

NOTE SUR LA REACTION ENTRE TRICHLORURE DE TITANE ET TRIMETHYLALUMINIUM

L. Rodriguez, J. Gabant et B. Hargitay

European Research Associates, s.a., 95 rue Gatti de Gamond

Bruxelles 18, Belgique

(Received 21 September 1959)

A la suite des découvertes de Ziegler et de Natta, concernant la polymérisation des α -oléfinés par des catalyseurs à base de dérivés organo-aluminiques et de tétra- ou trichlorure de titane, l'étude de la structure de ces catalyseurs a suscité un grand intérêt.¹⁻²

Comme diverses expériences ont montré que la réaction entre tétrachlorure de titane et alkyl-aluminium fournit du trichlorure et qu'il est possible de former directement à partir de trichlorure de titane un catalyseur actif et plus stéréospécifique, il a paru plus intéressant d'étudier directement la structure du catalyseur formé par la réaction trichlorure de titane + alkyl - aluminium. D'autre part, en supprimant les solvants et en utilisant des réactifs aluminiques suffisamment volatils, on élimine les complications dues aux réactions sur les solvants

¹ K. Ziegler, Brevet Belge, 533.362 et suivants.

² G. Natta, J. Pol. Sc., 16, 143 (1955); Angew. Chem. 213 (1957).
Stereospezifische Katalysen und Isotaktische Polymere. Bad-Nauheim, Avril 1956.

et les difficultés de séparation des produits de réaction et des solvants.

La méthode d'étude utilisée a consisté à faire réagir les dérivés aluminiques, en quantités préalablement pesées, sur du trichlorure de titane, dans des appareils soigneusement vidés et excluant tout contact avec des graisses. Le trichlorure de titane était préparé par réduction au moyen d'hydrogène, de tétrachlorure de titane en phase vapeur passant sur des spirales de tungstène portées à 550°C; le trichlorure ainsi obtenu n'a jamais été au contact d'air et fut soigneusement débarrassé, sous vide et à 85°C, des dernières traces de tétrachlorure. Le triméthylaluminium a été préparé par la voie mercurielle.

Les réactions $TiCl_3 + AlMe_3$ donnent naissance à 2 types de produits: des produits volatils et des produits non-volatils que l'on peut aisément séparer.

Lorsque l'on met en contact $TiCl_3$ et $AlMe_3$ il se produit des gaz C_R (carbone de réaction); après un temps de réaction donné, ces gaz sont pompés ainsi que des liquides dont la faible tension de vapeur permet de les séparer des gaz C_R . Après pompage des gaz C_R et des liquides de faible volatilité, la phase non-volatile a été maintenue durant des temps variables à des températures choisies et il s'est produit alors des gaz C_D (gaz de décomposition). Les liquides de faible tension de vapeur sont ensuite pesés puis analysés par alcoololyse-hydrolyse pour déterminer leur teneur en groupes alkyles (gaz appelés C_V) et pour établir leur pourcentage en chlore (Cl_V) et en aluminium (Al_V). La différence entre l'aluminium initialement mis en réaction, déterminé par pesée et l'aluminium récupéré dans la phase volatile donne la quantité d'aluminium fixé (Al_{NV}) dans la phase non-volatile qui

constitue le catalyseur.

La phase non-volatile a été soumise à l'alcoolyse ou à l'hydrolyse et donne un gaz C_A (carbone d'alcoolyse) en plus de la solution alcoolique ou aqueuse.

Les données numériques significatives sont rassemblées dans le tableau suivant:

| | | | | | | |
|--------------------------------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|
| Température de la réaction ($^{\circ}\text{C}$) | 65 | 65 | 65 | 65 | 65 | 85 |
| Durée de la réaction | 10' | 120' | 120' | 120' | 150' | 60' |
| Température de la décomposition ($^{\circ}\text{C}$) | 65 | 65 | 65 | 65 | 22 | 85 |
| Durée de la décomposition | 162 h | 60' | 120' | 100 h | 66 h | 60' |
| Conversion ^a | 0.072 | 0.20 | 0.17 | 0.18 | 0.12 | 0.38 |
| $\text{Cl}_v/\text{Al}_{nv}$ | 0.91 | 0.99 | 0.97 | 1.15 | 1.06 | 1.02 |
| $(C_i - C_v)/\text{Al}_{nv}$ ^b | 3.9 | 4.0 | 4.0 | 4.1 | 4.1 | 4.0 |
| $(C_R + C_D + C_A)/\text{Al}_{nv}$ | 2.8 | 4.0 | 4.0 | 3.45 | 4.0 | 4.1 |
| x ^c | 0.46 | 0.43 | 0.43 | 0.46 | 0.43 | 0.51 |

^a La conversion de la réaction est définie comme rapport $\text{Al}_{nv}/\text{Al}_{\text{initial}}$
Tous les rapports sont des rapports molaires.

^b C_i (carbone initial) représente les groupes méthyles du triméthylaluminium mis en réaction.

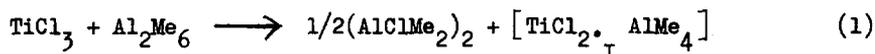
^c x est défini par $(C_R + C_D)/(C_i - C_v)$.

Les gaz C_R comportent du méthane et des traces d'éthane (2-3% en moyenne); les gaz C_D comportent exclusivement du méthane, de même que les gaz C_A pour leur partie organique. Pour les réactions à 65-85 $^{\circ}\text{C}$, pour des

temps de réaction et de décomposition courts (60-120') la quasi totalité (plus de 95%) du carbone entrant en réaction est récupérée sous la forme de méthane dans les gaz C_R , C_D et C_A . Aucune trace de polymère n'est décelable après alcoolyse ou hydrolyse de la phase non-volatile, même après les longues périodes de décomposition.

L'étude de ces résultats montre que, en ce qui concerne les réactions de faible durée, il faut exclure toute réaction de polymérisation et comme le gaz C_A n'est formé que de méthane, les groupes carbonés présents dans le catalyseur ne comportent chacun qu'un seul carbone; d'autre part, le rapport Cl_V/Al_{NV} voisin de 1 indique qu'il faut prévoir l'arrachement d'un atome de chlore du $TiCl_3$ par atome d'aluminium fixé; enfin, le rapport C_i-C_V/Al_{NV} voisin de 4 fait penser que dans un premier stade de réaction quatre groupes méthyles sont fixés par atome d'aluminium lié sur le $TiCl_3$. Ces deux dernières caractéristiques suggèrent que la réaction met en jeu le dimère du triméthylaluminium, qui est d'ailleurs la forme prépondérante sous laquelle existe ce produit.³

Le schéma réactionnel suivant tient compte de ces données:



quoique, pour des raisons énergétiques, la réaction devrait sans doute être doublée pour récupérer les quelques 20 à 30 kcal/mole données par la dimérisation de $AlClMe_2$ en $Al_2Cl_2Me_4$.³

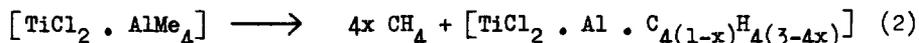
³ A. W. Laubengayer et W. F. Gilliam, J. Amer. Chem. Soc., **63**, 477 (1941); R. H. Wiswall et C. R. Smyth, J. Chem. Phys., **9**, 352 (1941); L. O. Brockway et N. R. Davidson, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 3287 (1941); P. H. Lewis et R. E. Rundle, J. Chem. Phys., **21**, 986 (1953).

Le produit I, qui probablement se présente sous une forme ionisée:



se décompose ensuite comme le montre l'existence des gaz C_D , les groupes méthyles donnant, partiellement, du méthane.

La réaction seconde peut s'écrire, en toute généralité:



Dans cette équation, le méthane correspond aux gaz dénommés C_R et C_D . La valeur de x (cf. note du tableau) croît avec le temps, et pour les températures utilisées, la variation de x , très rapide au début et très lente par après, indique que deux types de réaction doivent s'effectuer: une première très rapide et une seconde beaucoup plus lente, qui devient la réaction principale quand les valeurs de x s'approchent de 0.5. D'autre part, lorsqu'on hydrolyse la phase non-volatile par D_2O , on obtient toujours (quoique les proportions varient selon les conditions de la réaction $\text{AlMe}_3\text{-TiCl}_3$) la gamme complète des méthanes $\text{CD}_4 - \text{CD}_3\text{H} - \text{CD}_2\text{H}_2 - \text{CDH}_3 - \text{CH}_4$. Ce résultat suggère que la phase non-volatile, qui est catalyseur efficace de la polymérisation de l'éthylène et du propène, ne comporte pas uniquement des groupements $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$ au sens de la chimie organique.⁴

Enfin, il faut insister sur le fait que les résultats quantitatifs mentionnés ne sont valables que dans la gamme des températures indiquées

⁴ Il y a lieu de comparer avec les conclusions, entre autres, de M. M. Wright et H. S. Taylor, Canad. J. Res., 27B 303 (1949).

et en absence de solvant. Toutefois, l'enlèvement de chlore du $TiCl_3$ est une caractéristique générale (de même pour les réactions avec $TiCl_2$) valable à toute température au dessus de $0^{\circ}C$, avec ou sans solvant, aussi bien pour le triméthyl- que pour le triéthylaluminium.

Ce travail a été effectué sous les auspices de l'Union Carbide Corporation, New York, N.Y.