
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

GINO DALL'ASTA, ANTONIO CASALE

La polimerizzazione dell'N-vinilcarbazolo mediante catalisi cationica coordinata

Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 39 (1965), n.5, p. 291–297.

Accademia Nazionale dei Lincei

<http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1965_8_39_5_291_0>

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)*

SIMAI & UMI

<http://www.bdim.eu/>

Chimica macromolecolare. — *La polimerizzazione dell'N-vinilcarbazolo mediante catalisi cationica coordinata* (*) Nota di GINO DALL'ASTA e ANTONIO CASALE, presentata (**) dal Socio G. NATTA.

L'N-vinilcarbazolo è facilmente polimerizzabile sia con iniziatori radicalici, come perossidi inorganici ed organici, persolfati e cromati [1], sia con catalizzatori cationici, come il BF_3 -eterato [1, 2]. Più recentemente è stata descritta la polimerizzazione del vinilcarbazolo con catalizzatori Ziegler-Natta, aventi, a seconda delle condizioni, contemporaneamente attività cationica ed anionica [3, 4, 5]. Non risulta invece che esso sia mai stato polimerizzato con catalizzatori agenti esclusivamente con meccanismo anionico [6].

L'N-vinilcarbazolo è, sotto molti aspetti, affine ai vinileteri, una classe di monomeri di cui è nota la tendenza a polimerizzare per via cationica, anche in modo stereospecifico. La polimerizzazione cationica è favorita per entrambi i tipi di monomeri dall'esistenza di un'elevata densità elettronica nel doppio legame vinilico, indotta dalla presenza di un eteroatomo ricco di elettroni in posizione alfa rispetto al doppio legame. La presenza di questi eteroatomi può però anche consentire la coordinazione del monomero ad un metallo in un complesso catalitico elettron-deficiente del tipo Friedel-Crafts. Grazie all'impiego di catalizzatori da noi denominati « Friedel-Crafts modificati », nei quali l'elevata attività catalitica dei normali composti Friedel-Crafts (AlCl_3 , TiCl_4 ecc.) è attenuata mediante sostituzione di una parte degli atomi di alogeno con appropriati gruppi organici, eravamo in precedenza riusciti a promuovere la polimerizzazione dei vinilalchileteri, anche in fase omogenea, in modo lento e stereocontrollato [7].

In uno studio effettuato in seguito [8] avevamo esteso l'impiego dei catalizzatori Friedel-Crafts attenuati alla polimerizzazione del vinilcarbazolo. Scopo della presente Nota è di riferire su queste prove e di discutere i risultati di dette polimerizzazioni anche in considerazione di quanto osservato da altri Autori in recenti lavori [4, 5, 9].

RISULTATI DELLE POLIMERIZZAZIONI.

I risultati più significativi delle prove di polimerizzazione del vinilcarbazolo in presenza di catalizzatori Friedel-Crafts attenuati sono raccolti nella Tabella. Tutti i polimeri ottenuti a bassa temperatura ($< 0^\circ\text{C}$) presentano,

(*) Lavoro eseguito nell'Istituto di Ricerca G. Donegani della Soc. Montecatini di Milano.

(**) Nella seduta del 13 novembre 1965.

all'esame con i raggi X (radiazioni Cu K_α), uno spettro di polveri caratterizzato da una riflessione netta ed intensa (a $2\theta = 8,15$), corrispondente ad una distanza reticolare di $10,85 \text{ \AA}$, e da un massimo molto più allargato (a $2\theta = 20,5^\circ$), corrispondente ad una distanza reticolare di $4,42 \text{ \AA}$ circa (fig. 1). I polivinilcarbazoli preparati a temperature superiori presentano

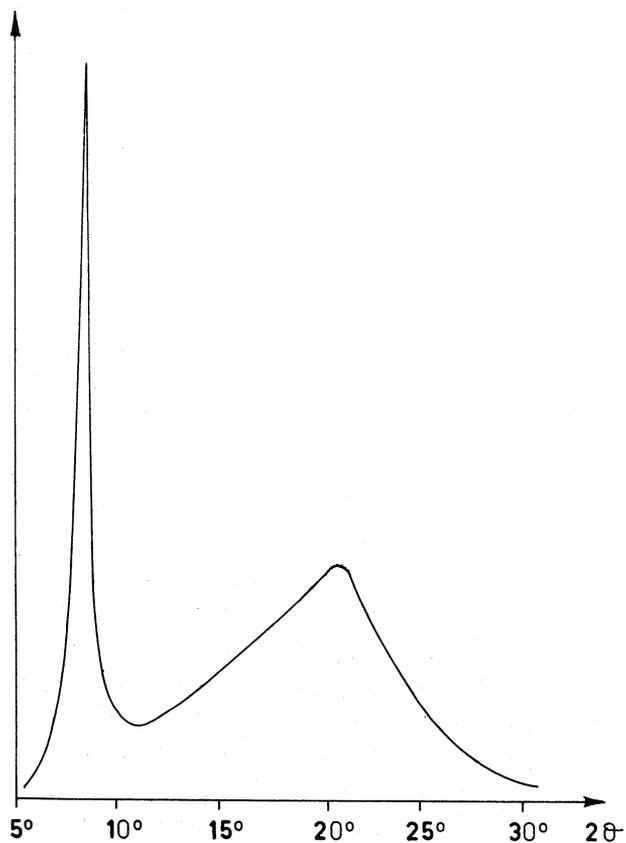


Fig. 1. - Spettro di diffrazione ai raggi X (registrazione Geiger, radiazioni Cu K_α) di un polivinilcarbazolo preparato a -78° usando $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ come catalizzatore.

invece nel loro spettro la riflessione principale più allargata o molto debole. La povertà di riflessioni dello spettro ai raggi X non consente di attribuire struttura cristallina ai polivinilcarbazoli da noi preparati. In base ad altre osservazioni siamo tuttavia inclini ad attribuire ad essi un notevole grado di stereoregolarità.

Le prove di polimerizzazione riportate dimostrano che è possibile ottenere polivinilcarbazoli dotati di stereoregolarità sia con catalizzatori solubili sia con quelli insolubili nel mezzo diluente. I catalizzatori $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ e $\text{Ti}(\eta\text{-OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_2$ sono solubili in toluolo ed agiscono, almeno

all'inizio della polimerizzazione, certamente in fase omogenea. Per i dicloruri-diacetati di Ti, Fe e Sn non è individuabile con sicurezza la fase in cui si svolge la polimerizzazione. Detti catalizzatori potrebbero infatti formare complessi di addizione con il monomero, solubili nel mezzo diluente, e pertanto agire anche in fase omogenea. Appare tuttavia più probabile che essi agiscano in fase eterogenea, dato che alla fine della polimerizzazione essi appaiono sostanzialmente indisciolti.

TABELLA I.

Polimerizzazione dell'N-vinilcarbazolo in presenza di catalizzatori aventi attività cationica attenuata.

(in ogni prova: 10 g monomero e 150 cm³ toluolo come diluente; durata 6 ore; monomero disciolto in poco toluolo gocciolato nella miscela catalizzatore + toluolo).

Catalizzatore	Rapporto molare monomero/catalizzatore	Temperatura °C	Resa polimero %	Frazione di polimero solubile in toluolo a 100°C	
				% del polimero totale	[η] a 30°C in toluolo dl/g
AlC ₂ H ₅ Cl ₂	50	- 78	96	21	n.d.
AlC ₂ H ₅ Cl ₂	20	- 78	95	83	0,65
AlC ₂ H ₅ Cl ₂	20	0	100	13	n.d.
AlC ₂ H ₅ Cl ₂	20	+ 50	97	34	n.d.
AlC ₂ H ₅ Cl ₂	20	+ 80	90	57	n.d.
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	20	- 78	96	100	0,61
Ti(<i>n</i> -OC ₃ H ₇) ₂ Cl ₂	10	- 78	90	58	0,52
Ti(CH ₃ COO) ₂ Cl ₂	20	- 78	33	100	n.d.
Fe(CH ₃ COO) ₂ Cl ₂	20	- 78	25	100	n.d.
Sn(CH ₃ COO) ₂ Cl ₂	200	- 78	tracce	—	—
Sn(CH ₃ COO) ₂ Cl ₂	100	- 78	23	100	0,26
Sn(CH ₃ COO) ₂ Cl ₂	50	- 78	35	100	0,24
Sn(CH ₃ COO) ₂ Cl ₂	20	- 78	100	100	0,36
Sn(CH ₃ COO) ₂ Cl ₂	20	- 40	92	99	0,10
Sn(CH ₃ COO) ₂ Cl ₂	20	+ 20	92	87	0,09
Sn(CH ₃ COO) ₂ Cl ₂	20	+ 50	89	92	0,15

La polimerizzazione del vinilcarbazolo in presenza dei catalizzatori elencati in Tabella I avviene a tutte le temperature comprese tra -78 e $+80^{\circ}\text{C}$. Come già accennato, la polimerizzazione sembra in genere tanto più stereospecifica quanto più bassa è la temperatura. Ciò corrisponde a criteri generali delle polimerizzazioni cationiche coordinate ed è stato riscontrato ad esempio per i vinileteri [7] e per altri monomeri contenenti eteroatomi con doppietti di elettroni. La particolare natura del metallo non sembra influire in modo determinante sulla stereospecificità della polimerizzazione. Un aspetto molto più importante è la ridotta attività cationica, realizzata in tutti i catalizzatori elencati mediante sostituzione di una parte degli atomi di alogeno di normali catalizzatori Friedel-Crafts con appropriati gruppi organici di tipo alifatico.

Molti dei polivinilcarbazoli ottenuti risultano totalmente solubili in toluolo a 100°C , mentre altri sono solo in parte solubili in detto solvente e persino in clorobenzolo bollente. Tale fenomeno può essere osservato anche su alcuni campioni commerciali. Poiché la frazione di polimero insolubile in toluolo risulta solubile in altri solventi (diossano, acetofenone) e poiché anche la stereoregolarità delle due frazioni sembra all'incirca di uguale entità, si deve ritenere che la causa della minore solubilità sia il peso molecolare notevolmente più elevato della frazione meno solubile.

STEREOREGOLARITÀ DEI POLIMERI E MECCANISMO DI POLIMERIZZAZIONE.

Come già accennato, lo spettro ai raggi X a causa della povertà di riflessi non rappresenta di per se una dimostrazione sufficientemente convincente della stereoregolarità dei polivinilcarbazoli da noi ottenuti. L'unica riflessione molto intensa a $2\theta = 8,15^{\circ}$ ($d = 10,85 \text{ \AA}$), che corrisponde molto verosimilmente ad una distanza intermolecolare, può essere infatti anche interpretata come indice di un orientamento laterale bidimensionale, originato dalla parallelizzazione dei gruppi carbazolici molto ingombranti ma planari, anziché di un ordine tridimensionale, originato dalla regolarità sterica delle catene. Non è stato sinora possibile risolvere il problema con l'ausilio di spettri di fibra, dato che filamenti estrusi non sono bene stirabili a causa della loro fragilità e risultano pertanto poco orientati. Anche l'analisi termica differenziale non ha fornito indicazioni atte ad attribuire struttura cristallina ai polivinilcarbazoli.

Anche se non sembra possibile attribuire struttura cristallina ai polimeri da noi ottenuti, siamo tuttavia inclini a ritenere che essi siano dotati di un considerevole grado di stereoregolarità e che essa non possa dar luogo a cristallizzazione principalmente a causa delle difficoltà d'impacchettamento, dovute all'elevatissimo ingombro dei gruppi carbazolici. Un indice abbastanza significativo dell'esistenza di stereoregolarità nei polimeri è fornito dal comportamento alle alte temperature. Abbiamo ricotto campioni di polivinilcarbazolo per alcune ore sotto vuoto, determinando dopo lento raffred-

damento l'intensità relativa della riflessione principale dello spettro ai raggi X, e abbiamo ripetuto l'operazione a temperature via via crescenti. Inizialmente abbiamo notato nel polimero raffreddato un notevole aumento di tale intensità relativa. Superata però una data temperatura di ricottura, l'intensità del picco dopo raffreddamento diminuisce rapidamente sino a scomparire del tutto. La temperatura limite di ricottura sopportata dal polimero prima della scomparsa totale della riflessione principale nel polimero raffreddato è certamente indice di una transizione fisica. Oltre tale temperatura il polimero si decompone irreversibilmente, assumendo colore scuro. Confrontando con questo metodo un polivinilcarbazolo, preparato a -78°C in presenza di $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ come catalizzatore, con un campione commerciale (Luvican M 170) avente peso molecolare all'incirca uguale, si nota che, mentre quest'ultimo si decompone nel modo ora detto già dopo ricottura a 280°C circa, il primo resiste senza decomposizione apparente anche a ricotture notevolmente superiori a 400°C . La forte differenza nella temperatura di decomposizione termica ($120-150^{\circ}\text{C}$) è, a nostro avviso, solo spiegabile con un grado di regolarità notevolmente più alto del polivinilcarbazolo da noi preparato, visto che in entrambi i tipi di polimero sono praticamente assenti ramificazioni ed irregolarità chimiche (come risulta dallo spettro IR.).

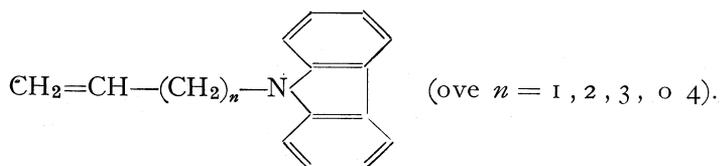
Le caratteristiche sopra riportate di queste polimerizzazioni e le molte analogie riscontrate con la polimerizzazione dei vinileteri fanno ritenere che si tratti anche in questo caso di polimerizzazioni cationiche coordinate. La coordinazione tra l'azoto dell'anello carbazolico ed il metallo del complesso elettrone-deficiente dà evidentemente origine ad un centro catalitico, la cui struttura asimmetrica obbliga le molecole di monomero ad inserirsi in modo stericamente univoco nella catena crescente. Non è stato però sinora possibile stabilire il tipo di stereoregolarità presente nei polivinilcarbazoli da noi ottenuti.

Salomon e coll. [4] hanno riferito di aver ottenuto polivinilcarbazoli cristallini, impiegando il sistema catalitico $\text{TiCl}_4/\text{LiC}_4\text{H}_9$. Essi attribuiscono struttura isotattica ai polimeri così ottenuti e postulano un meccanismo di polimerizzazione anionico coordinato. Poiché questi Autori non forniscono alcun dato cristallografico relativo ai loro polimeri nè spiegano in base a quali criteri sia stata attribuita la struttura isotattica (e non sindiotattica), non sappiamo se i polimeri da loro ottenuti corrispondono a quelli da noi qui descritti. È tuttavia da rilevare che Heller e coll. [5], i quali hanno ripetuto le polimerizzazioni del vinilcarbazolo in presenza del catalizzatore $\text{TiCl}_4/\text{LiC}_4\text{H}_9$ ed effettuato delle altre in presenza di vari catalizzatori del tipo Ziegler-Natta, riferiscono di non aver riscontrato in nessun caso indicazioni di cristallinità nei polimeri ottenuti.

Nel postulare un meccanismo di polimerizzazione del vinilcarbazolo in presenza di catalizzatori del tipo Ziegler-Natta bisogna tener presente che dalla reazione tra alogenuro di un metallo di transizione e composto metallorganico scaturiscono prodotti che possono manifestare attività cationica. Così, il composto metallorganico, subendo una alogenazione ad opera del-

l'alogenuro del metallo di transizione, si trasforma generalmente in un composto (ad esempio $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$) che può avere attività cationica di polimerizzazione. Anche gli alogenuri, ancorché a valenza inferiore alla massima, dei più comuni metalli di transizione possono ancora esercitare attività cationica di polimerizzazione. È infatti noto che, mentre ad esempio il TiCl_3 allo stato compatto cristallino totalmente esente da TiCl_4 non polimerizza i viniliferi [7], alogenuri solidi di titanio e di vanadio aventi valenza inferiore alla massima (TiCl_2 , TiCl_3 , TiF_3 , VCl_2 , VCl_3 , VF_4) polimerizzano detti monomeri con elevata stereospecificità persino a temperatura ambiente, purché presenti in uno stato molto suddiviso [10, 11].

Anche se, nel caso particolare del sistema $\text{TiCl}_4/\text{LiC}_4\text{H}_9$, il prodotto di alogenazione del composto metallorganico (LiCl) non presenta attività cationica, si ha la presenza di TiCl_3 allo stato molto suddiviso (originato dalla riduzione del TiCl_4), che potrebbe catalizzare la polimerizzazione del vinilcarbazolo per via cationica. Siamo confortati in questa opinione dai risultati di Heller e coll., i quali, oltre al vinilcarbazolo stesso [5], hanno polimerizzato con i sistemi catalitici $\text{TiCl}_4/\text{LiC}_4\text{H}_9$, $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ e $\text{TiCl}_3/\text{AlR}_2\text{Cl}$ anche alcuni omologhi superiori [9], corrispondenti alla formula generale:



Essi hanno constatato che, se il valore di n è sufficientemente grande, cioè se il gruppo carbazolico è sufficientemente distante da quello vinilico ($n > 1$), è possibile ottenere polimeri stereoregolari cristallizzabili. La causa della cristallizzabilità va molto probabilmente ricercata nella maggior mobilità che la sequenza metilenica conferisce al gruppo laterale. In base ai risultati ottenuti, Heller e coll. escludono la possibilità di una polimerizzazione anionica ed attribuiscono sia alla polimerizzazione del vinilcarbazolo sia a quelle degli omologhi superiori in presenza dei sopraddetti catalizzatori Ziegler-Natta un meccanismo cationico. Tale ipotesi appare particolarmente attendibile nel caso dei catalizzatori preparati con composti alluminio organici, poiché i loro prodotti di reazione con gli alogenuri di titanio ($\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$) sono, come è illustrato dalla presente Nota, di per se efficaci catalizzatori della polimerizzazione cationica stereospecifica del vinilcarbazolo.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] W. REPPE, E. KEYSSNER e E. DORRER, Brev. Ted. 664. 231 (1934).
 [2] C. E. SCHILDKNECHT, A. O. ZOISS e F. GROSSER, « Ind. Eng. Chem. », 41, 2891 (1949).
 [3] A. S. TEOT, Brev. U.S.A. 3.024.225 (1958).

- [4] O. F. SOLOMON, M. DIMONIE, K. AMBROZH e M. TOMESKU, « J. Polymer Sci. », 52, 205 (1961).
- [5] J. HELLER, D. O. TIESZEN e D. B. PARKINSON, « J. Polymer Sci. », A 1, 125 (1963).
- [6] Vedi ad esempio C. E. SCHILDKNECHT, *Vinyl and Related Polymers*, J. Wiley & Sons Inc., New York 1952, p. 665.
- [7] G. NATTA, G. DALL'ASTA, G. MAZZANTI, U. GIANNINI e S. CESCA, « Angew. Chem. », 71, 205 (1959).
- [8] G. NATTA, G. MAZZANTI, G. DALL'ASTA e A. CASALE, Brev. Ital. 652.763 (1960) Brev. Brit. 914.418.
- [9] J. HELLER, D. J. LYMAN e W. A. HEWETT, « Makromol. Chem. », 73, 48 (1964).
- [10] G. NATTA, G. MAZZANTI e G. DALL'ASTA, Brev. Ital. 678.567 (1962).
- [11] E. J. VANDENBERG, « J. Polymer Sci. », Part C, Polymer Symposia 1, 231 (1963).