



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

EFFETTO DELL'ACQUA SULLA REAZIONE DI ATTIVAZIONE  
NELLA POLIMERIZZAZIONE RADICALICA PER  
TRASFERIMENTO DI ATOMO (ATRP)

Relatore: Prof. Abdirisak Ahmed Isse

Controrelatore: Prof. Alessandro Moretto

LAUREANDA: Paola Pavan

ANNO ACCADEMICO 2018/19







# INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1 Polimerizzazione radicalica convenzionale (FRP).....	1
1.2 Polimerizzazione radicalica controllata.....	3
1.2.1 Nitroxide Mediated Polymerization (NMP).....	5
1.2.2 Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization (RAFT).....	6
1.3 Polimerizzazione Radicalica per Trasferimento d'Atomo (ATRP).....	7
1.3.1 Electrochemically-Mediated ATRP (eATRP).....	10
1.4 Componenti di un sistema ATRP.....	11
1.4.1 Catalizzatore.....	11
1.4.2 Iniziatore.....	13
1.4.3 Solvente.....	14
1.4.4 Monomero.....	16
1.5 Reazioni secondarie in ATRP.....	16
1.5.1 Trasferimento elettronico tra radicali alchilici e catalizzatore.....	16
1.5.2 Coordinazione del solvente o del monomero al metallo.....	17
1.5.3 Disproporzione di Cu <sup>I</sup> .....	17
1.6 eATRP in ambiente acquoso.....	19
1.7 Scopo della tesi.....	25
2. PARTE SPERIMENTALE.....	28
2.1 Prodotti utilizzati.....	28
2.1.1 Solventi.....	28
2.1.2 Elettrolita di supporto.....	28
2.1.3 Monomero.....	29
2.1.4 Catalizzatore: complesso di rame.....	29
2.1.5 Ioni alogenuri.....	30
2.1.6 Ferrocene.....	30
2.1.7 Complesso di Cu per studi cinetici.....	31
2.1.8 Iniziatore.....	34

2.1.9 Catturatore di radicali.....	34
2.2 Strumentazione.....	34
2.2.1 Elettrodi.....	34
2.2.2 Cella elettrochimica.....	37
2.2.3 Strumentazione elettrochimica.....	37
2.2.4 Strumentazione per spettrofotometria UV-Vis.....	39
2.3 Determinazione dell'area attiva dell'elettrodo lavorante.....	40
<b>3. CARATTERIZZAZIONE VOLTAMMETRICA.....</b>	<b>43</b>
3.1 Voltammetria ciclica.....	44
3.2 Potenziali standard di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ , stabilità e alidofilicità di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ e $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ .....	44
3.2.1. $\text{CH}_3\text{CN}$ e $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1 v/v).....	51
3.2.2 $\text{DMF}$ e $\text{DMF}/\text{MA}$ (1/1 v/v).....	54
3.2.3 $\text{DMSO}$ e $\text{DMSO}/\text{MA}$ (1/1 v/v).....	57
3.3 Separazione dei picchi anodico e catodico nei sistemi con 0% e 10.71% di $\text{H}_2\text{O}$ .....	59
3.4 Coefficienti di diffusione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ .....	61
<b>4. CINETICA DI ATTIVAZIONE DI MBrP: DETERMINAZIONE DI <math>k_{\text{act}}</math> PER VIA ELETTROCHIMICA....</b>	<b>66</b>
4.1 Cronoamperometria con RDE.....	69
4.2 Determinazione di $k_{\text{act}}$ .....	72
<b>5. DETERMINAZIONE DI <math>K_{\text{ATRP}}</math>.....</b>	<b>81</b>
<b>6. CONCLUSIONI.....</b>	<b>92</b>
<b>APPENDICE A.....</b>	<b>98</b>
A1 Potenziali standard delle coppie $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ e $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ .....	98
A2 Stabilità relativa dei complessi binari di $\text{Cu}^{\text{I}}$ e $\text{Cu}^{\text{II}}$ .....	104

A3 Rapporti tra le costanti di alidofilicità dei complessi $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ .....	107
A.4.1 Coefficienti di diffusione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ .....	110
A.4.2 Coefficienti di diffusione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ in DMF.....	111
A.4.3 Coefficienti di diffusione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ in DMSO.....	112
A.4.4 Coefficienti di diffusione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ .....	113
A.4.5 Coefficienti di diffusione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ in DMF.....	114
A.4.6 Coefficienti di diffusione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ in DMSO.....	115
A.4.7 Coefficienti di diffusione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1).....	116
A.4.8 Coefficienti di diffusione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ in DMF/MA (1/1).....	117
A.4.9 Coefficienti di diffusione di $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ in DMSO/MA (1/1).....	118
A.4.10 Coefficienti di diffusione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1)...	119
A.4.11 Coefficienti di diffusione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ in DMF/MA (1/1).....	120
A.4.12 Coefficienti di diffusione di $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ in DMSO/MA (1/1)....	121
<b>APPENDICE B</b> .....	<b>123</b>
B1 Costanti di velocità di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ e $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (90/10 v/v).....	123
B2 Costanti di velocità di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in DMSO.....	124
B3 Costanti di velocità di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1 v/v) e $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v/v).....	125
B4 Costanti di velocità di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in DMF/MA (1/1 v/v) e DMF/MA/MA/H <sub>2</sub> O (45/45/10 v/v/v).....	126
B5 Costanti di velocità di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in DMSO/MA (1/1 v/v) e DMSO/MA/H <sub>2</sub> O (45/45/10 v/v/v).....	127
<b>APPENDICE C</b> .....	<b>129</b>
C1 $K_{\text{ATRP}}$ della reazione di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ e $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (90/10 v/v).....	129
C2 $K_{\text{ATRP}}$ della reazione di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in DMF e DMF/H <sub>2</sub> O (90/10 v/v).....	130

C3 $K_{\text{ATRP}}$ della reazione di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1 v/v) e $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v/v).....	131
C4 $K_{\text{ATRP}}$ della reazione di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{DMF}/\text{MA}$ (1/1 v/v) e $\text{DMF}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v/v).....	132
C5 $K_{\text{ATRP}}$ della reazione di attivazione di MBrP da parte di $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{DMSO}/\text{MA}$ (1/1 v/v) e $\text{DMSO}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v/v).....	133

## ELENCO DELLE ABBREVIAZIONI

AA	Acido acrilico
AMPS	2-Acrilamido-2-metilpropansolfonato
ARGET	Activators Regenerated by Electron Transfer
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
BA	Butilacrilato
bpy	2,2'-Bipiridina
Bu <sub>4</sub> NI	Tetraetilammonio ioduro
CA	Cronoamperometria
CE	Controelettrodo
CH <sub>3</sub> CN	Acetonitrile
CRP	Controlled Radical Polymerization
CRT	Catalytic Radical Termination
CTA	Chain Transfer Agent
CV	Voltammetria Ciclica
dHbpy	4,4'-Di- <i>n</i> -eptil-2,2'-bipiridina
DMAEMA	2-(Dimetilammino)etil metacrilato
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformammide
dmp	2,9-Dimetil 1,10-fenantrolina
DMSO	Dimetilsolfossido
dN bpy	4,4'-Dinonil-2,2'-bipiridina
DP	Grado di polimerizzazione
DT	Degenerative Transfer
<i>e</i> ATRP	Electrochemically-mediated Atom Transfer Radical Polymerization
EBiB	Etil $\alpha$ -bromoisobutirato
ECP	Etil-2-cloropropionato
Et <sub>4</sub> NBF <sub>4</sub>	Tetraetilammonio tetrafluoroborato
Et <sub>4</sub> NBr	Tetraetilammonio bromuro
EtOH	Etanolo
Fc	Ferrocene

FOWA	Foot of the Wave Analysis
FRP	Free Radical Polymerization
GAMA	2-Gluconamidoetil metacrilato
GC	Glassy Carbon
HEA	2-Idrossietil acrilato
HEBiB	2-Idrossietil-2-bromoisobutirrato
HEMA	2-Idrossietil metacrilato
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Esametiltriethylentetrammina
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRC	Homogeneous Redox Catalysis
ICAR	Initiators for Continuous Activator Regeneration
LRP	Living Radical Polymerization
LSV	Voltammetria a Scansione Lineare
M	Monomero
MA	Metilacrilato
MAA	Acido metacrilico
MBrP	Metil-2-bromopropionato
MCP	Metil-2-cloropropionato
MEHQ	Idrochinone monometil etero
MEMA	2-( <i>N</i> -morfolino)etil metacrilato
MeOH	Metanolo
Me <sub>6</sub> TREN	Tris(2-dimetilamminoetil)ammina
MMA	Metilmetacrilato
$M_n$	Peso molecolare medio numerico
$M_w$	Peso molecolare medio ponderale
MW	Peso molecolare
NaMA	Sodio metacrilato
NaSS	Sodio stirensolfonato
NaVBA	Sodio vinilbenzoato
NiPAM	<i>N</i> -isopropilacrilamide
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
OEOA	Oligo(etilenossido) metil etere acrilato

OEOMA (OEGMA)	Oligo(etilenossido) metil etere metacrilato
OTf	Trifluorometansolfonato (Triflato)
PDI	Polidispersità (o indice di polidispersione)
PEG	Poli(etilen glicole)
PMA	Poli(metilacrilato)
PMAA	Acido polimetacrilico
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> - Pentametildietilentriammina
PMMA	Poli(metilmacrilato)
PNiPAM	Poli( <i>N</i> -isopropilacrilamide)
PRE	Persistent Radical Effect
1-PrOH	1-Propanolo
2-PrOH	2-Propanolo
PS	Polistirene
PVC	Polivinilcloruro
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
RDE	Elettrodo a disco rotante
RDRP	Reversible-Deactivation Radical Polymerization
RE	Elettrodo di riferimento
RP	Polimerizzazione Radicalica
RT	Terminazione biradicalica convenzionale
RTILs	Room Temperature Ionic Liquids
RX	Alogenuro alchilico (Iniziatore ATRP)
SARA	Supplemental Activator and Reducing Agent
SFRP	Stable Free Radical Polymerization
TE	Trasferimento elettronico
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametil-1-piperidinil-nitrossido
THF	Tetraidrofurano
TPMA	Tris(2-piridilmetil)ammina
TREN	Tris(2-amminoetil)ammina
UV-Vis	Ultravioletto-visibile
WE	Elettrodo lavorante







# 1. INTRODUZIONE

Il presente lavoro si inserisce nell'ambito dell'ATRP, o *polimerizzazione radicalica per trasferimento d'atomo*, introdotta da Matyjaszewski e Sawamoto nel 1995 e divenuta nel 2008 oggetto di studio del gruppo di ricerca presso cui è stata svolta questa tesi. L'ATRP è, tra le tecniche di polimerizzazione radicalica controllata (CRP o meglio RDRP), quella che sta suscitando più interesse presso la comunità scientifica, come testimonia il crescente numero di pubblicazioni in merito ad essa.

In questo capitolo si vuole inquadrare l'ATRP nel contesto delle polimerizzazioni radicaliche, pertanto sarà introdotta la polimerizzazione radicalica convenzionale (FRP, *Free Radical Polymerization*) e si descriveranno le più importanti RDRP. Tra queste vi sono NMP (*Nitroxide Mediated Polymerization*) e RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization*), che verranno sinteticamente presentate e l'ATRP, cui si dedicherà la restante parte del capitolo.

## 1.1 POLIMERIZZAZIONE RADICALICA CONVENZIONALE (FRP)

La polimerizzazione radicalica è la tecnica attualmente più utilizzata per la produzione di materiali polimerici: essa consente di sintetizzare circa 100 milioni di tonnellate di polimeri l'anno.<sup>1</sup> Il successo commerciale della FRP è ascrivibile all'ampio *range* di monomeri polimerizzabili, alla facilità di copolimerizzazione, alla possibilità di condurre il processo in svariati ambienti (in bulk, in soluzione, in sospensione, in emulsione), generalmente a pressione atmosferica e al fatto che essa non richiede complicate procedure di purificazione di solventi, monomeri e prodotti.

La *free radical polymerization* è, come le polimerizzazioni anioniche e cationiche, un tipo di polimerizzazione a catena in cui i centri attivi (*chain carriers*) sono costituiti da radicali: la terminazione della catena in crescita ha un elettrone spaiato.

La polimerizzazione radicalica (RP) si basa su quattro passaggi elementari che avvengono in sequenza, di seguito descritti:

---

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

i) *Iniziazione*: consiste di due reazioni, la generazione dei radicali iniziali ( $\text{In}^\bullet$ ) e la loro reazione con il monomero (M), con formazione della catena propagante  $\text{P}_1^\bullet$ :



La prima reazione, molto più lenta della seconda, è il *rate determining step* del processo di iniziazione. Valori rappresentativi delle costanti di velocità sono  $k_d \approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  e  $k_i > 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Tipici sistemi di iniziazione sono basati su perossidi, sistemi redox oppure sorgenti di alte energie come raggi UV, raggi  $\gamma$  ed elevate temperature.

ii) *Propagazione*: l'aggiunta della catena radicalica al doppio legame di M porta alla formazione di un nuovo centro attivo,  $\text{P}_{n+1}^\bullet$ , accresciuto di un'unità monomerica e capace di reagire a sua volta con un'altra molecola di M.



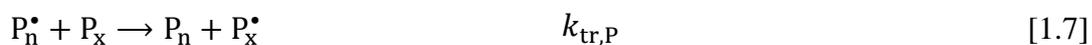
Valori tipici di  $k_p$  sono nell'intervallo  $10^2 - 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

iii) *Terminazione*: porta all'interruzione della crescita della catena (*chain breaking reaction*), con scomparsa del centro attivo. Avviene per accoppiamento di due catene (*coupling*,  $k_{tc}$ ) o per disproporzionamento ( $k_{td}$ ) con costanti di velocità  $k_t \approx 10^7 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .



Le costanti di terminazione sono fortemente dipendenti dalla lunghezza delle catene e dalla conversione. La reazione di accoppiamento è preferita dai radicali con minore impedimento sterico (come i radicali monosostituiti). Invece, il disproporzionamento diventa più importante per i radicali disostituiti, come quelli derivanti dal MMA.

iv) *Trasferimento di catena*: come la terminazione, interrompe la crescita della catena, ma in questo caso il centro attivo viene trasferito ad un'altra molecola. Il fenomeno di *chain transfer* può avvenire verso M, verso altre catene di polimero o verso altre molecole appositamente introdotte nel sistema (*transfer agents*, TA), secondo le reazioni di seguito riportate:



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



Se la reazione [1.9] è lenta, si possono osservare rallentamento o inibizione della polimerizzazione.

Il problema della polimerizzazione radicalica convenzionale è l'insufficiente grado di controllo sulla sintesi (e quindi sulla struttura) del polimero: lo *step* di propagazione è estremamente veloce e il tempo di vita dei radicali propaganti è limitato a pochi secondi. Di conseguenza, la FRP non permette la sintesi di polimeri con architetture molecolari ben definite, particolarmente richiesti in applicazioni ad alto valore aggiunto.<sup>2</sup> Infatti, per la produzione di *fine chemicals* quali agenti emulsionanti o disperdenti, elastomeri termoplastici si prevede di utilizzare polimeri ad elevato peso molecolare (MW) con precise composizioni (omopolimeri, copolimeri a blocchi, a gradiente...) e topologia (lineari, a stella, reticolati...) <sup>3,4</sup> e stretta distribuzione dei pesi molecolari, ossia basso indice di polidispersione,  $\mathcal{D}$  o PDI, definito come rapporto tra il peso molecolare medio ponderale,  $M_w$  e  $M_n$ , peso molecolare medio numerico:

$$\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n} \quad [1.10]$$

Fino alla fine del XX secolo, la polimerizzazione radicalica convenzionale è stata considerata impossibile da controllare e i polimeri sintetizzati mediante FRP venivano utilizzati solamente come *commodities*, gomme e fibre.

A partire dagli anni '90 sono state sviluppate le polimerizzazioni radicaliche controllate (CRP), che consentono di controllare l'architettura molecolare dei prodotti. Di seguito verranno descritti i processi di *Controlled Radical Polymerization*, di cui fa parte l'ATRP, alla quale saranno dedicati i paragrafi 1.3 e successivi del capitolo 1.

## 1.2 POLIMERIZZAZIONE RADICALICA CONTROLLATA

Una polimerizzazione radicalica può definirsi controllata se rende trascurabile il contributo delle *chain breaking reactions* (terminazione e trasferimento di catena) e se

<sup>2</sup> M. Destarac, *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 165-179.

<sup>3</sup> Krys, P.; Matyjaszewski, K., *European Polymer Journal* **2017**, *89*, 482-523.

<sup>4</sup> Fantin, M.; Lorandi, F.; Isse, A. A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K., *Synthesis* **2017**, *49*, 3311-3322.

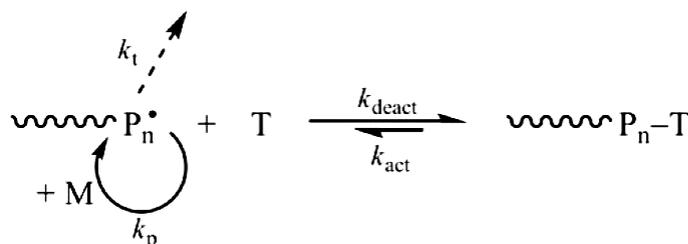
l'iniziazione è "istantanea", ossia porta alla crescita simultanea di tutte le catene. Nelle CRP, la percentuale di catene terminate è ridotta drasticamente da > 99.9% a valori minori del 10% (talvolta < 1%), tuttavia la terminazione non può mai essere completamente eliminata, al contrario di quanto dovrebbe accadere nella polimerizzazione radicalica vivente (LRP, *Living Radical Polymerization*). Per questo motivo, i termini LRP e CRP sono stati sostituiti, su indicazione della IUPAC, con RDRP ovvero *Reversible-Deactivation Radical Polymerization*, descrivendo così concisamente il processo ed evitando l'uso del termine "polimerizzazione vivente".<sup>1</sup>

I polimeri sintetizzati mediante RDRP sono caratterizzati da basso indice di polispersione ( $\mathcal{D} < 1.2$  è considerato un valore ottimale), architettura molecolare ben definita e peso molecolare la cui crescita è lineare con la conversione, grazie al numero costante di radicali propaganti durante la polimerizzazione.

L'RDRP si basa su un equilibrio dinamico tra catene radicaliche in crescita e specie dormienti, cioè catene temporaneamente disattivate rispetto all'estensione di catena e alla terminazione. Se tale equilibrio di attivazione/disattivazione è spostato verso le specie inattive, la concentrazione di radicali è sufficientemente bassa da minimizzare la terminazione e il tempo di vita delle catene si allunga. Idealmente, un radicale propagante  $R^\bullet$  dovrebbe tornare allo stato dormiente prima del possibile incontro con un altro radicale. Due tipi di approcci rendono ciò possibile:

- Intrappolamento reversibile di radicali (*Reversible radical trapping*): le specie  $R^\bullet$  reagiscono reversibilmente, in un equilibrio di attivazione/disattivazione, con un catturatore di radicali (*radical scavenger*), T, definito radicale persistente (*persistent radical*).

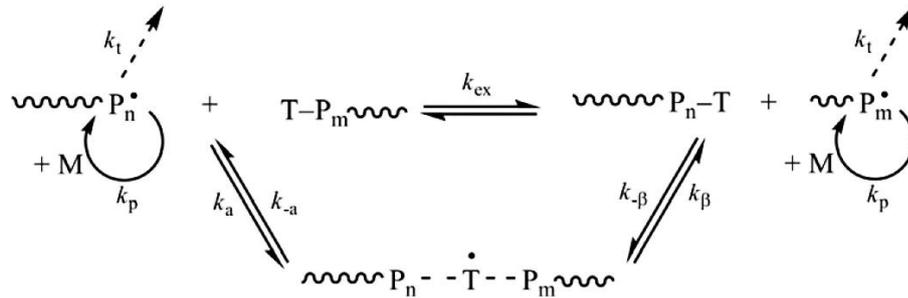
In sistemi governati dall'effetto del radicale persistente (*Persistent radical effect*, PRE), T può solo accoppiarsi con  $R^\bullet$ , mentre  $R^\bullet$  termina preferenzialmente con T, ma può reagire anche con un altro radicale propagante.<sup>5</sup> Pertanto, T si accumula progressivamente in soluzione a causa della terminazione mediante accoppiamento tra radicali  $R^\bullet$  e la concentrazione di  $R^\bullet$  diminuisce in virtù dell'equilibrio di seguito descritto:



**Figura 1.1:** *Reversible radical trapping* nelle RDRP.

<sup>5</sup> Fischer, H., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581-3610.

- Processi di trasferimento degenerativo (*Degenerative Transfer, DT*): un *chain transfer agent* T promuove il trasferimento di catena tra due radicali tramite una reazione bimolecolare:



**Figura 1.2:** Processo di scambio degenerativo.

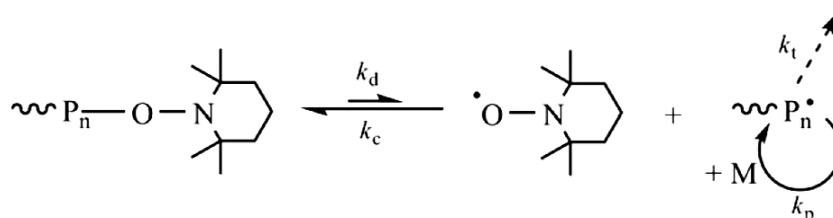
Di seguito verranno presentate le tecniche RDRP più utilizzate e studiate, che sfruttano i principi appena descritti.

### 1.2.1 NITROXIDE MEDIATED POLYMERIZATION (NMP)

La NMP è un tipo di RDRP sviluppato da Georges *et al.* nel 1993 in cui vengono utilizzati come agenti disattivanti radicali stabili contenenti il gruppo nitrossido, che intrappolano il radicale propagante nella forma dormiente. <sup>6</sup> Per l'uso di radicali stabili, la NMP è chiamata anche *Stable Free Radical Polymerization (SFRP)*.

La NMP si basa sulla rottura omolitica del legame C-O, con conseguente formazione di un radicale propagante e di una specie meno reattiva, il radicale persistente (Figura 1.3). Quest'ultima specie non deve reagire con se stessa, né con il monomero per iniziare nuove catene e non deve, inoltre, partecipare a reazioni secondarie che portano alla terminazione delle catene.

Uno dei radicali stabili più utilizzati nella NMP è il 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-nitrossido (TEMPO), che reagisce reversibilmente con le catene radicaliche formando l'alcossiammina (specie dormiente) secondo l'equilibrio, fortemente spostato a sinistra ( $K_{\text{NMP}} = k_d/k_c \approx 10^{-11}$ ):



**Figura 1.3:** Meccanismo della NMP mediata dal TEMPO.

<sup>6</sup> Georges, M.K.; Veregin, R.P.N.; Kazmaier, P.M.; Hamer, G.K., *Macromolecules* **1993**, 26, 2987-2988.

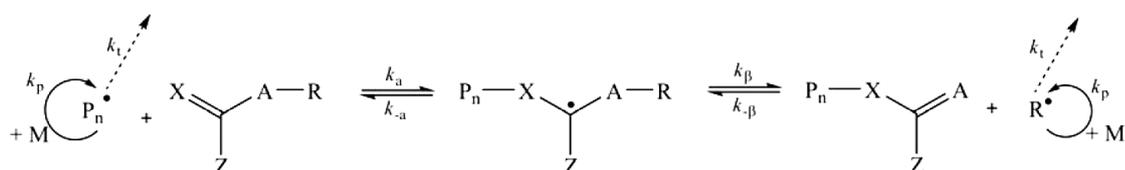
Poiché l'equilibrio è spostato verso la specie dormiente, che è molto stabile a temperatura ambiente, sono necessarie alte temperature di reazione per favorire il *cleavage* del legame C-O.

Tipicamente nella NMP i radicali nitrossido sono utilizzati in quantità stechiometrica rispetto al numero di catene polimeriche; pertanto, il processo non è catalitico.

La sintesi NMP ha permesso di polimerizzare con successo lo stirene (Sty), alcuni acrilonitrili, acrilati e acrilammidi, tuttavia presenta alcune limitazioni con i metacrilati, a causa del loro ingombro sterico.

### 1.2.2 REVERSIBLE ADDITION-FRAGMENTATION CHAIN TRANSFER POLYMERIZATION (RAFT)

Tra i metodi che seguono un processo di *degenerative transfer*, quello di maggior successo è il trasferimento di catena mediante addizione-frammentazione reversibile (RAFT), mediato da composti insaturi che fungono da *chain transfer agents* (CTA), quali ditioesteri, ditiocarbammati, tritiocarbonati e xantati, tramite un meccanismo a due stadi, addizione e frammentazione (Figura 1.4).<sup>7</sup>



**Figura 1.4:** Meccanismo generale di *reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*.

I CTA, mediatori della RAFT, hanno tre gruppi funzionali: X, A (capaci di formare con il carbonio un doppio legame reattivo nei confronti dell'addizione) e Z, scelto per modulare la reattività verso i radicali propaganti e stabilizzare l'intermedio.

Nella RAFT, la concentrazione del CTA è stechiometrica rispetto al numero di catene macromolecolari e la costante di equilibrio del processo,  $K_{\text{RAFT}}$ , è prossima all'unità.

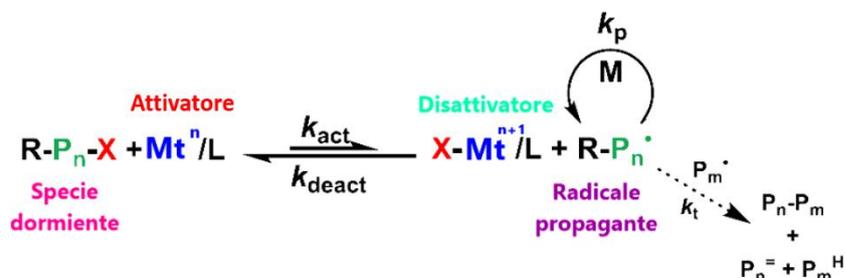
Questa tecnica, applicabile ad un'ampia gamma di monomeri, ha il vantaggio di consentire la sintesi di prodotti polimerici con bassa polidispersità, tuttavia la tossicità e l'alto costo dei mediatori rappresentano dei punti a sfavore della RAFT.

<sup>7</sup> Chiefari, J.; Chong, Y. K. B.; Ercole, F.; Krstina J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G.F.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.

### 1.3 POLIMERIZZAZIONE RADICALICA PER TRASFERIMENTO D'ATOMO (ATRP)

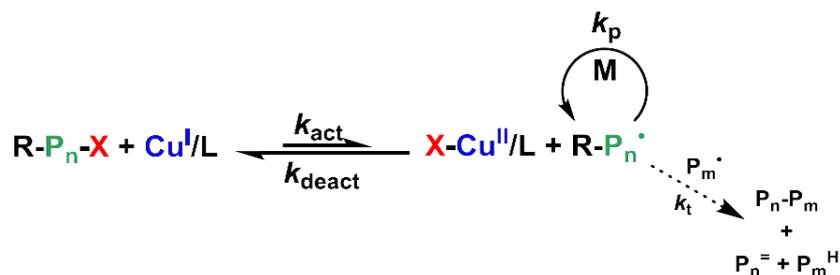
L'*Atom Transfer Radical Polymerization*, sviluppata in modo indipendente da Matyjaszewski e Sawamoto nel 1995<sup>8,9</sup> e riproposta in più varianti negli anni successivi, è la tecnica RDRP attualmente più studiata.

Nell'ATRP, l'equilibrio dinamico di attivazione-disattivazione è dato dalla reazione tra una specie dormiente contenente un legame carbonio-alogeno (l'iniziatore, alogenuro alchilico R-X o una catena macromolecolare diattivata P<sub>n</sub>-X) e il catalizzatore, un complesso di un metallo di transizione in basso stato di ossidazione, Mt<sup>n</sup>/L (specie attivante), per produrre i radicali propaganti. La specie dormiente subisce la rottura omolitica del legame C-X; l'atomo di alogeno viene quindi trasferito reversibilmente al centro metallico del complesso catalitico, che contemporaneamente è soggetto ad un'ossidazione monoelettronica. Il processo redox è reversibile: il radicale generato può reagire con il monomero oppure con il complesso metallico ossidato (disattivatore), ripristinando la specie dormiente. Il meccanismo generale dell'ATRP è illustrato nella Figura 1.5.



**Figura 1.5:** Meccanismo generale della polimerizzazione radicalica per trasferimento d'atomo.

Tipicamente, il complesso catalitico è a base di rame. Nella reazione di attivazione tra Cu<sup>I</sup>/L e la specie dormiente si formano X-Cu<sup>II</sup>/L e la catena radicalica in crescita:



**Figura 1.6:** Meccanismo di ATRP catalizzata da complessi di rame.

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

<sup>9</sup> Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.

L'equilibrio ATRP favorisce le specie dormienti: esso infatti è governato da una costante di equilibrio,  $K_{\text{ATRP}}$ , che nei solventi organici è generalmente compresa tra  $10^{-12}$  e  $10^{-4}$ .

Gli eventi di terminazione bimolecolare sono sfavoriti grazie alla bassissima concentrazione dei radicali propaganti (tra  $10^{-9}$  e  $10^{-7}$  M). Inoltre il processo di propagazione segue una cinetica del primo ordine rispetto alla concentrazione delle specie propaganti,  $C_{\text{R-P}_n^\bullet}$ , ossia avviene con velocità  $R_p$  proporzionale a  $C_{\text{R-P}_n^\bullet}$ :

$$R_p = k_p C_M C_{\text{R-P}_n^\bullet} = k_p K_{\text{ATRP}} \frac{C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}}{C_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}}} C_{\text{R-P}_n^0} C_M \quad [1.11]$$

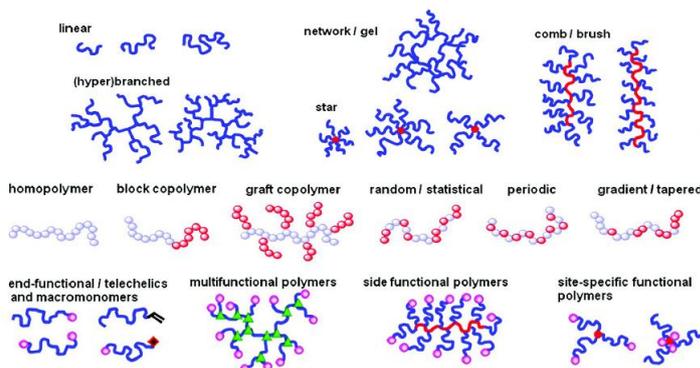
mentre la terminazione, che mostra una legge cinetica del secondo ordine rispetto a  $C_{\text{R-P}_n^\bullet}$ , ha una velocità  $R_t$  che risulta maggiormente diminuita rispetto a  $R_p$ :

$$R_t = (k_{\text{tc}} + k_{\text{td}}) C_{\text{R-P}_n^\bullet}^2 \cong 2k_t C_{\text{R-P}_n^\bullet}^2 \quad [1.12]$$

Le catene propaganti vengono alternativamente attivate e disattivate, garantendo un buon controllo nel processo. Ciò permette di ottenere una crescita omogenea delle catene, quindi una distribuzione stretta dei pesi molecolari e architetture molecolari controllate sia in termini di composizione che di topologia dei prodotti polimerici.

Inoltre, il mantenimento delle funzionalità di catena terminali, i legami C-X, consente una grande varietà di reazioni di post-polimerizzazione (sostituzioni nucleofile ed elettrofile e reazioni radicaliche) con l'obiettivo di introdurre specifici gruppi terminali (Figura 1.7).

Gli stessi iniziatori possono essere utilizzati per introdurre delle funzionalità terminali: gli alogenuri alchilici si legano facilmente a strutture complesse, come particelle organiche o inorganiche e superfici. Pertanto, l'ATRP consente di produrre anche nanocompositi e macromolecole biologiche.

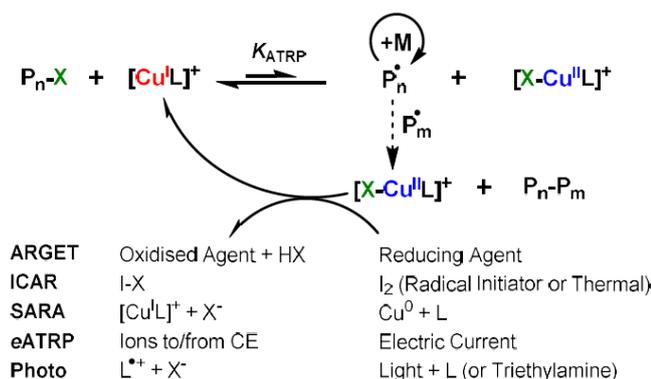


**Figura 1.7:** Architetture molecolari ottenibili via ATRP: sono evidenziate le possibilità di controllo sulla topologia (in alto), sulla composizione (al centro) e sulla funzionalità (in basso) dei polimeri.

Sebbene la velocità di terminazione venga drasticamente diminuita, nell'ATRP le *chain breaking reactions* sono sempre presenti in piccola entità e, nelle normali condizioni di polimerizzazione, tra l'1 e il 10% delle catene terminano, quindi si rende necessaria una concentrazione di catalizzatore piuttosto elevata per avere conversioni accettabili.<sup>10,11</sup> Infatti, la velocità della polimerizzazione è funzione del rapporto tra le concentrazioni di attivante e disattivante,  $C_{[Cu^I L]^+}/C_{[XCu^{II} L]^2+}$ , che diminuisce durante l'ATRP a causa della conversione irreversibile di  $Cu^I$  a  $Cu^{II}$  dovuta ai fenomeni di terminazione. Ciò determina un eccessivo rallentamento (fino all'inibizione) della polimerizzazione.

Per risolvere questo problema sono state sviluppate svariate tecniche che prevedono la rigenerazione del  $Cu^I$  (Figura 1.8). Tra queste, l'ARGET (*Activators ReGenerated by Electron Transfer*) ATRP<sup>12</sup> si basa sull'utilizzo di agenti riducenti organici (quali glucosio, acido ascorbico, ammine, fenoli, idrazina) o inorganici per ridurre a  $Cu^I$  il  $Cu^{II}$  accumulatosi nell'ambiente di reazione. In tale modo si hanno due vantaggi: la possibilità di introdurre il catalizzatore in concentrazione iniziale molto bassa (1-50 ppm) e in forma ossidata, stabile in presenza di ossigeno, a partire dalla quale l'attivatore viene generato *in situ*. Tuttavia, l'ARGET ATRP presenta delle limitazioni, legate alla difficoltà di dosaggio del riducente e alla presenza di questo o del suo prodotto di ossidazione come impurezze nel polimero ottenuto.

La specie attivante può essere rigenerata anche mediante ICAR (*Initiators for Continuous Activator Regeneration*) ATRP,<sup>13</sup> SARA (*Supplemental Activator and Reducing Agent*) ATRP, photo-ATRP (con l'impiego di radiazione UV-Vis)<sup>14</sup> oppure eATRP (*Electrochemically-Mediated ATRP*), utilizzata in questo lavoro di tesi.



**Figura 1.8:** Alcune tecniche ATRP basate sulla rigenerazione della specie attiva di  $Cu^I$ .

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

<sup>11</sup> De Paoli, P.; Isse, A.A.; Bortolamei, N.; Gennaro, A., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3580-3582.

<sup>12</sup> Pintauer, T.; Matyjaszewski, K., *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1087-1097.

<sup>13</sup> D'Hooge, D. R.; Konkolewicz, D.; Reyniers, M. F.; Marin, G. B.; Matyjaszewski, K., *Macromol. Theory and Simulations* **2012**, *21*, 52-69.

<sup>14</sup> Konkolewicz, D.; Schröd, K.; Buback, J.; Matyjaszewski, K., *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 1219-23.

### 1.3.1 ELECTROCHEMICALLY-MEDIATED ATRP (eATRP)

L'eATRP, ossia ATRP mediata elettrochimicamente, è stata sviluppata nel 2011 dal *Gruppo di Elettrocatalisi ed Elettrochimica Applicata* dell'Università degli Studi di Padova, presso il quale è stato svolto il presente lavoro. L'eATRP prevede di rigenerare la forma attiva del catalizzatore, cioè ridurre il disattivatore a complesso di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , per via elettrochimica.

Mediante applicazione di un opportuno potenziale ( $E_{\text{app}}$ ) all'elettrodo lavorante, il catalizzatore, inizialmente presente sotto forma di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , viene ridotto alla specie attivante per iniziare la polimerizzazione. Il processo è di tipo EC': nello *step* elettrochimico (E)  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  viene generato grazie al trasferimento elettronico (TE), in quello chimico (C')  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  reagisce cataliticamente con  $\text{R-P}_n\text{-X}$ .<sup>15</sup>

La *driving force* del TE dipende dalla differenza tra  $E_{\text{app}}$  e il potenziale standard di riduzione del complesso di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $E^\ominus$ . Il processo può essere infatti avviato o arrestato utilizzando  $E_{\text{app}}$  come un interruttore: se  $E_{\text{app}} < E^\ominus$  la polimerizzazione può procedere grazie alla produzione dell'attivatore; viceversa, se  $E_{\text{app}} > E^\ominus$  si ha l'ossidazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e la polimerizzazione si blocca.

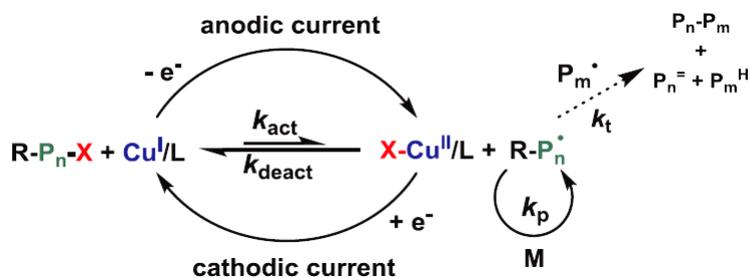


Figura 1.9: Meccanismo di eATRP.

In assenza di limitazioni al trasporto di massa, la velocità di polimerizzazione è controllabile in maniera precisa tramite  $E_{\text{app}}$ , poiché ad un determinato valore del potenziale elettrodico corrisponde un preciso valore di  $C_{\text{Cu}^{\text{I}}}/C_{\text{Cu}^{\text{II}}}$  e  $R_p$  è direttamente proporzionale a questo rapporto (Eq. [1.11]).

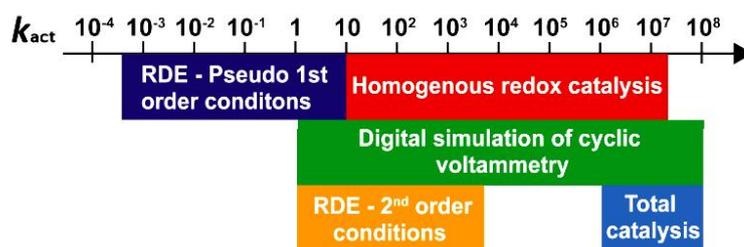
È stato dimostrato che una concentrazione iniziale di catalizzatore pari a 50 ppm è sufficiente per ottenere una crescita lineare del peso molecolare del polimero con la conversione di M e una bassa polidispersità su un ampio *range* di potenziali applicati.<sup>16</sup>

<sup>15</sup> Chmielarz, P.; Fantin, M.; Park, S.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Magenau, A.J.D.; Sobkowiak, A.; Matyjaszewski, *Progr. in Polym. Sci.* **2017**, *69*, 47-78.

<sup>16</sup> Bortolamei, N.; Isse, A.A.; Magenau, A.J.D.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11391-11394.

Il grande vantaggio dell'*e*ATRP deriva dal fatto che il controllo sul processo non dipende dalle concentrazioni dei reagenti, bensì dalle condizioni che si stabiliscono in corso d'opera, modificabili in ogni momento. Ciò assume particolare rilievo per i sistemi in cui l'ATRP soffre di scarso controllo sulla crescita macromolecolare, come le polimerizzazioni in ambiente acquoso.

L'elettrochimica è un valido strumento per condurre studi cinetici sull'ATRP: essa infatti mette a disposizione svariate tecniche per determinare  $k_{act}$ , costante di velocità della reazione di attivazione, nell'ampio range  $10^{-4} < k_{act} < 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Figura 1.10). L'*e*ATRP consente di monitorare la cinetica di attivazione di processi ATRP che avvengono con velocità anche molto diverse tra loro, da quelli più lenti (in solventi apolari o scarsamente polari come il toluene) a quelli più veloci che hanno luogo in mezzi polari come DMSO o acqua.



**Figura 1.10:** Tecniche elettrochimiche per lo studio della cinetica di attivazione dell'ATRP.

Tra le tecniche elettrochimiche per studi cinetici vi sono la catalisi redox omogenea (HRC), utilizzata per monitorare reazioni con  $k_{act}$  compresa tra  $10$  e  $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , la simulazione digitale di voltammetria ciclica, efficace per determinare costanti di attivazione tra  $1$  e  $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , la *total catalysis*, applicabile al range  $10^6 < k_{act} < 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e infine l'elettrodo a disco rotante (RDE), tecnica utilizzata in questo lavoro di tesi e descritta dettagliatamente nel capitolo 4.

## 1.4 COMPONENTI DI UN SISTEMA ATRP

Un sistema ATRP si compone di catalizzatore, iniziatore, monomero/i e solvente.<sup>17</sup>

### 1.4.1 CATALIZZATORE

Il catalizzatore ha effetto su  $k_{act}$  e  $K_{ATRP}$ , le quali influenzano il grado di controllo e la velocità di polimerizzazione. Un buon catalizzatore deve avere una bassa  $K_{ATRP}$  in modo che la concentrazione di specie propaganti si mantenga bassa:

<sup>17</sup> Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921-2990.

$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{deact}}} = \frac{C_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}} C_{\text{P}_n^{\bullet}}}{C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+} C_{\text{R-P}_n\text{X}}} \quad [1.13]$$

Affinché la velocità di polimerizzazione  $R_p$  sia sufficientemente elevata, la dinamica di scambio tra specie dormienti e radicali propaganti deve essere veloce. Se il contributo delle reazioni di terminazione è trascurabile,  $R_p$  è proporzionale a  $k_{\text{act}}$ :

$$R_p = k_p C_M C_{\text{R-P}_n^{\bullet}} = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{deact}}} \frac{C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}}{C_{[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}}} C_{\text{R-P}_n\text{X}}^0 C_M \quad [1.14]$$

Il centro metallico di un catalizzatore ATRP deve avere le seguenti proprietà:

- almeno due stati di ossidazione accessibili separati da un solo elettrone;
- una sfera di coordinazione espandibile, per accogliere l'atomo di alogeno;
- affinità significativa e selettività nei confronti dell'atomo di alogeno.
- $k_{\text{act}}$  e  $k_{\text{deact}}$  alte per conferire un buon controllo sulla polimerizzazione.

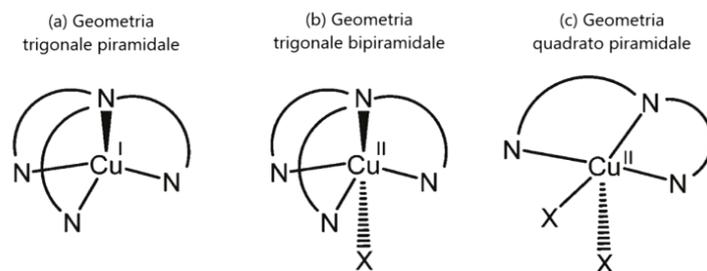
Il rame è il metallo più utilizzato in ATRP grazie al basso costo, alla versatilità e alla possibilità di preparare il catalizzatore *in situ* a partire da un sale di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Anche il legante deve soddisfare alcuni requisiti, poichè ha la funzione di:

- modulare la reattività del catalizzatore, quindi la velocità di attivazione;
- formare complessi stabili con il metallo in entrambi i suoi stati di ossidazione, per minimizzare gli equilibri competitivi, ai quali partecipano altri componenti del sistema (in particolare ioni  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ );
- aumentare la solubilità del catalizzatore nell'ambiente di reazione;
- minimizzare le variazioni nella sfera di coordinazione del metallo;
- rendere agevole la rimozione e il riciclo del catalizzatore.

I leganti più utilizzati per complessare il rame sono quelli azotati, in particolare ammine polidentate aromatiche, alifatiche o cicliche.

Per quanto riguarda le strutture dei complessi, solitamente la specie attivante di  $\text{Cu}^{\text{I}}$   $d^{10}$  è tetraordinato con una configurazione trigonale piramidale, tetraedrica o planare quadrata, mentre  $\text{Cu}^{\text{II}}$   $d^9$  è pentacoordinato, in strutture a piramide quadrata o bipiramide trigonale (Figura 1.11).<sup>18</sup>



**Figura 1.11:** Geometria di coordinazione dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con leganti azotati.

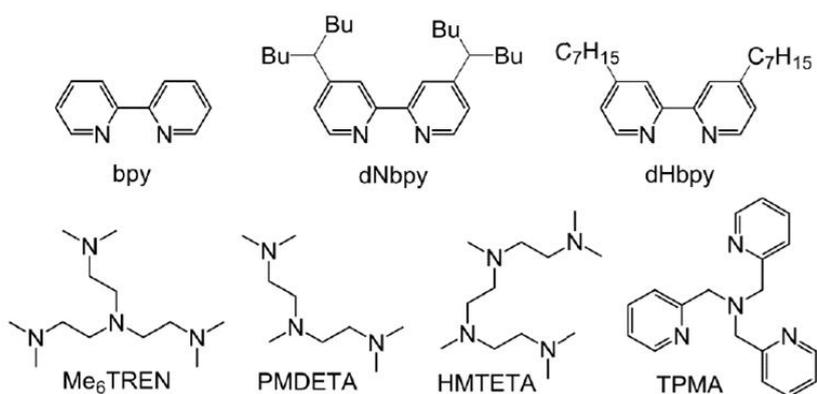
<sup>18</sup> Kickelbick, G.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K., *New J. Chem.* **2002**, 26, 462–468.

L'attività catalitica del complesso dipende da varie proprietà del legante azotato:<sup>19</sup>

- numero di atomi di azoto (tetradentato > tridentato > bidentato);
- lunghezza della catena alchilica che congiunge gli atomi di azoto (C2 >> C3 > C4);
- topologia del legante (ciclico a ponte > ramificato > ciclico ≈ lineare);
- natura chimica del legante (piridina ≈ alchilammina > alchilimmina > arilimmina);
- impedimento sterico attorno al centro metallico.

I primi sistemi catalitici erano basati sulla bipyridina (bpy, tipicamente introdotta con rapporti legante/rame  $C_{bpy}/C_{Cu} > 2$ ) o su derivati con sostituenti alifatici elettron-donatori capaci di aumentare le proprietà del centro metallico come elettron-donatore per favorire l'attivazione del legame C-X.

Accanto a questi sistemi, che richiedono, a causa della bassa attività ( $K_{ATRP} < 10^{-8}$ ) grandi quantità di catalizzatore (fino al 2% della quantità molare di monomero) e laboriose procedure di purificazione del polimero, sono stati sviluppati nuovi leganti tetradentati con gli azoti collegati tramite ponti etilenici, come TPMA (utilizzato nel presente lavoro di tesi) e Me<sub>6</sub>TREN (Figura 1.12), con un rapporto rame/legante di 1:1.



**Figura 1.12:** Formule di struttura di alcuni leganti di uso comune in ATRP.

#### 1.4.2 INIZIATORE

La struttura dell'iniziatore deve mimare la terminazione della macromolecola nello stato dormiente, per questo i tipici iniziatori per ATRP sono alogenuri alchilici (RX). Essi hanno la funzione di iniziare la polimerizzazione e determinare il numero e, in base al grado di polimerizzazione, DP, la lunghezza delle catene che si desidera far crescere. Il DP è definito come il numero di unità monomeriche in una catena

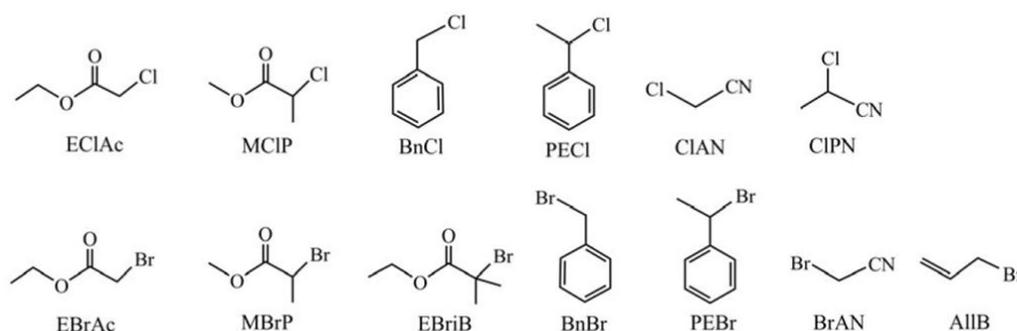
<sup>19</sup> Tang, W.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959.

polimerica ed è dato da:

$$DP = \frac{n_M}{n_{RX}} \times \text{conversione} \quad [1.15]$$

in cui  $n_M$  e  $n_{RX}$  sono il numero iniziale di moli rispettivamente di monomero e iniziatore, RX. L'equazione [1.15] è verificata solo per i sistemi in cui gli eventi di terminazione sono trascurabili e l'iniziazione è quantitativa e più veloce della propagazione, requisiti essenziali ai fini di un efficace controllo sul grado di polimerizzazione. Pertanto, la reattività di RX dev'essere maggiore di quella di  $P_n-X$ .

L'andamento della forza di legame negli alogenuri alchilici è in genere  $R-F > R-Cl > R-Br > R-I$ . Ciò sembrerebbe suggerire che gli iniziatori più efficaci siano gli ioduri alchilici, tuttavia il loro impiego presenta alcune problematiche: essi sono fotosensibili e il legame C-I può dare rottura omolitica spontanea; inoltre possono mediare la polimerizzazione con meccanismi diversi rispetto a quello dell'ATRP, come il *degenerative transfer*.<sup>20</sup> Il legame C-F è troppo forte per subire scissione omolitica, quindi anche i fluoruri alchilici vengono scarsamente utilizzati. Cloruri e bromuri alchilici sono pertanto gli iniziatori più usati in ATRP. Poiché, come già detto, la struttura di RX deve mimare quella della specie dormiente, iniziatori benzilici risultano efficaci per polimerizzare lo stirene, mentre alogenuri come MCP o MBrP (metil-2-cloropropionato e metil-2-bromopropionato) sono efficaci per monomeri più reattivi, come gli acrilati. La Figura 1.13 mostra alcuni alogenuri alchilici tra quelli più frequentemente utilizzati in ATRP.



**Figura 1.13:** Alcuni tra i cloruri e i bromuri alchilici più utilizzati in ATRP come iniziatori.

### 1.4.3 SOLVENTE

L'ATRP può essere condotta in bulk, in soluzione o in sistemi eterogenei quali emulsioni, miniemulsioni o sospensioni.<sup>21</sup> I solventi più usati per l'ATRP sono

<sup>20</sup> David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936-3962.

<sup>21</sup> Cunningham, M.F., *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 1039-1067.

acetonitrile, DMSO, DMF, acetone, benzene, toluene, anisole, carbonato di etilene, alcoli, acqua e CO<sub>2</sub> supercritica.<sup>22,23</sup>

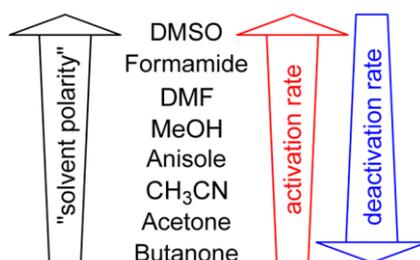
Di recente sono stati condotti studi in RTILs (*Room Temperature Ionic Liquids*).<sup>24</sup>

Il solvente agisce come mezzo di:

- solvatazione: il solvente, partecipando all'equilibrio ATRP con interazioni aspecifiche/macrosopiche come la polarità, è spesso necessario per solubilizzare catalizzatori rameici e polimeri altrimenti insolubili nel monomero. Per polimeri con elevata temperatura di transizione vetrosa, ad esempio PMMA e polistirene, si deve inoltre evitare la vetrificazione durante la polimerizzazione.
- coordinazione: i legami coordinativi formati dal solvente con il centro metallico (interazioni specifiche) modificano il potere riducente, la geometria, la stabilità e l'affinità verso gli ioni alogenuro dei complessi di Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup>.

I leganti con una struttura rigida sono i meno influenzati dalla natura del solvente, seguiti da quelli ramificati (che hanno un numero maggiore di gradi di libertà e possono dare una maggiore schermatura alla carica del rame) e infine da quelli lineari, i più sensibili alla polarità e alla polarizzabilità del solvente.<sup>25</sup>

La polarità del solvente modifica le costanti cinetiche e  $K_{\text{ATRP}}$  (Figura 1.14): ad esempio  $K_{\text{ATRP}}$  aumenta di 5 ordini di grandezza passando dal toluene, apolare, all'acqua.<sup>22</sup> Anche la costante cinetica  $k_{\text{act}}$  di attivazione è fortemente influenzata dalla polarità del solvente con il *trend* generale (anche se ci sono delle anomalie): più grande è la costante dielettrica del solvente, più alta è  $k_{\text{act}}$ .



**Figura 1.14:** Effetto della polarità del solvente sulla velocità delle reazioni di attivazione e disattivazione.<sup>26</sup>

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

<sup>23</sup> Grignard, B.; Jérôme, C.; Calberg, C.; Jérôme, R.; Detrembleur, C., *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 861-871.

<sup>24</sup> a) Chen, H.; Chen, L.; Chunhua, W.; Rongjun, Q., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, 1046-1049. (b) Chen, H.; Liu, D.; Song, Y.; Qu, R.; Wang, C., *Polym. Adv. Tech.* **2011**, *22*, 1513-1517. (c) De Bon, F.; Fantin, M.; Isse, A.A.; Gennaro, A., *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 646-655.

<sup>25</sup> Coullerez, G.; Malmström, E.; Jonsson, M., *J. Phys Chem A.* **2006**, *110*, 10355.

<sup>26</sup> Horn, M.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2013**, *46*, 3350-3357.

#### 1.4.4 MONOMERO

Diversi monomeri con sostituenti in grado di stabilizzare i radicali propaganti sono stati polimerizzati con successo tramite ATRP. Tra questi vi sono vari stireni, acrilati (MA, BA, OEOA), metacrilati (come MMA e OEOMA), acrilonitrili e acrilammidi.

### 1.5 REAZIONI SECONDARIE IN ATRP

In ATRP avvengono reazioni collaterali indesiderate che riducono l'attività del catalizzatore, compromettendo pertanto l'efficienza della polimerizzazione. Tra le varie *side reactions*, le più importanti a carico dei catalizzatori a base di rame sono i trasferimenti elettronici tra radicale alchilico e catalizzatore, la coordinazione di molecole diverse da L al centro metallico e le reazioni di disproporzione di Cu<sup>I</sup>.

I contributi delle varie reazioni dipendono dalla struttura degli iniziatori, del legante, dei monomeri e anche dalle proprietà del mezzo di reazione, quali polarità, temperatura e pressione. In generale per gli equilibri competitivi, quello con le più alte velocità di reazione diretta e inversa si stabilisce per primo.<sup>27</sup>

#### 1.5.1 TRASFERIMENTO ELETTRONICO TRA RADICALI ALCHILICI E CATALIZZATORE

I trasferimenti elettronici tra radicali alchilici e catalizzatore possono essere di due tipologie:

- se su R<sup>•</sup> sono presenti sostituenti elettron-attrattori in posizione  $\alpha$  e se il complesso [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup> è sufficientemente riducente, R<sup>•</sup> viene ridotto a carbanione (R<sup>-</sup>) mentre il complesso viene ossidato<sup>28</sup> secondo la reazione:



- se su R<sup>•</sup> sono presenti sostituenti elettron-donatori potrebbe verificarsi l'ossidazione del radicale a carbocatione e la riduzione di [Cu<sup>II</sup>L]<sup>2+</sup> a [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup>:



In entrambi i casi si ha come effetto la terminazione della catena in crescita: i carbanioni prodotti nella reazione [1.16] possono acquisire un protone dal solvente protico o da tracce di acqua presenti in soluzione; i carbocationi generati nel processo [1.17] subiscono facilmente attacchi nucleofili.

<sup>27</sup> Zhong, M.; Wang, Y.; Krys, P.; Konkolewicz, D.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2013**, *46*, 3816-3827.

<sup>28</sup> Tsarevsky, N. V.; Braunecker, W. A.; Tang, W.; Brooks, S. J.; Matyjaszewski, K.; Weisman, G. R., Wong, E. H. J., *Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 132.

### 1.5.2 COORDINAZIONE DEL SOLVENTE O DEL MONOMERO AL METALLO

Solvente e monomero, presenti in largo eccesso rispetto al legante, se dotati di una certa capacità coordinante possono competere con il legante e con gli ioni alogenuro. Infatti, cloruri e bromuri sono ben solvatati e presentano costanti di associazione a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e  $\text{Cu}^{\text{I}}$  non particolarmente alte, specialmente per  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Nel caso dell'ATRP in ambiente acquoso, si deve tener presente che l'acqua può occupare facilmente i siti di coordinazione del metallo centrale.

### 1.5.3 DISPOROPORZIONE DI $\text{Cu}^{\text{I}}$

In molti solventi organici e soprattutto in acqua, le specie di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  possono disproporzionare a  $\text{Cu}^0$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . In assenza di legante, la disproporzione avviene secondo l'equilibrio:



In presenza di un legante L la disproporzione si configura nel seguente modo:



Si assume che, in presenza del solo legante azotato, cioè senza ioni alogenuri, le specie presenti nell'ambiente di reazione siano  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  poiché il legante L complessa sia  $\text{Cu}^{\text{II}}$  che  $\text{Cu}^{\text{I}}$ :



con  $\beta^{\text{II}}$  e  $\beta^{\text{I}}$  costanti di stabilità dei complessi rispettivamente di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

Le concentrazioni totali di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sono date dai seguenti bilanci di materia:

$$C_{\text{Cu}^{2+}}^* = C_{\text{Cu}^{2+}} + C_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}} = (1 + \beta^{\text{II}}C_{\text{L}})C_{\text{Cu}^{2+}} \quad [1.22]$$

$$C_{\text{Cu}^+}^* = C_{\text{Cu}^+} + C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+} = (1 + \beta^{\text{I}}C_{\text{L}})C_{\text{Cu}^+} \quad [1.23]$$

grazie a cui si evidenzia la dipendenza di  $K_{\text{disp}}$  dalla concentrazione del legante,  $C_{\text{L}}$ :

$$K_{\text{disp}} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}}{C_{\text{Cu}^+}^2} = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}^* (1 + \beta^{\text{I}}C_{\text{L}})^2}{C_{\text{Cu}^+}^{*2} (1 + \beta^{\text{II}}C_{\text{L}})} \quad [1.24]$$

Per comprendere meglio la relazione tra  $K_{\text{disp}}$  e  $C_L$  si definisce una costante di equilibrio condizionale, modulabile scegliendo un opportuno legante:

$$K_{\text{disp}}^* = \frac{C_{\text{Cu}^{2+}}^*}{C_{\text{Cu}^+}^{*2}} = K_{\text{disp}} \frac{(1 + \beta^{\text{II}} C_L)}{(1 + \beta^{\text{I}} C_L)^2} \quad [1.25]$$

che, nel caso in cui  $\beta^{\text{I}} C_L$  e  $\beta^{\text{II}} C_L$  siano  $\gg 1$  (condizione sempre verificata per i tipici leganti ATRP quali TPMA, Me<sub>6</sub>TREN, TREN ecc.) può essere semplificata a:

$$K_{\text{disp}}^* = K_{\text{disp}} \frac{\beta^{\text{II}}}{(\beta^{\text{I}})^2 C_L} \quad [1.26]$$

L'entità della disproporzione di Cu<sup>I</sup> dipende fortemente dalla natura del legante L usato per complessare il metallo centrale. Da studi sulla disproporzione del Cu<sup>I</sup> condotti impiegando Cu<sup>I</sup> in concentrazione 1 mM e leganti di uso comune in ATRP,<sup>29</sup> è emerso che  $k_{\text{disp}}$  in DMSO a 25° C in assenza di ioni alogenuro aumenta nell'ordine: TPMA ( $k_{\text{disp}} = 0.37 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )  $\approx$  HMTETA ( $0.47 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) < Me<sub>6</sub>TREN ( $1.23 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) < bpy ( $2.02 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) < PMDETA ( $2.88 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). I leganti tetradentati sembrano quindi stabilizzare meglio il Cu<sup>I</sup> rispetto agli altri. Si noti però che, dal legante più stabilizzante a quello meno stabilizzante,  $k_{\text{disp}}$  aumenta di poco meno di un ordine di grandezza.

Il fenomeno della disproporzione dipende, oltre che dal legante, anche dal solvente in cui si sceglie di condurre l'ATRP. Ad esempio, in acqua  $K_{\text{disp}}$  è dell'ordine di 10<sup>6</sup>.<sup>30</sup> Ciò significa che l'acqua stabilizza di più Cu<sup>II</sup> rispetto a Cu<sup>I</sup>. In diversi solventi organici come DMF, MeOH, DMSO i valori di  $K_{\text{disp}}$  sono nettamente maggiori di 1, anche se inferiori a quello in H<sub>2</sub>O. Invece alcuni solventi azotati come acetonitrile, benzonitrile, piridina stabilizzano maggiormente il Cu<sup>I</sup> rispetto a Cu<sup>II</sup> per cui  $K_{\text{disp}}$  risulta molto piccola. Ad esempio in acetonitrile  $K_{\text{disp}} \approx 10^{-21}$ .<sup>28</sup>

Poiché, come verrà spiegato, nel presente lavoro di tesi viene studiata la cinetica di attivazione di RX da parte di [Cu<sup>I</sup>L]<sup>+</sup>, assume rilevanza non tanto il singolo valore di  $K_{\text{disp}}$  o  $k_{\text{disp}}$ , quanto piuttosto il confronto tra  $k_{\text{act}}$  e  $k_{\text{disp}}$  per poter determinare quale sia il processo dominante tra attivazione e disproporzione. Le cinetiche di questi due processi devono essere confrontate in modo da verificare che Cu<sup>I</sup> sia coinvolto nell'attivazione di RX molto più rapidamente che nella disproporzione.

<sup>29</sup> Lorandi, F., *Tesi di Laurea Magistrale*, Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, Università degli Studi di Padova, Dipartimento di Scienze Chimiche, **2014**.

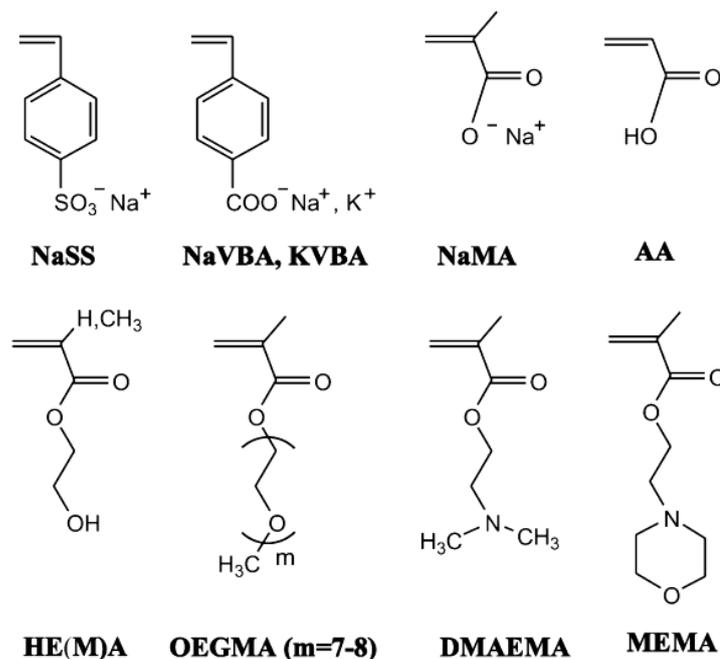
<sup>30</sup> Konkolewicz, D.; Krys, P.; Góis, J. R.; Mendonça, P. V.; Zhong, M.; Wang, Y.; Gennaro, A.; Isse, A. A.; Fantin, M.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2014**, *47*, 560-570.

## 1.6 eATRP IN AMBIENTE ACQUOSO

Tipicamente, i processi di ATRP vengono condotti in ambiente organico, come polimerizzazioni in bulk o in soluzione. Negli ultimi quindici anni, gli studi di ATRP sono stati estesi ai sistemi acquosi, suscitando notevole interesse tanto nel mondo accademico quanto su scala industriale.

Alcuni dei fattori che hanno contribuito a questo *trend* sono il rapido sviluppo di applicazioni mediche e farmaceutiche dei polimeri idrofilici (utilizzabili come disperdenti, emulsionanti, flocculanti)<sup>31</sup> e la crescente sensibilità verso le problematiche ambientali: a differenza dei solventi organici, l'acqua non presenta rischi per la salute umana ed è *eco-friendly*. La scelta dell'acqua come mezzo di reazione è vincente dal punto di vista non solo ambientale, ma anche economico: oltre che *green*, l'acqua è poco costosa. Un altro punto a favore dell'acqua è la sua marcata capacità di disperdere il calore di reazione, grazie alle sue elevate capacità e conducibilità termica.

Per poter condurre l'ATRP in acqua, tutti i componenti del sistema devono essere idrosolubili e stabili nell'ambiente acquoso. Tra i monomeri idrofilici polimerizzati mediante ATRP acquosa vi sono molecole neutre come HEA, HEMA, OEGMA, MEMA, DMAEMA e acido acrilico, ma anche monomeri ionici come sodio stirene solfonato (NaSS), sodio metacrilato (NaMA) e sodio vinilbenzoato (NaVBA), come illustra la seguente Figura 1.15.



**Figura 1.15:** Alcuni monomeri polimerizzabili tramite ATRP in soluzione acquosa.

<sup>31</sup> Bolto, B., *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 1987.

Lo sviluppo dell'ATRP acquosa ha introdotto nuovi materiali come polimeri biocompatibili,<sup>32</sup> sistemi coniugati proteina-polimero<sup>33</sup> e DNA-polimero.<sup>34</sup>

Nonostante i numerosi vantaggi, l'ATRP in ambiente acquoso presenta grande difficoltà di controllo sul processo e quindi sulla polidispersità, la composizione e la topologia dei polimeri prodotti.<sup>35</sup> Tali limitazioni sono legate a svariati fattori:

- Gli altissimi valori di  $k_{\text{act}}$  (generalmente  $> 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>36</sup> e  $K_{\text{ATRP}}$  (fino a  $10^{-1}$ ) determinano una elevata concentrazione di radicali propaganti in soluzione, quindi maggiore probabilità di terminazione o trasferimento di catena. Pertanto, l'eATRP in acqua viene condotta ad un potenziale  $E_{\text{app}}$  maggiore del potenziale standard del complesso, in modo da mantenere la concentrazione del  $\text{Cu}^{\text{I}}$  elettrogenato (e quindi di  $\text{R}^{\cdot}$ ) il più bassa possibile;
- L'alidofilicità (affinità verso gli ioni alogenuro) di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  è molto bassa, con conseguente diminuzione della concentrazione del disattivatore  $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ . Ciò rende necessario lavorare con alte concentrazioni di catalizzatore, oppure in eccesso di ioni alogenuro per prevenire la dissociazione della specie disattivante a  $\text{X}^-$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$ ;<sup>37</sup>
- La disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in acqua ha costante di equilibrio dell'ordine di  $10^6$ , come già accennato;<sup>15</sup>
- L'acqua è un discreto legante, in grado di competere con ioni  $\text{Br}^-$  e  $\text{Cl}^-$ , che sono peraltro ben solvatati e meno disponibili a legarsi al centro metallico;<sup>38</sup>
- L'attività del catalizzatore al variare del pH è limitata in ambiente acido dalla protonazione o idrolisi del legante e a pH alcalini dalla competizione di L con gli ioni  $\text{OH}^-$ : infatti, a pH acidi tutti i leganti amminici vengono protonati, con conseguente denaturazione del complesso catalitico, mentre a pH basici lo ione idrossido, data la sua capacità coordinante, migliore rispetto all'acqua e agli ioni alogenuro, può scalzare il solvente o addirittura il legante nei siti di coordinazione del  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Per questi motivi, il legante più impiegato per l'ATRP in soluzione acquosa è il TPMA, che forma complessi stabili sia con  $\text{Cu}^{\text{I}}$  sia con  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in un *range* di pH (1.5 - 8.5) molto più ampio rispetto ad altri leganti di uso comune in ATRP, come  $\text{Me}_6\text{TREN}$ ;

<sup>32</sup> Wang, X. S.; Jackson, R. A.; Armes, S. P., *Macromolecules* **2000**, *33*, 255–257.

<sup>33</sup> Lutz, J.-F.; Borner, H. G.; Weichenhan, K., *Macromolecules* **2006**, *39*, 6376–6383.

<sup>34</sup> Henry, O. Y. F.; Mehdi, A. D.; Kirwan, S.; Sanchez, J. L. A.; O'Sullivan, C. K., *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1405–1410.

<sup>35</sup> a) Coca, S.; Jasieczek, B.; Beers, K.L.; Matyjaszewski, K., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1417-1427. b) Perrier, S.; Haddleton, D.M., *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 261-272.

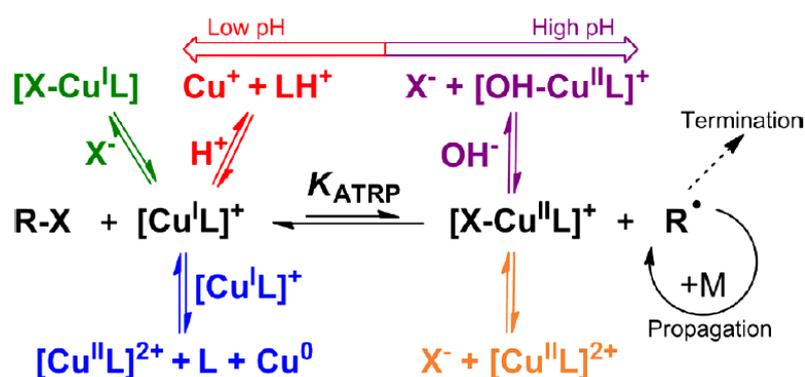
<sup>36</sup> (a) Nicolas, J.; Guillauneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gimes, D.; Charleux, B., *Progr. in Polym.Sci.* **2013**, *38*, 63-235. (b) Fantin, M.; Isse, A.A.; Matyjaszewski, K.; Gennaro, A., *Macromolecules* **2017**, *50*, 2696-2705.

<sup>37</sup> Tsarevsky, N.V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2004**, *37*, 9768-9778.

<sup>38</sup> Golub, G.; Lashaz, A.; Cohen, H.; Paoletti, P.; Bencini, A.; Valtancoli, B.; Meyerstein, D., *Inorg. Chem. Acta* **1997**, *255*, 111-115.

- RX o le funzionalità terminali del polimero possono reagire con l'acqua: cloruri e bromuri alchilici, tipici iniziatori in ATRP, sono coinvolti in reazioni di sostituzione nucleofila con H<sub>2</sub>O o eliminazione del corrispondente acido. Si può minimizzare il contributo di queste reazioni parassite lavorando a basse temperature (0-25° C), con elevate concentrazioni di catalizzatore.<sup>39,40</sup>

Suddetti equilibri competitivi con l'ATRP (tranne la coordinazione dell'acqua al rame e l'idrolisi di legami C-X dell'iniziatore o della specie dormiente) sono evidenziati in Figura 1.16: si nota in blu la disproporzione di Cu<sup>I</sup>, in arancione la dissociazione del disattivatore a X<sup>-</sup> e [Cu<sup>II</sup>L]<sup>2+</sup>, in verde la coordinazione di X<sup>-</sup> al complesso attivante, in rosso la protonazione del legante, operativa a pH acidi, in viola l'ingresso di OH<sup>-</sup> nella sfera di coordinazione di Cu<sup>II</sup> a pH elevati.



**Figura 1.16:** Equilibri competitivi rispetto all'ATRP che si verificano in ambiente acquoso.

La valutazione di queste criticità ha reso possibile l'ATRP controllata in ambiente puramente acquoso di alcuni monomeri idrofilici. Infatti, dati di letteratura testimoniano la sintesi via *e*ATRP di polimetacrilati e poliacrilamidi idrosolubili con indice di polidispersione molto basso e architetture molecolari ben definite.<sup>41,42,43</sup>

Ad esempio, è stato possibile ottimizzare l'*e*ATRP acquosa dell'OEOMA, monomero della famiglia dei metacrilati che incorpora brevi catene di PEG (circa 7-9 unità), le quali rendono sia il monomero sia il polimero solubili in acqua. L'*e*ATRP in acqua con [Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup> ha infatti permesso la polimerizzazione controllata (con  $\bar{D}$  molto basso e architetture molecolari definite) dell'OEOMA.<sup>39 (a)</sup>

Impiegando [ClCu<sup>II</sup>TPMA]<sup>+</sup> come catalizzatore e HEBiB come iniziatore, in condizioni fortemente acide (pH < 1) è stata condotta l'*e*ATRP di MAA, che ha

<sup>39</sup> (a) Fantin, M.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2015**, *48*, 6862-6875.

(b) Chmielarz, P.; Krysz, P.; Park, S.; Matyjaszewski, K., *Polymer* **2015**, *71*, 143-7.

<sup>40</sup> Millard, P.E.; Mougin, N.C.; Boeker, A.; Mueller, A.H.E., *ACS Symp. Ser.* **2009**, *1023*, 127-37.

<sup>41</sup> Chmielarz P, Park S, Simakova A, Matyjaszewski K, *Polymer* **2015**, *60*, 302-7.

<sup>42</sup> Ganachaud, F.; Balic, R.; Monteiro, M.J.; Gilbert, R.G., *Macromolecules* **2000**, *33*, 8589-8596.

<sup>43</sup> Seabrook, S.A.; Tonge, M.P.; Gilbert, R.G., *J.Polym.Sci., A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 1357-1368.

permesso di ottenere PMAA con elevato peso molecolare,  $\bar{D} = 1.49$  e  $DP > 1000$ .<sup>44</sup> Tale reazione è stata considerata per lungo tempo impossibile a causa della ciclizzazione intramolecolare della catena in crescita, con l'alogeno terminale che funge da gruppo uscente e determina la perdita della funzionalità di fine catena.

L'*e*ATRP acquosa è stata ampiamente studiata anche in presenza di monomeri idrofilici quali OEOA e NiPAM: rispetto all'ambiente puramente acquoso, le miscele acqua/monomero si avvicinano maggiormente alle tipiche condizioni di *e*ATRP. La presenza del monomero ha l'effetto di rallentare la reazione di attivazione, infatti è stato riscontrato che, sia nella miscela H<sub>2</sub>O/OEOA (82/18 v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M sia in H<sub>2</sub>O/NIPAM (82/18 v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M, il valore di  $k_{act}$  per la reazione di attivazione di HEBiB da parte di [Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup> diminuisce di due ordini di grandezza rispetto all'acqua pura.<sup>36</sup>

Analoghi risultati sono stati ottenuti per l'ATRP dell'OEOMA, condotta nel 2000 da Wang e Armes, i quali hanno impiegato CuCl/bpy e vari iniziatori bromurati sia in bulk sia in acqua a 20° C, con rapporti molari OEOMA/RX/CuCl/bpy = 33/1/1/2. Per l'ATRP acquosa sono stati ottenuti i seguenti risultati:  $\bar{D} = 1.15-1.30$ , conversione del 90% in 20 minuti e crescita del peso molecolare lineare con la conversione. La polimerizzazione in bulk è risultata molto più lenta: sono state necessarie 15 ore per avere una conversione del 90% del polimero, la cui polidispersità è attorno a 1.30. Dal confronto tra i due processi appare evidente che l'acqua da un lato accelera la polimerizzazione, come ci si attendeva, dall'altro, inaspettatamente, consente la sintesi di un polimero con  $\bar{D}$  inferiore a quello del processo in bulk.<sup>45</sup> Questa anomalia è, secondo Buback *et al.*, dovuta al fatto che l'ingombro sterico dell'OEOMA rende difficile la terminazione biradicalica, pertanto la costante di velocità di questo processo,  $k_t$ , risulta nettamente inferiore per OEOMA rispetto ai metacrilati stericamente meno impediti.<sup>46</sup>

Come già accennato nei paragrafi 1.3 e 1.4 e già discusso qui, l'*e*ATRP in solvente organico è più controllata ma decisamente più lenta rispetto alla polimerizzazione in acqua: il *trend* di  $k_{act}$ , analogo a quello di  $k_p$ , per alcuni solventi comunemente impiegati in ATRP è il seguente: CH<sub>3</sub>CN  $\ll$  DMF < DMSO  $\ll$  H<sub>2</sub>O.

Allo scopo di mantenere i vantaggi dell'ATRP dell'uno e dell'altro ambiente (controllo sul processo e quindi sul prodotto polimerico in solvente organico, elevata velocità di polimerizzazione in acqua) sono stati condotti processi ATRP in sistemi misti solvente/acqua, con aggiunta di piccole quantità di acqua a solventi organici completamente miscibili con essa, come CH<sub>3</sub>CN, DMF, DMSO, MeOH, EtOH. I

<sup>44</sup> Fantin, M.; Isse, A.A.; Venzo, A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7216-7219.

<sup>45</sup> Wang, X.S.; Armes, S.P., *Macromolecules* **2000**, *33*, 6640-6647.

<sup>46</sup> Buback, M.; Kowollik, C., *Macromolecules* **1999**, *32*, 1445.

risultati sperimentali hanno confermato che la presenza di una certa quantità di acqua in ambiente organico consente di aumentare  $k_{act}$  e la velocità complessiva di polimerizzazione,  $R_p$ , rispetto al solvente puro.<sup>36 (b)</sup>

Il limite massimo di acqua in un sistema è tipicamente determinato dalla solubilità del polimero nell'ambiente di reazione.<sup>47</sup> Ad esempio, il PMA con DP = 222 in miscele EtOH/H<sub>2</sub>O a 30° C è solubile fino al 35% di acqua in volume.<sup>48</sup>

Un esempio di ATRP in ambiente misto solvente organico/acqua riguarda la NiPAM, per la quale è stata sperimentata la polimerizzazione in miscela poichè il polimero ha scarsa solubilità (quindi limitata conversione) in svariati solventi puri, mentre in acqua la polimerizzazione è troppo veloce e incontrollabile.

L'ATRP della NiPAM effettuata nel 2004 da Masci e collaboratori in DMF/H<sub>2</sub>O (1/1 v/v) a 20° C, con impiego di [ClCu<sup>I</sup>Me<sub>6</sub>TREN]<sup>+</sup> come catalizzatore ed ECP come iniziatore, ha consentito un buon controllo sul processo fino a 92% di conversione.<sup>49</sup>

Nel 2008 Ye *et al.* hanno condotto l'ATRP della NiPAM in sistemi solvente/acqua/monomero (4/1 o 3/1 solvente/acqua v/v, con il 20% di monomero sul peso della soluzione) alla temperatura di 0° C con MCP come iniziatore e [ClCu<sup>I</sup>Me<sub>6</sub>TREN]<sup>+</sup> come catalizzatore. In queste condizioni la polimerizzazione è risultata veloce e ben controllata e ha consentito di sintetizzare sia PNiPAM (con alte conversioni, bassa polidispersità ed elevato peso molecolare) sia il copolimero a blocchi PNiPAM-*b*-PMA. I solventi impiegati per la *water-assisted* ATRP della NiPAM sono DMF, CH<sub>3</sub>CN, 2-PrOH, 1-PrOH, EtOH, MeOH.<sup>50</sup>

Il primo esempio di ATRP di un monomero anionico si ha nel sistema DMF/H<sub>2</sub>O (1/1 v/v): in questa miscela, AMPS, impiegato in forma sodica (NaAMPS) per prevenire la protonazione del legante, è stato polimerizzato con successo da Masci *et al.* impiegando [ClCu<sup>I</sup>Me<sub>6</sub>TREN]<sup>+</sup> ed ECP a 20° C. Nonostante la rapidità della polimerizzazione (90% di conversione in 9 minuti), è stato possibile ottenere  $\bar{D} = 1.24$  e crescita lineare del peso molecolare con la conversione. Masci e collaboratori hanno scelto la miscela DMF/H<sub>2</sub>O come ambiente di reazione per poter sfruttare l'effetto accelerante dell'acqua sulla polimerizzazione e allo stesso tempo mantenere un buon controllo sulla sintesi, usando un catalizzatore e un alogenuro alchilico tipici dell'ATRP in solvente organico, solubili non in acqua ma in DMF/H<sub>2</sub>O.<sup>49</sup>

<sup>47</sup> Mendes, J.P.; Mendonca, P.V.; Maximiano, P.; Abreu, C.M.R.; Guliashvili, T.; Serra, A.C.; Coelho, J.F.J., *RSC Adv.* **2016**, *6*, 9598-9603.

<sup>48</sup> Abreu, C.M.R.; Mendonca, P.V.; Serra, A.C.; Coelho, J.F.J.; Popov, A.V.; Guliashvili, T., *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213*, 1677-1687.

<sup>49</sup> Masci, G.; Giacomelli, L.; Crescenzi, V., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4454-4464.

<sup>50</sup> Ye, J.; Narain, R., *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 676-681.

Un altro esempio di ATRP in miscela solvente organico/acqua riguarda la polimerizzazione del GAMA, condotta da Narain e Armes in CH<sub>3</sub>OH/H<sub>2</sub>O (9/1 v/v) con catalizzatore [BrCu<sup>I</sup>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> e iniziatore PEG<sub>23</sub>-Br a 20° C. A scopo comparativo, la polimerizzazione del GAMA è stata condotta anche in metanolo. Al 97% di conversione (raggiunto in 15 ore in CH<sub>3</sub>OH, in 6 ore nella miscela), è stato possibile ottenere MW = 8300 e  $\bar{D}$  = 1.19 in solvente puro, MW = 12000 e  $\bar{D}$  = 1.28 in metanolo/acqua. Questi risultati confermano quanto detto in precedenza, ossia che l'aggiunta di piccole quantità di acqua a solvente organico accelera l'ATRP, consentendo comunque di mantenere il controllo sulla polimerizzazione.<sup>51</sup>

Nella letteratura scientifica è inoltre riportato l'uso di miscele solvente organico/acqua per rendere l'ATRP del metilacrilato più veloce rispetto all'ambiente puramente organico. Questi dati di letteratura sono particolarmente rilevanti per il presente lavoro di tesi, finalizzato ad approfondire la cinetica della reazione di attivazione nell'ATRP di MA, ottimizzando le condizioni sperimentali in cui viene condotta la polimerizzazione.

Nel 2015 Mendes *et al.* hanno studiato l'ATRP di MA in miscele sulfolano/acqua variandone la composizione per determinare il valore ottimale del rapporto tra i due solventi, ai fini del migliore compromesso tra un'adeguata velocità di polimerizzazione e un buon controllo sull'architettura molecolare del prodotto. I dati sperimentali evidenziano che le condizioni ottimali per l'ATRP di MA si hanno con 10 vol% di acqua (in sulfolano/acqua 90/10 v/v PMA è solubile e  $\bar{D}$  = 1.06), mentre per percentuali di acqua pari o superiori a 30 vol% si ha la precipitazione del PMA.<sup>47</sup>

Un altro studio condotto nel 2012 da Abreu e collaboratori è stato finalizzato alla sintesi del PMA in diversi ambienti, con l'attivazione di EBiB da parte di CuBr<sub>2</sub>/Me<sub>6</sub>TREN a temperatura ambiente. Dopo 16 ore di polimerizzazione, in MA/EtOH/H<sub>2</sub>O (2/0.95/0.05 v/v/v) è stato possibile ottenere una conversione di MA pari a 92.6% e  $\bar{D}$  = 1.04, mentre in MA/MeOH/H<sub>2</sub>O (2/0.95/0.05 v/v/v) la conversione del polimero è 98.5% e la polidispersità 1.08: mentre le distribuzioni dei pesi molecolari si aggirano intorno all'unità tanto in MA/solvente quanto in MA/alcol/acqua, la conversione del polimero in presenza di acqua è più che raddoppiata rispetto a MA/etanolo (in cui *conv* = 41.3%) e a MA/metanolo (dove *conv* = 26.7%). L'aggiunta del 5% di acqua ha inoltre l'effetto di aumentare la costante di velocità della polimerizzazione, *k<sub>p</sub>*, di 20 volte. L'aumento della velocità di polimerizzazione di MA per effetto dell'acqua è stato riportato anche da un altro gruppo di ricerca per il sistema Cu<sup>0</sup>/Me<sub>6</sub>TREN in MA/EtOH/H<sub>2</sub>O con impiego di MBrP come iniziatore a 25° C.<sup>52</sup>

<sup>51</sup> Narain, R.; Armes, S.P., *Chem. Commun.* **2002**, 2776-2777.

<sup>52</sup> Nguyen, N.H.; Rosen, B.M.; Jiang, X.; Fleischmann, S.; Percec, V., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5577.

L'ATRP di MA è stata condotta da Abreu *et al.* anche in MA/DMSO (2/1 v/v), MA/DMSO/H<sub>2</sub>O (2/0.9/0.1 v/v/v) e MA/CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (2/0.9/0.1 v/v/v) a 30° C. Nelle miscele MA/solvente/acqua, il polimero ottenuto ha un peso molecolare elevato (la cui crescita è lineare con la conversione) e una bassissima polidispersità. Inoltre, la costante di velocità della polimerizzazione aumenta per effetto della presenza del 10 vol% di acqua:  $k_p$  in MA/DMSO/H<sub>2</sub>O è 0.377 h<sup>-1</sup>, mentre in MA/DMSO è pari a 0.247 h<sup>-1</sup>.

Alla luce delle evidenze sperimentali sopra riportate, si comprende che è possibile proseguire lo studio dell'ATRP, in particolar modo dell'eATRP, in miscele solvente organico/acqua e con diverse combinazioni di leganti e iniziatori per ottimizzare la polimerizzazione di un ampio *range* di monomeri.

È infatti opportuno determinare, negli ambienti misti solvente organico/acqua, quali siano le migliori condizioni sperimentali (a livello di strumentazione, *chemicals* e temperatura di reazione) per l'ATRP, ossia quelle che consentano di combinare e massimizzare i vantaggi dell'acqua (alta velocità di polimerizzazione) con quelli delle tipiche polimerizzazioni in ambiente organico (buon grado di controllo sul processo, quindi su peso molecolare, indice di polidispersione e architettura molecolare del polimero), minimizzando le reazioni parassite e i rischi per la salute umana e per l'ambiente.

## 1.7 SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi ha l'obiettivo di studiare come cambia la cinetica di attivazione dell'ATRP del metilacrilato a seguito dell'aggiunta di piccole quantità di acqua a solventi organici. In particolare, verrà analizzata la reazione di attivazione di metil-2-bromopropionato (MBrP, iniziatore) da parte di [Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup>, impiegato come catalizzatore con l'obiettivo di determinare sia le costanti di velocità dell'attivazione  $k_{act}$  e disattivazione  $k_{deact}$  sia la costante di equilibrio,  $K_{ATRP}$ . Gli esperimenti sono stati condotti in CH<sub>3</sub>CN, DMF, DMSO e nelle miscele di questi con MA (1/1 v/v) in ambiente anidro e in presenza di acqua.

La prima parte del lavoro (capitolo 3) è dedicata alla caratterizzazione preliminare del complesso catalitico, condotta con esperimenti di voltammetria ciclica. Per ogni solvente e miscela solvente/MA, sono stati valutati gli andamenti del potenziale standard della coppia [Cu<sup>II</sup>TPMA]<sup>2+</sup>/[Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup>, della stabilità relativa dei complessi binari di Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup> (data dal rapporto  $\beta^I/\beta^{II}$  tra le rispettive costanti di stabilità) e del coefficiente di diffusione di [Cu<sup>II</sup>TPMA]<sup>2+</sup> passando

dall'ambiente anidro al 12 vol% di acqua, grazie ad aggiunte progressive di acqua ai vari sistemi. In seguito, l'effetto dell'acqua è stato studiato aggiungendo ad ognuno dei sei ambienti 2 equivalenti di ioni bromuro. In presenza di bromuri, si forma il complesso ternario  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ , che mediante CV può essere ridotto a  $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ . Pertanto si è deciso di studiare come variano il potenziale standard della coppia  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ , l'affinità relativa di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  verso lo ione bromuro (espressa dal rapporto  $K_{\text{Br}}^{\text{I}} / K_{\text{Br}}^{\text{II}}$  tra le rispettive costanti di alidofilicità) e il coefficiente di diffusione di  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  man mano che aumenta la concentrazione di acqua da 0 vol% a 12 vol% in ciascun ambiente.

Nella seconda parte dell'elaborato (capitolo 4) sono state determinate le costanti di velocità della reazione di attivazione ( $k_{\text{act}}$ ) di MBrP da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  nei solventi puri e nelle miscele solvente/MA (1/1 v/v) sia in ambiente anidro sia in presenza del 10% di  $\text{H}_2\text{O}$ , per un totale di dodici differenti ambienti di reazione ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF, DMSO,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  1/1, DMF/MA 1/1, DMSO/MA 1/1,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  90/10, DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  90/10, DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  90/10,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  45/45/10, DMF/MA/ $\text{H}_2\text{O}$  45/45/10, DMSO/MA/ $\text{H}_2\text{O}$  45/45/45). Le misure sono state effettuate con l'impiego di un'altra tecnica elettrochimica, la cronoamperometria con elettrodo a disco rotante, in assenza di ioni alogenuro.

La terza parte della tesi (capitolo 5) si occupa della determinazione delle costanti di equilibrio dell'ATRP,  $K_{\text{ATRP}}$ , impiegando ancora una volta  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  come catalizzatore e MBrP come iniziatore, in assenza di ioni alogenuro, negli stessi ambienti scelti per la misura di  $k_{\text{act}}$ . In ciascun sistema è stato pertanto possibile calcolare la costante di velocità della reazione di disattivazione ( $k_{\text{deact}} = k_{\text{act}} / K_{\text{ATRP}}$ ). Anche in questo caso è stata utilizzata la cronoamperometria con RDE.

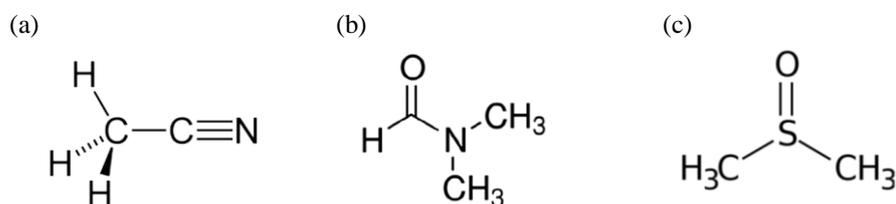


## 2. PARTE SPERIMENTALE

### 2.1 PRODOTTI UTILIZZATI

#### 2.1.1 SOLVENTI

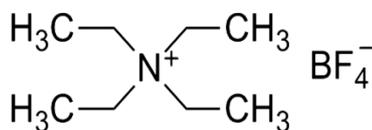
I solventi impiegati sono acetonitrile anidro ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , Sigma-Aldrich, 99.8% *anhydrous*), *N,N*-dimetilformammide anidra (DMF, Sigma-Aldrich, 99.8% *anhydrous*) e dimetilsolfossido anidro (DMSO, Sigma-Aldrich,  $\geq 99.9\%$  *anhydrous*). Per impedire la contaminazione dei solventi con  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e altre eventuali impurezze elettroattive presenti nell'aria,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF e DMSO sono stati dapprima prelevati dalle rispettive bottiglie ambrate munite di setto, quindi inseriti nella cella elettrochimica con siringa monouso e le misure sono state condotte sotto flusso di gas inerte, sopra la soluzione di lavoro.



**Figura 2.1:** Struttura di: (a)  $\text{CH}_3\text{CN}$ , (b) DMF e (c) DMSO.

#### 2.1.2 ELETTROLITA DI SUPPORTO

L'elettrolita di supporto, aggiunto in ogni esperimento per aumentare la conducibilità del solvente e minimizzare il contributo della migrazione al trasporto di massa delle specie elettroattive, è tetraetilammonio tetrafluoroborato ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ , Alfa Aesar, 99%, Figura 2.2) in concentrazione 0.1 M. L'elettrolita è stato purificato mediante ricristallizzazione in etanolo assoluto (Etanolo assoluto anidro, Carlo Erba), essiccato in stufa a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  sotto vuoto per almeno 48 h e infine raffreddato a temperatura ambiente. La purificazione dell'elettrolita è necessaria poiché le impurezze riducono l'ampiezza della finestra di potenziale di un dato solvente, rendendo questo meno stabile a processi ossido-riduttivi.<sup>53</sup>

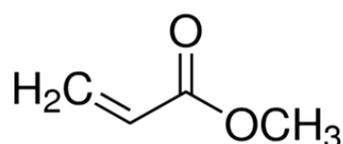


**Figura 2.2:** Struttura di  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ .

<sup>53</sup> Siggel, A.; Fooker M.; Thelssen M.; Kanschik-Conradsen; Demel S.; Nerenz F., *Method for purifying quaternary onium salts*, US Patent US 7, 601, 871 B2, **2009**.

### 2.1.3 MONOMERO

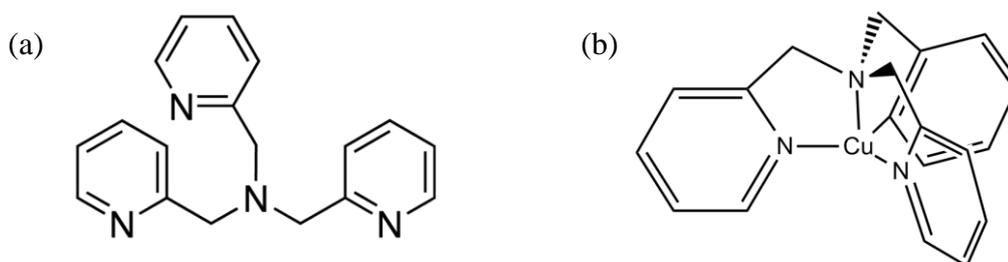
Il monomero utilizzato è il metilacrilato (MA, Sigma-Aldrich 99%, contenente  $\leq$  100 ppm idrochinone monometilere, MEHQ, come inibitore, Figura 2.3), in miscela binaria con il solvente scelto per un dato esperimento (in rapporti MA/solvente 1/1 v/v). Prima di impiegare il MA, è stato necessario rimuoverne l'inibitore di polimerizzazione, facendo eluire il monomero attraverso uno strato di allumina basica ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Honeywell Riedel-de Haën) all'interno di una colonna per poi conservare il metilacrilato purificato al buio alla temperatura di 4 °C.<sup>24 (c)</sup>



**Figura 2.3:** Struttura del metilacrilato.

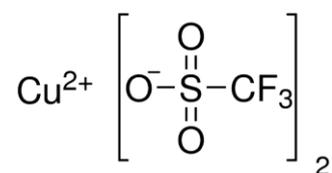
### 2.1.4 CATALIZZATORE: COMPLESSO DI RAME

Negli esperimenti di caratterizzazione voltammetrica, il catalizzatore è stato introdotto nella forma ossidata  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ , complesso di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con TPMA ossia (tris-2-piridiletil)ammina (TPMA, Tokyo Chemical Industries,  $\geq$  98%), legante azotato tetradentato la cui struttura è indicata in Figura 2.4.



**Figura 2.4:** (a) Struttura del TPMA; (b) struttura del complesso binario  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ .

Negli esperimenti di caratterizzazione voltammetrica delle coppie  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^{+}$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{+}/[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ , il complesso è stato generato *in situ* aggiungendo al solvente o alla miscela solvente/MA, in presenza di  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, trifluorometansolfonato di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Figura 2.5) noto anche come  $\text{Cu}^{\text{II}}$  triflato ( $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ , Alfa Aesar) 1 mM e un eccesso del 5% di TPMA (1.05 mM) per garantire la complessazione quantitativa del  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Si deve notare che la stechiometria del complesso  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  è 1:1, indipendentemente dal rapporto molare tra le concentrazioni di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e di TPMA ( $C_{\text{Cu}^{\text{II}}} : C_{\text{TPMA}} = 1 : 1.05$ ).

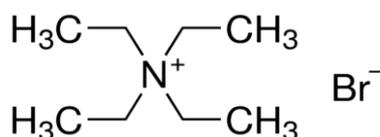


**Figura 2.5:** Struttura di  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ .

### 2.1.5 IONI ALOGENURI

Gli ioni  $\text{Br}^-$  sono stati introdotti nella soluzione di lavoro ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + solvente o miscela solvente/MA +  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$  1 mM + TPMA 1.05 mM) sotto forma di due equivalenti di tetraetilammonio bromuro ( $\text{Et}_4\text{NBr}$ , Sigma Aldrich, 99%, Figura 2.6) al fine di valutarne l'effetto sulle proprietà redox del catalizzatore, grazie al confronto con i responsi voltammetrici del complesso catalitico in assenza di  $\text{Br}^-$ .

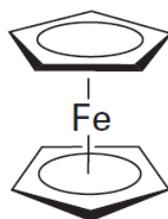
La ricristallizzazione di  $\text{Et}_4\text{NBr}$  è stata effettuata sciogliendo il sale in etanolo, per poi farlo seccare sotto vuoto a 70 °C per 48 h.<sup>54</sup>



**Figura 2.6:** Struttura di  $\text{Et}_4\text{NBr}$ .

### 2.1.6 FERROCENE

Il ferrocene (Fc, Acros Organics, 98%), composto organometallico *a sandwich* con un atomo di ferro centrale coordinato a due anelli ciclopentadienilici (Figura 2.7),<sup>55</sup> è stato utilizzato come riferimento interno per la conversione dei potenziali di riduzione del complesso di rame, come sarà spiegato nella sezione STRUMENTAZIONE. Il ferrocene è stato inoltre utilizzato come specie elettroattiva per la determinazione dell'area dell'elettrodo lavorante.



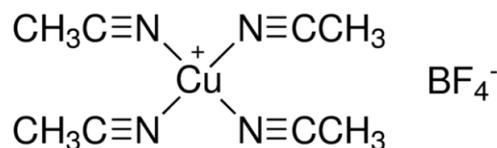
**Figura 2.7:** Struttura del ferrocene.

<sup>54</sup> Perrin, D.D.; Armarego, W., *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed., Pergamon Press, **1998**.

<sup>55</sup> Atkins P., Overtone T., Rourke J., Weller M., Armstrong F., *Shriver & Atkins Inorganic Chemistry*, W.H. Freeman and Company, New York, **2010**.

### 2.1.7 COMPLESSO DI Cu PER STUDI CINETICI

Per la determinazione delle costanti di velocità di attivazione e delle costanti di equilibrio ATRP è stato utilizzato il tetrakis(acetonitrile)Cu<sup>I</sup>tetrafluoroborato (Cu<sup>I</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, Sigma-Aldrich 97%, Figura 2.8).



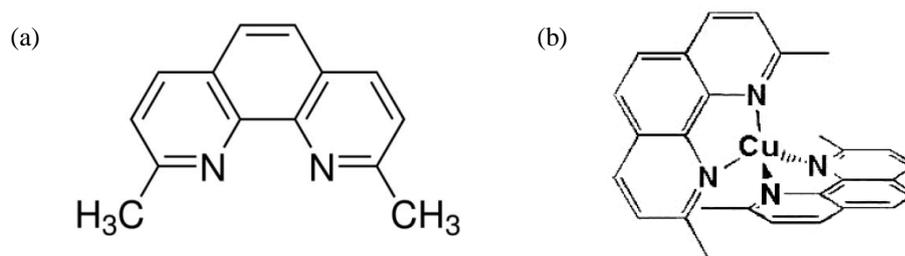
**Figura 2.8:** Struttura del tetrakis(acetonitrile)Cu<sup>I</sup>tetrafluoroborato.

Poiché esso viene facilmente ossidato all'aria, è stata preparata in Dry Box una soluzione stock di Cu<sup>I</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN, solvente che stabilizza il rame nello stato di ossidazione +1, poi nella soluzione è stato introdotto un filo di Cu<sup>0</sup> (diametro 1.0 mm, Aldrich, 99.9+%) precedentemente attivato mediante lavaggio con MeOH/HCl (3/1 v/v)<sup>56</sup> per rimuovere lo strato di passivazione ed eventuali impurezze presenti sulla superficie del rame metallico.

La concentrazione della soluzione di Cu<sup>I</sup> preparata in Dry Box mediante pesata di Cu<sup>I</sup>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>4</sub>BF<sub>4</sub> è stata calcolata come segue:

$$C_{\text{Cu}^{\text{I}}} = \frac{m_{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4(\text{g})}}{MM_{\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4(\text{g mol}^{-1})} \times V_{\text{soluzione}}(\text{L})} = 0.1504 \text{ M} \quad [2.1]$$

Data la scarsa stabilità del rame nello stato di ossidazione +1, la soluzione è stata standardizzata mediante analisi spettrofotometrica, previa formazione del complesso con la 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (o neocuproina, dmp, Fluka, ≥ 99%), legante chelante bidentato appartenente alla famiglia dei leganti  $\alpha, \alpha'$ -diiminici,<sup>57</sup> usato in questo lavoro di tesi in eccesso di 3 volte rispetto al Cu<sup>I</sup>. Le strutture del legante e del complesso di rame sono riportate in Figura 2.9.



**Figura 2.9:** Struttura della 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina o neocuproina (a) e del complesso che essa forma con Cu<sup>I</sup> (b).

<sup>56</sup> Lorandi, F.; Fantin, M.; Isse, A.A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K., *Electrochim. Acta* **2018**, *260*, 648-655.

<sup>57</sup> Meyer, M.; Albrecht-Gary, A.; Dietrich-Buchecker, C.; Sauvage, P., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2279-87.

Sapendo che il coefficiente di estinzione molare del complesso  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  è pari a  $\varepsilon = 8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 455 nm in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (errore relativo del 5%),<sup>57,58</sup> è stato possibile calcolare la concentrazione effettiva della soluzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  grazie a misure di assorbanza, sfruttando la legge di Lambert-Beer:

$$A = \varepsilon b c \quad [2.2]$$

con  $A$  assorbanza della soluzione,  $\varepsilon$  ( $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) coefficiente di estinzione molare di  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ ,  $b$  (cm) cammino ottico,  $c$  (M) concentrazione di  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$ .

La soluzione analizzata mediante spettroscopia UV-Vis è stata preparata in un matraccio da 50 mL, a partire dalle soluzioni stock di  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

La concentrazione desiderata di  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$  nella soluzione per l'analisi UV-Vis è stata determinata in modo da ottenere  $A \approx 1$ .

$$C_{\text{Cu}^{\text{I}}}(\text{M}) = \frac{A}{\varepsilon \times b} = \frac{1}{8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ cm}} = 0.000125 \text{ M} \quad [2.3]$$

Si è pertanto deciso di preparare la soluzione destinata all'analisi spettrofotometrica con una concentrazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  pari a  $10^{-4} \text{ M}$  e di neocuproina pari a  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$  data la scelta del rapporto molare 3/1 metallo/legante.

Nel matraccio da 50 mL è stato introdotto un volume di soluzione stock di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  calcolato mediante le seguenti equazioni:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad [2.4]$$

$$V_{\text{Cu}^{\text{I}}} = \frac{V_{\text{matraccio}} \times C_{\text{Cu}^{\text{I}} \text{ desiderata}}}{C_{\text{Cu}^{\text{I}} \text{ stimata soluzione stock}}} = \frac{50 \text{ mL} \times 10^{-4} \text{ M}}{0.1504 \text{ M}} \approx 34 \mu\text{L} \quad [2.5]$$

e una quantità di neocuproina pari a:

$$m_{\text{dmp}}(\text{g}) = C_{\text{dmp}} \times MM_{\text{dmp}} \times V_{\text{matraccio}} = 0.00312 \text{ g} \quad [2.6]$$

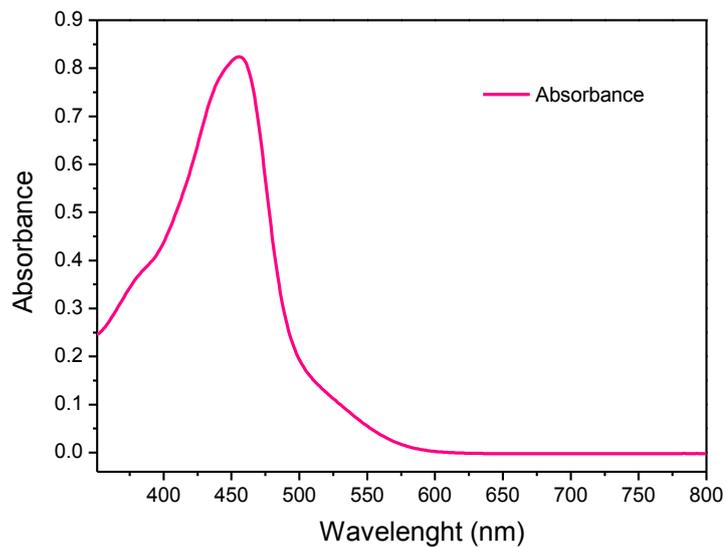
Si è quindi portato a volume con  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Della soluzione di  $[\text{Cu}(\text{dmp})_2]^+$  sono stati trasferiti 2.5 mL nella cuvetta di quarzo (avente cammino ottico  $b = 1 \text{ cm}$  e volume totale 3 mL) poi inserita nello spettrofotometro UV-Vis.

<sup>58</sup> Sandroni, M.; Kayanuma, M.; Rebarz, M.; Akdas-Kilig, H.; Pellegrin, Y.; Blart, E.; Le Bozec, H.; Daniel, C.; Odobel, F., *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 14628-14638.



**Figura 2.10:** A sinistra, soluzione stock di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  0.1504 M; al centro, soluzione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$  in matraccio da 50 mL e, a destra, soluzione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$  trasferita nella cuvetta da 3 mL.

Lo spettro UV-Vis del complesso nella regione spettrale del vicino UV e del visibile (200-800 nm) è di seguito riportato. Si nota il picco di assorbimento a 455 nm.



**Figura 2.11:** Spettro UV-Vis del complesso  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$ .

Il titolo di  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$  nella cuvetta (lo stesso della soluzione nel matraccio da 50 mL) è stato determinato grazie alla legge di Lambert Beer [2.2] una volta ricavato dallo spettro il valore dell'assorbanza del complesso:

$$C_{\text{cuvetta}} = \frac{A}{\epsilon \times b} = \frac{0.815}{8000 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1} \times 1 \text{ cm}} = 0.000102 \text{ M} = 0.102 \text{ mM} \quad [2.7]$$

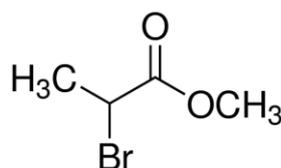
La concentrazione della soluzione stock di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  è stata calcolata con la legge [2.4]:

$$C_{\text{Cu}^{\text{I}} \text{effettiva}}^{\text{soluzione stock}} = C_{\text{cuvetta}} \times \frac{V_{\text{matraccio}}}{V_{\text{Cu}^{\text{I}}}} = 0.102 \text{ mM} \times \frac{50}{34 \times 10^{-3}} = 0.15 \text{ M} \quad [2.8]$$

E' stato pertanto dimostrato che la concentrazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  determinata mediante spettrofotometria UV-Vis corrisponde a quella calcolata per la pesata, effettuata in Dry Box, di  $\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$  in 10 mL di  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### 2.1.8 INIZIATORE

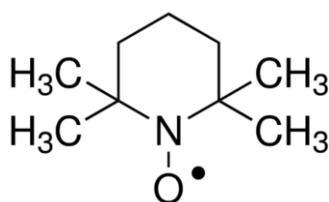
L'iniziatore utilizzato per determinare  $k_{\text{act}}$  e  $K_{\text{ATRP}}$  mediante cronoamperometria con RDE è il metil-2-bromopropionato (MBrP, 98%, Sigma Aldrich, Figura 2.12):



**Figura 2.12:** Struttura dell'iniziatore MBrP.

### 2.1.9 CATTURATORE DI RADICALI

Il catturatore di radicali (*Radical scavenger*) usato per le cinetiche di attivazione è 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinil-nitrossido (TEMPO, Sigma-Aldrich, purum > 98%, Figura 2.13). La funziona del TEMPO verrà descritta nel capitolo 4.



**Figura 2.13:** Struttura del TEMPO.

## 2.2 STRUMENTAZIONE

### 2.2.1 ELETTRODI

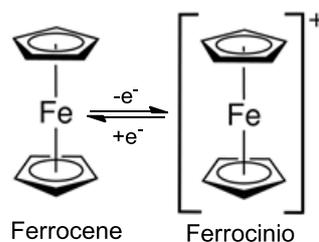
- Come elettrodo lavorante (WE, *working electrode*) è stato utilizzato per le CV un disco di *glassy carbon* di diametro 3 mm (Metrohm), per le CA un RDE collegato ad un puntale (Autolab). Nel primo giorno di utilizzo, l'elettrodo è stato pulito grattandone dapprima la superficie attiva su carte abrasive a carburo di silicio (Struers), usando in successione carte con grana

800, 2000, 4000, quindi con tre paste diamantate (Struers) aventi particelle di differente granulometria (nell'ordine 3  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  e 0.25  $\mu\text{m}$ ). Dopo ogni passaggio l'elettrodo, immerso in etanolo (Etanolo assoluto anidro per HPLC, Carlo Erba), è stato sonicato per 5 minuti in un bagno ad ultrasuoni, poi lavato con acetone (Acetone ACS Reagent, Honeywell Riedel-de Haën,  $\geq 99.5\%$ ). Prima di ogni esperimento, è stata effettuata la pulizia dell'elettrodo lavorante con la pasta da 0.25  $\mu\text{m}$ , quindi la sonicazione nel bagno ad ultrasuoni.

- Negli esperimenti di cronoamperometria (CA) per la determinazione delle costanti di velocità e di equilibrio dell'attivazione ATRP, è stato utilizzato un elettrodo a disco rotante (*rotating disk electrode*) con un puntale di *glassy carbon* (Metrohm). Prima di ogni esperimento, anche questo elettrodo veniva pulito mediante abrasione con la pasta diamantata da 0.25  $\mu\text{m}$ , come descritto in precedenza.

- L'elettrodo di riferimento (RE, *reference electrode*) usato è un elettrodo ad Ag/AgI/*n*-Bu<sub>4</sub>NI 0.1 M in DMF, con un setto poroso e un gel di metilcellulosa saturo di Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>. All'inizio del lavoro di tesi, l'elettrodo è stato preparato in una provetta con un setto G3, scaldando dapprima il gel di metilcellulosa saturo di Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> fino alla fusione e poi raffreddandolo sotto vuoto per ottenere un gel aderente al setto. Successivamente sono state inserite nella provetta, sopra il gel, DMF, tetrabuttilammonio ioduro (*n*-Bu<sub>4</sub>NI 0.1 M) e un filo di Ag con deposito superficiale di AgI. L'elettrodo è stato lavato in acetone prima di ogni esperimento. L'elettrodo ad Ag/AgI/*n*-Bu<sub>4</sub>NI 0.1 M in DMF è propriamente un quasi-riferimento, poiché il suo potenziale varia leggermente nel tempo. Pertanto è stato usato il ferrocene come riferimento interno per la conversione dei potenziali, in quanto il suo potenziale standard di riduzione non dipende dal solvente scelto. Ogni esperimento di voltammetria per la coppia redox di interesse ([Cu<sup>II</sup>TPMA]<sup>2+</sup>/[Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup> in assenza di Br<sup>-</sup> o [BrCu<sup>II</sup>TPMA]<sup>+</sup>/[BrCu<sup>I</sup>TPMA]) ottenuto dal complesso binario in presenza di 2 equivalenti di Et<sub>4</sub>NBr) è stata registrato anche il segnale della coppia ferrocenio/ferrocene:





**Figura 2.14:** Coppia redox ferrocenio ( $\text{Fc}^+$ ) /ferrocene (Fc).

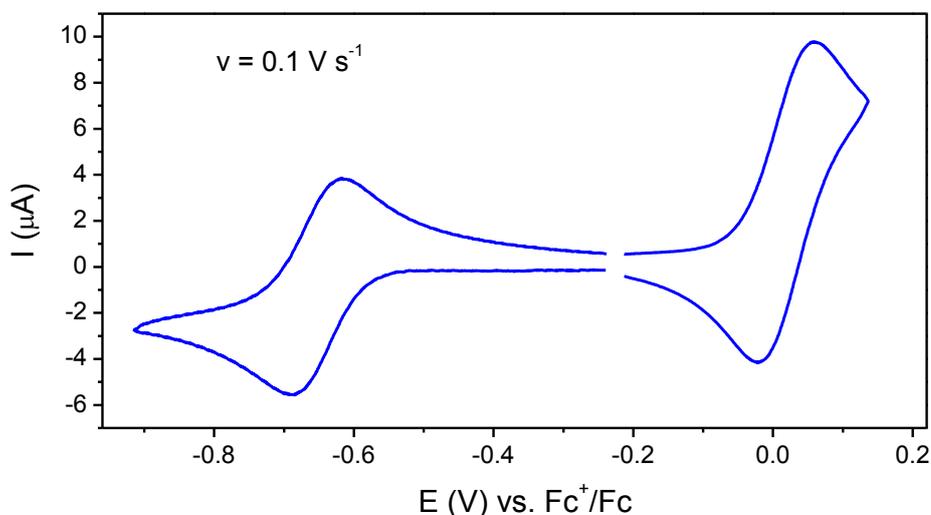
La misura dei potenziali standard del complesso di rame è stata effettuata sottraendo  $E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^\ominus$  (potenziale standard della coppia ferrocenio/ferrocene) contro  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{I}^-$  al valore del potenziale standard della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  o  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  contro  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{I}^-$ . Ad esempio, nel caso della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ :

$$E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^\ominus - E_{\text{Ag}/\text{AgI}}^\ominus = x = E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^\ominus \text{ vs } \text{Ag}/\text{AgI} / \text{I}^- \quad [2.10]$$

$$E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^\ominus - E_{\text{Ag}/\text{AgI}}^\ominus = y = E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^\ominus \text{ vs } \text{Ag}/\text{AgI} / \text{I}^- \quad [2.11]$$

$$E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^\ominus - E_{\text{Fc}/\text{Fc}^+}^\ominus = x - y = z \quad [2.12]$$

La Figura 2.15 riporta il voltammogramma delle coppie redox  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  (a sinistra, tra -0.9 V e -0.3 V) e  $\text{Fc}^+ / \text{Fc}$  (a destra, tra -0.3 V e 0.15 V) registrato in DMSO alla velocità  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ .



**Figura 2.15:** CV delle coppie  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  (a sinistra) e  $\text{Fc}^+ / \text{Fc}$  (a destra) registrata alla velocità  $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$  in  $\text{DMSO} + \text{Et}_4\text{NBF}_4 \text{ } 0.1\text{M} + \text{Cu}(\text{OTf})_2 \text{ } 1.0 \text{ mM} + \text{TPMA} \text{ } 1.05 \text{ mM} + \text{Et}_4\text{NBr} \text{ } 2.0 \text{ mM} + \text{Fc} \text{ } 1.5 \text{ mM}$ . I potenziali sono riferiti al ferrocene.

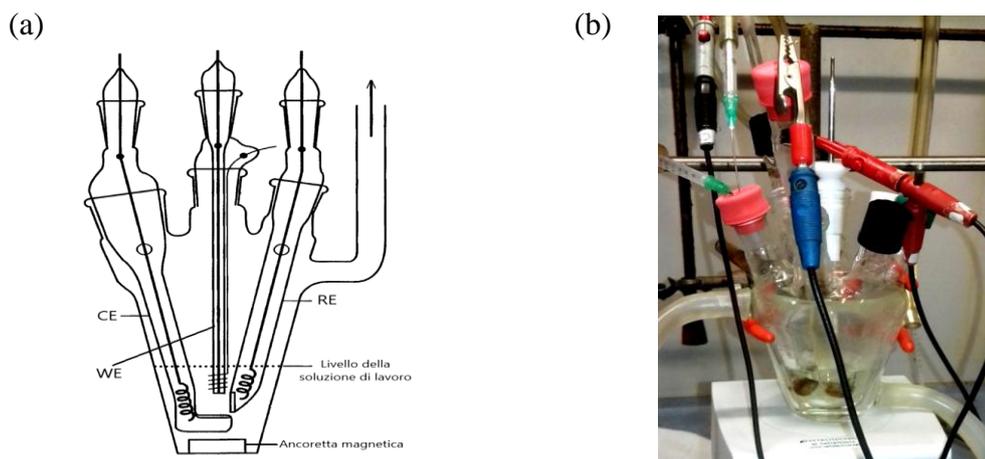
- Come controelettrodo (CE, *counter electrode*) è stato adoperato un filo di platino, all'estremità del quale vi è una lastra di Pt che nel corso di un esperimento deve rimanere sempre immersa in soluzione. Il filo di platino è separato dalla soluzione campione grazie ad un setto poroso e un gel di metilcellulosa.

### 2.2.2 CELLA ELETTROCHIMICA

Le misure sono state effettuate in una cella elettrochimica a sette colli (Figura 2.16), lavata con acetone ed essiccata in stufa tra ogni esperimento e il successivo. Per evitare l'ingresso di O<sub>2</sub> nella soluzione di lavoro, le misure sono state effettuate:

- in atmosfera di gas inerte flussato all'interno della cella grazie ad un gorgogliatore e a due aghi, uno per l'ingresso e l'altro per l'uscita del gas;
- chiudendo i colli della cella con tappi in plastica o in gomma;
- ricoprendo i coni dei supporti degli elettrodi con parafilm.

La cella è dotata di camicia esterna connessa ad un termostato (Haake SC-100, Thermo Scientific), che ha reso possibile la termostatazione delle soluzioni di lavoro: tutti gli esperimenti sono stati condotti a  $25 \pm 0.1$  °C.



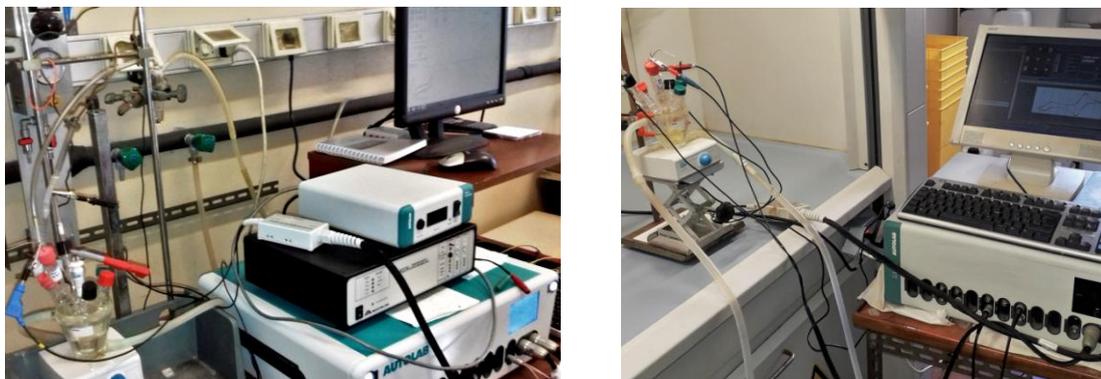
**Figura 2.16:** (a) configurazione di cella a 3 elettrodi;<sup>59</sup> (b) setup sperimentale per gli esperimenti di caratterizzazione voltammetrica del catalizzatore.

### 2.2.3 STRUMENTAZIONE ELETTROCHIMICA

Gli esperimenti sono stati condotti tramite potenziostati Autolab PGSTAT30 e PGSTAT302N (Eco-Chimie, Utrecht, The Netherlands, Figure 2.17-2.19), gestiti da PC, l'uno con l'aiusilio del software NOVA 2.1 nel caso delle misure condotte in

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

CH<sub>3</sub>CN, DMF e DMSO puri, l'altro con il software GPES per gli esperimenti effettuati nelle miscele binarie solvente/MA. I programmi di gestione NOVA 2.1 e GPES (Eco-Chimie) permettono di generare il programma di potenziale necessario per realizzare ciascun tipo di esperimento e raccolgono il responso voltammetrico sotto forma di corrente in funzione del potenziale o quello cronoamperometrico, che riporta l'intensità di corrente contro il tempo.



**Figura 2.17:** Setup sperimentale per gli esperimenti di caratterizzazione del catalizzatore condotti con potenziostati Autolab PGSTAT302N gestito da NOVA 2.1 (a sinistra) e PGSTAT30 con il software GPES (a destra). Si notano la cella, con le siringhe di ingresso e uscita del gas inerte e gli elettrodi connessi ai cavi del potenziostato e il PC interfacciato alla strumentazione.

(a)



(b)



**Figura 2.18:** Potenziostati Autolab usati per gli esperimenti nei solventi puri (a) e per quelli in miscela solvente/MA (b).

Applicando tramite il potenziostato un potenziale  $E_{app}$  all'elettrodo lavorante immerso nella soluzione elettrolitica inizialmente quiescente e contenente solo la forma ossidata (negli esperimenti di caratterizzazione voltammetrica del catalizzatore) o quella ridotta (negli studi cinetici) della specie elettroattiva, il valore impostato è costituito dal valore effettivo applicato al WE (riferito al potenziale del

RE) e dal contributo della caduta ohmica  $iR$  dovuta alla resistenza della soluzione elettrolitica tra WE e RE:

$$E_{app} = E_{WE} - E_{RE} + iR \quad [2.13]$$

La caduta ohmica  $iR$  viene minimizzata lavorando con:

- alte concentrazioni di elettrolita di supporto;
- RE collocato il più vicino possibile al WE;
- potenziostato munito di un compensatore a *feedback* positivo, dispositivo che permette di compensare la caduta ohmica  $iR$  durante un esperimento.



**Figura 2.19:** A sinistra, elettrodo a disco rotante (Metrohm) con puntale per RDE;<sup>60</sup> a destra, cella con RDE, usato come elettrodo lavorante per gli studi riguardanti la reazione di attivazione.

#### 2.2.4 STRUMENTAZIONE PER SPETTROFOTOMETRIA UV-Vis

Le analisi spettrofotometriche sono state condotte con uno spettrofotometro UV-Visibile Varian Cary 5 (Figura 2.20), utilizzando delle celle di quarzo con cammino ottico di 1 cm.



**Figura 2.20:** Spettrofotometro UV-Vis utilizzato per determinare della concentrazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{dmp})_2]^+$ .

<sup>60</sup> <https://www.metrohm-autolab.com/Products/Echem/Accessories/RDE.html> ultimo accesso in rete 06/04/2019.

## 2.3 DETERMINAZIONE DELL'AREA ATTIVA DELL'ELETTRODO LAVORANTE

L'area attiva dell'elettrodo lavorante è stata determinata mediante voltammetria ciclica della coppia redox ferrocenio/ferrocene, che subisce un trasferimento monoelettronico reversibile (si veda l'equazione [2.9]). È stato indagato il responso voltammetrico del ferrocene 1.25 mM in CH<sub>3</sub>CN + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M, con scansioni in direzione iniziale anodica a differenti velocità di scansione.

Per ogni CV, è stata misurata la corrente di picco anodico ( $i_{pa}$ ), che può essere correlata con la velocità di scansione del potenziale grazie all'equazione di Randles-Sevcik, valida per un processo redox reversibile:

$$i_p = 0.4463nFAC_o^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} v^{1/2}D^{1/2} \quad [2.14]$$

con  $n$  numero di elettroni scambiati nella reazione redox,  $F$  costante di Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>),  $A$  (cm<sup>2</sup>) area dell'elettrodo lavorante,  $R$  (8.314 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) costante universale dei gas,  $T$ (K) temperatura assoluta,  $C_o^*$  (mol cm<sup>-3</sup>) e  $D$  (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) rispettivamente la concentrazione analitica e il coefficiente di diffusione della specie elettroattiva (ferrocene) e  $v$  (V s<sup>-1</sup>) velocità di scansione.

Alcuni voltammogrammi a diverse velocità di scansione sono riportati in figura 2.21 assieme al diagramma di  $i_{pa}$  contro  $v^{1/2}$ .

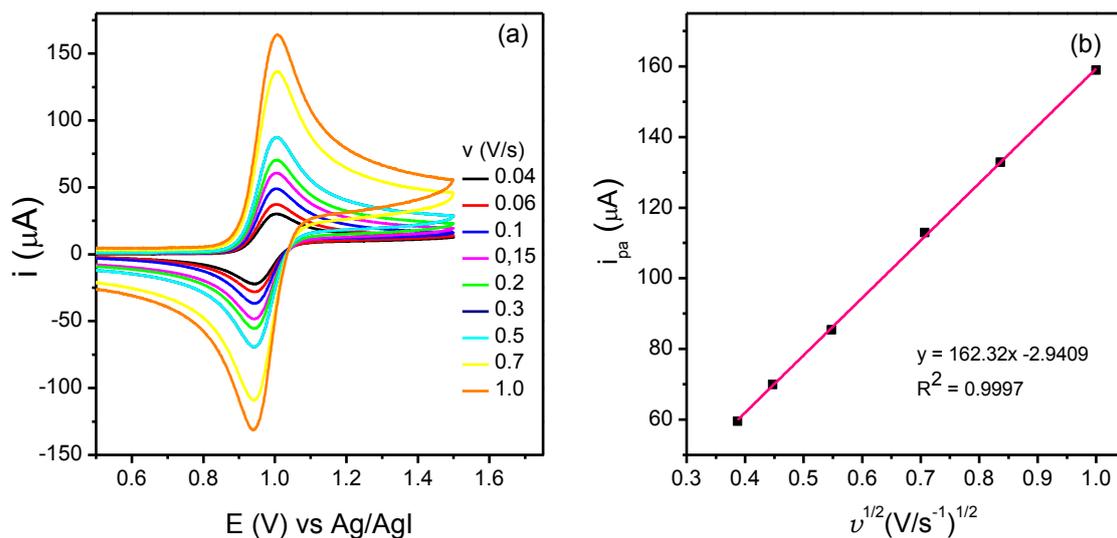
Dai dati di letteratura <sup>61</sup> si ricava che  $D = 2.61 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> per Fc in CH<sub>3</sub>CN + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M. Misurando  $i_{pa}$ , intensità di corrente di picco anodico, corrispondente all'ossidazione di Fc a Fc<sup>+</sup>, è stata determinata l'area attiva del *working electrode* noti tutti gli altri parametri dell'eq. [2.14]:

$$A = \left(\frac{RT}{nF}\right)^{1/2} \frac{(\partial i_{pa}/\partial v^{1/2})}{0.4463nFC_o^*D^{1/2}} \quad [2.15]$$

Dalla regressione lineare dei valori di  $i_{pa}$  rispetto a  $v^{1/2}$ , effettuata grazie al software Origin 9, è stata ricavata la pendenza della retta ( $\partial i_{pa}/\partial v^{1/2}$ ), il cui valore, inserito nell'eq. [2.15], ha consentito di determinare l'area attiva dell'elettrodo.

L'area attiva dell'elettrodo lavorante è  $A = 0.0945 \pm 0.0015$  cm<sup>2</sup>.

<sup>61</sup> Birkin, P.R.; Silva-Martinez, S., *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 2055-2062.



**Figura 2.21:** (a) voltammetria ciclica della coppia redox ferrocenio/ferrocene 1.25 mM in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{E}_{\text{t}_4\text{NBF}_4}$  0.1 M, registrata con elettrodo di *glassy carbon* a diverse velocità di scansione, da 0.04 a 1 V/s; (b) regressione lineare dei valori di corrente del picco anodico in funzione della radice quadrata della velocità di scansione del potenziale.



### 3. CARATTERIZZAZIONE VOLTAMMETRICA

Mediante esperimenti di voltammetria ciclica è stato possibile caratterizzare le proprietà redox del catalizzatore a base di rame impiegando come legante il TPMA. In particolare, sono stati studiati i potenziali redox (paragrafi 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3), la separazione dei picchi (paragrafo 3.3) delle coppie  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^{+}$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{+}/[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ , la stabilità relativa dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con TPMA (paragrafi 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3), l'affinità di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^{+}$  agli ioni bromuro (paragrafi 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3) e i coefficienti di diffusione dei complessi binario e ternario (paragrafo 3.4).

L'andamento delle suddette proprietà è stato esaminato in diversi ambienti ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF e DMSO puri e miscele solvente/metilacrilato 1/1 v/v) in funzione:

- della composizione della soluzione elettrolitica, costituita, in un determinato esperimento, dall'elettrolita di supporto e da uno dei tre solventi puro o in miscela (1/1 v/v) con il metilacrilato;
- della concentrazione di acqua, introdotta nella soluzione di lavoro mediante aggiunte progressive di aliquote da 0.2 mL ciascuna;
- dell'eventuale presenza di anioni  $\text{Br}^-$  nei vari sistemi in esame.

Ogni esperimento è stato condotto preparando la soluzione di lavoro direttamente in cella, aggiungendo, nell'ordine, 0.326 g di  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  e 15 mL di solvente o della miscela solvente/MA (7.5 mL di solvente + 7.5 mL di MA). Prima di generare *in situ* il catalizzatore, la soluzione è stata sottoposta ad un flusso costante di gas inerte (argon o azoto a seconda della postazione di lavoro) e sono stati registrati voltammogrammi del bianco sia in ossidazione che in riduzione per verificare che la soluzione elettrolitica fosse priva di impurezze elettroattive.

All'ambiente di reazione sono poi stati aggiunti  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  1 mM, TPMA 1.05 mM per preparare *in situ*  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  1mM e ferrocene utilizzato come sistema redox di riferimento.

Il comportamento redox del catalizzatore in ciascuna soluzione è stato indagato sia in assenza sia in presenza di bromuri, pertanto ogni sistema è stato preparato due volte, una per l'esperimento senza  $\text{Et}_4\text{NBr}$ , l'altra aggiungendo 2 equivalenti di  $\text{Et}_4\text{NBr}$  insieme a  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  e TPMA, prima delle aggiunte di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nel corso di ogni esperimento è stato possibile indagare l'andamento delle proprietà d'interesse registrando i voltammogrammi in direzione iniziale catodica a due diverse velocità di scansione ( $\nu = 0.1 \text{ V/s}$  e  $\nu = 0.2 \text{ V/s}$ ) per ciascuna aliquota di

acqua introdotta in cella. I potenziali sono sempre stati riferiti al ferrocene, misurando il suo potenziale standard mediante voltammetria ciclica dopo ogni aggiunta di acqua.

I responsi voltammetrici del complesso di rame e del ferrocene sono stati studiati a partire dall'ambiente anidro, registrando la prima scansione in assenza di H<sub>2</sub>O e le successive voltammetrie fino all'aggiunta di 2 mL di H<sub>2</sub>O, corrispondenti a 11.76% del volume totale di fluido in cella, espresso come somma dei volumi nominali di acqua aggiunta e di soluzione elettrolitica iniziale.

### 3.1 VOLTAMMETRIA CICLICA

Gli esperimenti di voltammetria ciclica per la caratterizzazione del complesso catalitico sono stati svolti mediante scansioni di potenziale in direzione iniziale catodica, condotta a partire da un potenziale iniziale  $E_i \gg E^\ominus$  (con  $E^\ominus$  potenziale standard della coppia redox di interesse) in corrispondenza del quale non avviene nessun processo elettrodico all'elettrodo lavorante. Procedendo con la scansione, il potenziale si avvicina a  $E^\ominus$  e comincia la riduzione del complesso di Cu<sup>II</sup>. Rendendo via via più negativo il potenziale, continua a crescere la quantità del complesso di Cu<sup>II</sup> che si riduce all'elettrodo, fino ad arrivare ad una concentrazione superficiale quasi nulla quando  $E \ll E^\ominus$ . Il processo catodico di riduzione è caratterizzato da un massimo, che nel voltammogramma è dato da un potenziale di picco catodico,  $E_{pc}$ , cui corrisponde una corrente di picco catodico,  $i_{pc}$ .

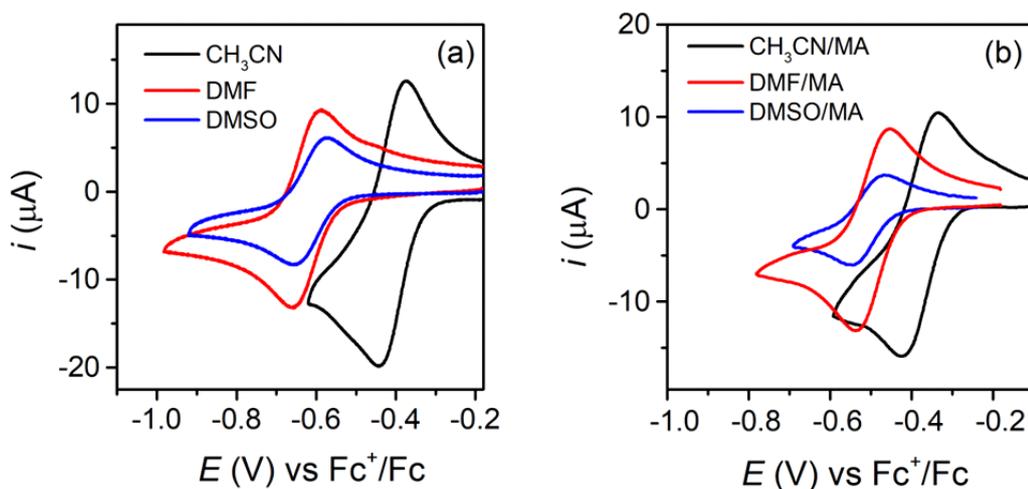
Il programma di potenziale consente di impostare, oltre a  $E_i$ , il potenziale di inversione,  $E_\lambda$  con  $\lambda$  tempo di inversione, in corrispondenza del quale si inverte la direzione della scansione. A potenziali più negativi di  $E^\ominus$  continua la riduzione, ma quando si arriva in prossimità di  $E^\ominus$  l'equilibrio comincia a spostarsi verso la riossidazione di Cu<sup>I</sup>: la corrente anodica netta cresce all'aumentare di  $E$ , raggiunge un valore massimo, poi decade per l'impoverimento di Cu<sup>I</sup> nelle vicinanze dell'elettrodo. Si ha quindi il picco anodico di ritorno, caratterizzato da  $i_{pa}$  e  $E_{pa}$ .

La corrente di picco,  $i_p$ , è espressa dall'equazione di Randles-Sevcik (Eq. [2.14]).

### 3.2 POTENZIALI STANDARD DI [Cu<sup>II</sup>TPMA]<sup>2+</sup> / [Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup> E [BrCu<sup>II</sup>TPMA]<sup>+</sup> / [BrCu<sup>I</sup>TPMA], STABILITÀ E ALIDOFILICITÀ DI [Cu<sup>II</sup>TPMA]<sup>2+</sup> E [Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup>

Nelle soluzioni contenenti il centro metallico e il legante, la forma attiva del

catalizzatore per l'ATRP è il complesso binario  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  sia in assenza che in presenza di ioni bromuro. Durante una scansione in senso catodico, in corrispondenza del potenziale standard della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  avviene la riduzione mono-elettronica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  con formazione di una specie stabile, tale per cui nella scansione di ritorno si osserva il picco anodico di riossidazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  (Figura 3.1).



**Figura 3.1:** Voltammetria ciclica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  1 mM nei solventi puri (a) e nelle miscele solvente/MA (b) con  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M come elettrolita di supporto in assenza di acqua e di ioni  $\text{Br}^-$  a  $v = 0.1$  V/s; i complessi sono stati preparati *in situ* mescolando  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  e TPMA (1:1.05).

Il potenziale standard della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  è calcolabile misurando il potenziale di semi-onda, che è pari per definizione alla semisomma del potenziale di picco catodico,  $E_{\text{pc}}$  e anodico,  $E_{\text{pa}}$ :

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

$E_{1/2}$  di una coppia redox è legato al potenziale formale di riduzione  $E^{\ominus'}$  della stessa:

$$E_{1/2} = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{D_{\text{R}}}{D_{\text{O}}} \right)^{2/3} \quad [3.2]$$

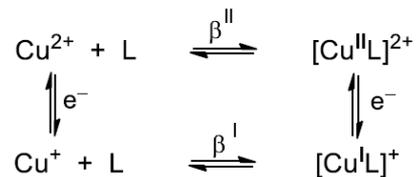
con  $D_{\text{O}}$  e  $D_{\text{R}}$  coefficienti di diffusione delle specie ossidata O e ridotta R.

Poiché il sistema  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  ha comportamento reversibile, è ragionevole assumere che i coefficienti di diffusione delle specie ossidata e ridotta siano uguali ( $D_{\text{O}} \approx D_{\text{R}}$ ) quindi  $E_{1/2} = E^{\ominus'}$ . Il potenziale formale  $E^{\ominus'}$  è legato al potenziale standard di riduzione  $E^{\ominus}$  dalla seguente espressione:

$$E^{\ominus'} = E^{\ominus} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\gamma_{\text{O}}}{\gamma_{\text{R}}} \right) \quad [3.3]$$

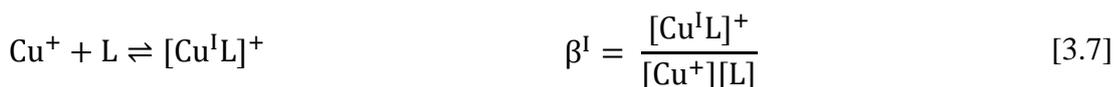
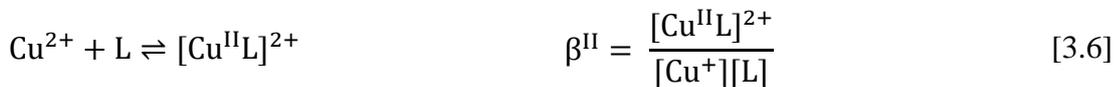
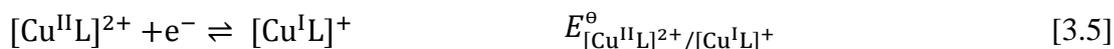
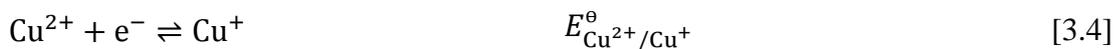
con  $\gamma_o$  e  $\gamma_R$  coefficienti di attività rispettivamente della forma ossidata e ridotta del catalizzatore. Grazie alla bassa concentrazione del complesso catalitico e all'elevata forza ionica della soluzione elettrolitica, i due coefficienti di attività si possono considerare uguali ( $\gamma_o = \gamma_R$ ). Tale assunzione consente di rendere nullo il contributo del termine logaritmico nell'equazione [3.3] e di considerare perciò il potenziale formale di riduzione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  pari a  $E^\ominus$ .

La misura del potenziale di semi-onda equivale pertanto alla determinazione del potenziale standard di riduzione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ , che è una misura del potere riducente, ossia dell'attività, del catalizzatore e può anche essere usato per valutare la stabilità relativa dei complessi binari  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  ( $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ ) e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  ( $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ ). Il ciclo termochimico riportato in Figura 3.2 illustra quanto accade in ambienti contenenti un sale di Cu (come  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{OTf})_2$ ) in assenza e in presenza di un legante L in grado di formare complessi con  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e  $\text{Cu}^{\text{I}}$ :



**Figura 3.2:** Ciclo termochimico usato per calcolare la stabilità relativa dei complessi di Cu.

Le varie reazioni redox e di complessamento presentate in figura 3.2 sono di seguito illustrate con  $\text{L} = \text{TPMA}$ :



Il potenziale standard della coppia redox  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ , indicato con  $E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^\ominus$ , dipende dal rapporto di  $\beta^{\text{I}}$  e  $\beta^{\text{II}}$ , costanti di stabilità rispettivamente di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  e da  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus$ , potenziale standard della coppia  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  in assenza di legante, secondo la relazione seguente:

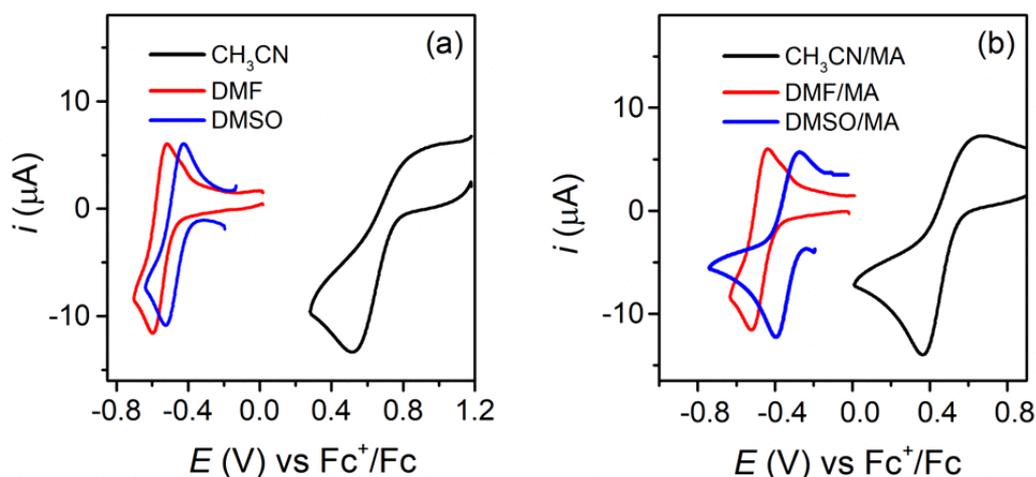
$$E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^\ominus = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus + \frac{RT}{F} \ln \frac{\beta^{\text{I}}}{\beta^{\text{II}}} \quad [3.8]$$

valida per un complesso di stechiometria 1:1.

Un buon catalizzatore è caratterizzato da:

- un basso valore del rapporto  $\beta^I/\beta^{II}$ : il legante deve stabilizzare  $\text{Cu}^{II}$  più di  $\text{Cu}^I$  in modo che  $E_{[\text{Cu}^{II}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^I\text{L}]^+}^\circ$  risulti più negativo di  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\circ$ , in quanto più basso è  $E_{[\text{Cu}^{II}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^I\text{L}]^+}^\circ$  più è veloce la reazione di attivazione dell'ATRP. Uno spostamento catodico di  $E_{[\text{Cu}^{II}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^I\text{L}]^+}^\circ$  indica maggiore stabilizzazione per  $\text{Cu}^{II}$  rispetto a  $\text{Cu}^I$ , viceversa se tale valore si sposta in senso anodico;
- alti valori delle singole costanti  $\beta^I$  e  $\beta^{II}$ , in modo da garantire la stabilità del complesso anche in presenza di monomero, solvente e ioni alogenuri che possono sostituire le molecole di legante.

Il comportamento voltammetrico di  $\text{Cu}^{2+}$  è stato studiato registrando, in ognuna delle soluzioni oggetto di studio (solvente puro o miscela 15 mL +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M +  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  1 mM), le voltammetrie cicliche della coppia  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  in assenza di TPMA e di ioni bromuro in corrispondenza di ciascuna aggiunta di acqua. Anche in questo caso si è osservato un comportamento reversibile sia in solventi puri che in miscela, sia in assenza che in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ . La Figura 3.3 riporta come esempio i CV registrati nei solventi puri e nelle miscele col monomero al 50% in volume.

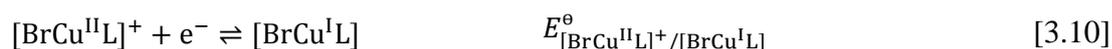


**Figura 3.3:** Voltammetria ciclica di  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  1 mM nei solventi puri (a) e nelle miscele solvente/MA (b) contenenti  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M a  $v = 0.1$  V/s.

In presenza di ioni bromuro, si modifica la speciazione sia di  $\text{Cu}^I$  sia di  $\text{Cu}^{II}$ . Infatti, gli ioni  $\text{Br}^-$  si associano a  $\text{Cu}^I$  formando il complesso ternario  $[\text{BrCu}^I\text{TPMA}]$ , che non costituisce una forma attiva del catalizzatore, come sarà più avanti spiegato.

In questo lavoro di tesi, gli ioni bromuro sono stati aggiunti alle soluzioni di lavoro sotto forma di 2 equivalenti di tetraetilammonio bromuro prima delle aggiunte progressive di acqua ai vari sistemi.

Le seguenti equazioni descrivono i processo redox e di complessamento che avvengono in soluzione in presenza di  $\text{Br}^-$  (L indica il legante usato nel lavoro di tesi, TPMA):

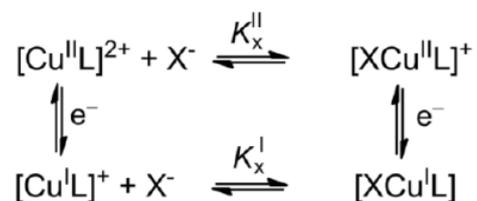


Il potenziale standard della coppia  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$  può essere scritto come:

$$E_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{L}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]}^{\circ} = E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\text{Br}}^{\text{I}}}{K_{\text{Br}}^{\text{II}}} \quad [3.13]$$

dove  $K_{\text{Br}}^{\text{II}}$  e  $K_{\text{Br}}^{\text{I}}$  sono le costanti di associazione degli ioni  $\text{Br}^-$  rispettivamente a  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ , chiamate anche costanti di alidofilicità dei complessi. Tale equazione collega i potenziali redox al rapporto tra le costanti di alidofilicità dei complessi.

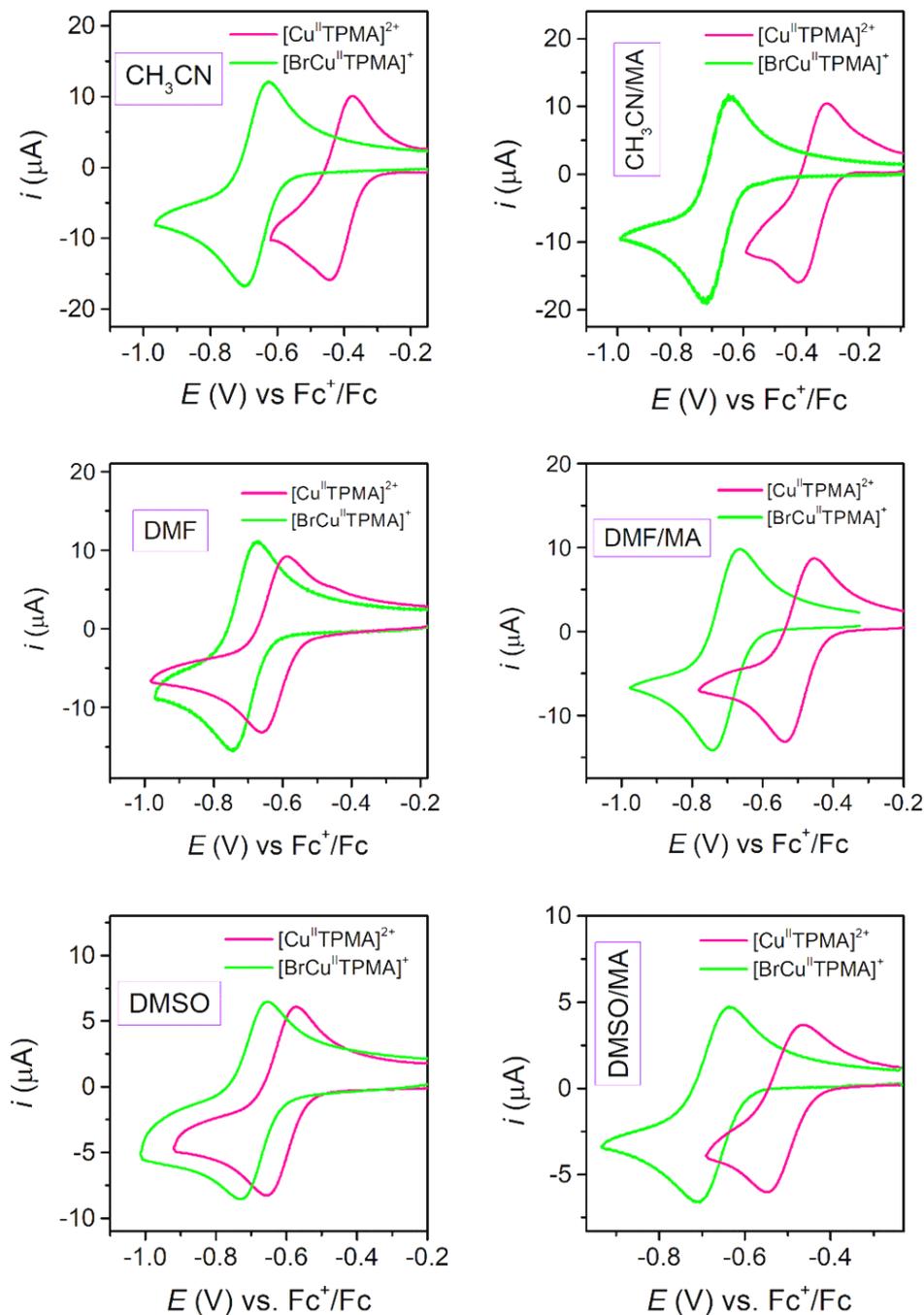
Il seguente ciclo termochimico (Figura 3.4) spiega i processi che hanno luogo nell'ambiente di reazione in presenza di ioni bromuro:



**Figura 3.4:** Ciclo termochimico che coinvolge le costanti di alidofilicità dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$ .

Sia nei solventi puri sia nelle miscele binarie di questi con il monomero, la formazione del complesso ternario a seguito dell'aggiunta di bromuri risulta quantitativa, come evidenziato dalla scomparsa dei picchi relativi alla coppia redox

$[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  e dalla formazione di una nuova coppia di picchi attribuibile alla coppia  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ , secondo la reazione descritta dalle equazioni [3.9] e [3.10] (Figura 3.5).

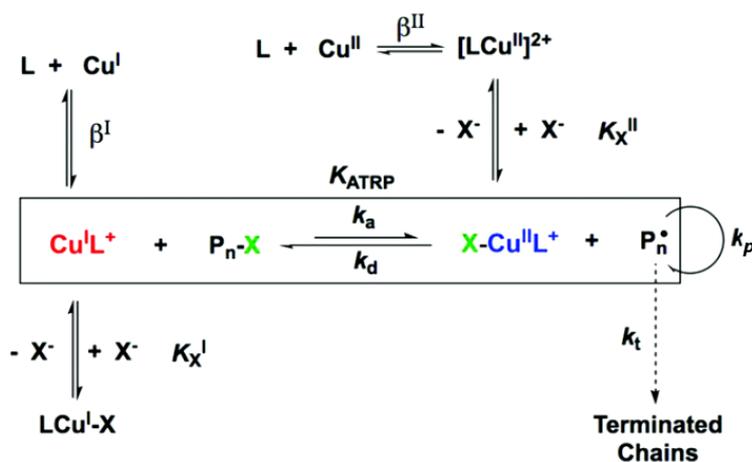


**Figura 3.5:** CV delle coppie  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  1 mM (in rosa) e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  1 mM (in verde) nei solventi puri (a) e nelle miscele solvente/MA (b) in assenza di acqua a  $\nu = 0.1$  V/s; i complessi binari sono stati preparati *in situ* mescolando  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  e TPMA (1:1.05), mentre quelli ternari mescolando  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ , TPMA e  $\text{Et}_4\text{NBr}$  (1:1.05:2).

E' importante sottolineare che l'unica specie in grado di catalizzare l'ATRP è  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ : la sola forma attiva del catalizzatore è il complesso binario di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  con L. Il complesso ternario  $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{L}]$ , al contrario, è pressoché incapace di attivare il legame C-X, a causa dell'assenza di un sito di coordinazione libero per accomodare l'atomo di alogeno da trasferire da RX al centro metallico del catalizzatore.

Infatti, studiando la cinetica di attivazione di 4 diversi iniziatori (benzil cloruro, cloroacetonitrile, etil bromoacetato e allil bromuro) da parte di un complesso di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  è emerso che, all'aumentare della concentrazione di  $\text{X}^-$  nell'ambiente di reazione, la costante di velocità di attivazione diminuisce: il calo di  $k_{\text{act}}$  è attribuibile alla formazione di  $[\text{XCu}^{\text{I}}\text{L}]$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}_2]^-$  e alla conseguente diminuzione della concentrazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ .<sup>11</sup>

Il ruolo svolto nell'equilibrio ATRP dalla speciazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in presenza di  $\text{X}^-$  e L e dalla stabilità dei complessi di rame è messo in luce nella Figura 3.6.

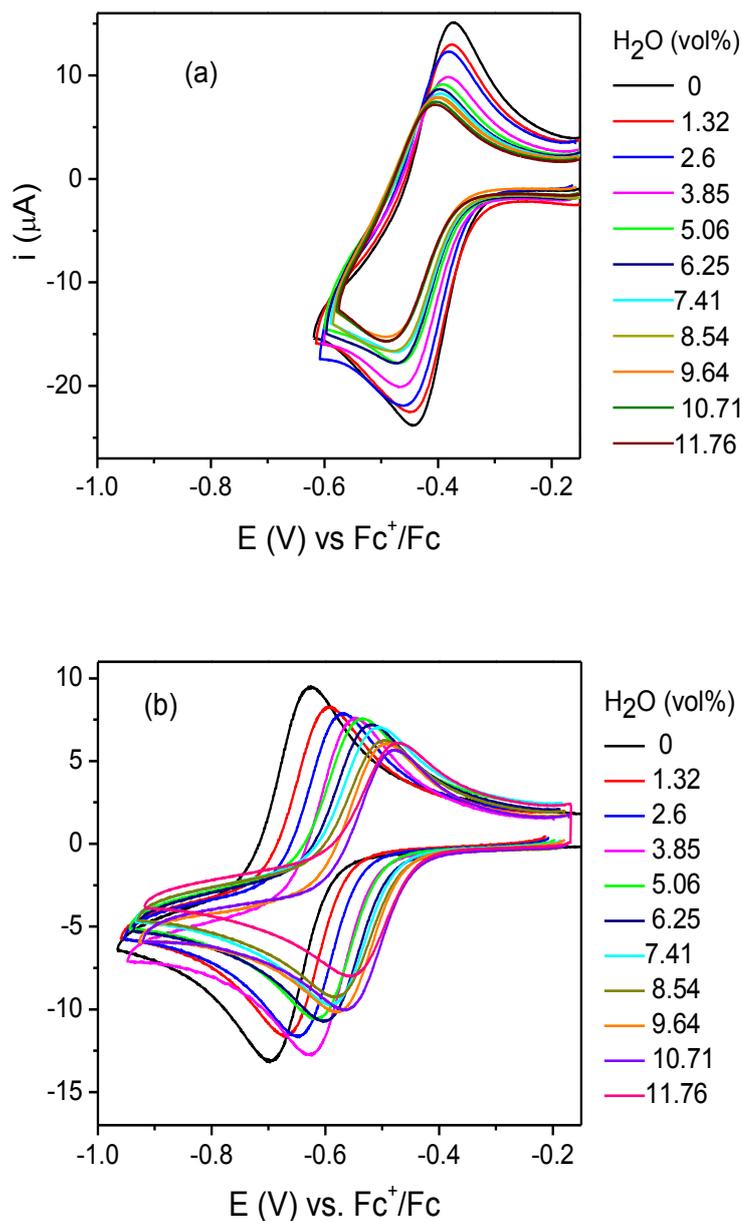


**Figura 3.6:** Equilibrio ATRP in presenza del legante L e degli ioni alogenuro ( $\text{X}^-$ ). Sono evidenziati i ruoli delle costanti di alidofilicità  $K_{\text{Br}}^{\text{II}}$  e  $K_{\text{Br}}^{\text{I}}$  e di stabilità  $\beta^{\text{II}}$  e  $\beta^{\text{I}}$  rispettivamente di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ .

Nei paragrafi 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3 si discuterà come variano le proprietà redox di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  in corrispondenza delle progressive aggiunte di  $\text{H}_2\text{O}$  ai sistemi ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF, DMSO puri e miscela (1/1 v/v) con MA) studiati nel presente lavoro. Sarà esaminato l'andamento (i) dei potenziali standard di riduzione dei complessi binario e ternario, (ii) di  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  e (iii) del rapporto tra le costanti di alidofilicità di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  al variare della concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}$ .

In Appendice A sono riportate le tabelle con i calcoli e i valori numerici dei dati.

Innanzitutto si riportano, a titolo di esempio, le CV delle coppie  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  (Figura 3.7a) e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  (Figura 3.7b) registrati con  $v = 0.1 \text{ V/s}$  per  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  1 mM + TPMA 1.05 mM in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, rispettivamente in assenza e in presenza di 2 equivalenti di  $\text{Et}_4\text{NBr}$ .

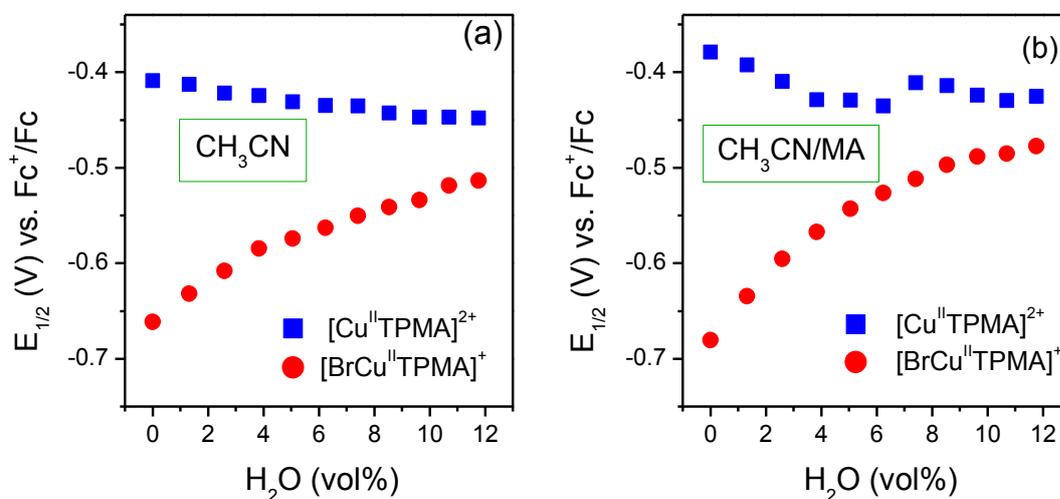


**Figura 3.7:** CV delle coppie redox  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^{+}$  1 mM e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{+}/[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  1 mM in corrispondenza delle aggiunte progressive di H<sub>2</sub>O in CH<sub>3</sub>CN + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M a  $\nu = 0.1$  V/s; i complessi sono stati preparati *in situ* mescolando (a) Cu(OTf)<sub>2</sub> e TPMA (1:1.05) oppure (b) Cu(OTf)<sub>2</sub>, TPMA e Et<sub>4</sub>NBr (1:1.05:2).

### 3.2.1 CH<sub>3</sub>CN e CH<sub>3</sub>CN/MA (1/1 v/v)

Per quanto riguarda le misure effettuate nelle soluzioni di lavoro contenenti CH<sub>3</sub>CN, i trend di  $E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^{+}}^{\circ}$  e  $E_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{+}/[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]}$  nel solvente puro (figura 3.8a) e nella miscela CH<sub>3</sub>CN/MA (Figura 3.8b) sono simili: in entrambi gli ambienti il potenziale standard della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^{+}$  diminuisce

di circa 40 mV, mentre quello della coppia  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  aumenta di 149 mV in  $\text{CH}_3\text{CN}$  e 203 mV in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ . Pertanto, in entrambi gli ambienti l'effetto dell'acqua sui potenziali di riduzione è diverso per i due complessi e molto più marcato per  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  rispetto a  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ .



**Figura 3.8:** effetto dell'acqua sul potenziale di riduzione dei complessi  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (a) e  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1, v/v) (b) con  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M come elettrolita di supporto.

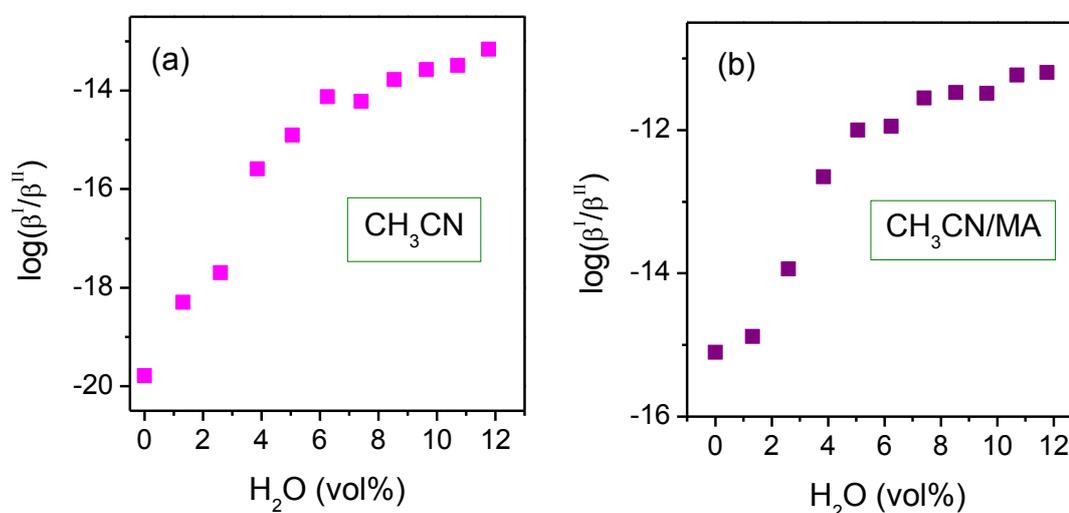
Lo spostamento catodico di  $E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+}$  causato dalle progressive aggiunte di acqua indica che, sia in  $\text{CH}_3\text{CN}$  puro sia in miscela con il monomero,  $\text{Cu}^{\text{II}}$  viene stabilizzato maggiormente rispetto a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , quindi il complesso binario ha maggiore potere riducente (quindi più efficacia ai fini catalitici) per effetto dell'aggiunta di acqua. Viceversa,  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  risulta sempre meno riducente man mano che la concentrazione di acqua aumenta nella soluzione di lavoro.

L'andamento di  $E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^\ominus$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgI}$  passando dall'ambiente anidro all'11.76% di  $\text{H}_2\text{O}$  è lo stesso in tutti i sistemi contenenti  $\text{CH}_3\text{CN}$ : il potenziale standard di riduzione di  $\text{Fc}$  diminuisce di 45-48 mV in  $\text{CH}_3\text{CN}$  e di 61-63 mV in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ .

La diminuzione di  $E_{\text{Fc}^+/\text{Fc}}^\ominus$  è attribuibile alla variazione per effetto delle aggiunte di  $\text{H}_2\text{O}$  del potenziale interliquido  $E_j$  esistente all'interfase tra la soluzione di lavoro e l'elettrodo di riferimento  $\text{Ag}/\text{AgI}$ . Infatti  $E_j$  è una differenza di potenziale che si instaura tra due soluzioni poste a contatto, aventi differente composizione e/o concentrazione (in questo caso la soluzione di lavoro:  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{H}_2\text{O}$  o  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA} + \text{H}_2\text{O}$  e la soluzione dell'elettrodo di riferimento) a causa della diversa velocità di diffusione/migrazione di cationi ed anioni attraverso l'interfaccia. È importante

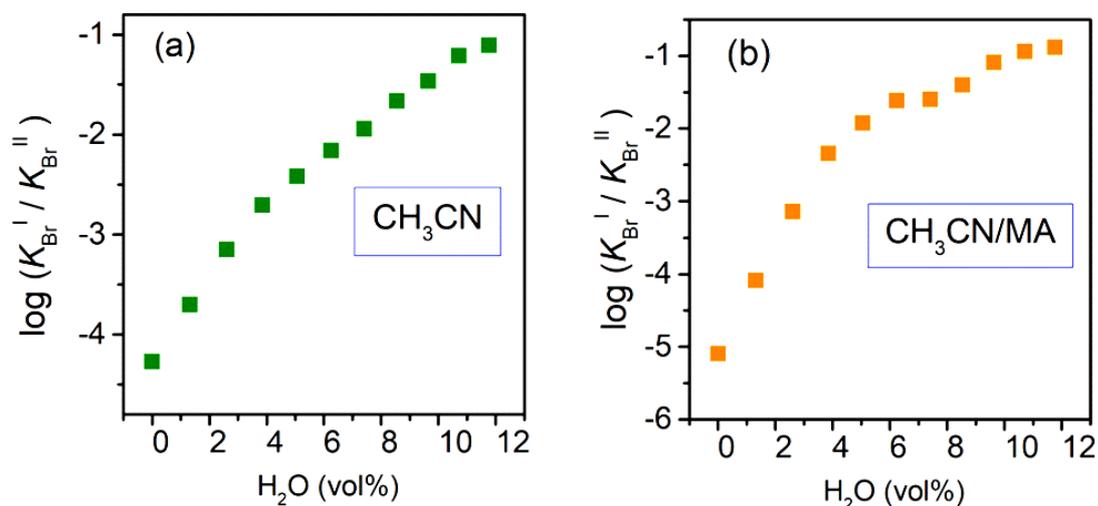
sottolineare che avendo sempre misurato nelle stesse condizioni sia il potenziale standard della coppia  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$  sia  $E^\ominus$  del ferrocene, i valori di  $E^\ominus$  vs.  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  riportati per tutti i complessi sono privi del contributo di  $E_j$ .

Il rapporto tra le costanti di stabilità dei complessi di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  è stato calcolato dall'equazione [3.8]. Come evidenziato in Figura 3.9, il rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  tra le costanti di stabilità dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  aumenta man mano che viene aggiunta acqua sia in  $\text{CH}_3\text{CN}$  sia nella miscela di questo con MA. La presenza dell'acqua fa spostare a valori più negativi sia  $E^\ominus$  della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  sia  $E^\ominus$  di  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , ma quest'ultimo risulta essere più sensibile all'effetto dell'acqua (Appendice A, Tabelle A.13 e A.16). Di conseguenza il rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  aumenta con il progressivo aumento della concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}$  in soluzione. Tuttavia,  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}} \ll 1$  e quindi  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  è sempre più stabile di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ .



**Figura 3.9:** Logaritmo del rapporto tra le costanti di stabilità dei complessi di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (a) e  $\text{CH}_3\text{CN/MA}$  (1/1, v/v) (b), con  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M come elettrolita di supporto, in funzione della concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}$ .

Per quanto riguarda l'alidofilicità di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , è stato riscontrato che grazie alle progressive aggiunte di  $\text{H}_2\text{O}$  in cella si verifica un aumento del rapporto  $K_{\text{Br}}^{\text{I}}/K_{\text{Br}}^{\text{II}}$  tra le costanti di associazione a  $\text{Br}^-$  di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  sia in  $\text{CH}_3\text{CN}$  sia in miscela: man mano che viene aggiunta acqua, in entrambi i sistemi aumenta l'affinità verso gli ioni bromuro di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  rispetto a  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . L'andamento di  $\log(K_{\text{Br}}^{\text{I}}/K_{\text{Br}}^{\text{II}})$  è riportato in Figura 3.10.



**Figura 3.10:** Effetto dell'acqua sul logaritmo di  $K_{Br}^I/K_{Br}^{II}$ , rapporto tra le costanti di alidofilicità di  $[Cu^I TPMA]^+$  e  $[Cu^{II} TPMA]^{2+}$  in  $CH_3CN$  (a) e  $CH_3CN/MA$  (1/1 v/v) (b), con  $Et_4NBF_4$  0.1 M come elettrolita di supporto.

### 3.2.2 DMF e DMF/MA (1/1 v/v)

Anche nel caso di DMF e DMF/MA (1/1 v/v), gli andamenti di  $E_{[Cu^{II} TPMA]^{2+}/[Cu^I TPMA]^+}^{\ominus}$  e  $E_{[BrCu^{II} TPMA]^+/[BrCu^I TPMA]}^{\ominus}$  nel solvente puro (Figura 3.11a) sono analoghi a quelli evidenziati per la miscela (Figura 3.11b): mentre il potenziale standard del complesso binario si mantiene pressoché costante a seguito delle aggiunte di  $H_2O$ , quello della coppia  $[BrCu^{II} TPMA]^+/[BrCu^I TPMA]$ , passando dall'ambiente anidro alla soluzione con 11.76 vol% di  $H_2O$ , aumenta da -708 mV a -655 mV in DMF e da -703 mV a -558 mV in DMF/MA.

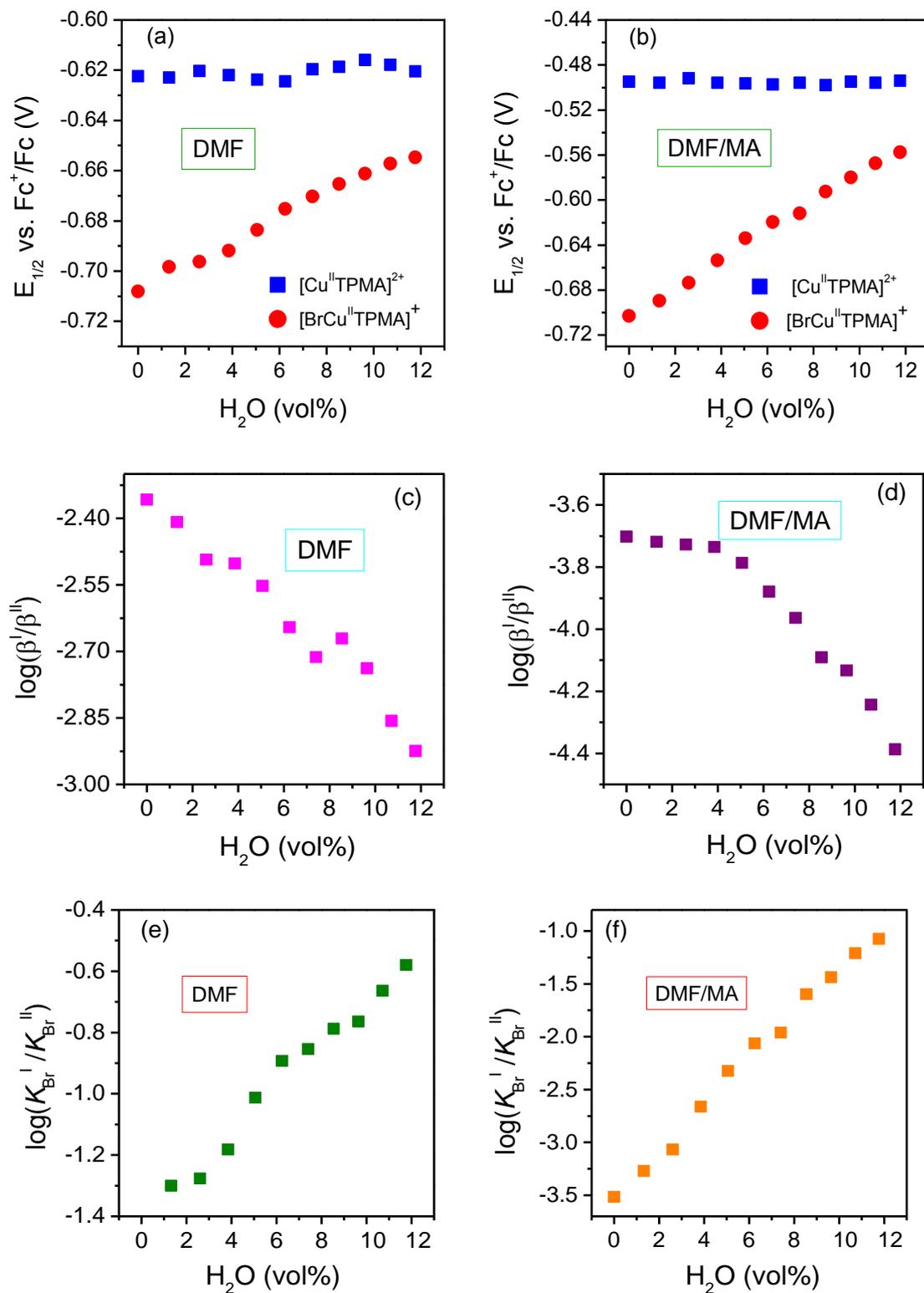
Lo spostamento di  $E_{[BrCu^{II} TPMA]^+/[BrCu^I TPMA]}^{\ominus}$  a potenziali maggiori, come nel caso delle misure effettuate in acetonitrile puro e in miscela, indica la maggiore stabilizzazione da parte dell'acqua di  $Cu^I$  rispetto a  $Cu^{II}$ : a seguito delle progressive aggiunte di acqua cala il potere riducente del complesso ternario, mentre l'attività del complesso binario non subisce consistenti variazioni.

Analogamente a quanto visto per gli esperimenti in  $CH_3CN$  e  $CH_3CN/MA$ , sia in DMF sia in DMF/MA si riscontra un calo del potenziale standard della coppia ferrocene/ferrocenio man mano che aumenta la concentrazione di  $H_2O$ : passando da 0% a 11.76% di  $H_2O$ , il potenziale standard di riduzione di Fc diminuisce di 47-51 mV in DMF e di 36-64 mV in DMF/MA.

Anche in questo caso si rileva un calo del potenziale standard della coppia  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ : le progressive aggiunte di acqua alla soluzione elettrolitica modificano il potenziale interliquido  $E_j$  tra la soluzione di lavoro e la soluzione dell'elettrodo di riferimento.

Il rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  tra le costanti di stabilità dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  con TPMA diminuisce man mano che viene aggiunta acqua sia in DMF pura sia nella miscela DMF/MA: il progressivo aumento della concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}$  in suddetti sistemi rende meno stabile  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  rispetto a  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ , al contrario di quanto accadeva in acetonitrile e in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ .

Come in  $\text{CH}_3\text{CN}$  puro e in miscela, così in DMF e in DMF/MA il rapporto  $K_{\text{Br}}^{\text{I}}/K_{\text{Br}}^{\text{II}}$  tra le costanti di alidofilicità di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  aumenta man mano che vengono aggiunte aliquote di  $\text{H}_2\text{O}$  in soluzione: per effetto dell'acqua, in entrambi i sistemi aumenta l'affinità di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  rispetto a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  verso i bromuri.



**Figura 3.11:** Andamenti di  $E_{1/2}$  (a,b),  $\log(\beta^I/\beta^{II})$  (c,d) e  $\log(K_{Br}^I/K_{Br}^{II})$  (e,f) per i complessi  $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$  e  $[BrCu^{II}TPMA]^+$  in DMF e DMF/MA (1/1, v/v) in funzione della concentrazione di  $H_2O$  aggiunta.

### 3.2.3 DMSO e DMSO/MA (1/1 v/v)

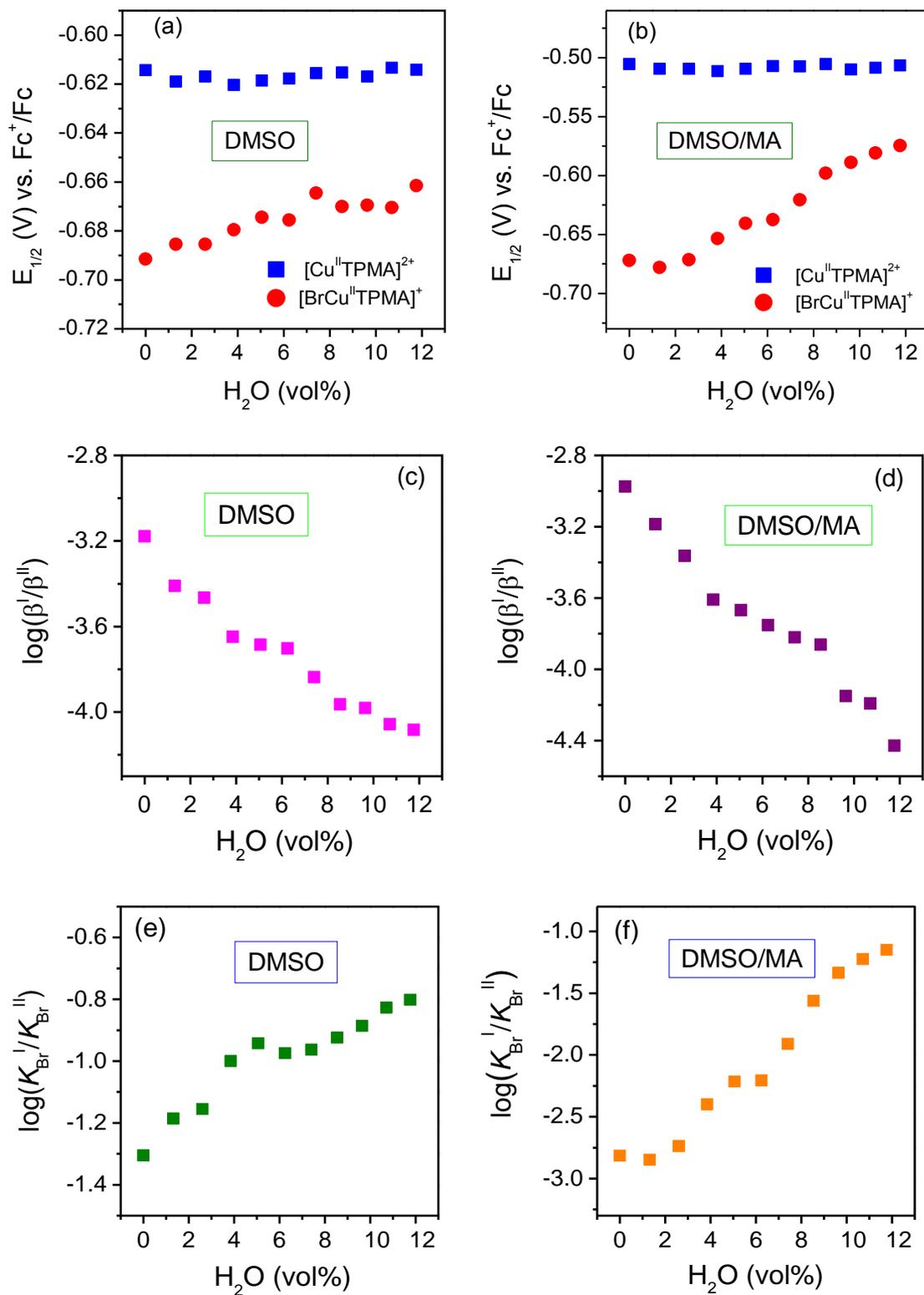
Gli andamenti dei vari parametri dei due complessi misurati in DMSO e DMSO/MA (1/1 v/v) in presenza di quantità crescenti di H<sub>2</sub>O sono illustrati in Figura 3.12.

Anche in questo caso gli andamenti di  $E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+}^{\ominus}$  e  $E_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]}^{\ominus}$  nel solvente puro (Figura 3.12a) sono analoghi a quelli evidenziati per la miscela DMSO/MA (Figura 3.12b): mentre il potenziale standard del complesso binario non subisce apprezzabili variazioni per effetto delle aggiunte di H<sub>2</sub>O, quello della coppia  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ , passando dall'ambiente anidro alla soluzione con 11.76 vol% di H<sub>2</sub>O, aumenta da -692 mV a -662 mV in DMSO, da -672 mV a -595 mV in DMSO/MA.

Lo spostamento anodico di  $E_{[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]}^{\ominus}$  indica la maggiore stabilizzazione di Cu<sup>I</sup> rispetto a Cu<sup>II</sup>: per aggiunta di acqua cala il potere riducente del complesso ternario, mentre l'efficacia catalitica del complesso binario non viene modificata in modo significativo dalla diversa composizione del sistema.

Man mano che viene aggiunta acqua, il rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  tra le costanti di stabilità dei complessi di Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup> diminuisce sia in DMSO puro sia nella miscela DMSO/MA: il progressivo aumento della concentrazione di H<sub>2</sub>O rende meno stabile  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  rispetto a  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  in entrambi gli ambienti. L'andamento del rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  contro la percentuale di acqua in volume è pertanto decrescente in DMF, DMF/MA, DMSO, DMSO/MA, mentre in acetonitrile e in CH<sub>3</sub>CN/MA la stabilità di Cu<sup>I</sup> aumenta rispetto a quella di Cu<sup>II</sup> per effetto delle aggiunte di acqua.

Come in CH<sub>3</sub>CN puro e in miscela, così in DMSO e in DMSO/MA il rapporto  $K_{\text{Br}}^{\text{I}}/K_{\text{Br}}^{\text{II}}$  tra le costanti di alidofilicità di Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup> aumenta man mano che vengono aggiunte aliquote di H<sub>2</sub>O in soluzione: in entrambi i sistemi aumenta l'affinità di Cu<sup>I</sup> rispetto a Cu<sup>II</sup> nei confronti degli ioni bromuro.



**Figura 3.12:** Andamenti di  $E_{1/2}$  (a,b),  $\log(\beta^I/\beta^{II})$  (c,d) e  $\log(K_{Br}^I/K_{Br}^{II})$  (e,f) per i complessi  $[Cu^{II}TPMA]^{2+}$  e  $[BrCu^{II}TPMA]^+$  in DMSO e DMSO/MA (1/1 v/v) in funzione della concentrazione di H<sub>2</sub>O aggiunta.

### 3.3 SEPARAZIONE DEI PICCHI ANODICO E CATODICO NEI SISTEMI CON 0% E 10.71% DI H<sub>2</sub>O

L'analisi delle proprietà redox di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  prosegue ora con la determinazione di  $\Delta E_p$ , separazione tra picco catodico e anodico in ciascuna soluzione di lavoro, in ambiente anidro e in presenza del 10.71% di H<sub>2</sub>O sul volume totale di fluido in cella.

La separazione dei picchi è una misura della cinetica del trasferimento elettronico (TE) tra l'elettrodo e la coppia redox  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ . Un trasferimento elettronico veloce, comunemente detto reversibile o nerstiano, è caratterizzato da un  $\Delta E_p$  di 57 mV a 25 °C.<sup>59</sup> Separazioni più alte di tale valore sono indicative della lentezza del TE.

Si è deciso di calcolare  $\Delta E_p$  per i sistemi con 0% e 10.71% di acqua perchè gli studi cinetici finalizzati alla determinazione di  $k_{\text{act}}$  e  $K_{\text{ATRP}}$  sono stati condotti in tali condizioni sperimentali. I dati sono riportati nelle Tabelle 3.1 e 3.2

**Tabella 3.1:** Dati voltammetrici per la coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  misurati in solvente o solvente/monomero (1/1, v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M in assenza e in presenza di acqua.

Ambiente	H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{\text{pc}}$ (V) vs. Fc <sup>+</sup> /Fc	$E_{\text{pa}}$ (V) vs. Fc <sup>+</sup> /Fc	$\Delta E_p$ (V)	$E_{1/2}$ (V) vs. Fc <sup>+</sup> /Fc
CH <sub>3</sub> CN	0	-0.444	-0.374	0.070	-0.409
	10.71	-0.490	-0.405	0.085	-0.447
CH <sub>3</sub> CN/MA	0	-0.425	-0.334	0.091	-0.379
	10.71	-0.495	-0.365	0.130	-0.430
DMF	0	-0.658	-0.587	0.071	-0.622
	10.71	-0.660	-0.576	0.084	-0.618
DMF/MA	0	-0.538	-0.453	0.085	-0.495
	10.71	-0.541	-0.451	0.090	-0.496
DMSO	0	-0.658	-0.570	0.088	-0.614
	10.71	-0.656	-0.571	0.085	-0.613
DMSO/MA	0	-0.547	-0.464	0.083	-0.506
	10.71	-0.561	-0.457	0.104	-0.509

**Tabella 3.2:** Dati voltammetrici per la coppia  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  misurati in solvente o solvente/monomero (1/1, v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M in assenza e in presenza di acqua.

Ambiente	H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{\text{pc}}$ (V) vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$	$E_{\text{pa}}$ (V) vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$	$\Delta E_{\text{p}}$ (V)	$E_{1/2}$ (V) vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
CH <sub>3</sub> CN	0	-0.698	-0.626	0.072	-0.662
	10.71	-0.564	-0.474	0.090	-0.519
CH <sub>3</sub> CN/MA	0	-0.720	-0.642	0.078	-0.681
	10.71	-0.560	-0.412	0.148	-0.486
DMF	0	-0.745	-0.672	0.073	-0.708
	10.71	-0.698	-0.617	0.081	-0.657
DMF/MA	0	-0.743	-0.664	0.079	-0.703
	10.71	-0.613	-0.522	0.091	-0.568
DMSO	0	-0.731	-0.653	0.078	-0.692
	10.71	-0.730	-0.612	0.118	-0.671
DMSO/MA	0	-0.709	-0.636	0.073	-0.672
	10.71	-0.623	-0.539	0.084	-0.581

Il calcolo della separazione dei picchi anodico e catodico consente di osservare che, in generale, la presenza del 10.71% di acqua nei vari ambienti di reazione modifica leggermente la cinetica elettrodica rispetto al solvente/miscela anidro/a. In generale, si ha un aumento di  $\Delta E_{\text{p}}$ . Ciò significa che nei sistemi con 10.71% di acqua diventa più marcata l'irreversibilità del responso voltammetrico, ossia il trasferimento elettronico risulta più lento.

In tutti i sistemi analizzati, tranne per la coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  in DMSO, passando dall'ambiente anidro al 10.71% di acqua cresce la separazione dei picchi, che aumenta di 5 mV per il complesso binario in DMF/MA (1/1 v/v) e di 70 mV per il complesso ternario in CH<sub>3</sub>CN/MA (1/1 v/v).

L'ambiente in cui il TE che coinvolge la coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+} / [\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  ha comportamento maggiormente reversibile è la *N,N*-dimetilformamide in presenza del 10.71% di acqua ( $\Delta E_{\text{p}} = 84$  mV). Viceversa, la cinetica elettrodica per il complesso binario mostra la minor reversibilità in CH<sub>3</sub>CN/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v/v) ( $\Delta E_{\text{p}} = 130$  mV) e DMSO/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v/v) ( $\Delta E_{\text{p}} = 104$  mV).

Per quanto riguarda il complesso ternario, il più alto grado di reversibilità si ha in CH<sub>3</sub>CN anidro ( $\Delta E_{\text{p}} = 72$  mV), mentre la lentezza del TE è più accentuata nella miscela ternaria CH<sub>3</sub>CN/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v/v) ( $\Delta E_{\text{p}} = 148$  mV).

Data la forma dei voltammogrammi nei sistemi studiati, in generale si può affermare che il TE dei complessi binario e ternario di rame e TPMA è quasi-reversibile: raramente in un sistema reale la separazione dei picchi è pari al valore teorico di  $\Delta E_{\text{p}}$  per un sistema nerstiano, pari a 57 mV a 25 °C. I TE che interessano

le coppie redox  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  implicano un cambiamento dello stato di ossidazione del rame, senza grossi riarrangiamenti né strutturali, né della sfera di solvatazione del complesso. Pertanto, il processo redox ha una barriera energetica abbastanza piccola, quindi non necessita di grossa sovratensione e risulta abbastanza veloce.

### 3.4 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ E $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$

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

Mediante esperimenti di voltammetria ciclica sono stati determinati i coefficienti di diffusione  $D$  del complesso binario  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e di quello ternario  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF, DMSO e nelle miscele binarie di questi con MA (1/1 v/v). E' stato inoltre esaminato l'andamento di  $D$  in corrispondenza di aggiunte progressive di  $\text{H}_2\text{O}$  ai vari sistemi, passando dall'ambiente anidro a 11.76 % di  $\text{H}_2\text{O}$  sul volume totale di soluzione.

Come per la determinazione dell'area attiva dell'elettrodo, il calcolo di  $D$  è stato effettuato grazie all'equazione di Randles-Sevcik, ricavabile dalla risoluzione delle equazioni di Fick nelle condizioni tipiche di un TE reversibile (nerstiano):

$$i_p = 0.4463nFAC^* \left(\frac{nF}{RT}\right)^{1/2} \nu^{1/2} D^{1/2} \quad [3.14]$$

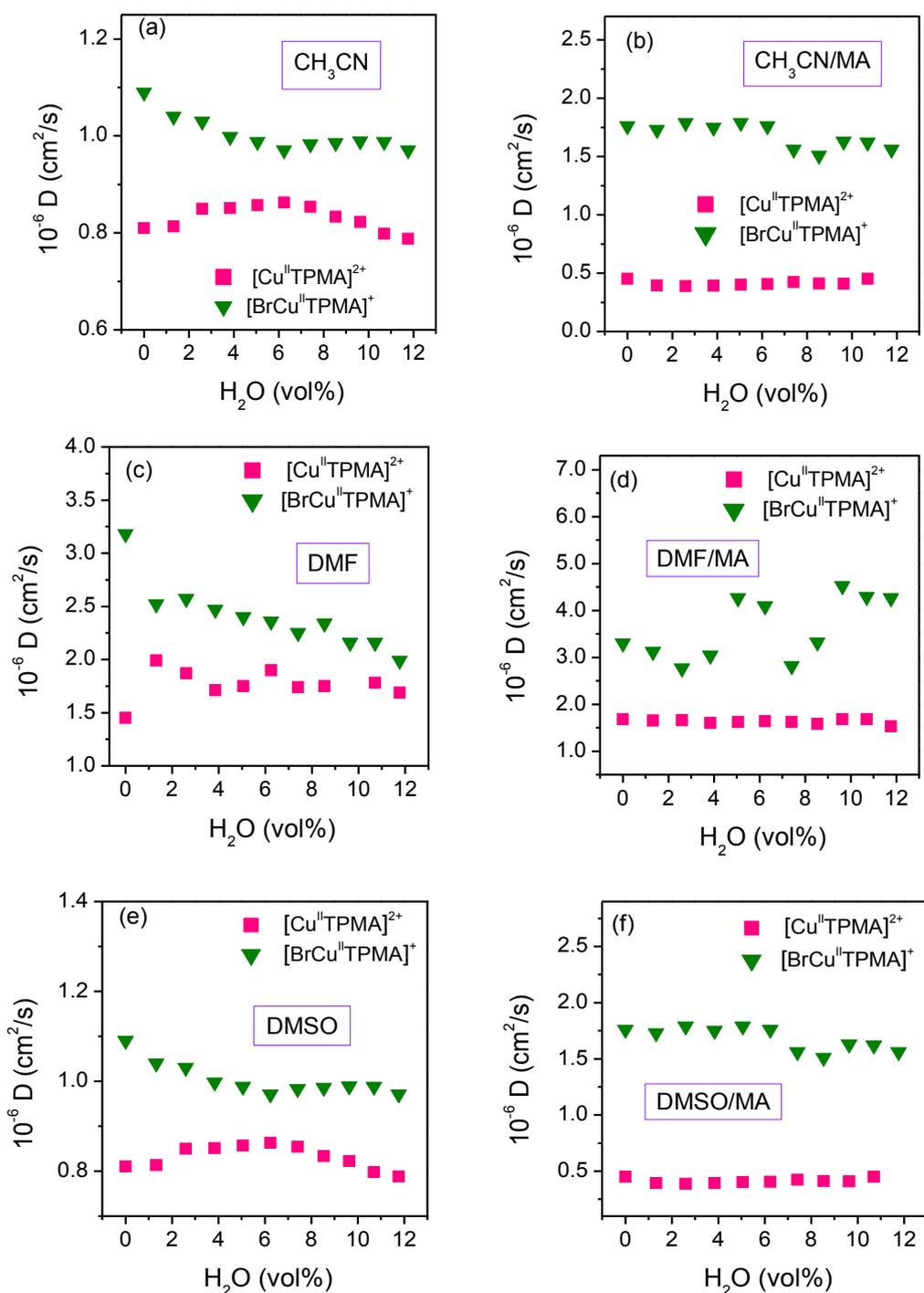
con  $n$  numero di elettroni scambiati nella reazione redox,  $F$  costante di Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) area del WE precedentemente determinata,  $R$  ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) costante universale dei gas,  $T$ (K) temperatura assoluta,  $\nu$  ( $\text{V s}^{-1}$ ) velocità di scansione del potenziale,  $C^*$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) e  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) rispettivamente concentrazione analitica e coefficiente di diffusione della forma ossidata della specie elettroattiva.

In ogni solvente/miscela, in corrispondenza di ciascuna aggiunta di acqua, sia per  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  che per  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  sono stati registrati voltammogrammi a diverse velocità di scansione, dei quali è stato misurato il valore dell'intensità di corrente del picco catodico,  $i_{pc}$  contro  $\nu^{1/2}$ . Si è verificato, come previsto dall'equazione [3.14], l'esistenza di una variazione lineare dei valori di  $i_{pc}$  con la radice quadrata di  $\nu$ . Dalla regressione lineare dei valori di  $i_{pc}$  contro  $\nu^{1/2}$  si è ricavata la pendenza della retta e quindi il valore di  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) secondo l'equazione:

$$D = \frac{RT}{nF} \frac{(\partial i_{pcl} / \partial v^{1/2})^2}{(0.4463nFAC^*)^2} \quad [3.15]$$

I trend dei coefficienti di diffusione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e di  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  nei diversi ambienti di reazione sono illustrati nella Figura 3.13.

I dati utilizzati per calcolare i valori di  $D$  sono riportati in Appendice A.



**Figura 3.13:** Coefficienti di diffusione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  in solventi puri (a,c,e) o miscele solvente/MA (1/1, v/v) (b,d,f) contenenti Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 M in assenza o in presenza di H<sub>2</sub>O.

In generale, i coefficienti di diffusione dei complessi sono compresi tra  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

I valori di  $D$  del complesso ternario si mantengono maggiori di quelli di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  determinati nello stesso ambiente: in tutto il *range* 0-11.76% di  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  si muove più rapidamente del complesso binario. Ciò accade perché  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  ha una carica positiva diminuita di un'unità rispetto a  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ . Infatti,  $D$  di uno ione in soluzione è inversamente proporzionale alla carica  $z_i$  dello stesso, in accordo con l'equazione di Nerst-Einstein:<sup>62</sup>

$$D = \frac{k_{\text{B}} T u_i}{z_i} \quad [3.16]$$

dove  $u_i$  è la mobilità dello ione e  $k_{\text{B}}$  ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ) è la costante di Boltzmann.

Ad eccezione della miscela  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ , in cui  $D$  di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  aumenta progressivamente da  $5 \times 10^{-6}$  a  $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , i coefficienti di diffusione del complesso binario non subiscono consistenti variazioni per effetto dell'acqua: essi, in tutto l'intervallo tra 0% e 11.76% di  $\text{H}_2\text{O}$ , si mantengono compresi tra  $4$  e  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , tra  $1.4$  e  $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in DMF (con leggere oscillazioni) e in DMF/MA (in cui  $D$  è pressochè costante all'aumentare della concentrazione di acqua), tra  $7.5$  e  $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in DMSO, tra  $4$  e  $6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  in DMSO/MA.

Al contrario, i valori di  $D$  di  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  risentono fortemente della concentrazione crescente di acqua. In alcuni casi i coefficienti di diffusione del complesso ternario oscillano attorno ad un *range* di valori, alternando bruschi aumenti e diminuzioni (ciò accade in  $\text{CH}_3\text{CN}$  e in DMF/MA, in cui  $D$  varia rispettivamente tra  $6$  e  $8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $2.5$  e  $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ), in altri manifestano un *trend* discendente (DMF, DMSO, DMSO/MA), infine in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  aumentano da  $5$  a  $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Sia per  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  che per  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ , i valori di  $D$  aumentano nell'ordine  $D_{\text{DMSO}} < D_{\text{DMF}} < D_{\text{CH}_3\text{CN}}$  per i solventi puri,  $D_{\text{DMSO/MA}} < D_{\text{DMF/MA}} < D_{\text{CH}_3\text{CN/MA}}$  per le miscele. Infatti, il coefficiente di diffusione di una specie in un dato solvente dipende dalla viscosità di questo: più è viscoso il mezzo, più le molecole si muovono con difficoltà, quindi il loro coefficiente di diffusione diminuisce. È ciò che accade passando da  $\text{CH}_3\text{CN}$  a DMF e da DMF a DMSO. Infatti, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$   $\eta_{\text{CH}_3\text{CN}} = 3.41 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\eta_{\text{DMF}} = 8.5 \times 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $\eta_{\text{DMSO}} = 1.99 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .<sup>63</sup>

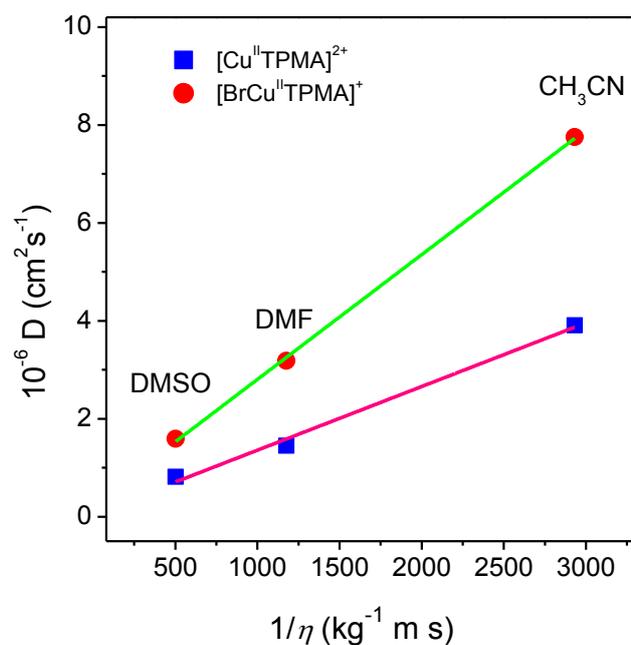
<sup>62</sup> Atkins, P.; De Paula, J., *Atkins' Physical Chemistry*, 8th ed. W.H. Freeman and Company, New York, 2006.

<sup>63</sup> Riddik, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K., *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.

In generale,  $D$  di una sostanza può essere correlato con la viscosità del mezzo,  $\eta$ , e con il raggio idrodinamico,  $r$  (calcolabile dal volume molare considerando una geometria molecolare sferica) della sostanza tramite l'equazione di Stokes-Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\eta\pi r} \quad [3.17]$$

Nella Figura 3.14 sono riportati gli andamenti dei coefficienti di diffusione dei due complessi nei tre solventi puri in funzione di  $(1/\eta)$ , reciproco della viscosità del mezzo. Dalla figura si evince che sussiste una relazione lineare tra i valori di  $D$  (sia di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  sia di  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ ) e  $(1/\eta)$ , in accordo con l'equazione [3.17] di Stokes-Einstein.



**Figura 3.14:** Dipendenza del coefficiente di diffusione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  1 mM e di  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  1 mM dalla viscosità del solvente. I dati sono stati ottenuti in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF e DMSO puri, in tutti i casi alla temperatura di 25 °C e in presenza di  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M come elettrolita di supporto.



## 4. CINETICA DI ATTIVAZIONE DI MBrP: DETERMINAZIONE DI $k_{act}$ PER VIA ELETTROCHIMICA

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata la cinetica di attivazione di RX da parte di  $[Cu^I TPMA]^+$  in diversi ambienti di reazione, con l'obiettivo di determinare la costante di velocità di attivazione,  $k_{act}$ , e l'effetto del solvente, del monomero e dell'acqua su di essa.

La reazione di attivazione consiste formalmente in un trasferimento elettronico dissociativo da  $Cu^I$  ad RX. Secondo svariati dati di letteratura, il meccanismo di attivazione del legame carbonio-alogeno da parte di complessi di rame con conseguente trasferimento dell'alogeno da RX a  $[Cu^I L]^+$  avviene mediante trasferimento elettronico a sfera interna, attraverso uno stato di transizione in cui l'alogeno forma un ponte con  $Cu^I$  ed R.<sup>64</sup>

Per determinare  $k_{act}$  si utilizzano tecniche diverse a seconda della velocità del processo redox oggetto di analisi. Per reazioni relativamente lente, con  $k_{act}$  minore di  $1.0 M^{-1} s^{-1}$ , numerose pubblicazioni scientifiche testimoniano l'impiego di gas cromatografia, HPLC, NMR e della spettroscopia UV-visibile,<sup>19,65</sup> mentre se  $k_{act}$  è compresa tra  $10^{-4}$  e  $10^8 M^{-1} s^{-1}$  si possono utilizzare svariate tecniche elettrochimiche.<sup>66</sup>

In questa tesi è stata impiegata la cronoamperometria (CA) con elettrodo a disco rotante (RDE, *Rotating Disk Electrode*), che consente di monitorare la concentrazione del complesso metallico durante lo step di attivazione. Tale tecnica elettroanalitica sarà oggetto di una descrizione più dettagliata nei paragrafi successivi.

Nei sistemi in esame si può seguire la scomparsa del complesso attivo di  $Cu^I$  oppure la formazione del disattivatore, cioè  $Cu^{II}$ . Poiché l'equilibrio della reazione ATRP è fortemente spostato a sinistra, verso la specie dormiente, risulta difficile studiare la cinetica di attivazione di un sistema costituito solo dal complesso di  $Cu^I$  e dall'alogenuro alchilico. Pertanto si utilizza un "catturatore di radicali", il TEMPO, il quale, senza interferire con il processo redox d'interesse, intrappola in maniera

---

<sup>64</sup> Isse, A.A.; Bortolamei, N.; De Paoli, P.; Gennaro, A., *Electrochim. Acta* **2013**, *110*, 655-662.

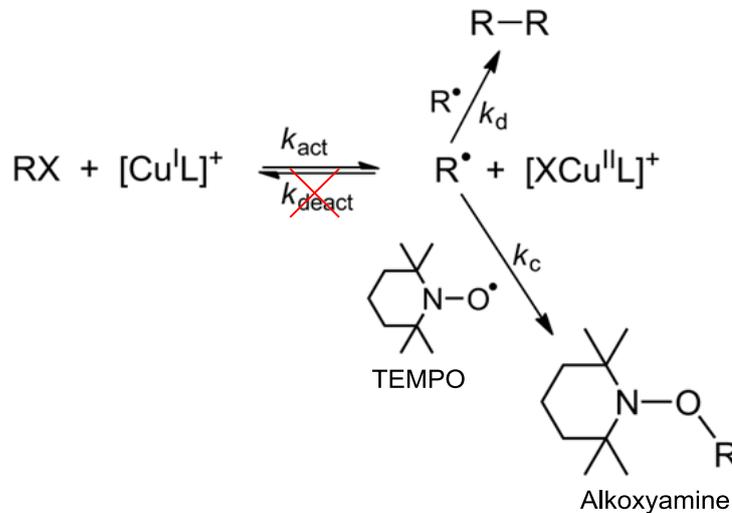
<sup>65</sup> a) Goto, A.; Fukuda, T., *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 633-636.

b) Matyjaszewski, K.; Paik, H-J; Zhou, P.; Diamantic, S.J., *Macromolecules* **2001**, *34*, 5125-5131.

c) Tang, W.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858-1863.

<sup>66</sup> Isse, A.A.; Lorandi, F.; Gennaro, A., *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *15*, 50-57.

quantitativa e irreversibile le specie  $R^\bullet$ , sottraendole dall'equilibrio ATRP e rendendo pertanto trascurabili gli eventi di disattivazione rispetto alla reazione del radicale con il TEMPO (Figura 4.1). Il *radical scavenger*, che consente di isolare cineticamente lo step di attivazione, si introduce nell'ambiente di reazione in largo eccesso rispetto al  $Cu^I$ .



**Figura 4.1:** Reazione di attivazione di ATRP in presenza di TEMPO.

La reazione di attivazione di  $RX$  da parte di  $Cu^I$  è una reazione del secondo ordine, ma la legge cinetica (II ordine o pseudo-primo ordine) da seguire per la determinazione di  $k_{act}$  può essere scelta in base al rapporto  $C_{RX}^0/C_{[Cu^I L]^+}^0$  tra le concentrazioni iniziali di  $RX$  e  $[Cu^I L]^+$ .

Per reazioni molto lente ( $k_{act} < 5 M^{-1} s^{-1}$ ) è conveniente operare in largo eccesso di iniziatore rispetto al  $Cu^I$ , con  $C_{RX}^0/C_{[Cu^I L]^+}^0 > 20$ , in modo da portarsi in condizioni di pseudo-primo ordine, tali per cui si possono considerare trascurabili le variazioni di concentrazione dell'alogenuro alchilico durante l'esperimento. Si assume pertanto  $C_{RX} = C_{RX}^0$  e si ingloba  $C_{RX}^0$  all'interno di una costante di attivazione apparente:

$$k'_{act} = k_{act} C_{RX}^0 \quad [4.1]$$

La legge cinetica evidenzia la proporzionalità diretta tra la velocità di attivazione e la concentrazione di  $Cu^I$ :

$$v_{act,1} = -\frac{dC_{[Cu^I L]^+}}{dt} = k_{act} C_{RX}^0 C_{[Cu^I L]^+} = k'_{act} C_{[Cu^I L]^+} \quad [4.2]$$

Integrando quest'equazione è possibile esprimere l'andamento nel tempo della concentrazione di  $[Cu^I L]^+$ :

$$\ln \frac{C_{[Cu^I L]^+}^0}{C_{[Cu^I L]^+}} = k'_{act} t \quad [4.3]$$

Poiché la corrente limite è proporzionale alla concentrazione della specie elettroattiva (vedi paragrafo 4.1), si ottiene:

$$\ln \frac{i_L^0}{i_L} = k'_{act} t \quad [4.4]$$

con  $i$  e  $i_L^0$  corrente limite istantanea e iniziale, rispettivamente.

Per le reazioni più veloci si lavora in condizioni sperimentali di secondo ordine, introducendo nell'ambiente di reazione quantità equimolari di complesso catalitico e alogenuro alchilico:  $C_{[Cu^I L]^+}^0 / C_{RX}^0 = 1$ .

La legge cinetica corrispondente mostra che la reazione di attivazione avviene con velocità proporzionale al quadrato della concentrazione del catalizzatore:

$$v_{act,2} = -\frac{dC_{[Cu^I L]^+}}{dt} = k_{act} C_{RX} C_{[Cu^I L]^+} = k_{act} C_{[Cu^I L]^+}^2 \quad [4.5]$$

Integrando la legge cinetica di secondo ordine si ricava la relazione tra la concentrazione di  $[Cu^I L]^+$  in un dato istante e il tempo di reazione:

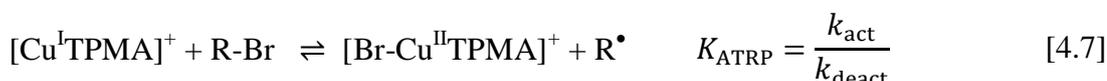
$$\frac{1}{C_{[Cu^I L]^+}} - \frac{1}{C_{[Cu^I L]^+}^0} = k_{act} t \quad [4.6]$$

Come verrà illustrato più dettagliatamente nel seguito del capitolo, questa parte della tesi è dedicata alla determinazione, mediante cronoamperometria con RDE, di  $k_{act}$  per la reazione tra un catalizzatore a base di Cu sotto forma di complesso binario e l'iniziatore metil-2-bromopropionato (MBrP), impiegando il TPMA come legante per il centro metallico del catalizzatore.

Le misure sono state condotte alla temperatura di 25 °C in diversi ambienti di reazione: CH<sub>3</sub>CN, DMF, DMSO e nelle miscele binarie di questi con MA (1/1 v/v), sia in ambiente anidro sia in presenza di 10.71% di H<sub>2</sub>O (CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O 90/10 v/v, DMF, DMF/H<sub>2</sub>O 90/10 v/v, DMSO, DMSO/H<sub>2</sub>O 90/10 v/v, CH<sub>3</sub>CN/MA 1/1 v/v, CH<sub>3</sub>CN/MA/H<sub>2</sub>O 45/45/10 v/v/v, DMF/MA 1/1 v/v, DMF/MA/H<sub>2</sub>O 45/45/10 v/v/v, DMSO/MA 1/1 v/v, DMSO/MA/H<sub>2</sub>O 45/45/10 v/v/v).

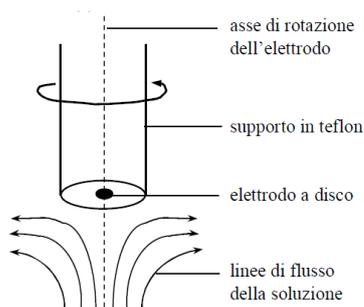
## 4.1 CRONOAMPEROMETRIA CON RDE

La cronoamperometria con elettrodo a disco rotante (RDE) è stata impiegata per determinare  $k_{\text{act}}$  della reazione tra il complesso binario  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  e l'iniziatore MBrP nei sistemi sopra indicati. In presenza di TEMPO in soluzione hanno luogo i seguenti processi:



dove la reazione [4.10] è trascurabile (quindi lo è anche la riduzione monoelettronica di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  a  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ ), così come le reazioni [4.9] di terminazione per accoppiamento radicalico, poiché  $k_{\text{c}} C_{\text{TEMPO}} \gg k_{\text{t}} C_{\text{R}^\bullet}$ .

Le misure amperometriche sono state effettuate con RDE, grazie al quale è possibile operare in condizioni di stato stazionario mediante convezione forzata controllata. L'elettrodo a disco rotante è costituito da un disco di *glassy carbon* saldato ad un cilindro di metallo e incorporato in un supporto inerte di materiale plastico. In seguito alla rotazione dell'elettrodo attorno all'asse  $x$  con velocità angolare costante  $\omega$  (Figura 4.2) la soluzione si muove verso l'elettrodo e in prossimità della superficie viene spinta verso l'esterno dalla forza centrifuga, quindi si sposta in direzione radiale e viene continuamente rimpiazzata da nuova soluzione proveniente dal bulk.



**Figura 4.2:** Schema di funzionamento di un RDE.

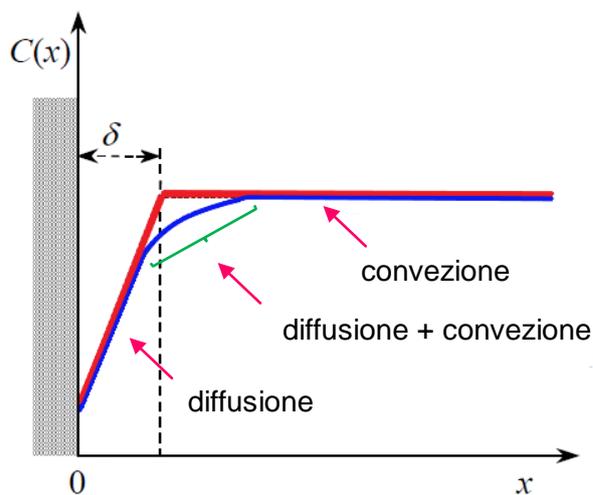
Il trasporto di massa all'elettrodo avviene sia per diffusione che per convezione forzata. I profili di concentrazione di una specie elettroattiva in funzione della distanza  $x$  dalla superficie dell'elettrodo possono essere descritti dal modello dello strato di diffusione di Nerst, secondo cui all'interno di un sottile strato di soluzione di spessore  $\delta$  aderente alla superficie dell'elettrodo il trasporto di massa avviene solo per diffusione e  $C(x)$  cresce linearmente con  $x$  ( $\partial C/\partial x$  costante nell'intervallo  $0 \leq x \leq \delta$ ), mentre all'esterno si verificano solo moti convettivi e  $C(x)$  è costante, ossia:

$$\frac{\partial C(x)}{\partial x} = 0 \text{ per } x > \delta \quad [4.12]$$

In accordo con il modello di Nerst, dopo un certo tempo si realizza una situazione di stazionarietà, tale per cui l'intensità di corrente  $i$  è indipendente dal tempo  $t$  poiché:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad [4.13]$$

Secondo un modello diffusivo più realistico (Figura 4.3, curva blu), in condizioni stazionarie nella zona intermedia tra interno ed esterno dello strato di diffusione si verificano sia la diffusione sia la convezione.



**Figura 4.3:** Profilo di concentrazione di una specie elettroattiva in funzione della distanza  $x$  dalla superficie dell'elettrodo, secondo il modello di Nerst dello strato di diffusione (in rosso) o in base al modello di trasporto di massa per convezione-diffusione (in blu).

In condizioni di stazionarietà, eseguendo una voltammetria a scansione lineare (LSV, *Linear Sweep Voltammetry*) con velocità sufficientemente bassa ( $\leq 5 \text{ mV s}^{-1}$ )

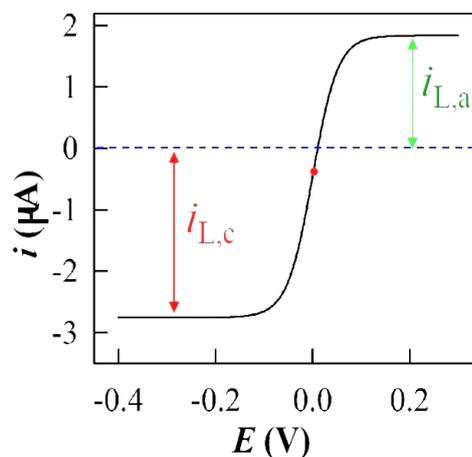
si ottiene una curva sigmoideale che presenta due *plateau*, cioè due zone in cui la corrente rimane costante al variare del potenziale (Figura 4.4).

Ad esempio, se si ha in soluzione una coppia redox O/R, partendo dal potenziale di equilibrio dove  $i = 0$  e applicando una scansione lineare del potenziale, si raggiunge una corrente limite sia in direzione catodica sia in direzione anodica. Ciò accade poiché, per la convezione forzata, lo spessore dello strato di Nernst è costante nel tempo, il gradiente di concentrazione per  $0 \leq x \leq \delta$  aumenta all'aumentare del potenziale, fino a raggiungere un massimo corrispondente ad una concentrazione pressochè nulla della specie elettroattiva sulla superficie del WE:  $C(x = 0) \simeq 0$ . A questo punto la velocità del processo elettrodico è controllata dal trasporto di massa da e verso l'elettrodo: ad un ulteriore aumento del potenziale non corrisponde un incremento della corrente. In tali condizioni si ha una corrente costante, detta corrente limite,  $i_L$ , la cui dipendenza dalla concentrazione della specie elettroattiva è espressa dall'equazione di Levich:

$$i_L = 0.620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C^* \quad [4.14]$$

valida sia in direzione anodica (in ossidazione si definisce la corrente limite anodica  $i_{L,a}$ ) sia in direzione catodica, in cui si ha la corrente limite catodica  $i_{L,c}$ .

Nell'equazione [4.14]  $n$  è il numero di elettroni scambiati nella reazione redox,  $F$  la costante di Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ ),  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) l'area dell'elettrodo lavorante,  $R$  ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) la costante universale dei gas,  $T$  (K) la temperatura assoluta,  $C^*$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) e  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) rispettivamente la concentrazione analitica e il coefficiente di diffusione della specie elettroattiva,  $\nu$  ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) la viscosità cinematica del mezzo e  $\omega$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ) la velocità angolare di rotazione dell'elettrodo.



**Figura 4.4:** Esempio di voltammetria a scansione lineare di un generico sistema nerstiano (reversibile) in cui sia la forma ossidata sia quella ridotta della specie elettroattiva sono entrambe inizialmente presenti.

In generale, una misura cronoamperometrica si effettua partendo da un potenziale iniziale,  $E_i$ , in cui non si verifica la reazione redox desiderata, per poi portare istantaneamente il potenziale ad un valore,  $E_f$ , nella zona di corrente limite, in cui il TE ha la massima velocità. Il cronoamperogramma, ottenuto in condizioni stazionarie su un elettrodo a disco rotante, permette di osservare la registrazione di una corrente che, da valori tendenti ad infinito a  $t = 0$ , decresce sino a  $i_L$  e rimane costante se la specie elettroattiva non è coinvolta in reazioni chimiche.

Poiché la corrente limite è direttamente proporzionale alla concentrazione della specie elettroattiva in soluzione (Eq. [4.14]), è possibile monitorare la variazione nel tempo della concentrazione della specie coinvolta nel processo elettrodico noti  $i_L^0$ , corrente limite iniziale e la concentrazione iniziale della specie. Nel caso di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  si ottiene:

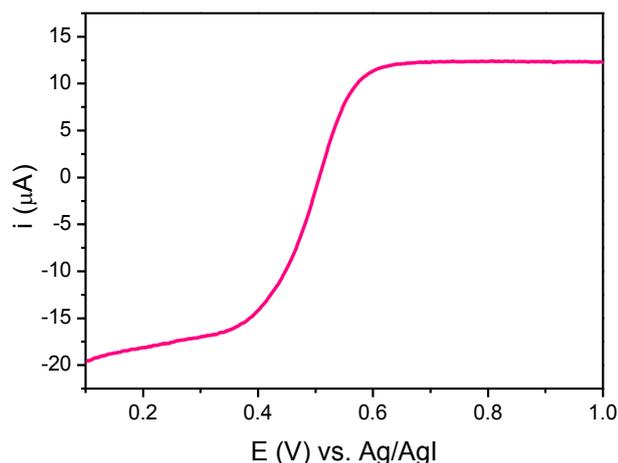
$$C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+} = \frac{i_L^0}{i_L} C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^0 \quad [4.15]$$

dove  $i_L$  è la corrente limite istantanea e  $C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}$  la concentrazione della forma attiva del catalizzatore nel dato istante temporale.

## 4.2 DETERMINAZIONE DI $k_{act}$

Dalle considerazioni appena esposte si comprende come la cronoamperometria con RDE permetta di monitorare la concentrazione delle specie elettroattive in soluzione, in questo caso del complesso catalitico di rame. In un dato esperimento si può scegliere di seguire la scomparsa dell'attivatore ( $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ ) o la formazione del complesso di  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Negli esperimenti effettuati si è scelto di monitorare l'ossidazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  (generato *in situ* a partire da  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$  e TPMA), poiché è stato dimostrato che la specie responsabile della reazione di attivazione in ATRP è essenzialmente  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ .

La Figura 4.5 mostra un voltammogramma tipico registrato per la coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Come si può notare, a potenziali più alti di 0.65 V si ha una corrente limite per l'ossidazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  a  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ; viceversa la riduzione di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  a  $\text{Cu}^{\text{I}}$  raggiunge il limite di controllo diffusivo (corrente limite) a potenziali più bassi di 0.3 V. Quindi per monitorare la concentrazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  durante una reazione con MBrP è sufficiente registrare l'andamento della corrente limite di ossidazione a un potenziale  $E_{app} > 0.65$  V e convertire i valori di  $i_L(t)$  ottenuti a  $C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}(t)$  con l'ausilio dell'equazione [4.15].



**Figura 4.5:** Voltammetria a scansione lineare della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^{+}$  ( $C_{\text{totale}} = 0.3$  mM) in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata su RDE di *glassy carbon* a  $\omega = 2500$  rpm (26.1 rad/s).

Si riporta ora la procedura sperimentale seguita in tutti gli esperimenti.

L'ambiente di reazione è stato preparato introducendo nella cella, in sequenza, l'elettrolita di supporto ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M), l'ancoretta magnetica e il solvente o la miscela solvente/MA, solvente/ $\text{H}_2\text{O}$  o solvente/MA/ $\text{H}_2\text{O}$  (15 mL totali). La soluzione elettrolitica così preparata è stata posta sotto flusso di gas inerte ( $\text{Ar}$  o  $\text{N}_2$ ) per circa 15 minuti, in modo da eliminare l'eventuale ossigeno presente in cella. Dopo aver verificato l'assenza di  $\text{O}_2$  e di impurezze elettroattive in soluzione mediante registrazione di un voltammogramma del bianco, sono stati aggiunti il TPMA (in eccesso del 5% rispetto al  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , in modo che il legante potesse complessare quantitativamente il rame), il TEMPO, in largo eccesso rispetto al catalizzatore e per ultimo l'alogenuro alchilico, MBrP. Una volta inseriti tutti questi *chemicals*, impostati  $E_{\text{app}}$  (tipicamente 0.7 V vs. Ag/AgI) e la velocità di rotazione dell'elettrodo a 2500 rpm e avviato il monitoraggio della corrente, è stato finalmente iniettato il sale  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (soluzione stock). L'aggiunta di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  è stata sempre effettuata come ultimo passaggio, a cronoamperometria avviata, poiché nei solventi e nelle miscele impiegati  $\text{Cu}^{\text{I}}$  disproporziona, tranne in acetonitrile puro, solvente in cui il rame è stabile nello stato di ossidazione +1.  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$  e metil-2-bromopropionato sono stati introdotti in soluzione con una siringa, bucando il tappo di gomma di uno dei colli della cella per evitare l'ingresso di  $\text{O}_2$ .

Le condizioni sperimentali scelte sono le seguenti:

- $C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^{+}}^0 = 0.3$  mM, valore sufficientemente basso da permettere di seguire il decadimento della corrente limite per almeno 5 secondi anche negli

ambienti in cui la reazione di attivazione è molto veloce, quali DMF/H<sub>2</sub>O (90/10 v/v) e DMSO/H<sub>2</sub>O (90/10 v/v);

- $C_{MBrP}^0 = 0.3$  mM, in modo da ottenere  $C_{RX}^0/C_{[Cu^I L]^+}^0 = 1$ , ponendosi in condizioni di secondo ordine;
- $C_{TEMPO}^0 = 15$  mM, tale da garantire la cattura quantitativa delle specie radicaliche da parte del TEMPO;
- $E_{app} = 0.7$  V vs. Ag/AgI, nella zona di corrente limite anodica, in cui l'ossidazione di  $[Cu^I L]^+$  ha la massima velocità ed è controllata dal trasporto di massa;
- $\omega = 2500$  rpm;
- $T = 25$  °C;
- $\Delta t = 0.1$  s: nel cronoamperogramma la corrente viene rilevata ogni decimo di secondo.

Nel cronoamperogramma si legge un valore di corrente iniziale pressoché nullo. Infatti, la registrazione della corrente viene avviata prima di aggiungere Cu<sup>I</sup> in soluzione ed effettivamente in queste condizioni non avviene nessun processo faradico al potenziale applicato  $E_{app} = 0.7$  V vs. Ag/AgI. Dopo l'aggiunta di Cu<sup>I</sup>,  $i_L$  aumenta istantaneamente fino al valore di corrente limite anodica. Si assiste quindi ad una progressiva diminuzione dell'intensità di corrente nel tempo, a causa della reazione tra Cu<sup>I</sup> e l'alogenuro alchilico. L'intensità di corrente tende a zero al completamento della reazione. Al termine di ogni misura cronoamperometrica è stata eseguita una voltammetria ciclica per verificare la presenza del disattivatore  $[BrCu^{II} L]^+$ .

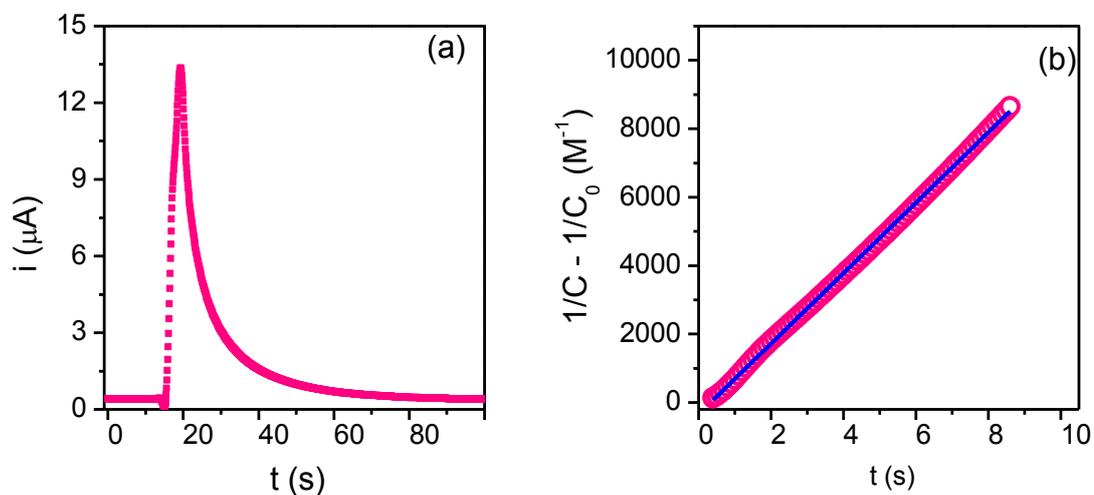
L'elaborazione dei dati sperimentali è stata effettuata utilizzando la legge cinetica del secondo ordine, espressa dalla relazione [4.6], in cui  $C_{[Cu^I L]^+}$  è calcolabile grazie all'equazione [4.15] noti i valori di corrente limite iniziale (corrispondente all'iniezione di Cu<sup>I</sup>) e istantanea (in ogni punto del cronoamperogramma).

Applicando l'equazione [4.14] si ottiene dal cronoamperogramma una serie di valori di  $C_{[Cu^I L]^+}$  in funzione del tempo. Plottando  $\frac{1}{C_{[Cu^I L]^+}} - \frac{1}{C_{[Cu^I L]^+}^0}$  contro il tempo, si ottiene un andamento lineare. Effettuando con Excel o con Origin 9.0 la regressione lineare dei dati, è stato possibile determinare  $k_{act}$ , pari alla pendenza della retta del fit (Equazione [4.7]).

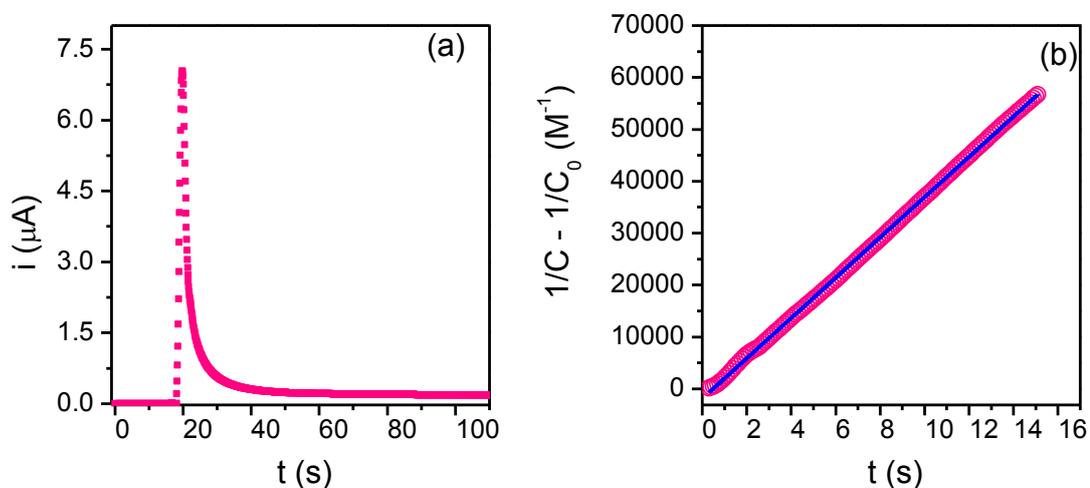
Per assicurare la validità e la riproducibilità dei dati, ogni esperimento è stato ripetuto almeno tre volte. Di conseguenza,  $k_{act}$  in ciascun solvente/miscela è stata

calcolata come media dei valori ottenuti nelle misure cronoamperometriche effettuate in ognuno dei dodici ambienti di reazione.

Di seguito si riportano due esempi di cronoamperogrammi e le relative analisi cinetiche in condizioni di secondo ordine per la reazione di attivazione di MBrP da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  in DMF (Figura 4.6) e DMF/H<sub>2</sub>O (90/10 v/v) (Figura 4.7).



**Figura 4.6:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica dell'attivazione di MBrP 0.3 mM da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM in DMF + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 mM + TEMPO 15 mM a  $T = 25$  °C.



**Figura 4.7:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica dell'attivazione di MBrP 0.3 mM da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM in DMF/H<sub>2</sub>O (90/10 v/v) + Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 0.1 mM + TEMPO 15 mM a  $T = 25$  °C.

I grafici relativi ai restanti ambienti di reazione sono riportati in Appendice B, mentre tutti i valori di  $k_{act}$  ottenuti, determinati come media aritmetica delle singole determinazioni effettuate in un dato ambiente, sono riassunti nelle tabelle 4.1 e 4.2.

Tranne nel caso della miscela DMF/MA (1/1 v/v), in cui l'errore sul valore di  $k_{act}$  è pari al 20%, gli errori sulla costante di velocità sono inferiori al 6%.

**Tabella 4.1:** Valori delle costanti di velocità di attivazione di MBrP da parte di  $[Cu^I TPMA]^+$  determinati mediante cronoamperometria con RDE nei tre solventi puri e nelle miscele binarie di questi con acqua.

Ambiente di reazione	$k_{act}$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )
CH <sub>3</sub> CN	180 ± 1
CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (90/10 v/v)	711 ± 9
DMF	1061 ± 38
DMF/H <sub>2</sub> O (90/10 v/v)	3961 ± 77
DMSO	4861 ± 93
DMSO/H <sub>2</sub> O (90/10 v/v)	> 5 × 10 <sup>3</sup>

Come risulta evidente dalla tabella 4.1, nei solventi puri la velocità della reazione di attivazione di MBrP da parte di  $[Cu^I TPMA]^+$  mostra il seguente andamento: DMSO > DMF >> CH<sub>3</sub>CN, che è stato riscontrato anche in esperimenti condotti impiegando etil-2-cloropropionato come iniziatore.<sup>67</sup>

Il medesimo *trend* è verificabile nelle miscele binarie di ciascun solvente con acqua. L'effetto dell'aggiunta di acqua è, in tutti i casi, l'aumento di  $k_{act}$  rispetto al solvente puro, in accordo con i dati di letteratura discussi nel capitolo introduttivo.

Passando da CH<sub>3</sub>CN a CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O (90/10 v/v) e da DMF pura a DMF/H<sub>2</sub>O (90/10 v/v) la costante di velocità aumenta di circa 4 volte, mentre in DMSO/H<sub>2</sub>O non è stato possibile ottenere il valore della costante di velocità poiché esso va oltre il limite superiore di validità della cronoamperometria con RDE ( $k_{act} \approx 5000 M^{-1} s^{-1}$ ). Infatti la velocità della reazione è talmente alta che il tempo di mescolamento, anche nelle migliori condizioni di agitazione, è nello stesso *range* del tempo di vita dei reagenti.

In condizioni sperimentali del secondo ordine, il tempo di dimezzamento della reazione è:<sup>68</sup>

<sup>67</sup> Giove, A., *Tesi di Laurea Magistrale*, Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale, Università degli Studi di Padova, Dipartimento di Scienze Chimiche, **2018**.

<sup>68</sup> Laidler, K.J., *Chemical kinetics*, 3rd Ed., Harper & Row, New York, **1987**.

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{\text{act}} C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^0} \quad [4.16]$$

Poiché  $k_{\text{act}} > 5000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+}^0 = 0.3 \text{ mM}$ , il tempo di dimezzamento è inferiore a 0.7 s e risulta pertanto confrontabile con il tempo di mescolamento dei *chemicals* in cella. Si è quindi deciso di ripetere la misura di  $k_{\text{act}}$  in DMSO/H<sub>2</sub>O (90/10 v/v) variando le condizioni sperimentali in modo da ottimizzare la concentrazione iniziale di Cu<sup>I</sup> ( $10^{-4} \text{ M}$ ) e la velocità angolare  $\omega$ , ma questa strategia non ha portato ad un buon risultato; la reazione è finita in pochi secondi e non ha permesso la determinazione di un valore attendibile di  $k_{\text{act}}$ .

Sulla base dei dati ottenuti in acetonitrile e DMF puri e in miscela binaria con acqua, è ragionevole supporre che anche in DMSO/H<sub>2</sub>O (90/10 v/v) il valore di  $k_{\text{act}}$  quadruplichi rispetto a quello ottenuto in DMSO puro, quindi  $\sim 1.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Tale ipotesi necessita di conferma sperimentale, che potrà risultare possibile con altre tecniche capaci di determinare valori di  $k_{\text{act}} > 5000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

È infatti consolidato l'uso della voltammetria ciclica per studiare reazioni con costanti di velocità molto alte mediante simulazione digitale e utilizzo di curve di lavoro teoriche<sup>30</sup> o con la cosiddetta *Foot of the wave analysis* (FOWA, analisi del piede dell'onda), metodo messo a punto da Costentin e Saveant.<sup>69</sup>

Si esamineranno ora le costanti di velocità di attivazione nelle miscele solvente/monomero anidre e in presenza del 10.71% di acqua.

**Tabella 4.2:** Valori delle costanti di velocità di attivazione di MBrP da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  determinati mediante cronoamperometria con RDE nelle tre miscele solvente/MA (1/1 v/v) e nelle miscele ternarie solvente/MA/acqua (45/45/10 v/v/v).

Ambiente di reazione	$k_{\text{act}} (\text{M}^{-1} \text{ s}^{-1})$
CH <sub>3</sub> CN/MA (1/1 v/v)	108 ± 4
CH <sub>3</sub> CN/MA/H <sub>2</sub> O (45/45/10 v/v/v)	125 ± 21
DMF/MA (1/1 v/v)	95 ± 19
DMF/MA/H <sub>2</sub> O (45/45/10 v/v/v)	144 ± 23
DMSO/MA (1/1 v/v)	101 ± 4
DMSO/MA/H <sub>2</sub> O (45/45/10 v/v/v)	116 ± 7

<sup>69</sup> Costentin, C.; Saveant, J.M., *ChemElectroChem*, **2014**, *1*,1226-1236.

In presenza di metilacrilato la velocità dell'attivazione diminuisce, ma in misura diversa per i tre solventi oggetto di studio: il calo di  $k_{act}$  è pari al 40% in CH<sub>3</sub>CN/MA (1/1 v/v) rispetto all'acetone nitrile puro, del 91% in DMF/MA (1/1 v/v) rispetto a DMF, del 97.45% passando da DMSO a DMSO/MA (1/1 v/v).

L'effetto del monomero non è solo quello di rallentare la reazione di attivazione: la scala di reattività del sistema catalizzatore/iniziatore nei tre solventi risulta nettamente diversa rispetto a quella esaminata per CH<sub>3</sub>CN, DMF e DMSO puri.  $k_{act}$  è infatti pari a 108 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in CH<sub>3</sub>CN/MA (1/1 v/v), 95 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in DMF/MA (1/1 v/v), 101 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in DMSO/MA (1/1 v/v). L'aggiunta del monomero ai vari ambienti di reazione determina pertanto un *levelling* delle costanti di velocità, tale per cui non si apprezza il contributo del solvente alla cinetica di attivazione di MBrP da parte del complesso catalitico.

Gli esperimenti effettuati nelle miscele ternarie solvente/MA/H<sub>2</sub>O hanno permesso di constatare che l'aggiunta di acqua migliora la cinetica di attivazione dell'alogenuro alchilico, come accade passando dai solventi puri alle miscele (90/10 v/v) di questi con acqua. In presenza di MA, l'aumento di  $k_{act}$  con l'aggiunta di H<sub>2</sub>O non è tanto marcato quanto quello visto in precedenza: la costante di velocità di attivazione è maggiore del 16%, del 52% e del 15% rispettivamente in CH<sub>3</sub>CN/MA/H<sub>2</sub>O, DMF/MA/H<sub>2</sub>O, DMSO/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v/v) in confronto alle corrispondenti miscele binarie solvente/MA.

Nello studio della cinetica di attivazione di MBrP si è tenuto conto del fatto che Cu<sup>I</sup> è consumato sia dall'attivazione che dalla disproporzione. Le velocità dei due processi competitivi sono espresse dalle seguenti equazioni:

$$v_{act} = k_{act}C_{RX}C_{[Cu^I L]^+} = k_{act}C_{[Cu^I L]^+}^2 \quad [4.17]$$

$$v_{disp} = k_{act}C_{RX}C_{[Cu^I L]^+} = 2k_{disp}C_{[Cu^I L]^+}^2 \quad [4.18]$$

a partire dalle quali si può scrivere un parametro di competizione, dato dal rapporto tra la velocità di attivazione e quella di disproporzione:

$$\frac{v_{act}}{v_{disp}} = \frac{k_{act}C_{[Cu^I L]^+}^2}{2k_{disp}C_{[Cu^I L]^+}^2} = \frac{k_{act}}{2k_{disp}} \quad [4.19]$$

Se  $v_{act}/v_{disp} \gg 1$ , Cu<sup>I</sup> è coinvolto nell'attivazione di RX molto più rapidamente che nella disproporzione, pertanto il contributo di questa reazione indesiderata si può considerare trascurabile. Studi precedenti hanno dimostrato che  $k_{disp}$  per [Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup> è pari a 1.79 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in DMF<sup>67</sup> e 0.37 M<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in DMSO<sup>29</sup>, mentre è ben noto che Cu<sup>I</sup> è molto stabile in CH<sub>3</sub>CN.

Ulteriori dati di letteratura confermano che anche in presenza di MA il contributo della disproporzione è trascurabile.<sup>22,26,47,48,52</sup> Pertanto, in questi ambienti il parametro di competizione è nettamente a favore dell'attivazione.

In presenza di acqua, l'entità della disproporzione diventa più significativa, ma l'utilizzo di una quantità di acqua inferiore all'11 vol% per gli studi cinetici rende comunque trascurabile il contributo della disproporzione rispetto alla reazione di interesse.



## 5. DETERMINAZIONE DI $K_{\text{ATRP}}$

La costante di equilibrio dell'ATRP,  $K_{\text{ATRP}}$ , definita come il rapporto tra le costanti di velocità delle reazioni di attivazione e disattivazione,  $k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}$ , dipende dalla combinazione di catalizzatore, iniziatore, solvente, monomero e temperatura.  $K_{\text{ATRP}}$  assume valori compresi tra  $10^{-12}$ , misurati per i catalizzatori meno attivi in solventi organici e  $10^{-1}$ , stimati per i catalizzatori più attivi in ambiente acquoso.<sup>30</sup>

Tradizionalmente si determina  $K_{\text{ATRP}}$  mediante spettroscopia UV-visibile o gascromatografia per seguire l'andamento della concentrazione di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  o dell'iniziatore nel corso della reazione tra questo e un catalizzatore.<sup>70,71,72</sup>  $K_{\text{ATRP}}$  viene calcolata a partire dalla velocità di formazione di  $[\text{X-Cu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  o di consumo di RX grazie ad un'equazione originariamente proposta da Fischer e Fukuda, in seguito modificata da Tang *et al.* per estenderne la validità a sistemi più veloci.<sup>73</sup>

Di recente il gruppo di ricerca presso cui è stata svolta questa tesi ha sviluppato un nuovo metodo elettrochimico, di seguito descritto, per la determinazione di  $K_{\text{ATRP}}$ ,<sup>56</sup> la cui misura è accurata solo in assenza di reazioni indesiderate, competitive rispetto alla terminazione biradicalica convenzionale (RT) (Figura 5.1), quali:

- Terminazione radicalica catalitica (CRT, *Catalytic Radical Termination*),<sup>74</sup> il cui contributo si può minimizzare lavorando con largo eccesso di RX;
- Associazione reversibile di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  con ioni alogenuro, con conseguente formazione del complesso inattivo  $[\text{X-Cu}^{\text{I}}\text{L}]$  e diminuzione della concentrazione della specie attiva  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ : in presenza di  $\text{Br}^-$  e  $\text{Cl}^-$ , i valori di  $k_{\text{act}}$  e  $K_{\text{ATRP}}$  risultano sottostimati. L'uso di sali di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  con leganti privi di alogeni consente di evitare tale problema. È importante sottolineare che gli ioni alogenuro generati nello step di attivazione si legano alle specie di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  simultaneamente formatesi, poiché in generale  $K_{\text{X}}^{\text{II}} \gg K_{\text{X}}^{\text{I}}$  (dove  $K_{\text{X}}^{\text{II}}$  e  $K_{\text{X}}^{\text{I}}$  rappresentano le costanti di associazione di  $\text{X}^-$  a  $\text{Cu}^{\text{II}}$  e  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , rispettivamente), ossia  $[\text{X-Cu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  è altamente stabile in solventi organici. Ciò significa che gli ioni  $\text{X}^-$  prodotti a seguito della reazione di attivazione non influenzano la speciazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  nell'ATRP.

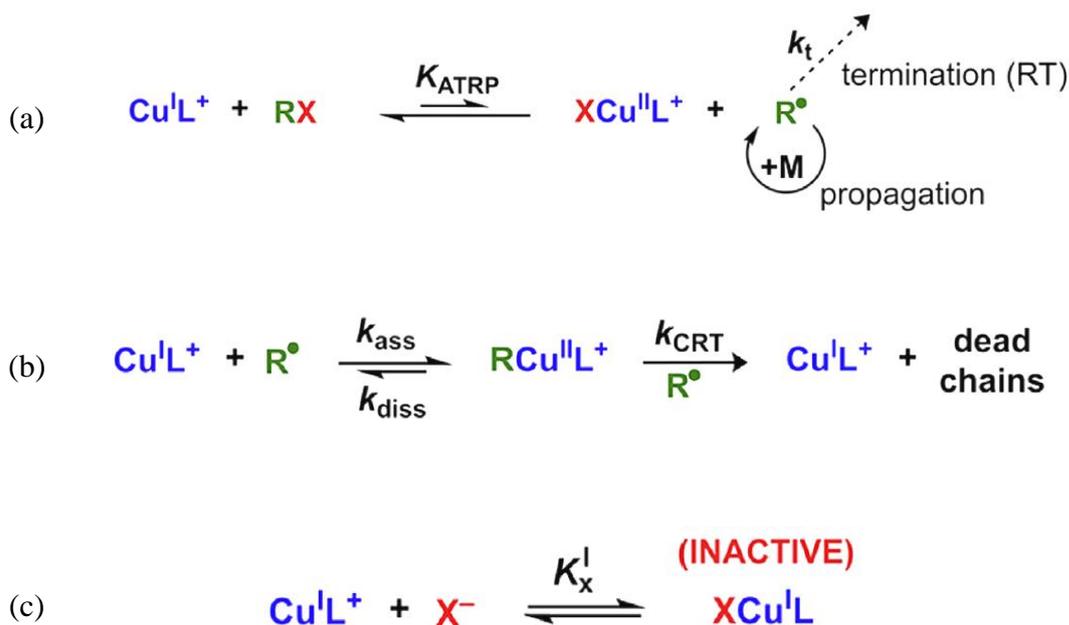
<sup>70</sup> Pintauer, T.; Zhou, P.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, (28), 8196-8197.

<sup>71</sup> Wang, Y.; Kwak, Y.; Buback, J.; Buback, M.; Matyjaszewski, K., *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, (12), 1367-1370.

<sup>72</sup> Smolne, S.; Buback, M., *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, (8), 894-902.

<sup>73</sup> Tang, W.; Tsarevsky, N.V.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, (5) 1598-1604.

<sup>74</sup> Wang, Y.; Soerensen, N.; Zhong, M.; Schroeder, H.; Buback, M.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2013**, *46*, (3), 683-691.



**Figura 5.1:** (a) equilibrio ATRP in presenza della sola terminazione radicalica convenzionale (RT), senza aggiunta di un catturatore di radicali; (b) *catalytic radical termination*, (c) associazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  con ioni alogenuro.

I possibili percorsi di reazione sono riportati in Figura 5.1. La reazione (c) è senza dubbio trascurabile in assenza di ioni  $\text{X}^-$  in eccesso rispetto a quelli che derivano dall'attivazione dell'alogenuro alchilico  $\text{RX}$  e che si legano quantitativamente a  $\text{Cu}^{\text{II}}$ . Per quanto riguarda il percorso (b) è stato ampiamente dimostrato che il suo effetto è trascurabile se si lavora con un eccesso di  $\text{RX}$  rispetto a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .<sup>56</sup>

Il nuovo metodo messo a punto per la misura di  $K_{\text{ATRP}}$  prevede di seguire la scomparsa di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  nel corso della sua reazione con l'iniziatore  $\text{MBrP}$  mediante cronoamperometria (CA) con elettrodo a disco rotante (RDE), scegliendo opportunamente il potenziale applicato,  $E_{\text{app}}$ , costante nel tempo e la velocità di rotazione di RDE (pari a 2500 rpm nel presente lavoro). In tale modo, con la stessa tecnica impiegata per la determinazione di  $k_{\text{act}}$ , ma utilizzando un largo eccesso di  $\text{RX}$  per sopprimere la CRT e senza l'aggiunta del TEMPO (*radical scavenger*, necessario nelle misure di  $k_{\text{act}}$  per isolare cinematicamente lo step di attivazione) è possibile studiare l'equilibrio ATRP in diversi ambienti di reazione. Mescolando  $\text{MBrP}$  e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  la reazione di attivazione parte con velocità di attivazione  $v_{\text{act}}$  maggiore della velocità di disattivazione  $v_{\text{deact}}$  (reazione opposta), ma dopo pochi secondi la reazione raggiunge una condizione di equilibrio con  $v_{\text{act}} = v_{\text{deact}}$ .

Poiché in genere  $K_{\text{ATRP}} \ll 1$ , questa situazione di equilibrio produce  $R^\bullet$  ad una concentrazione molto bassa. Tuttavia, il radicale è coinvolto nelle reazioni di terminazione che tendono a spostare l'equilibrio ATRP verso destra. Infatti, la risposta del sistema alla perturbazione provocata dalla terminazione di  $R^\bullet$  è l'immediato ripristino della condizione di equilibrio,  $v_{\text{act}} = v_{\text{deact}}$ . Quindi dal punto di vista cinetico la reazione procede da sinistra verso destra in condizioni di quasiequilibrio  $v_{\text{act}} \approx v_{\text{deact}}$ , producendo un accumulo di  $[\text{X-Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  nel tempo.

In condizioni di controllo diffusivo, si monitora l'ossidazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  durante la reazione di attivazione registrando l'andamento dell'intensità di corrente in funzione del tempo. In assenza di  $\text{RX}$ , non si verificano reazioni a carico di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ ; pertanto, applicando  $E_{\text{app}}$  all'elettrodo rotante si osserva una corrente limite costante ( $i_{\text{L}}$ ). Una volta iniettato l'iniziatore  $\text{RX}$  in cella, si assiste al decadimento di  $i_{\text{L}}$ , causato dal calo della concentrazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ .

La dipendenza di  $i_{\text{L}}$  da  $C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}$  è espressa dall'equazione di Levich:

$$i_{\text{L}} = 0.62nFAD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+} \quad [5.1]$$

dove  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) è il coefficiente di diffusione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$ ,  $n$  è il numero di elettroni scambiati,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) è l'area attiva dell'elettrodo,  $F$  è la costante di Faraday,  $\nu$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) è la viscosità cinematica del mezzo e  $\omega$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ) è la velocità angolare dell'elettrodo rotante. La concentrazione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  in un dato istante,  $C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}$ , è stata determinata grazie alla seguente relazione, introdotta in precedenza per la determinazione di  $k_{\text{act}}$ :

$$\frac{i_{\text{L}}}{i_{\text{L}}^0} = \frac{C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}}{C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^0} \quad [5.2]$$

con  $C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^0$  concentrazione iniziale di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $i_{\text{L}}^0$  valore iniziale della corrente limite.

L'equazione introdotta da Fischer e Fukuda per il calcolo di  $K_{\text{ATRP}}$ , che tiene conto dell'accumulo di  $[\text{XCu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  dovuto alla terminazione radicalica, definisce una relazione lineare tra la concentrazione del disattivatore e  $t^{1/3}$ , valida in condizioni di  $C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^0 = C_{\text{RX}}^0$ :

$$Y = (6k_{\text{t}} K_{\text{ATRP}}^2 I_0^2 C_0^2)^{1/3} t^{1/3} \quad [5.3]$$

con  $Y = C_{[\text{X-Cu}^{\text{II}}\text{L}]^+}$  concentrazione del disattivatore,  $C_0 = C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^0$  e  $I_0 = C_{\text{RX}}^0$ . Tuttavia, Tang *et al.*, avendo dimostrato che tale equazione non è valida per equilibri ATRP veloci, per i quali si osserva una curvatura nei grafici di  $Y$  contro  $t^{1/3}$ , hanno apportato all'equazione originaria alcune modifiche, delle quali è stata testata la

validità a livello sperimentale. Le relazioni di Tang *et al.* per  $C_0 = I_0$  e  $C_0 \neq I_0$  sono rispettivamente:

$$F(Y) = \left( \frac{C_0^2}{3(C_0-Y)^3} - \frac{C_0}{(C_0-Y)^2} + \frac{1}{C_0-Y} \right) = 2k_t K_{\text{ATRP}}^2 t + c' \quad [5.4]$$

$$F(Y) = \left( \frac{I_0 C_0}{(C_0 - I_0)} \right)^2 \left( \frac{1}{C_0^2 (I_0 - Y)} + \frac{2}{C_0 I_0 (C_0 - I_0)} \ln \left( \frac{I_0 - Y}{C_0 - Y} \right) + \frac{1}{I_0^2 (C_0 - Y)} \right) = 2k_t K_{\text{ATRP}}^2 t + c'' \quad [5.5]$$

dove  $c'$  e  $c''$  sono costanti,  $k_t$  è la costante di velocità della terminazione radicalica (si assume  $k_t = 2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  per reazioni di terminazione di piccole molecole in svariati solventi)<sup>75</sup> e la concentrazione del disattivatore è calcolabile come segue:

$$Y = C_{[\text{X-Cu}^{\text{II}}\text{L}]^+} = C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+} - C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+} \quad [5.6]$$

Dopo aver ottenuto la pendenza del tratto lineare della curva  $F(Y)$  vs.  $t$  mediante regressione lineare,  $K_{\text{ATRP}}$  si determina con la relazione sottostante:

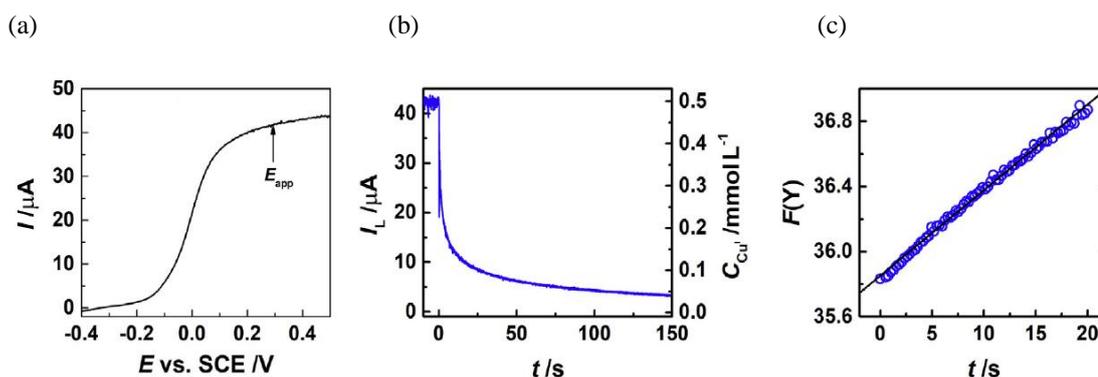
$$K_{\text{ATRP}} = \sqrt{\frac{\text{pendenza}}{2k_t}} \quad [5.7]$$

Le equazioni [5.4] e [5.5] sono valide se nel sistema in esame non avvengono altri processi oltre all'attivazione, la disattivazione e la terminazione biradicalica convenzionale. Pertanto, è necessario rendere trascurabile il contributo della CRT, che instaura un equilibrio competitivo con la RT, particolarmente rilevante per i radicali secondari. Nel caso della reazione di MBrP e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ , il radicale propionile  $\text{CH}_3\text{OC}(\text{O})\text{CH}(\text{CH}_3)^\bullet$  termina rapidamente mediante sia RT sia CRT.<sup>76</sup>

La Figura 5.2 illustra un esempio di determinazione di  $K_{\text{ATRP}}$  mediante cronoamperometria (CA) su elettrodo a disco rotante.<sup>56</sup> Dapprima si registra una LSV per scegliere il valore di  $E_{\text{app}}$  ideale per l'esperimento di CA per il monitoraggio della concentrazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  (Figura 5.2a,b), poi si calcola  $Y$ , la concentrazione istantanea di  $[\text{X-Cu}^{\text{II}}\text{L}]^+$  (Eq. [5.6]) e  $F(Y)$ . Infine si riporta in grafico  $F(Y)$  contro  $t$  che dovrebbe dare un andamento lineare, dalla cui pendenza si ricava la costante di equilibrio dell'ATRP.

<sup>75</sup> Fischer, H.; Paul, H., *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, (5), 200-206.

<sup>76</sup> Ribelli, T.; Augustine, K.; Fantin, M.; Krysz, P.; Poli, R.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules* **2017**.



**Figura 5.2:** (a) LSV di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.5 mM in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M, registrata su RDE di *glassy carbon* con velocità di scansione  $\nu = 0.005 \text{ V s}^{-1}$  e velocità di rotazione di RDE  $\omega = 2500 \text{ rpm}$ ;  
 (b) decadimento della corrente limite nel tempo e (c) elaborazione dei dati in accordo con l'equazione [5.5] per la determinazione di  $K_{\text{ATRP}}$  in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M,  $C_{\text{MBrP}}^0/C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+}^0 = 50$ ,

$$C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+}^0 = 0.5 \text{ mM}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C} \text{ e } \omega = 2500 \text{ rpm.}^{56}$$

Nel presente lavoro di tesi la cronoamperometria con elettrodo a disco rotante (RDE) ha consentito di misurare  $K_{\text{ATRP}}$  seguendo l'ossidazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  (generato *in situ* a partire da  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$  e TPMA) durante la reazione di attivazione.

Gli esperimenti sono stati condotti in diversi ambienti di reazione:  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF, DMSO e nelle miscele binarie di questi con MA (1/1 v/v), sia in ambiente anidro sia in presenza di 10.71% di  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v), DMF, DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v), DMSO, DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v),  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1 v/v),  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  (45/45/10 v/v/v), DMF/MA (1/1 v/v), DMF/MA/ $\text{H}_2\text{O}$  (45/45/10 v/v/v), DMSO/MA (1/1 v/v), DMSO/MA/ $\text{H}_2\text{O}$  (45/45/10 v/v/v).

Si è deciso di lavorare nelle seguenti condizioni sperimentali:

- $C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+}^0 = 0.3 \text{ mM}$ , valore sufficientemente basso da permettere di seguire il decadimento di  $i_L$  per almeno 5 secondi anche negli ambienti in cui la reazione di attivazione è molto rapida (DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  90/10 v/v e DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  90/10 v/v);
- $C_{\text{MBrP}}^0 = 15 \text{ mM}$ , in modo da ottenere  $C_{\text{RX}}^0/C_{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}^0 = 50$  (per l'analisi dati si è quindi scelto di esprimere  $F(Y)$  con l'equazione [5.5]);
- $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V}$ , nella zona di corrente limite anodica, in cui l'ossidazione di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+$  ha la massima velocità e avviene in condizioni di controllo del trasporto di massa;
- $\omega = 2500 \text{ rpm}$ , tale da assicurare un'adeguata corrente limite;
- $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

- $\Delta t = 0.1$  s, ossia effettuando una campionatura ogni decimo di secondo nel corso della cronoamperometria;
- in assenza di TEMPO (catturatore di radicali).

La procedura sperimentale per la determinazione di  $K_{\text{ATRP}}$  è simile a quella illustrata nel capitolo 4 per gli esperimenti finalizzati alla misura di  $k_{\text{act}}$ : in tutti gli esperimenti effettuati, dapprima sono stati introdotti in cella l'elettrolita di supporto ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M) e l'ancoretta magnetica, quindi il solvente o la miscela solvente/MA, solvente/ $\text{H}_2\text{O}$  o solvente/MA/ $\text{H}_2\text{O}$ . Dopo aver degasato la soluzione con gas inerte per alcuni minuti, si è verificata l'assenza di impurezze elettroattive e di  $\text{O}_2$  registrando una CV del bianco. Quindi si è introdotto il TPMA in eccesso del 5% rispetto al  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , in modo da garantire la complessazione quantitativa del rame aggiunto successivamente. Dopo aver avviato la rotazione dell'elettrodo a 2500 rpm e il monitoraggio della corrente e impostato  $E_{\text{app}}$ , è stata seguita la scomparsa di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ : poiché  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  nei sistemi contenenti DMF o DMSO disproporziona, si è scelto di introdurre  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{BF}_4]$  in cella a cronoamperometria avviata, solo dopo aver inserito tutti gli altri componenti tranne MBrP, aggiunto per ultimo, alcuni secondi dopo il  $\text{Cu}^{\text{I}}$ . Il complesso catalitico e l'iniziatore sono stati sempre introdotti in soluzione con una siringa, bucando un tappo di gomma che chiude uno dei colli della cella per evitare l'ingresso di  $\text{O}_2$ .

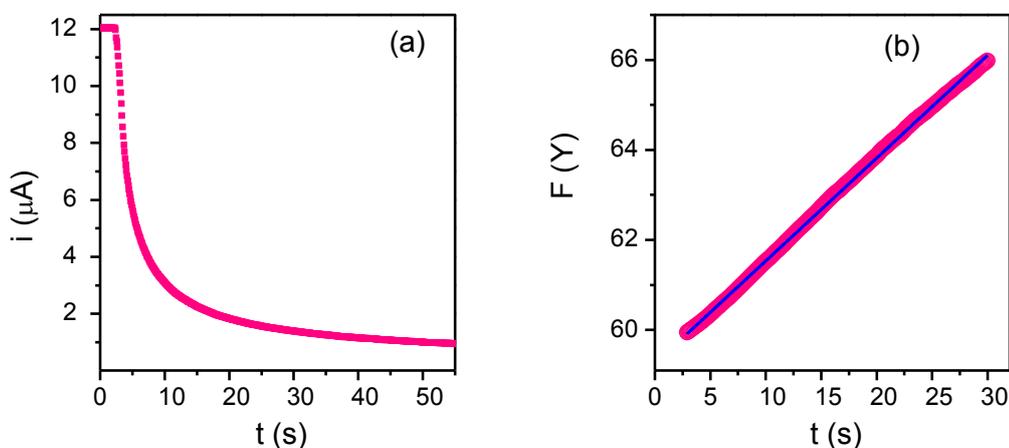
Il segnale strumentale riporta un valore di corrente iniziale pressoché nullo. Dopo l'aggiunta di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $i$  aumenta istantaneamente fino al valore di corrente limite di ossidazione,  $i_{\text{L,as}}$ , che si mantiene costante solo in  $\text{CH}_3\text{CN}$  puro, in cui  $\text{Cu}^{\text{I}}$  è stabile, mentre in tutti gli altri ambienti subisce una leggera diminuzione ( $< 5\%$ ) a causa della disproporzione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , che si verifica nei pochi secondi che intercorrono tra le iniezioni di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e di MBrP. Quando si introduce RX, la corrente diminuisce nel tempo a causa della reazione tra  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e l'alogenuro alchilico, tendendo a zero al termine della reazione. Dopo aver registrato la cronoamperometria, in ogni esperimento è stata eseguita una voltammetria ciclica per verificare la presenza di  $[\text{Br-Cu}^{\text{II}}\text{L}]^+$ .

I dati sperimentali sono stati elaborati grazie alle equazioni [5.2] e [5.6] noti i valori di corrente limite iniziale (corrispondente all'iniezione di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ) e istantanea. Ponendo in grafico  $F(Y)$  in funzione del tempo, si ottiene una retta con pendenza pari a  $2k_t K_{\text{ATRP}}^2$ .  $K_{\text{ATRP}}$  è stata determinata nei vari ambienti di reazione effettuando con Excel o con Origin 9.0 la regressione lineare dei dati.

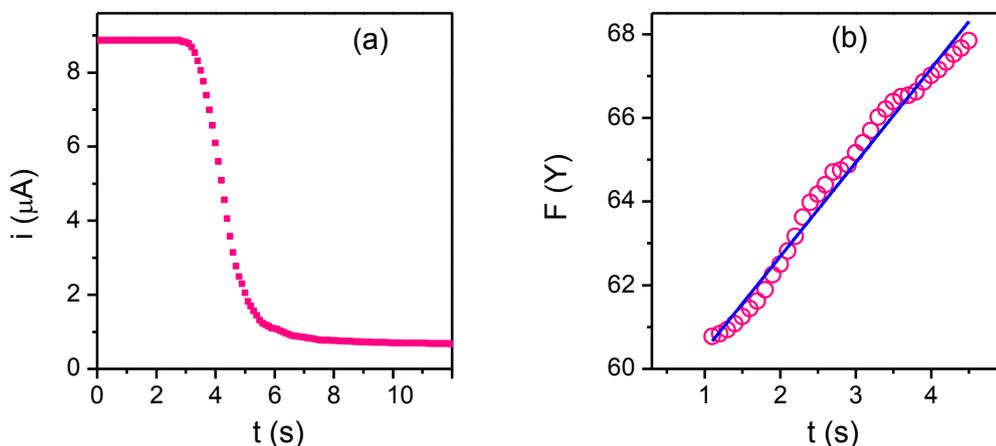
Ai fini della riproducibilità dei dati, ogni esperimento è stato ripetuto almeno tre volte.  $K_{\text{ATRP}}$  è stata quindi calcolata nei diversi ambienti come media aritmetica dei valori ottenuti nelle cronoamperometrie registrate in ogni soluzione.

Di seguito si riportano a titolo d'esempio (a) il cronoamperogramma e (b) l'elaborazione dei dati per la determinazione di  $K_{\text{ATRP}}$  del sistema MBrP e  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  in DMSO (Figura 5.3) e DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v) (Figura 5.4).

I grafici relativi agli altri ambienti di reazione sono riportati in Appendice C.



**Figura 5.3:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V vs. Ag/AgI}$  e  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3 \text{ mM} + \text{MBrP } 15 \text{ mM}$  in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 0.1 \text{ mM}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.4:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V vs. Ag/AgI}$  e  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3 \text{ mM} + \text{MBrP } 15 \text{ mM}$  in DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 0.1 \text{ mM}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Le Tabelle 5.1 e 5.2 riportano i valori di  $K_{\text{ATRP}}$ , determinati come media aritmetica delle singole determinazioni effettuate in un dato ambiente e quelli di  $k_{\text{deact}}$ , calcolati come rapporto tra la costante di velocità di attivazione e la

corrispondente costante di equilibrio ATRP. I valori di  $K_{\text{ATRP}}$  determinati in  $\text{CH}_3\text{CN}$  e DMF puri sono in accordo con dati di letteratura disponibili,<sup>56</sup> mentre negli altri casi non è stato possibile confrontare i risultati ottenuti nella presente tesi con pubblicazioni scientifiche.

**Tabella 5.1:** Valori di  $K_{\text{ATRP}}$ ,  $k_{\text{act}}$  e  $k_{\text{deact}}$  per la reazione di MBrP con  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  nei solventi puri e nelle miscele binarie di questi con acqua a  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Ambiente di reazione	$K_{\text{ATRP}}$	$k_{\text{act}}$ ( $\text{M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ )	$k_{\text{deact}}$ ( $\text{M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{CN}$	$(3.40 \pm 0.12) \times 10^{-6}$	$180 \pm 1$	$(5.29 \pm 0.22) \times 10^7$
$\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (90/10 v/v)	$(1.74 \pm 0.02) \times 10^{-5}$	$711 \pm 9$	$(4.09 \pm 0.10) \times 10^8$
DMF	$(1.53 \pm 0.02) \times 10^{-5}$	$1061 \pm 38$	$(6.93 \pm 0.34) \times 10^7$
DMF/ $\text{H}_2\text{O}$ (90/10 v/v)	$(2.25 \pm 0.14) \times 10^{-5}$	$3961 \pm 77$	$(1.76 \pm 0.14) \times 10^8$
DMSO	$(6.62 \pm 0.15) \times 10^{-6}$	$4861 \pm 93$	$(7.34 \pm 0.30) \times 10^8$
DMSO/ $\text{H}_2\text{O}$ (90/10 v/v)	$(2.26 \pm 0.14) \times 10^{-5}$	$> 5 \times 10^3$	$> 10^8$

L'andamento di  $K_{\text{ATRP}}$  nei solventi puri è il seguente:  $\text{CH}_3\text{CN} < \text{DMSO} < \text{DMF}$ . La costante di velocità di disattivazione varia invece con lo stesso *trend* registrato per  $k_{\text{act}}$  ( $\text{DMSO} > \text{DMF} > \text{CH}_3\text{CN}$ ). Ciò significa che quanto più è veloce la reazione di attivazione in un solvente rispetto ad un altro, tanto più lo è la disattivazione.

E' opportuno sottolineare che mentre  $k_{\text{act}}$  in DMF è sensibilmente più grande che in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , per  $k_{\text{deact}}$  la variazione più significativa (pari ad un ordine di grandezza) si registra passando da DMF a DMSO: per questo, l'andamento di  $K_{\text{ATRP}}$  nei tre solventi puri è diverso rispetto a quello delle due costanti di velocità.

L'aggiunta di una piccola quantità di acqua ai solventi ha sulla costante di equilibrio lo stesso effetto già discusso per  $k_{\text{act}}$ :  $K_{\text{ATRP}}$  aumenta passando da  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF e DMSO puri alle corrispondenti miscele binarie con acqua.  $K_{\text{ATRP}}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  è 512% del valore in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , mentre nelle miscele binarie di DMF e DMSO è rispettivamente 147% e 341% del valore nei solventi puri. L'acetonitrile risulta pertanto il solvente più sensibile all'azione dell'acqua sulla costante di equilibrio.

L'effetto dell'acqua sulla cinetica di disattivazione è dato, come nel caso di  $k_{\text{act}}$  e  $K_{\text{ATRP}}$ , dalla variazione di  $k_{\text{deact}}$ . Poichè  $k_{\text{deact}} = k_{\text{act}}/K_{\text{ATRP}}$  e sia  $k_{\text{act}}$  sia  $K_{\text{ATRP}}$

aumentano in presenza d'acqua, l'effetto di quest'ultima su  $k_{\text{deact}}$  dipenderà dai relativi aumenti di  $k_{\text{act}}$  e  $K_{\text{ATRP}}$ . Infatti questi due parametri aumentano più o meno in misure uguali in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  per cui l'effetto dell'acqua su  $k_{\text{deact}}$  è trascurabile, mentre in  $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$  si osserva un aumento di  $k_{\text{deact}}$  di 254%. In  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v), in mancanza del dato relativo a  $k_{\text{act}}$ , non è stato possibile determinare  $k_{\text{deact}}$ . Tuttavia è lecito ipotizzare che, come osservato negli altri due solventi, l'effetto dell'acqua su  $k_{\text{deact}}$  non sarà molto grande.

Si esamineranno ora i valori di  $K_{\text{ATRP}}$  e  $k_{\text{deact}}$  nelle miscele solvente/monomero e in quelle ternarie solvente/MA/ $\text{H}_2\text{O}$  (45/45/10 v/v/v), in modo da analizzare l'effetto del monomero sull'equilibrio ATRP e sulla reazione di disattivazione, in ambiente anidro e in presenza del 10.71% di  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Tabella 5.2:** Valori di  $K_{\text{ATRP}}$ ,  $k_{\text{act}}$  e  $k_{\text{deact}}$  per la reazione di attivazione di MBrP da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  nelle miscele binarie solvente/MA e in quelle ternarie solvente/MA/acqua a 25 °C.

Ambiente di reazione	$K_{\text{ATRP}}$	$k_{\text{act}}$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$k_{\text{deact}}$ ( $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ )
$\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1 v/v)	$(1.70 \pm 0.20) \times 10^{-6}$	$108 \pm 4$	$(6.35 \pm 0.98) \times 10^7$
$\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v/v)	$(3.82 \pm 0.13) \times 10^{-6}$	$125 \pm 21$	$(3.27 \pm 0.66) \times 10^7$
$\text{DMF}/\text{MA}$ (1/1 v/v)	$(9.37 \pm 0.52) \times 10^{-7}$	$95 \pm 19$	$(1.02 \pm 0.77) \times 10^8$
$\text{DMF}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v/v)	$(2.75 \pm 0.02) \times 10^{-6}$	$144 \pm 23$	$(5.24 \pm 0.87) \times 10^7$
$\text{DMSO}/\text{MA}$ (1/1 v/v)	$(1.01 \pm 0.02) \times 10^{-6}$	$101 \pm 4$	$(1.00 \pm 0.06) \times 10^8$
$\text{DMSO}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v/v)	$(2.75 \pm 0.03) \times 10^{-6}$	$116 \pm 7$	$(4.22 \pm 0.30) \times 10^7$

In presenza di metilacrilato,  $K_{\text{ATRP}}$  diminuisce rispetto ai valori nei solventi puri, come era stato riscontrato per  $k_{\text{act}}$ . In particolare, la costante di equilibrio in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  è la metà di quella in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (in accordo con dati di letteratura disponibili), in  $\text{DMF}/\text{MA}$  è pari al 6.1% del valore determinato in  $\text{DMF}$  pura, in  $\text{DMSO}/\text{MA}$  è il 15.3% di  $K_{\text{ATRP}}$  in  $\text{DMSO}$ . In altre parole, nelle miscele solvente/monomero (50/50) la costante di equilibrio ATRP diminuisce di un fattore 2, 16 e 6.5, rispettivamente in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{DMF}$ ,  $\text{DMSO}$ . Analogamente a quanto visto per  $k_{\text{act}}$  nel capitolo 4, la presenza del monomero determina un appiattimento dei valori di  $K_{\text{ATRP}}$  rispetto ai solventi puri. La costante di equilibrio è infatti  $\approx 10^{-6}$  in tutte e tre le miscele solvente/MA (1/1 v/v).

L'effetto del monomero sulla reazione di disattivazione è diverso nei vari ambienti di reazione:  $k_{\text{deact}}$  aumenta rispettivamente del 20% e del 47.2% passando da  $\text{CH}_3\text{CN}$  e DMF alle corrispondenti miscele binarie con il monomero, mentre in DMSO/MA la costante diminuisce dell'86.4% rispetto al valore in DMSO puro.

L'aumento di  $k_{\text{deact}}$  in  $\text{CH}_3\text{CN/MA}$  e DMF/MA si verifica poichè in questi ambienti  $k_{\text{act}}$  diminuisce in misura minore rispetto a  $K_{\text{ATRP}}$ : passando dal solvente puro alla miscela, il calo di  $k_{\text{act}}$  e  $K_{\text{ATRP}}$  è rispettivamente pari al 40% e al 50% per  $\text{CH}_3\text{CN}$ , al 91% e al 93.9% per DMF. Al contrario, in DMSO/MA il calo di  $k_{\text{act}}$  rispetto al solvente puro è più significativo di quello della costante di equilibrio:  $k_{\text{act}}$  diminuisce del 97.9%, mentre il calo di  $K_{\text{ATRP}}$  è dell'84.7%.

L'aggiunta del 10.71% di  $\text{H}_2\text{O}$  alle miscele solvente/MA fa in tutti i casi aumentare  $K_{\text{ATRP}}$  e diminuire  $k_{\text{deact}}$ , spostando l'equilibrio ATRP a destra, a favore della reazione di attivazione, in linea con i risultati discussi nel precedente capitolo 4 e con i dati di letteratura esposti nel capitolo 1.

La costante di equilibrio in presenza di  $\text{H}_2\text{O}$  è, nelle miscele ternarie di solvente/MA/ $\text{H}_2\text{O}$  (45/45/10 v/v/v) con  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF e DMSO, rispettivamente 2.25, 2.93 e 2.72 volte maggiore del valore determinato in solvente/MA (1/1 v/v).

La costante di velocità di disattivazione risulta all'incirca dimezzata per effetto dell'acqua:  $k_{\text{deact}}$  in  $\text{CH}_3\text{CN/MA/H}_2\text{O}$  e DMF/MA/ $\text{H}_2\text{O}$  è 51% della costante in assenza di acqua, mentre nella miscela ternaria di DMSO, metilacrilato e acqua risulta pari a 42% del valore calcolato nella corrispondente miscela binaria.



## 6. CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi è stato svolto con l'obiettivo di studiare come cambia la reazione di attivazione di MBrP da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  a seguito dell'aggiunta di piccole quantità di acqua all'ambiente di reazione in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF, DMSO e nelle miscele di questi con MA (1/1 v/v). L'iniziatore MBrP è stato scelto come modello della specie dormiente durante l'ATRP del metilacrilato.

La prima parte del lavoro è stata dedicata alla caratterizzazione voltammetrica dei complessi binari e ternari di rame negli ambienti sopra indicati, in presenza di quantità crescenti di acqua, in modo da valutare l'effetto di questa sulle proprietà redox delle coppie  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ .

In assenza di ioni  $\text{Br}^-$ , le aggiunte progressive di  $\text{H}_2\text{O}$  determinano apprezzabili variazioni di  $E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+}^{\ominus}$  solo in  $\text{CH}_3\text{CN}$  e nella miscela di questo con MA al 50% in volume: il potenziale standard diminuisce da -409 mV a -447 mV in  $\text{CH}_3\text{CN}$  e da -379 mV a -430 mV in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ , mentre negli altri ambienti si mantiene pressoché costante, oscillando intorno a -620 mV in DMF, -500 mV in DMF/MA, -610 mV in DMSO, -500 mV in DMSO/MA. Pertanto, per effetto dell'acqua il complesso binario assume maggiore potere riducente (quindi più efficacia ai fini della catalisi ATRP) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  puro e in miscela col monomero, mentre il potenziale standard del catalizzatore non viene influenzato dalla presenza d'acqua fino a *ca* 11% in volume negli altri due solventi e nelle loro miscele con MA.

Complessivamente  $E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+}^{\ominus}$  risulta più negativo in DMF e varia nel seguente ordine:  $\text{DMF} < \text{DMSO} < \text{DMF}/\text{MA} \approx \text{DMSO}/\text{MA} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ .

Per effetto dell'acqua il rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  tra le costanti di stabilità rispettivamente di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  e  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  aumenta in  $\text{CH}_3\text{CN}$  e  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ , mentre diminuisce in DMF, DMF/MA, DMSO e DMSO/MA. Sapendo che minore è il rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  maggiore è la stabilità di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  rispetto a  $\text{Cu}^{\text{I}}$ , quindi più veloce la reazione di attivazione dell'ATRP (in quanto il catalizzatore è più forte come riducente), si può affermare che anche l'analisi della stabilità relativa dei complessi di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  conferma DMF e DMSO come gli ambienti in cui è più conveniente condurre l'eATRP di MA.

In presenza di ioni bromuro, per effetto della crescente concentrazione di acqua il potenziale standard della coppia  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$  aumenta da -662 mV a -519 mV in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , da -681 mV a -486 mV in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ , da -708 mV a -

657 mV in DMF, da -703 a -568 mV in DMF/MA, da -692 mV a -671 mV in DMSO, da -672 mV a -581 mV in DMSO/MA.

Confrontando questi valori con quelli misurati per la coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  negli stessi ambienti di reazione, si nota che la presenza di ioni  $\text{Br}^-$  determina una notevole stabilizzazione per i complessi ternari di  $\text{Cu}^{\text{II}}$  rispetto a quelli di  $\text{Cu}^{\text{I}}$ .

Dall'esame di  $\Delta E_p$  nei solventi puri e nelle miscele solvente/MA in ambiente anidro e in presenza del 10.71% di  $\text{H}_2\text{O}$ , è stato possibile ricavare una misura della cinetica del TE tra l'elettrodo e la coppia redox  $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ . In generale, il TE dei complessi binario e ternario di rame e TPMA è quasi-reversibile: i valori della separazione dei picchi risultano sempre superiori al valore teorico di  $\Delta E_p$  per un sistema nerstiano (pari a 57 mV a 25 °C) e compresi tra 70 mV e 148 mV. In tutti i sistemi analizzati, tranne per la coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  in DMSO, l'effetto del 10.71 vol% di  $\text{H}_2\text{O}$  fa aumentare  $\Delta E_p$  rispetto all'ambiente anidro, rendendo più marcata l'irreversibilità del responso voltammetrico e quindi più lento il trasferimento elettronico. In presenza di acqua, la cinetica elettrodoica per il complesso binario ha comportamento maggiormente reversibile in DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E_p = 84$  mV), cui seguono  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E_p = 85$  mV), mentre presenta minor reversibilità in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E_p = 130$  mV) e  $\text{DMSO}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E_p = 104$  mV); per quanto riguarda invece la coppia  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ , il più alto grado di reversibilità si ha in DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E_p = 81$  mV), seguita da  $\text{DMSO}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E_p = 84$  mV), mentre la lentezza del TE è più accentuata nella miscela ternaria  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta E_p = 148$  mV). Sebbene in generale il TE sia maggiormente reversibile in ambiente anidro, in presenza di acqua i valori più bassi di  $\Delta E_p$  sono stati registrati in DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  sia per il complesso binario sia per quello ternario.

I risultati sperimentali indicano come ambiente più adatto per la catalisi ATRP la miscela DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v), in cui sono stati registrati i valori più negativi di  $E^\ominus$  della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  e il minor valore del rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$ . Inoltre, questo sistema presenta maggior grado di reversibilità del trasferimento elettronico rispetto agli altri ambienti contenenti il 10.71 vol% di acqua.

L'analisi voltammetrica ha infine consentito di studiare come variano i coefficienti di diffusione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  in funzione della percentuale di acqua in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF e DMSO puri e in miscela con MA. In generale, i coefficienti sono compresi tra  $5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e  $9 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  e, in un dato ambiente, i valori di  $D$  del complesso binario si mantengono inferiori a quelli di  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  in tutto il range 0-11.76% di  $\text{H}_2\text{O}$ : il complesso ternario si muove più velocemente in soluzione perché l'aggiunta di ioni  $\text{Br}^-$  fa diminuire la carica del

complesso. Al contrario dei valori di  $D$  di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ , che rimangono pressoché costanti, quelli di  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  risentono della concentrazione crescente di acqua nei solventi puri con un *trend* leggermente discendente.

Nella seconda parte della tesi sono state determinate, mediante cronoamperometria con RDE, le costanti di velocità della reazione di attivazione ( $k_{\text{act}}$ ) di MBrP da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF e DMSO puri e nelle miscele con MA al 50% in volume, in ambiente anidro e in presenza del 10.71% di  $\text{H}_2\text{O}$ . L'effetto dell'acqua è, sia per i solventi puri sia per le miscele, l'aumento di  $k_{\text{act}}$  rispetto all'ambiente anidro.

La velocità della reazione di attivazione mostra il seguente andamento:  $\text{DMSO} > \text{DMF} \gg \text{CH}_3\text{CN}$  sia per i solventi anidri sia in presenza di acqua.

Passando da  $\text{CH}_3\text{CN}$ , DMF e DMSO alle corrispondenti miscele con MA,  $k_{\text{act}}$  diminuisce rispettivamente da 180 a  $108 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , da 1061 a  $95 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e da 4861 a  $101 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . L'effetto del monomero è pertanto duplice: la presenza di MA da un lato rallenta la reazione di attivazione rispetto al solvente puro, dall'altro determina un *levelling* delle costanti di velocità, tale per cui non si apprezza il contributo del solvente alla cinetica di attivazione di MBrP da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ .

Anche in presenza di MA l'aggiunta del 10.71 vol% di acqua migliora la cinetica di attivazione di RX:  $k_{\text{act}}$  aumenta del 16%, del 52% e del 15% rispettivamente in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DMF}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{DMSO}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  (45/45/10 v/v/v) in confronto alle corrispondenti miscele binarie solvente/MA. La miscela  $\text{DMF}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  è quella che risente maggiormente dell'effetto accelerante dell'acqua e, rispetto alle altre due miscele ternarie, fa registrare un valore di  $k_{\text{act}}$  maggiore ( $144 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  contro  $125 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  e  $116 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  in  $\text{DMSO}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ ).

Complessivamente, in assenza di monomero, il sistema in cui la reazione di attivazione risulta più veloce è  $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ , in cui  $k_{\text{act}}$ , maggiore di  $5000 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , va oltre il limite di validità della cronomamperometria con RDE. Per quanto riguarda le miscele con MA, che rappresentano le tipiche condizioni in cui viene condotta l'ATRP, il valore più alto di  $k_{\text{act}}$  è stato osservato in  $\text{DMF}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ , nella quale peraltro  $E^\circ$  della coppia  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  e  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  risultano soddisfacenti ai fini della catalisi ATRP.

La terza parte della tesi ha previsto l'uso della cronoamperometria con RDE per la determinazione delle costanti di equilibrio dell'ATRP,  $K_{\text{ATRP}}$ , impiegando ancora una volta  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  come catalizzatore e MBrP come iniziatore, negli stessi ambienti scelti per la misura di  $k_{\text{act}}$ . Per ciascun sistema  $k_{\text{deact}}$  è stata quindi calcolata come rapporto tra  $k_{\text{act}}$  e  $K_{\text{ATRP}}$ .

L'andamento di  $K_{\text{ATRP}}$  nei solventi puri è il seguente:  $\text{CH}_3\text{CN} < \text{DMSO} < \text{DMF}$ . La costante di velocità di disattivazione varia invece con lo stesso *trend*

registrato per  $k_{\text{act}}$  (DMSO > DMF > CH<sub>3</sub>CN): quanto più è veloce la reazione di attivazione in un solvente rispetto ad un altro, tanto più lo è la disattivazione, ma non nella stessa misura, altrimenti  $K_{\text{ATRP}}$  resterebbe invariata.

L'aggiunta di *ca* 11 vol% di acqua nei solventi puri fa aumentare  $K_{\text{ATRP}}$  di circa 5 volte per CH<sub>3</sub>CN, 3.4 volte per DMSO e 1.5 volte per DMF.

L'effetto dell'acqua su  $k_{\text{deact}}$  dipende dai relativi aumenti di  $k_{\text{act}}$  e  $K_{\text{ATRP}}$ . In CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O, questi due parametri aumentano più o meno in misure uguali, quindi il contributo dell'acqua alle variazioni di  $k_{\text{deact}}$  è trascurabile, mentre in DMF/H<sub>2</sub>O si osserva un aumento di  $k_{\text{deact}}$  di 254%. In DMSO/H<sub>2</sub>O, in mancanza del dato relativo a  $k_{\text{act}}$ , non è stato possibile determinare  $k_{\text{deact}}$ , tuttavia è ragionevole supporre che questa non risenta dell'aumentata concentrazione di acqua.

Nelle miscele solvente/metilacrilato,  $K_{\text{ATRP}}$  diminuisce di un fattore 2, 16 e 6.5 rispettivamente per CH<sub>3</sub>CN, DMF e DMSO e risulta circa pari a 10<sup>-6</sup> in tutte e tre i sistemi. La presenza del monomero determina pertanto un appiattimento dei valori di  $K_{\text{ATRP}}$  rispetto ai solventi puri, analogamente a quanto riscontrato per  $k_{\text{act}}$ .

La presenza del monomero determina su  $k_{\text{deact}}$  un effetto diverso nei vari ambienti: la costante di disattivazione aumenta del 20% in CH<sub>3</sub>CN/MA e del 47.2% in DMF/MA poichè in queste miscele  $k_{\text{act}}$  diminuisce in misura minore rispetto a  $K_{\text{ATRP}}$ , mentre in DMSO/MA  $k_{\text{deact}}$  cala dell'86.4% a causa del maggiore abbassamento di  $k_{\text{act}}$  rispetto a  $K_{\text{ATRP}}$  in confronto al DMSO puro.

Nelle miscele ternarie con 10.71% di H<sub>2</sub>O,  $K_{\text{ATRP}}$  aumenta nelle miscele solvente/MA/H<sub>2</sub>O rispetto ai valori determinati in solvente/MA, mentre  $k_{\text{deact}}$  risulta all'incirca dimezzata per effetto dell'acqua. L'aumento di  $K_{\text{ATRP}}$  e la diminuzione di  $k_{\text{deact}}$  determinano lo spostamento dell'equilibrio ATRP a destra.

I dati voltammetrici e cronoamperometrici raccolti in questo lavoro di tesi confermano l'effetto accelerante dell'acqua sulla reazione di attivazione dell'ATRP del metilacrilato. L'utilizzo di un contenuto inferiore all'11% di acqua sul volume totale di fluido in cella ha consentito da un lato di minimizzare il contributo delle reazioni competitive rispetto all'ATRP, dall'altro di scongiurare la precipitazione del polimero formatosi nel corso della reazione.

Sarà possibile in futuro utilizzare questi risultati in esperimenti di sintesi di PMA o altri omopolimeri e copolimeri via *e*ATRP, studiando come si modificano i parametri fondamentali della polimerizzazione (quali MW, indice di polidispersione e così via) a seguito dell'aggiunta di piccole quantità di acqua a solventi organici.

Inoltre, si potranno effettuare ulteriori studi cinetici, con varie combinazioni di leganti, iniziatori e rapporti solvente/monomero/acqua, grazie alle numerose tecniche messe a disposizione dall'elettrochimica per analisi cinetiche. A seconda dell'attività

del catalizzatore, si può infatti scegliere la tecnica elettrochimica più opportuna per seguire una data reazione o confrontare i dati ottenuti con metodi diversi.

Per approfondire l'effetto dell'acqua sulla cinetica di attivazione dell'ATRP e sulla polimerizzazione, si dovrà portare avanti la ricerca sull'*e*ATRP in ambienti misti solvente organico/acqua cercando di massimizzare i vantaggi dell'acqua (alta velocità di polimerizzazione, basso costo, assenza di rischi per la salute umana e per l'ambiente), limitando le *side reactions* e mantenendo un buon controllo sul processo e quindi sulle proprietà finali del polimero.



# APPENDICE A

## A.1 POTENZIALI STANDARD DELLE COPPIE [Cu<sup>II</sup>TPMA]<sup>2+</sup>/[Cu<sup>I</sup>TPMA]<sup>+</sup> E [BrCu<sup>II</sup>TPMA]<sup>+</sup>/[BrCu<sup>I</sup>TPMA]

**Tabella A.1:** Dati voltammetrici per [Cu<sup>II</sup>TPMA]<sup>2+</sup> e ferrocene in CH<sub>3</sub>CN in assenza e in presenza di quantità crescenti di H<sub>2</sub>O.

H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{pa}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/Ag/I/T	$E_{pc}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/Ag/I/T	$E_{1/2}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/Ag/I/T	$E_{pa}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/Ag/I/T	$E_{pc}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/Ag/I/T	$E_{1/2}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/Ag/I/T	$\Delta E_p$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/Ag/I/T	$E_{1/2}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Fc <sup>+</sup> /Fc
0	0.850	0.788	0.819	0.445	0.375	0.410	0.070	-0.409
1.32	0.846	0.782	0.814	0.438	0.363	0.401	0.075	-0.413
2.6	0.840	0.775	0.807	0.426	0.345	0.386	0.081	-0.422
3.85	0.836	0.770	0.803	0.418	0.338	0.378	0.080	-0.425
5.06	0.831	0.767	0.799	0.407	0.328	0.368	0.079	-0.431
6.25	0.828	0.763	0.796	0.399	0.322	0.361	0.077	-0.435
7.41	0.821	0.756	0.788	0.391	0.315	0.353	0.076	-0.435
8.54	0.817	0.751	0.784	0.383	0.299	0.341	0.084	-0.443
9.64	0.814	0.748	0.781	0.377	0.290	0.334	0.087	-0.447
10.71	0.812	0.744	0.778	0.373	0.288	0.331	0.085	-0.447
11.76	0.808	0.740	0.774	0.367	0.285	0.326	0.082	-0.448

**Tabella A.2:** Dati voltammetrici per [BrCu<sup>II</sup>TPMA]<sup>+</sup> e ferrocene in CH<sub>3</sub>CN in assenza e in presenza di quantità crescenti di H<sub>2</sub>O.

H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{pa}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/Ag/I/T	$E_{pc}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/Ag/I/T	$E_{1/2}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/Ag/I/T	$E_{pa}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/Ag/I/T	$E_{pc}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/Ag/I/T	$E_{1/2}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/Ag/I/T	$\Delta E_p$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/Ag/I/T	$E_{1/2}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Fc <sup>+</sup> /Fc
0	0.997	0.933	0.965	0.339	0.267	0.303	0.072	-0.662
1.32	0.994	0.925	0.959	0.369	0.286	0.328	0.083	-0.632
2.6	0.989	0.919	0.954	0.386	0.306	0.346	0.080	-0.608
3.85	0.983	0.910	0.947	0.401	0.323	0.362	0.078	-0.585
5.06	0.979	0.907	0.943	0.408	0.329	0.369	0.079	-0.574
6.25	0.972	0.902	0.937	0.415	0.333	0.374	0.082	-0.563
7.41	0.969	0.898	0.933	0.428	0.338	0.383	0.090	-0.550
8.54	0.966	0.893	0.929	0.433	0.343	0.388	0.090	-0.541
9.64	0.960	0.891	0.926	0.436	0.347	0.392	0.089	-0.534
10.71	0.956	0.884	0.920	0.446	0.356	0.401	0.090	-0.519
11.76	0.951	0.883	0.917	0.445	0.362	0.404	0.083	-0.513

**Tabella A.3:** Dati voltammetrici per  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e ferrocene in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1 v/v) in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{1/2}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{\text{pa}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$\Delta E_{\text{p}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
0	1.022	0.957	0.990	0.656	0.565	0.611	0.091	-0.379
1.32	1.015	0.942	0.979	0.638	0.534	0.586	0.104	-0.393
2.6	1.024	0.919	0.972	0.615	0.508	0.562	0.107	-0.410
3.85	1.032	0.911	0.972	0.601	0.484	0.543	0.117	-0.429
5.06	1.004	0.898	0.951	0.587	0.456	0.522	0.131	-0.430
6.25	0.999	0.888	0.944	0.579	0.437	0.508	0.142	-0.436
7.41	0.993	0.884	0.939	0.578	0.477	0.528	0.101	-0.411
8.54	0.990	0.883	0.937	0.568	0.477	0.523	0.091	-0.414
9.64	0.985	0.866	0.926	0.565	0.438	0.502	0.127	-0.424
10.71	0.986	0.874	0.930	0.565	0.435	0.500	0.130	-0.430
11.76	0.983	0.870	0.927	0.563	0.439	0.501	0.124	-0.426

**Tabella A.4:** Dati voltammetrici per  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  e ferrocene in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1 v/v) in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{1/2}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{\text{pa}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$\Delta E_{\text{p}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
0	1.031	0.950	0.991	0.349	0.271	0.310	0.078	-0.681
1.32	1.019	0.945	0.982	0.394	0.301	0.348	0.093	-0.635
2.6	1.011	0.933	0.972	0.428	0.325	0.377	0.103	-0.596
3.85	1.000	0.927	0.964	0.455	0.337	0.396	0.118	-0.568
5.06	0.992	0.915	0.954	0.473	0.348	0.411	0.125	-0.543
6.25	0.984	0.910	0.947	0.483	0.358	0.421	0.125	-0.527
7.41	0.978	0.902	0.940	0.493	0.363	0.428	0.130	-0.512
8.54	0.975	0.895	0.935	0.506	0.370	0.438	0.136	-0.497
9.64	0.976	0.887	0.932	0.515	0.371	0.443	0.144	-0.489
10.71	0.980	0.887	0.934	0.522	0.374	0.448	0.148	-0.486
11.76	0.976	0.883	0.930	0.524	0.380	0.452	0.144	-0.478

**Tabella A.5:** Dati voltammetrici per  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e ferrocene in DMF in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/AgI/I	$E_{\text{pc}}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/AgI/I	$E_{1/2}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/AgI/I	$E_{\text{pa}}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/AgI/I	$E_{\text{pc}}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/AgI/I	$E_{1/2}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/AgI/I	$\Delta E_{\text{p}}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/AgI/I	$E_{1/2}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Fc <sup>+</sup> /Fc
0	1.017	0.947	0.982	0.395	0.324	0.360	-0.911	-0.622
1.32	1.006	0.939	0.972	0.391	0.308	0.350	-0.889	-0.623
2.6	1.000	0.933	0.966	0.383	0.309	0.346	-0.892	-0.620
3.85	0.996	0.926	0.961	0.373	0.304	0.339	-0.892	-0.622
5.06	0.997	0.920	0.958	0.371	0.298	0.335	-0.885	-0.624
6.25	0.991	0.917	0.954	0.365	0.294	0.330	-0.883	-0.624
7.41	0.982	0.914	0.948	0.368	0.288	0.328	-0.868	-0.620
8.54	0.974	0.905	0.940	0.358	0.284	0.321	-0.866	-0.619
9.64	0.975	0.898	0.936	0.362	0.279	0.321	-0.853	-0.616
10.71	0.965	0.899	0.932	0.356	0.272	0.314	-0.848	-0.618
11.76	0.967	0.891	0.929	0.350	0.267	0.309	-0.846	-0.620

**Tabella A.6:** Dati voltammetrici per  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  e ferrocene in DMF in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/AgI/I	$E_{\text{pc}}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/AgI/I	$E_{1/2}$ Fc <sup>+</sup> /Fc vs. Ag/AgI/I	$E_{\text{pa}}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/AgI/I	$E_{\text{pc}}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/AgI/I	$E_{1/2}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/AgI/I	$\Delta E_{\text{p}}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Ag/AgI/I	$E_{1/2}$ Cu <sup>II</sup> /Cu <sup>I</sup> vs. Fc <sup>+</sup> /Fc
0	1.006	0.935	0.971	0.299	0.226	0.263	-0.898	-0.708
1.32	1.000	0.930	0.965	0.302	0.231	0.267	-0.894	-0.698
2.6	0.995	0.920	0.957	0.296	0.226	0.261	-0.887	-0.696
3.85	0.988	0.918	0.953	0.296	0.226	0.261	-0.883	-0.692
5.06	0.982	0.910	0.946	0.299	0.226	0.263	-0.873	-0.684
6.25	0.978	0.906	0.942	0.306	0.228	0.267	-0.864	-0.675
7.41	0.975	0.901	0.938	0.306	0.229	0.268	-0.861	-0.670
8.54	0.970	0.893	0.931	0.305	0.227	0.266	-0.853	-0.665
9.64	0.966	0.889	0.927	0.304	0.228	0.266	-0.851	-0.661
10.71	0.960	0.885	0.923	0.306	0.225	0.266	-0.842	-0.657
11.76	0.958	0.882	0.920	0.311	0.219	0.265	-0.828	-0.655

**Tabella A.7:** Dati voltammetrici per  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e ferrocene in DMF/MA (1/1 v/v) in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{\text{pa}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$\Delta E_{\text{p}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
0	1.031	0.930	0.981	0.528	0.443	0.486	0.085	-0.495
1.32	1.023	0.922	0.973	0.519	0.434	0.477	0.085	-0.496
2.6	1.011	0.914	0.963	0.520	0.421	0.471	0.099	-0.492
3.85	1.004	0.906	0.955	0.503	0.415	0.459	0.088	-0.496
5.06	1.000	0.899	0.950	0.496	0.410	0.453	0.086	-0.497
6.25	0.994	0.893	0.944	0.487	0.405	0.446	0.082	-0.498
7.41	0.988	0.887	0.938	0.484	0.399	0.442	0.085	-0.496
8.54	0.982	0.883	0.933	0.480	0.389	0.435	0.091	-0.498
9.64	0.978	0.874	0.926	0.476	0.386	0.431	0.090	-0.495
10.71	0.973	0.871	0.922	0.471	0.381	0.426	0.090	-0.496
11.76	0.967	0.867	0.917	0.469	0.377	0.423	0.092	-0.494

**Tabella A.8:** Dati voltammetrici per  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  e ferrocene in DMF/MA (1/1 v/v) in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{\text{pa}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$\Delta E_{\text{p}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{Ag}/\text{I}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
0	1.014	0.935	0.975	0.311	0.232	0.272	0.079	-0.703
1.32	1.009	0.927	0.968	0.316	0.241	0.279	0.075	-0.690
2.6	1.007	0.915	0.961	0.327	0.248	0.288	0.079	-0.674
3.85	0.997	0.910	0.954	0.340	0.260	0.300	0.080	-0.654
5.06	0.989	0.903	0.946	0.354	0.270	0.312	0.084	-0.634
6.25	0.983	0.896	0.940	0.362	0.278	0.320	0.084	-0.620
7.41	0.977	0.889	0.933	0.363	0.279	0.321	0.084	-0.612
8.54	0.971	0.884	0.928	0.379	0.291	0.335	0.088	-0.593
9.64	0.966	0.877	0.922	0.386	0.297	0.342	0.089	-0.580
10.71	0.960	0.872	0.916	0.394	0.303	0.349	0.091	-0.568
11.76	0.956	0.865	0.911	0.398	0.308	0.353	0.090	-0.558

**Tabella A.9** Dati voltammetrici per  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e ferrocene in DMSO in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{1/2}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{\text{pa}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$\Delta E_{\text{p}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
0	0.970	0.869	0.919	0.349	0.261	0.305	0.088	-0.614
1.32	0.970	0.862	0.916	0.343	0.250	0.297	0.093	-0.619
2.6	0.963	0.855	0.909	0.336	0.249	0.293	0.087	-0.617
3.85	0.964	0.851	0.907	0.330	0.244	0.287	0.086	-0.620
5.06	0.959	0.848	0.904	0.330	0.240	0.285	0.090	-0.619
6.25	0.958	0.842	0.900	0.324	0.240	0.282	0.084	-0.618
7.41	0.955	0.836	0.896	0.323	0.237	0.280	0.086	-0.616
8.54	0.953	0.832	0.892	0.321	0.233	0.277	0.088	-0.615
9.64	0.951	0.830	0.891	0.316	0.231	0.274	0.085	-0.617
10.71	0.948	0.824	0.886	0.315	0.230	0.273	0.085	-0.613
11.76	0.944	0.819	0.882	0.313	0.222	0.268	0.091	-0.614

**Tabella A.10:** Dati voltammetrici per  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  e ferrocene in DMSO in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{1/2}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{\text{pa}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$\Delta E_{\text{p}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\Gamma$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
0	0.953	0.874	0.914	0.261	0.183	0.222	0.078	-0.692
1.32	0.952	0.868	0.910	0.264	0.185	0.225	0.079	-0.686
2.6	0.953	0.865	0.909	0.263	0.184	0.224	0.079	-0.686
3.85	0.957	0.856	0.907	0.265	0.189	0.227	0.076	-0.680
5.06	0.948	0.855	0.902	0.271	0.183	0.227	0.088	-0.675
6.25	0.958	0.846	0.902	0.273	0.180	0.227	0.093	-0.676
7.41	0.940	0.842	0.891	0.274	0.179	0.227	0.095	-0.665
8.54	0.942	0.839	0.891	0.271	0.170	0.221	0.101	-0.670
9.64	0.938	0.835	0.887	0.273	0.161	0.217	0.112	-0.670
10.71	0.938	0.833	0.886	0.274	0.156	0.215	0.118	-0.671
11.76	0.935	0.825	0.880	0.280	0.157	0.219	0.123	-0.662

**Tabella A.11:** Dati voltammetrici per  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e ferrocene in DMSO/MA (1/1 v/v) in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{\text{pa}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$\Delta E_{\text{p}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
0	0.978	0.902	0.940	0.476	0.393	0.435	-0.857	-0.506
1.32	0.970	0.892	0.931	0.463	0.380	0.422	-0.848	-0.510
2.6	0.963	0.884	0.924	0.455	0.373	0.414	-0.842	-0.510
3.85	0.952	0.878	0.915	0.447	0.360	0.404	-0.828	-0.512
5.06	0.952	0.871	0.912	0.446	0.358	0.402	-0.824	-0.510
6.25	0.946	0.865	0.906	0.442	0.355	0.399	-0.819	-0.507
7.41	0.944	0.864	0.904	0.440	0.353	0.397	-0.817	-0.508
8.54	0.942	0.860	0.901	0.440	0.351	0.396	-0.812	-0.506
9.64	0.941	0.859	0.900	0.439	0.341	0.390	-0.802	-0.510
10.71	0.935	0.848	0.892	0.435	0.331	0.383	-0.788	-0.509
11.76	0.932	0.846	0.889	0.434	0.331	0.383	-0.786	-0.507

**Tabella A.12:** Dati voltammetrici per  $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$  e ferrocene in DMSO/MA (1/1 v/v) in assenza e in presenza di quantità crescenti di  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{\text{pa}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{\text{pa}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{\text{pc}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$\Delta E_{\text{p}}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{T}$	$E_{1/2}$ $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ vs. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$
0	0.975	0.892	0.934	0.298	0.225	0.262	-0.861	-0.672
1.32	0.975	0.891	0.933	0.292	0.218	0.255	-0.859	-0.678
2.6	0.973	0.888	0.931	0.297	0.221	0.259	-0.855	-0.672
3.85	0.970	0.885	0.928	0.312	0.236	0.274	-0.852	-0.654
5.06	0.961	0.877	0.919	0.317	0.240	0.279	-0.842	-0.641
6.25	0.962	0.876	0.919	0.320	0.243	0.282	-0.842	-0.638
7.41	0.952	0.868	0.910	0.329	0.250	0.290	-0.831	-0.621
8.54	0.948	0.863	0.906	0.349	0.266	0.308	-0.823	-0.598
9.64	0.941	0.857	0.899	0.352	0.268	0.310	-0.815	-0.589
10.71	0.940	0.854	0.897	0.358	0.274	0.316	-0.813	-0.581
11.76	0.934	0.850	0.892	0.360	0.275	0.318	-0.807	-0.575

## A.2 STABILITA' RELATIVA DEI COMPLESSI BINARI DI Cu<sup>I</sup> E Cu<sup>II</sup>

**Tabella A.13:** Potenziali standard di riduzione di [Cu<sup>II</sup>TPMA]<sup>2+</sup> e dello ione Cu<sup>2+</sup> e rapporto  $\beta^I/\beta^{II}$  in CH<sub>3</sub>CN in corrispondenza di ogni aliquota di acqua aggiunta al sistema.

H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{[Cu^{II}L]^{2+}/[Cu^I L]^+}^{\ominus}$ vs Fc (V)	$E_{Cu^{2+}/Cu^+}$ vs Fc (V)	$\frac{\beta^I}{\beta^{II}}$
0	-0.409	0.762	$1.635 \times 10^{-20}$
1.32	-0.413	0.669	$5.024 \times 10^{-19}$
2.6	-0.422	0.625	$2.000 \times 10^{-18}$
3.85	-0.425	0.497	$2.595 \times 10^{-16}$
5.06	-0.431	0.450	$1.255 \times 10^{-15}$
6.25	-0.435	0.400	$7.523 \times 10^{-15}$
7.41	-0.435	0.423	$3.073 \times 10^{-15}$
8.54	-0.443	0.372	$1.671 \times 10^{-14}$
9.64	-0.447	0.356	$2.666 \times 10^{-14}$
10.71	-0.447	0.351	$3.238 \times 10^{-14}$
11.76	-0.448	0.331	$6.917 \times 10^{-14}$

**Tabella A.14:** Potenziali standard di riduzione di [Cu<sup>II</sup>TPMA]<sup>2+</sup> e dello ione Cu<sup>2+</sup> e rapporto  $\beta^I/\beta^{II}$  in DMF in corrispondenza di ogni aliquota di acqua aggiunta al sistema.

H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{[Cu^{II}L]^{2+}/[Cu^I L]^+}^{\ominus}$ vs Fc (V)	$E_{Cu^{2+}/Cu^+}$ vs Fc (V)	$\frac{\beta^I}{\beta^{II}}$
0	-0.622	-0.483	$4.384 \times 10^{-3}$
1.32	-0.623	-0.481	$3.901 \times 10^{-3}$
2.6	-0.620	-0.473	$3.211 \times 10^{-3}$
3.85	-0.622	-0.474	$3.149 \times 10^{-3}$
5.06	-0.624	-0.473	$2.802 \times 10^{-3}$
6.25	-0.624	-0.468	$2.262 \times 10^{-3}$
7.41	-0.620	-0.460	$1.936 \times 10^{-3}$
8.54	-0.619	-0.461	$2.134 \times 10^{-3}$
9.64	-0.616	-0.454	$1.826 \times 10^{-3}$
10.71	-0.618	-0.449	$1.390 \times 10^{-3}$
11.76	-0.620	-0.447	$1.190 \times 10^{-3}$

**Tabella A.15:** Potenziali standard di riduzione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e dello ione  $\text{Cu}^{2+}$  e rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  in DMSO in corrispondenza di ogni aliquota di acqua aggiunta al sistema.

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}$ vs Fc (V)	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ vs Fc (V)	$\frac{\beta^{\text{I}}}{\beta^{\text{II}}}$
0	-0.614	-0.426	$6.637 \times 10^{-4}$
1.32	-0.617	-0.412	$3.630 \times 10^{-4}$
2.6	-0.619	-0.417	$3.425 \times 10^{-4}$
3.85	-0.620	-0.403	$2.147 \times 10^{-4}$
5.06	-0.619	-0.403	$2.065 \times 10^{-4}$
6.25	-0.618	-0.399	$1.986 \times 10^{-4}$
7.41	-0.616	-0.389	$1.454 \times 10^{-4}$
8.54	-0.615	-0.381	$1.086 \times 10^{-4}$
9.64	-0.617	-0.385	$1.045 \times 10^{-4}$
10.71	-0.613	-0.373	$0.877 \times 10^{-4}$
11.76	-0.614	-0.373	$0.827 \times 10^{-4}$

**Tabella A.16:** Potenziali standard di riduzione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e dello ione  $\text{Cu}^{2+}$  e rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1 v/v) in corrispondenza di ogni aliquota di acqua aggiunta al sistema.

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}$ vs Fc (V)	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ vs Fc (V)	$\frac{\beta^{\text{I}}}{\beta^{\text{II}}}$
0	-0.379	0.515	$7.869 \times 10^{-16}$
1.32	-0.393	0.488	$1.305 \times 10^{-15}$
2.6	-0.410	0.415	$1.154 \times 10^{-14}$
3.85	-0.429	0.320	$2.224 \times 10^{-13}$
5.06	-0.430	0.281	$9.952 \times 10^{-13}$
6.25	-0.436	0.272	$1.118 \times 10^{-12}$
7.41	-0.411	0.273	$2.792 \times 10^{-12}$
8.54	-0.414	0.265	$3.326 \times 10^{-12}$
9.64	-0.424	0.256	$3.262 \times 10^{-12}$
10.71	-0.430	0.235	$5.848 \times 10^{-12}$
11.76	-0.426	0.237	$6.322 \times 10^{-12}$

**Tabella A.17:** Potenziali standard di riduzione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e dello ione  $\text{Cu}^{2+}$  e rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  in DMF/MA (1/1 v/v) in corrispondenza di ogni aliquota di acqua aggiunta al sistema.

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}$ vs Fc (V)	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ vs Fc (V)	$\frac{\beta^{\text{I}}}{\beta^{\text{II}}}$
0	-0.495	-0.276	$1.986 \times 10^{-4}$
1.32	-0.496	-0.276	$1.910 \times 10^{-4}$
2.6	-0.492	-0.272	$1.873 \times 10^{-4}$
3.85	-0.496	-0.275	$1.837 \times 10^{-4}$
5.06	-0.497	-0.273	$1.635 \times 10^{-4}$
6.25	-0.498	-0.268	$1.320 \times 10^{-4}$
7.41	-0.496	-0.262	$1.086 \times 10^{-4}$
8.54	-0.498	-0.256	$8.112 \times 10^{-5}$
9.64	-0.495	-0.251	$7.360 \times 10^{-5}$
10.71	-0.496	-0.245	$5.715 \times 10^{-5}$
11.76	-0.494	-0.235	$4.105 \times 10^{-5}$

**Tabella A.18:** Potenziali standard di riduzione di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  e dello ione  $\text{Cu}^{2+}$  e rapporto  $\beta^{\text{I}}/\beta^{\text{II}}$  in DMSO/MA (1/1 v/v) in corrispondenza di ogni aliquota di acqua aggiunta al sistema.

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{L}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{L}]^+}$ vs Fc (V)	$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$ vs Fc (V)	$\frac{\beta^{\text{I}}}{\beta^{\text{II}}}$
0	-0.506	-0.330	$1.059 \times 10^{-3}$
1.32	-0.512	-0.324	$6.509 \times 10^{-4}$
2.6	-0.511	-0.312	$4.325 \times 10^{-4}$
3.85	-0.513	-0.300	$2.460 \times 10^{-4}$
5.06	-0.511	-0.294	$2.147 \times 10^{-4}$
6.25	-0.508	-0.286	$1.767 \times 10^{-4}$
7.41	-0.509	-0.283	$1.512 \times 10^{-4}$
8.54	-0.508	-0.280	$1.372 \times 10^{-4}$
9.64	-0.512	-0.267	$7.079 \times 10^{-5}$
10.71	-0.508	-0.260	$6.423 \times 10^{-5}$
11.76	-0.514	-0.252	$3.724 \times 10^{-5}$

### A.3 RAPPORTI TRA LE COSTANTI DI ALIDOFILICITA' DI $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ e $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$

**Tabella A.19:** Rapporto tra le costanti di alidofilicità dei complessi binari di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  per le varie aggiunte di  $\text{H}_2\text{O}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{1/2}$ (V) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ vs Fc	$E_{1/2}$ (V) $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ vs Fc	$\frac{K_{\text{Br}}^{\text{I}}}{K_{\text{Br}}^{\text{II}}}$
0	-0.409	-0.662	$5.35 \times 10^{-5}$
1.32	-0.413	-0.632	$2.00 \times 10^{-4}$
2.6	-0.422	-0.608	$7.12 \times 10^{-4}$
3.85	-0.425	-0.585	$1.97 \times 10^{-3}$
5.06	-0.431	-0.574	$3.82 \times 10^{-3}$
6.25	-0.435	-0.563	$6.90 \times 10^{-3}$
7.41	-0.435	-0.550	$1.14 \times 10^{-2}$
8.54	-0.443	-0.541	$2.16 \times 10^{-2}$
9.64	-0.447	-0.534	$3.42 \times 10^{-2}$
10.71	-0.447	-0.519	$6.18 \times 10^{-2}$
11.76	-0.448	-0.513	$7.83 \times 10^{-2}$

**Tabella A.20:** Rapporto tra le costanti di alidofilicità dei complessi binari di  $\text{Cu}^{\text{I}}$  e  $\text{Cu}^{\text{II}}$  per le varie aggiunte di  $\text{H}_2\text{O}$  nella miscela  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1 v/v).

$\text{H}_2\text{O}$ (vol%)	$E_{1/2}$ (V) $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}/[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ vs Fc	$E_{1/2}$ (V) $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+ / [\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]$ vs Fc	$\frac{K_{\text{Br}}^{\text{I}}}{K_{\text{Br}}^{\text{II}}}$
0	-0.379	-0.681	$7.99 \times 10^{-6}$
1.32	-0.393	-0.635	$8.10 \times 10^{-5}$
2.6	-0.410	-0.596	$7.31 \times 10^{-4}$
3.85	-0.429	-0.568	$4.55 \times 10^{-3}$
5.06	-0.430	-0.543	$1.21 \times 10^{-2}$
6.25	-0.436	-0.527	$2.43 \times 10^{-2}$
7.41	-0.411	-0.512	$2.53 \times 10^{-2}$
8.54	-0.414	-0.497	$3.95 \times 10^{-2}$
9.64	-0.424	-0.489	$8.12 \times 10^{-2}$
10.71	-0.430	-0.486	$1.15 \times 10^{-1}$
11.76	-0.426	-0.478	$1.32 \times 10^{-1}$

**Tabella A.21:** Rapporto tra le costanti di alidofilicità dei complessi binari di Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup> per le varie aggiunte di H<sub>2</sub>O in DMF.

H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{1/2}$ (V) [Cu <sup>II</sup> TPMA] <sup>2+</sup> /[Cu <sup>I</sup> TPMA] <sup>+</sup> vs Fc	$E_{1/2}$ (V) [BrCu <sup>II</sup> TPMA] <sup>+</sup> /[BrCu <sup>I</sup> TPMA] vs Fc	$\frac{K_{Br}^I}{K_{Br}^{II}}$
0	-0.622	-0.708	$3.55 \times 10^{-2}$
1.32	-0.623	-0.698	$5.31 \times 10^{-2}$
2.6	-0.620	-0.696	$5.19 \times 10^{-2}$
3.85	-0.622	-0.692	$6.58 \times 10^{-2}$
5.06	-0.624	-0.684	$9.70 \times 10^{-2}$
6.25	-0.624	-0.675	$1.38 \times 10^{-1}$
7.41	-0.620	-0.670	$1.40 \times 10^{-1}$
8.54	-0.619	-0.665	$1.63 \times 10^{-1}$
9.64	-0.616	-0.661	$1.72 \times 10^{-1}$
10.71	-0.618	-0.657	$2.17 \times 10^{-1}$
11.76	-0.620	-0.655	$2.63 \times 10^{-1}$

**Tabella A.22:** Rapporto tra le costanti di alidofilicità dei complessi binari di Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup> per le varie aggiunte di H<sub>2</sub>O nella miscela DMF/MA (1/1 v/v).

H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{1/2}$ (V) [Cu <sup>II</sup> TPMA] <sup>2+</sup> /[Cu <sup>I</sup> TPMA] <sup>+</sup> vs Fc	$E_{1/2}$ (V) [BrCu <sup>II</sup> TPMA] <sup>+</sup> /[BrCu <sup>I</sup> TPMA] vs Fc	$\frac{K_{Br}^I}{K_{Br}^{II}}$
0	-0.495	-0.703	$3.05 \times 10^{-4}$
1.32	-0.496	-0.690	$5.36 \times 10^{-4}$
2.6	-0.492	-0.674	$8.55 \times 10^{-4}$
3.85	-0.496	-0.654	$2.18 \times 10^{-3}$
5.06	-0.497	-0.634	$4.74 \times 10^{-3}$
6.25	-0.498	-0.620	$8.66 \times 10^{-3}$
7.41	-0.496	-0.612	$1.09 \times 10^{-2}$
8.54	-0.498	-0.593	$2.53 \times 10^{-2}$
9.64	-0.495	-0.580	$3.66 \times 10^{-2}$
10.71	-0.496	-0.568	$6.18 \times 10^{-2}$
11.76	-0.494	-0.558	$8.44 \times 10^{-2}$

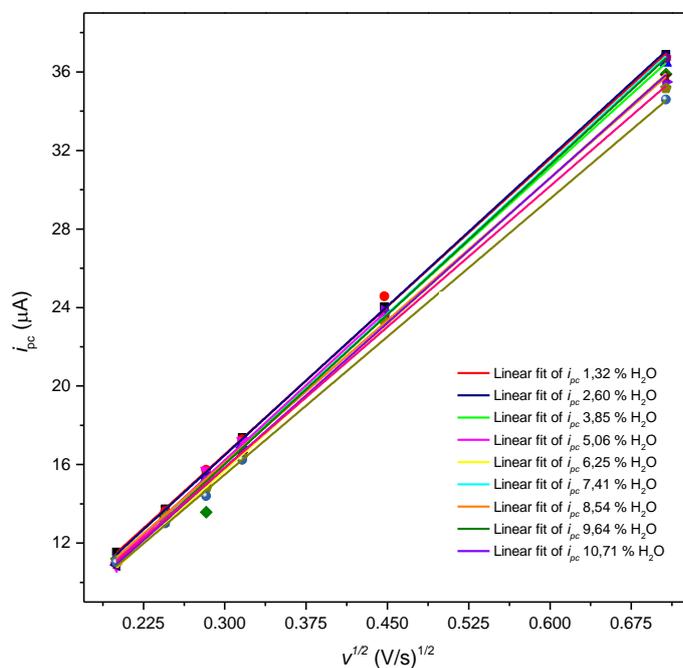
**Tabella A.23:** Rapporto tra le costanti di alidofilicITÀ dei complessi binari di Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup> per le varie aggiunte di H<sub>2</sub>O in DMSO.

H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{1/2}$ (V) [Cu <sup>II</sup> TPMA] <sup>2+</sup> /[Cu <sup>I</sup> TPMA] <sup>+</sup> vs Fc	$E_{1/2}$ (V) [BrCu <sup>II</sup> TPMA] <sup>+</sup> /[BrCu <sup>I</sup> TPMA] vs Fc	$\frac{K_{Br}^I}{K_{Br}^{II}}$
0	-0.614	-0.692	$4.95 \times 10^{-2}$
1.32	-0.619	-0.686	$7.51 \times 10^{-2}$
2.6	-0.617	-0.686	$6.92 \times 10^{-2}$
3.85	-0.620	-0.680	$1.00 \times 10^{-1}$
5.06	-0.619	-0.675	$1.14 \times 10^{-1}$
6.25	-0.618	-0.676	$1.06 \times 10^{-1}$
7.41	-0.616	-0.665	$1.49 \times 10^{-1}$
8.54	-0.615	-0.670	$1.19 \times 10^{-1}$
9.64	-0.617	-0.670	$1.30 \times 10^{-1}$
10.71	-0.613	-0.671	$1.09 \times 10^{-1}$
11.76	-0.614	-0.662	$1.58 \times 10^{-1}$

**Tabella A.24:** Rapporto tra le costanti di alidofilicITÀ dei complessi binari di Cu<sup>I</sup> e Cu<sup>II</sup> per le varie aggiunte di H<sub>2</sub>O nella miscela DMSO/MA (1/1 v/v).

H <sub>2</sub> O (vol%)	$E_{1/2}$ (V) [Cu <sup>II</sup> TPMA] <sup>2+</sup> /[Cu <sup>I</sup> TPMA] <sup>+</sup> vs Fc	$E_{1/2}$ (V) [BrCu <sup>II</sup> TPMA] <sup>+</sup> /[BrCu <sup>I</sup> TPMA] vs Fc	$\frac{K_{Br}^I}{K_{Br}^{II}}$
0	-0.506	-0.672	$1.53 \times 10^{-3}$
1.32	-0.510	-0.678	$1.42 \times 10^{-3}$
2.6	-0.510	-0.672	$1.83 \times 10^{-3}$
3.85	-0.512	-0.654	$3.98 \times 10^{-3}$
5.06	-0.510	-0.641	$6.10 \times 10^{-3}$
6.25	-0.507	-0.638	$6.22 \times 10^{-3}$
7.41	-0.508	-0.621	$1.23 \times 10^{-2}$
8.54	-0.506	-0.598	$2.73 \times 10^{-2}$
9.64	-0.510	-0.589	$4.62 \times 10^{-2}$
10.71	-0.509	-0.581	$5.95 \times 10^{-2}$
11.76	-0.507	-0.575	$7.09 \times 10^{-2}$

### A.4.1 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ IN $\text{CH}_3\text{CN}$

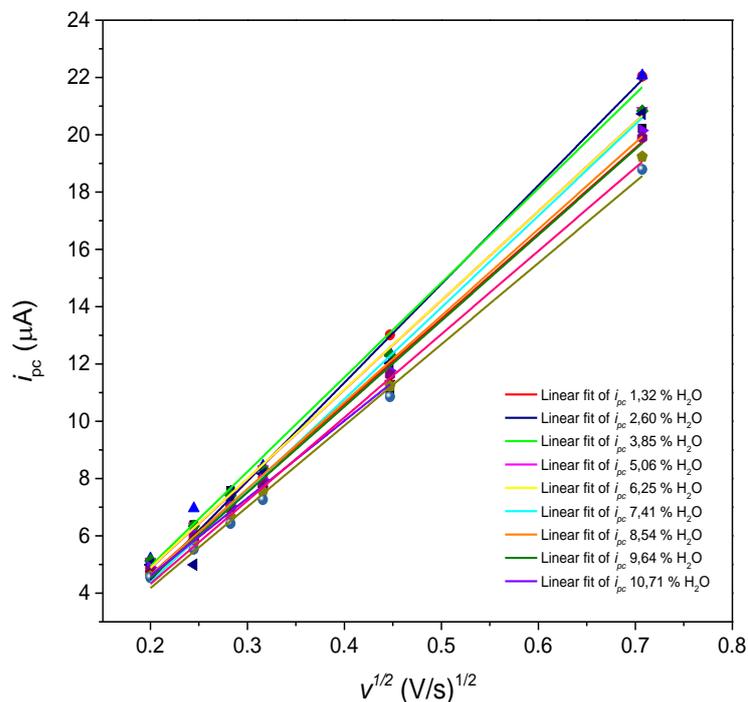


**Figura A.1:** Andamento di  $i_{pc}$  in funzione di  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso binario 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

**Tabella A.25:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo del coefficiente di diffusione del complesso binario 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$	11.76% $\text{H}_2\text{O}$
0.2	11.546	11.090	11.084	10.826	11.195	10.883	11.114	11.010	10.927	11.077	11.000
0.244	13.735	13.622	13.539	13.383	13.281	13.128	13.423	13.354	13.182	13.424	12.996
0.282	15.526	15.737	15.290	15.699	13.574	15.315	15.218	15.029	14.834	14.750	14.388
0.316	17.374	17.274	17.031	17.209	16.757	16.862	16.781	16.657	16.520	16.359	16.238
0.44	24.037	24.572	23.454	23.534	23.327	23.572	23.814	23.597	23.376	23.31	
0.707	36.888	36.754	36.463	36,219	35.892	36.777	35.492	36.708	35.761	35.1651	34.591

## A.4.2 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ IN DMF

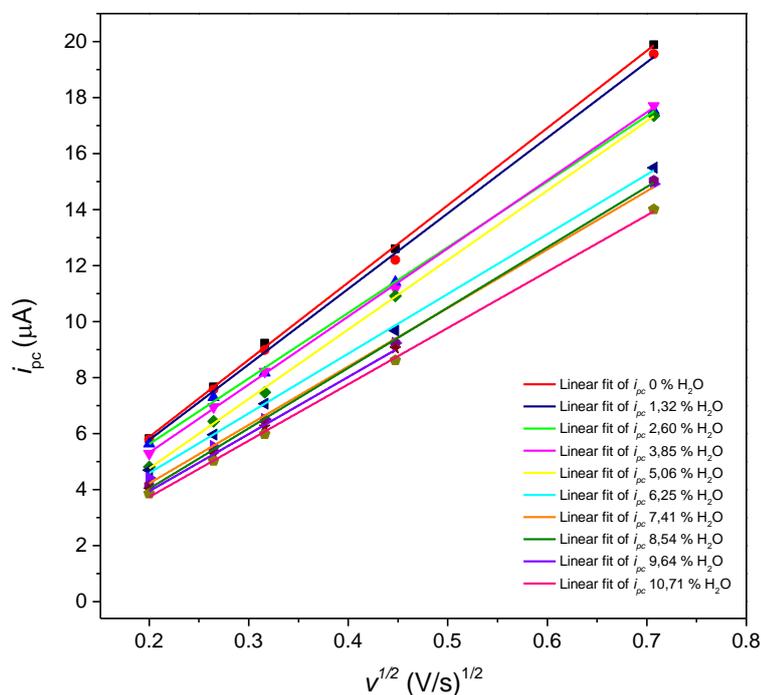


**Figura A.2:** Andamento di  $i_{pc}$  in funzione di  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso binario 1 mM in DMF +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

**Tabella A.26:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo del coefficiente di diffusione del complesso binario 1 mM in DMF +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$	11.76% $\text{H}_2\text{O}$
0.2	4.688	4.910	5.207	5.108	5.135	4.989	4.899	4.791	4.706	4.583	4.532
0.244	6.380	6.074	6.954	6.340	6.341	4.989	6.065	5.945	5.809	5.701	5.526
0.283	7.579	7.107	7.531	7.392	7.408	7.284	7.053	6.949	6.801	6.664	6.425
0.316	7.695	8.023	8.431	8.338	8.340	8.167	7.962	7.834	7.649	7.533	7.255
0.447	11.015	13.006	12.38	12.291	12.316	12.026	11.758	11.619	11.359	11.225	10.855
0.707	20.211	22.038	22.064	20.841	20.83	20.734	20.145	19.902	19,654	19.236	18.784

### A.4.3 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ IN DMSO

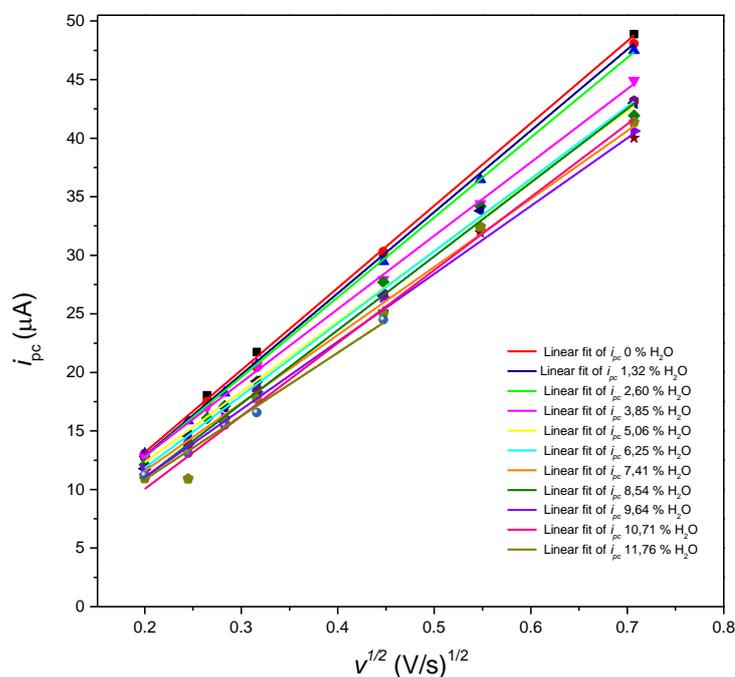


**Figura A.3:** Andamento di  $i_{pc}$  in funzione di  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso binario 1 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

**Tabella A.27:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo del coefficiente di diffusione del complesso binario 1 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$
0.2	5.822	5.789	5.637	5.287	4.808	4.691	4.418	4.155	3.988	3.860
0.265	7.663	7.576	7.291	6.955	6.434	5.962	5.554	5.395	5.253	5.025
0.316	9.227	8.985	8.174	8.223	7.476	7.068	6.511	6.497	6.235	5.984
0.447	12.602	12.199	11.406	11.176	10.912	9.679	9.238	9.243	9.026	8.621
0.707	19.885	19.548	17.538	17.701	17.353	15.495	14.914	15.038		14.005

### A.4.4 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ IN $\text{CH}_3\text{CN}$

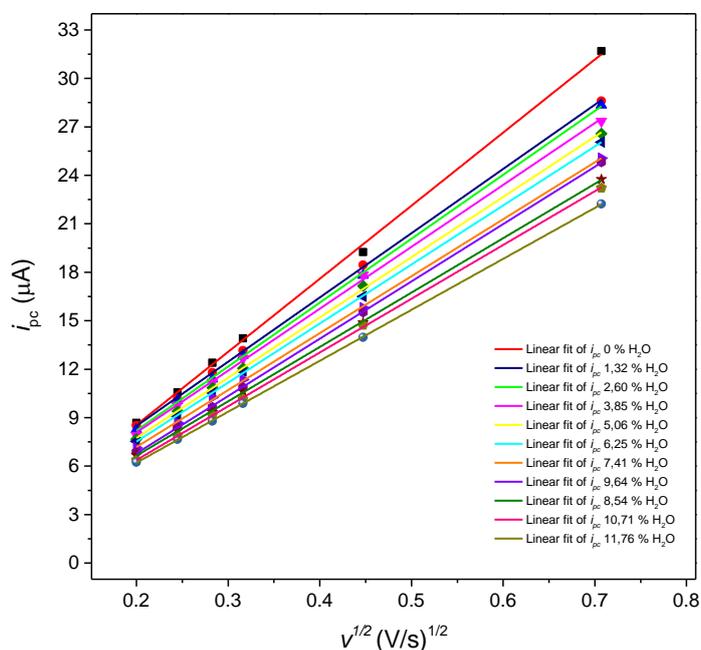


**Figura A.4:** Andamento di  $i_{pc}$  in funzione di  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso ternario 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

**Tabella A.28:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo del coefficiente di diffusione del complesso ternario 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + 2 eq.  $\text{Et}_4\text{NBr}$ .

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$
0.2	12.816	13.045	13.037	12.759	12.115	11.783	11.711	11.085	11.187	10.923
0.245	18.03	17.498	16.882	16.028	15.091	14.584	13.896	13.901	13.404	10.903
0.283			18.247		17.120	16.995	16.150	15.966	15.554	15.882
0.316	21.735	20.415	20.632	20.594	19.204	19.227	18.319	18.568	17.996	17.738
0.447	30.077	30.293	29.480	27.912	27.705	26.546	26.431	26.750	25.157	24.988
0.548			36.479	34.398	34.186	33.809	32.140	32.418	31.938	32.413
0.707	48.875	48.048	47.483	44.925	41.92957	43.002	40.613	43.205	40.008	41.337

### A.4.5 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ IN DMF

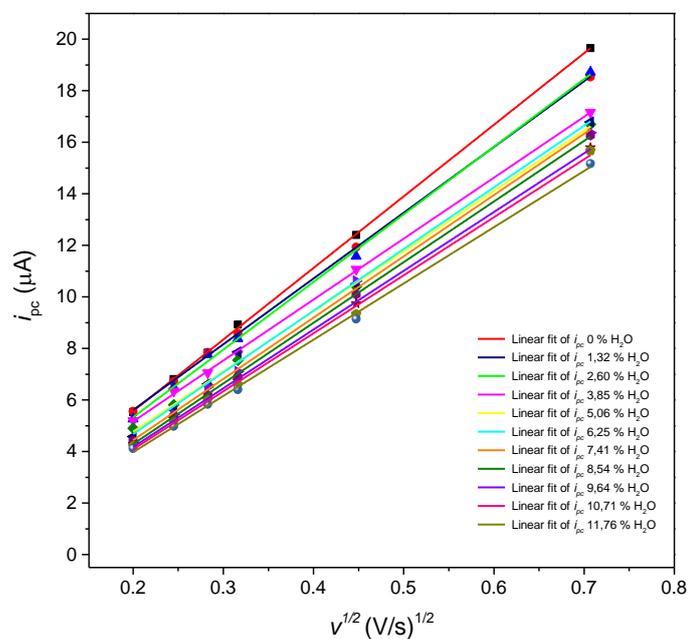


**Figura A.5:** Andamento di  $i_{pc}$  in funzione di  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso ternario 1 mM in DMF +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

**Tabella A.29:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  per il calcolo di  $D$  del complesso ternario 1 mM in DMF +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M in presenza di 2 equivalenti di  $\text{Et}_4\text{NBr}$ .

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$	11.76% $\text{H}_2\text{O}$
0.2	8.669	8.506	8.276	7.907	7.673	7.535	7.125	6.869	6.689	6.365	
0.245	10.558	10.149	10.064	9.785	9.396	9.082	8.668	8.427	8.176	7.891	
0.283	12.396	11.790	11.390	11.188	10.854	10.539	10.255	9.654	9.340	9.153	
0.316	13.906	13.145	12.844	12.678	12.048	11.872	11.366	10.872	10.633	10.147	
0.447	19.248	18.438	17.810	17.834	17.152	16.506	15.799	15.526	14.881	14.723	
0.707	31.690	28.597	28.358	27.352	26.571	26.053	25.069	24.818	23.750	23.215	

### A.4.6 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ IN DMSO

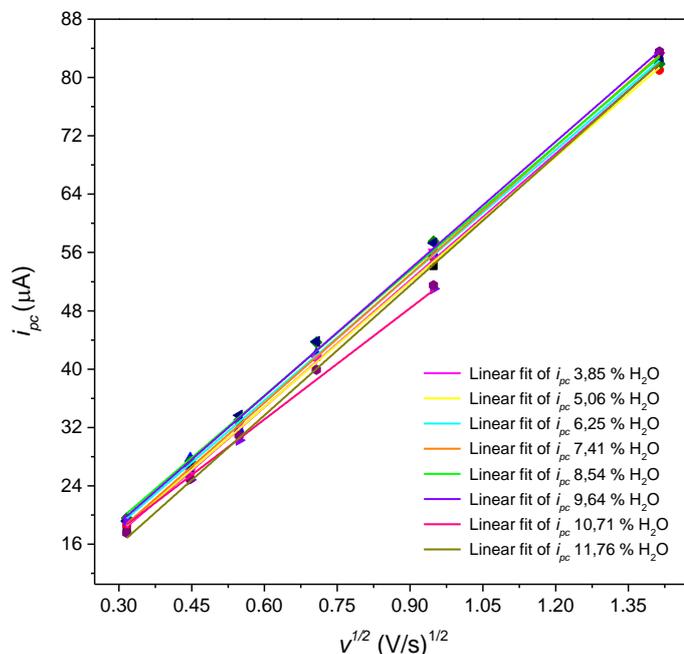


**Figura A.6:** Andamento di  $i_{pc}$  in funzione di  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso ternario 1 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

**Tabella A.30:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo del coefficiente di diffusione del complesso ternario 1 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + 2 eq.  $\text{Et}_4\text{NBr}$ .

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$	11.76% $\text{H}_2\text{O}$
0.2	5.532	5.558	5.260	5.197	4.902	4.583	4.358	4.422	4.279	4.224	
0.245	6.809	6.700	6.500	6.340	5.811	5.619	5.445	5.367	5.255	5.169	
0.283	7.833	7.840	7.756	7.059	6.580	6.615	6.502	6.188	5.9955	6.022	
0.316	8.918	8.585	8.380	7.784	7.552	7.859	7.100	6.896	6.745	6.589	
0.447	12.399	11.928	11.577	11.070	10.397	10.500	10.615	10.094	9.741	9.325	
0.707	19.654	18.534	18.721	17.164	16.693	16.790	16.372	16.267	15.794	15.670	

### A.4.7 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ IN $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1 v/v)

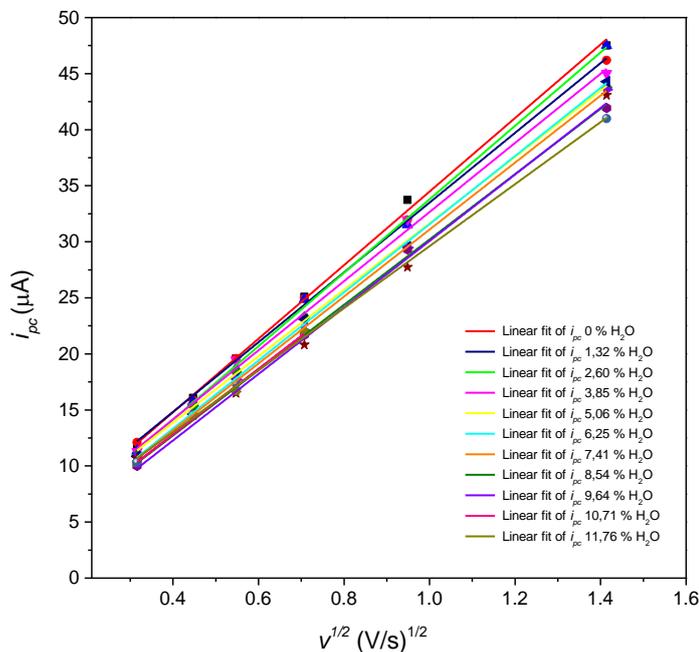


**Figura A.7:** Andamento di  $i_{pc}$  in funzione di  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso binario 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

**Tabella A.31:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo del coefficiente di diffusione del complesso binario 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

$v^{1/2}$ (V/s)	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$	11.76% $\text{H}_2\text{O}$
0.316	18.346	18.595	19.457	19.128	19.597	19.182	19.261	17.551
0.447	26.148	25.699	27.792	25.913	27.314	26.591	24.815	24.959
0.548	31.494	31.411	31.723	32.454	33.020	33.678	30.240	30.938
0.707	41.677	41.646	42.093	41.610	43.663	43.777		39.905
0.948	54.151	55.258	55.828	56.064	57.515	57.270	51.033	51.520
1.414	82.240	80.983	82.266	82.999	81.859	82.836		83.543

### A.4.8 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ IN DMF/MA (1/1 v/v)

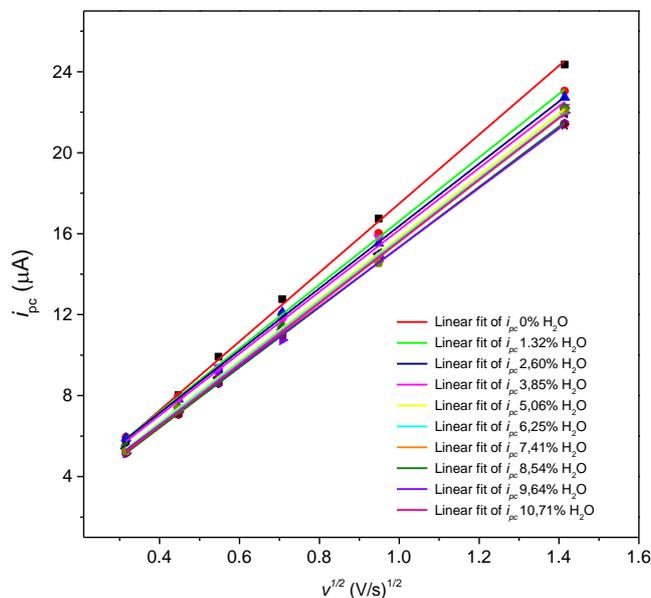


**Figura A.8:** Andamento di  $i_{pc}$  in funzione di  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso binario 1 mM in DMF/MA (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

**Tabella A.32:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo del coefficiente di diffusione del complesso binario 1 mM in DMF/MA (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

$v^{1/2}$ (V/s)	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$	11.76% $\text{H}_2\text{O}$
0.2	11.816	12.101	11.362	11.281	10.959	10.849	10.722	10.010	10.637	10.298
0.245	16.060	15.864	15.738	15.295	15.365	14.624	14.621	14.603	14.586	14.528
0.283	19.570	19.576	18.726	19.447	18.418	17.818	17.723	17.057	16.480	16.733
0.316	25.080	24.929	24.869	23.026	23.284	23.083	22.100	21.687	20.822	21.927
0.447	33.719	31.945	31.516	31.964	30.758	29.563	29.481	29.312	27.738	27.564
0.707	47.513	46.181	47.509	45.007	43.751	44.296	43.560	41.925	43.069	

### A.4.9 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$ IN DMSO/MA (1/1 v/v)

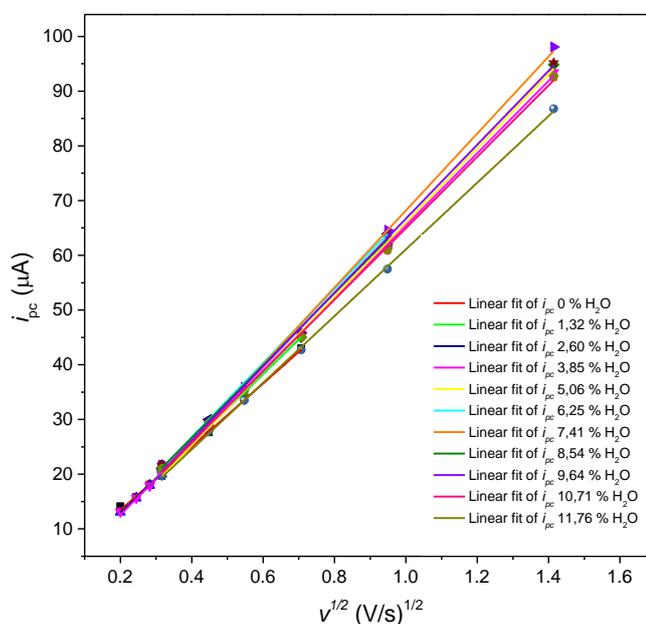


**Figura A.9:** Andamento di  $i_{pc}$  vs.  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  di  $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^{2+}$  1 mM in DMSO/MA (1/1) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

**Tabella A.33:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo del coefficiente di diffusione del complesso binario 1 mM in DMSO/MA (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M.

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$
0.316	5.568	5.938	5.889	5.441	5.468	5.387	5.144	5.178	5.277	5.259
0.447	8.019	7.955	7.822	7.794	7.402	7.216	7.187	7.071	7.092	7.329
0.547	9.918	9.295	9.272	9.401	8.848	8.898	8.958	8.604	8.816	8.956
0.707	12.757	12.043	12.103	11.715	11.402	11.258	10.748	10.975	11.137	11.469
0.948	16.740	16.017	15.528	15.799	14.938	15.009	14.848	14.691	14.597	14.556
1.414	24.355	23.049	22.740	22.257	22.211	21.959	21.984	21.443	21.346	22.076

### A.4.10 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ IN $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1 v/v)

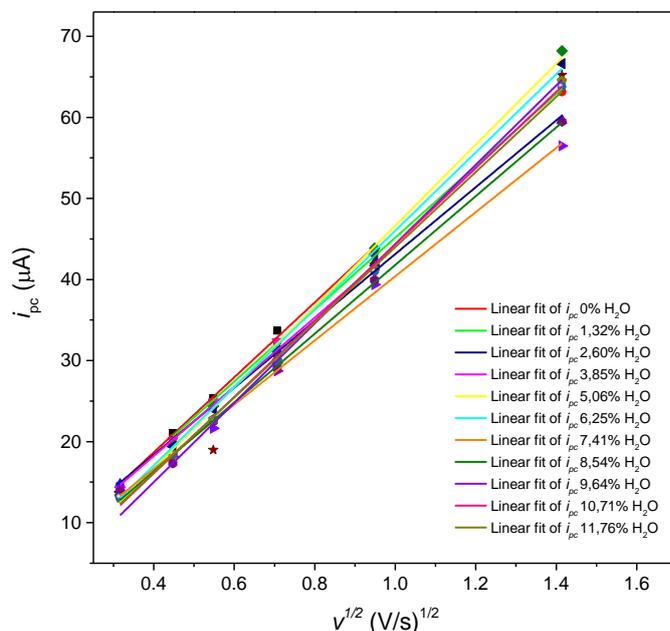


**Figura A.10:** Andamento di  $i_{pc}$  in funzione di  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso ternario 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M +  $\text{Et}_4\text{NBr}$  2 mM.

**Tabella A.34:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo di  $D$  del complesso ternario 1 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M +  $\text{Et}_4\text{NBr}$  2 mM.

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$
0.2	14.113	13.191	13.063	13.181						
0.245	15.778	15.740	15.631	15.668						
0.283	18.055	18.185	17.949	17.879						
0.316	19.700	20.095	20.040	19.935	20.798	21.103	21.688	21.794	21.646	21.009
0.447	27.639	28.409	28.441	28.763	28.943	30.010	29.801	29.576	29.518	29.034
0.548	33.531	33.764	33.954	34.185	34.317	34.954	35.852	35.562	35.511	35.222
0.707	42.978	45.238	45.321	45.359	45.013	45.348	45.819	45.599	45.665	45.128
0.949				61.194	62.104	63.925	64.568	63.801	62.056	60.999
1.414				93.392	93.839	93.993	94.079	94.385	95.235	95.609

### A.4.11 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{BrCu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ IN DMF/MA (1/1 v/v)

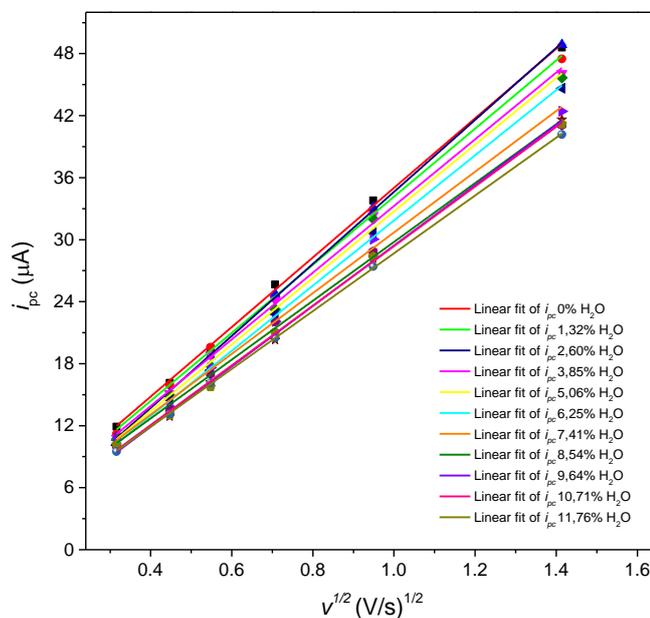


**Figura A.11:** Andamento di  $i_{pc}$  contro  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso ternario 1 mM in DMF/MA (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M +  $\text{Et}_4\text{NBr}$  2 mM.

**Tabella A.35:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo di  $D$  del complesso ternario 1 mM in DMF/MA (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M +  $\text{Et}_4\text{NBr}$  2 mM.

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$	11.76% $\text{H}_2\text{O}$
0.316	14.462	14.653	14.725	14.166	13.375	13.824	13.937	13.913	13.266	13.025	13.107
0.447	21.033	20.386	20.010	20.130	19.722	19.388	18.175	17.309	18.005	18.367	18.406
0.547	25.368	24.876	24.876	24.871	24.372	23.988	21.650	22.467	18.969	22.746	22.671
0.707	33.708	32.297	31.170	32.343	29.675	31.197	28.705	29.040	30.409	29.998	29.944
0.949	43.574	43.688	42.053	40.930	43.844	43.039	39.368	39.919	41.822	41.190	41.007
1.414	61.876	63.125	59.627	60.476	68.188	66.603	56.470	59.471	65.210	64.500	63.779

### A.4.12 COEFFICIENTI DI DIFFUSIONE DI $[\text{BrCu}^{\text{II}}\text{TPMA}]^+$ IN DMSO/MA (1/1 v/v)



**Figura A.12:** Andamento di  $i_{pc}$  contro  $v^{1/2}$  per ogni aggiunta di  $\text{H}_2\text{O}$  e fit lineare, da cui si ricava la pendenza della retta per calcolare  $D$  del complesso ternario 1 mM in DMSO/MA (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M +  $\text{Et}_4\text{NBr}$  2 mM.

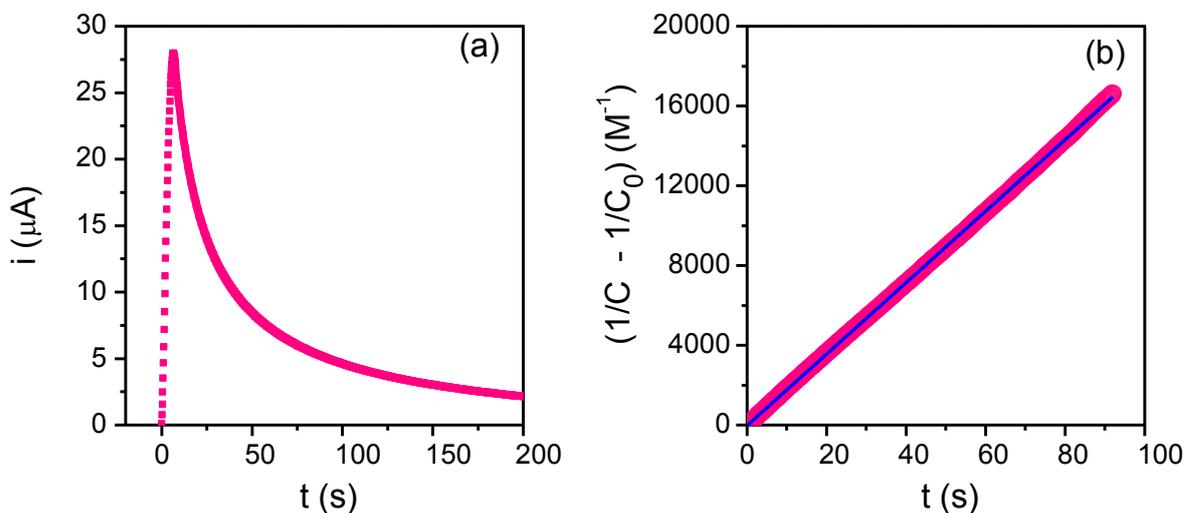
**Tabella A.36:** Andamento di  $i_{pc}$  (espressa in  $\mu\text{A}$ ) in funzione di  $v^{1/2}$  ai fini del calcolo di  $D$  del complesso ternario 1 mM in DMSO/MA (1/1 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M +  $\text{Et}_4\text{NBr}$  2 mM.

$v^{1/2}$ (V/s)	0% $\text{H}_2\text{O}$	1.32% $\text{H}_2\text{O}$	2.60% $\text{H}_2\text{O}$	3.85% $\text{H}_2\text{O}$	5.06% $\text{H}_2\text{O}$	6.25% $\text{H}_2\text{O}$	7.41% $\text{H}_2\text{O}$	8.54% $\text{H}_2\text{O}$	9.64% $\text{H}_2\text{O}$	10.71% $\text{H}_2\text{O}$	11.76% $\text{H}_2\text{O}$
0.316	11.904	11.185	10.874	10.796	10.685	10.112	10.669	10.040	10.052	10.162	9.488
0.447	16.152	15.940	15.059	15.102	14.919	14.527	13.821	13.543	12.878	13.028	13.123
0.548	19.490	19.585	18.723	18.872	17.761	17.358	17.616	17.010	16.195	15.758	16.149
0.707	25.659	24.585	24.733	24.135	23.239	22.802	22.085	22.081	20.298	21.047	20.496
0.949	33.788	32.865	33.102	32.343	32.017	30.672	30.041	28.857	28.209	28.369	27.390
1.414	48.580	47.485	48.859	46.074	45.674	44.648	42.416	41.074	41.625	41.174	40.169

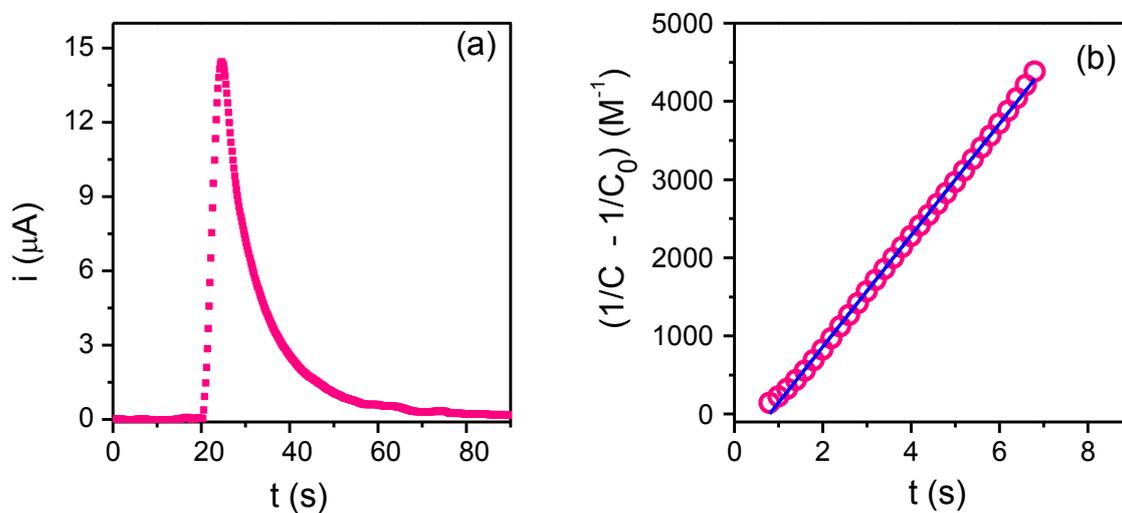


## APPENDICE B

### B.1 COSTANTI DI VELOCITA' DI ATTIVAZIONE DI MBrP DA PARTE DI $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ E $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (90/10 v/v)

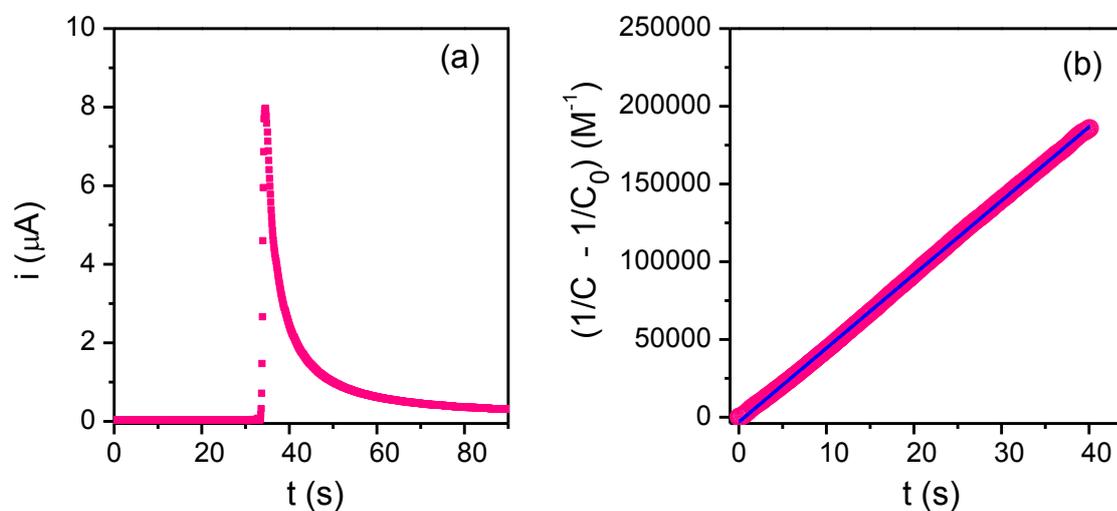


**Figura B.1:** (a) cronoamperometria a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V vs. Ag/AgI}$  su RDE con  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica per la reazione di attivazione di MBrP 0.3 mM da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM in  $\text{CH}_3\text{CN} + \text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + TEMPO 15 mM a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



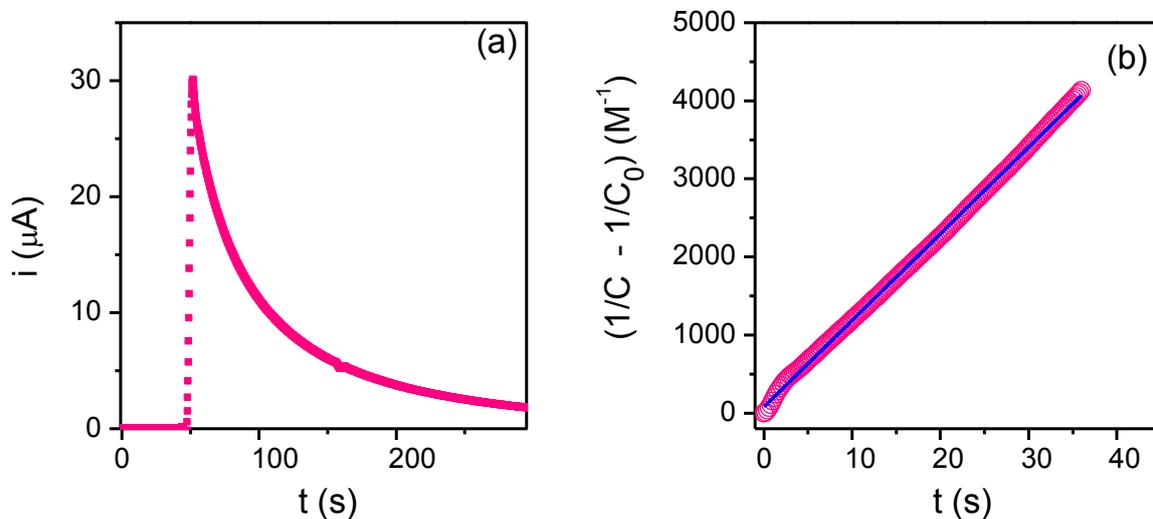
**Figura B.2:** (a) cronoamperometria a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V vs. Ag/AgI}$  su RDE con  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica per la reazione di attivazione di MBrP 0.3 mM da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + TEMPO 15 mM a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## B.2 COSTANTI DI VELOCITA' DI ATTIVAZIONE DI MBrP DA PARTE DI $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in DMSO

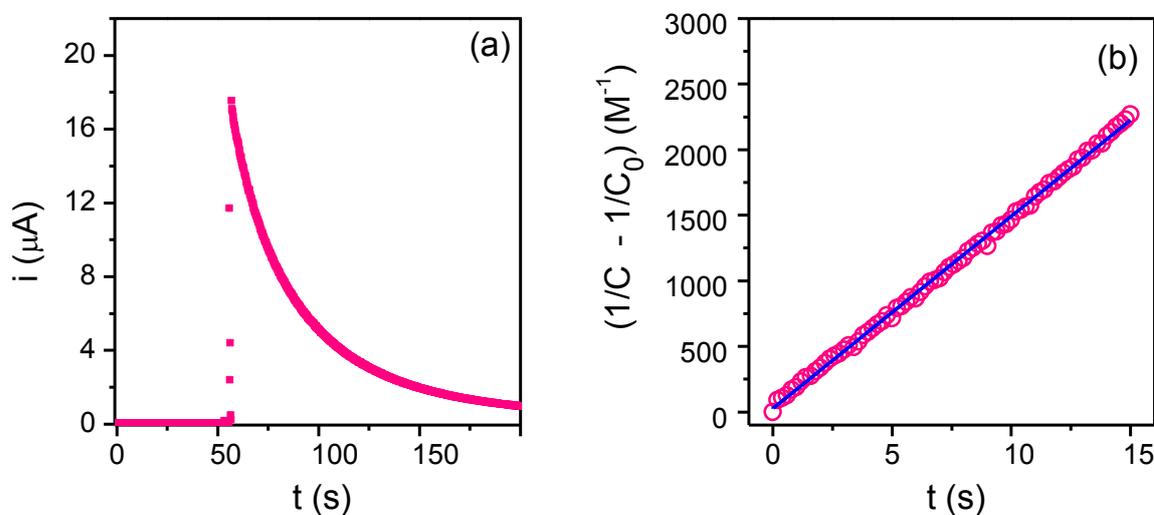


**Figura B.3:** (a) cronoamperometria a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI su RDE con  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica per la reazione di attivazione di MBrP 0.3 mM da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM in DMSO +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + TEMPO 15 mM a  $T = 25$  °C.

### B.3 COSTANTI DI VELOCITA' DI ATTIVAZIONE DI MBrP DA PARTE DI $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1 v/v) E $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v)

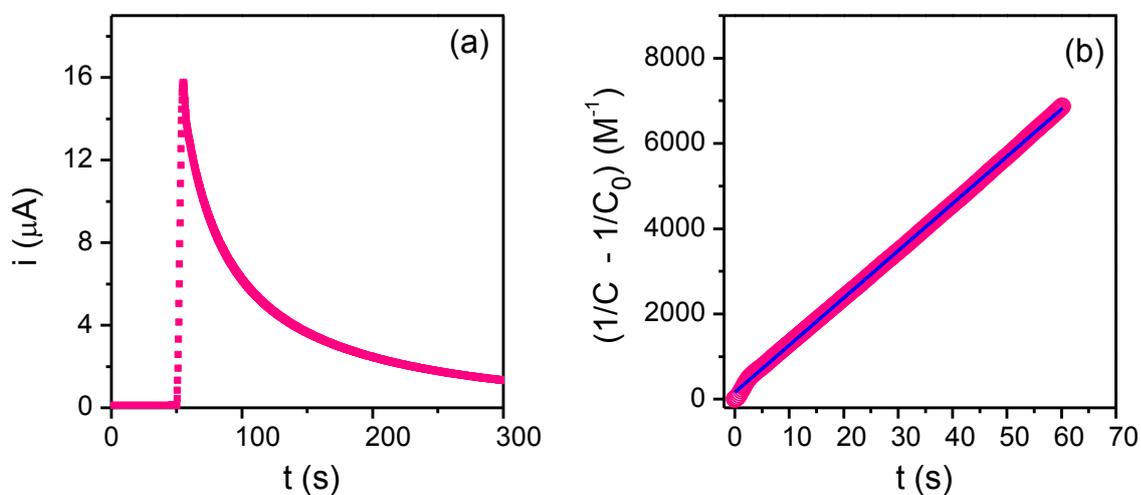


**Figura B.4:** (a) cronoamperometria a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI su RDE con  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica per la reazione di attivazione di MBrP 0.3 mM da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (50/50 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + TEMPO 15 mM a  $T = 25$  °C.

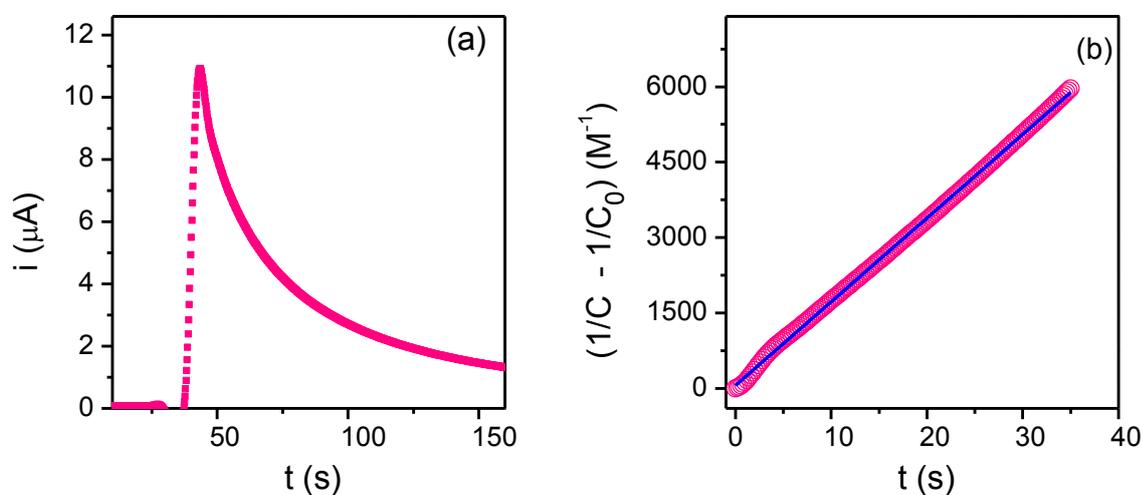


**Figura B.5:** (a) cronoamperometria a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI su RDE con  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica per la reazione di attivazione di MBrP 0.3 mM da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  (45/45/10 v/v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + TEMPO 15 mM a  $T = 25$  °C.

### B.4 COSTANTI DI VELOCITA' DI ATTIVAZIONE DI MBrP DA PARTE DI $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in DMF/MA (1/1 v/v) E DMF/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v)

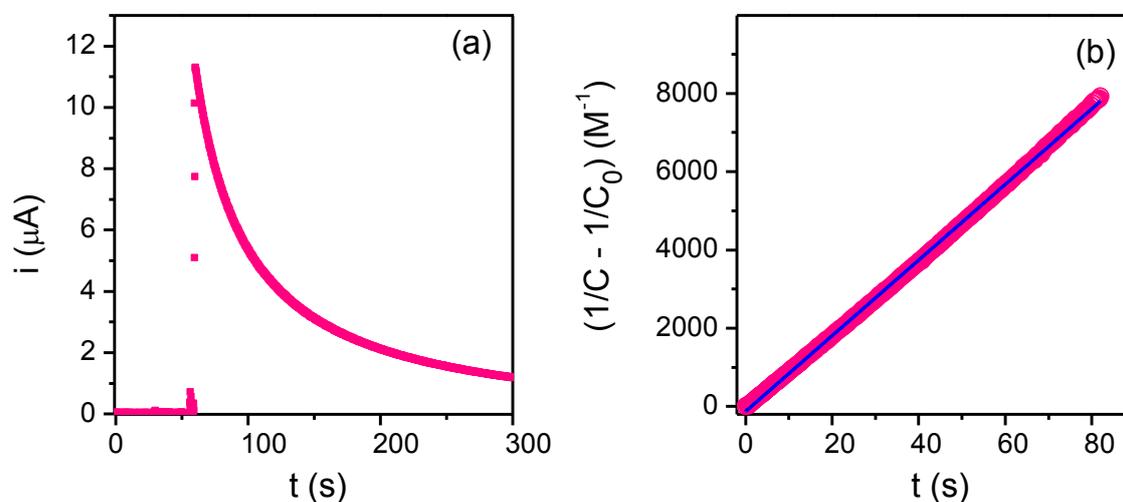


**Figura B.6:** (a) cronoamperometria a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V}$  vs. Ag/AgI su RDE con  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica per la reazione di attivazione di MBrP 0.3 mM da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM in DMF/MA (50/50 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + TEMPO 15 mM a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

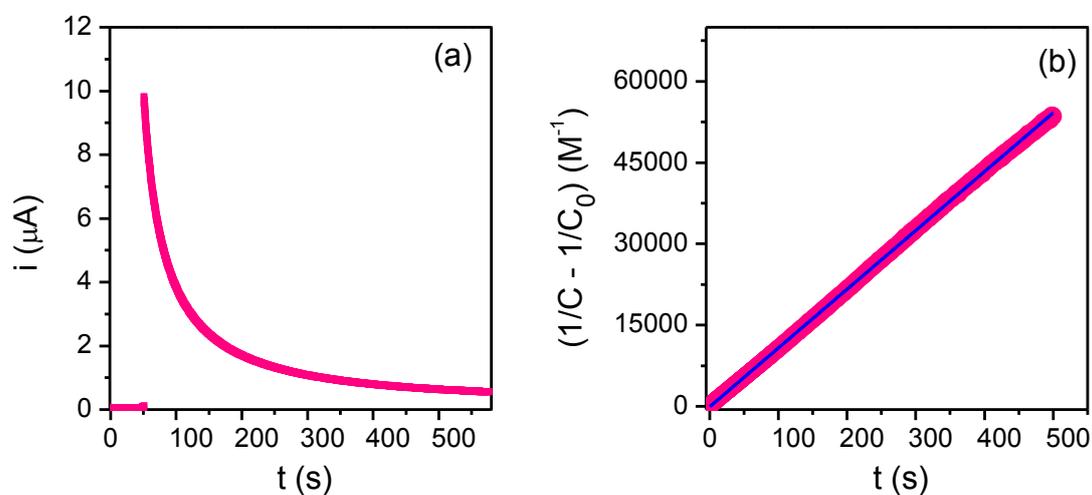


**Figura B.7:** (a) cronoamperometria a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V}$  vs. Ag/AgI su RDE con  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica per la reazione di attivazione di MBrP 0.3 mM da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM in DMF/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 M + TEMPO 15 mM a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### B.5 COSTANTI DI VELOCITA' DI ATTIVAZIONE DI MBrP DA PARTE DI $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in DMSO/MA (1/1 v/v) E DMSO/MA/ $\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v)



**Figura B.8:** (a) cronoamperometria a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V}$  vs. Ag/AgI su RDE con  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica per la reazione di attivazione di MBrP  $0.3 \text{ mM}$  da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3 \text{ mM}$  in DMSO/MA (50/50 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 0.1 \text{ M}$  + TEMPO  $15 \text{ mM}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

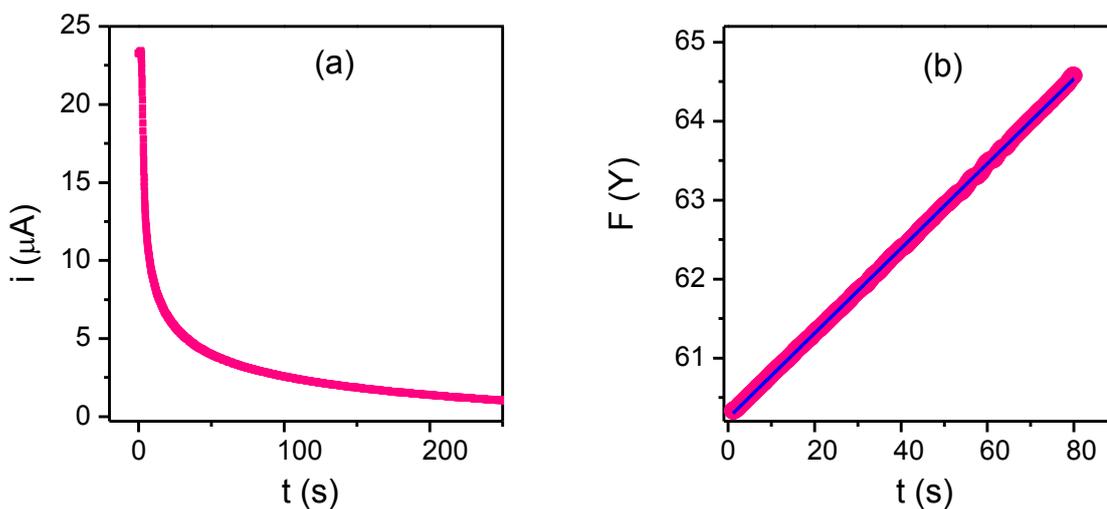


**Figura B.9:** (a) cronoamperometria a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V}$  vs. Ag/AgI su RDE con  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica per la reazione di attivazione di MBrP  $0.3 \text{ mM}$  da parte di  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3 \text{ mM}$  in DMSO/MA/ $\text{H}_2\text{O}$  (45/45/10 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 0.1 \text{ M}$  + TEMPO  $15 \text{ mM}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

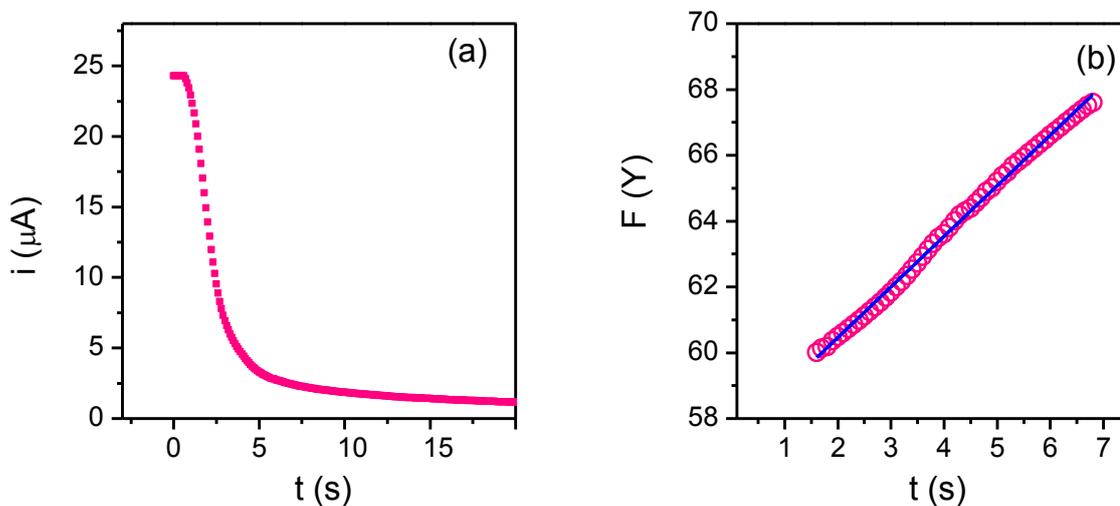


# APPENDICE C

## C.1 $K_{\text{ATRP}}$ DELLA REAZIONE DI ATTIVAZIONE DI MBrP DA PARTE DI $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}$ E $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (90/10 v/v)

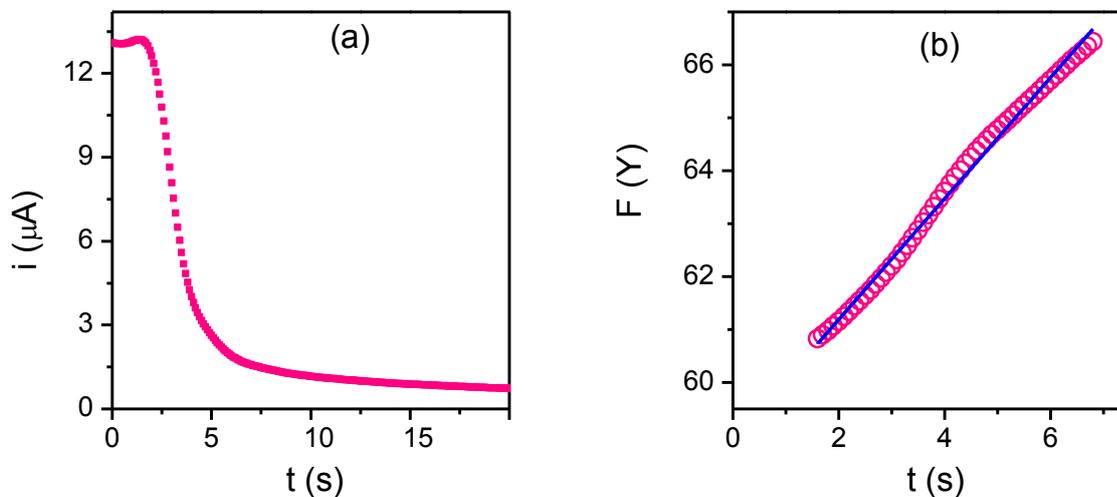


**Figura C.1:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM + MBrP 15 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}$  +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 mM a  $T = 25$  °C.

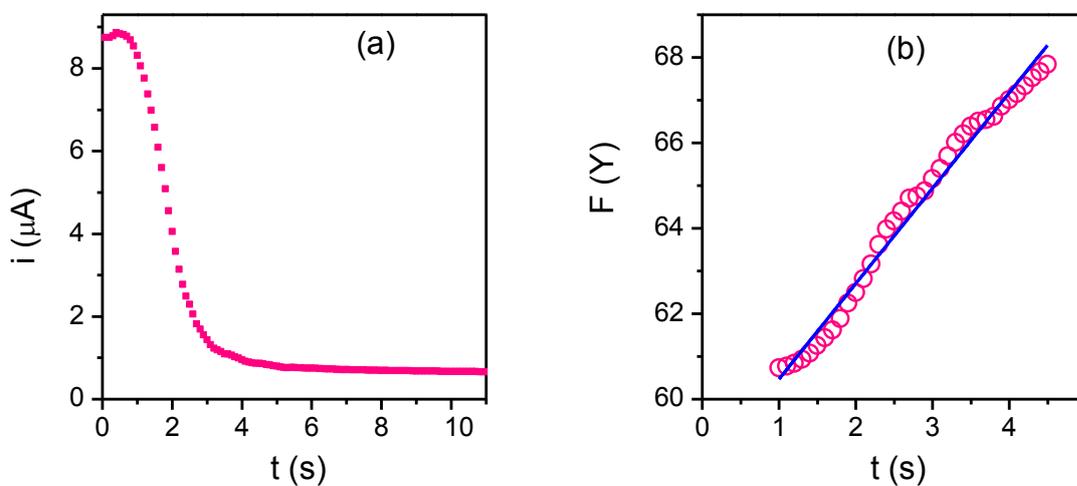


**Figura C.2:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM + MBrP 15 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 mM a  $T = 25$  °C.

## C.2 $K_{\text{ATRP}}$ DELLA REAZIONE DI ATTIVAZIONE DI MBrP DA PARTE DI $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in DMF E DMF/ $\text{H}_2\text{O}$ (90/10 v/v)

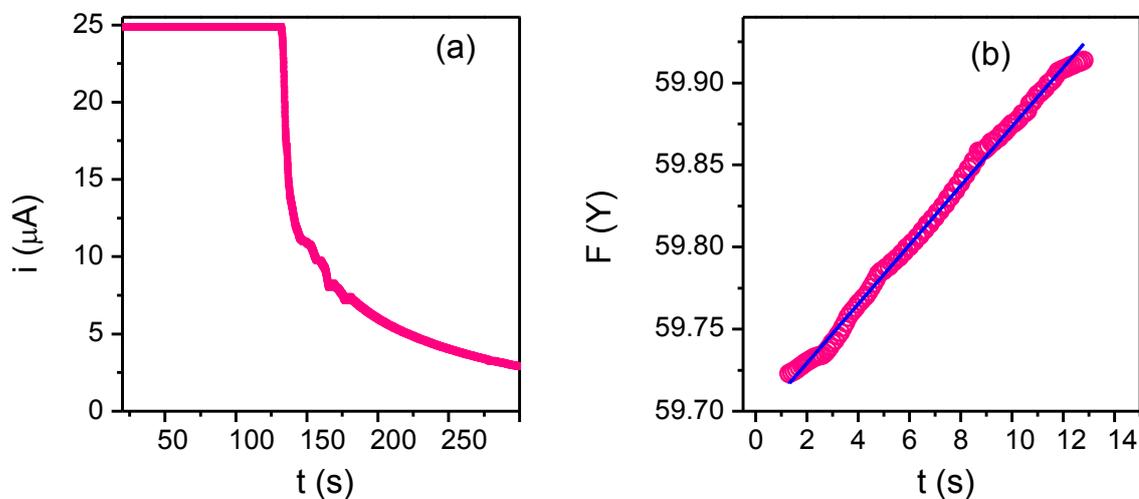


**Figura C.3:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V vs. Ag/AgI}$  e  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3 \text{ mM} + \text{MBrP } 15 \text{ mM}$  in DMF +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 0.1 \text{ mM}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

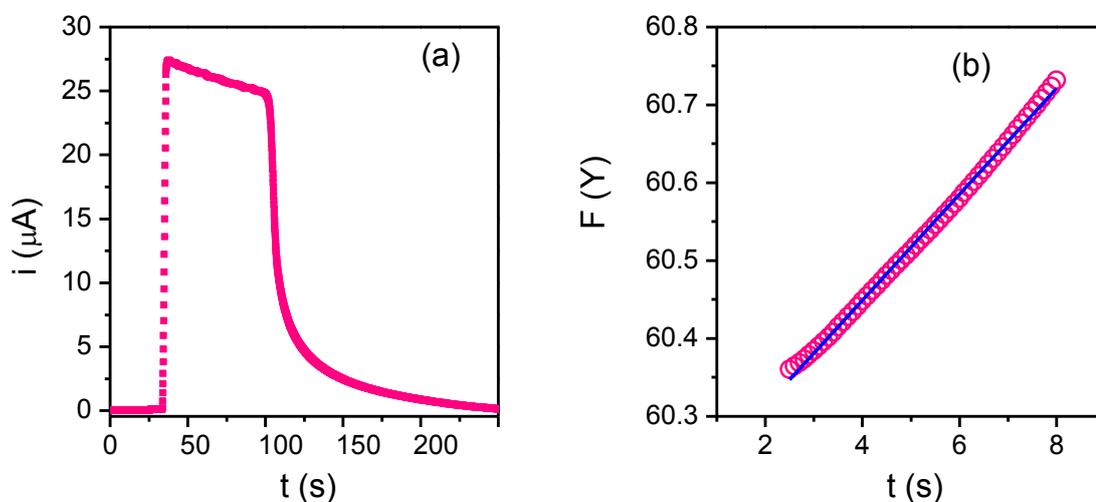


**Figura C.4:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7 \text{ V vs. Ag/AgI}$  e  $\omega = 2500 \text{ rpm}$  e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3 \text{ mM} + \text{MBrP } 15 \text{ mM}$  in DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  (90/10 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4 0.1 \text{ mM}$  a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### C.3 $K_{\text{ATRP}}$ DELLA REAZIONE DI ATTIVAZIONE DI MBrP DA PARTE DI $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$ (1/1 v/v) E $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$ (45/45/10 v/v/v)

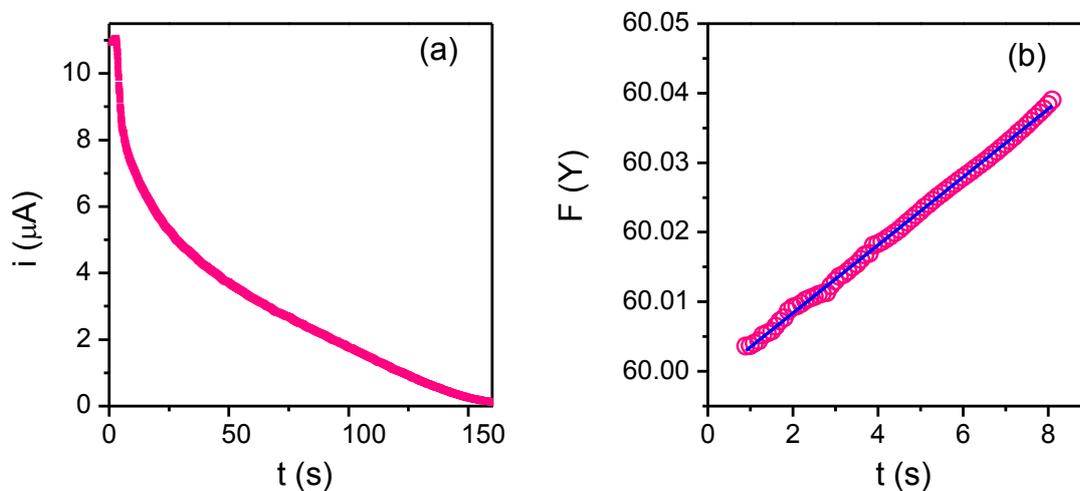


**Figura C.5:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3$  mM + MBrP 15 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}$  (50/50 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 mM a  $T = 25$  °C.

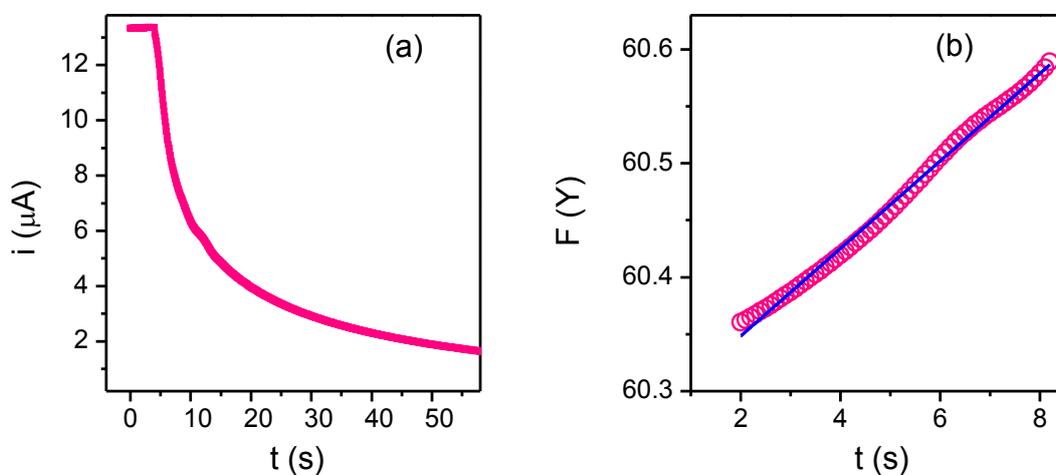


**Figura C.6:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3$  mM + MBrP 15 mM in  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{MA}/\text{H}_2\text{O}$  (45/45/10 v/v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 mM a  $T = 25$  °C.

C.4  $K_{\text{ATRP}}$  DELLA REAZIONE DI ATTIVAZIONE DI MBrP  
DA PARTE DI  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  in DMF/MA (1/1 v/v) E  
DMF/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v/v)

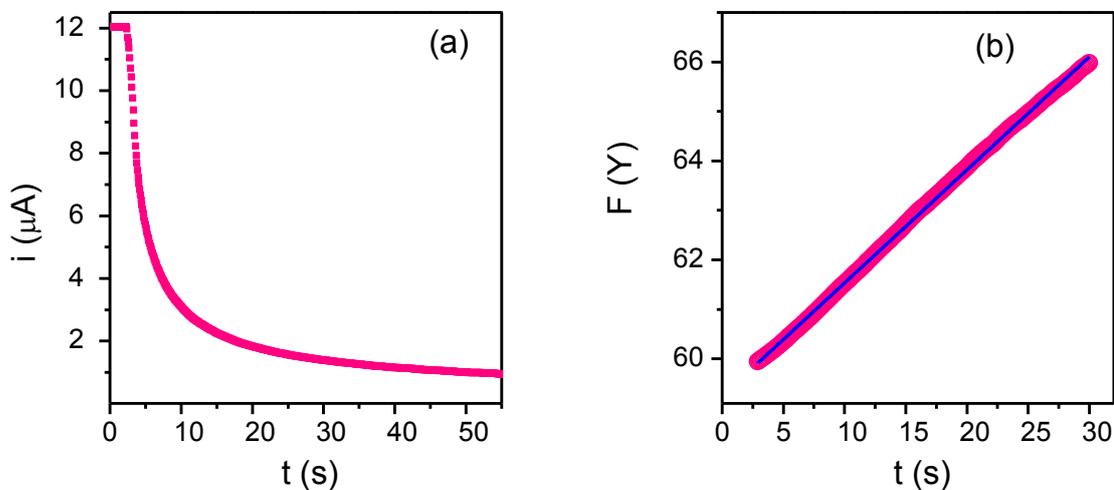


**Figura C.7:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM + MBrP 15 mM in DMF/MA (50/50 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 mM a  $T = 25$  °C.

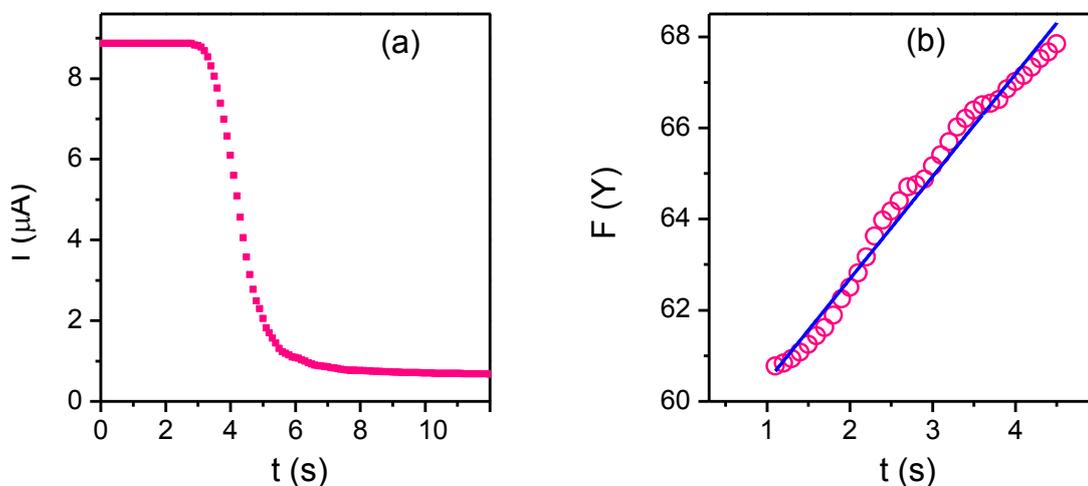


**Figura C.8:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  0.3 mM + MBrP 15 mM in DMF/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 mM a  $T = 25$  °C.

C.5  $K_{\text{ATRP}}$  DELLA REAZIONE DI ATTIVAZIONE DI MBrP  
 DA PARTE DI  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+$  in DMSO/MA (1/1 v/v) E  
 DMSO/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v/v)



**Figura C.9:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3$  mM + MBrP 15 mM in DMSO/MA (50/50 v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 mM a  $T = 25$  °C.



**Figura C.10:** (a) cronoamperometria su RDE a  $E_{\text{app}} = 0.7$  V vs. Ag/AgI e  $\omega = 2500$  rpm e (b) analisi cinetica in condizioni di equilibrio per il sistema  $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{TPMA}]^+ 0.3$  mM + MBrP 15 mM in DMSO/MA/H<sub>2</sub>O (45/45/10 v/v/v) +  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$  0.1 mM a  $T = 25$  °C.