecnica, *activation regenerated by electron transfer* (ARGET), che prevede l'utilizzo di rame metallico come agente riducente, permette di superare tali problemi, diminuendo drasticamente la concentrazione di catalizzatore (1-50 ppm) continuando a mantenere il controllo sulla polimerizzazione. In tale processo il rame metallico serve a rigenerare Cu(I) e il processo di attivazione è dato principalmente da quest'ultima specie (Schema 6.1) [32].



Schema 6.1 Schema di una reazione ARGET ATRP

In realtà il Cu metallico è in grado di reagire con RX o la specie dormiente P_nX per generare il radicale portatore della catena polimerica. Alcuni autori considerano Cu^0 il vero catalizzatore del processo di polimerizzazione e propongono un meccanismo di attivazione di RX basato su un trasferimento elettronico *outer-sphere* [21]. Altri invece considerano la reazione eterogenea tra $Cu(0)$ e RX più lenta della reazione di $[BrCu^I L]^+$ con RX e propongono che il ruolo di $Cu(0)$ sia principalmente quello di ripristinare il catalizzatore $[BrCu^I L]^+$ [32].

In questo capitolo ci si propone di esaminare la cinetica dell'attivazione di RX da parte di $Cu(0)$ e della comproporzione di $Cu(0)$ con $[BrCu^{II}L]^+$, con lo scopo di verificare il contributo della reazione tra $Cu(0)$ e RX nel processo ATRP. A tale scopo, è stata studiata la reazione di attivazione di uno dei cinque iniziatori (metil 2-bromopropionato) promossa da fili di rame metallico di diverse lunghezze e la reazione di comproporzione degli stessi fili di rame con $[BrCu^{II}Me_6TREN]^+$.

6.2 – Determinazione della costante di velocità della reazione tra rame metallico e metil 2-bromopropionato

È stata indagata la reazione tra fili di rame metallico ($d = 1$ mm) di cinque diverse lunghezze (2, 4, 6, 9 e 12 cm) e metil 2-bromopropionato in $CH_3CN +$

TBABr + TEMPO e Me₆TREN come legante a 25 °C. Il meccanismo del processo che avviene in queste condizioni è riportato nella sequenza di reazioni (6.1 – 6.3). La presenza del catturatore di radicali TEMPO è necessaria per spostare la reazione tra Cu(0) e RX verso i prodotti. Infatti, l'energia libera di tale reazione, così come quella analoga con Cu(I), dipende dalla differenza tra i potenziali standard dei reagenti ed è positiva. Quindi la reazione, essendo termodinamicamente sfavorita, è spostata a sinistra in favore dei reagenti. Per far decorrere continuamente la reazione verso destra bisogna sottrarre almeno uno dei prodotti dall'equilibrio e questo è il ruolo di TEMPO che si lega rapidamente e irreversibilmente con il radicale R•.



Nell'ambiente di reazione vengono messi anche Me₆TREN e ioni Br⁻ come leganti. La presenza di tali specie è importante perché il potenziale standard della coppia Cu(I)/Cu(0) dipende dalla natura del complesso [BrCu^IL]. Inoltre nelle condizioni di polimerizzazione ATRP, anche del tipo ARGET, sono sempre presenti sia ioni alogenuri che un legante azotato. Nel caso specifico di questo lavoro di Tesi sono stati scelti Me₆TREN e Br⁻ per creare le stesse condizioni sperimentali della reazione di attivazione di RX da parte del complesso di Cu(I).

La reazione eterogenea tra Cu(0) e RX è stata condotta con costante agitazione ed è stata seguita la scomparsa di RX tramite gascromatografia, e la comparsa di Cu(II) tramite analisi spettrofotometrica.

In Fig. 6.1 sono riportati spettri di assorbimento del complesso [BrCu^{II}L]⁺ registrati durante il corso della reazione eterogenea tra il filo di rame metallico da 12 cm e metil 2-bromopropinato. Prima di eseguire l'analisi spettrofotometrica di [BrCu^{II}L]⁺ sono stati registrati degli spettri di assorbimento delle possibili specie interferenti, in particolar modo il [BrCu^IL]. In Fig. 6.2 sono riportati gli spettri d'assorbimento in acetonitrile di [BrCu^{II}L]⁺, [BrCu^IL] e di una soluzione di TEMPO, TBABr e Me₆TREN. Come si può vedere l'assorbanza di [BrCu^IL] può essere

trascurata rispetto a quella di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ alla medesima concentrazione, così come può essere ritenuta trascurabile quella della soluzione TEMPO + TBABr + Me_6TREN .

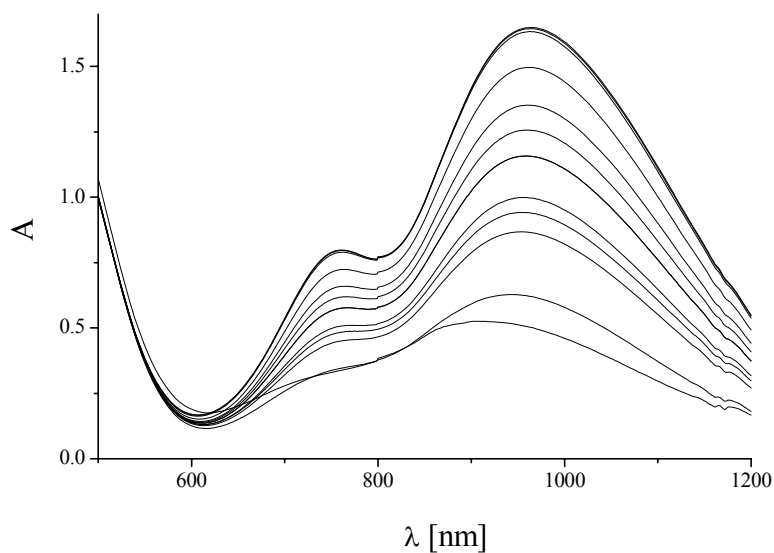


Fig. 6.1 Variazione dello spettro di assorbimento di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ con il tempo durante una reazione di attivazione di metil 2-bromopropionato (10 mM) da parte di un filo di rame da 12 cm, in presenza di TEMPO (20 mM), TBABr (6 mM) e Me_6TREN (6 mM).

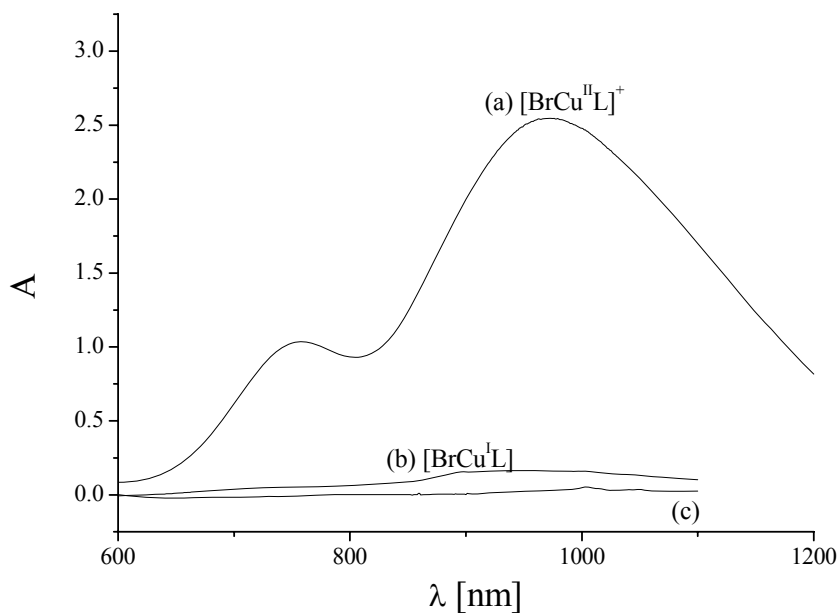


Fig. 6.2 Spettri di assorbimento di a) $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ (8 mM) + TEMPO (70 mM) + TBABr (4 mM); b) $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ (8 mM) c) TEMPO (70 mM) + Me_6TREN (26 mM) + TBABr (25 mM)

Lo spettro di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ presenta due picchi di assorbimento a $\lambda = 740$ e 960 nm. L'assorbanza a 960 nm è stata scelta per seguire la velocità di formazione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ nella reazione di attivazione di RX da parte di $\text{Cu}(0)$. Il coefficiente di estinzione molare ϵ a tale lunghezza d'onda è stato determinato mediante la legge di Lambert-Beer ($A = \epsilon l C$, dove l è la lunghezza del cammino ottico e C è la concentrazione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$). Usando una cella con $l = 1$ cm e una concentrazione di 8 mM, è stato ottenuto un valore di ϵ pari a $394 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

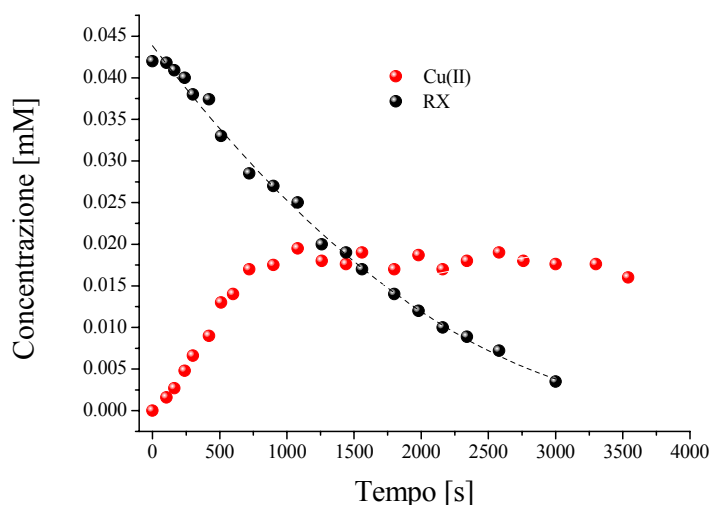


Fig. 6.3 Andamento delle concentrazioni di metil 2-bromopropionato e di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ con il tempo in una reazione di attivazione da parte di un filo di rame di 12 cm in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TEMPO}$ (70 mM) + TBABr (24 mM) + Me_6TREN (25 mM) a 25°C .

L'andamento delle concentrazioni di $\text{Cu}(\text{II})$ ed RX con il tempo per una reazione con un filo di rame della lunghezza di 12 cm è riportato in Figura 6.3. Sono stati osservati andamenti simili per tutti i fili di Cu esaminati. La concentrazione di RX diminuisce col tempo, mentre quella di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ ha un andamento a massimo; inizialmente aumenta con t , poi rimane pressoché costante per un ampio intervallo di tempo per poi diminuire lentamente verso la fine della reazione. La costante di attivazione $k_{\text{Cu}(0)}$ può essere determinata considerando le equazioni riportate di seguito.

La velocità di scomparsa di RX è data da:

$$v \equiv -\frac{dC_{\text{RX}}}{dt} = k_{\text{Cu}(0)} C_{\text{RX}} + k_{\text{att}} C_{\text{RX}} C_{[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]} \quad (6.4)$$

Assumendo che la comproporzione sia molto più lenta rispetto alle altre due reazioni, la velocità di formazione di Cu(II) può essere espressa come

$$v \equiv \frac{dC_{[XCu^{II}L]^+}}{dt} = k_{att} C_{RX} C_{[XCu^I L]} \quad (6.5)$$

Nell'ipotesi che $[XCu^I L]$ sia molto più reattivo di Cu^0 nei confronti di RX, si può assumere uno stato stazionario per la concentrazione del complesso di Cu(I). Entrambe queste ipotesi sono ragionevoli. La reazione omogenea ha costanti di velocità dell'ordine $10^3 M^{-1}s^{-1}$ il che comporta tempi di vita dell'ordine di secondi. Invece le altre due reazioni sono processi di superficie e, come vedremo più avanti, le reazioni durano molto più a lungo di quella omogenea (i tempi di vita sono dell'ordine di ore).

Per quanto riguarda la competizione tra le reazioni (6.1) e (6.3), la comproporzione è certamente più favorita dell'attivazione dal punto di vista termodinamico. Entrambe le reazioni sono formalmente trasferimenti elettronici aventi Cu(0) come riducente. Le energie libere di queste reazioni possono essere calcolate dai potenziali standard di riduzione di $[BrCu^I L]$, $[BrCu^{II} L]^+$ e RBr: $\Delta G_{6.1}^\circ = F(E_{[BrCu^I L]/Cu^0}^\circ - E_{RBr/R^\bullet + Br^-}^\circ)$ e $\Delta G_{6.3}^\circ = F(E_{[BrCu^I L]/Cu^0}^\circ - E_{[BrCu^{II} L]^+ / [BrCu^I L]}^\circ)$. Poiché $E_{RBr/R^\bullet + Br^-}^\circ < E_{[BrCu^{II} L]^+ / [BrCu^I L]}^\circ$, deve essere che $\Delta G_{6.3}^\circ < \Delta G_{6.1}^\circ$. Tuttavia, nella fase iniziale del processo la concentrazione di $[BrCu^{II} L]^+$ è quasi nulla, mentre quella di RX è molto grande. Quindi è ragionevole assumere che in queste condizioni la reazione (6.1) sia più veloce della comproporzione.

Applicando lo stato stazionario a $[BrCu^I L]$ si ottiene

$$\frac{dC_{[XCu^I L]}}{dt} = k_{Cu(0)} C_{RX} - k_{att} C_{RX} C_{[XCu^I L]} = 0 \quad (6.6)$$

e da questo si ricava che

$$C_{[XCu^I L]} = \frac{k_{Cu(0)}}{k_{att}} \quad (6.7)$$

e quindi

$$-\frac{dC_{RX}}{dt} = 2k_{Cu(0)}C_{RX} \quad (6.8)$$

$$\frac{dC_{[XCu^{II}L]^+}}{dt} = k_{Cu(0)}C_{RX} \quad (6.9)$$

Queste due equazioni differenziali possono essere integrate per ottenere le equazioni cinetiche che esprimono le variazioni di $[RX]$ e $[XCu^{II}L]^+$ in funzione del tempo. Per la prima equazione si ha:

$$\ln C_{RX} - \ln C_{RX}^0 = -2k_{Cu(0)}t \quad (6.10)$$

Nel secondo caso, si deve considerare che le concentrazioni di $[XCu^{II}L]^+$ e RX sono entrambe funzioni del tempo. Le due concentrazioni, però, non sono indipendenti tra loro. Infatti, in base al meccanismo proposto (sempre con l'ipotesi di comproporzione trascurabile), ogni due molecole di RX che reagiscono producono una molecola di $[XCu^{II}L]^+$. Cioè

$$C_{[XCu^{II}L]^+} = \frac{1}{2}(C_{RX}^0 - C_{RX}) \quad \text{ovvero } C_{RX} = C_{RX}^0 - 2C_{[XCu^{II}L]^+}$$

Questo ci permette di eliminare C_{RX} dall'equazione da integrare (eq. (6.9)):

$$\frac{dC_{[XCu^{II}L]^+}}{dt} = k_{Cu(0)}C_{RX} = k_{Cu(0)}(C_{RX}^0 - 2C_{[XCu^{II}L]^+}) \quad (6.11)$$

Integrando la seconda equazione con un cambio di variabile si ottiene:

$$\ln(C_{RX}^0 - 2C_{[XCu^{II}L]^+}) - \ln C_{RX}^0 = -2k_{Cu(0)}t \quad (6.12)$$

Dall'equazione (6.10) e (6.12) è possibile perciò determinare la costante di attivazione del processo promosso da rame metallico plottando $\ln C_{RX}$ e $\ln(C_{RX}^0 - 2C_{[XCu^{II}L]^+})$ vs tempo come riportato in figura 6.4. Come dimostrano questi andamenti lineari, l'analisi cinetica conferma il meccanismo proposto. In particolare, la reazione omogenea tra $[BrCu^I L]$ e RX (eq. (6.2)) è molto più veloce della reazione eterogenea (eq. (6.1)). Inoltre, i risultati sono in linea con l'ipotesi che anche la

comproporzione sia più lenta della reazione d'attivazione, almeno nella fase iniziale del processo in cui $C_{RX} \gg C_{[BrCu^{II}L]^+}$

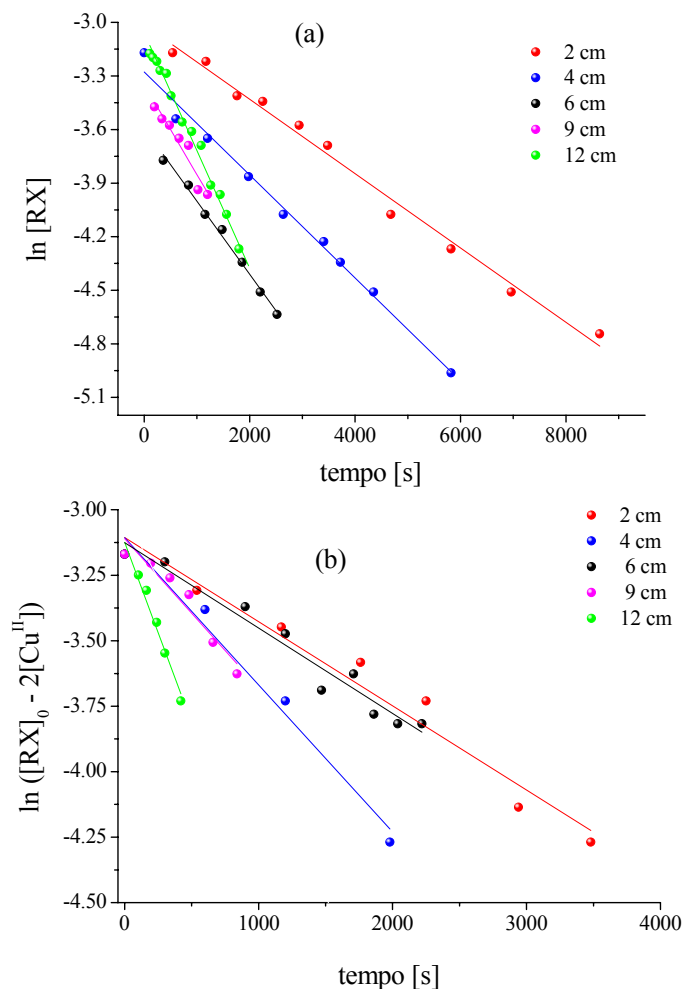


Fig. 6.4 Analisi cinetica della reazione di attivazione di MBrP da parte di rame metallico in $CH_3CN + TEMPO (70 \text{ mM}) + TBABr (24 \text{ mM}) + Me_6TREN (25 \text{ mM})$ a $25^\circ C$; lunghezza filo di Cu: 2, 4, 6, 9 e 12 cm

I risultati ottenuti variando la lunghezza del filo di rame sono riportati in Tabella 6.1. In tabella sono riportati dati ottenuti sia dall'analisi cinetica della scomparsa di RX sia quella di formazione di $[XCu^{II}L]^+$. Come si può notare i valori di $k_{Cu(0)}$ ottenuti dalle due analisi non coincidono sempre. In particolare i dati da $[XCu^{II}L]^+$ tendono a dare valori di $k_{Cu(0)}$ più grandi. Apparentemente $[XCu^{II}L]^+$ si forma con una velocità superiore a quella di scomparsa di RX. Siccome questo non è possibile perché il complesso si forma in seguito alla scomparsa di RX, ci deve essere

un'interferenza non identificata nel segnale di assorbimento di $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$. Per questo motivo riteniamo più affidabili i dati $k_{\text{Cu}(0)}$ ricavati da RX.

Tab. 6.1 Costanti di velocità della reazione tra Cu metallico e metil 2-bromopropionato in acetonitrile in presenza di Me_6TREN e TBABr a 25 °C.

Lunghezza (cm)	S (cm^2)	$10^4 k_{\text{Cu}(0)}^a$ (s^{-1})	$10^4 k_{\text{Cu}(0)}^b$ (s^{-1})
2	0.64	1.04 ± 0.04	1.6 ± 0.3
4	1.27	1.44 ± 0.06	2.8 ± 0.5
6	1.90	1.9 ± 0.2	1.6 ± 0.3
9	2.84	2.5 ± 0.3	2.8 ± 0.4
12	3.79	3.2 ± 0.1	6.9 ± 0.6

^aOttenuta dalla velocità di scomparsa di RX. ^bOttenuta dalla velocità di formazione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$.

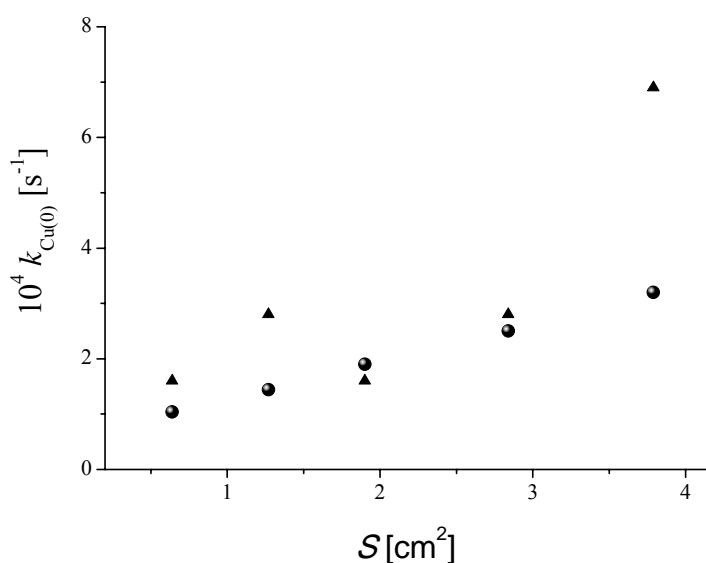


Fig. 6.5 Dipendenza della costante di attivazione $k_{\text{Cu}(0)}$ dalla superficie di Cu(0); dati relativi alla cinetica di (●) scomparsa di RX e (▲) formazione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$.

Abbiamo inoltre determinato la dipendenza della costante di attivazione sopra determinata dalla superficie di rame metallico utilizzato nelle reazioni. Come si nota dalla figura 6.5 la dipendenza di $k_{\text{Cu}(0)}$ ottenuto da RX è lineare. Anche i dati di $k_{\text{Cu}(0)}$

ricavati dalla velocità di formazione del complesso di Cu(II) mostrano un aumento $k_{Cu(0)}$ all'aumentare della superficie del metallo, ma l'andamento non è molto regolare.

6.3 – Determinazione della costante di velocità della comproporzione tra Cu(0) e $[BrCu^{II}L]^+$

Per verificare il ruolo della comproporzione nella reazione di attivazione di RX da parte di rame metallico, è stata indagata la cinetica della reazione tra Cu(0) e $[BrCu^{II}L]^+$ (eq. (6.3)). La reazione è stata studiata nelle stesse identiche condizioni usate per l'attivazione di RX, cioè usando cinque diverse lunghezze (2, 4, 6, 9 e 12 cm) del filo di rame da 1 mm di diametro in $CH_3CN + TBABr + TEMPO + Me_6TREN$ come legante a 25 °C. In questa reazione non si formano radicali e quindi non sarebbe necessaria la presenza di TEMPO. Abbiamo però ritenuto opportuno mantenere lo stesso ambiente del processo di attivazione di RX nel quale viene generato Cu(II) in presenza di Cu(0).

La reazione è stata condotta con costante agitazione e l'analisi si è focalizzata sulla scomparsa di Cu(II) seguita tramite analisi spettrofotometrica a $\lambda = 960$ nm. Tipicamente si preparava una soluzione contenente $CuBr_2$ 8 mM, Me_6TREN 16 mM, $TBABr$ 4.6 mM e $TEMPO$ 70 mM in acetonitrile. In queste condizioni si formava immediatamente e quantitativamente $[BrCu^{II}L]^+$ (8 mM). Aggiungendo il filo sotto agitazione costante si dava inizio alla reazione che veniva seguita registrando spettri da 500 nm a 1200 nm a intervalli regolari di tempo. Un esempio dell'evoluzione dello spettro del complesso di Cu(II) durante una reazione di comproporzione è riportato in Fig 6.6.

L'andamento della concentrazione di $[BrCu^{II}L]^+$ con il tempo è riportato in Fig. 6.7 per tutti i cinque fili usati. Questi dati possono essere analizzati per determinare la costante di comproporzione considerando la seguente equazione:

$$v \equiv -\frac{dC_{[BrCu^{II}L]^+}}{dt} = k_{comp}C_{[BrCu^{II}L]^+} \quad (6.13)$$

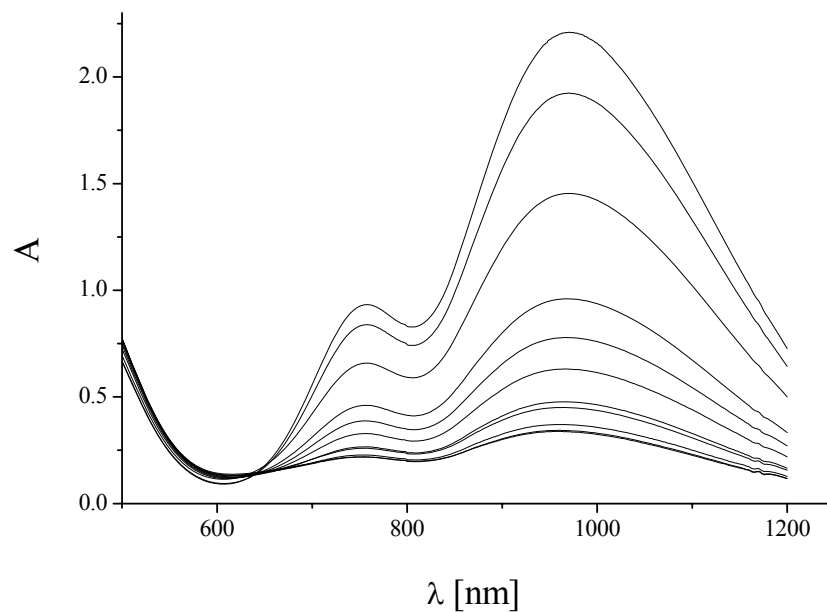


Fig. 6.6 Diminuzione dell'assorbanza di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ con il tempo durante una reazione di comproporzione tra $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ 8 mM e un filo di rame da 9 cm in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TEMPO}$ (70 mM) + TBABr (4.4 mM) + Me_6TREN (16 mM) a 25°C .

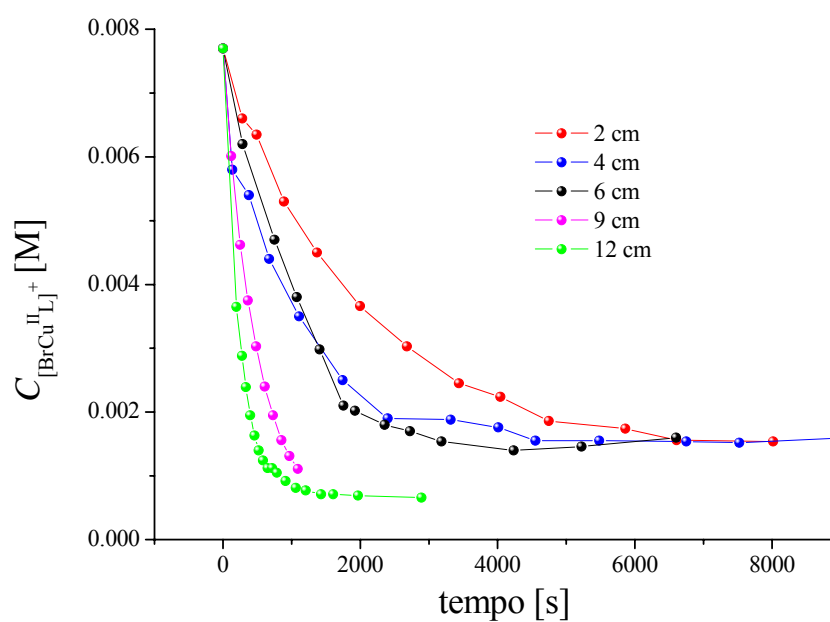


Fig. 6.7 Diminuzione della concentrazione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ con il tempo durante una reazione di comproporzione tra $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ 8 mM e fili di rame di 2, 4, 6, 9 e 12 cm in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TEMPO}$ (70 mM) + TBABr (4 mM) + Me_6TREN (16 mM) a 25°C .

Integrando si ottiene

$$\ln C_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+} = \ln C_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+}^0 - k_{\text{comp}}t \quad (6.14)$$

L'equazione (6.14) è stata utilizzata per determinare la costante di comproporzione k_{comp} plottando $\ln C_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+}$ vs t come è riportato in Fig. 6.8.

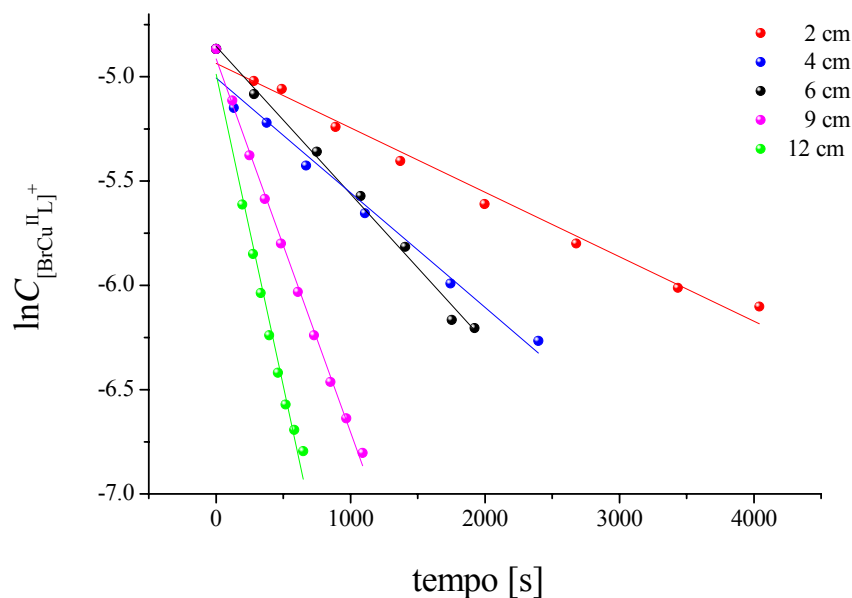


Fig. 6.8 Andamento di $\ln C_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+}$ con il tempo durante una reazione di comproporzione tra $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ 8 mM e fili di rame di 2, 4, 6, 9 e 12 cm in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{TEMPO}$ (70 mM) + TBABr (4 mM) + Me_6TREN (16 mM) a 25° C.

I valori della costante di comproporzione ricavati da tali rette sono raccolti in Tab. 6.2, mentre la dipendenza di tali costanti dalla superficie è riportata in Fig. 6.9. Anche in questo caso la costante di velocità aumenta all'aumentare della superficie attiva del metallo.

Tab. 6.2 Costanti di velocità della reazione di comproporzione in acetonitrile a 25 °C.

lunghezza (cm)	S (cm ²)	$10^4 k_{\text{comp}}$ (s ⁻¹)
2	0.64	3.3 ± 0.1
4	1.27	5.5 ± 0.4
6	1.90	7.0 ± 0.3
9	2.84	17.9 ± 0.3
12	3.79	31.5 ± 1.2

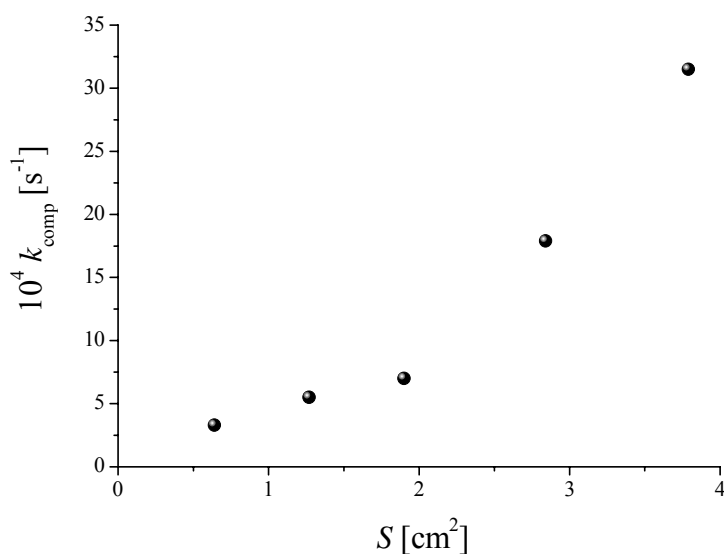


Fig. 6.9 Dipendenza della costante di proporzione k_{comp} dalla superficie di Cu(0)

6.4 – Competizione tra proporzione e riduzione di RX da parte di rame metallico

In Fig.6.10 sono riportati i valori di $k_{\text{Cu}(0)}$ e k_{comp} , ottenuti nelle stesse condizioni sperimentali, in funzione della superficie del filo di rame. E' evidente che i valori della costante di proporzione sono quasi un ordine di grandezza superiori rispetto a quelli della costante per l'attivazione di RX da parte di rame metallico. Tale risultato è in disaccordo con l'ipotesi iniziale che considerava la reazione di proporzione trascurabile rispetto a quella di attivazione. D'altra parte la validità dell'ipotesi è stata confermata dall'analisi cinetica del processo. Infatti, si osservava un accumulo di Cu(II) e l'assenza totale di Cu(I) che è una chiara indicazione che nell'ambiente di reazione di attivazione di RX da parte di Cu(0) la reazione di quest'ultimo con Cu(II) non è più veloce della reazione tra Cu(0) e RX.

Una possibile spiegazione della incongruenza dei dati può essere formulata considerando che sia la riduzione di RX che la proporzione sono reazioni che avvengono sulla superficie del metallo. Come è ben noto le reazioni eterogenee con superfici solide sono molto complesse e spesso evolvono con adsorbimento e

desorbimento dei reagenti, intermedi e prodotti. Nel caso di RX e $[BrCu^{II}L]^+$ che devono reagire con rame metallico, entrambi i reagenti devono venire in diretto contatto con la superficie del metallo; saranno quindi in competizione per i siti attivi del metallo. Mentre la reazione del complesso $[BrCu^{II}L]^+$ con $Cu(0)$ può essere considerata un semplice trasferimento elettronico senza particolari interazioni tra i reagenti (*outer-sphere electron transfer*), la riduzione di RX da parte di $Cu(0)$ è un processo catalitico con forti interazioni tra l'alogenuro e i suoi prodotti di riduzione e la superficie metallica. In particolare, la molecola RX si adsorbe sulla superficie e il trasferimento elettronico avviene mediante un complesso attivato fortemente legato al metallo [33, 34]. Inoltre, è probabile che i prodotti di riduzione R^\bullet e X^- siano adsorbiti.

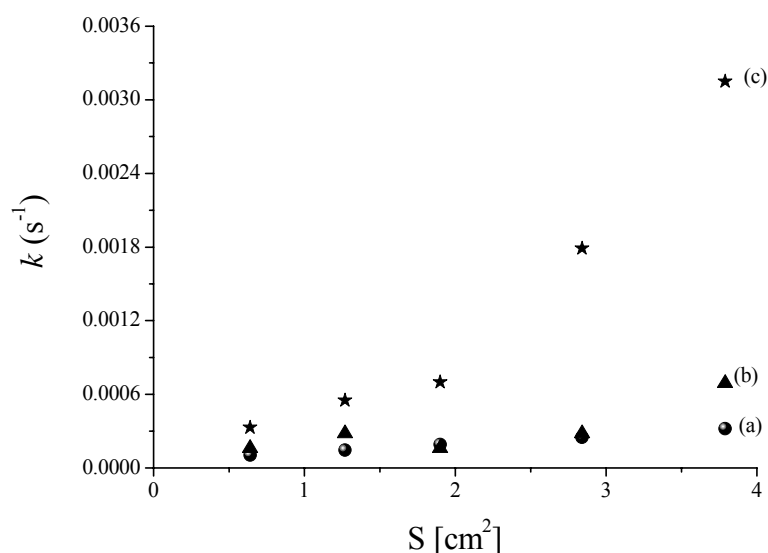


Fig. 6.10 Dipendenza (★) della costante di proporzione k_{comp} dalla superficie di $Cu(0)$ e (▲, ●) della costante di attivazione k_{att} dalla superficie di $Cu(0)$.

Per quanto riguarda la competizione tra RX e $[BrCu^{II}L]^+$ per i siti attivi della superficie di $Cu(0)$ lo scenario più probabile potrebbe essere quello rappresentato in Fig. 6.11. In una reazione di proporzione tra rame metallico e $[BrCu^{II}L]^+$, quest'ultimo può reagire con la superficie del filo di rame: qui viene adsorbito debolmente e desorbito rapidamente sotto forma di $[BrCu^I L]$. Nel caso in cui sia presente l'iniziatore RX in eccesso rispetto al $[BrCu^{II}L]^+$, come nella reazione di attivazione, RX reagisce con la superficie del rame metallico con un adsorbimento

più forte rispetto a $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$. Siccome la reazione di RX è lenta e i suoi prodotti sono adsorbiti, l'accesso ai siti attivi della superficie è praticamente preclusa al complesso. In altre parole la reazione tra $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ e la superficie del filo metallico viene impedita in presenza di RX. E' possibile inoltre che la reazione di RX con Cu(0) modifichi la natura della superficie rendendolo meno attivo nei confronti del complesso di Cu(II).

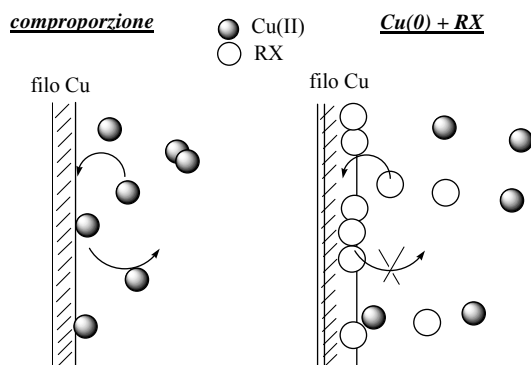


Fig. 6.11 Comportamento di Cu(II) e di RX nei confronti del filo di rame metallico

Per verificare queste ipotesi è stato eseguito un esperimento di comproporzione utilizzando un filo metallico che precedentemente aveva reagito con RX. Prendendo in esame il filo da 12 cm, è stata prima eseguita la reazione di attivazione di RX come al solito. Successivamente il filo è stato trasferito senza lavaggio o altri trattamenti in un tubo Schlenk con tutti i reagenti per la reazione di comproporzione. Infine la scomparsa di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ nel tempo è stata monitorata attraverso analisi spettrofotometrica. Come si nota dalla Fig. 6.12, che confronta la reazione del filo pre-trattato con un filo pulito e attivato nel solito modo, la velocità di scomparsa di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ diminuisce notevolmente con il filo pre-trattato. Analizzando i dati con l'equazione (6.14) si osserva che k_{comp} diminuisce passando da un valore di $3.15 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a $6.44 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ dopo il trattamento del filo con RX.

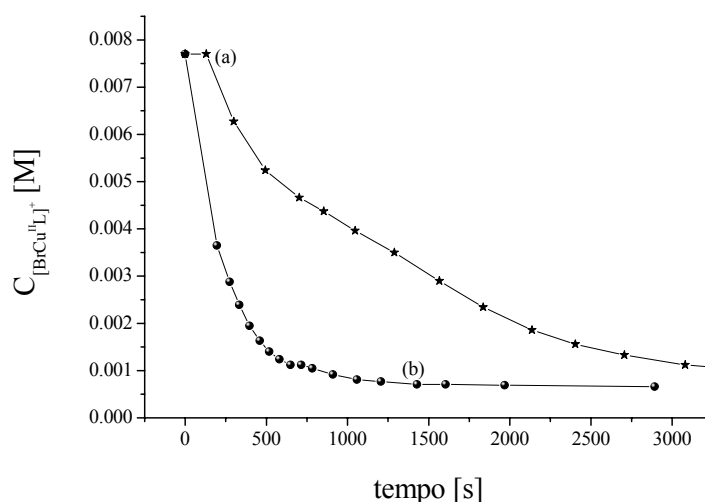


Fig. 6.12 Diminuzione della concentrazione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ con il tempo durante una reazione di comproporzione tra $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ 7.7 mM in CH_3CN + TEMPO (70 mM) + TBABr (4 mM) + Me_6TREN (16 mM) a 25 °C: a) con filo di rame da 12 cm che ha precedentemente reagito con RX e b) con filo di rame da 12 cm nuovo.

Sono stati fatti altri esperimenti di comproporzione in presenza di piccole quantità di RX. L'idea era quella di verificare se la presenza di piccole quantità di RX possa occupare tutti i siti attivi della superficie impedendo la reazione di comproporzione. I risultati non hanno confermato tali aspettative anche se spesso veniva osservata una diminuzione della cinetica della reazione di comproporzione. Il dato più significativo del ruolo inibitore di RX confronti della reazione di comproporzione viene fornito dagli stessi esperimenti d'attivazione di RX. Infatti, in questi esperimenti la reazione di RX con $\text{Cu}(0)$ produce $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ che si accumula durante l'esperimento. A fine esperimento quando la concentrazione di RX si è ridotta al di sotto del 5% del valore iniziale, la soluzione contiene $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ a una concentrazione circa 20 mM in contatto con il filo di rame. Tuttavia, come si può osservare da Fig. 6.3 non succede praticamente niente di significativo per molto tempo (2000 s), che è incompatibile con i valori di k_{comp} riportati in Tab. 6.2; la concentrazione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ rimane pressoché costante. Questo vuol dire che la reazione di comproporzione è effettivamente trascurabile durante il processo di riduzione di RX da parte del rame metallico.

CONCLUSIONI

La presente Tesi ha come oggetto lo studio cinetico della reazione di attivazione della polimerizzazione a trasferimento di atomo (ATRP). Quest'ultima è una reazione di polimerizzazione radicalica vivente controllata, che in quest'ultimi anni ha avuto un enorme successo grazie alla sua applicabilità a numerosi tipi di monomeri e grazie al suo valore tecnologico e sintetico, in quanto permette di sintetizzare polimeri dall'architettura, dalla struttura e dalla funzionalità ben definita.

In questo lavoro abbiamo svolto un percorso analizzando alcuni aspetti riguardanti la cinetica delle reazioni di attivazione della ATRP al fine di contribuire alla comprensione e all'ottimizzazione di tale processo. Numerosi sono i fattori che influenzano questa reazione ed è quindi facile capire che la comprensione di tutti gli elementi che possono contribuire al miglioramento di un processo ATRP, al fine anche di poter applicare questa strada di sintesi a livello industriale, richiede l'acquisizione di numerose conoscenze.

Prima di tutto la nostra attenzione si è focalizzata sull'analisi dei vari protagonisti della reazione di polimerizzazione a trasferimento di atomo. Abbiamo eseguito un'accurata analisi elettrochimica di cinque alogenuri organici, possibili iniziatori:

- ◆ Metil 2-bromopropionato (MBrP)
- ◆ 1-Fenil-1-bromoetano (PEBr)
- ◆ Benzil bromuro (PhCH_2Br)
- ◆ Bromoacetonitrile (BrAN)
- ◆ Etil 2-bromoisobutirrato (EtBriB)

Di questi abbiamo determinato le principali proprietà elettrochimiche: abbiamo cioè seguito il loro comportamento determinandone il potenziale di riduzione e il coefficiente di diffusione in acetonitrile e in DMSO. La scelta dei cinque iniziatori non è stata casuale, abbiamo selezionato cinque composti che avessero caratteristiche chimiche diverse al fine di poter comprenderne l'effetto sulla velocità di attivazione.

Le principali informazioni ottenute sono così riassunte nella Tabella 7.1:

Tab 7.1 Dati per la riduzione degli alogenuri alchilici (2 mM) ottenuti a 25 °C su GC in CH₃CN o in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M.

RX	CH ₃ CN			DMSO		
	E_{pc} (V vs SCE)	α	D (cm ² s ⁻¹)	E_{pc} (V vs SCE)	α	D (cm ² s ⁻¹)
MBrP	-1.682	0.24	3.56×10 ⁻⁵	-1.652	0.33	4.16×10 ⁻⁶
PEBr	-1.760	0.30	2.41×10 ⁻⁵	-1.723	0.26	4.11×10 ⁻⁶
PhCH ₂ Br	-1.839	0.31	3.10×10 ⁻⁵	-1.771	0.39	3.58×10 ⁻⁶
BrAN	-1.670	0.31	4.53×10 ⁻⁵	-1.587	0.35	5.64×10 ⁻⁶
EtBriB	-1.864	0.30	3.44×10 ⁻⁵	-1.633	0.33	6.86×10 ⁻⁶

L'analisi è poi proseguita studiando il catalizzatore: un complesso di rame con Br⁻ e Me₆TREN, uno dei migliori leganti apparsi finora in letteratura. Abbiamo seguito "step by step" la generazione del catalizzatore partendo da Cu(OTf)₂ e aggiungendo il legante e successivamente Br⁻, come mostra la Fig. 7.1.

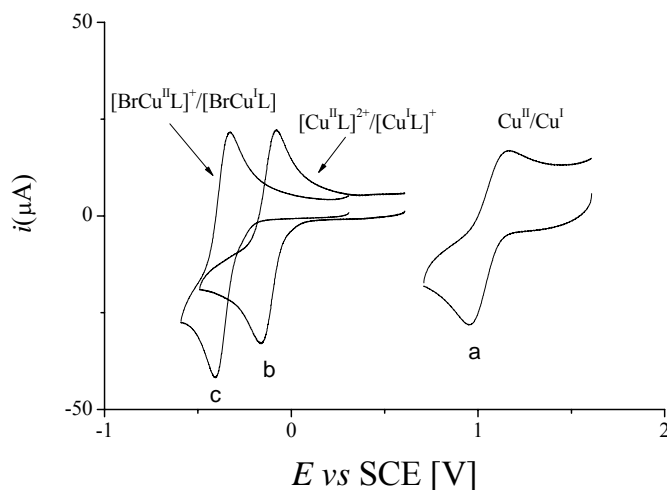


Fig. 7.1 Voltammetria ciclica di a) Cu(OTf)₂ 1 mM; b) Cu(OTf)₂ 1 mM + Me₆TREN 1 mM; c) Cu(OTf)₂ 1 mM + Me₆TREN 1 mM + TEABr 10 mM, in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M su GC a $\nu = 0.2$ Vs⁻¹.

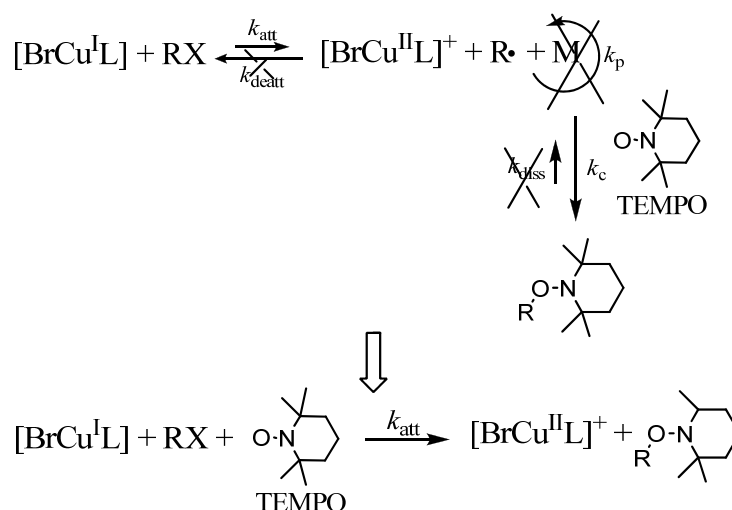
Ad ogni passaggio abbiamo analizzato accuratamente la specie che si veniva a formare, determinandone le proprietà elettrochimiche: potenziale standard della coppia, costante di trasferimento elettronico e coefficiente di diffusione. I dati sono riassunti nella Tab. 7.2.

Tabella 7.2 Valori di E° e di D per le coppie redox del catalizzatore in CH_3CN e DMSO

Coppia redox	CH_3CN		DMSO	
	E° (V vs SCE)	$10^6 D$ (cm^2s^{-1})	E° (V vs SCE)	$10^6 D$ (cm^2s^{-1})
$[\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}]^+$	1.059		-0.002	
$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$	-0.155	2.9 ± 0.5	-0.292	5.7 ± 0.9
$[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$	-0.357	6.3 ± 0.6	-0.353	1.23 ± 0.02

Il lavoro di Tesi è poi proseguito su due strade diverse: abbiamo determinato la costante cinetica di attivazione della reazione di ATRP promossa da $\text{BrCu}(\text{I})\text{L}$ oppure da $\text{Cu}(0)$:

Nel caso dell'attivazione da parte di $\text{Cu}(\text{I})$ abbiamo determinato la k_{att} attraverso misure elettrochimiche utilizzando il programma di simulazione *DigiSim 3.03* per i cinque iniziatori scelti in acetonitrile, concentrandoci sugli effetti che i diversi iniziatori avevano su tale costante. Lo Schema di reazione adottato è il seguente



Schema 7.1 Schema generale di una reazione di attivazione di ATRP in presenza del catturatore di radicali TEMPO.

I risultati sono riassunti nella seguente Tabella.

Tabella 7.3 Valori di k_{att} , k_{deatt} e K_{ATRP} per la reazione tra gli alogenuri alchilici e $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ in CH_3CN + 0.1 M Et_4BF_4 a 25°C, determinati attraverso la catalisi redox omogenea.

RX	K_{ATRP}	k_{att} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	k_{deatt} ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)
MBrP	10^{-7}	5.32×10^2	5.32×10^9
BrAN	10^{-6}	1.35×10^4	1.35×10^{10}
PhCH ₂ Br	5×10^{-7}	1.16×10^2	1.16×10^9
PEBr	5×10^{-7}	5.95×10^2	5.95×10^9
EtBriB	10^{-6}	7.51×10^3	7.51×10^9

Per capire il meccanismo della reazione di attivazione abbiamo determinato la costante di attivazione di due iniziatori al variare della temperatura, al fine di determinare le grandezze termodinamiche di attivazione. Abbiamo verificato che, a fronte di valori relativamente bassi di energia di attivazione, si hanno valori molto negativi dell'entropia di attivazione, il che è una chiara indicazione che il meccanismo di attivazione è una reazione ISET (*inner sphere electron transfer*), che coinvolge quindi una interazione chimica (trasferimento di Br) nello stato di transizione della reazione tra catalizzatore $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ ed RBr.

Come ultimo aspetto abbiamo preso in considerazione le reazioni possibili che avvengono utilizzando rame metallico come specie riducente nella reazione di attivazione di ATRP. Abbiamo determinato cioè la costante di attivazione da parte di rame metallico e la costante di comproporzione, in modo da fare chiarezza sul tipo di meccanismo che coinvolge il Cu(0) (SET o ARGET).

È stata indagata la reazione tra fili di rame metallico ($d = 1$ mm) di cinque diverse lunghezze (2, 4, 6, 9 e 12 cm) e metil 2-bromopropionato in CH_3CN + TBABr + TEMPO e Me₆TREN come legante a 25 °C. Inoltre è stata indagata anche la reazione tra gli stessi fili di rame e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$, nelle stesse condizioni, per determinare la velocità di comproporzione.

Tab. 7.4 Costanti di velocità della reazione tra Cu(0) e metil 2-bromopropionato e tra Cu(0) e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ in CH_3CN in presenza di Me_6TREN e TBABr a $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Lunghezza (cm)	S (cm^2)	$10^4 k_{\text{Cu}(0)}^{\text{a}}$ (s^{-1})	$10^4 k_{\text{Cu}(0)}^{\text{b}}$ (s^{-1})	$10^4 k_{\text{Comp}}$ (s^{-1})
2	0.64	1.04 ± 0.04	1.6 ± 0.3	3.3 ± 0.1
4	1.27	1.44 ± 0.06	2.8 ± 0.5	5.5 ± 0.4
6	1.90	1.9 ± 0.2	1.6 ± 0.3	7.0 ± 0.3
9	2.84	2.5 ± 0.3	2.8 ± 0.4	17.9 ± 0.3
12	3.79	3.2 ± 0.1	6.9 ± 0.6	31.5 ± 1.2

^aOttenuta dalla velocità di scomparsa di RX. ^bOttenuta dalla velocità di formazione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$.

I risultati ottenuti (Tab. 7.4), hanno dimostrato che la reazione di comproporzione avviene con una velocità non trascurabile (anzi sensibilmente maggiore della reazione tra Cu(0) ed RBr, ma in presenza di RBr si hanno fenomeni di adsorbimento dello stesso sulla superficie del rame metallico, che inibiscono la comproporzione, per cui la specie che partecipa effettivamente alla reazione di attivazione è anche in questo caso il complesso $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Matyjaszewski, K.; Spanswick, J. *Materials Today* **2005**, 8(3), 26.
- [2] Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 93.
- [3] Goto, A.; Fukuda, T. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 329.
- [4] Lin, C.Y.; Coote, M.L.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12762.
- [5] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, 40, 1858.
- [6] Nanda, A.K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, 36, 1487.
- [7] Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, 39, 4953.
- [8] Qiu, J.; Matyjaszewski, K.; Thouin, L.; Amatore, C. *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, 201, 1625.
- [9] Coullerez, G.; Malmstrom, E.; Jonsson, M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 10335.
- [10] Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N.V.; Coote, M.L.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 10702.
- [11] Braunecker, W.A. ; Tsarevsky, N.V. ; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* **2009**, 42, 6348.
- [12] (a) Savéant, J.-M. *Adv. Phys. Org. Chem.* **1990**, 26, 1. (b) Peters, D.G. in *Organic Electrochemistry*, 4th ed., Lund, H.; Hammerich, O.; Eds., Marcel Dekker, New York, 2001.
- [13] (a) Cardinale, A.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13533. (b) Isse, A.A.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4180.
- [14] Andrieux, C.P.; Blocman, C.; Dumas-Bouchiat, J.-M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3431.
- [15] (a) Andrieux, C.P.; Gallardo, I.; Savéant, J.-M.; Su, K.B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 638.
- [16] Settin, W.J.; McKeever, L.D. in *Techniques of Electroorganic Chemistry*;

- Weinberg, N.L., Ed., Wiley, New York, **1975**, vol. 5, part II, p. 430.
- [17] (a) La Perriere, D.M.; Carroll, W.F.; Willett, B.C.; Torp, E.C.; Peters, D.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7561. (b) Mubarak, M.S.; Peters, D.G. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3397. (c) Cleary, J.A.; Mubarak, M.S.; Vieira, K.L.; Anderson, M.R.; Peters, D.G. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *198*, 107.
- [18] (a) Fry, A.J. *Synthetic Organic Electrochemistry*; Wiley, New York, **1989**, p. 136. (b) Andrieux, C.P.; Le Gorande, A.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6892.
- [19] (a) Fuhlendorff, R.; Occhialini, D.; Pedersen, S.U.; Lund, H. *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 803. (b) Occhialini, D.; Pedersen, S.U.; Lund, H. *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 715. (c) Occhialini, D.; Kristensen, J.S.; Daasbjerg, K.; Lund, H. *Acta Chem. Scand.* **1992**, *46*, 474. (d) Occhialini, D.; Kristensen, J.S.; Daasbjerg, K.; Lund, H. *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 1100. (e) Daasbjerg, K. *Acta Chem. Scand.* **1993**, *47*, 398.
- [20] (a) Cardinale, A.; Isse, A.A.; Gennaro, A. *Electrochem. Commun.* **2002**, *4*, 766. (b) Isse, A.A.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4180.
- [21] (a) Lligadas, G.; Rosen, B.M.; Bell, C.A.; Monteiro, M.J.; Percec, V.; *Macromolecules* **2008**, *41*(22), 8365. (b) Rosen, B.M.; Jiang, X.; Wilson, C.J.; Nguyen, N.H.; Monteiro, M.J.; Percec, V. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5606. (c) Nguyen, N.H.; Rosen, B.M.; Jiang, X.; Fleischmann, S.; Percec, V.; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5577. (d) Nguyen, N.H.; Jiang, X.; Fleischmann, S.; Rosen, B.M.; Percec, V.; *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5629.
- [22] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, 1st ed. Elsevier, **2007**, p. 845.
- [23] Falciola, L.; Gennaro, A.; Isse, A.A.; Mussini, P.R.; Rossi, M. *J. Electroanal. Chem.* **2006**, *593*, 47.
- [24] (a) Amatore, C.; Capobianco, G.; Farnia, G.; Sandonà, G.; Savéant, J.-M.; Severin, M.G.; Vianello, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 1815. (b) Isse, A.A.; Gennaro, A.; Vianello, E. *Electrochim. Acta*, **1997**, *42*, 2065.
- [25] Gennaro, A.; Isse, A.A.; Maran, F. *J. Electroanal. Chem.* **2001**, *507*, 124.
- [26] Bard, A.J.; Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001.

- [27] (a) Cardinale, A.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13533. (b) Isse, A.A.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 4180.
- [28] Riddik, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K. in *Organic Solvents. Physical properties and methods of purification*, 4th ed., *Techniques of chemistry*. Vol. II, Weissenberg, A., Ed.; John Wiley and Sons, New York, **1986**.
- [29] Benari, M.D.; Hefter, G.T. *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1791.
- [30] a) Miyashita, T.; Iino, M.; Matsuda, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1977**, *50*, 317. b) Brandi, P.; Galli, C.; Gentili, P. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9521. c) Lebedeva, N.V.; Zubenko, D.P.; Bagryanskaya, E.G.; Sagdeev, R.Z.; Ananchenko, G.S.; Marque, S.; Bertind, D.; Tordo, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2254. d) Skene, W.G.; Scaiano, J.C.; Listigovers, N.A.; Kazmaier, P.M.; Georges, M.K. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5065. e) Weiner, S.A.; Hammond, G.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 986.
- [31] Florian, S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules*, **2009**, *42*, 6050.
- [32] Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N.V.; Braunecker, W.A.; Dong, H.; Huang, J.; Jakubowski, W.; Kwak, Y.; Nicolay, R.; Tang, W.; Ae Yoon, J.; *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7795.
- [33] (a) Isse, A.A.; Falciola, L.; Mussini, P.R.; Gennaro, A. *Chem. Commun.* **2006**, 344. (b) Isse, A.A.; Gottardello, S.; Durante, C.; Gennaro, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2409. (c) Isse, A.A.; Mussini, P.R.; Gennaro, A. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14983.
- [34] (a) Zhou, X.L.; Solymosi, F.; Blass, P.M.; Cannon, K.C.; White, J.M. *Surf. Sci.* **1989**, *219*, 294. (b) Zhou, X.L.; White, J.M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *99*, 5575. (c) Gellman, A.J. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 19. (d) Buelow, M.T.; Gellman, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1440.

APPENDICE A

◆ BENZIL BROMURO

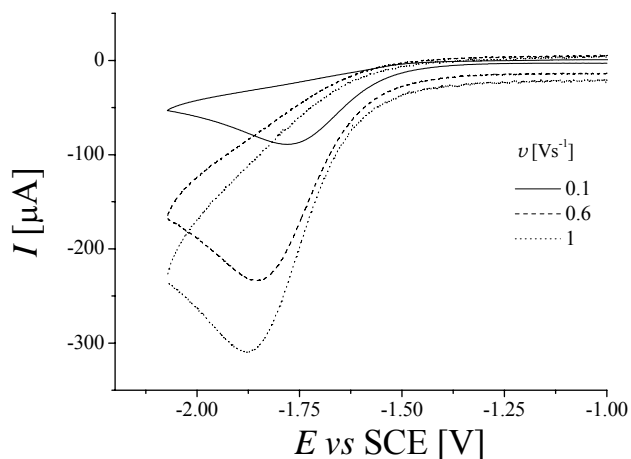


Fig. 1.1A Voltammetria ciclica di benzil bromuro 2.473 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M su GC a diverse velocità di scansione.

Tab 1.1A Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di benzil bromuro 2.473 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M su GC.

v (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μA)
0.06	-1.769	151	0.31	-77.1
0.1	-1.803	151	0.31	-99.7
0.2	-1.834	148	0.32	-139
0.4	-1.854	160	0.30	-191
0.6	-1.865	154	0.31	-234
1	-1.887	159	0.30	-301
2	-1.912	150	0.32	-412
$\partial E_p / \partial \log v =$		$\alpha = 0.36^b$	Media = 0.31	
-81.6 mV				

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2}$ (mV) = $E_{p/2} - E_p = 47.7/\alpha$.

^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log v = (-29.6 \text{ mV}) / \alpha$.

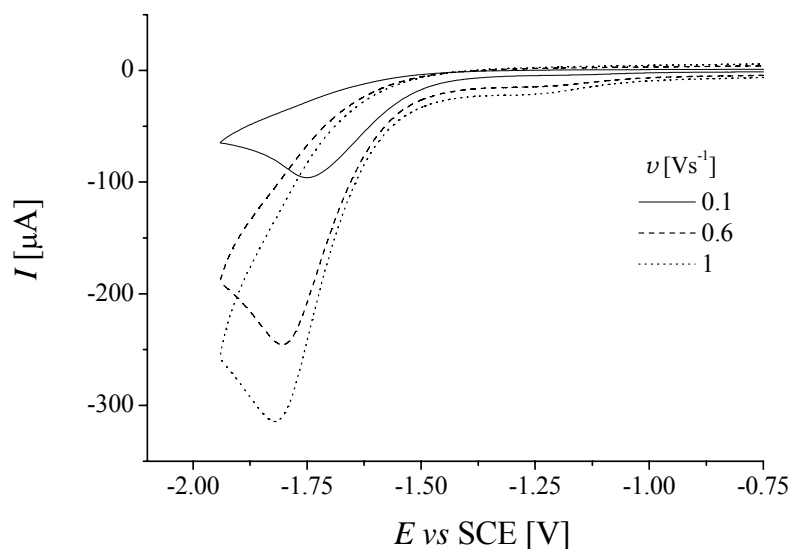


Fig. 1.2A Voltammertria ciclica di benzil bromuro 5.044 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M su GC a diverse velocità di scansione.

Tab 1.2A Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di benzil bromuro 5.044 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M su GC.

v (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μA)
0.04	-1.723	154	0.31	-51.5
0.06	-1.734	140	0.34	-65.8
0.1	-1.749	130	0.37	-88.8
0.2	-1.771	128	0.37	-131
0.4	-1.792	124	0.38	-186
0.6	-1.805	117	0.41	-225
1	-1.820	117	0.41	-284
2	-1.845	118	0.40	-385
$\partial E_p / \partial \log v =$		$\alpha = 0.41$	Media = 0.36	
-71.4				

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2}$ (mV) = $E_{p/2} - E_p = 47.7 / \alpha$.

^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log v = (-29.6 \text{ mV})/\alpha$.

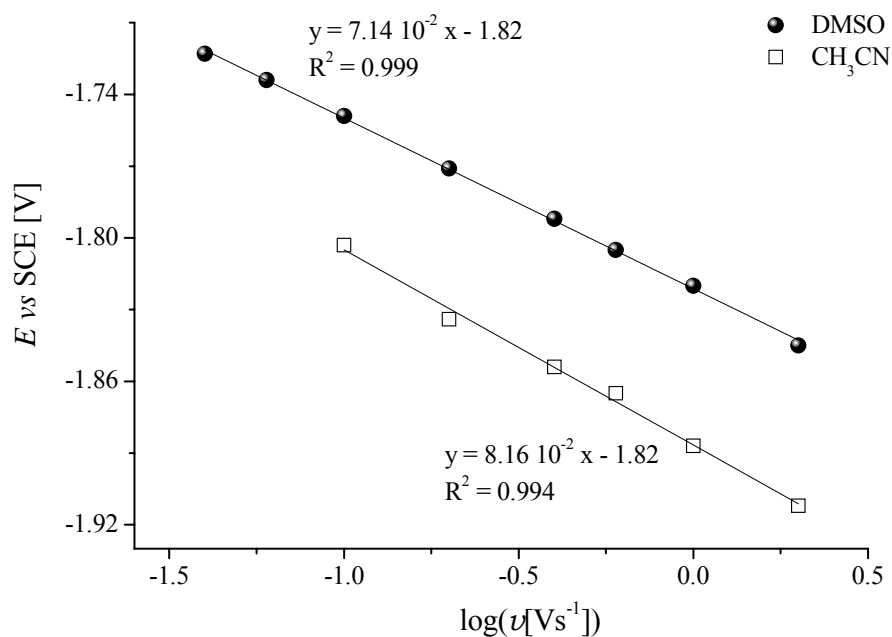


Fig. 1.3A Dipendenza del potenziale di picco dalla velocità di scansione per benzil bromuro (\square) 2.5 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1M e (\bullet) 5 mM in $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1M

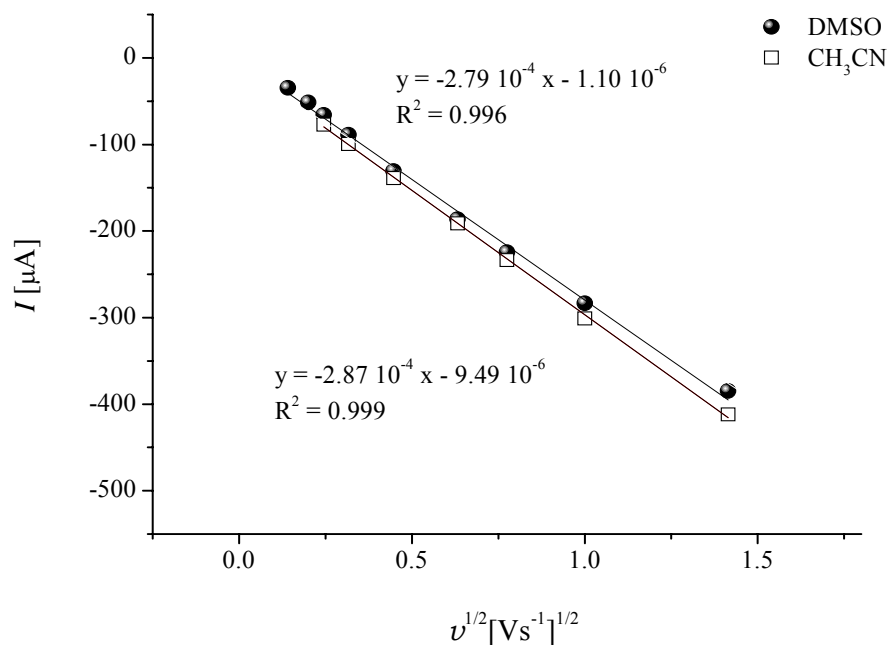


Fig. 1.4A Dipendenza della i_p da $v^{1/2}$ per benzil bromuro in: (\square) $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M, $C_{\text{RX}} = 2$ mM; (\bullet) $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M $C_{\text{RX}} = 5$ mM.

◆ ETIL 2-BROMOISOBUTIRRATO

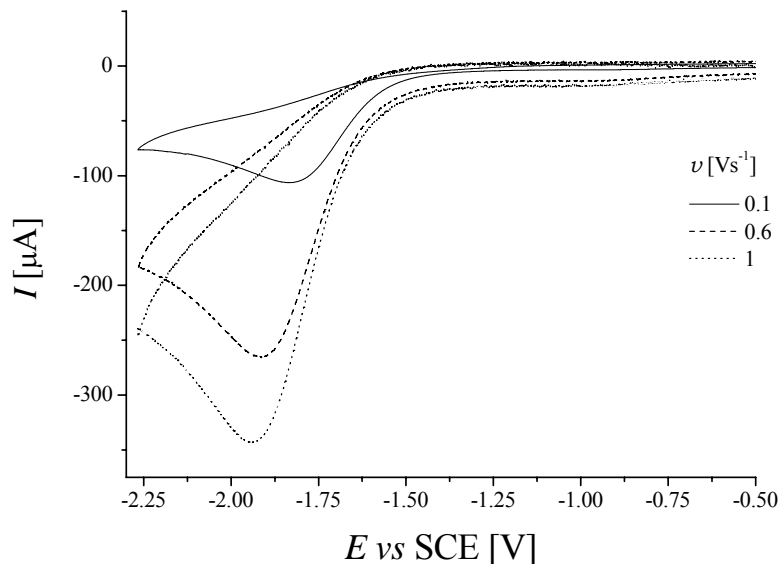


Fig. 2.1A Voltammetria ciclica di etil 2-bromoisobutirrato 2.044 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M su GC a diverse velocità di scansione

Tab 2.1A Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di etil 2-bromoisobutirrato 2.044 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M su GC.

ν (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μ A)
0.06	-1.809	170	0.28	-78.6
0.1	-1.810	141	0.34	-100
0.2	-1.864	166	0.29	-141
0.4	-1.894	167	0.28	-201
0.6	-1.917	175	0.27	-244
1	-1.943	179	0.27	-319
2	-1.976	169	0.28	-432
$\partial E_p / \partial \log \nu =$		$\alpha = 0.25^b$	Media = 0.27	
-120 mV				

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2}$ (mV) = $E_{p/2} - E_p = 47.7/\alpha$.

^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log v = (-29.6 \text{ mV}) / \alpha$.

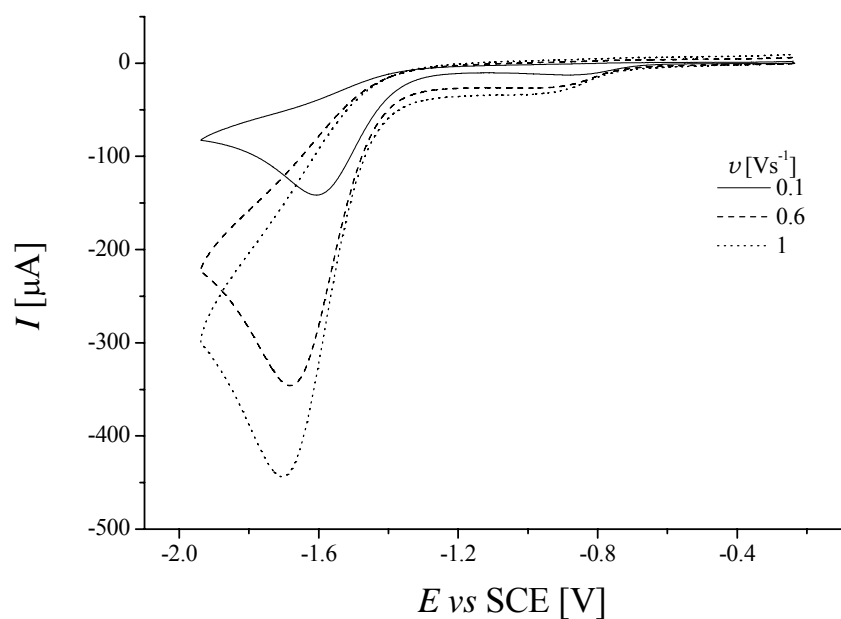


Fig. 2.2A Voltammetria ciclica di etil 2-bromoisobutirrato 5.305 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M su GC a diverse velocità di scansione

Tab 2.2A Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di etil 2-bromoisobutirrato 5.305 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M su GC.

v (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μA)
0.06	-1.587	132	0.36	-96.8
0.1	-1.605	128	0.37	-126
0.2	-1.633	130	0.37	-177
0.4	-1.661	128	0.37	-250
0.6	-1.677	135	0.35	-305
1	-1.703	139	0.34	-387
2	-1.733	144	0.33	-544
$\partial E_p / \partial \log v =$		$\alpha = 0.30^b$	Media = 0.36	
-96.4 mV				

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2}$ (mV) = $E_{p/2} - E_p = 47.7 / \alpha$.

^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log v = (-29.6 \text{ mV}) / \alpha$.

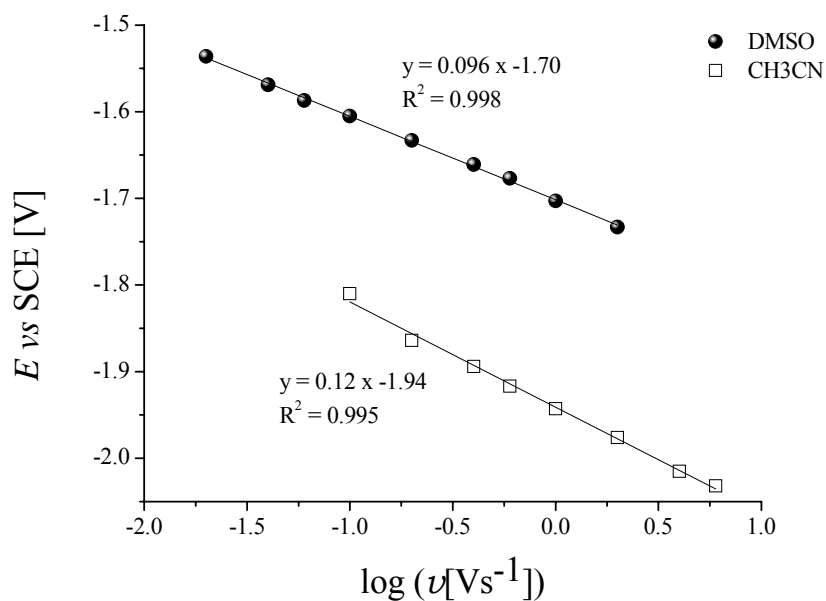


Fig. 2.3A Dipendenza del potenziale di picco dalla velocità di scansione per etil 2-bromoisobutirrato (□) 2 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1M e (●) 5 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1M

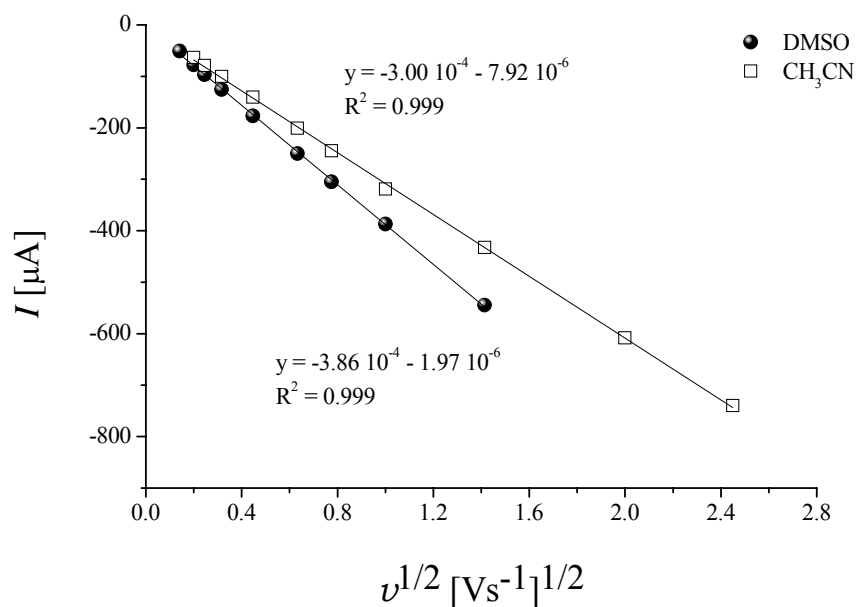


Fig. 2.4A Dipendenza della i_p da $v^{1/2}$ per per etil 2-bromoisobutirrato in: (□) CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M, $C_{RX} = 2 \text{ mM}$; (●) DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M, $C_{RX} = 5 \text{ mM}$.

◆ METIL 2-BROMOPROPIONATO

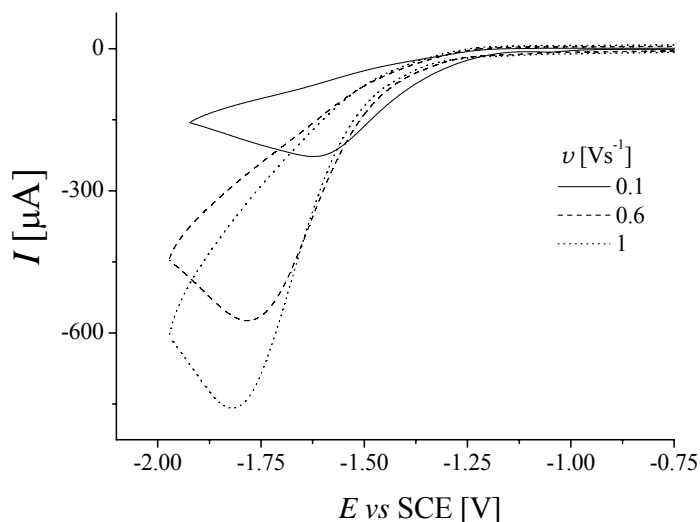


Fig. 3.1A Voltammetria ciclica di metil 2-bromopropionato 5.280 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M su GC a diverse velocità di scansione.

Tab 3.1A Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di metil 2-bromopropionato 5.280 mM in CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M su GC.

v (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μA)
0.04	-1.585	222	0.22	-137
0.06	-1.597	200	0.24	-172
0.1	-1.622	178	0.27	-225
0.2	-1.682	175	0.27	-317
0.4	-1.746	182	0.26	-456
0.6	-1.781	177	0.27	-560
1	-1.820	182	0.26	-740
$\partial E_p / \partial \log v =$		$\alpha = 0.16^b$	Media = 0.24	
		-182 mV		

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2}$ (mV) = $E_{p/2} - E_p = 47.7/\alpha$.

^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log v = (-29.6 \text{ mV}) / \alpha$.

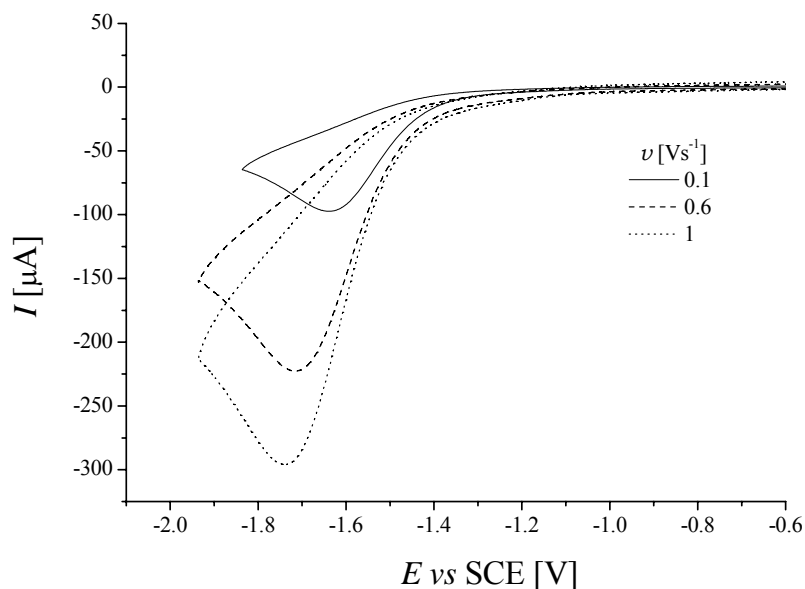


Fig. 3.2A Voltammetria ciclica di metil 2-bromopropionato 4.787 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M su GC a diverse velocità di scansione.

Tab 3.2A Dati voltammetrici ottenuti a 25 °C per la riduzione di metil 2-bromopropionato 4.787 mM in DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M su GC.

v (V/s)	E_p (V vs SCE)	$\Delta E_{p/2}$ (mV)	α^a	i_p (μA)
0.04	-1.598	119	0.40	-55.1
0.06	-1.617	116	0.41	-69.3
0.1	-1.638	120	0.40	-89.2
0.2	-1.652	130	0.37	-115
0.4	-1.695	129	0.37	-175
0.6	-1.713	138	0.34	-201
1	-1.737	145	0.33	-269
2	-1.774	161	0.30	-388
$\partial E_p / \partial \log v =$		$\alpha = 0.17^b$	Media = 0.37	
-174 mV				

^aRicavato da $\Delta E_{p/2}$ mediante l'equazione: $\Delta E_{p/2}$ (mV) = $E_{p/2} - E_p = 47.7 / \alpha$.

^bCalcolato mediante l'equazione: $\partial E_p / \partial \log v = (-29.6 \text{ mV})/\alpha$.

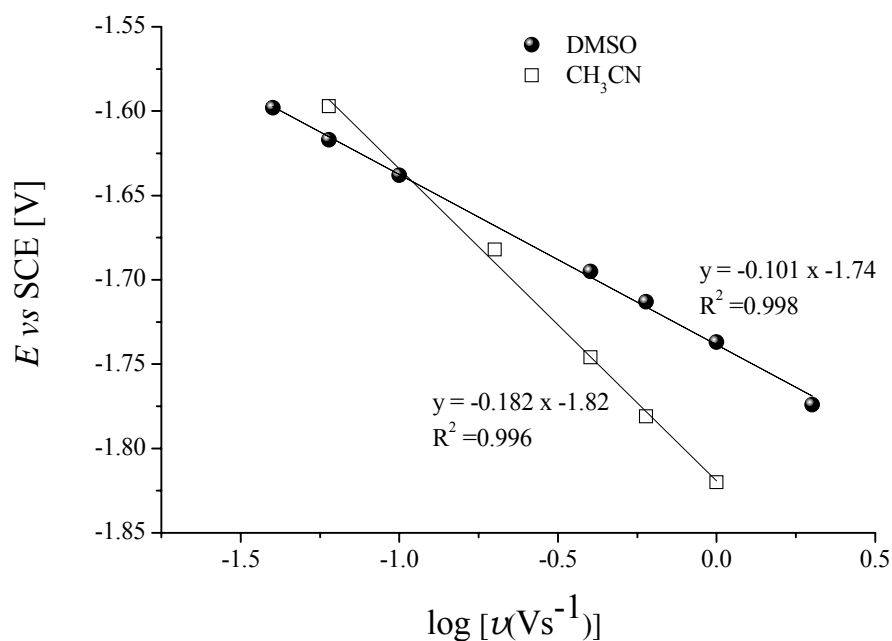


Fig. 3.3A Dipendenza del potenziale di picco dalla velocità di scansione per metil 2-bromopropionato 5 mM in (□) $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1M e in (●) $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1M

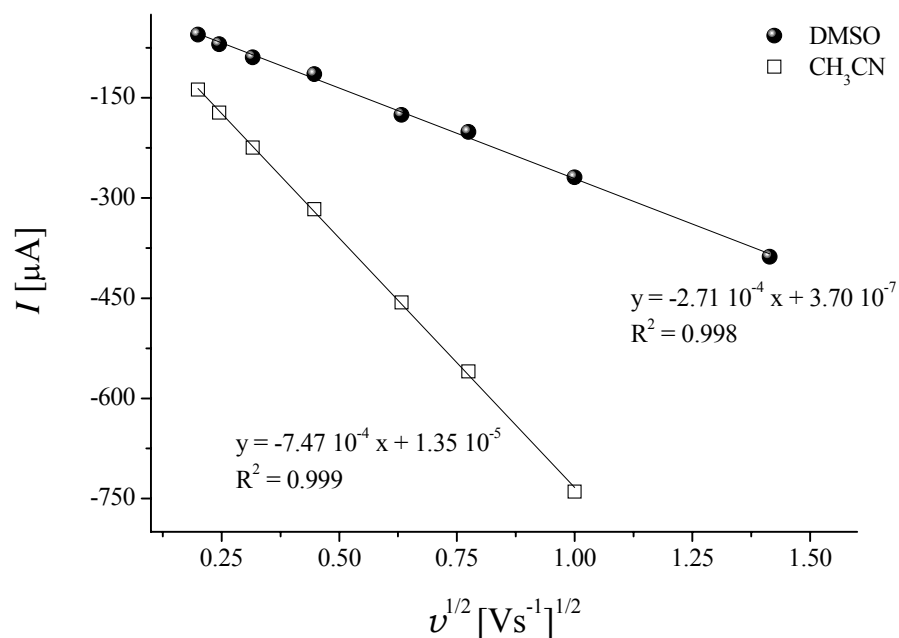


Fig. 3.4A Dipendenza della i_p da $v^{1/2}$ per metil 2-bromopropionato in: (□) $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M, $C_{\text{RX}} = 5 \text{ mM}$; (●) $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{BF}_4$ 0.1 M $C_{\text{RX}} = 5 \text{ mM}$.

◆ BROMOACETONITRILE

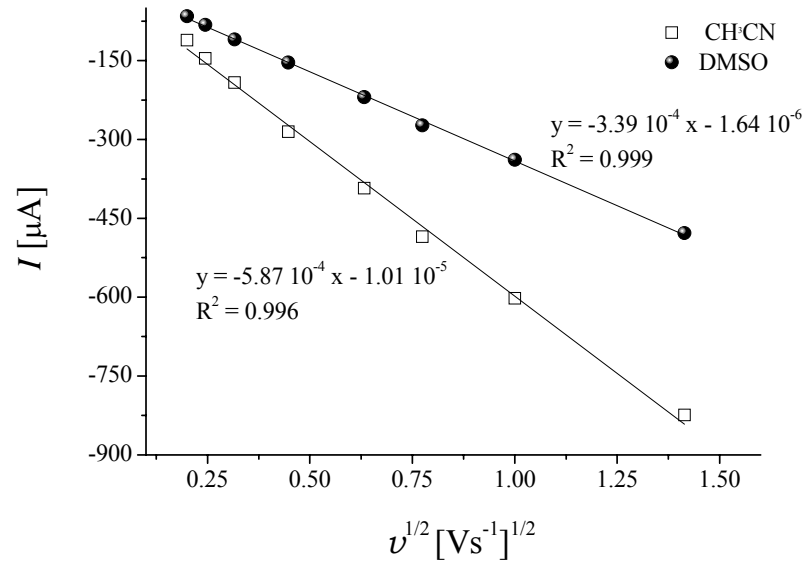


Fig. 4.1A Dipendenza della i_p da $v^{1/2}$ per bromoacetonitrile in: (□) CH₃CN + Et₄BF₄ 0.1 M, $C_{RX} = 3.5$ mM; (●) DMSO + Et₄BF₄ 0.1 M $C_{RX} = 5$ mM;

APPENDICE B

B1 – Determinazione k_{att}

B1.1 - BENZIL BROMURO

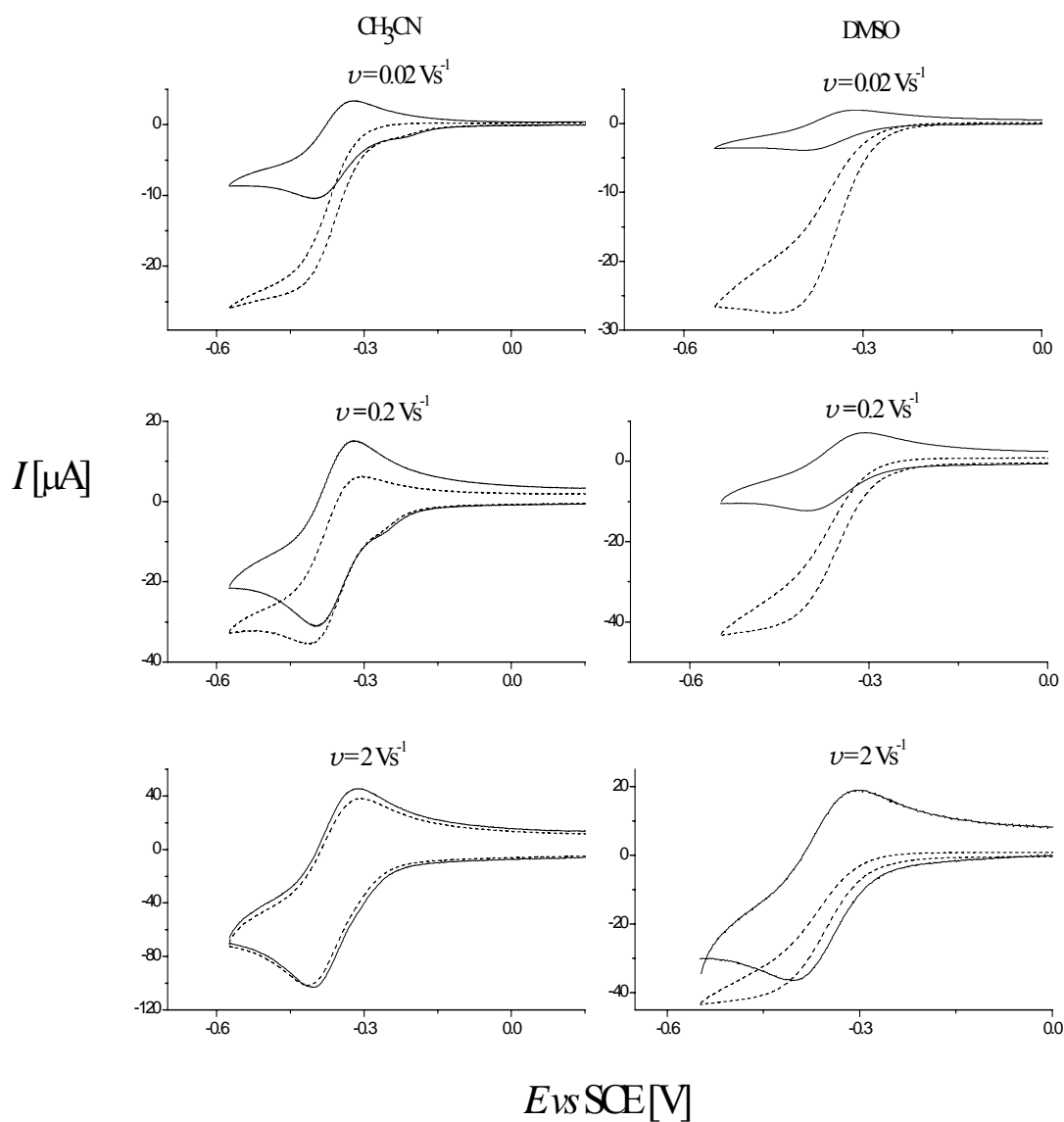


Fig. 1.1B Voltammetrie cicliche di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ 0.994 mM (L = Me₆TREN) in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄ e DMSO + 0.1 M Et₄BF₄ a diverse velocità di scansione ν con (---) e senza (—) la presenza di benzil bromuro 9.8 mM e di TEMPO 20.60 mM.

Tabella 1.1B Valori dei parametri dell'equazione 5.11, di k_{att} e K_{ATRP} del benzil bromuro 9.803 mM e 19.705 mM in $CH_3CN + 0.1M Et_4BF_4$, individuati attraverso il programma *Sigma Plot*.

K_{ATRP}	γ	a	b	x_0	$\log k_{att}$	errore	R^2
5×10^{-6}	10	0.8219	0.4397	-0.8179	2.05	± 0.0137	0.9932
1×10^{-6}	10	0.7435	0.4305	-0.8757	2.06	± 0.0127	0.9945
5×10^{-7}	10	0.6866	0.4267	-0.9119	2.09	± 0.0122	0.9953
2×10^{-7}	10	0.6503	0.4767	-0.8482	2.16	± 0.0222	0.9877
1×10^{-5}	10	0.8154	0.4338	-0.8313	2.04	± 0.0137	0.9931
1×10^{-5}	20	0.8417	0.4213	-1.145	2.01	± 0.0174	0.9915
5×10^{-6}	20	0.8349	0.4205	-1.150	2.01	± 0.0170	0.9919
1×10^{-6}	20	0.7923	0.4166	-1.178	2.03	± 0.0142	0.9947
5×10^{-7}	20	0.7534	0.4139	-1.202	2.05	± 0.0111	0.9970
2×10^{-7}	20	0.6793	0.4122	-1.241	2.10	± 0.0082	0.9986
1×10^{-7}	20	0.6707	0.4603	-1.161	2.17	± 0.0239	0.9899

B1.2 - ETIL 2-BROMOISOBUTIRRATO

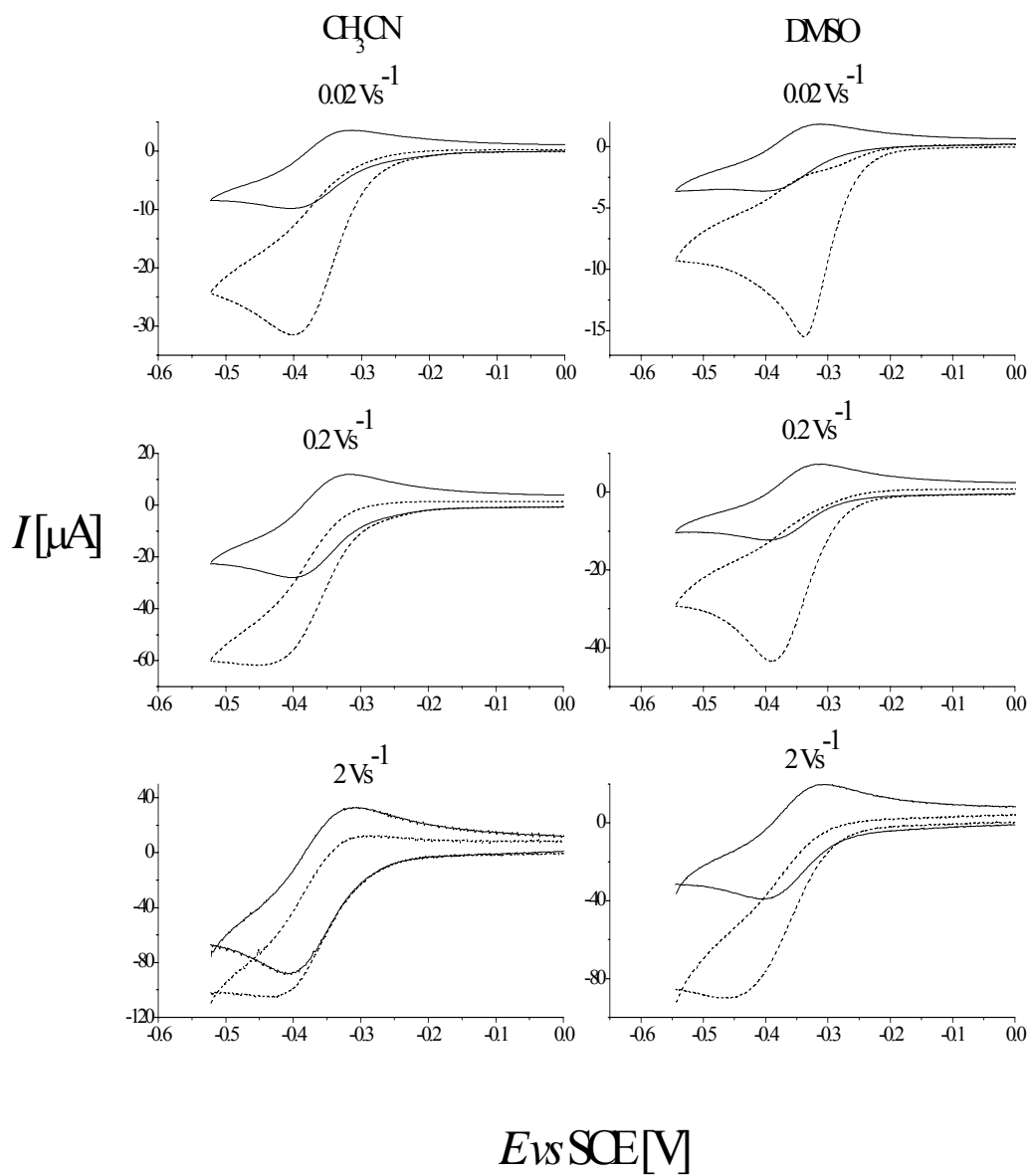


Fig. 2.1B Voltammetrie cicliche di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ 0.994 mM (L = Me₆TREN) in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄ e DMSO + 0.1 M Et₄BF₄ a diverse velocità di scansione ν con (---) e senza (—) la presenza di etil 2-bromoisobutirrato 2.044 mM e di TEMPO 20 mM.

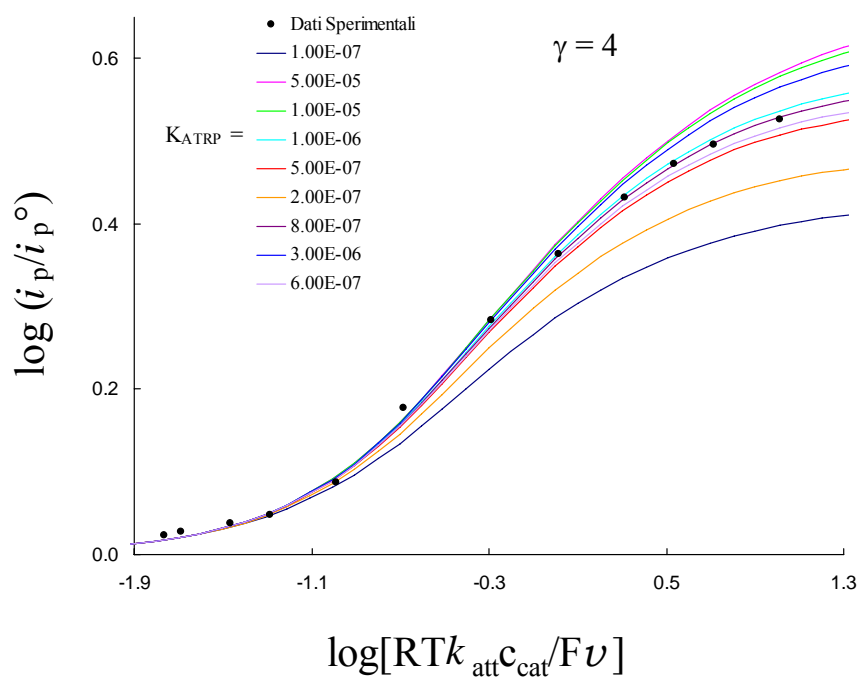
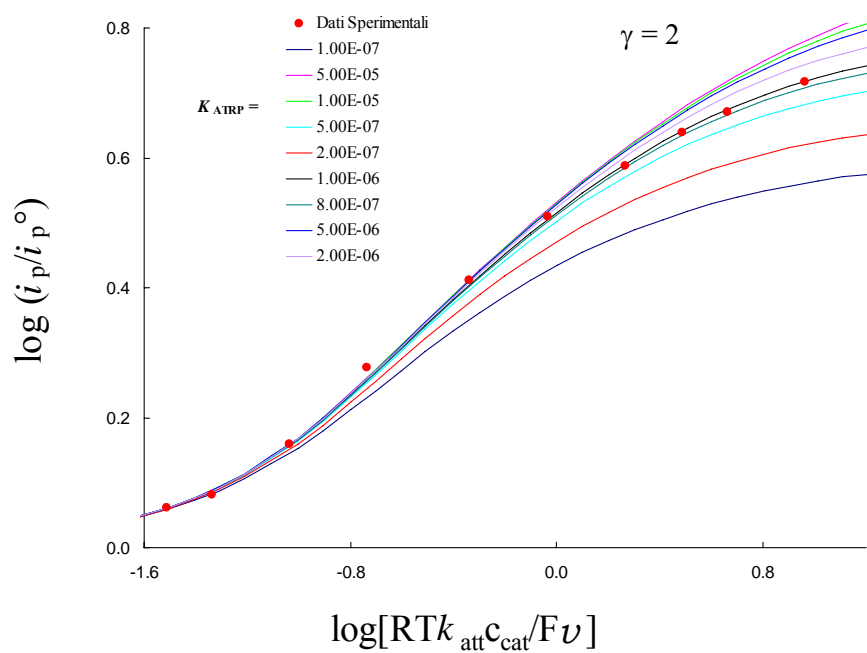


Fig. 2.2B Fitting dei dati sperimentali, ottenuti dalla riduzione omogenea di etil 2-bromoisobutirato 2.044 mM e 4.088 mM da parte di $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ 1.010 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (2 e 4) e a vari valori di K_{ATRP} .

Tabella 2.1B Valori dei parametri dell'equazione 5.11, di k_{att} e K_{ATRP} etil 2-bromoisobutirato 2.044 mM e 4.088 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1\text{M Et}_4\text{BF}_4$, individuati attraverso il programma *Sigma Plot*.

K_{ATRP}	γ	a	b	x_0	$\log k_{\text{att}}$	errore	R^2
5×10^{-7}	2	0.5363	0.4563	-0.2826	3.97	± 0.0148	0.9976
6×10^{-7}	2	0.5466	0.4578	-0.2727	3.95	± 0.0131	0.9981
8×10^{-7}	2	0.5614	0.4606	-0.2576	3.93	± 0.0144	0.9975
1×10^{-6}	2	0.5717	0.4628	-0.2465	3.92	± 0.017	0.9965
3×10^{-6}	2	0.6082	0.4732	-0.2034	3.88	± 0.028	0.9893
5×10^{-7}	4	0.7195	0.4816	-0.4206	3.91	± 0.0169	0.9971
8×10^{-7}	4	0.7504	0.4888	-0.3901	3.89	± 0.0149	0.9976
1×10^{-6}	4	0.7636	0.4926	-0.3762	3.88	± 0.0162	0.9970
2×10^{-6}	4	0.7981	0.5037	-0.3378	3.85	± 0.0223	0.9940
5×10^{-6}	4	0.8294	0.5157	-0.3001	3.83	± 0.0282	0.9900

B1.3 - 1-FENIL-1-BROMOETANO

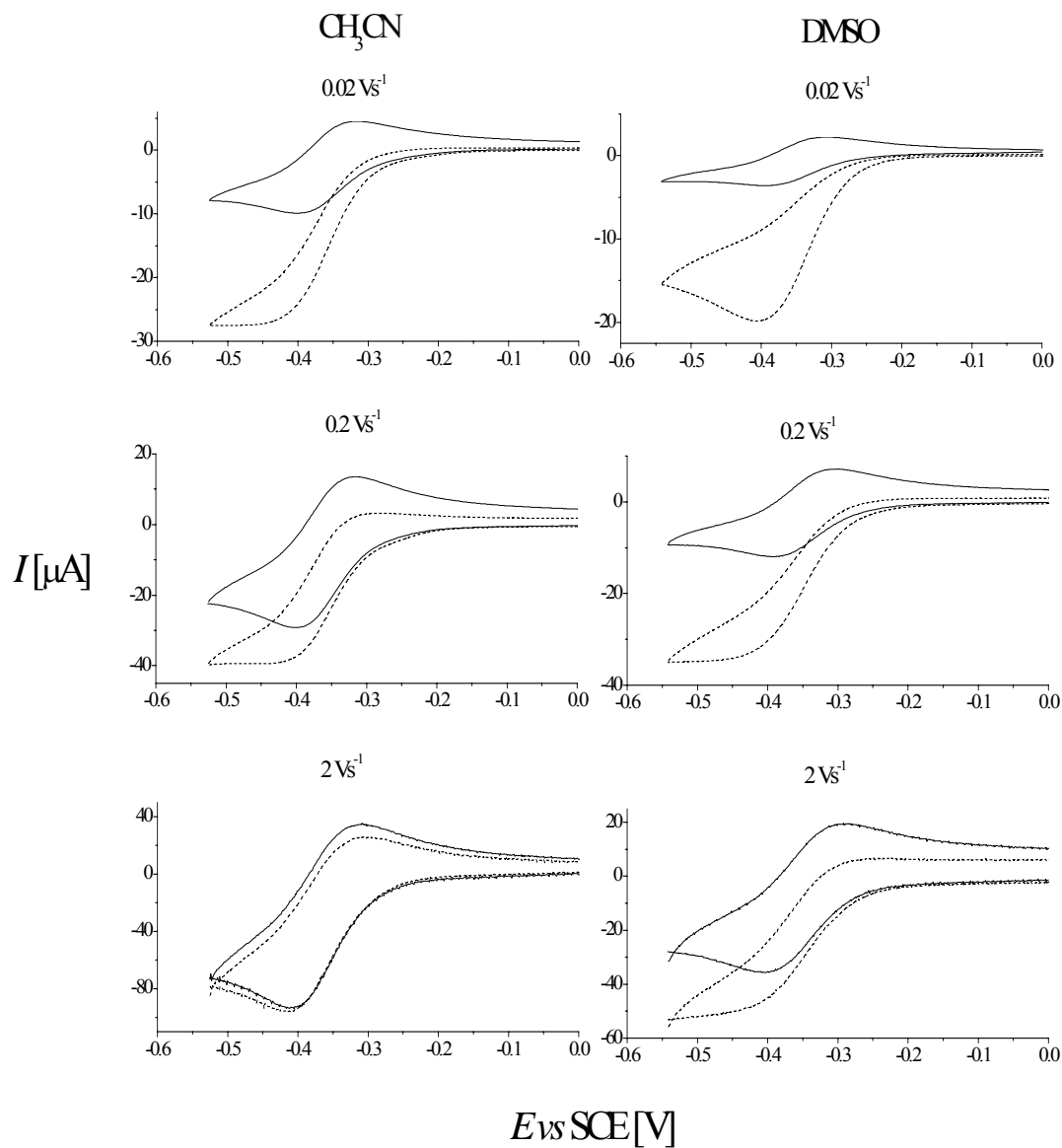


Fig. 3.1B Voltammetrie cicliche di $[\text{BrCuL}]^+$ 0.994 mM ($L = \text{Me}_6\text{TREN}$) in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$ e $\text{DMSO} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$ a diverse velocità di scansione ν con (---) e senza (—) la presenza di 1-fenil-1-bromoetano 4.099 mM e di TEMPO 20 mM.

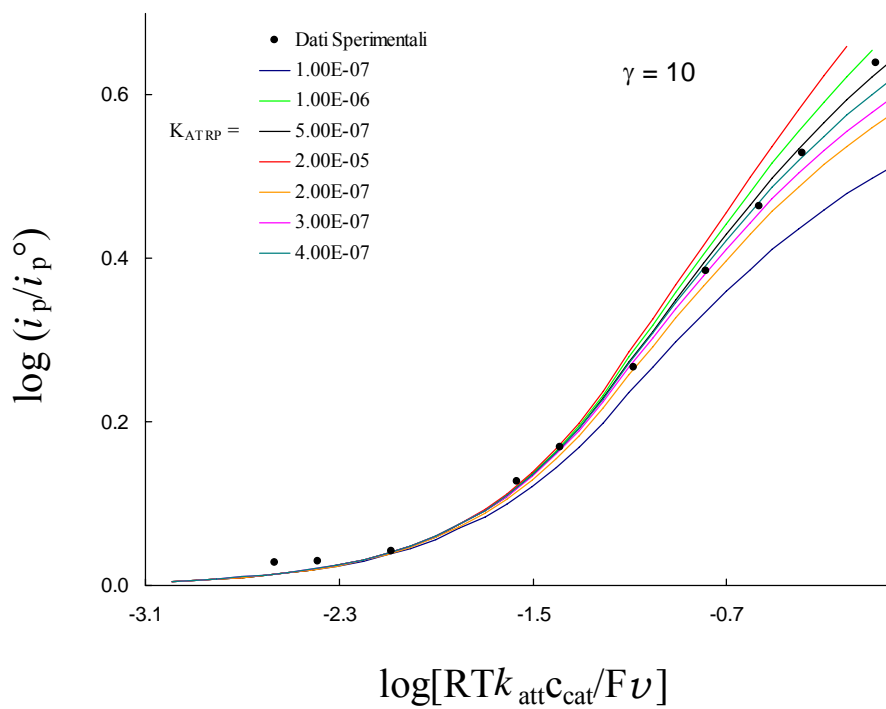
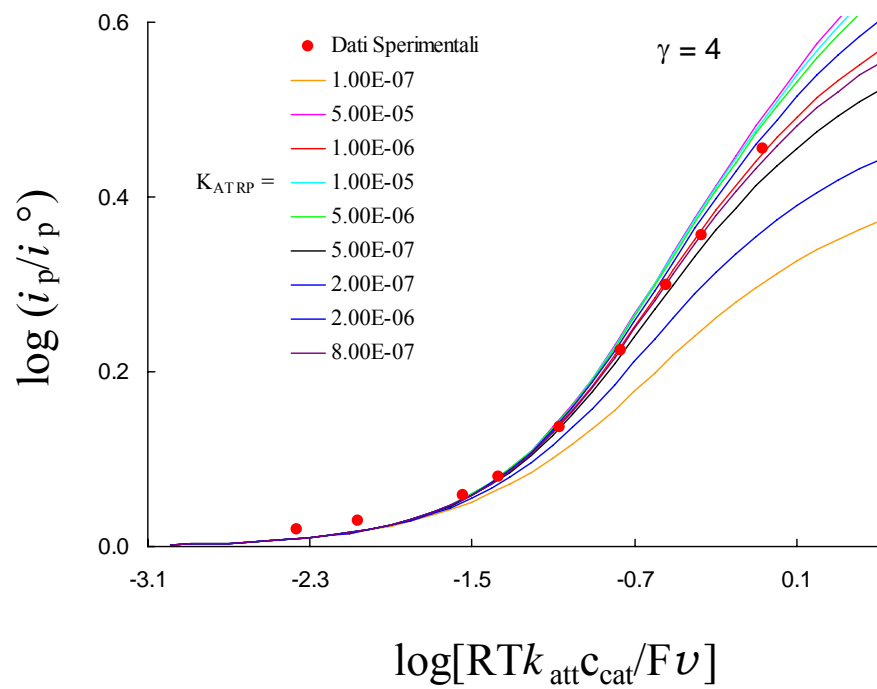


Fig. 3.2B Fitting dei dati sperimentali, ottenuti dalla riduzione omogenea di 1-fenil-1-bromoetano 4.099 mM e 10.25 mM da parte di $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ 1.059 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (4 e 10) e a vari valori di K_{ATRP} .

Tabella 3.1B Valori dei parametri dell'equazione 5.11, di k_{att} e K_{ATRP} 1-fenil-1-bromoetano 4.099 mM e 10.25 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1\text{M Et}_4\text{BF}_4$, individuati attraverso il programma *Sigma Plot*.

K_{ATRP}	γ	a	b	x_0	$\log k_{\text{att}}$	errore	R^2
5×10^{-6}	4	0.7027	0.4577	-0.4466	2.75	± 0.0114	0.9965
1×10^{-6}	4	0.6240	0.4491	-0.5110	2.79	± 0.003	0.9998
2×10^{-6}	4	0.6689	0.4550	-0.4734	2.77	± 0.0069	0.9988
8×10^{-7}	4	0.6073	0.4477	-0.5234	2.81	± 0.0053	0.9994
1×10^{-6}	10	0.7604	0.4330	-0.8511	2.73	± 0.0140	0.9965
5×10^{-7}	10	0.7262	0.4347	-0.8665	2.76	± 0.0130	0.9975
4×10^{-7}	10	0.7258	0.4547	-0.8461	2.78	± 0.0130	0.9975
3×10^{-7}	10	0.6957	0.4531	-0.8640	2.81	± 0.02	0.9944
2×10^{-7}	10	0.6725	0.4532	-0.8640	2.85	± 0.028	0.9901

B1.4 - BROMOACETONITRILE

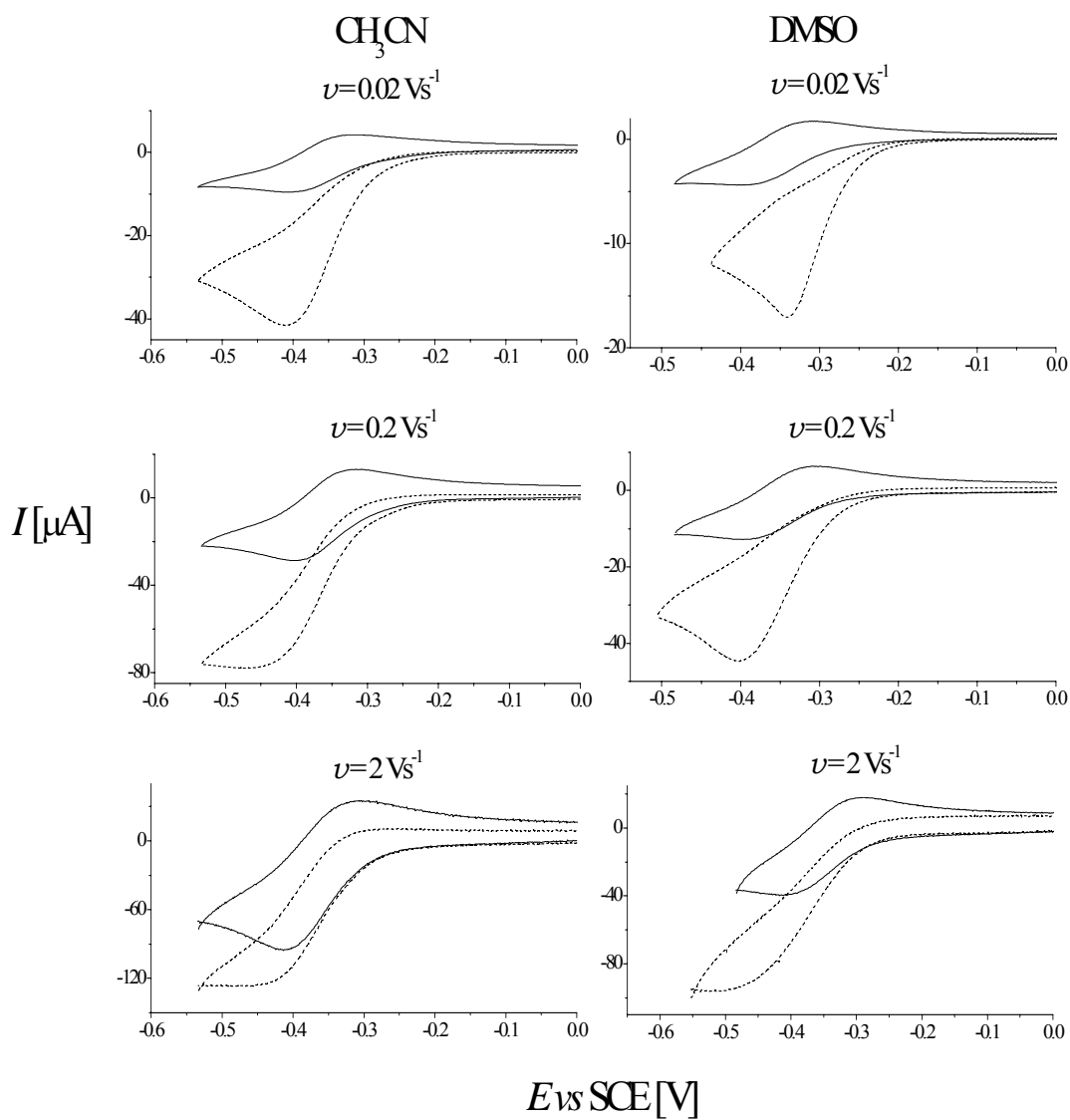


Fig. 4.1B Voltammetrie cicliche di $[\text{BrCuL}]^+$ 1.010 mM ($\text{L} = \text{Me}_6\text{TREN}$) in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$ e $\text{DMSO} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$ a diverse velocità di scansione ν con (---) e senza (—) la presenza di bromoacetonitrile 2.036 mM e di TEMPO 20 mM.

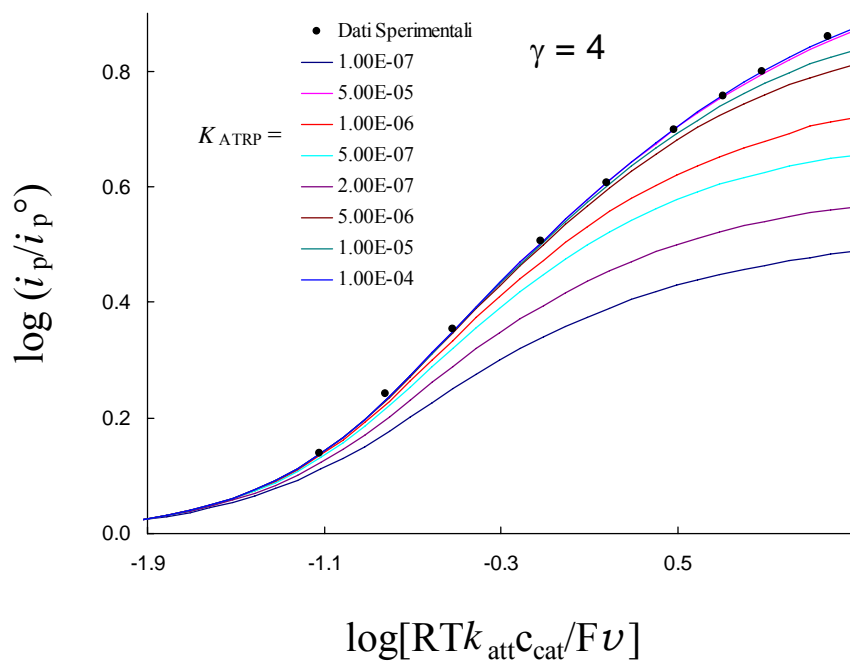
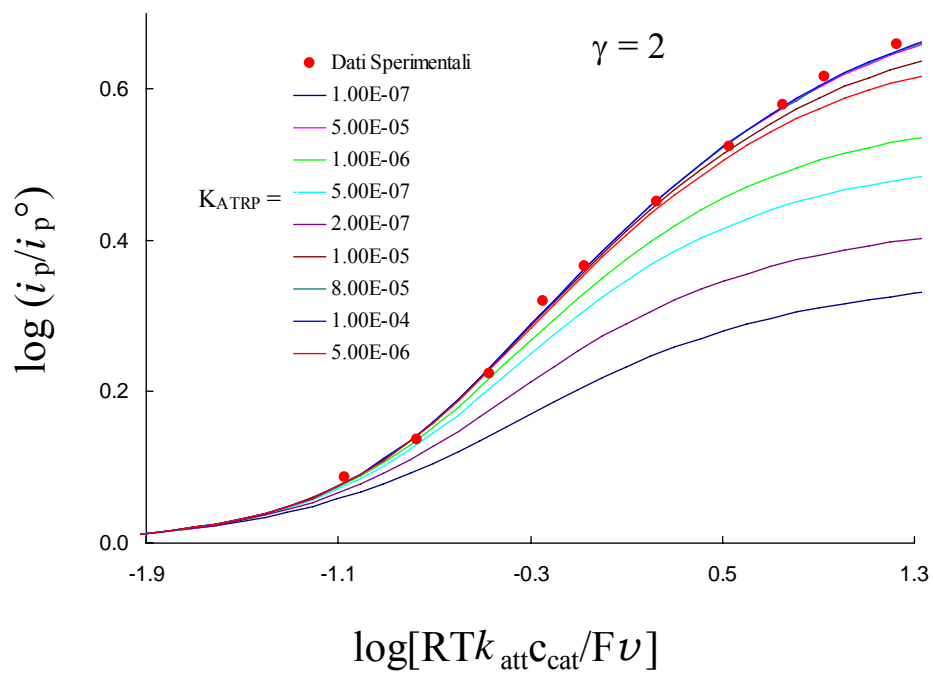


Fig. 4.2B Fitting dei dati sperimentali, ottenuti dalla riduzione omogenea di bromoacetonitrile 2.036 mM e 4.072 mM da parte di $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ 1.024 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1 \text{ M Et}_4\text{BF}_4$, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (2 e 4) e a vari valori di K_{ATRP} .

Tabella 4.1B Valori dei parametri dell'equazione 5.11, di k_{att} e K_{ATRP} di bromoacetonitrile 2.036 mM e 4.072 mM in $\text{CH}_3\text{CN} + 0.1\text{M Et}_4\text{BF}_4$, individuati attraverso il programma *Sigma Plot*.

K_{ATRP}	γ	a	b	x_0	logk_{att}	errore	R²
8×10^{-5}	2	0.6904	0.4978	-0.1032	4.12	± 0.0145	0.9969
5×10^{-5}	2	0.6875	0.4959	-0.1071	4.12	± 0.0146	0.9968
1×10^{-5}	2	0.6615	0.4854	-0.1418	4.14	± 0.0196	0.9946
1×10^{-4}	2	0.6917	0.4981	-0.1016	4.12	± 0.0145	0.9968
1×10^{-5}	4	0.8672	0.5217	-0.2622	4.11	± 0.0182	0.9950
5×10^{-5}	4	0.9078	0.5388	-0.2123	4.09	± 0.0160	0.9959
1×10^{-4}	4	0.9152	0.5421	-0.2027	4.09	± 0.0167	0.9955

B2 – Effetto della temperatura

B2.1 - METIL 2-BROMOPROPIONATO

T = 15°C

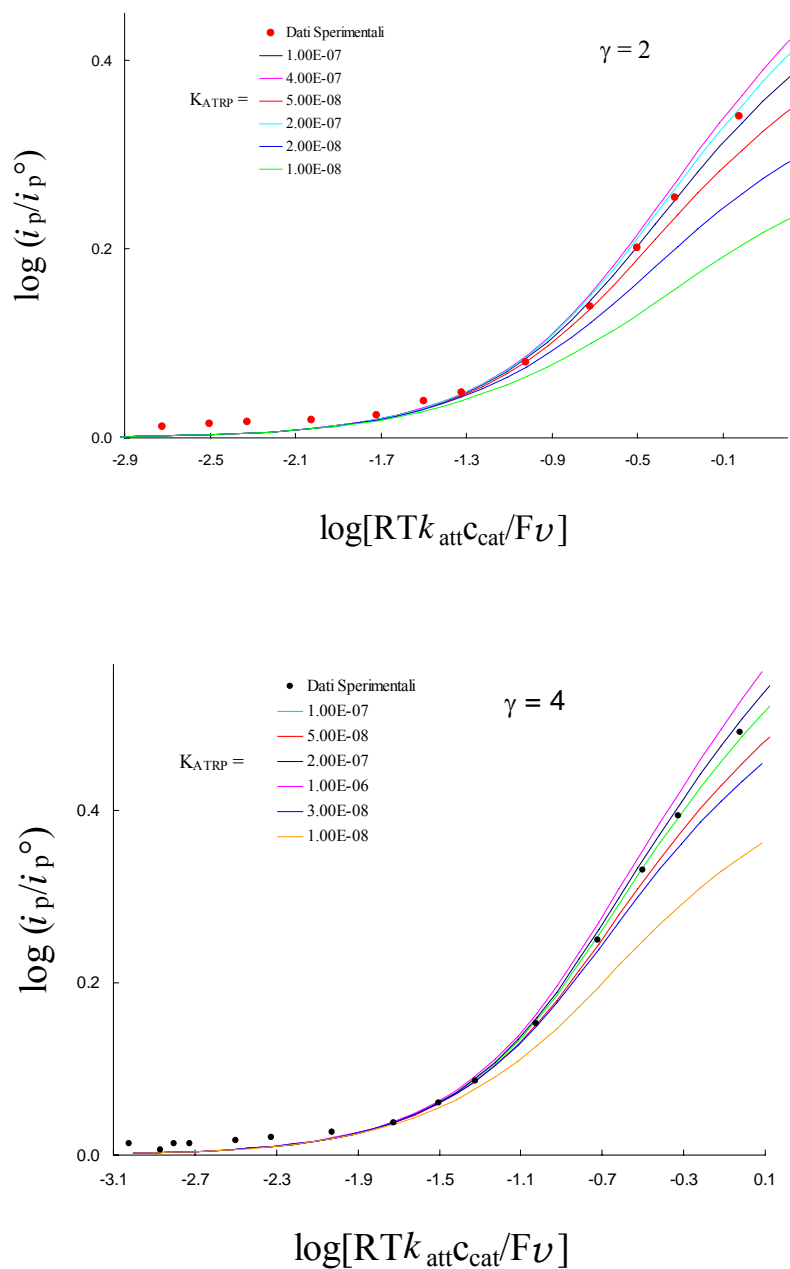


Fig. 5.1B Fitting dei dati sperimentali a T=15°C, ottenuti dalla riduzione omogenea di metil 2-bromopropionato 2.119 mM e 4.238 mM da parte di $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ 1.052 mM in CH_3CN + 0.1 M Et_4BF_4 , su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (2 e 4) e a vari valori di K_{ATRP} .

T = 5°C

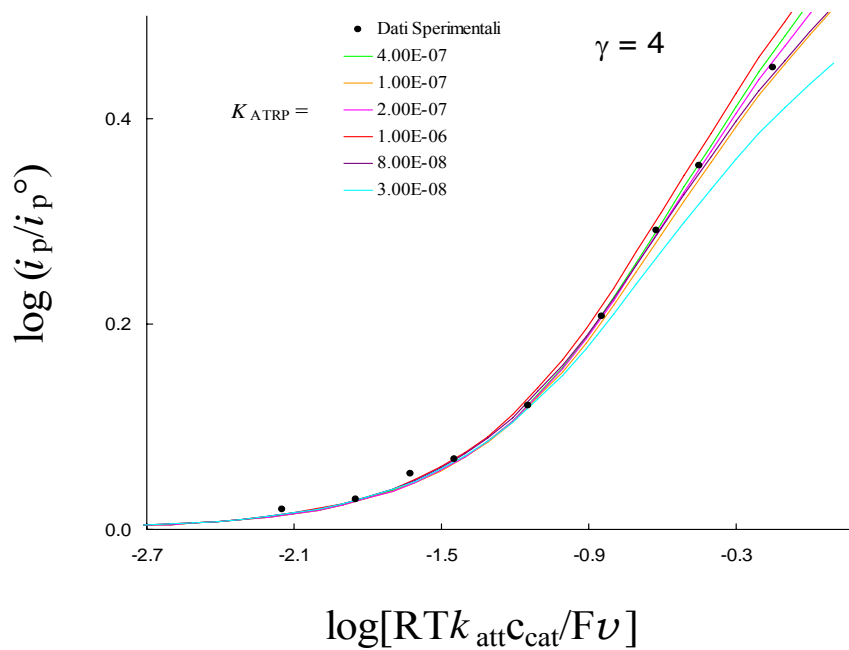
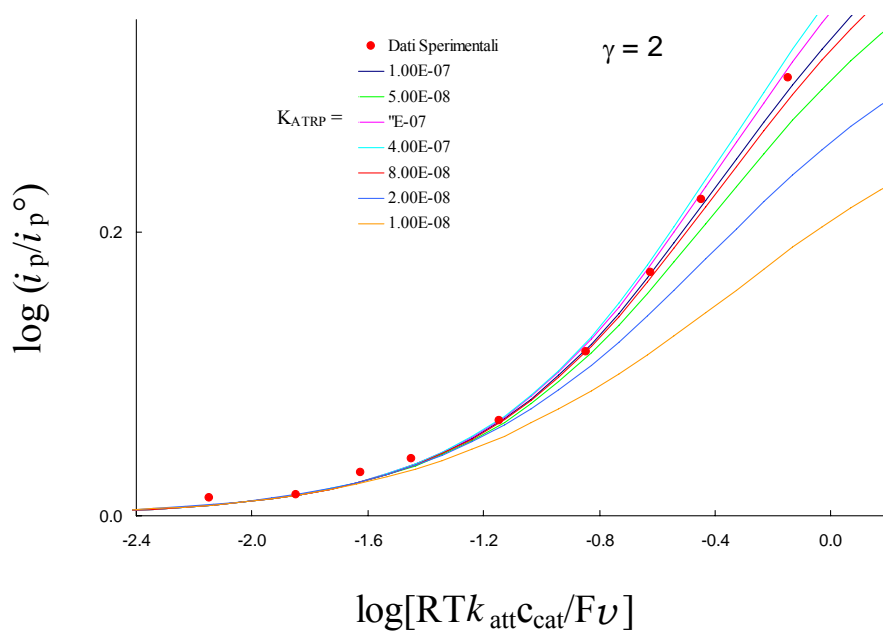


Fig. 5.2B Fitting dei dati sperimentali a T=5°C, ottenuti dalla riduzione omogenea di metil 2-bromopropionato 2.034 mM e 4.068 mM da parte di [BrCu^IL] 1.010 mM in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (2 e 4) e a vari valori di K_{ATRP} .

T = -5°C

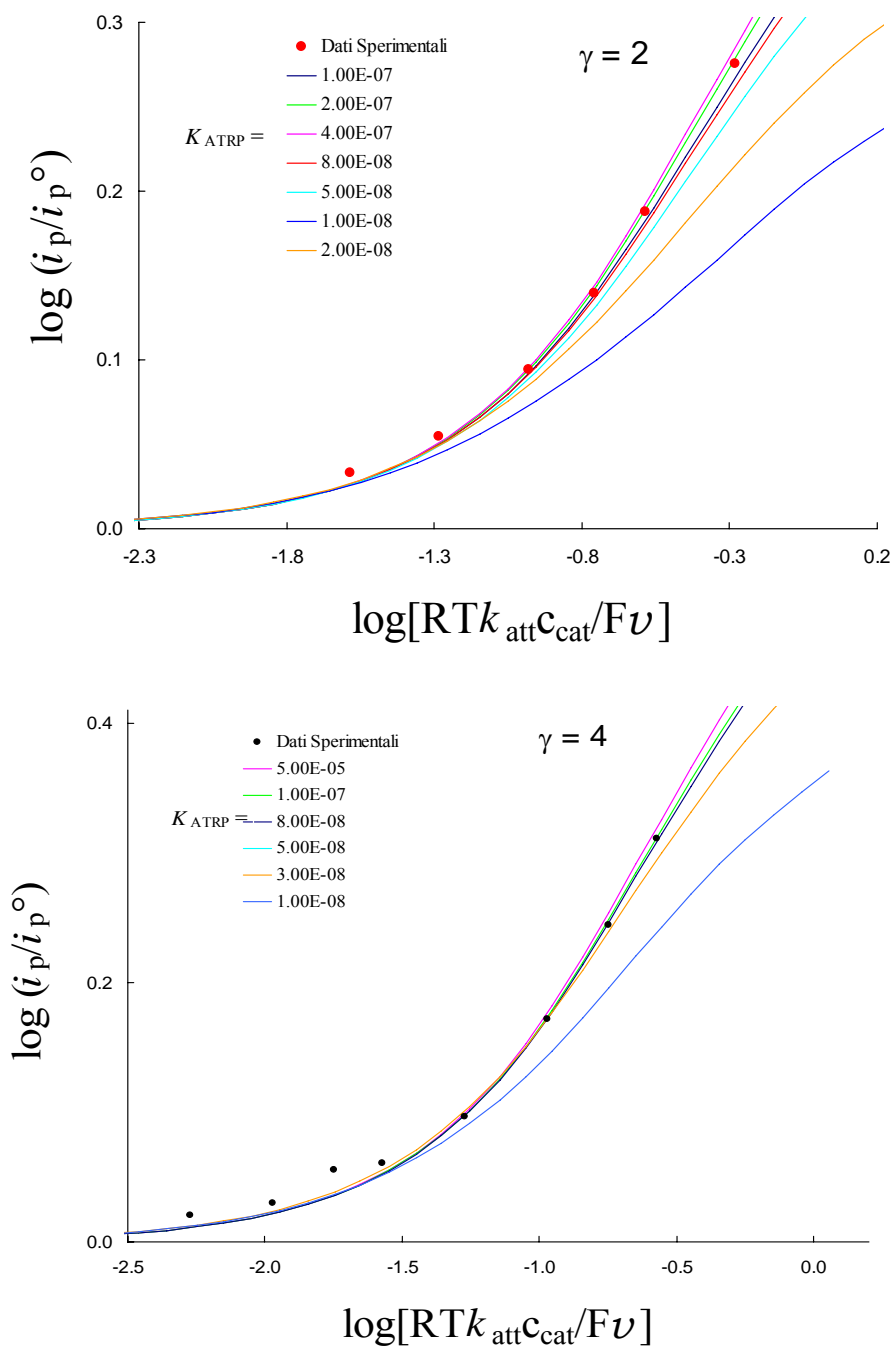


Fig. 5.3B Fitting dei dati sperimentali a T=-5°C, ottenuti dalla riduzione omogenea di metil 2-bromopropionato 2.134 mM e 4.268 mM da parte di [BrCu^IL] 1.059 mM in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (2 e 4) e a vari valori di K_{ATRP} .

T = -15.5°C

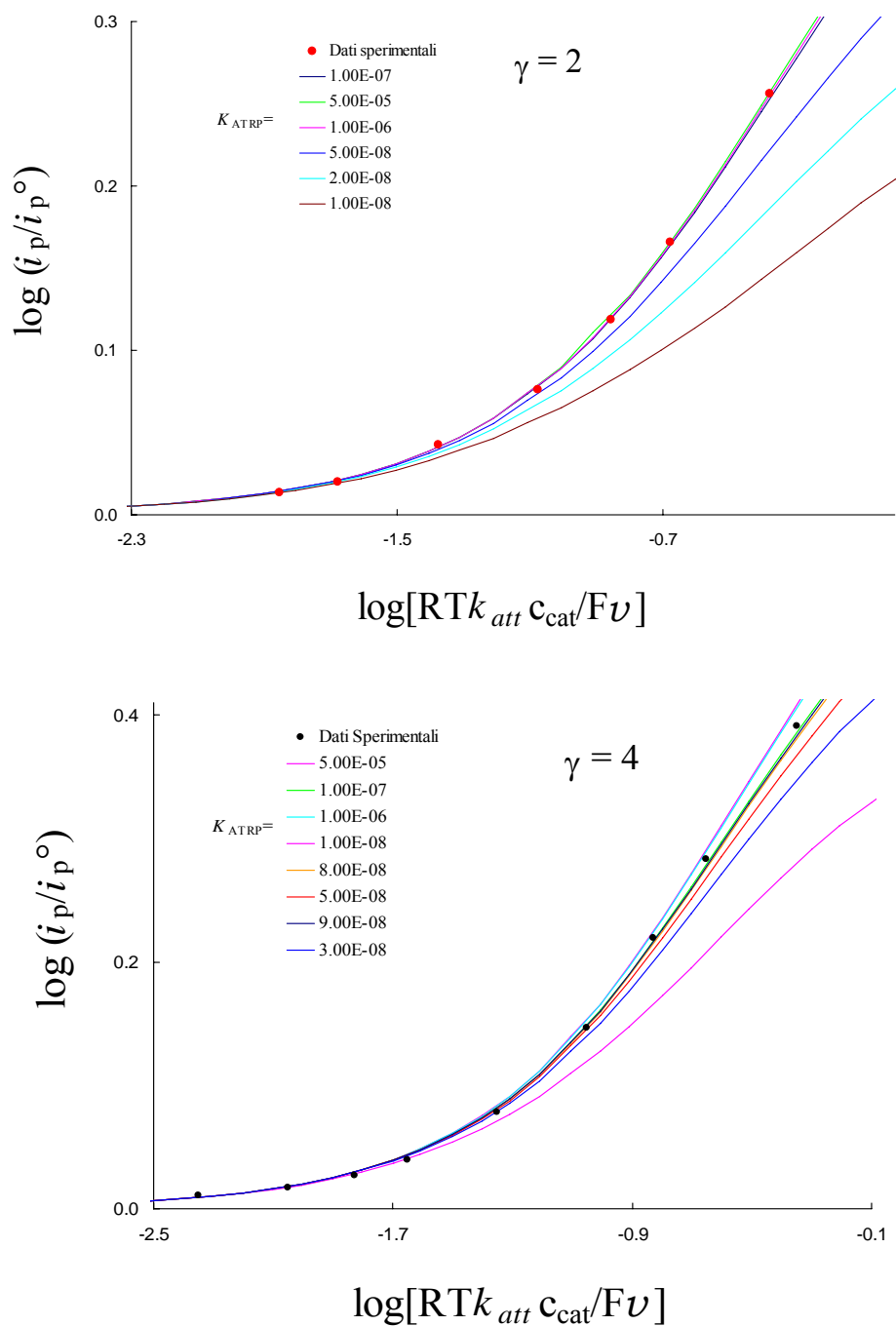


Fig. 5.4B Fitting dei dati sperimentali a T=-15°C, ottenuti dalla riduzione omogenea di metil 2-bromopropionato 2.134 mM e 4.268 mM da parte di [BrCu^IL] 1.059 mM in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (2 e 4) e a vari valori di K_{ATRP} .

B2.2 – BENZIL BROMURO

T = 15°C

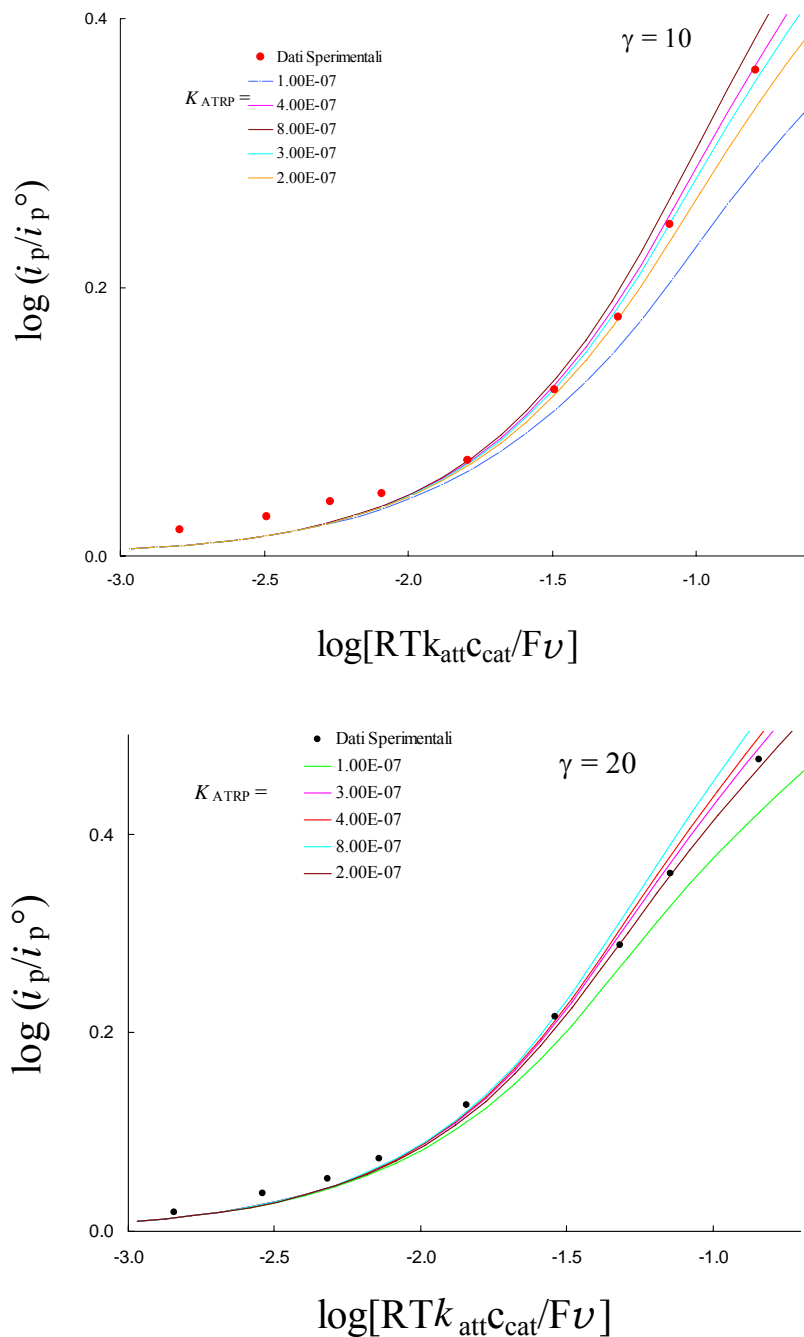


Fig. 6.1B Fitting dei dati sperimentali a T=15°C, ottenuti dalla riduzione omogenea di benzil bromuro 10.81 mM e 21.62 mM da parte di [BrCu^IL] 1.082 mM in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (10 e 20) e a vari valori di K_{ATRP} .

T = 5°C

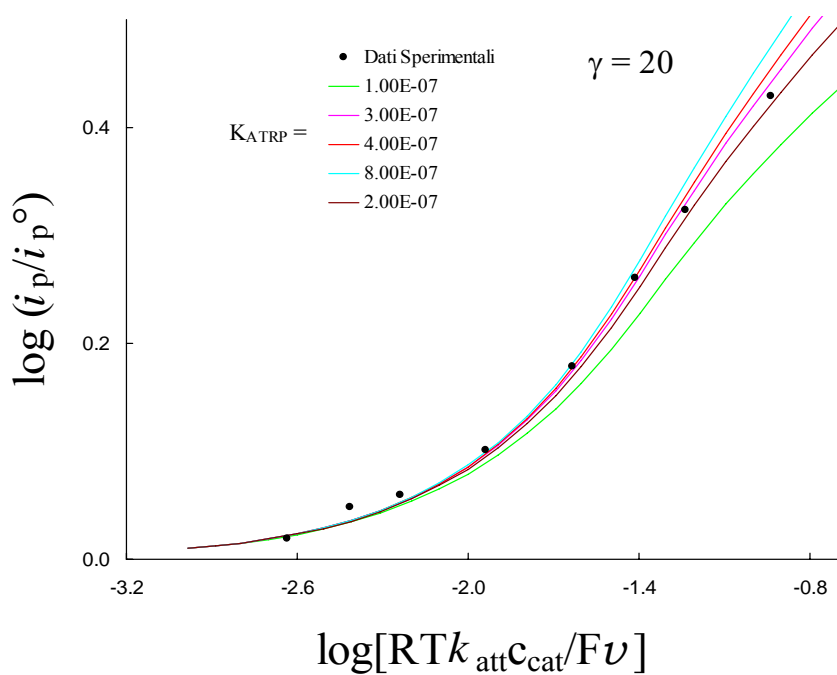
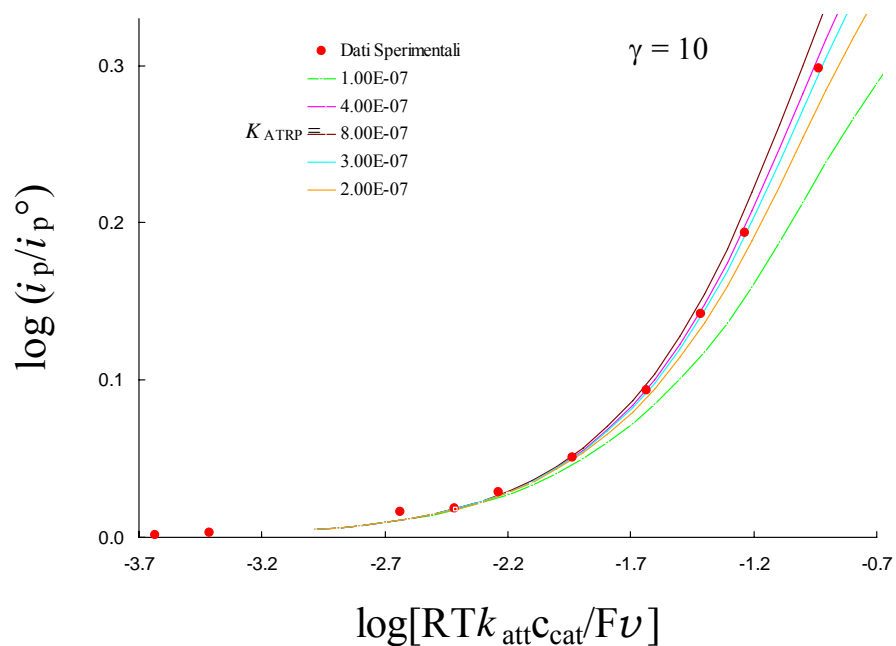


Fig. 6.2B Fitting dei dati sperimentali a T=5°C, ottenuti dalla riduzione omogenea di benzil bromuro 10.81 mM e 21.62 mM da parte di [BrCu^IL] 1.082 mM in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (10 e 20) e a vari valori di K_{ATRP} .

T = -5 °C

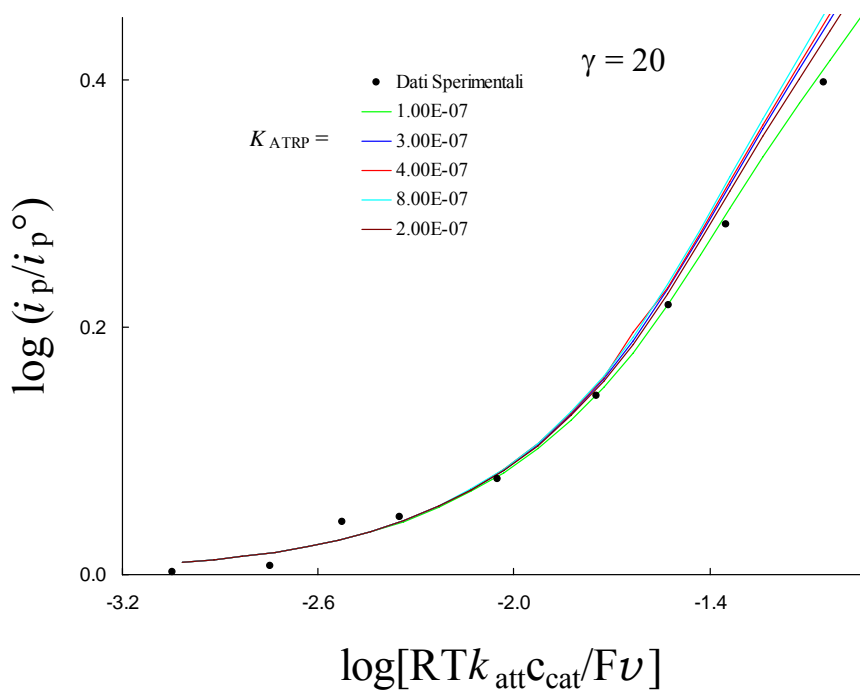
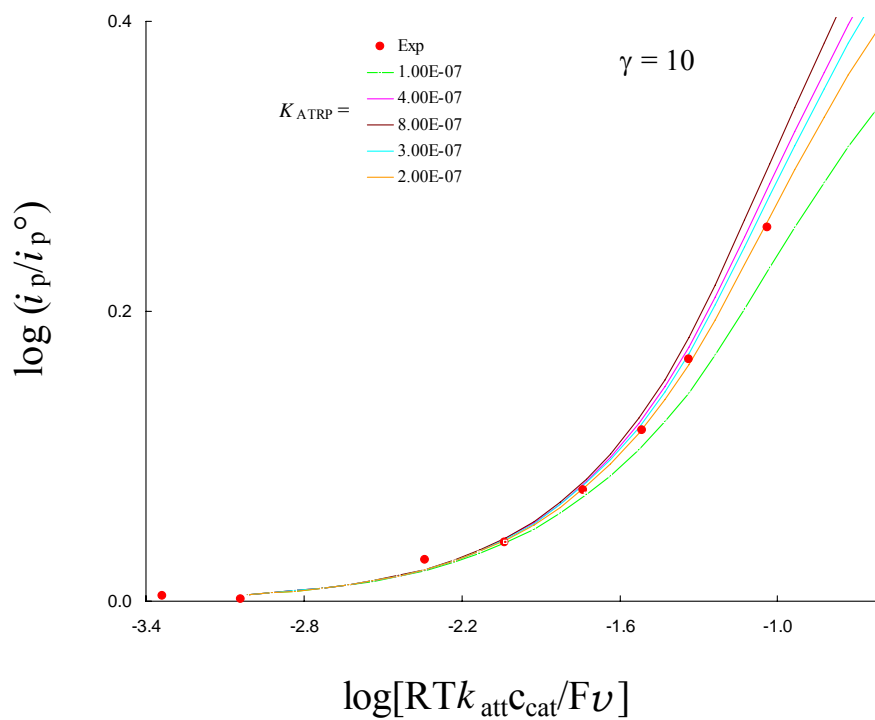


Fig. 6.3B Fitting dei dati sperimentali a T=-5°C, ottenuti dalla riduzione omogenea di benzil bromuro 10.44 mM e 20.87 mM da parte di [BrCu^IL] 1.045 mM in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (10 e 20) e a vari valori di K_{ATRP} .

T = -15.5°C

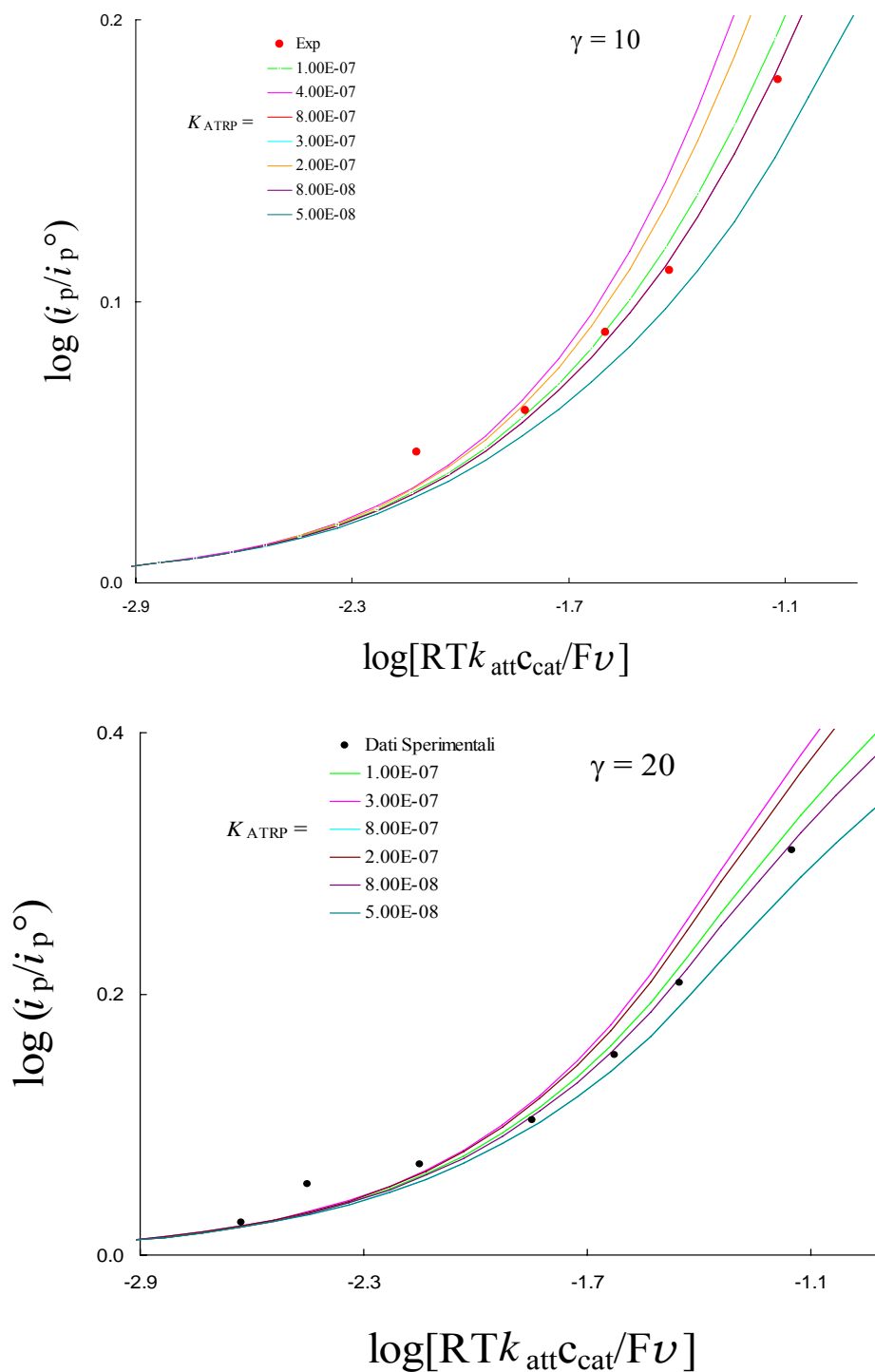


Fig. 6.4B Fitting dei dati sperimentali a T=-15°C, ottenuti dalla riduzione omogenea di benzil bromuro 10.81 mM e 21.62 mM da parte di [BrCu^IL] 1.082 mM in CH₃CN + 0.1 M Et₄BF₄, su curve teoriche costruite a un valore fissato di γ (10 e 20) e a vari valori di K_{ATRP} .

