

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Polimeri metacrilici contenenti ferrocene:  
sintesi mediante ATRP e proprietà**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Maurizio Magnani

**RELATORE**

Prof. Loris Giorgini

**CORRELATORI**

Dott.ssa Tiziana Benelli

Dott. Fabio Paris

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2012-2013**

---

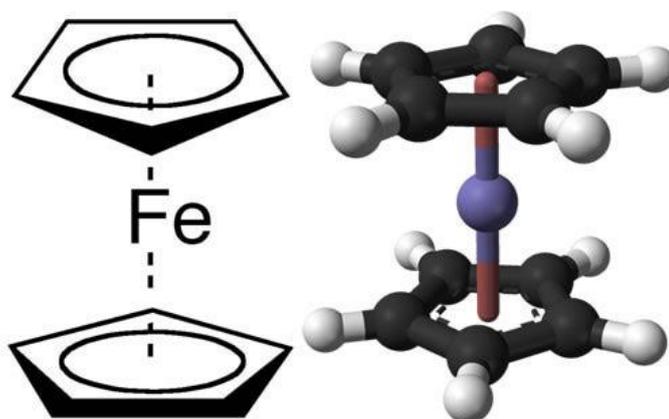
# INDICE

<b>1 INTRODUZIONE.....</b>	<b>1</b>
1.1 Il ferrocene.....	1
1.2 Polimeri contenenti ferrocene.....	5
1.3 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): un nuovo approccio alla sintesi di macromolecole.....	9
1.4 Applicazioni dei polimeri contenenti ferrocene.....	14
1.4.1 Elettrodi chimicamente modificati come sensori elettrochimici.....	14
1.4.2 Biosensori.....	18
<b>2 SCOPO.....</b>	<b>23</b>
<b>3 RISULTATI E DISCUSSIONI.....</b>	<b>27</b>
3.1 Sintesi del monomero.....	27
3.2 Sintesi dei polimeri.....	29
3.3 Sintesi dei copolimeri a blocchi.....	30
3.4 Analisi termiche.....	34
3.5 Caratterizzazione elettrochimica.....	37
<b>4 CONCLUSIONI.....</b>	<b>49</b>
<b>5 PARTE SPERIMENTALE.....</b>	<b>51</b>
5.1 Solventi e reagenti.....	51
5.2 Caratterizzazione dei prodotti.....	52
5.3 Sintesi del monomero.....	54
5.4 Sintesi dei polimeri.....	57
5.5 Sintesi dei copolimeri a blocchi.....	59
5.6 Voltammetria ciclica in soluzione.....	62
<b>6 BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>67</b>

# 1 Introduzione

## 1.1 Il ferrocene

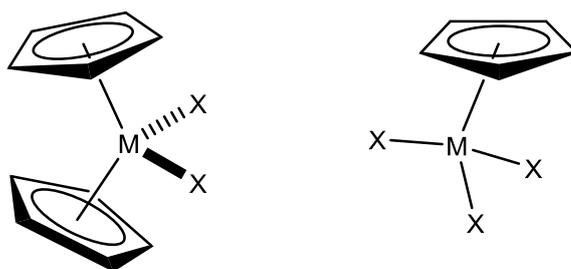
E' un dato di fatto come i metalloceni siano in tutte le loro declinazioni la famiglia più popolata dei composti della chimica organometallica. Il nome generico "metallocene" deriva dal capostipite, il ferrocene ( $C_5H_5$ )<sub>2</sub>Fe o Cp<sub>2</sub>Fe, (Figura 1), che sarebbe più corretto chiamare bis( $\eta^5$ -ciclopentadienil)ferro(II), sintetizzato accidentalmente da Kealy e Pauson nel 1951 <sup>(1-5)</sup>.



**Figura 1:** Struttura del ferrocene

Secondo la IUPAC, si chiama metallocene un composto metallorganico costituito da un metallo di transizione e da due leganti ciclopentadienilici (intesi nel senso più ampio del termine, come indeni, fluoreni, ecc...) coordinati in modo da formare una struttura a sandwich, in cui tutti e cinque gli atomi di carbonio dell'anello si trovano alla stessa distanza dal centro metallico.

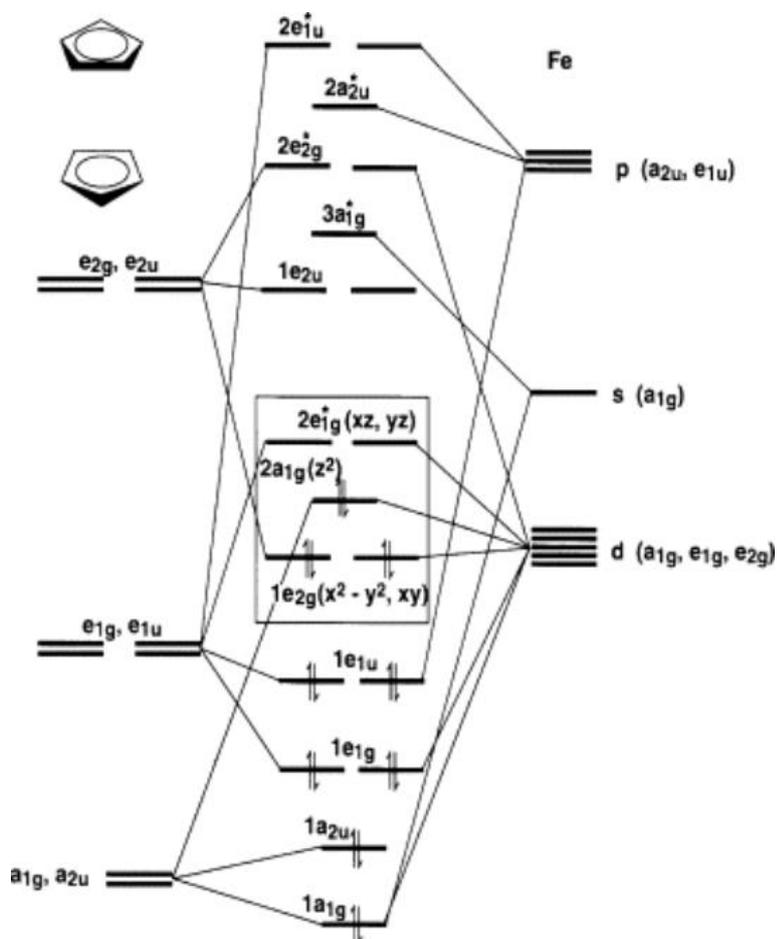
Il prefisso della parola "-ocene" indica quale elemento della tavola periodica è coordinato ai ciclopentadienili. Nella pratica, questa nomenclatura viene estesa anche a composti in cui le due unità ciclopentadieniliche non sono complanari tra loro (metalloceni bent), oppure una delle due è stata sostituita da un altro tipo di legante (composti half-sandwich) (Figura 2).



**Figura 2:** Metalloceni bent e half sandwich.

### *Struttura elettronica del ferrocene*

Esistono metalloceni di quasi tutti i metalli e metalloidi stabili della tavola periodica. Il punto di partenza per lo studio delle proprietà elettroniche di questi complessi è il ferrocene, che è stato studiato in maniera approfondita grazie al fatto che è relativamente facile da sintetizzare, è stabile all'aria e se ne possono facilmente modificare i ciclopentadienili anche dopo la metallazione, caso non molto frequente in chimica metallorganica.



**Figura 3:** Orbitali molecolari del ferrocene.

Gli orbitali molecolari (OM), ottenuti dalla combinazione degli OM dei ciclopentadienili e quelli del metallo sono riportati in Figura 3.

Il ferrocene è un complesso a 18 elettroni che ha raggiunto una notevole stabilità per quanto riguarda il metallo, (tutti gli orbitali dei legame e di non legame sono occupati), di conseguenza reazioni chimiche agiscono sul Ferro solo in condizioni estreme, come per azione di forti ossidanti, mentre i ciclopentadienili risultano "attivati" e possono subire reazioni di sostituzione elettrofila aromatica con velocità molto superiori a quelle dei sistemi benzenici.

### ***Elettrochimica del ferrocene e voltammetria*** <sup>(6,7)</sup>

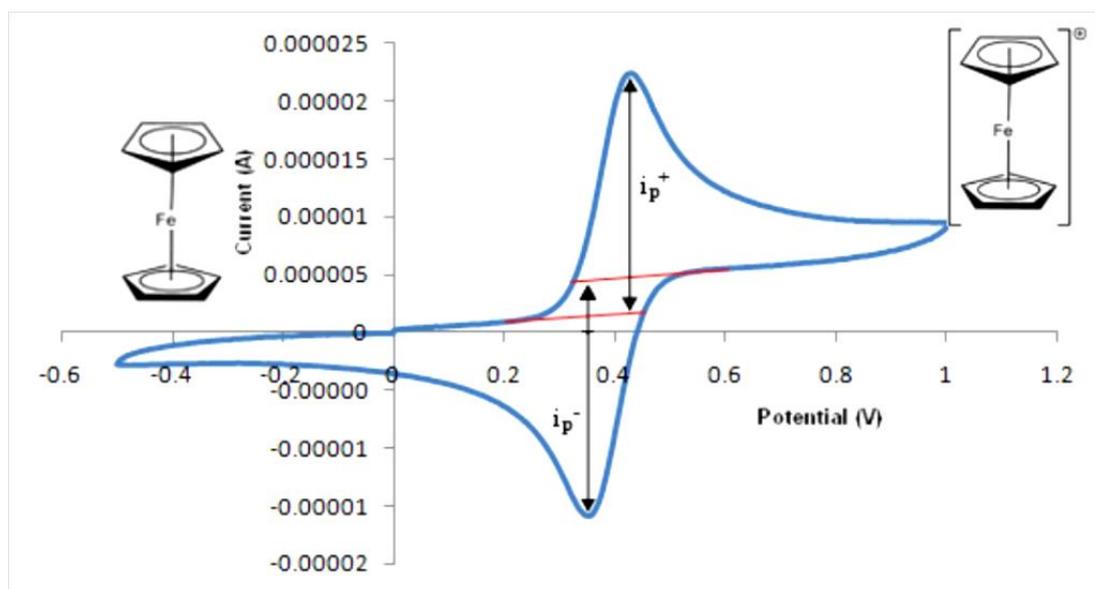
La voltammetria ciclica, è una tecnica elettroanalitica molto utile e di semplice uso. Molti composti inorganici contengono metalli di transizione che possono assumere diversi stati di ossidazione. Le misure voltammetriche possono fornire informazioni importanti circa lo stato di ossidazione di un elemento in un composto, nonché la stabilità del composto nelle condizioni sperimentali impiegate. Quando i composti in analisi hanno forme ossidate e ridotte stabili durante il periodo di tempo necessario per ottenere un voltammogramma (curva corrente-potenziale), la voltammetria ciclica è un metodo semplice e diretto per misurare il potenziale elettrochimico.

La risposta in corrente su un intervallo di potenziali, è misurata a partire da un valore iniziale variando il potenziale in modo lineare fino ad un valore limite. A questo potenziale limite, la direzione della scansione di potenziale si inverte e lo stesso intervallo di potenziali viene scansionato nella direzione opposta, come a chiusura di un ciclo. Di conseguenza, la specie formata in ossidazione nella scansione di andata, può essere ridotta nella scansione di ritorno. Questa tecnica si realizza con una cella a tre elettrodi: il potenziale viene applicato all'elettrodo di lavoro rispetto ad un elettrodo di riferimento, mentre un elettrodo ausiliario (o di controllo) è utilizzato per completare il circuito elettrico.

È riportato in letteratura, come l'ossidazione del ferrocene  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  al suo catione ferricinio  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$ , sia un processo reversibile di trasferimento monoelettronico, perché il trasferimento elettronico risulta incredibilmente veloce <sup>(8,9)</sup>.

Di conseguenza, il sistema redox  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$  ha ricevuto notevole attenzione in elettrochimica, perché può essere utilizzato come riferimento interno o per calibrazioni in mezzi organici <sup>(10,11)</sup>.

Un comportamento voltammetrico tipico della coppia reversibile ferrocene/ferricinio ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) è mostrato in Figura 4. Si può notare, nella curva di andata il picco anodico relativo all'ossidazione del ferrocene a ferricinio, ed il picco catodico sulla curva di ritorno relativo alla sua riduzione a ferrocene. La forma simmetrica dei picchi voltammetrici, ed il rapporto pari ad uno tra le correnti  $i_{pa}$  ed  $i_{pc}$  in ossidazione e riduzione, determinano il carattere reversibile della coppia redox.



**Figura 4:** Voltammogramma tipico della coppia ferrocene/ferricinio.

Per una coppia elettrochimica reversibile, il potenziale formale ( $E^{\circ'}$ ) può essere espresso in termini di potenziale standard di riduzione ( $E^{\circ}$ ) usando l'equazione di Nernst:

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

Al punto del voltammogramma dove le concentrazioni della specie ossidata e di quella ridotta sono uguali ( $[\text{Red}] = [\text{Ox}]$ ), per un processo reversibile vale l'espressione  $E^{\circ'} = E^{\circ}$ . Per coppie redox reversibili, questo equilibrio si instaura a metà tra il picco anodico e catodico, quindi possiamo facilmente determinare  $E^{\circ}$  utilizzando l'equazione:

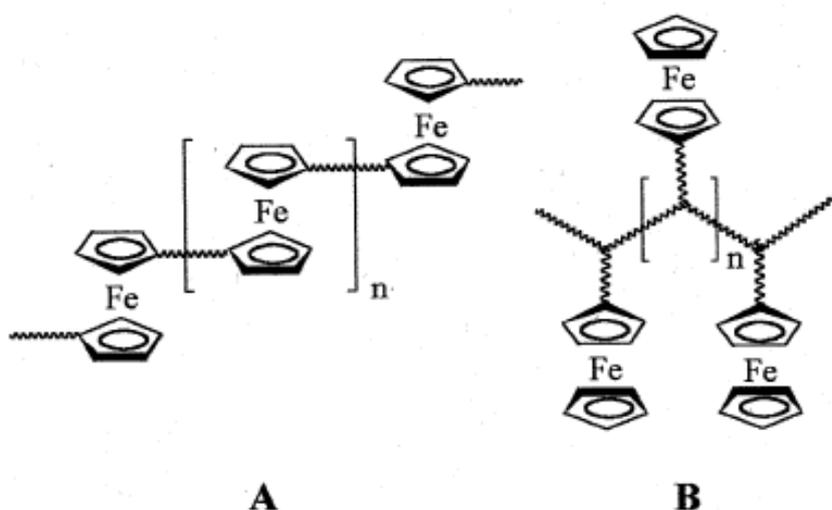
$$E^{\circ} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$$

La posizione del potenziale  $E^\circ$  e la forma dei picchi di ossidazione e riduzione, dipendono dalla concentrazione dell'analita, dal solvente utilizzato, dall'elettrolita di supporto impiegato, dalla temperatura, dalla velocità di scansione e vanno sempre riferiti al contro elettrodo utilizzato<sup>(12)</sup>.

### 1.2 Polimeri contenenti ferrocene<sup>(13)</sup>

Il ferrocene è un composto termicamente ed elettrochimicamente robusto. Queste motivazioni hanno fatto sì che venisse scelto per essere incorporato in materiali polimerici. Come precedentemente affermato, il ferrocene è un composto a 18 elettroni, di conseguenza legami intermolecolari che interessano l'atomo di Ferro centrale non sono stabili. Questo, nell'ottica di preparare polimeri contenenti ferrocene, lascia intendere che la chimica dei ciclopentadienili deve essere sfruttata per creare legami intermolecolari tra le unità ripetenti.

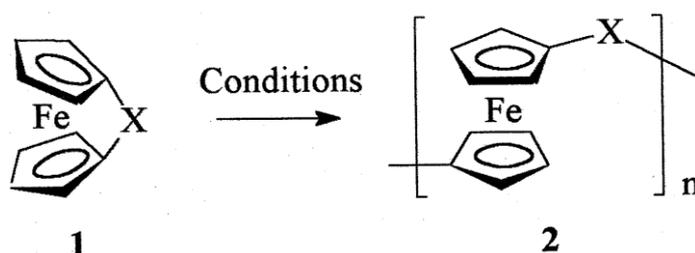
I polimeri contenenti ferrocene possono essere divisi in due grandi categorie, quelli che contengono il metallocene lungo la catena principale della macromolecola (main-chain) e quelli che presentano l'unità ferrocenica in catena laterale (side-chain), le loro strutture generiche sono riportate in Figura 5. Sfruttando la possibilità di creare legami lungo le unità ciclopentadieniliche, molti tipi di polimeri possono essere preparati.



**Figura 5:** Polimeri contenenti ferrocene (A) in catena principale e (B) in catena laterale.

**Polimeri main chain**

La polimerizzazione per apertura di anello (Ring Opening Polymerization, ROP), ha senza dubbio avuto un ruolo centrale nella formazione di sistemi polimerici che includono l'unità ferrocenica nella catena principale delle macromolecole. Questo è senza dubbio dovuto al grande lavoro effettuato da Manners e collaboratori negli anni '90. Questa ricerca iniziò con la casuale scoperta di una via termica per la ROP, a partire da strutture tese con gli anelli ciclopentadienilici inclinati a formare un ponte con un eteroatomo X, denominate "ferrocenofani" (**1**) in Figura 6.

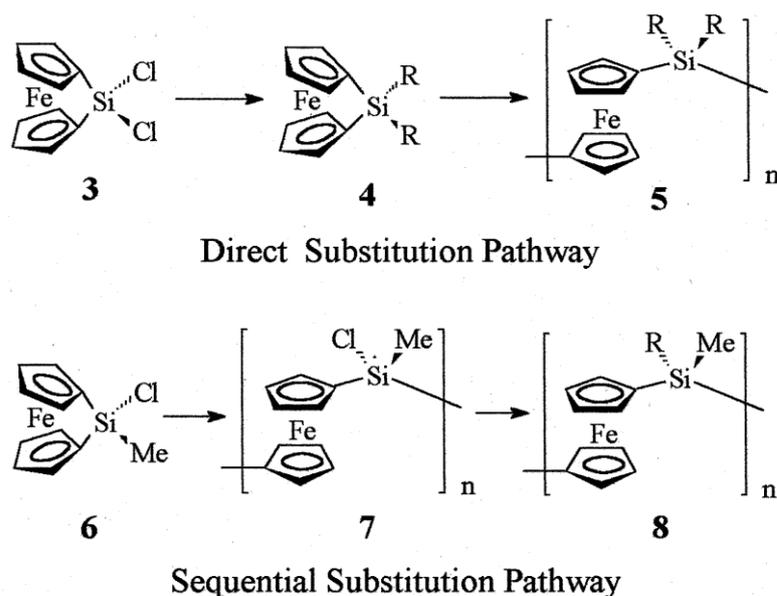


**Figura 6:** Ring-opening polymerization di un "ferrocenofano".

La maggior parte del lavoro sulla reazione ROP è stato condotto su silicio-ferrocenofani. Inizialmente i sostituenti attaccati all'atomo di silicio furono limitati a gruppi arilici ed alchilici<sup>(14)</sup>.

Recentemente sono stati riportati<sup>(15)</sup> silicio-ferrocenofani sostituiti con gruppi amminici, alcossi e arilossi<sup>(16,17)</sup>.

Questa via è stata ulteriormente estesa per dare carattere idrofilo o solubilità in acqua ai polimeri (**5**, Figura 7) grazie all'inserimento di polieteri o sostituenti ionici introdotti dal trattamento del precursore clorurato (**3**) (sostituzione diretta). Tali sostituenti in precedenza erano stati introdotti dopo la fase di polimerizzazione ROP (sostituzione successiva) per reazione di (**7**) con reagenti organolitio, tuttavia la sostituzione diretta rappresenta ora un metodo sintetico più conveniente. I polieteri risultanti (**5**, R = OX) sono facilmente solubili in acqua, metanolo, THF e toluene.



**Figura 7:** Strategie di sintesi mediante ROP.

Naturalmente la ROP non è l'unico metodo di sintetizzare ferroceni policondensati. Ci sono molti modi di raggiungere questo scopo, ad esempio catalisi al palladio, metodi tra cui Heck<sup>(18)</sup>, Suzuki<sup>(19)</sup>, Sonogashira<sup>(20,21)</sup> e Negishi<sup>(22,23)</sup> hanno tutti fornito una varietà di nuove architetture polimeriche.

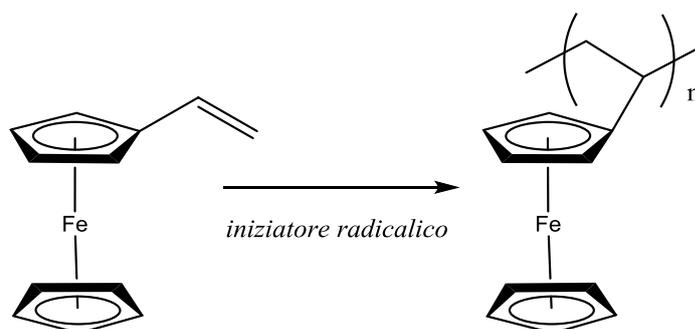
Reazioni di condensazione quali la Knoevenagel,<sup>(24)</sup> la reazione tra bisfulveni di litio e alogenuri ferrosi<sup>(25)</sup> si sono rivelate molto utili.

La polimerizzazione per metatesi ad apertura di anello (Ring opening metathesis polymerization, ROMP) ha anche avuto successo in questo settore<sup>(26)</sup>.

### Polimeri Side chain

L'incorporazione di ferrocene nelle catene laterali delle macromolecole, può essere realizzata in due modi. La prima quando il ferrocene è già presente nel monomero da polimerizzare, la seconda per funzionalizzazione successiva del polimero.

Ad esempio, il polivinilferrocene, uno dei primi polimeri contenenti ferrocene, può essere sintetizzato a partire da vinilferrocene, con iniziatori di polimerizzazione di tipo radicalico (Figura 8), cationico od anionico<sup>(27,28)</sup>.



**Figura 8:** Polimerizzazione radicalica del vinilferrocene.

Il polivinilferrocene è solubile in solventi come THF, e presenta un assorbimento della radiazione elettromagnetica con  $\lambda_{\text{max}}$  a 440 nm (molto simile al ferrocene). Studi elettrochimici sul polivinilferrocene, rivelano come le unità pendenti non risentano di effetti vicinali che le differenziano, in quanto in voltammetria ciclica è presente un singolo potenziale di ossidazione <sup>(29)</sup>.

Il polivinilferrocene (PVF) può essere considerata come la struttura principale per questa classe di composti. Una varietà di altri polimeri ferrocene-sostituiti sono stati sintetizzati analogamente, tra cui acrilati e metacrilati. Il vinilferrocene è stato anche successivamente copolimerizzato con una varietà di monomeri<sup>(30)</sup>.

### ***1.3 Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP):***

#### ***un nuovo approccio alla sintesi di macromolecole*** <sup>(31-35)</sup>

La polimerizzazione radicalica è il metodo industrialmente più utilizzato per la produzione di materiali polimerici come plastiche, fibre e gomme offrendo numerosi vantaggi su altri tipi di polimerizzazioni (come l'anionica o anionica coordinata): si può polimerizzare una gran varietà di monomeri vinilici i cui gruppi funzionali, grazie alla natura radicalica della reazione, non vengano degradati. L'unica condizione necessaria è l'assenza di ossigeno che blocca la propagazione e porta a sottoprodotti indesiderati. Acqua e altre impurezze sono generalmente ben tollerate e la reazione si svolge generalmente a temperature non problematiche. Il maggior difetto di questo tipo di polimerizzazione è l'assenza di controllo sulla macromolecola desiderata: la lenta iniziazione, la propagazione estremamente rapida e la facilità di terminazioni e trasferimenti di catena fanno sì che il materiale finale abbia elevati pesi molecolari e sia polidisperso: caratteristiche a volte indesiderate che possono inficiare le proprietà del materiale.

Lo sviluppo di polimerizzazioni ioniche ha permesso la sintesi di macromolecole monodisperse, di struttura controllata e con gruppi terminali ben definiti. Sfortunatamente queste polimerizzazioni devono essere condotte in quasi totale assenza di umidità e spesso a basse temperature. Inoltre con questa tecnica si possono polimerizzare un gruppo ridotto di monomeri: infatti monomeri variamente funzionalizzati spesso risultano reattivi nei confronti delle specie attive (iniziatori o propaganti) e quindi non possono essere polimerizzati per questa via.

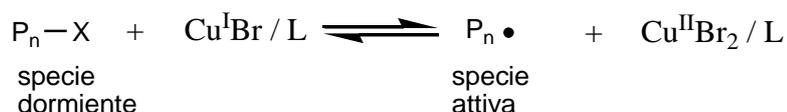
Recentemente sono stati sviluppati numerosi metodi per eseguire polimerizzazioni radicaliche controllate che garantiscono la possibilità di agire in maniera efficace sulla struttura macromolecolare (pesi molecolari regolabili e bassa polidispersità). Fra i vari metodi sicuramente il più usato è la polimerizzazione radicalica per trasferimento atomico (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) catalizzata da un complesso di un metallo di transizione, tipicamente CuBr, complessato con un legante azotato polidentato e da un opportuno iniziatore.

Questa tecnica, rivelatasi molto valida per la polimerizzazione di stireni, acrilati e metacrilati variamente funzionalizzati offre molte opportunità: si può variare il peso della macromolecola semplicemente variando il grado di conversione ottenendo

sempre polimeri monodispersi ( $M_n/M_w < 1,3$  rispetto ad un indice di polidispersità di circa 2 per le classiche polimerizzazioni radicaliche) e macromolecole ancora reattive (polimerizzazione vivente) per eventuali copolimerizzazioni a blocchi.

### Meccanismo ATRP

Il meccanismo di una ATRP ne spiega i suoi grandi pregi: si parte da un iniziatore (spesso un omologo del polimero di massa ridotta, o comunque una molecola dotata delle funzionalità desiderate e un sito reattivo costituito da un alchil bromuro o, meno frequentemente, cloruro) che viene attivato dal catalizzatore a base di rame ( $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$  complessato con un legante) che instaura molto rapidamente un equilibrio tra la forma attiva  $\text{P}_n\bullet$  (radicale libero) e dormiente  $\text{P}_n\text{-X}$  (forma “cappata” ovvero legata all’alogeno). Questo equilibrio dinamico si raggiunge in tempi molto inferiori al secondo, tipicamente attorno ai 100 ms.



L’equilibrio è fortemente sbilanciato a favore della forma dormiente:  $[\text{P}\bullet] / [\text{P-X}] < 10^{-5}$ . In questo modo ogni catena passa la maggior parte del tempo di reazione nello stato dormiente permettendo alla macromolecola di crescere in maniera intermittente e quindi, su scale di tempi lunghi, in maniera lenta.

La concentrazione di specie attive durante la reazione risulta molto bassa e quindi la possibilità di una terminazione per accoppiamento radicalico diventa trascurabile: inoltre conducendo polimerizzazioni a bassa conversione si evitano completamente terminazioni per accoppiamento.

Dato che per ogni catena in crescita la probabilità di aggiunta di un monomero è di gran lunga inferiore a quella di essere nello stato attivo, tutte le catene si trovano in situazioni simili e la crescita lenta permette una bassa polidispersità (almeno finché la concentrazione del monomero non cala in maniera eccessiva, a quel punto la probabilità di terminazione per accoppiamento diventa competitiva con la crescita regolare e non si ha più controllo sul prodotto).

Come si nota dal meccanismo i requisiti fondamentali per il corretto svolgimento di una ATRP sono un rapido instaurarsi dell'equilibrio fra specie attive e dormienti ed una bassa concentrazione di catene in accrescimento. Risulta quindi possibile effettuare polimerizzazioni per ATRP sia in soluzione che in bulk; la buona tolleranza di questo sistema alle tracce di acqua ne rende possibile l'uso anche per polimerizzazioni in emulsione e in sospensione anche se in questo caso può diventare problematico mantenere il catalizzatore inorganico in fase organica.

### Cinetica di polimerizzazione

L'equazione cinetica di una ATRP (in fase omogenea) è:

$$R_p = k_p * [P\bullet] [M] = k_p * K_{eq} * [P-X] [Cu(I)] [Cu(II)]^{-1} [M]$$

La velocità di polimerizzazione è di primo grado rispetto al monomero e al numero di catene attive, numero che a sua volta dipende dalla concentrazione di iniziatore e dall'equilibrio tra Cu(I) e Cu(II) (v. oltre).

Essendo di primo ordine rispetto al monomero si ha una correlazione lineare tra il tempo di reazione e la quantità  $\ln([M]_0/[M]_t)$ , che è direttamente collegata al consumo di monomero e quindi al peso molecolare del prodotto polimerico.

Si può anche calcolare un peso teorico della macromolecola, che è tanto più affidabile quanto migliore è la correlazione lineare tra  $\ln([M]_0/[M]_t)$  e il tempo di reazione, tramite la formula:

$$M_n = P_M(M) * Conversione * ([M]_0/[I]_0) + P_M(I)$$

## Catalizzatori, leganti e iniziatori

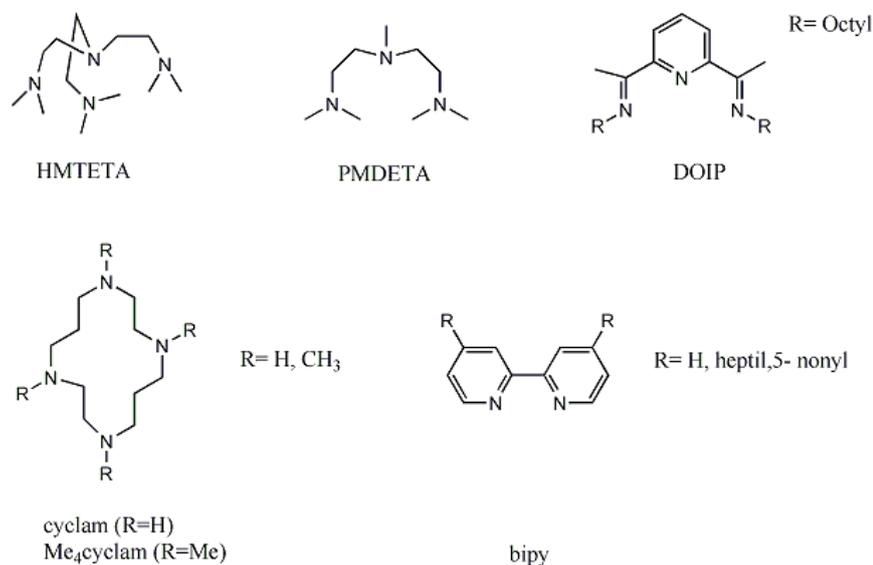
Come accennato precedentemente per una ATRP è necessario l'uso di un sistema catalitico in grado di eliminare e reintrodurre un alogeno (Br o Cl) all'estremità in crescita della catena lasciando al suo posto un radicale attivo.

Come catalizzatori si utilizzano alogenuri di metalli di transizione complessati con opportuni leganti.

Come metallo di transizione si utilizza quasi esclusivamente il Cu(I) in forma di CuBr o CuCl, a volte il rutenio<sup>(34)</sup>.

Il metallo si ossida da Cu(I) a Cu(II) legandosi al radicale X•. Tracce di ossigeno sono deleterie perché possono ossidare il Cu(I) a Cu(II) andando quindi a interferire nell'equilibrio tra le specie attive e quelle dormienti.

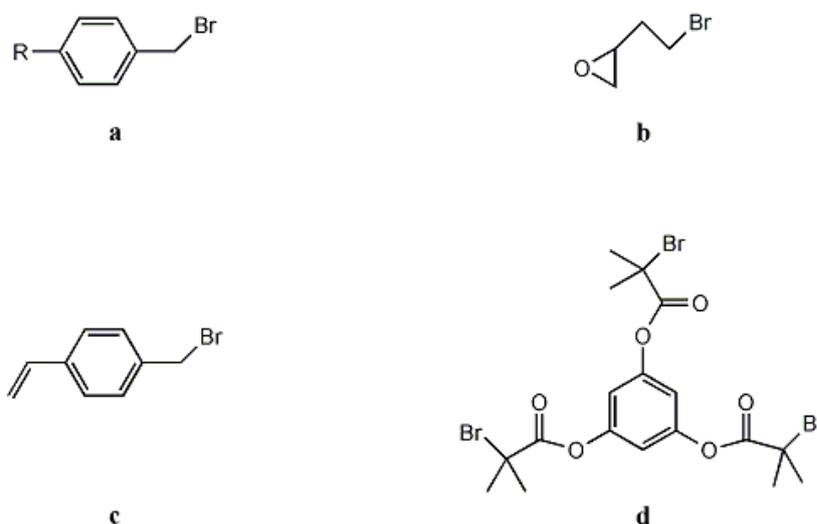
I leganti servono per due motivi: per rendere solubile il CuBr nel mezzo di reazione e per attivare il sito catalitico. Si tratta di complessanti polidentati azotati; in Figura 9 sono riportati i leganti più utilizzati:



**Figura 9:** Principali leganti utilizzati in ATRP

L'iniziatore svolge un ruolo cruciale una ATRP, esso deve contenere un atomo di alogeno reattivo per poter creare le specie attive che andranno poi ad accrescersi: in questo modo la molecola di iniziatore costituirà uno dei gruppi terminali della catena (l'altro gruppo terminale sarà l'atomo di alogeno).

Disegnando opportunamente l'iniziatore si può agire ulteriormente sulla struttura macromolecolare: si possono incorporare gruppi reattivi per reazioni di post-polimerizzazione (es.: iniziatori contenenti gruppi reticolabili...), si può cambiare la struttura della macromolecola formando polimeri a stella con iniziatori polifunzionali, oppure utilizzando monomeri aventi a loro volta atomi di alogeno si possono ottenere polimeri iper-ramificati (Figura 10).



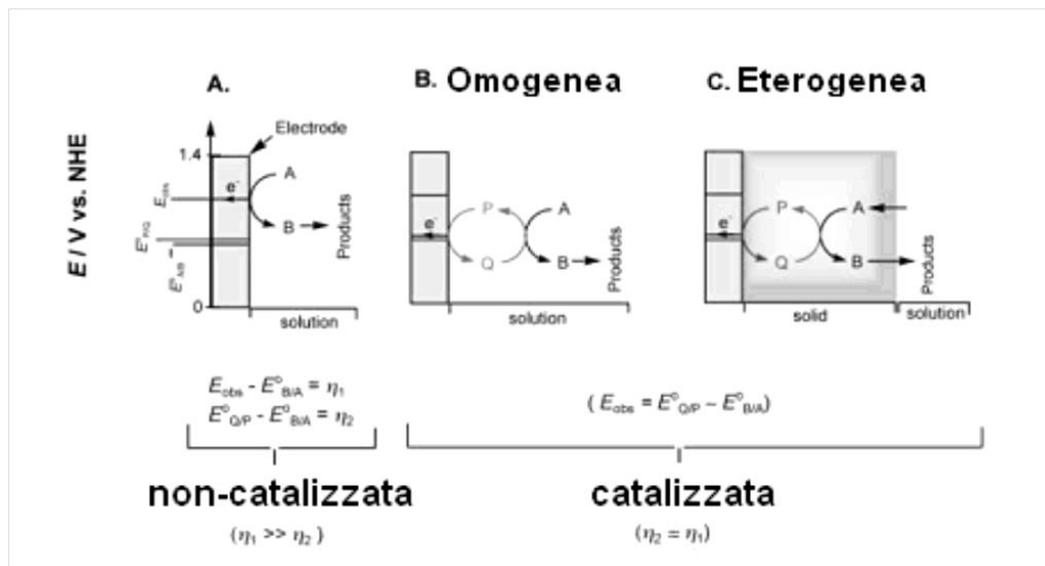
**Figura 10:** a) iniziatore lineare, b) iniziatore con gruppo reattivo, c) monomero-iniziatore per polimeri iper-ramificati, d) iniziatore tri-funzionale per polimeri a stella.

Inoltre i polimeri ottenuti per ATRP, grazie all'atomo di alogeno terminale, possono essere utilizzati a loro volta come macroiniziatori per la sintesi di copolimeri a blocchi.

## 1.4 Applicazioni dei polimeri contenenti ferrocene.

### 1.4.1 Elettrodi chimicamente modificati come sensori elettrochimici

Gli elettrodi chimicamente modificati (CME) <sup>(36,37)</sup> si basano sulla modifica di una superficie conduttrice con un materiale in grado di impartirle determinate proprietà di interesse per la risoluzione di problemi elettroanalitici e per l'applicazione al campo della sensoristica. La funzionalizzazione di un supporto elettrodico consente di progettare dispositivi elettrochimici con selettività, sensibilità o stabilità più elevate, mediante meccanismi di elettrocatalisi (aumento della velocità di trasferimento elettronico), accumulo preferenziale (preconcentrazione) o permeazione selettiva attraverso membrane. Anche altre importanti applicazioni, quali elettrosintesi, celle a combustibile e protezione dalla corrosione possono trarre beneficio dalla modifica di superfici elettrodiche. La proprietà di elettrocatalisi è la più importante caratteristica dei CME dal punto di vista dell'applicazione in elettroanalitica. (Figura 11)

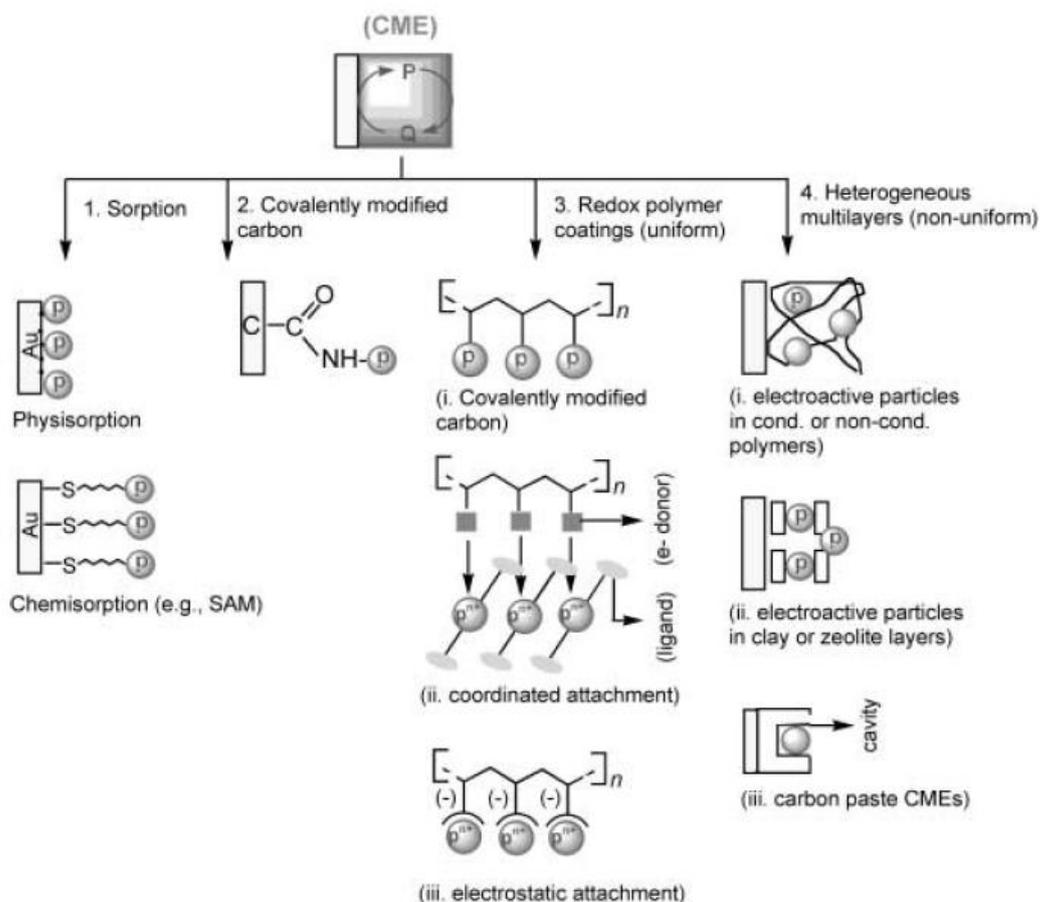


**Figura 11:** Rappresentazione schematica dei meccanismi coinvolti nella rivelazione di analiti ad una superficie elettrodica non modificata (A) e in presenza di un mediatore in grado di effettuare elettrocatalisi in fase omogenea (B) ed eterogenea (C).

Spesso la reazione redox desiderata decorre, sulla superficie di un elettrodo tal quale, con una cinetica di trasferimento elettronico lenta; affinché si possa ottenere una velocità apprezzabile è necessario applicare potenziali molto maggiori del potenziale redox termodinamico (standard). Si ipotizzi che la reazione oggetto di studio sia l'ossidazione irreversibile del composto A, che viene convertito in B (Figura 11). Il trasferimento elettronico avviene, alla superficie elettrodica non modificata, per

applicazione di un potenziale pari a  $E_{\text{obs}}$  (potenziale “osservato”), il quale differisce dal potenziale standard di riduzione della coppia A/B ( $E^{\circ}_{\text{B/A}}$ ) di una quantità pari alla sovratensione  $\eta$ . In questo caso,  $\eta$  assume un valore consistente, così che, per far decorrere la reazione, è necessaria l’applicazione di un potenziale “estremo”. Una reazione di questo tipo può essere catalizzata impiegando un mediatore in grado di facilitare il trasferimento elettronico fra analita ed elettrodo. In presenza di un mediatore reversibile redox P/Q, caratterizzato da un potenziale standard  $E^{\circ}_{\text{P/Q}}$  (maggiore di  $E^{\circ}_{\text{B/A}}$ ), si verifica il fenomeno dell’elettrocatalisi, in due fasi successive. Nella prima, avviene una reazione chimica fra A e il mediatore nella forma ridotta Q, nella seconda decorre un trasferimento elettronico all’elettrodo, che ripristina la forma ossidata P del mediatore, come tipicamente avviene nei meccanismi catalitici. In conclusione, poichè il trasferimento elettronico avviene fra mediatore ed elettrodo, e non direttamente fra analita ed elettrodo, l’effetto della mediazione da parte della coppia P/Q consiste nella diminuzione della sovratensione  $\eta$  e nell’aumento della densità di corrente. Nella catalisi omogenea, la coppia P/Q è in soluzione, mentre in quella eterogenea si trova immobilizzata sulla superficie elettrodica. L’ancoraggio del mediatore sull’elettrodo è sicuramente più vantaggioso, sia perchè consente la progettazione di sensori riutilizzabili in più misurazioni analitiche, sia perchè garantisce un responso rapido, visto che l’efficienza del processo elettrocatalitico dipende dalla distanza effettiva fra la superficie e il sito redox attivo.

La preparazione degli elettrodi modificati si basa essenzialmente su quattro procedure, mostrate schematicamente in Figura 12: l’adsorbimento fisico e chimico, la funzionalizzazione di superfici, l’intrappolamento in un polimero e la formazione di multistrati eterogenei.



**Figura 12:** Rappresentazione schematica delle principali modalità di modifica di superfici elettrode.

Nel caso dell'adsorbimento, si sfruttano proprietà di interazione fisica e chimica per formare strutture a monostato, ottenendo l'ancoraggio di gruppi funzionali mediante semplici procedure di modifica della superficie. Composti organici od organometallici possono essere depositati per adsorbimento fisico ("casting") su supporti carboniosi porosi, quali carbone vetroso e grafite (pirolitica ordinaria o a piani basali) per "dip coating" di una goccia di soluzione, seguita dalla veloce evaporazione del solvente.<sup>(38-40)</sup> Nonostante siano utili in una grande varietà di applicazioni analitiche, la stabilità di elettrodi modificati mediante adsorbimento fisico è sempre un fattore di criticità. Il problema della stabilità può essere risolto mediante adsorbimento chimico.

Per quanto concerne la modifica di superfici mediante formazione di legami covalenti, essa è resa possibile dalla presenza di gruppi funzionali sulla superficie di alcuni materiali, che possono essere derivatizzati per via sintetica o controllando i potenziali di ossidazione/riduzione in un mezzo adatto. Sn, Pt e materiali carboniosi

(come il carbone vetroso, GC) si prestano alla trasformazione di gruppi funzionali, per poter essere impiegati in una varietà di applicazioni <sup>(41,42)</sup>.

Lo svantaggio dei monostrati è che consentono di immobilizzare solo piccole quantità di specie attiva sulla superficie elettrodica. I multistrati costituiscono una valida alternativa per risolvere questo. Un primo tipo di multistrato (“omogeneo”) include i polimeri redox, gli ionomeri, i polimeri inorganici, i film di metalli o complessi di metalli che agiscono da mediatori. Un secondo tipo (multistrato “eterogeneo”) comprende argille, zeoliti, sistemi sol-gel (basati sulla idrolisi di alcossidi di Si), pasta di carbone, resine epossidiche.

La modifica di superfici elettrodiche con multistrati omogenei avviene quando tali sistemi sono in grado di incorporare all'interno di cavità strutturali le specie ioniche redox-attive come controioni. I polimeri più comunemente impiegati sono quelli conduttori, quali polipirrolo (PPy), politiofene (PTh), polianilina (PAni) <sup>(43)</sup>.

Essi hanno attratto notevole attenzione grazie alle loro proprietà di conduzione elettrica e alla capacità di incorporare ed espellere specie anioniche (“dopanti”) durante i processi di ossidoriduzione. Possono essere facilmente preparati in situ per elettropolimerizzazione di soluzioni del monomero, metodo che consente un controllo accurato dello spessore del film e, spesso, della sua morfologia, e che è molto apprezzato nella modifica di sensori miniaturizzati.

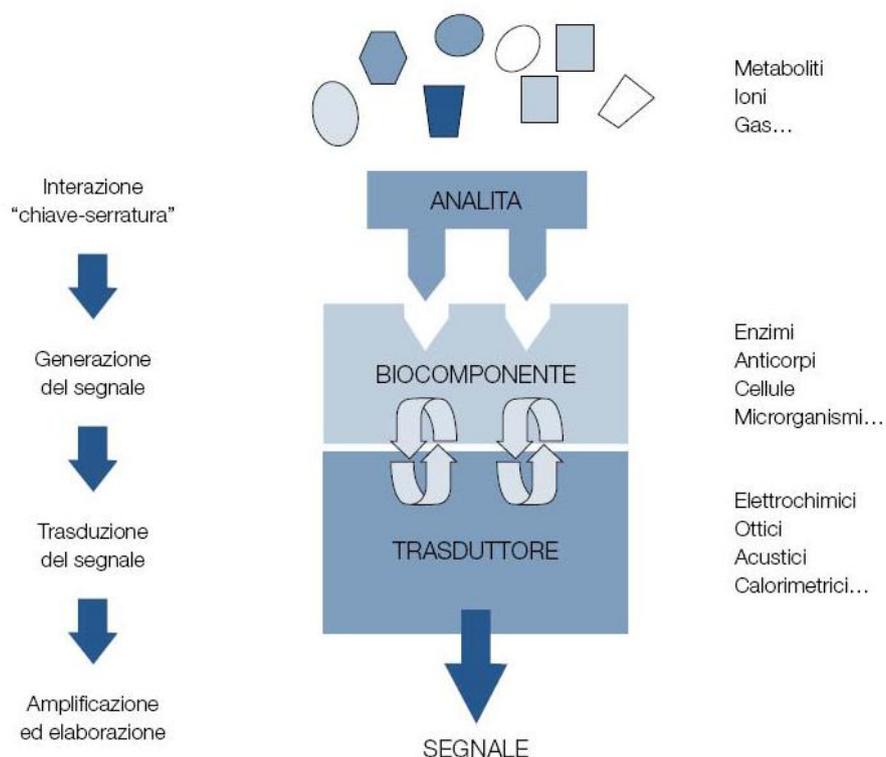
Nei multistrati eterogenei, i supporti solidi sono volontariamente combinati con i mediatori in modo non-uniforme. Come esempio di multistrati eterogenei, le argille sono state variamente impiegate nella progettazione di elettrodi modificati e numerose sono le applicazioni descritte in letteratura<sup>(44)</sup>.

### 1.4.2 Biosensori

Un biosensore è un dispositivo analitico che incorpora un elemento di riconoscimento biologico (o di derivazione biologica) integrato o intimamente associato ad un trasduttore di segnale chimico-fisico. A seconda del tipo di trasduzione del segnale, è possibile differenziare i biosensori in ottici, bioluminescenti, elettrochimici, calorimetrici e piezoelettrici.

I biosensori elettrochimici sono i più adatti ad essere miniaturizzati; possono operare anche in mezzi torbidi (a differenza di quelli ottici), hanno brevi tempi di risposta (a differenza dei bioluminescenti), presentano un limite di rilevabilità solitamente inferiore e costi minori, rispetto agli altri tipi di biosensori.

Per questi motivi i biosensori elettrochimici sono i più utilizzati nei test di monitoraggio di bioprocessi industriali (amminoacidi, lieviti, acido lattico, etanolo, ecc.), ambientali (pesticidi, fertilizzanti, sostanze estrogeniche, CO, CO<sub>2</sub>, ecc.), nella diagnostica clinica (glucosio, alcool, DNA, ormoni, ecc.) e in campo forense (cocaina, antrace, agenti nervini, ecc.).

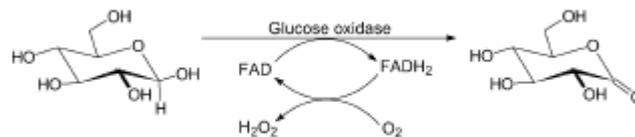


**Figura 13:** Schema di un biosensore <sup>(46)</sup>.

Un biosensore elettrochimico produce un segnale elettrico proporzionale alla concentrazione di un singolo analita o gruppo di analiti. A seconda del segnale elettrico misurato, i biosensori possono essere classificati in conduttimetrici, potenziometrici ed amperometrici. Questi ultimi sono più economici, rapidi, e presentano una maggior sensibilità rispetto a quelli conduttimetrici e potenziometrici<sup>(45)</sup>.

Tra i biocomponenti più studiati ci sono gli enzimi ossidoriduttasi, in quanto sono una classe di elementi di riconoscimento biologico ben conosciuta e facilmente reperibile in commercio. La maggior parte dei biosensori elettrochimici per la determinazione del glucosio si basa sull'uso della glucosio ossidasi (GOx).

La GOx, in presenza di ossigeno, catalizza la reazione di ossidazione del  $\beta$ -D-glucosio a D-glucono-1,5-lattone, che successivamente idrolizza spontaneamente ad acido gluconico:



il perossido d'idrogeno, prodotto dalla riossidazione del sito attivo dell'enzima, viene solitamente rivelato per ossidazione elettrochimica.

In campo analitico esistono tre tipi diversi di biosensori: di prima, seconda e terza generazione (Figura 14).

Nei biosensori di prima generazione, l'enzima ossida il substrato in presenza di ossigeno, e il perossido di idrogeno, prodotto dalla riossidazione del sito attivo dell'enzima, viene direttamente rivelato all'elettrodo.

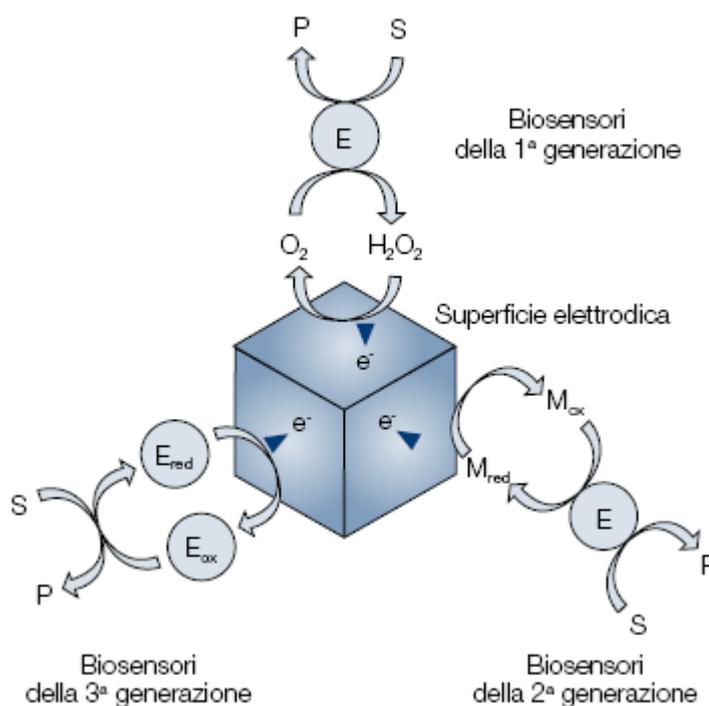
Quelli di seconda generazione prevedono la presenza di un mediatore redox direttamente a contatto con l'elettrodo. Questo mediatore, in un sistema che opera in presenza di ossigeno, va a reagire chimicamente con il prodotto della catalisi enzimatica che presenta il migliore comportamento elettroattivo, fornendo così una risposta direttamente proporzionale alla concentrazione del substrato che si vuole determinare e diminuendo notevolmente il tempo di risposta del biosensore.

Svolgono la funzione di mediatore generalmente cationi di metalli di transizione e loro complessi, coloranti organici e complessi biologici. Il mediatore ideale, per essere sfruttato nel campo dei biosensori deve possedere le seguenti caratteristiche:

- interagire rapidamente con l'enzima;
- avere cinetiche di trasferimento elettronico rapide, ovvero reversibili;
- il sovrapotenziale di rigenerazione deve essere di basso valore;
- indipendente da variazioni di pH;
- stabilità chimica, sia nella forma ossidata che in quella ridotta;
- la forma ridotta non deve interagire con l'ossigeno presente in soluzione;
- non deve essere tossico.

Quasi mai vengono soddisfatte l'insieme delle caratteristiche sopra elencate, e quindi si deve sempre trovare un certo compromesso tra le condizioni reali di lavoro e le caratteristiche desiderate per la costruzione dei biosensori.

Il potenziale di lavoro di un sensore ad enzima è determinato in questo caso dal potenziale formale redox della coppia ossidoriduttiva che svolge la funzione di mediatore elettrochimico.

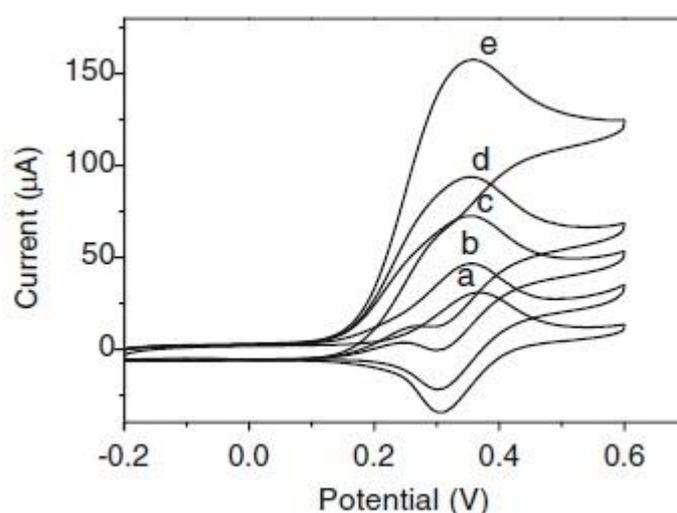


**Figura 14:** Schema generale di reazione dei biosensori amperometrici di prima, seconda e terza generazione.<sup>(46)</sup>

I biosensori di terza generazione vedono, invece, l'ossidazione o la riduzione diretta del sito attivo dell'enzima. In questo caso è la stessa specie biologica che entra nel processo redox elettrochimico, secondo quanto viene definito schema a spira molecolare. Il tutto può avvenire anche in assenza di ossigeno <sup>(47)</sup>.

Da quasi quattro decenni, i ricercatori sono impegnati nello sviluppo di biosensori di glucosio per monitorarne i livelli in maniera rapida, precisa ed in continuo da fluidi biologici, in particolare per aiutare i pazienti affetti da diabete mellito di tipo II di controllare i loro livelli di zucchero al giorno <sup>(48)</sup>. Tra i molti protocolli disponibili per misurare il glucosio, il metodo più comunemente usato è, come precedentemente riportato, l'utilizzo dell'enzima, glucosio ossidasi (GOx). In questo sistema, il perossido di idrogeno prodotto è misurato con un elettrodo di platino. Tuttavia, questo metodo è sensibile a molte specie interferenti comuni presenti nei fluidi biologici. Per superare questo problema, molti mediatori redox artificiali sono stati indagati come accettori di elettroni nello sviluppo di sensori amperometrici del glucosio <sup>(49)</sup>. Tra i vari mediatori usati, la coppia ferrocene/ferricinio è risultata essere uno dei mediatori di trasferimento degli elettroni più efficiente. La possibilità di poter incorporare unità ferroceniche in sistemi polimerici per aumentare la stabilità del mediatore è un campo di ricerca molto investigato <sup>(50,51)</sup>.

In Figura 15 è riportata la risposta elettrochimica di un biosensore a base ferrocenica a diverse concentrazioni di glucosio.



**Figura 15:** Voltammogrammi di un biosensore con mediatore a base ferrocenica in (a) assenza di glucosio e presenza di (b) 1,0 (c) 3,0 (d) 5,0 (e) 10,0 mM di glucosio in tampone fosfato a pH 7. Velocità di scansione 50 mV/s <sup>(52)</sup>.



## 2 Scopo

Una grande varietà di polimeri contenenti metalloceni ha attirato significativa attenzione nella scienza dei materiali per le interessanti proprietà che derivano dalla loro unica struttura a sandwich <sup>(53-66)</sup>.

Dopo la scoperta del ferrocene, le macromolecole contenenti frazioni metalloceniche, compresi oligomeri, polimeri e dendrimeri funzionalizzati; hanno trovato rapidamente uso in applicazioni come catalizzatori, sensori redox, materiali nanoceramici, nanolitografia e applicazioni biomediche <sup>(67-71)</sup>.

I polimeri contenenti metalloceni, generalmente, si dividono in due classi: la prima contiene metallocene in catena principale (main-chain), la seconda lo presenta in catena laterale (side-chain). Molti studi si sono concentrati su polimeri funzionalizzati con ferrocene in catena laterale, come ad esempio il polivinilferrocene, per la facile sostituzione elettrofila del ferrocene. Sono stati sintetizzati numerosi monomeri acrilici e metacrilici contenenti ferrocene, poi polimerizzati mediante le comuni tecniche di polimerizzazione radicalica, cationica ed anionica <sup>(72-79)</sup>.

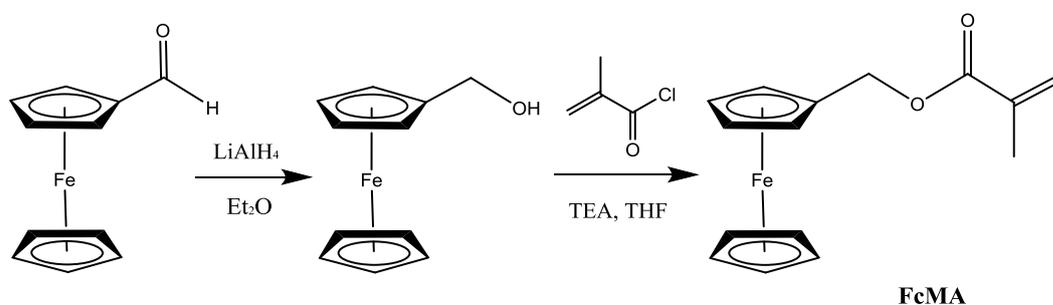
Tuttavia, la maggior parte di questi polimeri organometallici sviluppati negli anni '70 e '80, manca di controllo del peso molecolare e della distribuzione dei pesi molecolari e non sono presenti strutture macromolecolari controllate come copolimeri a blocchi. Negli anni '90, un lavoro pionieristico di Manners e collaboratori, ha aperto un nuovo capitolo nel campo dei polimeri contenenti ferrocene, sviluppando polimeri contenenti ferrocene in catena principale di forma ben definita ed alto peso molecolare, mediante polimerizzazioni anioniche ad apertura di anello <sup>(80)</sup>. Questo campo è stato fiorente negli ultimi due decenni <sup>(81,82)</sup>, ed una varietà di polimeri è stata sintetizzata e sviluppata trovando applicazioni in ceramiche magnetiche, sensori di indice di rifrazione, materiali ad ottica non lineare <sup>(83,84)</sup>.

Con l'avvento di tecniche di polimerizzazione radicalica controllata/vivente, come ad esempio l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) <sup>(85-87)</sup>, che permettono di ottenere polimeri con massa molecolare predefinita, bassa polidispersità e varie architetture è possibile ottenere una indagine più approfondita delle possibili correlazioni struttura-proprietà delle macromolecole <sup>(88-90)</sup>. E' risaputo che la copolimerizzazione è il metodo più efficace per preparare materiali con caratteristiche

su misura, grazie all'incorporazione nella stessa struttura, di due o più monomeri aventi struttura chimica e / o proprietà diverse <sup>(91)</sup>. Il parametro più importante che caratterizza una copolimerizzazione di successo, è la capacità di controllare la quantità e la distribuzione dei comonomeri nel prodotto <sup>(92-94)</sup>. Tra le varie tecniche di copolimerizzazione, l'ATRP gioca un ruolo importante, in quanto può essere applicata ad una grande varietà di monomeri, portando alla formazione di copolimeri a blocchi con lunghezza predefinita e quindi alla possibile formazione di una grande quantità di nuovi materiali. La possibilità di ottenere copolimeri con blocchi di lunghezza definita, ed a bassa polidispersità permette di effettuare quindi ottime correlazioni struttura-proprietà.

Tuttavia, ancora poco lavoro è stato fatto nell'uso di queste ultime tecniche per preparare macromolecole contenenti in catena laterale ferrocene. In questo contesto, il lavoro di tesi sperimentale, si propone di sintetizzare omo e copolimeri a blocchi a base ferrocenica e di caratterizzarli.

Nella prima parte del lavoro è stato sintetizzato e caratterizzato il monomero metacrilico (**FcMA**) come riportato in schema 1.



**Schema 1.** Sintesi del monomero **FcMA**

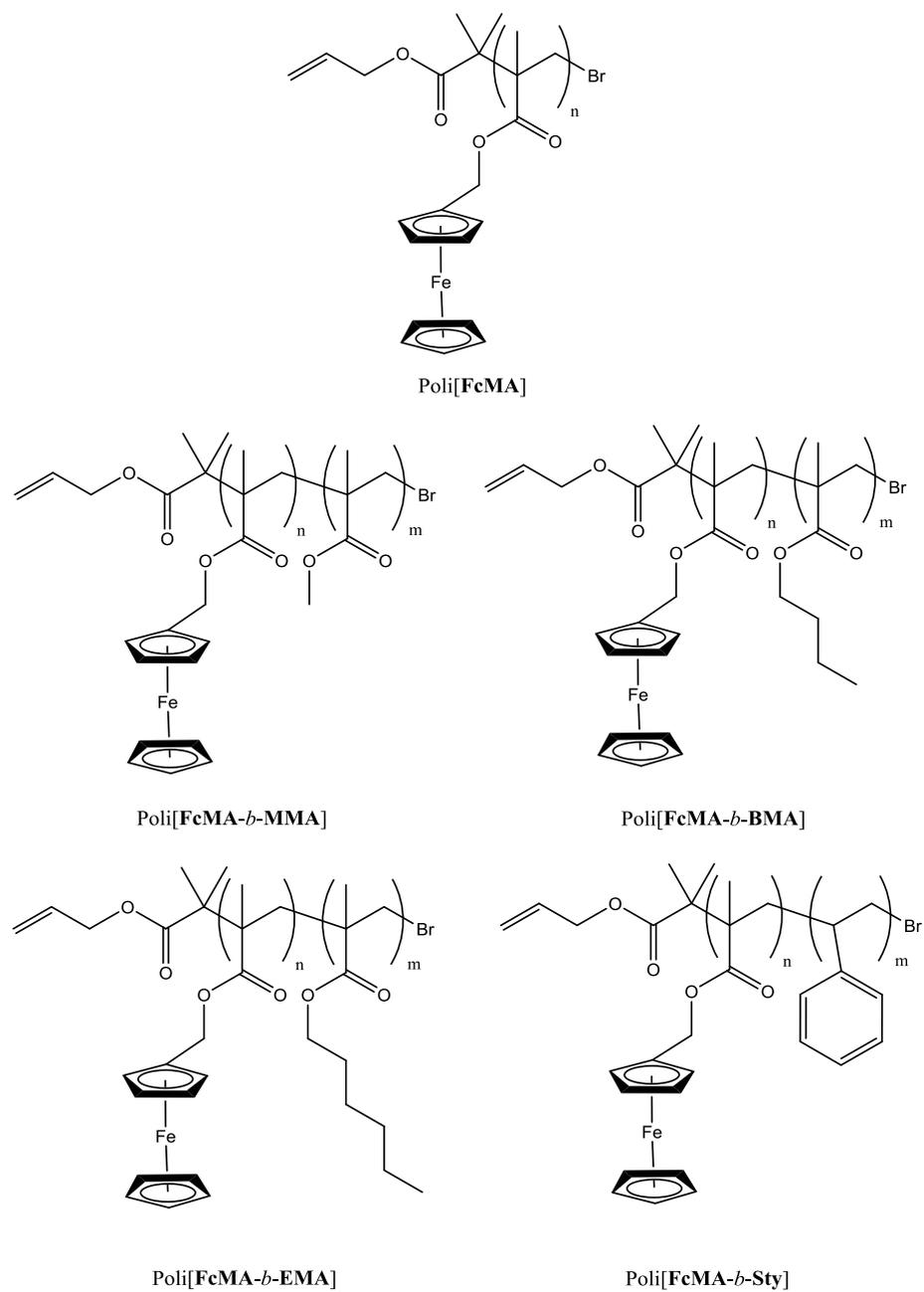
Allo scopo di ottenere omopolimeri a diverso peso molecolare ed a bassa polidispersità, il monomero è stato polimerizzato mediante ATRP (Figura 16).

Per ottenere materiali che allo stato solido abbiano diverse caratteristiche, sono stati sintetizzati dei copolimeri a blocchi a partire dagli omopolimeri sintetizzati, utilizzati in questo caso come macroiniziatori di ATRP.

Il secondo blocco è stato scelto in modo da avere caratteristiche di inerzia elettrochimica, utilizzando metil metacrilato, butil metacrilato, esil metacrilato e stirene (Figura 16).

Grazie alle diverse caratteristiche del secondo blocco inerte, ed in particolare alla diversa temperatura di transizione vetrosa ed ingombro sterico, sarà possibile studiare le loro differenti proprietà allo stato solido ed in soluzione.

Tutti i nuovi derivati polimerici sono stati caratterizzati mediante le comuni tecniche spettroscopiche (FT-IR,  $^1\text{H}$ - e  $^{13}\text{C}$ -NMR) e ne sono state studiate le proprietà termiche. Infine sono stati effettuati studi elettrochimici di voltammetria ciclica per valutare le differenze di comportamento ossidoriduttivo della coppia ferrocene/ferricinio nel monomero, negli omopolimeri e nei copolimeri.



**Figura 16:** Strutture chimiche dei derivati polimerici sintetizzati

## 3 Risultati e Discussioni

### 3.1 Sintesi del monomero

Il monomero ferrocenil-metilmacrilato (**FcMA**) è stato sintetizzato secondo schema 1 in due passaggi.

Il primo stadio prevede la riduzione della ferrocene carbossialdeide a idrossimetil ferrocene utilizzando  $\text{LiAlH}_4$  come agente riducente in rapporto molare 4:1. La reazione, condotta in ambiente etero ed a  $0^\circ \text{C}$ , è quantitativa e non presenta difficoltà.

Il secondo stadio di reazione prevede l'esterificazione dell'alcol ottenuto in THF anidro, con cloruro di metacrilato ed in presenza di trietilammina (TEA). Da una prima analisi del grezzo di reazione per cromatografia su strato sottile prima, e spettroscopia IR ed NMR poi, è stata notata la presenza, oltre all'alcol di partenza, di un sottoprodotto di acilazione dell'anello ciclopentadienilico di difficile separazione. Un primo tentativo di purificare il prodotto è stato eseguito per cristallizzazione, in metanolo, che però idrolizza completamente il monomero <sup>(76)</sup>. Tentativi successivi di cristallizzazione in eptano ed etere di petrolio, hanno portato a scarse rese ( $\cong 50\%$ ).

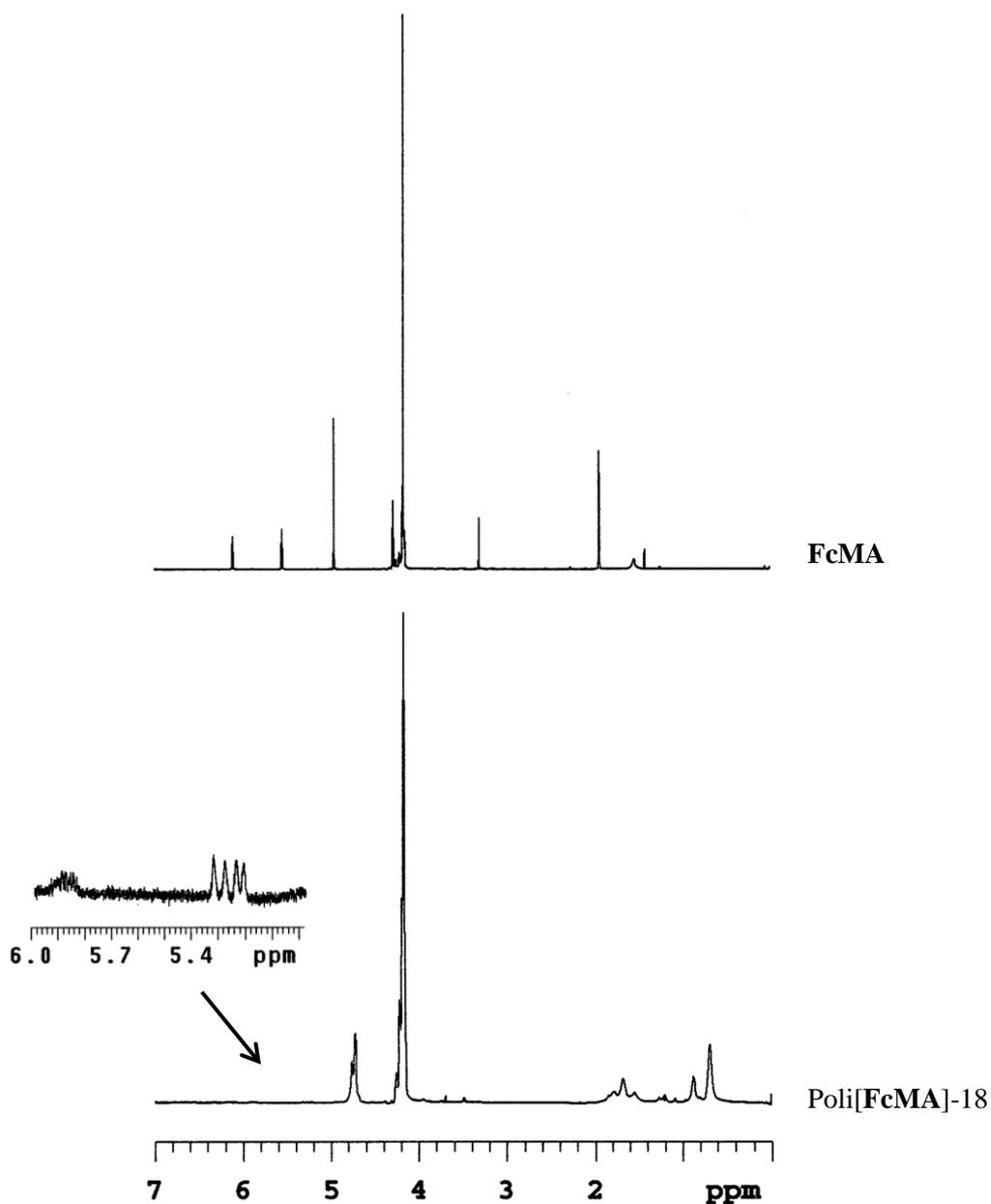
Essendo riportata in letteratura la purificazione di monomeri molto simili a quello sintetizzato, mediante cromatografia su silice <sup>(95)</sup>, si è tentata questa soluzione usando come eluente una miscela diclorometano/etile acetato 10:1 (v/v). Tuttavia anche questa soluzione si è rivelata inefficace, in quanto il monomero si idrolizza completamente durante la separazione cromatografica.

Infine, utilizzando allumina neutra come fase stazionaria e come eluente una miscela diclorometano/esano 1:1 (v/v), è stato possibile ottenere un prodotto puro con rese soddisfacenti (65%).

Le caratterizzazioni FT-IR e  $^1\text{H-NMR}$  sono in accordo con la struttura prevista.

In Figura 17 è riportato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  del monomero **FcMA**, a 6,1 e 5,5 ppm si osserva il doppio doppietto dei due protoni diastereotopici del  $\text{CH}_2$  metacrilico, mentre

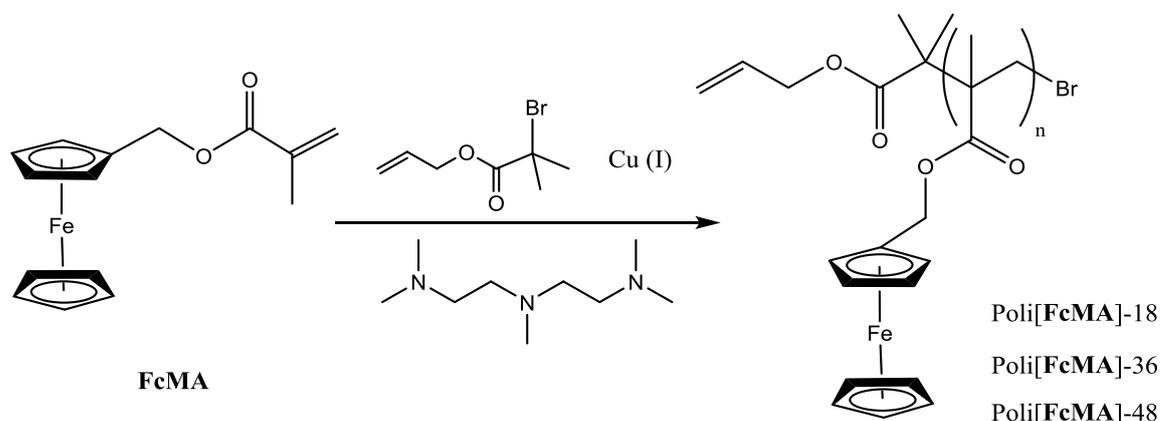
a 4,9 ppm è presente il singoletto relativo al CH<sub>2</sub> estereo legato al ferrocene (Fc-CH<sub>2</sub>-O-). A 4,2 e 4,3 ppm risuonano i protoni pentadienilici; a 4,3 ppm i 2H vicini al CH<sub>2</sub> estereo ed a 4,2 ppm i rimanenti 7H. A 1,9 ppm si osserva il singoletto relativo al CH<sub>3</sub> metacrilico.



**Figura 17:** Spettro <sup>1</sup>H-NMR di FcMA e Poli[FcMA]18. Nello spettro di Poli[FcMA]18 sono evidenziati i segnali dei protoni allilici dell'iniziatore ABIB.

### 3.2 Sintesi dei polimeri

Allo scopo di preparare macromolecole con struttura e peso molecolare ben definiti e per ottenere migliori correlazioni struttura-proprietà sono stati sintetizzati mediante ATRP tre derivati omopolimerici a differente peso molecolare.



**Schema 2.** Sintesi degli omopolimeri.

In Schema 2 è riportata la preparazione di Poli[FcMA], utilizzando allil 2-bromoisobutirato (**ABIB**) come iniziatore monofunzionale, CuBr come catalizzatore e *N,N,N',N',N''*-pentametildietilen-triammina (**PMDETA**) come legante, usando un rapporto molare **FcMA/ABIB/CuBr/ PMDETA** = 100/1/1/1 con una concentrazione di monomero 1 M in miscela THF/CH<sub>3</sub>CN anidri al 90% di THF. Lasciando procedere le polimerizzazioni alla temperatura di 60° C per tempi diversi, 18, 36 e 48 ore sono stati ottenuti omopolimeri a peso molecolare crescente. I dati salienti delle polimerizzazioni effettuate sono riportati in Tabella 1.

L'avvenuta polimerizzazione è confermata dalla scomparsa negli spettri FT-IR dei polimeri della banda di stretching del doppio legame metacrilico a 1635 cm<sup>-1</sup>, e dal tipico spostamento verso numeri d'onda superiori dello stretching del carbonile estereo, dai 1713 cm<sup>-1</sup> del monomero ai 1726 cm<sup>-1</sup> del polimero. Contemporaneamente, negli spettri <sup>1</sup>H-NMR dei polimeri, sono assenti i segnali relativi ai protoni vinilici del monomero a 5,5 e 6,1 ppm (Figura 17).

Mediante dosaggio <sup>1</sup>H-NMR dei gruppi terminali, è stato possibile determinare il peso medio numerale dei due polimeri a peso inferiore (Tabella 1).

**Tabella 1:** Dati salienti della sintesi dei derivati omopolimerici

Campione	$\overline{M}_{n,GPC}^a)$	$\overline{M}_{n,^1H-NMR}^b)$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^a)$	$\overline{X}_{n,GPC}^c)$	$\overline{X}_{n,NMR}^b)$
Poli[ <b>FcMA</b> ]-18	13000	12000	1,2	45,8	42,3
Poli[ <b>FcMA</b> ]-36	15000	13000	1,2	52,8	44,8
Poli[ <b>FcMA</b> ]-48	23400	-----	1,3	82,4	-----

a) Determinati mediante GPC in THF a 25°C su colonna Phenogel MXM

b) Determinati tramite spettroscopia  $^1H$ -NMR per integrazione relativa dei segnali dei gruppi terminali

c) Grado medio di polimerizzazione calcolato da GPC come  $(\overline{M}_{n,GPC} - PM_I)/(PM_M)$

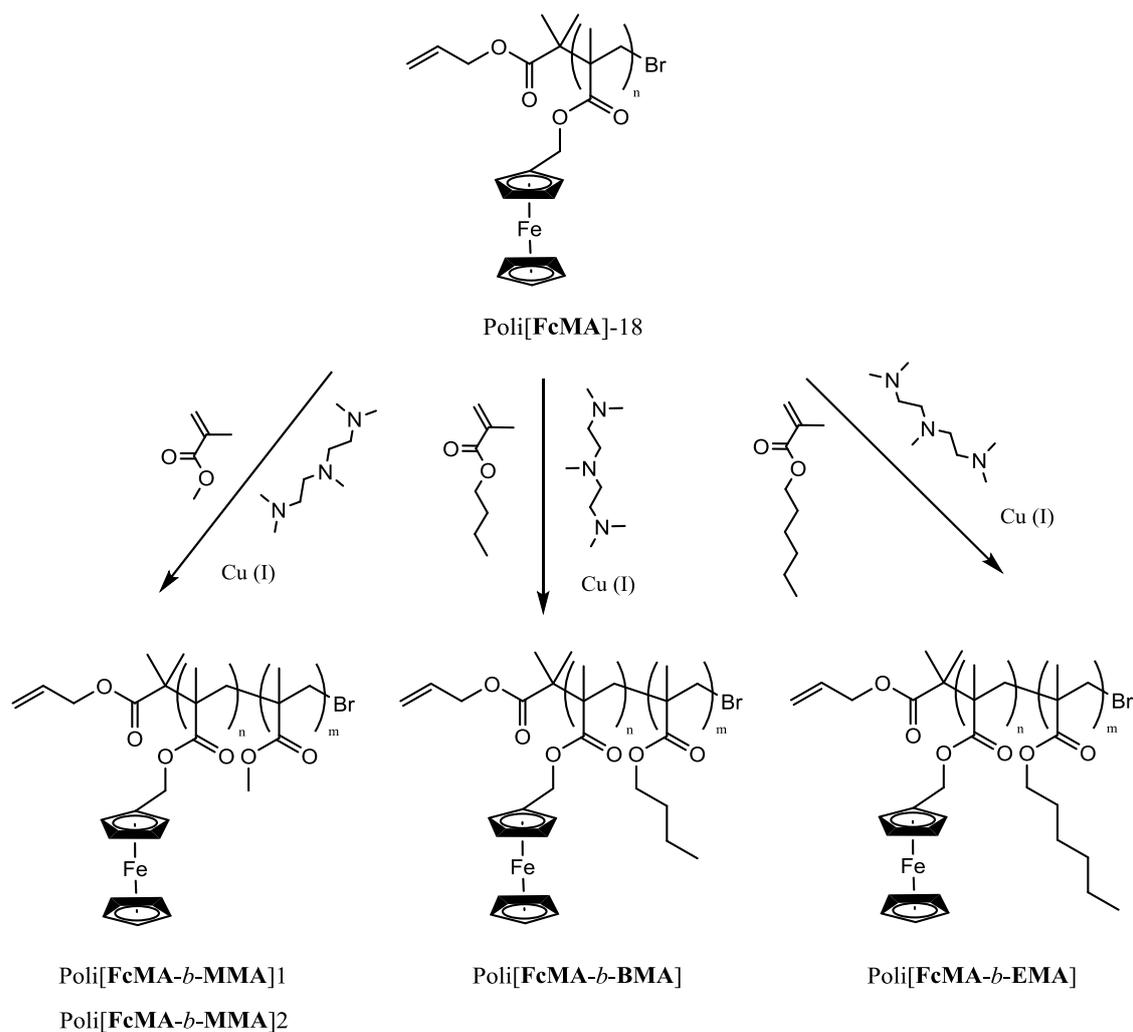
I pesi molecolari medi numerali dei derivati polimerici sono stati determinati mediante cromatografia a permeazione su gel (GPC) in THF utilizzando una retta di calibrazione ottenuta da campioni standard di polistirene monodisperso.

L'analisi delle polidispersità riportate in Tabella 1 suggerisce che tramite ATRP sono stati prodotti polimeri praticamente monodispersi ( $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 1,2$ ) a riprova del corretto controllo sulla polimerizzazione. Un ulteriore riprova del carattere vivente dei derivati polimerici ottenuti è data dall'analisi  $^{13}C$ -NMR in cui sono visibili le risonanze dei carboni legati all'atomo di bromo terminale (Vedi parte sperimentale).

### 3.3 Sintesi dei copolimeri a blocchi

Sfruttando il carattere vivente della polimerizzazione ATRP, il Poli[**FcMA**]-18 è stato utilizzato come macroiniziatore per la sintesi dei copolimeri a blocchi, in modo da avere in tutti un blocco strutturalmente costante e poter fare correlazioni delle diverse proprietà sulla base delle caratteristiche del secondo blocco.

Sono stati utilizzati comonomeri come metil metacrilato, butil metacrilato, esil metacrilato e stirene (Schema 3). In questo modo si ha un secondo blocco inerte dal punto di vista elettrochimico e con peculiari caratteristiche, in particolare diversa temperatura di transizione vetrosa e diversa capacità di segregazione allo stato solido.



**Schema 3.** Sintesi dei copolimeri a blocchi.

Per le copolimerizzazioni sono quindi stati utilizzati Poli[FcMA]-18 come macroiniziatore, CuBr come catalizzatore e N,N,N',N',N''-pentametildietilentrìammina (**PMDETA**) come legante, usando un rapporto molare monomero/Poli[FcMA]/CuBr/PMDETA = 5000/1/1/1,1 e mantenendo costante il rapporto in volume tra monomero e solvente (miscela THF/CH<sub>3</sub>CN anidri al 90% di THF).

Le polimerizzazioni sono state condotte a 60° come per gli omopolimeri di ferrocene (per i dettagli fare riferimento alla parte sperimentale).

Lo Schema 3 riporta sinteticamente le sintesi e le strutture dei copolimeri ottenuti. In questo schema non compare il copolimero avente il secondo blocco costituito da stirene, in quanto nelle condizioni di reazione si sono ottenuti copolimeri con solo qualche unità ripetente di stirene. Per sintetizzare quest'ultimo, probabilmente è

necessaria una temperatura di polimerizzazione superiore per aumentare la velocità di propagazione radicalica.

In Tabella 2 sono riportate le caratteristiche dei copolimeri sintetizzati.

**Tabella 2:** Dati salienti relativi alla sintesi dei copolimeri a blocchi.

Campione	Tempo di polimerizzazione (ore)	$\overline{M}_{n,^1H-NMR}$	$\overline{X}_{n,NMR}$	
			1° blocco	2° blocco
Poli[ <b>FcMA</b> -co- <b>Sty</b> ]1	60	12300	42,3	3
Poli[ <b>FcMA</b> -co- <b>MMA</b> ]1	60	17300	42,3	53,7
Poli[ <b>FcMA</b> -co- <b>MMA</b> ]2	75	177000	42,3	1650
Poli[ <b>FcMA</b> -co- <b>BMA</b> ]	75	161300	42,3	1050
Poli[ <b>FcMA</b> -co- <b>EMA</b> ]	75	347000	42,3	1970

a) Ottenuto come somma dei pesi ricavati da spettroscopia  $^1H$ -NMR dei singoli blocchi

b) Grado medio di polimerizzazione calcolato da spettroscopia  $^1H$ -NMR per integrazione relativa dei segnali dei gruppi terminali del primo blocco.

c) Grado medio di polimerizzazione calcolato da spettroscopia  $^1H$ -NMR per integrazione relativa dei segnali dei gruppi del primo e del secondo blocco.

In Figura 18 sono riportati gli spettri  $^1H$ -NMR dell'omopolimero Poli[**FcMA**]-18 usato come macroiniziatore e di tutti i copolimeri sintetizzati. Il peso molecolare medio numerale e i gradi medi di polimerizzazione dei due blocchi sono stati determinati dall'integrazione relativa dei segnali  $^1H$ -NMR dei due blocchi, utilizzando i segnali dei protoni del ferrocene (4,3 ppm), rispetto ai segnali tipici degli O-CH<sub>3</sub> ed O-CH<sub>2</sub>- degli esteri alifatici (Tabella 2).

In particolare, sono stati ottenuti due copolimeri a blocchi contenenti metil metacrilato aventi lunghezza relativa a questo blocco nettamente diverse, Poli[**FcMA**-*b*-**MMA**]1 presenta un numero di unità ripetenti medio dei due blocchi paragonabile, 42 per il primo blocco e 53 per il secondo. In Poli[**FcMA**-*b*-**MMA**]2 invece, la lunghezza relativa al secondo blocco è nettamente superiore, con 1650 unità ripetenti contro 42.

L'ottenimento di copolimeri a blocchi conferma il carattere vivente della polimerizzazione ATRP.

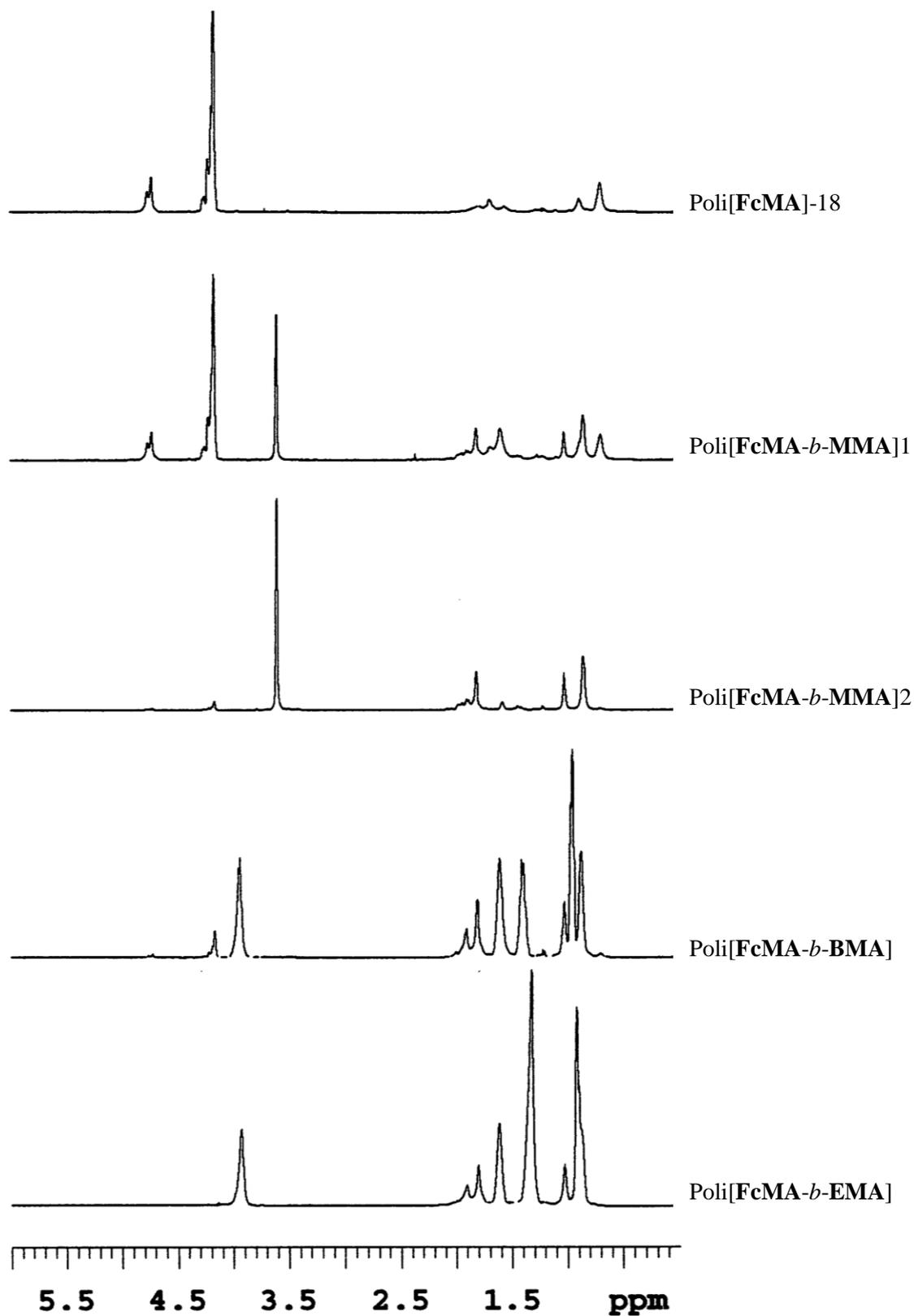


Figura 18: Spettri  $^1\text{H-NMR}$  dell'omopolimero e di tutti i copolimeri sintetizzati.

### 3.4 Analisi termiche

Allo scopo di studiare le proprietà termiche e stabilire le possibili correlazioni tra struttura e proprietà, i vari omopolimeri e copolimeri sintetizzati sono stati sottoposti a misure di calorimetria a scansione differenziale (DSC). I campioni sintetizzati mostrano, come aspettato, solo transizioni termiche di secondo grado attribuibili a temperature di transizione vetrosa ( $T_g$ ), a riprova del carattere completamente amorfo delle macromolecole investigate.

In Tabella 3 sono riportate le temperature di transizione vetrosa determinate durante il secondo ciclo di riscaldamento in atmosfera di azoto.

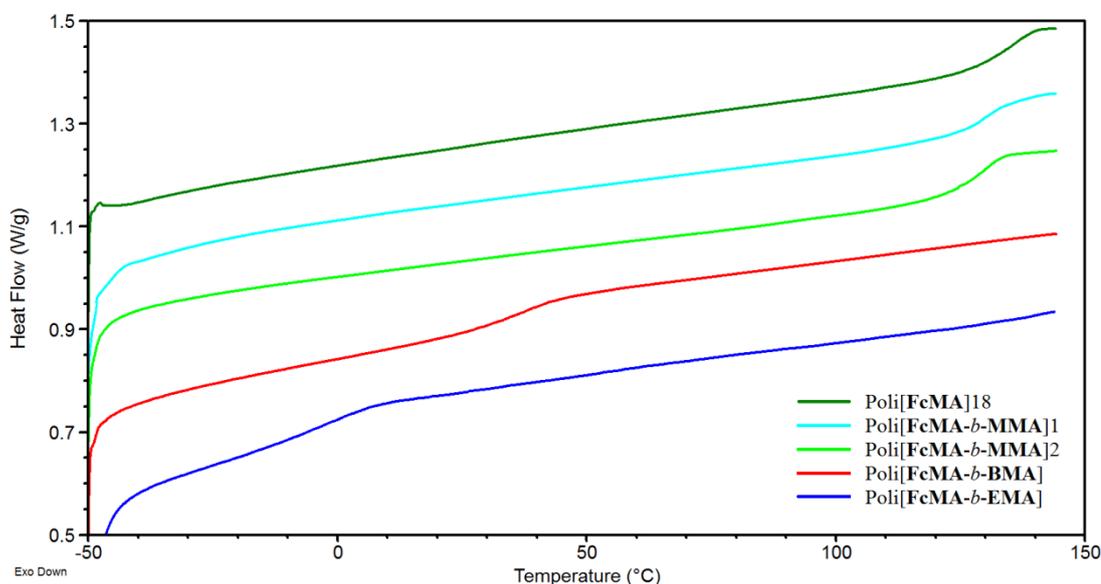
Analizzando il comportamento termico dei tre omopolimeri, si individuano  $T_g$  comprese nel ristretto range 133-135°C. Il peso molecolare influisce quindi relativamente poco sulla  $T_g$  anche se è possibile notare un lieve aumento di quest'ultima all'aumentare del peso molecolare medio delle macromolecole (Tabella 3).

**Tabella 3:** Temperature di transizione vetrosa dei derivati polimerici ottenute mediante DSC in azoto.

Campione	$T_g$ (°C)	$T_g$ (°C)
	1°Blocco	2°Blocco
Poli[ <b>FcMA</b> ]-18	133	
Poli[ <b>FcMA</b> ]-36	134	
Poli[ <b>FcMA</b> ]-48	135	
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>MMA</b> ]1	138	129
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>MMA</b> ]2		128
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>BMA</b> ]		36
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>EMA</b> ]		0

I termogrammi dei copolimeri riportati in Figura 19 e Tabella 3, sono influenzati dalla presenza dei due blocchi macromolecolari aventi caratteristiche termiche differenti. Nei due copolimeri con metil metacrilato a diversa lunghezza (Poli[**FcMA**-*b*-**MMA**]1 e 2), la  $T_g$  del secondo blocco si assesta a 129 e 128°C, rispettivamente, per il blocco a minore e maggiore grado medio di polimerizzazione.

A causa della quasi completa sovrapposizione con la  $T_g$  del blocco ferrocenico ( $T_g$  dell'omopolimero è intorno a 133-135°C) solo nel copolimero a blocchi Poli[**FcMA-*b*-MMA**]1 è possibile osservare la transizione termica del primo blocco a 138°C.



**Figura 19:** Termogrammi relativi al secondo riscaldamento dell'omopolimero e dei copolimeri sintetizzati. Riscaldamento 20°C/min in atmosfera di N<sub>2</sub>.

L'aumento della lunghezza della catena alchilica laterale nei polimeri, riduce la barriera energetica rotazionale dei gruppi laterali della catena e di conseguenza ne abbassa la  $T_g$ . Per questo motivo, i copolimeri contenenti butil metacrilato ed esil metacrilato, presentano, rispettivamente,  $T_g$  di 36 e 0°C. Occorre sottolineare che l'elevato grado medio di polimerizzazione di questi copolimeri non permette la determinazione delle transizioni termiche del primo blocco ferrocenico. Per questo motivo i loro termogrammi sembrano presentare un'unica  $T_g$ .

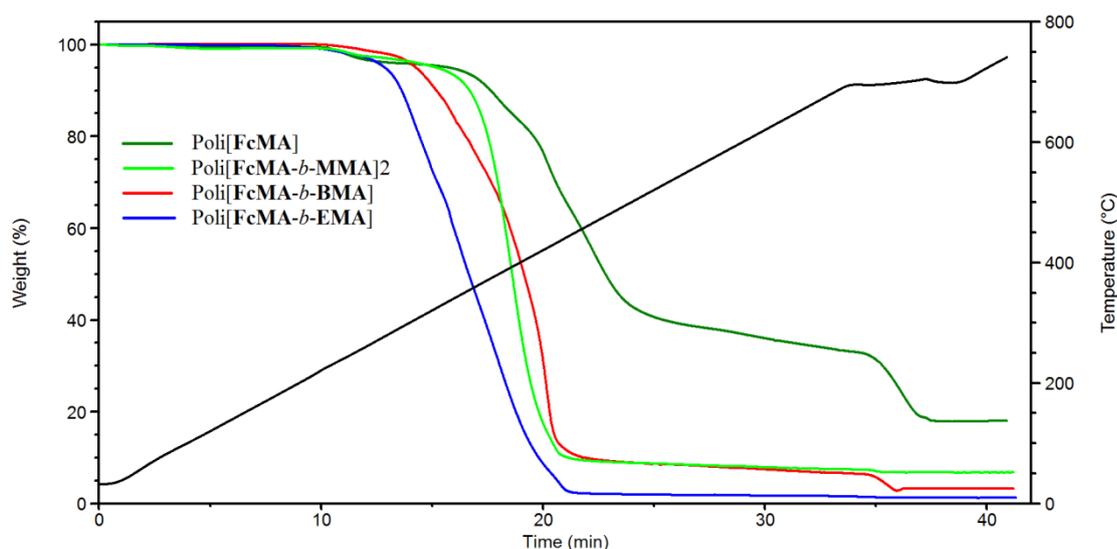
La stabilità termica dei campioni è stata investigata mediante termogravimetria (TGA) riscaldando il campione a 20°C/min fino a 700°C in atmosfera inerte, seguita da un isoterma e successivo riscaldamento a 750°C in ambiente ossidativo (aria).

In Figura 20 sono riportati i termogrammi relativi all'omopolimero Poli[**FcMA**]-18 ed ai copolimeri. In Tabella 4 sono riportate le temperature  $T_{d1\%}$  e la percentuale in peso di campione residuo al termine dell'analisi.

L'omopolimero Poli[**FcMA**]-18 risulta termicamente stabile in atmosfera di N<sub>2</sub> fino alla temperatura di 237°C dove inizia una prima modesta perdita di peso di circa il 5% che rimane stabile fino a circa 360°C. Tra quest'ultima temperatura e circa 500°C

si ha una seconda più abbondante perdita di peso. Questo comportamento è analogo a quello precedentemente riportato su un derivato omopolimerico simile <sup>(96)</sup>.

A 700°C, quando si ha il passaggio dall'atmosfera di N<sub>2</sub> ad aria, si ha un'ultima perdita di peso dovuta all'ossidazione dei residui carboniosi. La quantità percentuale in peso dei residui è riportata in Tabella 4. Questo residuo dovrebbe, secondo quanto riportato in letteratura <sup>(96)</sup> essere costituito da Ferro. L'omopolimero presenta un residuo ferroso che del 17,97 % p/p (contro il 19,65% che è la percentuale in peso di Ferro nell'unità ripetente).



**Figura 20:** Termogrammi TGA relativi all'omopolimero e ai copolimeri in funzione del tempo di riscaldamento e della temperatura.

I copolimeri presentano una stabilità termica simile a quella dell'omopolimero con una piccola perdita di peso iniziale (1% in peso) intorno ai 225-235°. Inoltre è ben evidente come le percentuali in peso dei residui siano molto più basse dell'omopolimero, in accordo al minor contenuto di ferrocene.

**Tabella 4:** Dati relativi alle TGA dei derivati polimerici studiati.

Campione	T <sub>d1%</sub> (°C)	Residuo (*)	Residuo teorico (% Fe)
Poli[FcMA]-18	237	17,97	19,32
Poli[FcMA- <i>b</i> -MMA]2	239	6,76	1,32
Poli[FcMA- <i>b</i> -BuMA]	225	3,29	1,45
Poli[FcMA- <i>b</i> -EsMA]	230	1,23	0,25

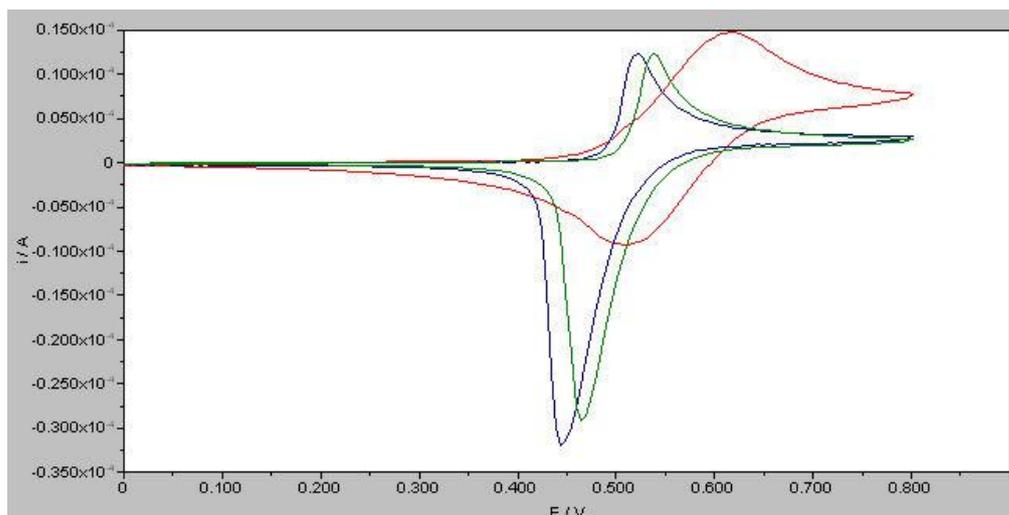
(\*) calcolato come residuo % in peso a 750°C in aria

### 3.5 Caratterizzazione elettrochimica

#### Voltammetria ciclica in soluzione

Allo scopo di valutare le proprietà redox dei polimeri sintetizzati, in vista di future applicazioni nella sensoristica o biosensoristica, sono state condotte indagini voltammetriche. Il comportamento elettrochimico del monomero, degli omopolimeri e dei copolimeri, è stato inizialmente studiato mediante misure di voltammetria ciclica in soluzione. Al fine di confrontare il comportamento elettrochimico dei derivati sintetizzati, si è scelto di mantenere costante per tutte le prove la concentrazione delle unità ferroceniche. Sono state preparate soluzioni 1,0 mM in ferrocene, contenenti come elettrolita di supporto  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M utilizzando due tipi di solventi: il  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ed il THF. Le analisi sono state condotte in una convenzionale cella a tre elettrodi, con un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl (3 M), un controelettrodo a filo di Pt e un elettrodo di lavoro Glassy Carbon (GC,  $0,071 \text{ cm}^2$ ). Tutte le prove sono state svolte in atmosfera di  $\text{N}_2$ , in un bagno termostato a  $20^\circ\text{C}$ . Per ogni composto analizzato, sono state effettuate misure a varie velocità: 5, 10, 50, 100, 200, 500 e 800 mV/s; i risultati ricavati dai voltammogrammi sono riportati integralmente in Tabella 10 (vedi Parte Sperimentale).

E' noto e riportato in letteratura come il ferrocene presenti un comportamento redox reversibile, e come venga spesso usato come mediatore di carica in biosensori elettrochimici <sup>(6,7)</sup>. Osservando i voltammogrammi del monomero ottenuti in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  riportati in Figura 21 (curva rossa), si può notare la presenza di un segnale di ossidazione associato ad uno di riduzione con  $E_{1/2} = 0,56 \text{ V}$ , che può essere attribuito al trasferimento di un elettrone nella coppia redox ferrocene/ferricinio Fe(II)/Fe(III). Le intensità di corrente del segnale in ossidazione e riduzione molto simili, e la bassa  $\Delta E_p$  registrata ( $\Delta E_p = 97 \text{ mV}$ ), sono indice di un comportamento redox reversibile.



**Figura 21:** Voltammogrammi **FcMA** (rosso), Poli[**FcMA**]-18 (blu), Poli[**FcMA-b-MMA**]<sub>2</sub> (verde) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. v=50mV/s, elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl (3M).

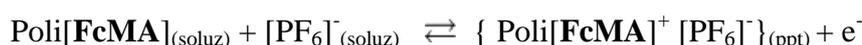
Anche nel caso dei polimeri (curve verde e blu), si nota un singolo segnale di ossidazione e di riduzione; questo risultato indica come il trasferimento elettronico avviene in maniera simultanea ed allo stesso potenziale per tutte le unità ferroceniche presenti, e che le stesse sembrano non risentire di interazioni vicinali <sup>(97)</sup>.

Dai voltammogrammi appare però che l'intensità della corrente relativa al picco di riduzione risulta essere superiore rispetto a quella del picco di ossidazione.

Il segnale di andata (anodico) ha la forma caratteristica di un processo di diffusione controllata, mentre il segnale di ritorno (catodico) assomiglia più ad un picco di stripping dovuto a ridissoluzione di specie presenti sulla superficie dell'elettrodo.

E' noto da letteratura <sup>(98-99)</sup> che in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, solvente a bassa polarità, si ha una rapida precipitazione (elettrocristallizzazione) delle specie cationiche polimeriche generate dall'ossidazione del ferrocene, che formano un sale del tipo [polimero]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> sulla superficie dell'elettrodo.

La reazione proposta è la seguente:



Invertendo il potenziale, nella reazione di riduzione, si riforma la specie polimerica neutra e solubile, originando il picco di stripping.

In Tabella 5 sono riportati, per comodità di confronto, i principali parametri elettrochimici dei composti analizzati, registrati alla velocità di scansione di 50 mV/s.

**Tabella 5:** Voltammetria ciclica in soluzione dei derivati sintetizzati, alla velocità di scansione di 50 mV/s.

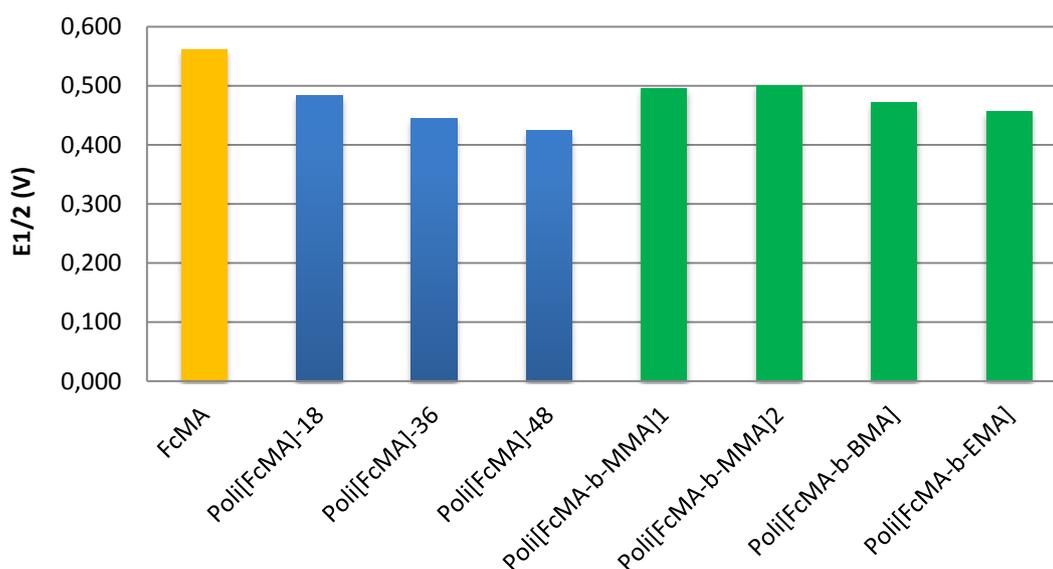
Campione	Solvente	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	$\Delta E_p$ <sup>a)</sup> (mV)	E <sub>1/2</sub> <sup>b)</sup> (V)	ipc/ipa
<b>FcMA</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,61	0,51	97	0,56	1,27
Poli[FcMA]-18	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,52	0,44	78	0,48	2,79
Poli[FcMA]-36	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,48	0,41	78	0,44	2,79
Poli[FcMA]-48	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,48	0,37	117	0,43	2,45
Poli[FcMA- <i>b</i> -MMA]1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,60	0,39	210	0,50	1,99
Poli[FcMA- <i>b</i> -MMA]2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,54	0,46	73	0,50	2,61
Poli[FcMA- <i>b</i> -BMA]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,52	0,42	102	0,47	2,43
Poli[FcMA- <i>b</i> -EMA]	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,48	0,44	44	0,46	1,00
<b>FcMA</b>	THF	0,74	0,58	166	0,66	1,10
Poli[FcMA]-18	THF	0,65	0,49	166	0,57	1,88
Poli[FcMA- <i>b</i> -MMA]2	THF	0,67	0,47	200	0,57	2,11

a)  $\Delta E_p$  calcolato come  $(E_{pa}-E_{pc}) \cdot 1000$

b) E<sub>1/2</sub> calcolato come  $(E_{pa}+E_{pc})/2$

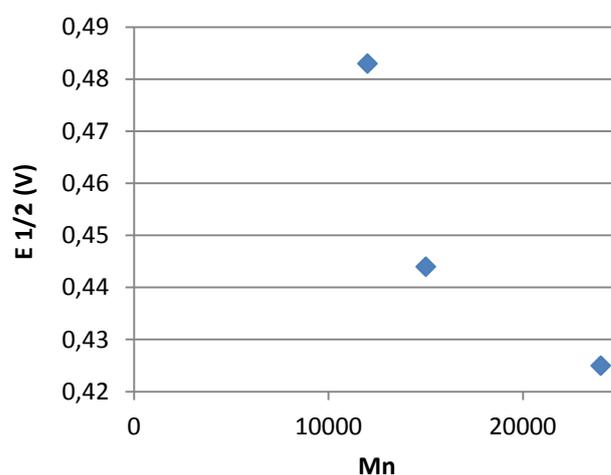
Un parametro importante, è la posizione di E<sub>1/2</sub> calcolato come  $(E_{pa}+E_{pc})/2$ , che è correlato al potenziale E° della coppia redox.

Dall'istogramma riportato in Figura 22 si nota come il monomero **FcMA** presenti un potenziale E<sub>1/2</sub> superiore a tutti i derivati polimerici, sia omopolimeri che copolimeri.



**Figura 22:** Confronto tra i potenziali formali E<sub>1/2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> dei derivati sintetizzati (v= 50mV/s).

Confrontando  $E_{1/2}$  gli omopolimeri a diverso peso molecolare (Figura 23), presentano una diminuzione del valore di  $E_{1/2}$  all'aumentare del peso molecolare e quindi del numero di unità ferroceniche vicinali presenti. Questo porta ad ipotizzare una maggiore facilità dell'ossidarsi/ridursi nel caso di omopolimeri a catena più lunga.

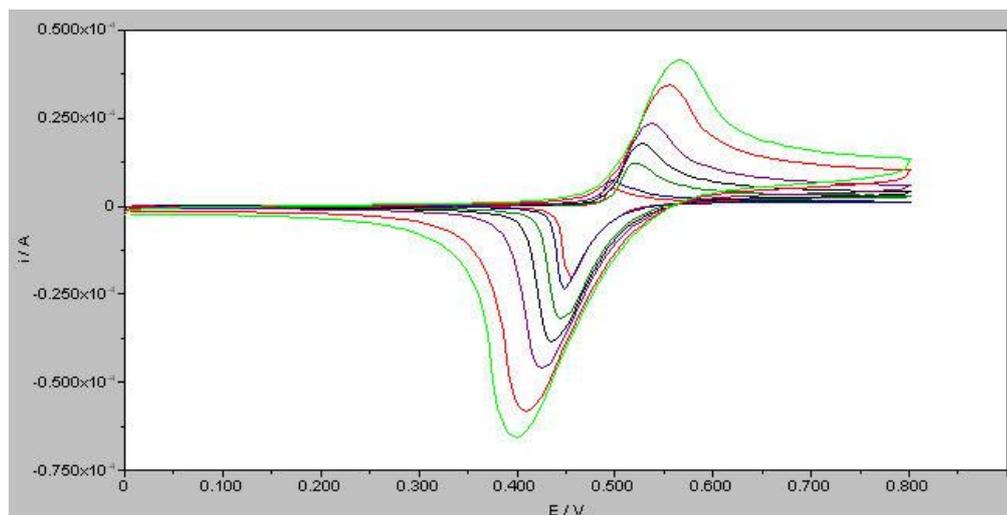


**Figura 23:** Correlazione tra i potenziali formali  $E_{1/2}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  degli omopolimeri al variare del peso medio molecolare ( $M_n$ ).

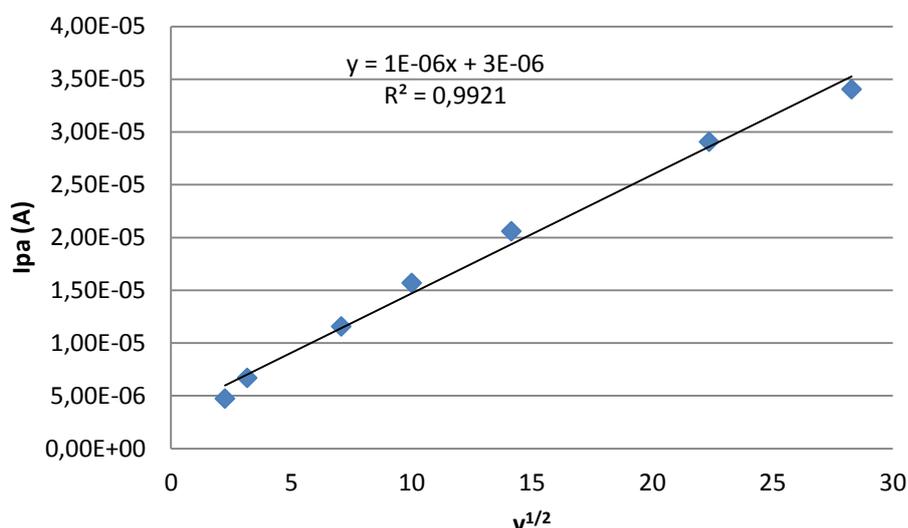
Osservando i valori di  $E_{1/2}$  i copolimeri, colorati in verde in Figura 22, presentano uno spostamento verso potenziali meno anodici, all'aumentare della lunghezza della catena laterale alifatica del secondo blocco (metil metacrilato, butil metacrilato ed esil metacrilato).

Essendo stata mantenuta costante la concentrazione delle unità ferroceniche nelle soluzioni analizzate, nel caso dei copolimeri si è reso necessario utilizzare una concentrazione di copolimero maggiore, che ha provocato un aumento della viscosità delle soluzioni stesse.

Per ogni omopolimero o copolimero analizzato, è stato studiato l'effetto della velocità di scansione nell'intervallo 5-800 mV/s. In Figura 24 sono riportati, a titolo di esempio, i voltammogrammi alle velocità di 5, 10, 50, 100, 200, 500 e 800 mV/s per il polimero Poli[FcMA]-18.



**Figura 24:** Voltammogrammi a differenti velocità di scansione (5-800 mV/s) per Poli[FcMA]-18.

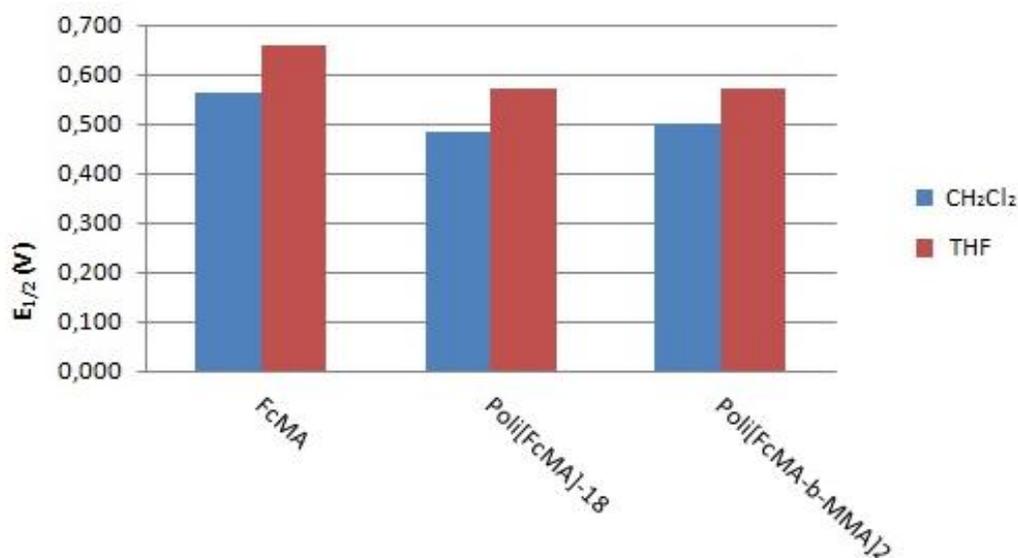


**Figura 25:** Correlazione tra  $I_{pa}$  e  $v^{1/2}$  relativa a Poli[FcMA]-18.

Per tutti i sistemi investigati è stato osservato un aumento dei picchi delle correnti anodiche e catodiche all'aumentare della velocità di scansione. Riportando in grafico la corrente di picco ( $I_{pa}$ ) contro la radice quadrata della velocità di scansione, si osserva sempre una correlazione lineare, tipica di un processo controllato dalla diffusione. Il trasferimento di elettroni è veloce e la diffusione del polimero sulla superficie dell'elettrodo è l'elemento che limita la velocità del processo.

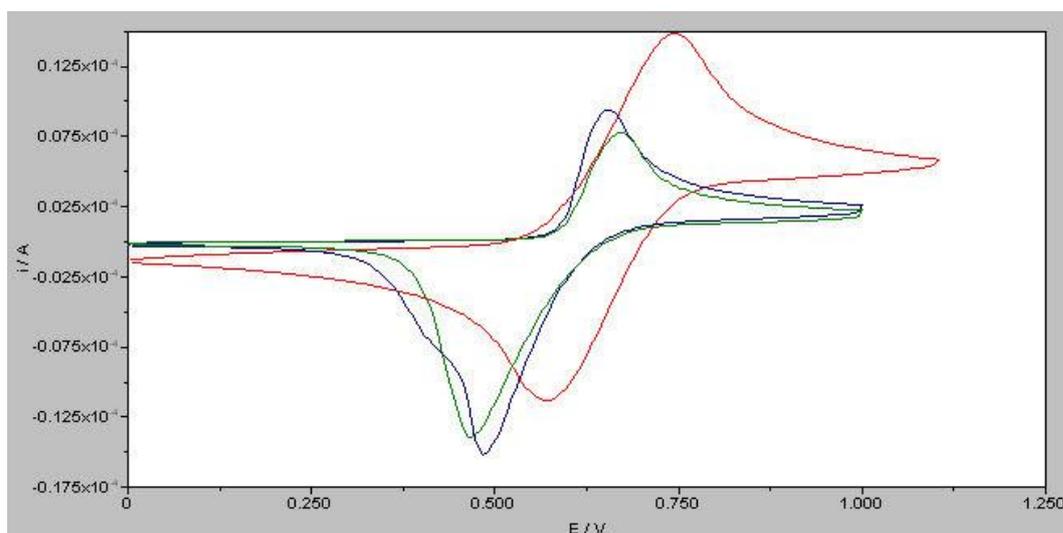
E' stato studiato l'effetto del solvente, utilizzando le stesse condizioni e concentrazioni delle prove eseguite in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , questa volta in THF.

Dall'istogramma in Figura 26 è possibile confrontare i valori di  $E_{1/2}$  ottenuti in THF che risultano tutti spostati verso potenziali anodici rispetto a quelli in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Figura 26:** Confronto tra i potenziali formali  $E_{1/2}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e THF di alcuni derivati sintetizzati. ( $v=50\text{mV/s}$ ).

Inoltre, osservando i voltammogrammi e i dati riportati in Tabella 5 si nota un allargamento del  $\Delta E_p$  tra il segnale di riduzione e quello di ossidazione. Queste informazioni suggeriscono, come già riportato in letteratura <sup>(96, 100)</sup> che il  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sia il solvente più adatto per analizzare il comportamento redox dei nostri composti, permettendo una bassa resistenza e una rapida velocità di diffusione.



**Figura27:** Voltammogrammi in THF di FcMA (rosso), Poli[FcMA]-18 (blu) e Poli[FcMA-b-MMA]2 (verde).

### **Voltammetria ciclica allo stato solido**

I polimeri investigati possono essere depositati su superfici elettrodiche mediante varie tecniche come dip coating, spin coating, spray, ecc. In questo lavoro sperimentale si è tentato come primo approccio di depositare uno dei polimeri sintetizzati su elettrodi quali GC (Glassy Carbon) e ITO (Indium Tin Oxide), sfruttando il carattere insolubile dei polimeri in solvente acquoso e acetonitrile, ed utilizzando il metodo di dip coating.

Il prodotto scelto per queste prove è Poli[**FcMA**]-18, l'omopolimero con il peso molecolare minore tra quelli ottenuti, ed utilizzato come materiale di partenza per tutti i copolimeri a blocchi. Per depositare il polimero sugli elettrodi è stata preparata una soluzione di Poli[**FcMA**]-18 al 10% p/p in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La scelta del diclorometano è legata alla sua buona capacità di solvente e soprattutto per la sua volatilità, che rende più semplice e veloce la deposizione di un film omogeneo.

Nel caso dell'elettrodo GC, lo stesso utilizzato per le misure di voltammetria in soluzione (superficie circolare  $0,071 \text{ cm}^2$ ), sono stati depositati  $10 \mu\text{l}$  di soluzione polimerica sulla superficie dell'elettrodo, attendendo la spontanea e veloce evaporazione del solvente. Come elettrodi di ITO (Indium Tin Oxide), sono stati utilizzati supporti costituiti da uno strato sottile di ossido di indio drogato con stagno (90%  $\text{In}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{SnO}_2$ ), deposto su un substrato vetroso che funge da supporto fisico del dispositivo. La soluzione del polimero è stata depositata sulla superficie conduttiva dell'elettrodo avendo cura di creare un film uniforme (superficie rettangolare modificata,  $0,6 \text{ cm}^2$ ). Oltre alla risposta elettrochimica degli elettrodi così modificati, è stata studiata la stabilità del film polimerico in una soluzione contenente il solo elettrolita, effettuando più cicli di voltammetria.

Al fine di un possibile impiego di tali elettrodi modificati nel settore dei biosensori, in un primo momento si è voluta valutare la loro risposta direttamente in ambiente acquoso, utilizzando una soluzione tampone a pH 7 (tampone fosfato 0,1 M). È stata utilizzata una cella elettrochimica costituita dall'elettrodo di lavoro (GC o ITO modificati), dall'elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl (3 M) e dal contro elettrodo a filo di Pt.

Per le misure di voltammetria, sono state utilizzate velocità di scansione pari a  $10 \text{ mV/s}$ , ipotizzando una possibile risposta dei polimeri depositati sugli elettrodi più

lenta rispetto alle misure in soluzione non acquosa. Per comodità di lettura, vengono riportati in Tabella 6 i principali parametri elettrochimici ottenuti al 1° ciclo ed al trentesimo (n) ciclo.

**Tabella 6:** Principali parametri voltammetrici dei campioni depositati sull'elettrodo. velocità di scansione 10mV/s, elettrodo di riferimento Ag/AgCl (3 M).

Campione / condizioni	Ciclo	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	I <sub>pa</sub> (A)	I <sub>pc</sub> (A)	ΔE <sub>p</sub> <sup>a)</sup> (mV)	E <sub>1/2</sub> <sup>b)</sup> (V)	ipc/ipa
Poli[ <b>FcMA</b> ]-18	1	0,61	0,46	2,7*10 <sup>-6</sup>	4,4*10 <sup>-6</sup>	149	0,54	1,7
GC - tampone fosfato	n	0,59	0,47	1,6*10 <sup>-6</sup>	1,7*10 <sup>-6</sup>	120	0,53	1,1
Poli[ <b>FcMA</b> ]-18	1	0,57	0,46	1,6*10 <sup>-7</sup>	1,6*10 <sup>-7</sup>	107	0,52	1,0
ITO - tampone fosfato	n	0,42	0,29	4,7*10 <sup>-8</sup>	5,0*10 <sup>-8</sup>	122	0,35	1,1
Poli[ <b>FcMA</b> ]-18	1	0,56	0,54	4,9*10 <sup>-5</sup>	1,4*10 <sup>-5</sup>	15	0,55	0,3
ITO - CH <sub>3</sub> CN	n	0,54	0,54	1,5*10 <sup>-5</sup>	1,1*10 <sup>-5</sup>	0	0,54	0,7

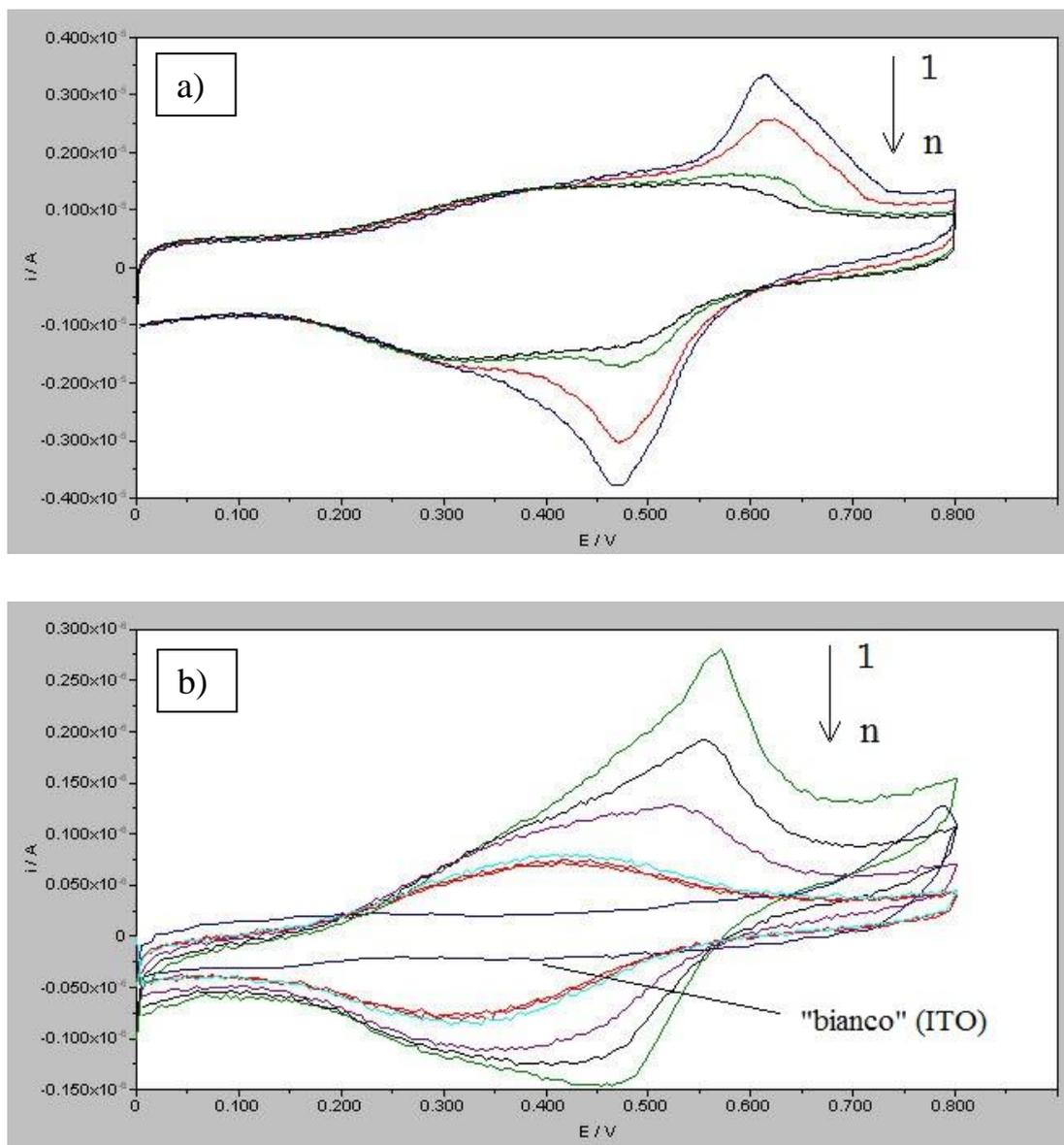
a) ΔE<sub>p</sub> calcolato come (E<sub>pa</sub>-E<sub>pc</sub>)\*1000

b) E<sub>1/2</sub> calcolato come (E<sub>pa</sub>+E<sub>pc</sub>)/2

In Figura 28 sono riportate le risposte elettrochimiche di un film di Poli[**FcMA**]-18 depositato sull'elettrodo GC (a) e su ITO (b). Come osservabile dai voltammogrammi e dai dati riportati in Tabella 6, nel primo ciclo di variazione del potenziale è possibile individuare un processo di ossidazione e riduzione, avente potenziale E<sub>1/2</sub> di 0,54 e 0,52 V ed una separazione ΔE<sub>p</sub> di 149 e 107 mV riconducibili alla coppia Fc/Fc<sup>+</sup>, rispettivamente, per le misure effettuate su elettrodo GC e su ITO.

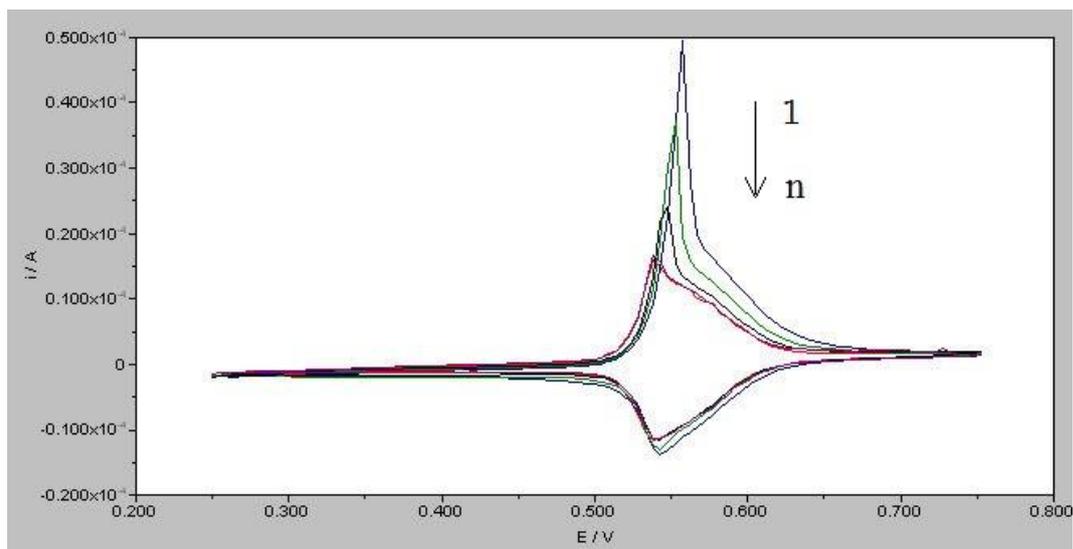
Continuando a ciclare, (n= 30 cicli), si nota un progressivo decremento dell'altezza dei picchi e quindi dell'intensità di corrente sia per il processo di ossidazione, che per quello di riduzione, fino ad arrivare ad una sostanziale stabilità del segnale, con una corrente di carica e scarica di gran lunga maggiore rispetto alla corrente capacitiva osservata con ITO o GC non modificato (vedi bianco, Figura 28 b).

Il segnale voltammetrico ottenuto, si rivela quindi molto simile al tipico comportamento di drogaggio/dedrogaggio di un film di polimero conduttore sulla superficie di un elettrodo.



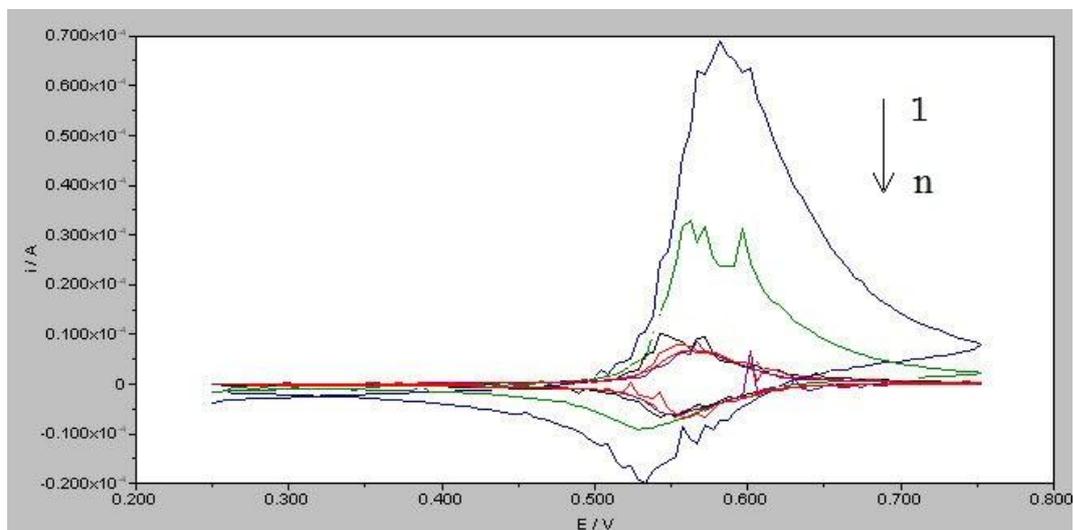
**Figura 28:** 1° ciclo di voltammetria e cicli successivi ( $n=30$ ) di un film di Poli[FcMA]-18 depositato su **a)** elettrodo GC, **b)** elettrodo di ITO, immersi in soluzione tampone fosfato pH 7, 0,1 M. Elettrodo di riferimento Ag/AgCl (3M), velocità di scansione 10 mV/s.

Analizzando i voltammogrammi ottenuti su ITO modificato con Poli[FcMA]-18, in un solvente non acquoso come il  $\text{CH}_3\text{CN}$  e utilizzando  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M come elettrolita di supporto, si può notare anche in questo caso, la diminuzione dei segnali di ossidazione e riduzione relativi al ferrocene in funzione del numero dei cicli (Figura 29). Si osserva però un potenziale  $E_{1/2}$  di 0,55 V ed una separazione tra i picchi  $\Delta E_p$  di 15 mV (relativamente al primo ciclo).



**Figura 29:** 1° ciclo di voltammetria e cicli successivi ( $n=30$ ) di un film di Poli[FcMA]-18 depositato su elettrodo di ITO immerso in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Elettrodo di riferimento Ag/AgCl (3M), velocità di scansione 10 mV/s.

Dopo  $n$  cicli ( $n=30$ ), anche in  $\text{CH}_3\text{CN}$  si osserva la presenza di un segnale di carica/scarica simile a quello osservabile per un polimero conduttore, tuttavia, i picchi relativi al ferrocene, anche se diminuiti in intensità, sono ancora presenti (Figura 29).



**Figura 30:** 1° ciclo di voltammetria e cicli successivi ( $n=30$ ) di un film di Poli[FcMA-*b*-MMA]<sub>2</sub> depositato su elettrodo di ITO immerso in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Elettrodo di riferimento Ag/AgCl (3M), velocità di scansione 10 mV/s.

In Figura 30 è riportata una prima analisi ottenuta su ITO modificato con Poli[FcMA-*b*-MMA]<sub>2</sub>, in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Pur essendo presente un notevole rumore di fondo, sono evidenti i segnali in ossidazione e riduzione relativi all'unità ferrocenica e la loro riduzione all'aumento del numero dei cicli.

Questi risultati sperimentali suggeriscono che la differenza nel comportamento elettrochimico del polimero è determinata dalla combinazione di due fattori, come già discusso in letteratura <sup>(98)</sup>.

Un primo fattore è attribuibile alla differenza nella velocità di trasferimento degli elettroni tra due unità ferroceniche adiacenti, determinata dall'efficacia del solvente di venire a contatto ("bagnare") le macromolecole ed in particolare i centri redox. Solventi con affinità verso il polimero tendono a far rilassare le macromolecole, aumentando la distanza media Fc-Fc; mentre solventi poco affini schiacciano tra loro le catene, avvicinandole, migliorando il trasferimento.

Un secondo fattore riguarda l'accessibilità del controione alle forme ossidate del ferrocene (Fc<sup>+</sup>), una maggiore accessibilità contribuisce a mantenere l'elettroneutralità del film polimerico. Ulteriori studi sono tuttavia necessari per meglio comprendere il comportamento elettrochimico del film depositato.

E' possibile inoltre stimare (Tabella 7) un fattore di rivestimento  $\Gamma$  della superficie degli elettrodi modificati tramite l'equazione:

$$Q = n F A \Gamma$$

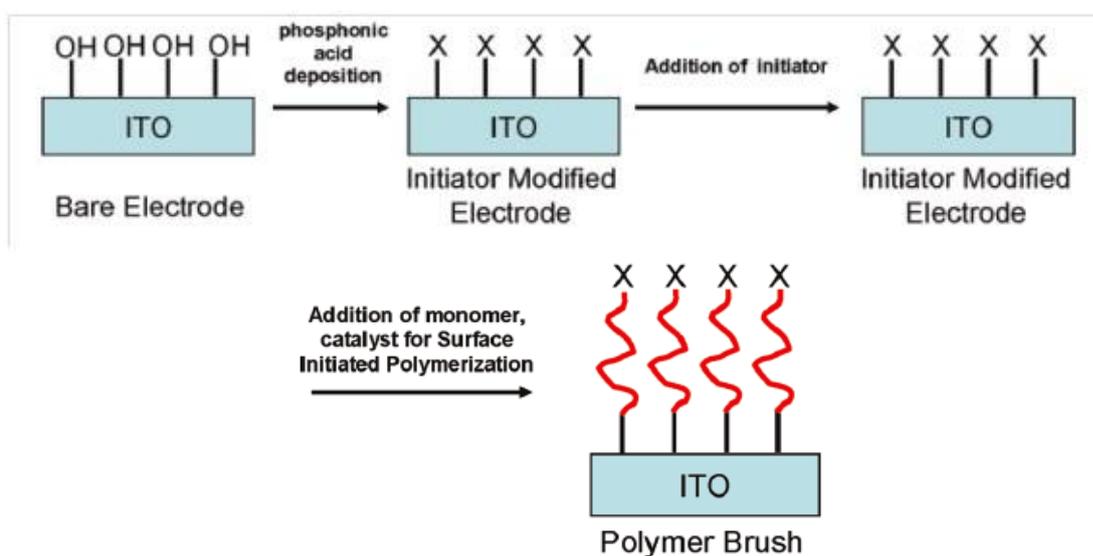
dove  $Q$  rappresenta la densità di carica in mCoulombs/cm<sup>2</sup>,  $\Gamma$  rappresenta il grado di copertura della superficie dell'elettrodo in mol/cm<sup>2</sup>,  $n$  il numero di elettroni richiesti per l'ossidazione del ferrocene,  $F$  la costante di Faraday ed  $A$  è la superficie dell'elettrodo. La densità di carica  $Q$  è ricavabile direttamente dai voltammogrammi, per integrazione dei picchi di ossidazione (calcolato sul ciclo n-esimo).

**Tabella 7:** Valutazione del fattore di rivestimento

Campione / condizioni	Superficie modificata (cm <sup>2</sup> )	A <sub>ox</sub> (C)	$\Gamma$ (mol/cm <sup>2</sup> )
Poli[ <b>FcMA</b> ]-18 GC - tampone fosfato	0,071	5,3*10 <sup>-6</sup>	7,8*10 <sup>-10</sup>
Poli[ <b>FcMA</b> ]-18 ITO - tampone fosfato	0,45	1,6*10 <sup>-6</sup>	3,6*10 <sup>-11</sup>
Poli[ <b>FcMA</b> ]-18 ITO - CH <sub>3</sub> CN	0,60	8,2*10 <sup>-5</sup>	1,4*10 <sup>-9</sup>
Poli[ <b>FcMA-b-MMA</b> ]2 ITO - CH <sub>3</sub> CN	0,50	4,1*10 <sup>-5</sup>	8,6*10 <sup>-10</sup>

Allo scopo di ottimizzare la stabilità del deposito polimerico sulla superficie, si pensa in futuro di utilizzare la tecnica di polimerizzazione per ATRP, la Surface Initiated ATRP (SI-ATRP)<sup>(101)</sup>.

Grazie alla possibilità di modificare la superficie di materiali come ad esempio silicati (e gli stessi elettrodi di ITO), è possibile ottenere la crescita di macromolecole legate covalentemente alle superfici, creando film polimerici stabili e di spessore modulabile ("brush polimerici", Figura 31). Come riportato in un recente lavoro<sup>(90)</sup>, questo metodo permetterebbe di investigare il comportamento del film polimerico in uno spettro più ampio di solventi e condizioni sperimentali, ottenendo la stabilità del film anche in condizioni in cui risulterebbe solubile



**Figura31:** Schema sintetico della realizzazione di "brush" polimerici per SI-ATRP<sup>(90)</sup>.

## 4 Conclusioni

I risultati ottenuti nel presente lavoro si possono riassumere come segue:

- E' stato sintetizzato il monomero metacrilico contenente ferrocene (**FcMA**) e ne è stata ottimizzata la strategia di sintesi.
- Sono stati sintetizzati per ATRP, utilizzando un iniziatore monofunzionale, omopolimeri monodispersi a diverso peso molecolare del monomero sintetizzato.
- Sono stati sintetizzati copolimeri a blocchi con MMA, BMA ed EMA a partire dagli omopolimeri sintetizzati, sfruttando il carattere vivente della polimerizzazione per ATRP.
- I derivati monomerici e polimerici sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR. Tramite spettroscopia NMR è stato possibile determinare il peso molecolare medio dei derivati polimerici e il suo grado medio di polimerizzazione.
- L'analisi termica (DSC) ha permesso di determinare le temperature di transizione vetrosa di tutti gli omopolimeri e copolimeri sintetizzati. In questi ultimi, è stata verificata la possibilità di modulare la T<sub>g</sub> del materiale in funzione delle caratteristiche del monomero utilizzato per la copolimerizzazione.
- L'analisi termogravimetrica (TGA) ha permesso di studiare la stabilità termica di omopolimero e copolimeri, che non mostrano degradazioni significative fino a 225°C.
- Le analisi di voltammetria ciclica in soluzione hanno evidenziato un comportamento redox reversibile per quanto riguarda il monomero **FcMA** e quasi reversibile per tutti i polimeri e copolimeri. In soluzione, il comportamento elettrochimico degli omopolimeri è influenzato dal peso molecolare medio delle macromolecole e varia nei copolimeri in funzione della composizione del secondo blocco.

- E' possibile modificare la superficie di elettrodi di GC ed ITO con un sottile film polimerico di Poli[**FcMA**]-18 ottenendo una risposta elettrochimica che dipende dal solvente e dall'elettrolita utilizzato.

## 5 Parte Sperimentale

### 5.1 Solventi e reagenti

Il diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) viene lasciato riflussare per 8 ore su  $\text{P}_2\text{O}_5$  in atmosfera di azoto anidro e successivamente distillato.

L'acetonitrile ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) (Aldrich) viene lasciato riflussare 24 ore su  $\text{P}_2\text{O}_5$  in atmosfera di azoto anidro e successivamente distillato.

Il tetraidrofurano (THF) (Aldrich) viene lasciato alcune ore su KOH, poi distillato su lega Na-K in atmosfera di azoto anidro e successivamente ridistillato su lega di K-Na e benzofenone.

La trietilammina (TEA) è stata riflussata 8 ore su  $\text{CaCl}_2$  e poi distillata (p.e.  $89^\circ\text{C}$ ) in atmosfera di azoto anidro.

Il cloruro di metacrilato è stato distillato (p.e.  $95^\circ\text{C}$ ) sotto atmosfera di azoto anidro con tracce di 2,6-di-tert-butil-p-cresolo come inibitore di polimerizzazione, prima dell'utilizzo.

Ferrocene carboxaldehyde, l'iniziatore per ATRP allil 2-bromo 2-metilpropionato (**ABIB**), gli altri solventi e reagenti (Aldrich) sono stati usati tali e quali.

## 5.2 Caratterizzazione dei prodotti

Gli spettri NMR sono stati ottenuti a temperatura ambiente con uno spettrometro Varian Gemini 300, utilizzando, quando possibile, soluzioni al 5-10% in  $\text{CDCl}_3$ . I chemical shifts sono espressi in ppm dal tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno. Gli spettri  $^1\text{H}$ -NMR sono stati registrati a 300 MHz usando le seguenti condizioni sperimentali: 24,000 data points, 20 kHz spectral width, 0.6 s di tempo di acquisizione, 240 acquisizioni.

Gli spettri  $^{13}\text{C}$ -NMR sono stati registrati a 75.5 MHz, sotto completo disaccoppiamento dei protoni, usando le seguenti condizioni sperimentali: 24,000 data points, 20 kHz spectral width, 0.6 s di tempo di acquisizione, 64,000 acquisizioni.

Gli spettri IR sono stati registrati su pasticche di KBr o su dischi di KBr tramite uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer 1750 o sui campioni tal quali utilizzando uno spettrofotometro FT-IR in modalità ATR Perkin Elmer Spectrum One.

La massa molecolare numerale dei polimeri ( $\bar{M}_n$ ) e il loro indice di polidispersità ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ ) è stato determinato in soluzioni di THF tramite GPC-SEC usando un HPLC Lab Flow 2000 equipaggiato con un iniettore Rheodyne 7725i, una colonna Phenomenex Phenogel 5-micron MXL e un rivelatore UV-Vis (Linear Instrument model UVIS-200) operante a 254 nm.

Le misure DSC sono state effettuate utilizzando un calorimetro Thermal Analysis DSC Q2000 modulato, adottando un programma di temperatura consistente in un raffreddamento veloce a  $-50^\circ\text{C}$  e due riscaldamenti dalla temperatura di  $-50^\circ\text{C}$  a  $150^\circ\text{C}$  con velocità di  $20^\circ\text{K}/\text{min}$  in azoto.

Le misure termogravimetriche (TGA) sono state effettuate con termobilancia Thermal Analysis SDT Q600, con riscaldamento a partire dalla temperatura ambiente

in atmosfera di N<sub>2</sub> e velocità di incremento della temperatura di 20°C/min fino a 700°C, una sosta di 5 min a 700° con passaggio in atmosfera di aria e riscaldamento fino a 750°C a 20°C/min.

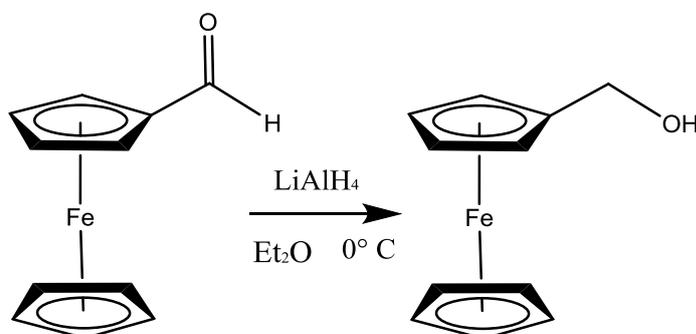
Le misure di voltammetria ciclica sono state effettuate con un potenziostato Autolab, con una tradizionale cella a tre elettrodi, utilizzando come elettrodo di lavoro un Glassy Carbon, elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl (3 M) ed elettrodo di controllo a filo di Pt.

Per ogni campione analizzato sono state effettuate almeno 6 scansioni a differenti velocità di variazione del potenziale, verificando stabilità della misure e prendendo in considerazione la terza scansione per l'acquisizione dei dati.

Le misure di voltammetria ciclica dei campioni allo stato solido, sono state eseguite con la stessa strumentazione utilizzata per le misure in soluzione, depositando il polimero sull'elettrodo di lavoro (Glassy Carbon o ITO supportato su vetro) mediante dip coating con una soluzione al 10% p/p in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Per ogni campione analizzato sono stati eseguite misure per almeno 30 cicli consecutivi.

### 5.3 Sintesi del monomero

#### 5.3.1 Sintesi di Idrossimetil ferrocene [FcMeOH] (PM=216,06)



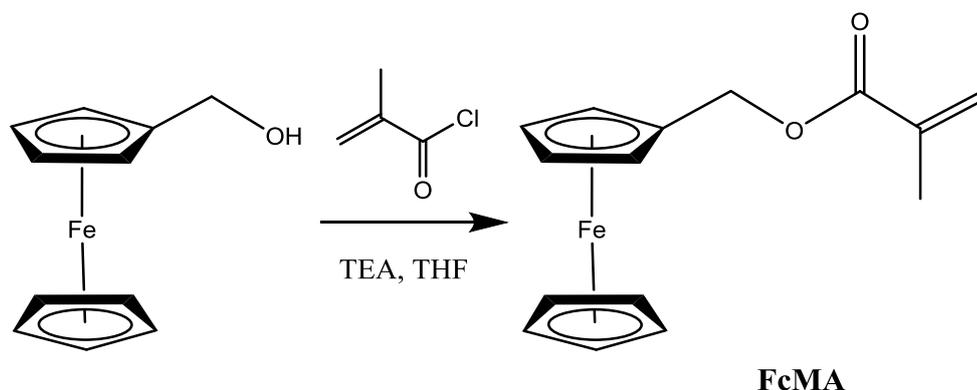
In un pallone a tre colli da 150 ml, vengono solubilizzati 4,6 g di ferrocene carbossialdeide (0.0215 mol) in 40 ml di etere etilico, la soluzione, continuamente agitata con agitatore magnetico, viene immersa in un bagno di ghiaccio e portata a  $0^\circ\text{C}$ . Alla soluzione fredda, vengono aggiunti lentamente mediante imbuto sgocciolatore 5,4 ml di  $\text{LiAlH}_4$  (0.00538 mol). Dopo 30 minuti, la reazione viene monitorata mediante FT-IR per verificare la scomparsa della banda a  $1730\text{ cm}^{-1}$  relativa al  $\text{C}=\text{O}$ , dell'aldeide non reagita.

Viene quindi aggiunto metanolo (circa 50 ml), si separano le fasi e si isola il prodotto mediante evaporazione della fase eterea. La reazione è quantitativa, si ottengono 4,3 g di prodotto (resa 93%).

FT-IR (ATR): 3226 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 3090 ( $\nu_{\text{CH}}$  aromatici), 2954 e 2930 ( $\nu_{\text{CH}}$  alifatici), 1161 e 1150 ( $\nu_{\text{C-O}}$  etereo), 998, 948 e 814 ( $\delta_{\text{CH}}$  anello aromatico Cp).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  in ppm dal TMS): 4,3 (d, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Fc}$ ), 4,25 e 4,2 (m, 9H, CH ciclopentadiene Cp), 1,6 (s, 1H,  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ).

### 5.3.2 Sintesi del ferrocenil metil metacrilato [FcMA] (PM=284,13)



In un pallone a tre colli da 150 ml, munito di agitatore magnetico, in atmosfera di azoto anidro, si introducono 4,3 g di **FcMeOH** (0,0199 mol), 40 ml di THF anidro, 2,8 ml (0, mol) di trietilammina (TEA) e 0,2 g di 2,6 di-ter-butyl-paracresolo (inibitore di polimerizzazione). L'ambiente di reazione viene portato quindi a 0°C mediante bagno di ghiaccio. Con un imbuto sgocciolatore vengono aggiunti 1,9 ml (0,0199 mol) di cloruro di metacrilato, quindi la soluzione viene lasciata sotto agitazione e a temperatura ambiente per 12 ore, quindi filtrata per eliminare il precipitato formatosi. Dopo evaporazione del solvente, il prodotto viene risolubilizzato in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, estratto tre volte con K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (aq) al 5% m/m ed una con acqua. La fase organica viene anidrificata su Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro ed evaporata sotto vuoto.

La reazione porta alla formazione come sottoprodotto di un composto di acilazione che deve essere separato. Il grezzo di reazione ottenuto può essere cristallizzato da eptano o etere di petrolio, tuttavia le rese con questo metodo sono piuttosto basse.

Più efficace è una separazione su colonna cromatografica utilizzando come fase stazionaria allumina neutra e come eluente una miscela CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Esano 1:1.

Il prodotto si presenta sotto forma di cristalli di colore arancio/marrone.

Sono stati ottenuti 3,7 g del prodotto desiderato, con una resa del 65%.

FT-IR (ATR): 3092 ( $\nu_{\text{CH}}$  aromatici), 2964 e 2932 ( $\nu_{\text{CH}}$  alifatici), 1713 ( $\nu_{\text{C=O}}$  estereo), 1635 ( $\nu_{\text{C=C}}$  vinilico), 1161 e 1150 ( $\nu_{\text{C-O}}$  etereo), 998, 948 e 814 ( $\delta_{\text{CH}}$  anello aromatico Cp).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  in ppm dal TMS): 6,1 e 5,5 (dd, 2H,  $\text{CH}_2$  vinilico), 5,1 (s, 2H, Fc- $\text{CH}_2$ -O), 4,3 (d, 2H, CH ciclopentadiene), 4,2 (m, 7H, CH ciclopentadiene), 1,9 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  metacrilico).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 167 (C- $\underline{\text{C}}\text{O-O}$ ), 136 ( $\text{CH}_3$ - $\underline{\text{C}}=\text{CH}_2$ ), 125 ( $\text{CH}_3$ -C= $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ ), 81 ((Fc) $\underline{\text{C}}$ - $\text{CH}_2$ -O), 80,8 69,7 68,6 (anello Cp) 62 (Fc- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$ -O-), 18 ( $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ -C= $\text{CH}_2$ ).

### 5.4 Sintesi dei polimeri

I polimeri sono stati sintetizzati per ATRP dal monomero **FcMA** precedentemente ottenuto, utilizzando come iniziatore l'allil 2-bromo 2-metilpropionato (**ABIB**),  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$  come catalizzatore e la *N,N,N',N',N''*-pentametildietilen-triammina (**PMDETA**) come legante.

Per la sintesi degli omopolimeri sono stati rispettati i rapporti molarli monomero/iniziatore/ $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ /legante = 100/1/1/1 utilizzando come solvente una miscela di THF (90%) e  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10%) anidri tenendo costante la concentrazione di monomero (1,0 M).

In Tabella 8 sono riportate le esatte quantità dei prodotti utilizzati.

La procedura standard di polimerizzazione è la seguente: le opportune quantità di reagenti e solventi utilizzate sono state introdotte sotto flusso di azoto anidro in fiala chiusa. Le polimerizzazioni sono state effettuate sotto vuoto alla temperatura di 60°C per tempi diversi, dopo aver disareato le soluzioni mediante cicli vuoto-azoto, e sono state spente, immergendo le fiale in azoto liquido e aggiungendo 10 ml di metanolo. I polimeri ottenuti sono stati purificati dal monomero residuo, dal  $\text{CuBr}$  e dal legante mediante precipitazione in metanolo, ridisciolti in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e riprecipitati più volte in metanolo per eliminare le ultime tracce di monomero.

Gli omopolimeri si presentano di colore giallo intenso.

**Tabella 8:** Dati relativi alla sintesi dei derivati polimerici

Campione	Tempo (h)	Monomero [g (mol)]	Iniz. <b>ABIB</b> [mg, (mol)]	$\text{CuBr}$ [mg (mol)]	<b>PMDETA</b> [ $\mu\text{l}$ (mol)]	Solv (ml)
Poli[ <b>FcMA</b> ]-18	18	1,2 (4,22 $10^{-3}$ )	1,5 (7,36 $10^{-6}$ )	0,91 (7,36 $10^{-6}$ )	2,0 (7,36 $10^{-6}$ )	4,2
Poli[ <b>FcMA</b> ]-36	36	1,0 (3,52 $10^{-3}$ )	1,7 (8,34 $10^{-6}$ )	1,2 (8,34 $10^{-6}$ )	2,3 (8,34 $10^{-6}$ )	3,5
Poli[ <b>FcMA</b> ]-48	48	0,9 (3,17 $10^{-3}$ )	2,7 (1,29 $10^{-5}$ )	1,85 (1,29 $10^{-5}$ )	3,5 (1,29 $10^{-5}$ )	3,2

I prodotti, dopo essere stati essiccati sotto alto vuoto alla temperatura di 60°C, sono stati caratterizzati mediante spettroscopia FT-IR,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ -NMR, GPC e DSC, TGA, voltammetria ciclica.

### Poli[FcMA]-18

FT-IR (ATR): 3093 ( $\nu_{\text{CH}}$  aromatici), 2954 e 2872 ( $\nu_{\text{CH}}$  alifatici), 1726 ( $\nu_{\text{C=O}}$  estereo), 1480 e 1445 ( $\nu_{\text{C=C}}$  aromatici ciclopentadiene), 1411 ( $\nu_{\text{CH}}$   $\text{CH}_3$ ), 1143 e 1105 ( $\nu_{\text{C-O}}$  etereo), 942, 913 e 819 ( $\delta_{\text{CH}}$  anello aromatico Cp).

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  in ppm dal TMS): 5,3 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 4,7 (m, 2H, Fc- $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 4,5 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ ), 4,3 (m, 9H, CH ciclopentadiene), 1,9-1,6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$  catena principale) 1,5 (m, 3H,  $\text{CH}_3$  metacrilico).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 177,1 ( $\text{C}-\text{CO}-\text{O}$ ), 81,0 ((Fc) $\text{C}-\text{CH}_2\text{-O}$ ), 80,8 69,7 68,6 (anello Cp) 63,3 (Fc- $\text{CH}_2\text{-O}$ -), 54,5 ( $\text{C}-\text{CH}_2$  catena principale), 45,0 e 44,7 ( $\text{CH}_2\text{-C}$  catena principale), 34,5 ( $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}$ ), 28,3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)\text{Br}$ ), 19,0 ( $\text{C}-\text{CH}_3$ ).

### 5.5 Sintesi dei copolimeri a blocchi

Tutti i copolimeri a blocchi sono stati preparati a partire da Poli[**FcMA**]-18 che è stato utilizzato come macroiniziatore della reazione di copolimerizzazione per ATRP. Per queste nuove polimerizzazioni sono stati scelti come comonomeri metil metacrilato, butil metacrilato, esil metacrilato e stirene.

Sono quindi stati utilizzati Poli[**FcMA**]-18 come macroiniziatore, Cu(I)Br come catalizzatore e la N,N,N',N',N''-pentametildietilen-triammina (**PMDETA**) come legante, usando un rapporto molare monomero/Poli[**FcMA**]/CuBr/**PMDETA**= 5000/1/1/1,1 e mantenendo costante il rapporto in volume tra monomero e solvente (miscela THF/CH<sub>3</sub>CN anidri al 90% di THF).

Le quantità di reagenti utilizzati sono riportate in Tabella 9.

Viste le quantità di catalizzatore e legante estremamente basse, è stata preparata una soluzione madre contenente entrambi, da cui sono stati effettuati prelievi in atmosfera di azoto.

**Tabella 9:** Dati relativi alla sintesi dei copolimeri a blocchi.

Copolimero	t (ore)	Macroiniz (mg)	CuBr (mg)	PMDETA (ml)	Monom. (ml)	Solvente (ml)
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>MMA</b> ] <sub>1</sub>	60	50 mg (3,8 10 <sup>-6</sup> mol)	0,55	8,8x10 <sup>-4</sup>	2,1	2,0
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>Sty</b> ] <sub>1</sub>	60	50 mg (3,8 10 <sup>-6</sup> mol)	0,55	8,8x10 <sup>-4</sup>	2,2	2,2
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>MMA</b> ] <sub>2</sub>	75	100 mg (7,7 10 <sup>-6</sup> mol)	1,1	1,76x10 <sup>-3</sup>	4,1	4,2
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>BMA</b> ]	75	50 mg (3,8 10 <sup>-6</sup> mol)	1,1	8,8x10 <sup>-4</sup>	3,1	3,5
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>EMA</b> ]	75	50 mg (3,8 10 <sup>-6</sup> mol)	1,1	8,8x10 <sup>-4</sup>	3,8	4,0
Poli[ <b>FcMA</b> - <i>b</i> - <b>Sty</b> ] <sub>2</sub>	75	100 mg (7,7 10 <sup>-6</sup> mol)	1,1	1,76x10 <sup>-3</sup>	4,4	4,4

Le copolimerizzazioni sono state effettuate sotto vuoto alla temperatura di 60°C per tempi diversi, dopo aver disareato le soluzioni mediante cicli vuoto-azoto. Per la purificazione dei copolimeri è stata adottata la stessa procedura utilizzata per gli omopolimeri.

Nelle condizioni di reazione, si sono ottenuti copolimeri con solo qualche unità ripetente di stirene.

I copolimeri si presentano anch'essi di colore giallo, ma con una colorazione meno intensa, quasi proporzionale alla lunghezza relativa del blocco relativo all'omopolimero contenente il ferrocene.

A causa della bassa temperatura di transizione vetrosa, per i copolimeri contenenti butil metacrilato ed esil metacrilato, è stato necessario effettuare le operazioni di purificazione a freddo, utilizzando solventi e vetreria appena estratti dal congelatore.

I prodotti, dopo essere stati essiccati sotto alto vuoto alla temperatura di 60°C, sono stati caratterizzati mediante spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  e voltammetria ciclica in soluzione.

### Poli[FcMA-*b*-MMA]1 e Poli[FcMA-*b*-MMA]2

FT-IR (ATR): 3094 ( $\nu_{\text{CH}}$  aromatici), 2994 e 2951 ( $\nu_{\text{CH}}$  alifatici), 1728 ( $\nu_{\text{C=O}}$  estereo), 1147 e 1105 ( $\nu_{\text{C-O}}$  etereo), 966, 914 e 821 ( $\delta_{\text{CH}}$  anello aromatico Cp).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  in ppm dal TMS): 4,7 (m, 2H, Fc-CH<sub>2</sub>-O), 4,2 (m, 9H, CH ciclopentadiene), 3,6 (m, 3H O-CH<sub>3</sub> metil metacrilato) 2,0-1,6 (m, 2H, CH<sub>2</sub> catena principale), 1,0-0,8 (m, 3H, CH<sub>3</sub> metacrilico).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 177,6 (C-CO-O-CH<sub>3</sub>), 177,1 (C-CO-O-CH<sub>2</sub>-Fc), 81,0 ((Fc)C-CH<sub>2</sub>-O), 69,2 (anello Cp), 63,3 (Fc-CH<sub>2</sub>-O-), 54,9 (C-CH<sub>2</sub> catena principale), 51,4 (CH<sub>3</sub>-O-), 45,8 e 45,4 (CH<sub>2</sub>-C catena principale), 18,2 e 16,4 (C-CH<sub>3</sub> metacrilici).

**Poli[FcMA-*b*-BMA]**

FT-IR: 3090 ( $\nu_{\text{CH}}$  aromatici), 2959, 2935 e 2874 ( $\nu_{\text{CH}}$  alifatici), 1728 ( $\nu_{\text{C=O}}$  estereo), 1147 ( $\nu_{\text{C-O}}$  etereo).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  in ppm dal TMS): 4,7 (m, 2H, Fc-CH<sub>2</sub>-O), 4,2 (m, 9H, CH ciclopentadiene), 3,9 (m, 3H O-CH<sub>2</sub>- butil metacrilato) 2,0-1,8 (m, 4H, O-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) 1,7-1,3 (m, 2H, CH<sub>2</sub> catena principale), 1,0-0,8 (m, 6H, CH<sub>3</sub> metacrilico e -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 178,2 (C-CO-O-Bu), 177,1 (C-CO-O-CH<sub>2</sub>-Fc), 81,0 ((Fc)C-CH<sub>2</sub>-O), 69,2 (anello Cp) 65,4 (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 63,3 (Fc-CH<sub>2</sub>-O-), 54,9 (C-CH<sub>2</sub> catena principale), 45,8 e 45,4 (CH<sub>2</sub>-C catena principale), 30,8 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 20,0 (-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-) 19,0 e 17,1 (C-CH<sub>3</sub> metacrilici), 14,4 (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-).

**Poli[FcMA-*b*-EMA]**

FT-IR: 3090 ( $\nu_{\text{CH}}$  aromatici), 2955, 2931 e 2859 ( $\nu_{\text{CH}}$  alifatici), 1731 ( $\nu_{\text{C=O}}$  estereo), 1175 e 1150 ( $\nu_{\text{C-O}}$  etereo)

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta$  in ppm dal TMS): 4,7 (m, 2H, Fc-CH<sub>2</sub>-O), 4,2 (m, 9H, CH ciclopentadiene), 3,9 (m, 3H O-CH<sub>2</sub>- esil metacrilato), 2,0-1,8 (m, 8H, O-CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>) 1,7-1,3 (m, 2H, CH<sub>2</sub> catena principale), 1,1-0,8 (m, 6H, CH<sub>3</sub> metacrilico e -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) (ppm): 177,6 (C-CO-O-Es), 177,1 (C-CO-O-CH<sub>2</sub>-Fc), 81,0 ((Fc)C-CH<sub>2</sub>-O), 69,2 (anello Cp), 64,1 (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 63,3 (Fc-CH<sub>2</sub>-O-), 54,9 (C-CH<sub>2</sub> catena principale), 45,8 e 45,4 (CH<sub>2</sub>-C catena principale), 28,1 (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 25,4 (-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-), 21,4 (-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-), 21,0 (-CH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-), 19,0 e 17,1 (C-CH<sub>3</sub> metacrilici), 16,4 (CH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-O-).

### 5.6 Voltammetria ciclica in soluzione

Di seguito, come supporto informativo, sono riportati i dati delle misure di voltammetria ciclica in soluzione, prima utilizzando come solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  poi in THF.

$\Delta E_p$  calcolato come  $(E_{pc}-E_{pa}) \cdot 1000$ ;  $E_{1/2}$  calcolato come  $(E_{pa}+E_{pc})/2$

**Tabella 10:** Voltammetria ciclica in soluzione dei derivati sintetizzati, a differenti velocità di variazione del potenziale in solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

#### FcMA

v mV/s	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	I <sub>pa</sub> (A)	I <sub>pc</sub> (A)	A <sub>ox</sub> (C)	A <sub>c</sub> (C)	$\Delta E_p$ (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)	ipc/ipa
5	0,64	0,22	$6,2 \cdot 10^{-7}$	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-6}$	415	0,43	1,09
10	0,61	0,51	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	97	0,56	1,09
50	0,61	0,51	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	97	0,56	1,27
100	0,62	0,50	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	117	0,56	1,35
200	0,63	0,49	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	142	0,56	1,41
500	0,65	0,46	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	185	0,56	1,57
800	0,66	0,45	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	210	0,55	1,72

#### Poli[FcMA]-18

v mV/s	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	I <sub>pa</sub> (A)	I <sub>pc</sub> (A)	A <sub>ox</sub> (C)	A <sub>c</sub> (C)	$\Delta E_p$ (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)	ipc/ipa
5	0,50	0,45	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	44	0,48	4,38
10	0,50	0,45	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	49	0,47	3,63
50	0,52	0,44	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	78	0,48	2,79
100	0,53	0,44	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	88	0,48	2,47
200	0,54	0,43	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	107	0,48	2,26
500	0,55	0,41	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	$6,0 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	142	0,48	2,04
800	0,57	0,40	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	166	0,48	1,96

## Poli[FcMA]-36

v mV/s	Epa (V)	Epc (V)	Ipa (A)	Ipc (A)	Aox (C)	Ac (C)	$\Delta E_p$ (mV)	$E_{1/2}$ (V)	ipc/ipa
5	0,46	0,42	$4,7 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	44	0,44	4,51
10	0,47	0,42	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	49	0,45	3,91
50	0,48	0,41	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	78	0,44	2,79
100	0,49	0,40	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	97	0,45	2,46
200	0,50	0,38	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	122	0,44	2,21
500	0,52	0,36	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	161	0,44	1,97
800	0,54	0,35	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	190	0,44	1,85

## Poli[FcMA]-48

v mV/s	Epa (V)	Epc (V)	Ipa (A)	Ipc (A)	Aox (C)	Ac (C)	$\Delta E_p$ (mV)	$E_{1/2}$ (V)	ipc/ipa
5	0,46	0,41	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-4}$	54	0,43	4,88
10	0,46	0,40	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	68	0,43	3,91
50	0,48	0,37	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	117	0,43	2,45
100	0,50	0,36	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	142	0,43	2,20
200	0,52	0,34	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$9,9 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	181	0,43	2,01
500	0,55	0,31	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	244	0,43	1,79
800	0,57	0,29	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	283	0,43	1,70

Poli[FcMA-*b*-MMA]1

v mV/s	Epa (V)	Epc (V)	Ipa (A)	Ipc (A)	Aox (C)	Ac (C)	$\Delta E_p$ (mV)	$E_{1/2}$ (V)	ipc/ipa
5	0,55	0,43	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	122	0,49	2,61
10	0,57	0,39	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	180	0,48	2,54
50	0,60	0,39	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	210	0,50	1,99
100	0,63	0,35	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$	278	0,49	2,01
200	0,66	0,31	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$	346	0,49	2,12
500	0,69	0,28	$9,7 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	415	0,49	2,99
800	0,75	0,20	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	547	0,47	1,50

Poli[FcMA-*b*-MMA]2

v mV/s	Epa (V)	Epc (V)	Ipa (A)	Ipc (A)	Aox (C)	Ac (C)	ΔEp (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)	ipc/ipa
5	0,51	0,46	4,5 10 <sup>-6</sup>	1,8 10 <sup>-5</sup>	5,8 10 <sup>-5</sup>	2,2 10 <sup>-4</sup>	44	0,49	4,09
10	0,52	0,47	5,7 10 <sup>-6</sup>	2,1 10 <sup>-5</sup>	3,8 10 <sup>-5</sup>	1,2 10 <sup>-4</sup>	48	0,50	3,72
50	0,54	0,46	1,1 10 <sup>-5</sup>	2,9 10 <sup>-5</sup>	1,7 10 <sup>-5</sup>	4,3 10 <sup>-5</sup>	73	0,50	2,61
100	0,54	0,46	1,4 10 <sup>-5</sup>	3,5 10 <sup>-5</sup>	1,2 10 <sup>-5</sup>	2,9 10 <sup>-5</sup>	83	0,50	2,43
200	0,55	0,45	1,9 10 <sup>-5</sup>	4,2 10 <sup>-5</sup>	8,5 10 <sup>-6</sup>	2,0 10 <sup>-5</sup>	103	0,50	2,23
500	0,57	0,43	2,6 10 <sup>-5</sup>	5,4 10 <sup>-5</sup>	5,2 10 <sup>-6</sup>	1,3 10 <sup>-5</sup>	136	0,50	2,03
800	0,58	0,42	3,1 10 <sup>-5</sup>	6,1 10 <sup>-5</sup>	4,1 10 <sup>-6</sup>	9,8 10 <sup>-6</sup>	161	0,50	1,94

Poli[FcMA-*b*-BMA]

v mV/s	Epa (V)	Epc (V)	Ipa (A)	Ipc (A)	Aox (C)	Ac (C)	ΔEp (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)	ipc/ipa
5	0,49	0,44	3,3 10 <sup>-6</sup>	1,2 10 <sup>-5</sup>	3,1 10 <sup>-5</sup>	1,7 10 <sup>-4</sup>	54	0,47	3,54
10	0,49	0,43	4,7 10 <sup>-6</sup>	1,4 10 <sup>-5</sup>	3,2 10 <sup>-5</sup>	1,1 10 <sup>-4</sup>	63	0,46	3,09
50	0,52	0,42	8,9 10 <sup>-6</sup>	2,2 10 <sup>-5</sup>	1,6 10 <sup>-5</sup>	3,8 10 <sup>-5</sup>	102	0,47	2,43
100	0,54	0,41	1,2 10 <sup>-5</sup>	2,7 10 <sup>-5</sup>	1,1 10 <sup>-5</sup>	2,7 10 <sup>-5</sup>	132	0,47	2,29
200	0,55	0,39	1,5 10 <sup>-5</sup>	3,3 10 <sup>-5</sup>	7,9 10 <sup>-6</sup>	1,8 10 <sup>-5</sup>	156	0,47	2,15
500	0,57	0,37	2,1 10 <sup>-5</sup>	4,2 10 <sup>-5</sup>	4,9 10 <sup>-6</sup>	1,1 10 <sup>-5</sup>	205	0,47	1,96
800	0,59	0,35	2,5 10 <sup>-5</sup>	4,7 10 <sup>-5</sup>	3,8 10 <sup>-6</sup>	8,9 10 <sup>-6</sup>	244	0,47	1,88

Poli[FcMA-*b*-EMA]

v mV/s	Epa (V)	Epc (V)	Ipa (A)	Ipc (A)	Aox (C)	Ac (C)	ΔEp (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)	ipc/ipa
5	0,49	0,46	4,3 10 <sup>-7</sup>	5,6 10 <sup>-7</sup>	9,4 10 <sup>-6</sup>	1,4 10 <sup>-6</sup>	34	0,48	1,31
10	0,50	0,47	6,8 10 <sup>-7</sup>	7,7 10 <sup>-7</sup>	8,9 10 <sup>-6</sup>	1,2 10 <sup>-5</sup>	34	0,49	1,14
50	0,48	0,44	1,8 10 <sup>-6</sup>	1,8 10 <sup>-6</sup>	5,4 10 <sup>-6</sup>	6,8 10 <sup>-6</sup>	44	0,46	1,00
100	0,51	0,47	2,6 10 <sup>-6</sup>	2,4 10 <sup>-6</sup>	3,3 10 <sup>-6</sup>	4,6 10 <sup>-6</sup>	44	0,49	0,93
200	0,51	0,46	3,3 10 <sup>-6</sup>	3,4 10 <sup>-6</sup>	2,4 10 <sup>-6</sup>	3,3 10 <sup>-6</sup>	49	0,49	1,04
500	0,52	0,46	5,3 10 <sup>-6</sup>	5,6 10 <sup>-6</sup>	1,5 10 <sup>-6</sup>	2,2 10 <sup>-6</sup>	58	0,49	1,05
800	0,53	0,46	6,6 10 <sup>-6</sup>	6,9 10 <sup>-6</sup>	1,2 10 <sup>-6</sup>	1,6 10 <sup>-6</sup>	63	0,49	1,05

**Tabella 11:** Voltammetria ciclica in soluzione di alcuni derivati sintetizzati, a differenti velocità di variazione del potenziale in solvente THF.

**FcMA**

v mV/s	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	I <sub>pa</sub> (A)	I <sub>pc</sub> (A)	A <sub>ox</sub> (C)	A <sub>c</sub> (C)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)	ipc/ipa
5	0,71	0,62	4,4 10 <sup>-6</sup>	5,4 10 <sup>-6</sup>	1,6 10 <sup>-4</sup>	2,5 10 <sup>-4</sup>	93	0,66	1,21
10	0,71	0,61	6,0 10 <sup>-6</sup>	7,1 10 <sup>-6</sup>	1,1 10 <sup>-4</sup>	1,7 10 <sup>-4</sup>	108	0,66	1,18
50	0,74	0,58	1,2 10 <sup>-5</sup>	1,4 10 <sup>-5</sup>	5,3 10 <sup>-5</sup>	7,3 10 <sup>-5</sup>	166	0,66	1,10
100	0,76	0,56	1,5 10 <sup>-5</sup>	1,9 10 <sup>-5</sup>	2,8 10 <sup>-5</sup>	5,4 10 <sup>-5</sup>	203	0,66	1,28
200	0,79	0,54	1,7 10 <sup>-5</sup>	2,6 10 <sup>-5</sup>	---	3,4 10 <sup>-5</sup>	250	0,67	1,51
500	0,82	0,50	2,0 10 <sup>-5</sup>	3,6 10 <sup>-5</sup>	7,4 10 <sup>-6</sup>	2,1 10 <sup>-5</sup>	320	0,66	1,82
800	0,87	0,48	2,1 10 <sup>-5</sup>	4,1 10 <sup>-5</sup>	---	1,5 10 <sup>-5</sup>	391	0,68	1,95

**Poli[FcMA]18**

v mV/s	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	I <sub>pa</sub> (A)	I <sub>pc</sub> (A)	A <sub>ox</sub> (C)	A <sub>c</sub> (C)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)	ipc/ipa
5	0,61	0,54	3,5 10 <sup>-6</sup>	1,1 10 <sup>-5</sup>	7,1 10 <sup>-5</sup>	2,1 10 <sup>-4</sup>	66	0,57	2,96
10	0,62	0,52	4,6 10 <sup>-6</sup>	1,1 10 <sup>-5</sup>	5,3 10 <sup>-5</sup>	1,3 10 <sup>-4</sup>	103	0,57	2,40
50	0,65	0,49	8,2 10 <sup>-6</sup>	1,5 10 <sup>-5</sup>	2,2 10 <sup>-5</sup>	5,0 10 <sup>-5</sup>	166	0,57	1,88
100	0,67	0,47	1,1 10 <sup>-5</sup>	1,9 10 <sup>-5</sup>	1,5 10 <sup>-5</sup>	3,5 10 <sup>-5</sup>	192	0,57	1,80
200	0,70	0,45	1,3 10 <sup>-5</sup>	2,2 10 <sup>-5</sup>	9,2 10 <sup>-6</sup>	2,3 10 <sup>-5</sup>	254	0,58	1,73
500	0,74	0,40	1,6 10 <sup>-5</sup>	2,6 10 <sup>-5</sup>	5,0 10 <sup>-6</sup>	1,2 10 <sup>-5</sup>	340	0,57	1,66
800	0,78	0,39	1,9 10 <sup>-5</sup>	2,7 10 <sup>-5</sup>	---	7,4 10 <sup>-6</sup>	384	0,58	1,38

**Poli[FcMA-*b*-MMA]2**

v mV/s	E <sub>pa</sub> (V)	E <sub>pc</sub> (V)	I <sub>pa</sub> (A)	I <sub>pc</sub> (A)	A <sub>ox</sub> (C)	A <sub>c</sub> (C)	ΔE <sub>p</sub> (mV)	E <sub>1/2</sub> (V)	ipc/ipa
5	0,61	0,52	3,0 10 <sup>-6</sup>	1,1 10 <sup>-5</sup>	4,6 10 <sup>-5</sup>	2,2 10 <sup>-4</sup>	91	0,57	3,75
10	0,62	0,51	3,7 10 <sup>-6</sup>	1,1 10 <sup>-5</sup>	4,0 10 <sup>-5</sup>	1,2 10 <sup>-4</sup>	111	0,57	3,10
50	0,67	0,47	6,7 10 <sup>-6</sup>	1,4 10 <sup>-5</sup>	1,8 10 <sup>-5</sup>	4,2 10 <sup>-5</sup>	200	0,57	2,11
100	0,69	0,45	8,5 10 <sup>-6</sup>	1,7 10 <sup>-5</sup>	1,2 10 <sup>-5</sup>	2,9 10 <sup>-5</sup>	232	0,57	2,04
200	0,72	0,41	1,1 10 <sup>-5</sup>	2,1 10 <sup>-5</sup>	7,9 10 <sup>-6</sup>	2,1 10 <sup>-5</sup>	306	0,57	1,97
500	0,75	0,39	1,2 10 <sup>-5</sup>	2,5 10 <sup>-5</sup>	3,6 10 <sup>-6</sup>	1,1 10 <sup>-5</sup>	360	0,57	2,03
800	0,72	0,42	1,8 10 <sup>-5</sup>	3,5 10 <sup>-5</sup>	3,0 10 <sup>-6</sup>	8,3 10 <sup>-6</sup>	300	0,57	1,92



## 6 Bibliografia

1. T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 168, 1039–1040 (1951)
2. S. A. Miller, J. A. Tebboth and J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* 632–635 (1952)
3. G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whitingand, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2125–2126 (1952)
4. E. O. Fischer, W. Z. Pfab, *Z. Naturforsch., B. Anorg. Chem.Org. Chem. Biochem. Biophys. Biol.* 7b, 377 (1952)
5. R. B. Woodward, M. Rosenblum and M. C. Whiting, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3458–3459 (1952)
6. A. Togni, R. Halterman, *Metallocenes: Synthesis, Reactivity,Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, (1998)
7. A.Togni, T. Hayashi, *Ferrocenes: Homogeneous Catalysis, Organic Synthesis, Materials Science*; VCH Publishers: New York, (1995)
8. Kadish K.M., Su C.H. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 177–180 (1983)
9. Ito N., Saji T., Aoyagui, S. *J. Organomet. Chem.* 247, 301–305 (1983)
10. Sharp M., Petersson M., Edstrom K. *J. Electroanal. Chem.* 109, 271–288 (1980)
11. Montenegro, M.I., Pletcher, D. *J. Electroanal. Chem.* 200, 371–374 (1986)
12. Nikos G. Tsierkezos *J Solution Chem* 36, 289–302 (2007)
13. Richard D.A. Hudson *J Organomet Chem* 637–639, 47–69 (2001)
14. I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* 37, 131 (1995)
15. I.R. Whittall, A.M. Mcdonagh, M.G. Humphrey, *Adv. Organomet. Chem.* 42, 291(1998)
16. P. Nguyen, A.J. Lough, I. Manners, *Macromolecules. Rapid Commun.* 18, 953 (1997)
17. P. Nguyen, G. Stojcevic, K. Kulbaba, M.J. Mac Lachlan, X. H. Lui, A.J. Lough, I. Manners, *Macromolecules* 31, 5977 (1998)
18. M. Bochmann, J. Lu, R.D.J. Cannon, *J. Organomet. Chem.*518 97 (1996)
19. R. Knapp, U. Velten, M. Rehahn, *Polymer* 39, 5827 (1998)
20. T. Morikita, T. Maruyama, T. Yamamoto, K. Kubota, M.Katada, *Inorg. Chim. Acta* 269, 310 (1998)

21. T. Yamamoto, T. Morikita, T. Maruyama, K. Kubota, M. Katada, *Macromolecules* 30, 5390 (1997)
22. K. Jang, *Polym.-Korea* 22, 890 (1998)
23. R. Arnold, A. Matchett, M. Rosenblum, *Organometallics* 7, 2261 (1988)
24. M.E. Wright, M.S. Sigman, *Macromolecules* 25, 6055 (1992)
25. T. Hirao, M. Kurashina, K. Aramaki, H. Nishihara, *J. Chem.Soc. Dalton Trans.* 2929 (1996)
26. C.E. Stanton, T.R. Lee, R.H. Grubbs, N.S. Lewis, J.K. Pudelski, M.R. Callstrom, M.S. Erickson, M.L. McLaughlin, *Macromolecules* 28, 8713 (1995)
27. Y. Sasaki, L.L. Walker, E.L. Hurst, C. U. Pittman Jr. *J Polym Sci Part A* 11, 1213-1224 (1973)
28. M. H. George and G. F. Hayes, *J Polym Sci Part A* 13, 1049 (1975))
29. C.D Silva, S. Afeworki, O. L. Parri, P. K. Baker, A. E. Underhill *J. Mater. Chem*, 2, 225-230 (1992)
30. T. Saito, M. Watanabe, *Reactive Funct. Polym.* 37, 263 (1998)
31. V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyaszewski *Prog. Polym. Sci.* 26, 337-377 (2001)
32. A. Goto, T. Fukuda *Prog. Polym. Sci.* 29, 329-385 (2004)
33. X.Z. Wang, H.L. Zang, D.Q. Shi, J.F. Chen, X.Y. Wang, Q.F. Zhou, *Europ Polym J* 41, 933-940 (2005)
34. Matyaszewski K., *Polym. Int.* 52, 1559-1565, (2003)
35. Y. Zhao, Y. Chen, C. Chen, F. Xi, *Polymer*, 46, 5808-5819 (2005)
36. J.M. Zen, A. S. Kumar, D.M. Tsai, *Electroanalysis* 15, 1073 ( 2003)
37. J. Wang, *Analytical electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2006)
38. A. B. Florou, M. I. Prodromidis, S. M. T. Karayanni, M. I. Karayannis, *Anal.Chim. Acta*, 423, 107 (2000)
39. M. I. Prodromidis, P. G. Veltsistas, M. I. Karayannis, *Anal. Chem.*, 72, 3995 (2000)
40. D. Dicu, L. Muresan, I. C. Popescu, C. Cristea, I. A. Silberg, P. Brouant, *Electrochim. Acta*, 45, 3951 (2000)
41. L. Kavan, *Chem. Rev.*, 97, 3061(1997)
42. A. J. Downard, *Electroanalysis*, 12, 1085 (2000).

43. G. Bidan, *Sens. Actuators B* 6, 45 (1992)
44. C. Mousty, *Appl. Clay Sci.* 27, 159 (2004)
45. S.V. Dzyadevych, A.P. Soldatkin, *Anal. Chim. Acta*, 33, 459 (2002)
46. D. Centonze, M. Quinto, D. Carelli, S. Di Paolo, E. Montemurno, L. Gesualdo, *G It Diabetol Metab*, 26, 160 (2006)
47. C. Mousty, *App. Clay Science*, 27 159–177 (2004)
48. Cass, A.E.G., Davis, G., Francis, G.D., Hill, H.A.O., Aston, W.J., Higgins, I.J., Plotkin, V., Scott, L.D.L., Turner, A.P. *Anal Chem* 56 (4), 667-671 (1984)
49. Habermuller, Mosbach, Schuhmann, *J Anal Chem* 366, 560-568 (2000)
50. Hale, P.D., Inagaki, T., Karan, H.I., Okamoto, Y., Skotheim, T. *J. Am. Chem. Soc.* 111, 3482-3484. (1989)
51. Hale, P.D., Lan, H.L., Boguslavsky, L.I., Karan, H.I., Okamoto, Y., Skotheim *Anal. Chim. Acta* 251, 121-128 (1991)
52. Junping Dong, Xiaojuan Zhou, Hongbin Zhao, Jiaqiang Xu, Youbao Sun, *Microchim Acta* 174, 281–288 (2011)
53. Abd-El-Aziz, A. S.; Manners, I. *Frontiers in Transition-Metal-Containing Polymers*; Wiley: Hoboken, NJ, (2007)
54. Andres, P. R.; Schubert, U. S. *Adv Mater* 16, 1043–1068 (2004)
55. Beck, J. B.; Ineman, J. M.; Rowan, S. J. *Macromolecules*, 38, 5060–5068 (2005)
56. Calzia, K. J. Tew, *Macromolecules*, 35, 6090–6093 (2002)
57. Hofmeier, H.; Schubert, U. S. *Chem Commun*, 2423–2432 (2005)
58. Holliday, B. J.; Swager, T. M. *Chem Commun*, 23–26 (2005)
59. Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; Wiley-VCH: Weinheim, (2004)
60. Manners, I. *Science*, 294, 1664–1666 (2004)
61. Newkome, G. R. He, E.; Moorefield, C. N. *Chem Rev* 99, 1689–1746 (1999)
62. Schubert, U. S. Eschbaumer, C. *Angew Chem Int Ed Engl*, 41, 2892–2926 (2002)
63. Whittell, G. R. Manners, I. *Adv Mater*, 19, 3439–3468 (2007)
64. Shunmugam, R. Gabriel, G. J. Aamer, K. A. Tew, G. N. *Macromol Rapid Commun*, 31, 784–793 (2010)
65. Grubbs, R. B. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 43, 4323–4336 (2005)

66. Miinea, L. A.; Sessions, L. B.; Ericson, K. D.; Glueck, D. S.; Grubbs, R. B. *Macromolecules*, 37, 8967–8972 (2004)
67. Rider, D. A.; Manners, I. *Polym Rev*, 47, 165–195 (2007)
68. Kaifer, A. E. *Eur J Inorg Chem* 32, 5015–5027 (2007)
69. Ornelas, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. *Organometallics*, 28, 2716–2723 (2009)
70. Ornelas, C.; Ruiz, J.; Belin, C.; Astruc, D. *J Am Chem Soc*, 131, 590–601 (2008)
71. Sobransingh, D.; Kaifer, A. E. *Langmuir*, 22, 10540–10544 (2006)
72. Arimoto, F. S.; Haven, A. C. *J Am Chem Soc*, 77, 6295–6297 (1955)
73. Deschenaux, R.; Izvolensk, V.; Turpin, F.; Guillon, D.; Heinrich, B. *Chem Commun*, 439–440 (1996)
74. Pittman, C. U. *J Polym Sci Part A-1: Polym Chem*, 5, 2927–2937 (1967)
75. Pittman, C. U.; Ayers, O. E.; McManus, S. P.; Sheats, J. E.; Whitten, C. E. *Macromolecules*, 4, 360–362 (1971)
76. Pittman, C. U., Jr.; Lai, J. C.; Vanderpool, D. P.; Good, M. J.; Prados, R. *Macromolecules*, 3, 746–754 (1970)
77. Pittman, C. U.; Voges, R. L.; Jones, W. R. *Macromolecules*, 4, 298–302 (1971)
78. Rausch, M. D.; Coleman, L. E., Jr. *J Org Chem*, 23, 107–108 (1958)
79. Wright, M. E. *Organometallics*, 9, 853–856 (1990)
80. Foucher, D. A.; Tang, B. Z.; Manners, I. *J Am Chem Soc*, 114, 6246–6248 (1992)
81. Rulkens, R.; Lough, A. J.; Manners, I. *J Am Chem Soc*, 116, 797–798 (1994)
82. Rulkens, R.; Lough, A.-J.; Manners, I.; Lovelace, S. R.; Grant, C.; Geiger, W. E. *J Am Chem Soc*, 118, 12683–12695 (1996)
83. Chuang, V. P.; Gwyther, J.; Mickiewicz, R. A.; Manners, I.; Ross, C. A. *Nano Lett*, 9, 4364–4369 (2009)
84. Zhao, D.; Ren, B.; Liu, S.; Liu, X.; Tong, Z. *Chem Commun*, 779–781 (2006)
85. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules*, 28, 1721–1723 (1995)
86. Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules*, 28, 7970–7972 (1995)
87. Wang, J.S.; Matyjaszewski, K. *J Am Chem Soc*, 117, 5614–5615 (1995)
88. Shi, M.; Li, A. L.; Liang, H.; Lu, J. *Macromolecules*, 40, 1891–1896 (2007)

89. Feng, C.; Shen, Z.; Yang, D.; Li, Y.; Hu, J.; Lu, G.; Huang, X.; *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 47, 4346–4357 (2009)
90. Kim, B. Y.; Ratcliff, E. L.; Armstrong, N. R.; Kowalewski, T.; Pyun, J. *Langmuir*, 26, 2083–2092 (2010)
91. Tirrell, D. A.; Mark, H.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G., Eds.; *In Encyclopedia of Polymer Sciences and Engineering*, 2nd ed Wiley: New York,; Vol. 4, p 192. (1985)
92. Odian, G. *Principles of Polymerization*, 3rd ed.; Wiley: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, (1991)
93. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, (1953)
94. Hiemenz, P. C. *Polymer Chemistry. The Basic Concepts*; Marcel Dekker Inc.: New York, (1984)
95. Yali Yang, Z. Xie, Chi Wu, *Macromolecules* 35, 3426-3432 (2002)
96. Christopher G. Hardy, Lixia Ren, Tuedjo C. Tamboue, Chuanbing Tang *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 49, 1409-1420 (2011)
97. Casado, C. M.; Cuadrado, I.; Moran, M.; Alonso, B.; Garcia, B.; Gonzalez, B.; Losada, J. *Coord Chem Rev*, 185, 53–80 (1999)
98. Ayman Nafady & C. John McAdam & Alan M. Bond & Stephen C. Moratti & Jim Simpson *J Solid State Electrochem*, 13, 1511–1519 (2009)
99. Smith T.W, Kuder J.E, Wychick D *J Polym Sci*, 14, 2433 (1976)
100. W.A. Amer, H. Yu, Li Wang, S. Vatsadze, R. Tong, *J Inorg Organomet Polym*, 1431-1444 (2013)
101. Pyun, J.; Matyjaszewski, K. *Chem. Mater*, 3436–3448 (2001)



## ***Ringraziamenti***

*Un primo grazie va certamente a chi mi ha permesso di arrivare fino a qui, ai miei genitori, senza la vostra pazienza non sarebbe stato possibile portare a termine questo percorso di studi.*

*Voglio dire grazie a tutto il gruppo di Polimeri, di quella che per me rimane la mia Facoltà di Chimica Industriale. Grazie per tutto quello che mi avete insegnato in questi anni, per aver lavorato bene insieme, in un ambiente quasi familiare.*

*Un grazie speciale a Loris per tutto quello che mi hai insegnato, per la pazienza e l'esempio. Grazie a Fabio per avermi avviato e sostenuto in questo progetto e a Tiziana, sempre disponibile a risolvere i mille problemi di un tesista.*

*Grazie per i momenti di allegria nelle lunghe giornate passate insieme!*

*Grazie ai compagni di corso di tutti questi anni, per le giornate di studio passate in compagnia, le partite a calcetto e le mille serate e cene condivise.*

*Grazie agli amici di sempre, insieme stiamo diventando grandi.*

*Un ringraziamento va alle persone che mi hanno incoraggiato a portare a termine questo lavoro e sono tante. Vittoria, per te però è il grazie più grande...*

*Una dedica e un pensiero particolare vanno alla Nonna ed allo Zio, che avrei voluto qui, ma sono sicuro saranno felici con me di questo traguardo.*