

67 674

50376
1991
22

N° d'ordre: 686

50376
1991
22

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

Pour obtenir le grade de

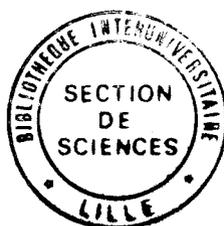
DOCTEUR EN CHIMIE ORGANIQUE ET MACROMOLECULAIRE

par

Benoit LEPREVOST

Ingénieur ENSCL

**PREPARATION ET CARACTERISATION
DE CATALYSEURS ZIEGLER-NATTA
DE POLYMERISATION DE L'ETHYLENE.**



Soutenue le 22 Janvier 1991 devant la commission d'examen:

MM A. MORTREUX PRESIDENT

Ph. TEYSSIE RAPPORTEUR

F. PETIT RAPPORTEUR

A. BRANCACCIO EXAMINATEUR

K. BUJADOUX EXAMINATEUR

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie Organique Appliqué, U.A.CNRS 402 de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur André MORTREUX, Professeur à l'Université de Lille I.

Je lui suis très reconnaissant d'avoir suivi mon travail avec beaucoup d'intérêt et de m'avoir toujours apporté les conseils qui ont permis de guider ma démarche.

Je suis très honoré de la présence de Monsieur Ph.TEYSSIE, Professeur à l'Université de Liège et lui suis très reconnaissant d'avoir accepté de juger ce travail.

Monsieur A.BRANCACCIO, Directeur de Recherches de la Sofrapo, a accepté de siéger à ce jury. Je lui adresse mes plus sincères remerciements.

Je tiens à remercier Monsieur F.PETIT, Professeur à l'Université de Lille I, de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de juger ce travail.

Je ne saurais oublier Monsieur K.BUJADOUX, Ingénieur de Recherche au Centre de Recherche de la Sofrapo à Mazingarbe, qui a également guidé ce travail et sans lequel la collaboration entre le Centre de Recherche et le laboratoire n'aurait pu se faire. Je le remercie vivement.

Monsieur J.M.BRUSSON, Ingénieur chez Atochem, m'a initié aux techniques du laboratoire. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie Messieurs B. MOUCHEL, A.DELANNOY et G.RICARD ont apporté leur contribution à la caractérisation du système étudié.

Je remercie également mes camarades du laboratoire pour leur entrain et leur bonne humeur.

Enfin, je remercie le personnel de l'école qui a contribué directement ou indirectement au bon déroulement de ce travail.

Table des matières

Table des matières

	Page
Introduction.	2
I Le polyéthylène : produits, procédés et applications.	2
II Le système catalytique.	6
III Mécanisme de polymérisation.	7
III.1 Mécanisme de Cossee et Arlman.	8
III.2 Mécanisme de Rodriguez et Van Looy.	9
III.3 Mécanisme de Green et Rooney.	10
Chapitre I : Présentation du système électrochimique.	12
I Choix du système électrochimique.	15
I.1 Choix du solvant.	15
I.2 Choix du réactif.	15
I.3 Choix de la méthode de réduction.	15
II Mise en oeuvre de la réduction électrochimique.	16
III Caractéristiques du catalyseur obtenu.	19
Chapitre II : Modifications du système électrochimique.	22
I Transposition du réacteur électrochimique à l'échelle pilote.	22
I.1 La cellule électrochimique et les électrodes.	22
I.2 Pureté du solvant.	24
I.3 Pureté de l'aluminium.	28

II Variante d'introduction du support MgCl ₂ .	30
III Utilisation d'autres composés de titane.	33
IV Influence du solvant au cours de l'électroréduction.	34
IV.1 Diminution de la quantité de solvant chloré.	34
IV.2 Effet de la nature du solvant chloré.	35
IV.2.1 Préparation de catalyseurs par attaque chimique.	35
IV.2.2 Détermination du degré d'oxydation du titane.	37
Chapitre III : Caractérisation du catalyseur électrochimique.	39
I Rappel des connaissances acquises.	39
II Etudes entreprises et résultats.	41
II.1 Analyse centésimale.	41
II.2 Spectroscopie RMN.	45
II.3 Caractérisation des gaz obtenus par hydrolyse.	48
II.4 Essais de mise en évidence de complexes Ti/Al.	50
II.5 Etude granulométrique.	53
II.6 Mesure d'aire spécifique.	54
II.7 Etude de photoélectrons X (ESCA).	57
Chapitre IV : Catalyseurs à base de lanthanides.	61
<u>Partie A : Bibliographie.</u>	61
I Généralités et organolanthanides.	61
II Utilisation des lanthanides en catalyse homogène.	64
II.1 Activation des liaisons C-H.	64
II.2 Activation de C=O.	65
II.3 Organolanthanides et polymérisation.	65

<u>Partie B : Résultats.</u>	67
I Préparation de Cp'2MH et Cp'2MMe.	68
II Application de l'électrochimie aux lanthanides.	69
II.1 Electrochimie de composés de néodyme.	69
II.2 Electrochimie de systèmes mixtes titane /néodyme.	70
Conclusion.	
Chapitre V : Partie expérimentale.	75
I Solvants et réactifs.	75
II Techniques de laboratoire.	77
II.1 La rampe.	77
II.2 Cellule électrochimique.	78
II.3 Montage de polymérisation.	79
III Protocole expérimental.	81
III.1 Electrochimie.	81
III.1.1 Voltammétrie cyclique.	81
III.1.2 Coulométrie à potentiel imposé.	81
III.1.3 Coulométrie à potentiel régulé.	83
III.2 Test catalytique.	83
III.2.1 Montage à 80°C.	83
III.2.2 Autoclave.	83
IV Méthodes d'analyse.	86
IV.1 Dosage.	86
IV.1.1 Dosage par absorption atomique.	86
IV.1.2 Dosage d'oxydo-réduction.	86
IV.2 Spectroscopie RMN.	88

IV.3 Chromatographie en phase gazeuse.	88
IV.4 Spectrométrie de masse.	88
IV.5 Spectroscopie de photoélectrons X (ESCA).	88
IV.6 Etudes granulométriques.	89
IV.7 Détermination de surface spécifique.	89
V Synthèses.	89
V.1 Préparation du catalyseur par voie électrochimique.	89
V.2 Préparation de l'alkylaluminium par voie électrochimique.	90
V.3 Préparation du catalyseur par voie chimique.	91
V.4 Préparation de l'alkylaluminium par voie chimique.	92
V.5 Synthèse du pentaméthylcyclopentadiène.	92
V.6 Synthèse de $\text{Cp}'_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2$	93
Bibliographie.	95
ANNEXES	100

Abréviations.

DCE : 1,2 dichloroéthane.

DCM : dichlorométhane.

BEM : butyléthylmagnésium.

TAC : catalyseur obtenu par cobroyage de TiCl_3 et de $1/3 \text{ AlCl}_3$.

Introduction

INTRODUCTION

I Le polyéthylène : produits, procédés et applications.

Le polyéthylène, de formule $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$, se présente sous forme de deux produits ayant des caractéristiques différentes :

- le polyéthylène basse densité (PEBD), obtenu par des procédés à haute pression, se présente sous la forme d'un solide translucide de densité voisine de 0,92 et son point de fusion varie de 104°C à 120°C.

- le polyéthylène haute densité (PEHD), obtenu par des procédés à basse pression, est un thermoplastique blanc, moins translucide et plus rigide que le PEBD. Sa densité est de 0,96 et son point de fusion est de 130°C environ.

Les caractéristiques propres de chaque produit rendent possible un grand nombre d'applications variées. Le tableau 1 donne les principaux domaines d'application pour l'année 1983 en France :

Tableau 1 : Mise en oeuvre et applications du polyéthylène.

Mise en oeuvre et applications	Tonnage/an
Extrusion-soufflage de gaine : films d'emballage, sacs grande contenance, films à usage agricole, rétractables, pour bâtiment, pour sacs-cabas, sacs-poubelles...	400 000 t de PEBD
Extrusion-gainage (câblerie) : recouvrement des câbles électriques.	40 000 t de PEBD (1978) 9 000 t de PEHD (1978)
Injection : objets domestiques (seaux, cuvettes, boîtes hermétiques...), matériel d'hôpital, jouets, pièces industrielles diverses.	58 000 t de PEBD
articles ménagers rigides (pinces à linge, bouchons, poubelles...), bâtiment et ameublement (chasses d'eau, meubles de jardin...), matériel de manutention (casiers à bouteilles...), matériel médical, pièces industrielles (turbines, pompes, vannes...), articles de sport (bateaux, luges...) etc.	57 000 t de PEHD
Extrusion-soufflage de corps creux : emballage de produits alimentaires (bouteilles de lait), conditionnement des détergents liquides, flacons et tubes à presser, jerricans, automobile (réservoir de liquide de freins), bornes, balises...	10 000 t de PEBD 90 000 t de PEHD
Extrusion de tubes, profilés, plaques : tuyaux pour l'eau.	15 000 t de PEBD

Procédés haute pression.

Procédé masse.

C'est un procédé en continu, sous forte pression (1500 atmosphères environ) et à température de 190-200°C. Le catalyseur est l'oxygène (0,01 à 0,1 %) incorporé à l'éthylène avant compression.

L'éthylène, de pureté 90-95%, arrive dans une colonne de déméthanisation qui élimine le méthane (entraînant un peu d'éthylène). Les queues, constituées par l'éthylène à 99,8%, vont dans une colonne de déséthanisation. L'éthylène de haute pureté ainsi obtenu va au compresseur, puis au réacteur. Une fois initiée, la réaction se développe rapidement. L'éthylène, converti à 25% en un polymère de poids moléculaire moyen de 18 000 à 30 000, est conduit dans un séparateur, d'où l'on extrait l'éthylène monomère non converti. Le polymère liquide sortant du séparateur est refroidi rapidement, puis granulé. Le rendement total de transformation de l'éthylène est de 95%.

Procédé en émulsion.

L'éthylène, comprimé à 1000 atm, mélangé à 20 ppm d'oxygène, est dissous dans un mélange d'eau et de benzène à 190°C, puis introduit dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable, où la réaction de polymérisation, initiée grâce à l'oxygène dissous dans l'éthylène, est entretenue par apport continu d'eau contenant 100 ppm d'oxygène dissous. Le taux de conversion est de 17 %. La séparation de l'éthylène se fait comme dans le procédé en masse : benzène et eau sont séparés du polymère par distillation. Ce dernier, liquide, est refroidi puis granulé. Le rendement est le même que dans le procédé masse (95%) et les poids moléculaires moyens sont identiques (18 000 à 30 000).

Procédés basse pression.

Procédé Philipps Petroleum.

Le catalyseur solide (oxyde de chrome hexavalent fixé sur un support d'alumine et de silice) est mis en suspension à 0,5% dans un solvant (cyclohexanone) qui maintiendra le polymère en solution lors de sa formation. L'éthylène gazeux et le solvant sont introduits dans le réacteur dans la proportion de 5 d'éthylène pour 95 de cyclohexanone. Outre son rôle de solvant vis à vis des monomère et polymère, la cyclohexanone protège ce dernier pendant sa croissance contre la rupture des chaînes et il sert de milieu absorbant de la chaleur de réaction. La température de réaction varie de 93 à 150°C et la pression de 7 à 35 bars.

La réaction étant terminée, la solution est centrifugée puis filtrée pour séparer le catalyseur qui est ensuite régénéré et récupéré. Elle est envoyée ensuite dans un appareil où le solvant est entraîné à la vapeur. L'augmentation de concentration du polymère, jointe au refroidissement de la solution (vers 65° puis 25°C) provoque la précipitation du polymère sous forme d'un magma épais qui, après filtration, est séché. Le polymère est ensuite transformé en granulés par un traitement approprié de gélification (sur extrudeuses-granulatrices). Le rendement en polymère solide est de 98%.

Procédé Ziegler.

Le principe est le même : la polymérisation de l'éthylène a lieu en solution dans un hydrocarbure en présence d'un catalyseur en suspension mais à la pression atmosphérique et à 60-70°C. Le catalyseur est un mélange de tétrachlorure de titane et de triéthyl ou trioctyl aluminium. Le poids moléculaire du polymère varie avec la composition de l'organoaluminique. Le polymère précipite sous forme de poudre.

D'autres procédés (Hercules Powder, Eastmann Kodak) diffèrent du précédent par le type de catalyseur :

- bis(cyclopentadiényl) titane.
- dichlorure de bis(cyclopentadiényl) zirconium.
- dichlorure de bis(cyclopentadiényl) vanadium.
- procédé au molybdène-aluminium.
- etc.

Les procédés Ziegler et Philipps permettent la copolymérisation de l'éthylène avec des petites quantités d' α -oléfinés (propylène, butène, hexène, octène). On appelle ces nouvelles résines PEBD linéaires en raison de leur structure macromoléculaire dépourvue de branches longues, contrairement au PEBD normal (fabriqué par haute pression) dit radicalaire.

Le PEBD radicalaire possède de longues ramifications pouvant atteindre 1000 carbones et plus, alors que le PEBD linéaire en est dépourvu, les seules branches latérales étant des branches courtes de copolymères.

Ces différences de régularité dans les chaînes causées à la fois par la nature et le nombre de branches latérales se répercuteront sur la morphologie cristalline, en particulier sur le taux de cristallinité, et donc la densité qui variera entre 0,90 et 0,94. Par ailleurs, les sphérolites de PE linéaires seront plus gros que ceux des PE radicalaires, ce qui se traduira par une température de fusion plus élevée, mais par une meilleure résistance de la soudure (par exemple dans le cas des films soufflés) avant refroidissement.

Après avoir donné un aperçu des différents polyéthylènes, des procédés qui permettent leur préparation et leurs principales applications, nous allons revenir plus en détail sur le catalyseur de polymérisation et plus particulièrement les catalyseurs de type Ziegler-Natta.

II Le système catalytique.

Rappelons qu'un catalyseur agit en abaissant l'énergie d'activation nécessaire à la réaction $A + B \rightarrow C$ (schéma 1).

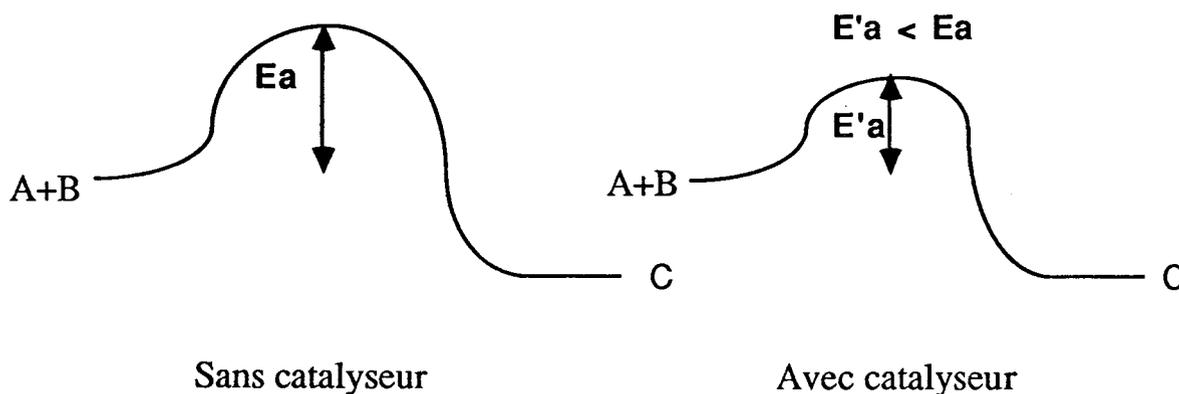


Schéma 1 : Profil énergétique d'une réaction avec et sans catalyseur.

Cette diminution de l'énergie d'activation est le résultat d'une interaction entre les réactifs et le catalyseur.

Les catalyseurs Ziegler-Natta répondent à la formule générale MR_aX_b, MTY_c où M est un métal du groupe I à III, R est H, groupement alkyl, aryl..., MT est un métal de transition du groupe IV à VIII, X et Y sont des halogènes ou des groupements éthyloxy. Ces systèmes se présentent sous deux formes :

- les systèmes insolubles.
- les systèmes solubles.

Systèmes solubles.

Les systèmes *solubles* sont ceux pour lesquels les produits de la réaction entre le dérivé alkylé et l'halogénure du métal de transition demeurent solubles dans le milieu. Les systèmes sont syndiotactiques ou non spécifiques. C'est le cas par exemple des systèmes VCl_4/AlR_2Cl ou $(C_5H_5)_2TiCl_2/AlRCl_2$.

Systèmes insolubles

Les systèmes *insolubles* résultent soit de la réaction d'un dérivé alkylé soluble (tel que $AlEt_2Cl$ ou $AlEtCl_2$) sur l'halogénure du métal de transition (tel que $TiCl_3$ ou VCl_3) dans un solvant inerte hydrocarboné, ou de la précipitation du complexe issu de la réaction entre les composants initialement solubles (cas de $AlEt_3/TiCl_4$).

Ce sont les seuls catalyseurs isospécifiques et les polymérisations s'effectuent en phase hétérogène.

Systèmes insolubles non supportés.

La plupart des catalyseurs hétérogènes ⁽¹⁾ utilisés pour la polymérisation de l'éthylène ou du propylène sont basés sur l'une des formes cristallines ou cocrystallines de $TiCl_3$ avec $AlCl_3$. Les progrès dans cette voie sont dus aux travaux de Natta et de ses collaborateurs ⁽²⁾.

Ces catalyseurs sont obtenus par la réduction partielle de $TiCl_4$ cocrystallisé avec $AlCl_3$. La réduction de $TiCl_4$ par l'aluminium métallique ou un alkylaluminium ^(3,4,5) conduit à une solution solide de $TiCl_3$ et $AlCl_3$, principalement $TiCl_nXAlCl_3$ ($2,5 < n < 3$, $0 < X < 0,5$).

Systèmes insolubles supportés.

Une grande variété de systèmes catalytiques supportés a été développée dans le but d'améliorer l'activité et ainsi éviter l'étape coûteuse d'élimination des résidus catalytiques dans le polymère ⁽⁶⁻¹²⁾.

III Mécanisme de polymérisation.

Depuis plus de trente années d'étude, le mécanisme de la polymérisation n'est pas entièrement connu. Plusieurs schémas ont été proposés pour l'insertion de l'oléfine dans la

liaison métal de transition/alkyl qui est le processus fondamental de la polymérisation Ziegler-Natta ; cependant, les résultats expérimentaux n'ont pas permis d'opter en faveur de tel ou tel mécanisme. Le problème majeur provient du fait que la plupart des catalyseurs Ziegler -Natta sont hétérogènes et difficiles à étudier quantitativement. On peut retenir trois mécanismes de base :

- le mécanisme de Cossee et Arlman.
- le mécanisme de Rodriguez et Van Looy.
- le mécanisme de Green et Rooney.

III.1 Mécanisme de Cossee et Arlman.

Ce mécanisme d'insertion directe est le plus communément admis. Il suppose que les sites actifs sont des atomes de titane qui présentent un groupement alkyl et une lacune où le monomère va pouvoir s'associer (13-15). La coordination du monomère sur le métal se fait par une liaison π avec rétrodonation. L'état de transition est un complexe du type métallocyclobutane (schéma 2), la propagation se faisant par un simple réarrangement électronique. Celui-ci permet l'insertion du monomère dans la chaîne de polymère. La vibration de la liaison sigma du groupement alkyl rend possible son recouvrement avec l'orbitale π^* de l'oléfine, conduisant à un nouveau groupe alkyl coordonné cette fois-ci en position vicinale. Le processus est itératif et assure la croissance de la chaîne de polymère par sa base.

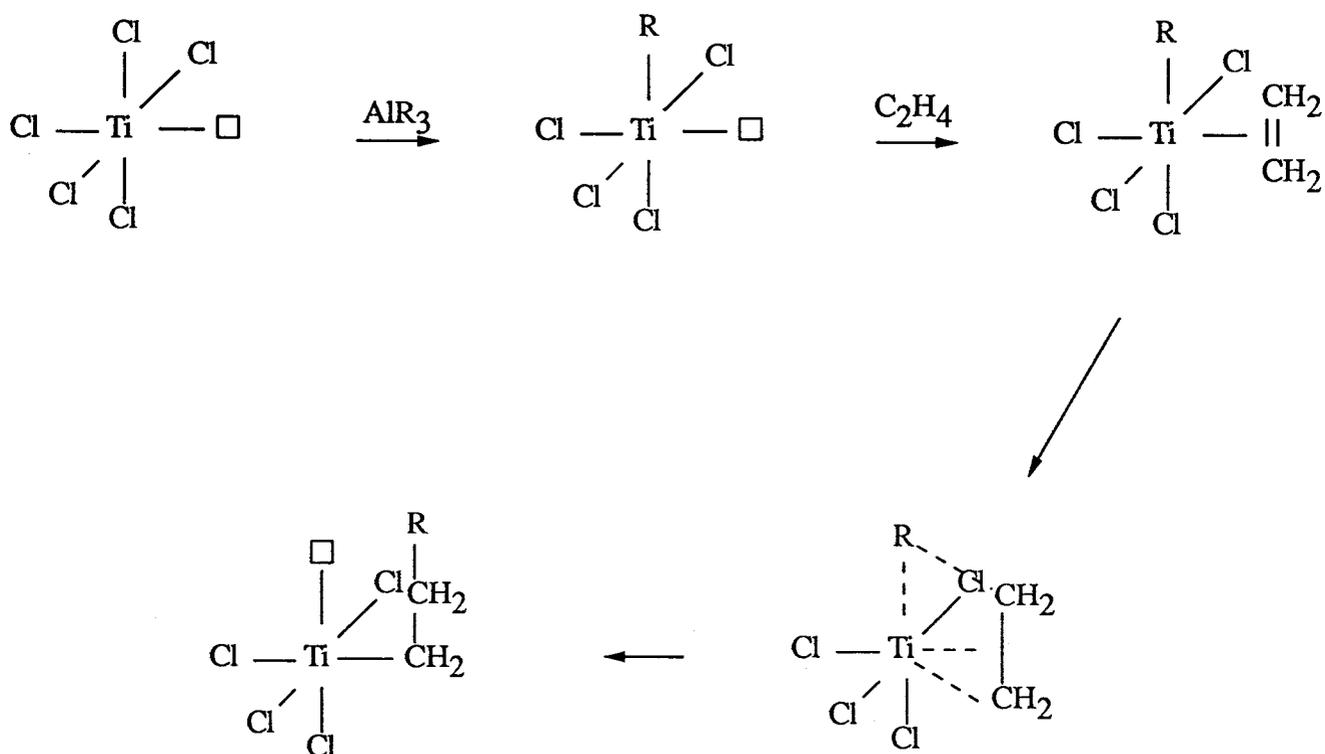


Schéma 2 : Mécanisme monométallique de Cossee.

III.2 Mécanisme de Rodriguez et Van Looy

Dérivé du mécanisme de Cossee et Arlman, il fait intervenir des atomes de titane comportant deux lacunes, dont l'une est occupée par le dérivé aluminique (schéma 3). Ce mécanisme permet d'expliquer l'influence du dérivé aluminique qui favorise la coordination du monomère par l'effet électronique en accentuant le caractère acide de Lewis du titane (16).

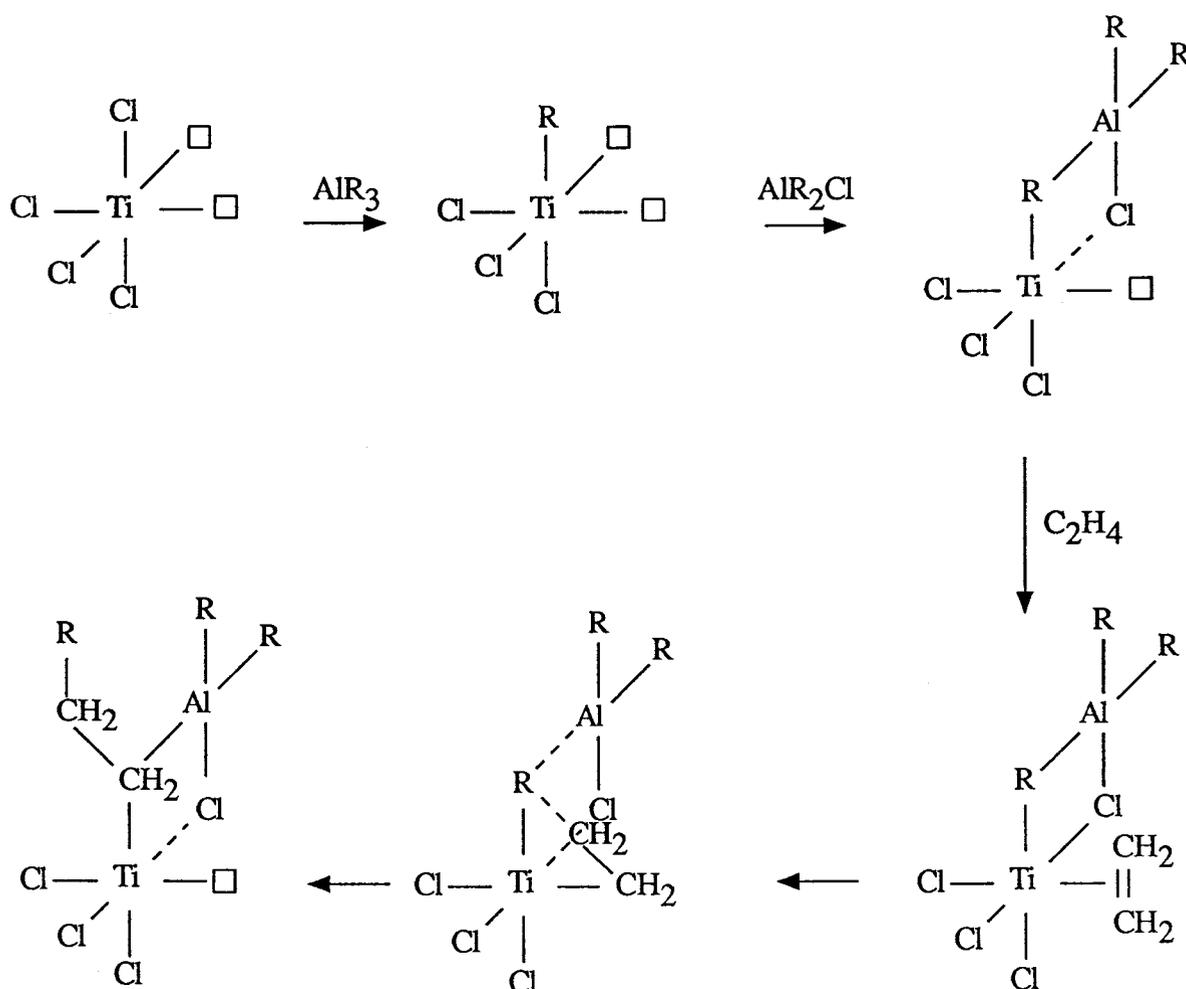


Schéma 3 : Mécanisme bimétallique de Rodriguez et Van Looy.

III.3 Mécanisme de Green et Rooney.

Plus récemment, d'autres mécanismes ont été élaborés. Green et Rooney proposent un processus de réactions faisant intervenir un mécanisme du type métathèse (17,18) (schéma 4). Il se produit une α -élimination au niveau de la liaison métal alkyl ce qui génère un hydruve métallique et un carbène. L'oléfine est alors coordonnée sur un site vacant et induit avec le carbène une forme métallocyclobutane. La migration de l'hydrogène permet d'obtenir un complexe du même type que celui d'origine.

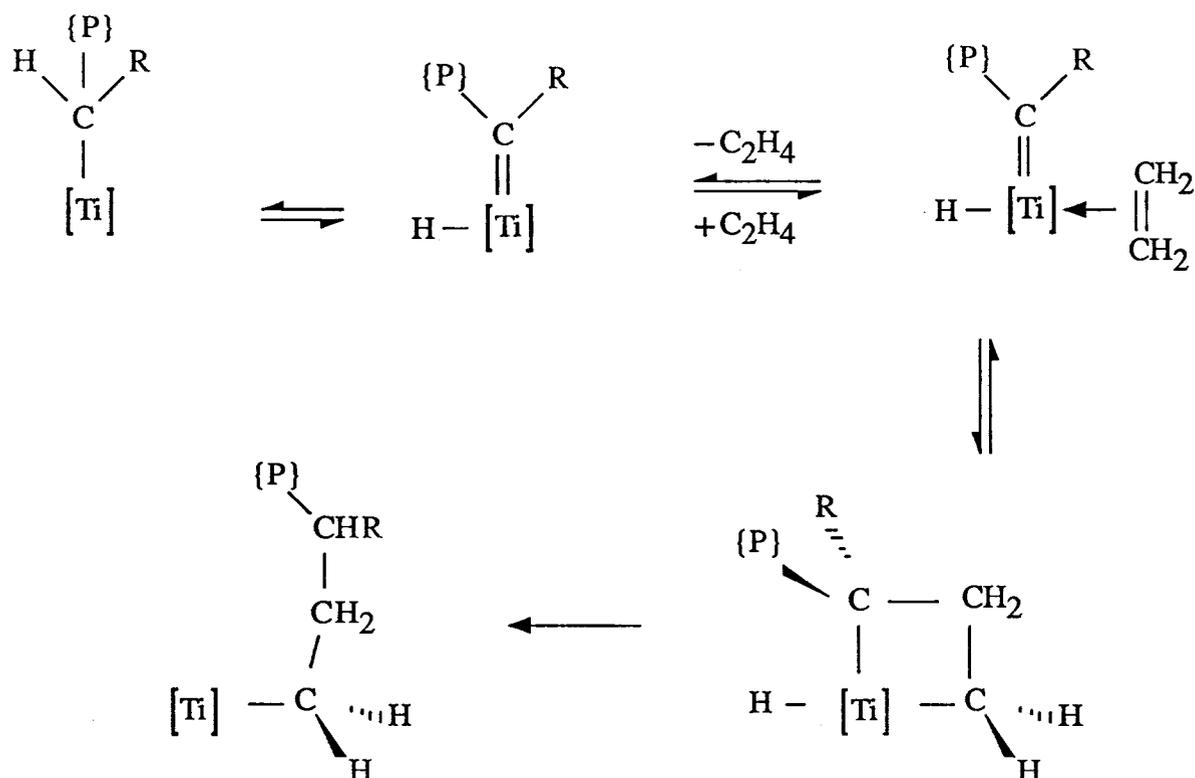


Schéma 4 : Mécanisme de Green et Rooney.

Chacun de ces mécanismes est appuyé de données expérimentales. Des études sur $\text{Cp}(\text{CH}_3)_2(\text{PPh}_3)\text{Co}$ avec C_2H_4 , en utilisant des produits marqués au deutérium, vont en faveur du mécanisme d'insertion directe de Cossee et Arlman puisqu'aucune α -élimination n'a été observée dans la réaction (19). Des études cinétiques sur le système $(\text{Cl})\text{Cp}_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Ti}$ vont également dans ce sens (20). Des études théoriques ont également été développées. C.A.Jolly et D.S.Marynick (21) ont décrit l'énergie potentielle de surface pour la réaction d'insertion de l'éthylène dans le système $\text{Cp}_2\text{TiCH}_3^+$: ils montrent ainsi que l'insertion directe est un mécanisme probable pour la polymérisation Ziegler-Natta de

l'éthylène à partir d'un initiateur à base de titane. Ils montrent également que la substitution des atomes de chlore par des ligands cyclopentadiényles a une influence sur l'énergie de liaison de l'éthylène. Les études en faveur du mécanisme de Green et Rooney utilisent en général des complexes de métal de transition de la deuxième et troisième ligne. En particulier, il a été observé que $(\text{CHCMe}_3)(\text{H})(\text{PMe}_3)_3\text{I}_2\text{Ta}$ (22) et $(\eta^5\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{C}_2\text{H}_5(\text{H})\text{Nb}$ (23) insèrent l'éthylène selon un mécanisme de type métathèse.

Des controverses demeurent donc à propos du mécanisme de la polymérisation et les recherches futures permettront d'apporter de nouveaux éléments en faveur de telle ou telle proposition.

Le travail présenté dans ce mémoire concerne le système catalytique. Il fait suite à un travail de thèse (24) qui a permis de découvrir un catalyseur généré de manière originale et qui présente une activité tout à fait intéressante. Le chapitre I sera une présentation de ce système catalytique. On rappellera la démarche suivie ainsi que les caractéristiques de la méthode et du catalyseur obtenu. Les chapitres suivants sont consacrés aux résultats obtenus pendant notre travail de thèse. Le chapitre II présente des études complémentaires dans l'optique d'une préparation d'un tel catalyseur à plus grande échelle. Le chapitre III concerne des études de caractérisation qui tenteront d'expliquer l'activité rencontrée avec ce catalyseur.

Le chapitre IV présente une nouvelle orientation du laboratoire : des essais de polymérisation en utilisant des catalyseurs à base de lanthanides ont été effectués ; les résultats obtenus à partir de composés de néodyme sont présentés après quelques données bibliographiques sur les lanthanides.

Chapitre I :
Présentation du système électrochimique

Chapitre I : Présentation du système électrochimique.

Rappelons que les catalyseurs Ziegler-Natta répondent à la formule générale MR_aX_b, MTY_c où M est un métal du groupe I à III, R est H, groupement alkyl, aryl..., MT est un métal de transition du groupe IV à VIII, X et Y sont des halogènes ou des groupements éthoxy.

Si on prend l'exemple de la polymérisation de l'éthylène, le système à base de $TiCl_4$ auquel on associe un alkylaluminium montre une bonne activité. Sous sa forme réduite, il est encore plus actif et conduit à des élastomères de plus grande cristallinité (25). $TiCl_4$ peut être réduit de diverses manières en $TiCl_3$. Suivant les conditions et l'agent réducteur, le $TiCl_3$ présente des structures différentes (schéma I.1):

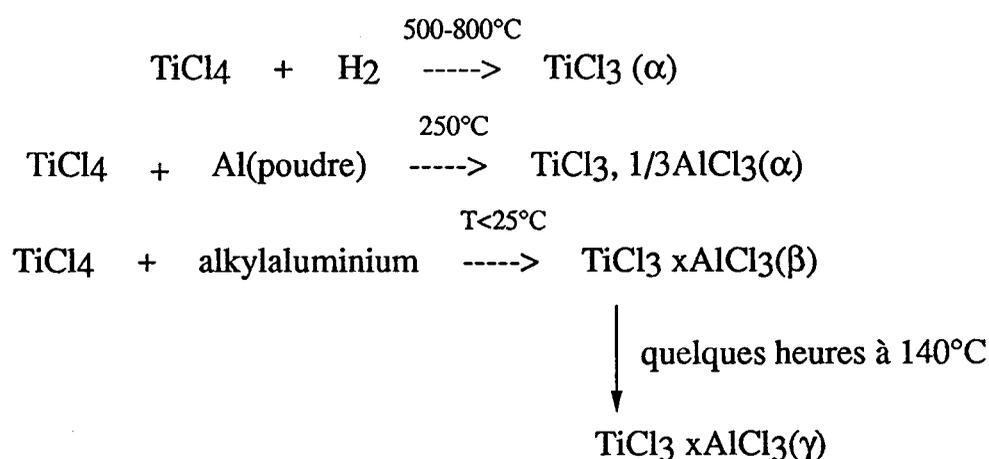
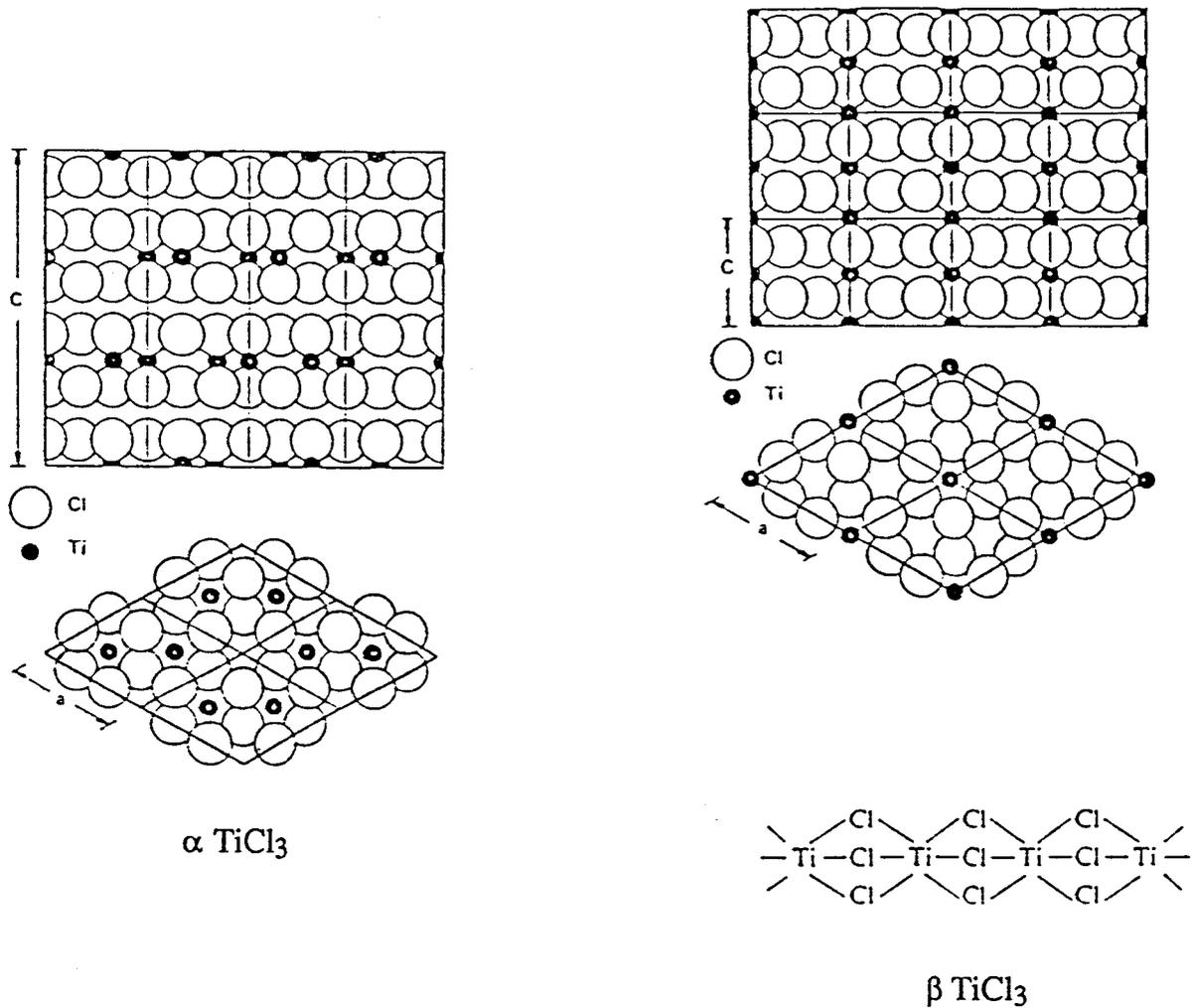


Schéma I.1 : Structure du $TiCl_3$ obtenu par réduction du $TiCl_4$.

Les formes cristallines α , γ et δ sont violettes. Elles ont une structure en feuillets où alternent les couches d'atomes de titane (une lacune tous les deux titanes) et de chlore. Ces formes sont utilisées pour les polymérisations isospécifiques. Les structures α et γ diffèrent par leur mode d'empilement. L' α $TiCl_3$ donne lieu à un empilement hexagonal compact des atomes de chlore alors que le γ $TiCl_3$ est caractérisé par un empilement cubique compact. L'empilement est hexagonal-cubique mixte, statistiquement désordonné dans le δ $TiCl_3$. La forme brune β $TiCl_3$ possède une structure en chaîne linéaire dans laquelle un titane sur deux présente deux lacunes et l'autre une seule. Elle conduit à des polymères peu isotactiques et est surtout utilisée avec des donneurs d'électrons. Les structures des formes α et β sont représentées dans la figure I.1 (2).

Figure I.1 : Structures du TiCl_3 .

Le procédé Norsolor utilise du TiCl_3 obtenu à partir de TiCl_4 réduit par de la poudre d'aluminium. Ce TiCl_3 forme une solution solide avec $1/3\text{AlCl}_3$. Cette solution solide est ensuite cobroyée avec du MgCl_2 ou du VCl_3 . Le broyage conduit à une poudre finement divisée où les différents composés réagissent l'un sur l'autre. Ainsi, le TiCl_3 s'imbrique dans le réseau du MgCl_2 qui joue le rôle d'un support inerte, augmentant l'état de division du TiCl_3 . Ceci est fondamental car il a été montré que la polymérisation se produit au niveau des défauts de structure présents le long des lignes de fracture du réseau du TiCl_3 ⁽⁴⁾ (schéma I.2). Lors de la préparation du TiCl_3 , on part d'un composé liquide TiCl_4 qui se réduit en un composé solide, TiCl_3 . Il est donc essentiel d'obtenir un TiCl_3 finement divisé présentant ainsi un grand nombre de défauts.

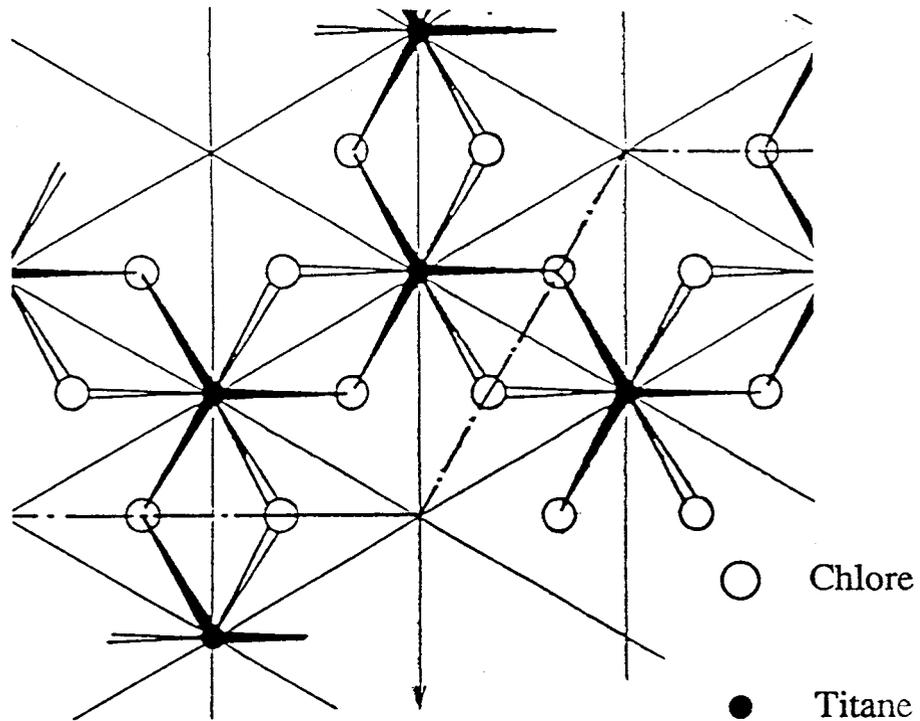


Schéma I.2 : Ligne de fracture probable du TiCl_3 violet.

Une autre voie peu explorée jusqu'à présent et qui permet d'obtenir du TiCl_3 à partir de TiCl_4 est l'électrochimie. Cette technique est utilisée industriellement dans quelques cas particuliers. Elle présente l'avantage d'être sélective, évitant ainsi les purifications coûteuses auxquelles conduisent les méthodes chimiques.

Dans notre cas, il s'agit de voir si la réduction du TiCl_4 conduit sélectivement à TiCl_3 suffisamment divisé pour donner une activité satisfaisante pour la polymérisation de l'éthylène. Ceci a fait l'objet d'une thèse précédente ⁽²⁴⁾ dont les conclusions sont résumées ci-après.

La mise en oeuvre d'une méthode électrochimique suppose un certain nombre de choix concernant :

- la nature du solvant.
- le réactif (ici TiCl_4).
- le sel de fond (afin de permettre le passage du courant dans la solution).
- la méthode d'électroréduction (potentiel imposé, potentiel régulé, intensité constante).

I Choix du système électrochimique.

I.1 Choix du solvant.

Le solvant choisi doit répondre à plusieurs exigences :

- solubiliser le réactif (TiCl_4).
- être suffisamment conducteur.
- ne pas être un poison pour la polymérisation.

Nous nous sommes inspirés d'une étude précédente sur la métathèse des oléfines où un système à base de WCl_6 et d'aluminium conduit, par électroréduction dans le dichlorométhane, à un système actif en métathèse des oléfines (26). Après divers essais, le dichloro-1,2 éthane a été retenu.

I.2 Choix du réactif.

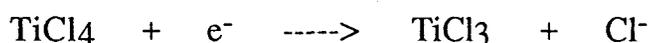
L'étude a essentiellement été consacrée à la réduction du TiCl_4 . On peut toutefois envisager la réduction d'autres sels de titane. Ceci sera développé ultérieurement.

I.3 Choix de la méthode de réduction.

L'électrochimie présente diverses méthodes pour réduire un composé. Trois possibilités principales sont présentées ici :

- la méthode à potentiel imposé.
- la méthode à potentiel régulé.
- la méthode à intensité constante.

Dans les trois cas, la réaction électrochimique est la même soit :



Voyons plus en détails chacune des trois méthodes citées précédemment.

** Méthode à potentiel imposé.*

La cellule électrochimique comporte trois électrodes :

- l'électrode de travail à laquelle on impose le potentiel voulu; dans notre cas, il s'agit du potentiel de réduction du TiCl_4 en TiCl_3 dans le solvant considéré.
- l'électrode auxiliaire qui assure le passage du courant au sein de la solution entre l'électrode de travail et auxiliaire. Dans notre cas, elle présente la particularité de se dissoudre au fur et à mesure de la réduction ce que nous détaillerons ultérieurement.
- l'électrode de référence qui permet de maintenir l'électrode de travail au potentiel imposé.

Ce montage à trois électrodes permet une réduction sélective du TiCl_4 en TiCl_3 .

** Méthode à potentiel régulé.*

La différence de montage avec la méthode précédente est l'absence d'électrode de référence. On maintient simplement une ddp constante entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire, valeur qui ne correspond plus cette fois au potentiel imposé précédent. L'utilisation de cette méthode est rendue possible car nous sommes en présence d'un système particulier où la réduction du TiCl_4 conduit sélectivement au TiCl_3 . L'avantage de cette méthode est la plus grande simplicité du montage et le libre choix d'une ddp.

** Méthode à intensité constante.*

Tout comme la méthode précédente, le montage présente deux électrodes mais cette fois-ci, ce n'est pas un potentiel que l'on impose entre les deux électrodes mais une intensité de courant. Ainsi, on connaît au préalable le temps que va durer la réduction si l'on connaît la quantité de courant que l'on veut faire passer à travers la solution.

II Mise en oeuvre de la réduction électrochimique.

Avant toute électroréduction, il convient de connaître le potentiel de réduction de l'espèce électroactive. Ce potentiel s'obtient en traçant la courbe $I = f(E)$ par voltammétrie cyclique.

Détermination du potentiel de réduction du $TiCl_4$.

La voltammétrie cyclique consiste à tracer la courbe $I=f(E)$ pour l'espèce électroactive à la concentration $\geq 10^{-5}$ M dans le solvant choisi et en présence de sel de fond à la concentration 0,05 M, sel de fond qui ne doit pas être électroactif dans le domaine étudié. Le montage de voltammétrie cyclique comprend :

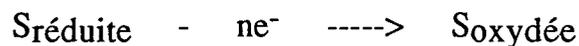
- une électrode de travail qui est une électrode de platine tournante de surface déterminée.
- une électrode auxiliaire qui est un fil de platine.
- une électrode de référence.

Le principe est de réaliser une microélectrolyse sur électrode de platine en régime de diffusion non stationnaire. On suit l'intensité en fonction du balayage du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Deux cas peuvent se produire:

- la substance est électroactive au potentiel pris par l'électrode de travail ; on a alors :



pour une espèce réductible ou bien



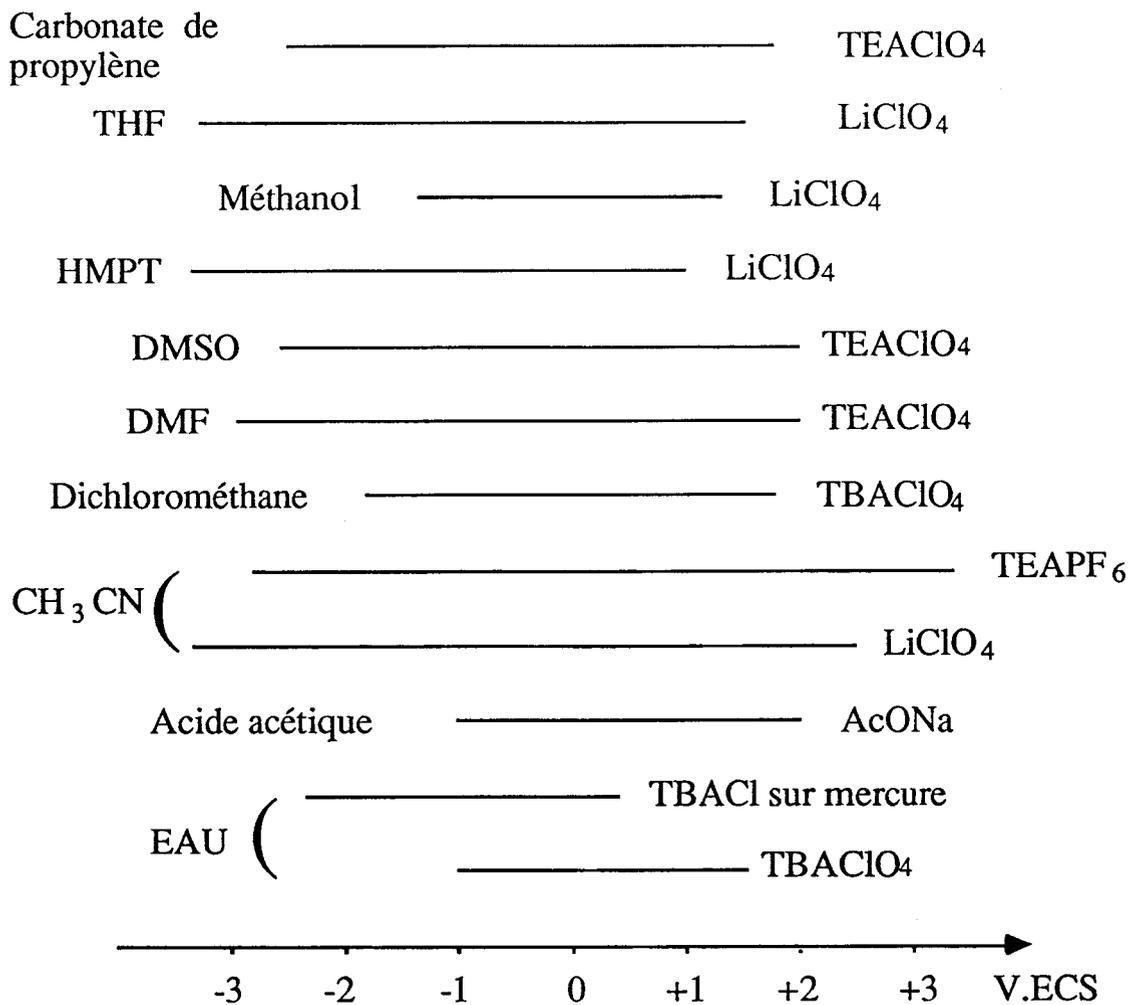
pour une espèce oxydable.

Ceci se traduit sur l'enregistrement $I = f(E)$ par un pic dont l'amplitude est proportionnelle à la concentration de l'espèce électroactive.

- la substance n'est pas électroactive ; dans ce cas, l'enregistrement $I=f(E)$ est plat.

La plage de potentiel balayé est limitée dans les potentiels négatifs par la réduction du solvant et dans les potentiels positifs par l'oxydation de ce solvant. Le tableau I.1 donne les domaines d'électroactivité de quelques solvants usuels.

Tableau I.1 : Domaine d'électroactivité de quelques systèmes solvant/sel de fond.



Une espèce sera donc électroactive si son potentiel de réduction ou d'oxydation est situé entre ces deux valeurs limites. Le sel de fond utilisé est le chlorure de tétrabutyl ammonium NBu_4Cl . La figure 1 de l'annexe donne une représentation du voltammogramme obtenu avec TiCl_4 en solution dans le dichloro-1,2 éthane en présence de NBu_4Cl . On peut tirer plusieurs informations de ce voltammogramme. Notons tout d'abord les murs de réduction et d'oxydation dus au solvant à $-1,2 \text{ V}$ et $+1,2 \text{ V}$. On peut également noter la présence de deux pics ; un dans les potentiels négatifs, l'autre dans les potentiels positifs. Ces deux pics correspondent au système $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$. Le pic dans les potentiels positifs correspond à la réaction $\text{Ti}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{IV}} + e^-$ et celui dans les potentiels négatifs à la réaction inverse $\text{Ti}^{\text{IV}} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{\text{III}}$.

Le voltammogramme ne présente aucun autre pic ce qui signifie que dans le domaine considéré, la réduction de Ti^{IV} ne donne que Ti^{III} soit $\text{TiCl}_4 + e^- \rightarrow \text{TiCl}_3$. Ceci est un avantage considérable qui va simplifier la réduction électrochimique et assurer une parfaite sélectivité. Ainsi, il est possible de choisir indépendamment l'une des trois méthodes présentées au paragraphe I.3.

En effet, on peut choisir de travailler à potentiel imposé en maintenant l'électrode de travail au potentiel de réduction déterminé à partir du voltammogramme cyclique ($V_I = -0,6 \text{ V}$). Il est également possible de travailler à potentiel régulé en imposant une ddp plus importante entre électrode de travail et électrode auxiliaire. Puisque la seule espèce électroactive est TiCl_4 en dehors du solvant, celle-ci se réduira préférentiellement jusqu'à conversion totale en TiCl_3 . Lorsque la totalité du TiCl_4 sera réduit, le solvant se réduira. La méthode à intensité constante peut également être utilisée ; dans ce cas, le potentiel entre électrode de travail et électrode auxiliaire varie de telle manière que l'intensité reste à la valeur imposée. Dans le cas du potentiel régulé, c'est l'intensité qui variait, la ddp restant constante.

Maintenant que les conditions opératoires de l'électroréduction ont été déterminées, il faut revenir plus précisément sur les composants chimiques du système pour comprendre ce qu'on obtient à l'issue de l'électroréduction.

III Caractéristiques du catalyseur obtenu.

Quelle que soit la méthode d'électroréduction utilisée, on obtient une suspension brune qui décante rapidement lorsqu'on stoppe l'agitation : un solide marron sous forme de grains très fins se dépose alors que le liquide surnageant est rouge foncé. Il a été montré que le solide brun correspond à un mélange de TiCl_3 α et β (24), le TiCl_4 étant totalement réduit. On note une perte de masse de l'anode d'aluminium à raison d'une millimole par millifaraday ayant traversé la solution. Ceci semble en accord avec le mécanisme proposé par Mottus et Ort (schéma I.3), relatif à l'électrosynthèse de l'organoaluminique $\text{Cl}_2\text{Al-CH}_2\text{-AlCl}_2$ par électrolyse du dichlorométhane en présence d'une anode en aluminium (27).

A la cathode :



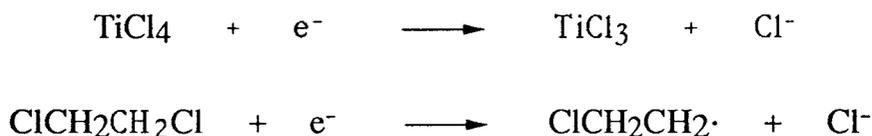
A l'anode :



Schéma I.3 : Mécanisme de réduction du dichlorométhane en présence d'aluminium.

Si on applique ce mécanisme dans notre cas où le solvant est le DCE et en présence de TiCl_4 , on peut proposer le mécanisme analogue suivant (schéma I.4) :

A la cathode :



A l'anode :

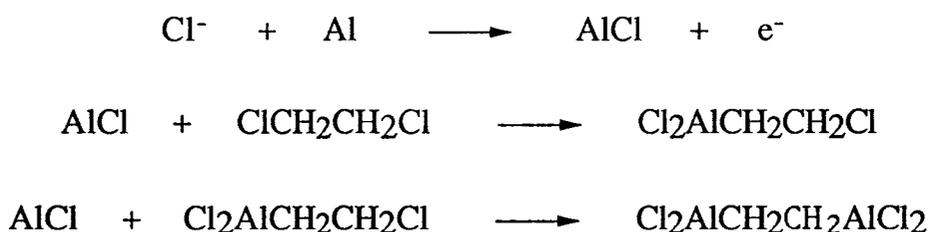


Schéma I.4 : Mécanisme proposé pour l'électroréduction du TiCl_4 dans le DCE en présence d'une anode d'aluminium.

Le système ainsi obtenu présente une activité catalytique pour la polymérisation de l'éthylène. Cette activité est déterminée par la masse de polyéthylène obtenu lors d'une polymérisation d'une heure à 80°C sous une pression d'éthylène de 1,1 atmosphère avec 0,05 mmole de titane. Une telle suspension donne une activité de 300g de P.E./mmol Ti/h. Cette activité peut être comparée à celle du TAC obtenu par cobroyage, 270g de PE./mmol de Ti/h.

Il est possible d'obtenir une activité plus intéressante en ajoutant un alkylmagnésium. Ainsi, si on fait réagir la suspension avec du BEM au rapport $\text{Mg}/\text{Ti}=6$, l'activité catalytique passe à 1200g de P.E./mmol Ti/h. Cette augmentation d'activité peut s'interpréter par la formation de MgCl_2 qui sert de support au TiCl_3 , amenant ainsi une dispersion plus grande, une surface plus importante et donc des sites actifs plus nombreux. La formation de MgCl_2 a été mise en évidence par diffraction X (24). Celui-ci peut résulter de l'action du BEM sur un alkylaluminium :



Le rôle support du MgCl_2 est compatible avec l'analogie de structure entre TiCl_3 et MgCl_2 , des atomes de titane prenant la place d'atomes de magnésium dans le réseau de MgCl_2 .

L'utilisation d'un cocatalyseur à base de vanadium permet également d'augmenter l'activité catalytique de la suspension électrochimique. Ainsi, l'ajout de VOCl_3 dans les proportions $\text{Ti/V}=1$ après ajout de BEM permet d'obtenir un catalyseur à constante de désactivation plus faible dans le cas où il est testé en autoclave (sous 6 bars d'éthylène et à 200°C). Toutefois, on n'enregistre pas d'augmentation d'activité au test laboratoire sous des conditions plus douces (1,1 bar d'éthylène et 80°C). L'augmentation d'activité est probablement amenée par des sites actifs supplémentaires présents dans VCl_3 qui précipite par action du VOCl_3 sur l'alkylaluminium (28).

A ce stade de préparation, le catalyseur électrochimique présente une activité de polymérisation supérieure de 50% par rapport à celle du catalyseur cobroyé classique. Il est donc intéressant de mieux étudier ce système. Diverses études complémentaires doivent être envisagées pour répondre aux interrogations suivantes :

—> le système préparé électrochimiquement est-il actif dans des conditions plus proches des conditions industrielles? Ceci est la première étape qui peut conduire à la substitution voire l'association avec le catalyseur cobroyé utilisé sur les lignes industrielles avec le procédé Norsolor. Des essais préalables sont donc nécessaires aux différentes échelles ce qui implique une préparation à plus grande échelle de catalyseur électrochimique.

Ceci amène une nouvelle interrogation : est-il possible de transposer une synthèse électrochimique de l'échelle laboratoire à l'échelle pilote indispensable pour synthétiser une quantité plus importante de catalyseur? Nous verrons dans le chapitre suivant les problèmes que pose une telle extrapolation ainsi que les différentes améliorations et variations possibles au niveau du système électrochimique et de ses constituants.

—> ce nouveau catalyseur obtenu par électrochimie présente une activité supérieure de 50% par rapport au catalyseur cobroyé de même formulation. Il est important de comprendre comment une telle méthode génère un système aussi actif. Quels sont les facteurs au niveau composition, structure, morphologie... qui lui confèrent cette activité ? Ceci fera l'objet du troisième chapitre où seront présentées des études de caractérisation qui ont permis de mieux connaître le catalyseur électrochimique.

Chapitre II :
Modifications du système électrochimique

Chapitre II : Modifications du système électrochimique.

Le chapitre précédent était consacré à la présentation de la méthode ayant permis d'obtenir un système actif en polymérisation. Nous allons maintenant voir les problèmes posés si l'on envisage une telle électroréduction à plus grande échelle ainsi que les réponses proposées pour résoudre ces problèmes. Dans un deuxième temps, nous exposerons des essais de variation de formulation du système afin d'obtenir une activité plus importante.

I Tranposition du réacteur électrochimique à l'échelle pilote.

Si l'on reprend le schéma du montage électrochimique (schéma V.2), on peut faire apparaître différents éléments qui peuvent poser problème dans le cas d'une préparation industrielle d'un catalyseur électrochimique :

- . la nature de la cellule d'électrolyse.
- . la pureté du solvant.
- . la pureté de l'aluminium.

I.1 La cellule électrochimique et les électrodes.

Nous avons utilisé une cellule en verre qui a l'avantage d'être transparente si bien que l'on peut suivre les modifications de la solution au cours de l'électroréduction. On part d'une solution limpide légèrement jaune qui prend une coloration de plus en plus foncée jusqu'au rouge brunâtre. Ce changement de coloration s'accompagne d'une précipitation d'un solide brun très fin. Toutefois, le verre ne permet pas une bonne évacuation des calories dégagées par effet Joule au cours de l'électroréduction. Le verre convient dans le cas d'une solution contenant peu de titane car les densités de courant atteintes sont faibles. Dans le cas d'une solution plus concentrée, ce matériau fragile n'est plus envisageable. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé une électroréduction dans un réacteur double corps en acier avec circulation d'eau (schéma II.1). Une étude préalable a pu montrer que la nature du métal constituant la cathode avait peu d'influence sur l'activité catalytique finale (tableau II.1). Ainsi, l'aluminium et l'acier ont été alternativement utilisés à la place du platine, le principal intérêt étant le coût moindre de

ces métaux par rapport au platine. Une pesée avant et après électroréduction a montré qu'il n'y avait ni dépôt sur la cathode ni dissolution de celle-ci. Ceci est en accord avec le mécanisme proposé au cours de l'électroréduction où seule l'anode se solubilise.

Il est donc possible d'utiliser l'acier du réacteur comme cathode. Le corps du réacteur fait ainsi office de cathode, l'anode étant, comme dans le cas de la cellule en verre, une feuille d'aluminium épousant l'intérieur du réacteur, le contact électrique étant évité par des anneaux en téflon. Ce réacteur présente l'avantage d'être de volume plus important permettant de préparer une plus grande quantité de catalyseur en une seule électrolyse : la cellule en verre ne permettait en effet de préparer que 30 à 40 cm³ de suspension alors que le réacteur permet d'en préparer 200 cm³. Un test de la suspension électrochimique a donné une activité semblable à celle du catalyseur préparé dans la cellule en verre (tableau II.1). Une préparation à l'échelle semi-industrielle a été réalisée en collaboration avec la Société Nationale des Poudres et Explosifs.

Tableau II.1 : Influence de la nature de la cathode sur l'activité.

Cathode utilisée ^a	Activité catalytique ^b
Cellule en verre :	
- panier de platine	1165
- plaque en acier	1238
- plaque d'aluminium	1262
Réacteur en acier ^c	1280
T.A.C + 2,5 MgCl ₂	800

a : les électroréductions ont été réalisées à 35°C à potentiel régulé de 50V en présence de 1 mmol de TiCl₄ solubilisé dans 34 cm³ de DCE et 1 cm³ d'hexène-1, la quantité de courant étant de 289,5 C, 1737 C dans le cas du réacteur.

b : exprimée en g de P.E./ mmole de titane / heure, après ajout de BEM au rapport Mg / Ti = 6 et de VOCl₃ au rapport V / Ti = 1 à la solution électroréduite.

c : les quantités utilisées pour l'électroréduction sont celles utilisées dans le cas de la cellule en verre multipliées par un facteur six.

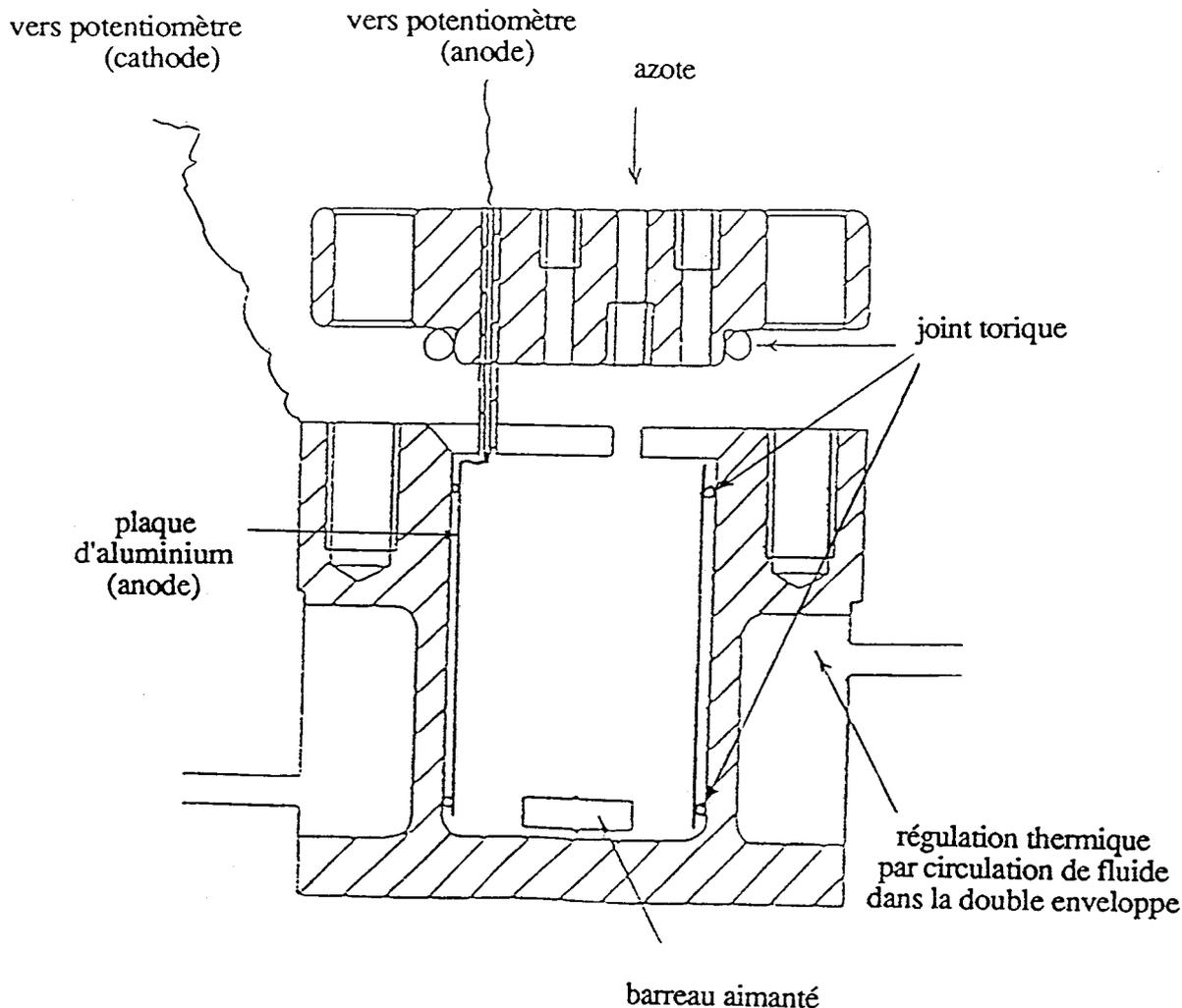


Schéma II.1 : Réacteur double corps en acier.

I.2 Pureté du solvant.

Le solvant utilisé au laboratoire est de grande pureté : il est distillé sur P_2O_5 sous atmosphère d'azote et utilisé immédiatement. Il convenait de connaître l'influence d'impuretés dans le solvant à la fois sur l'électroréduction et l'activité catalytique. La présence d'eau en diverses proportions a notamment été étudiée. Des électroréductions ont été réalisées avec du dichloro-1,2 éthane simplement dégazé sous azote avec un ajout d'eau aux rapports $H_2O / Ti = 0,7 ; 1 ; 1,5$ et 2. Les résultats des tests catalytiques sont regroupés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Influence de l'eau dans le 1,2-dichloroéthane sur l'activité .

Solvant utilisé	Activité catalytique ^a
Distillé sur P ₂ O ₅ sous azote	1200
Dégazé sous azote + ajout d'eau au rapport $x = \text{H}_2\text{O} / \text{Ti}$ $x = 0,7$ (eau résiduelle)	1400
$x = 1$	1800
$x = 1,5$	1540
$x = 2$	1180

a : exprimée en g de P.E./ mmole de titane / heure, après ajout de BEM au rapport Mg / Ti = 6 à la solution électroréduite.

Il semble donc que la présence d'eau affecte peu l'activité du catalyseur électrochimique en deçà d'un rapport $\text{H}_2\text{O} / \text{Ti} = 2$. Ces tests ont toutefois été réalisés au laboratoire sous des conditions douces (1,1 bar d'éthylène et 80°C). Nous avons pu tester ces catalyseurs en autoclave à 200°C et sous 6 bars d'éthylène. Les constantes de polymérisation ont été déterminées sur microordinateur et sont regroupées dans le tableau II.3.

Tableau II.3 : Influence de la présence d'eau dans le solvant : essais autoclave .

H ₂ O/Ti	K _p	K _d	PE	K _{d2}	ΔΘ
0,7	1060	5,50	285	1340	4
2	625	2,15	200	410	5

K_p : constante de vitesse de polymérisation initiale exprimée en $l.M^{-1}.s^{-1}$ et calculée d'après le débit d'éthylène extrapolé au temps zéro .

K_d : constante de vitesse de désactivation du catalyseur résultant à la fois de la température et de l'alkylaluminium. Elle est exprimée en s^{-1} et se calcule en traçant la tangente à la courbe débit d'éthylène en fonction du temps à 20 secondes.

K_{d2} : constante de vitesse de désactivation du 2^{ème} ordre exprimée en $l.M^{-1}s^{-1}$.

PE : rendement en polymère en gramme rapporté à une millimole de (Ti + V), par mole par litre d'éthylène et par minute de polymérisation .

$\Delta \Theta$: exothermie lors de la polymérisation .

Ceci permet de conclure à une influence très néfaste de l'eau dans le cas d'essais sous des conditions plus dures (diminution de la constante de polymérisation). Ceci pose le problème de l'extrapolation à une échelle plus grande : les comportements sont quelquefois inattendus.

L'eau résiduelle après purification du solvant (0,7 molécule d'eau pour un atome de titane) amène une meilleure conductivité lors de l'électroréduction. La conductivité de la solution est effectivement primordiale car une grande résistivité conduit à un échauffement et donc une perte d'énergie. De plus, l'évolution de l'intensité en fonction du temps fait apparaître une période d'induction au début de l'électroréduction. Cette période correspond au fait que la solution est pauvre en espèces ioniques. Ceci allonge inutilement la durée de l'électroréduction.

Un moyen de faciliter le passage du courant sans nuire à l'activité catalytique est d'ajouter une espèce ionique au solvant d'électroréduction. Rappelons que la présence de sel de fond diminue l'activité catalytique (24). En nous inspirant du travail de Mottus et Ort (27), nous avons essayé d'améliorer la conductivité en ajoutant du chlorure d'aluminium. En introduisant du chlorure d'aluminium et de l'eau en rapport molaire, la solution s'enrichit en espèces ioniques qui améliorent la conductivité et font disparaître le temps d'induction (schéma II.1). L'eau résiduelle présente dans le solvant après distillation peut suffire pour améliorer la conductivité par action sur une quantité stoechiométrique de chlorure d'aluminium :

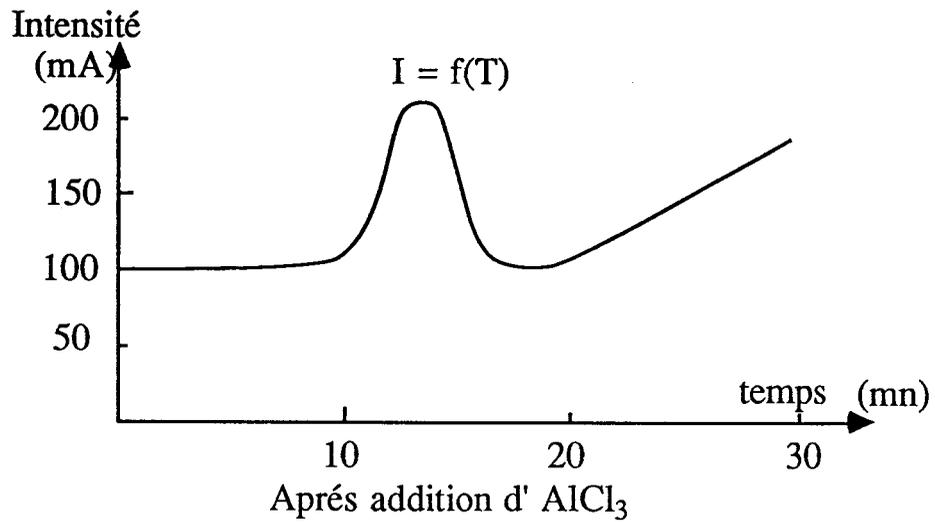
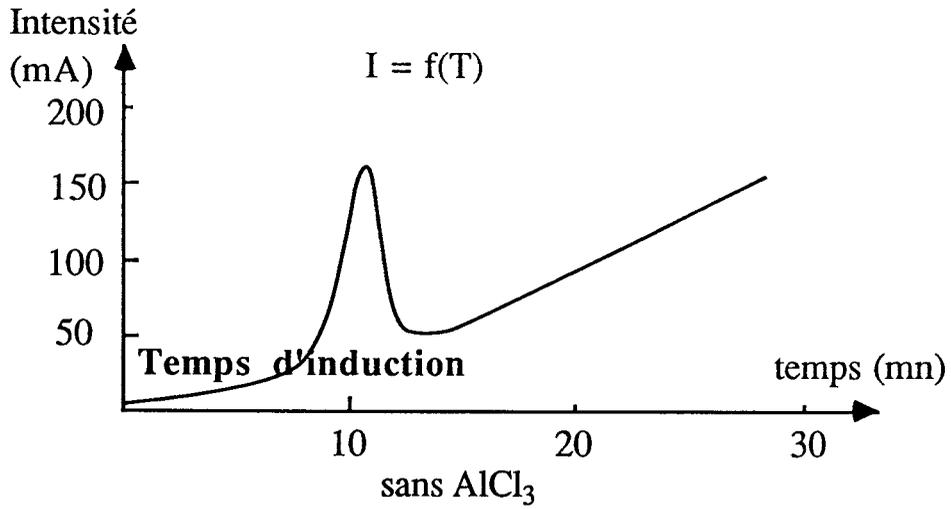


Schéma II.1 : Disparition du temps d'induction en présence d'AlCl₃.



Des tests catalytiques n'ont montré aucune baisse d'activité par rapport au système électroréduit sans AlCl₃ (Tableau II.4).

Tableau II.4 : Influence de AlCl_3 sur l'activité catalytique.

Solvant	Activité catalytique ^a
sans AlCl_3	300
avec AlCl_3^b	320

a : test réalisé sur la solution électroréduite brute, exprimée en g/mmol de Ti/h.

b : à la concentration 5mM.

I.3 Pureté de l'aluminium.

L'aluminium utilisé pour l'anode sacrificielle est de pureté médiocre 99,5% et contient des impuretés de différents métaux (Fe, Ni). Une électroréduction réalisée avec de l'aluminium de plus grande pureté (99,9%) a fait apparaître une légère augmentation de l'activité catalytique à 80°C sous 1,1 bar d'éthylène (Tableau II.5). Des tests réalisés en autoclave par contre n'ont pas fait apparaître d'augmentation de l'activité (tableau II.6).

Tableau II.5 : Influence de la pureté de l'aluminium sur l'activité catalytique.

Pureté de l'aluminium	Activité catalytique ^a
99,5%	1200
99,9%	1540

a: exprimée en g de PE/mmol de Ti/h après ajout de BEM au rapport Mg/Ti=6.

Tableau II.6 : Influence de la pureté de l'aluminium sur l'activité catalytique : essais autoclave

Pureté de l'aluminium	K_p	K_d	PE	K_{d2}	$\Delta\Theta$
99,5	1060	5,50	285	1340	4
99,9	470	5,95	230	1100	5

Conclusion.

Il faut donc retenir que l'utilisation d'une cathode en acier n'a pas d'influence sur l'activité catalytique ce qui rend possible l'extrapolation de la préparation électrochimique à une plus grande échelle. De plus, il n'est pas indispensable que l'anode en aluminium soit d'une très grande pureté pour obtenir une bonne activité catalytique. Une pureté de 99,5 % est satisfaisante. Par contre, la présence d'eau dans le solvant semble avoir un effet néfaste au delà d'un rapport H_2O / Ti égal à 1,5 voire inférieur dans le cas des tests effectués à 200°C et sous 6 bars d'éthylène.

II Variante d'introduction du support MgCl₂.

La préparation du catalyseur électrochimique présente deux étapes bien distinctes :

- une première étape qui est la réduction électrochimique du TiCl₄ en TiCl₃ finement divisé et stabilisé dans une solution d'alkylaluminium dans le dichloro-1,2 éthane.

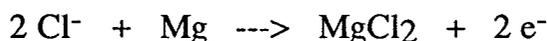
- une deuxième étape chimique qui permet d'accroître l'activité catalytique par introduction d'un support inerte de type MgCl₂ qui se forme par action du BEM sur l'alkylaluminium. Une autre étape que l'on peut inclure dans celle-ci est l'introduction de vanadium qui a pour effet de stabiliser l'activité catalytique.

Il serait intéressant de préparer par électrochimie un catalyseur qui présenterait après l'électroréduction les caractéristiques du catalyseur précédent après les étapes chimiques. C'est ce qui a été entrepris tout du moins pour l'introduction de magnésium sous forme de MgCl₂ au sein du système. L'idéal serait de générer in situ, au cours de l'électroréduction, du MgCl₂ sur lequel le TiCl₃ viendrait se déposer au fur et à mesure qu'il apparaît. La méthode utilisée pour parvenir à ceci a été de réaliser l'électroréduction en présence de deux anodes sacrificielles :

- une anode en aluminium qui génère l'alkylaluminium selon :

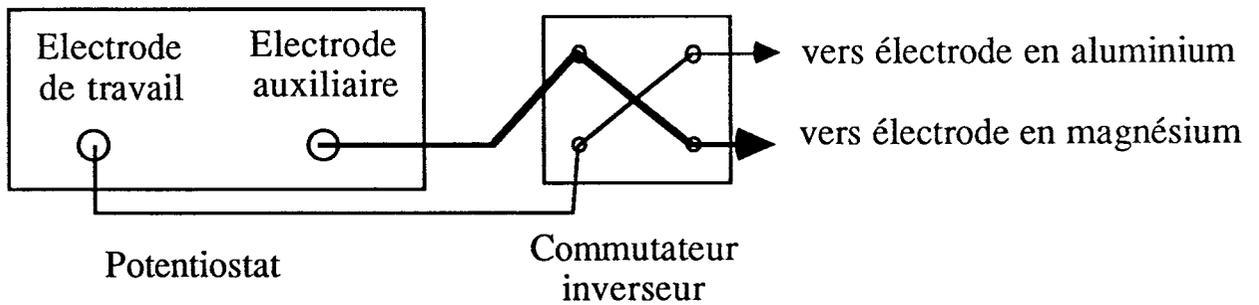


- une deuxième anode en magnésium qui permettrait de former le MgCl₂ selon :



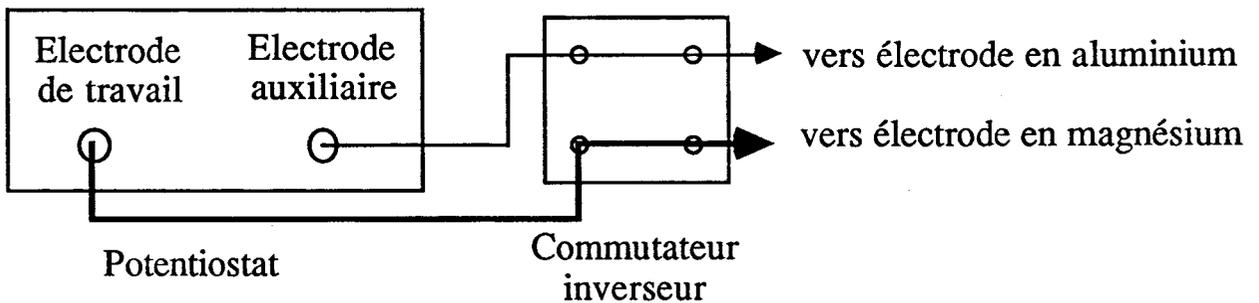
Notre système électrochimique met en jeu deux électrodes qui jouent alternativement le rôle d'anode et de cathode.

Nous avons travaillé à potentiel régulé sous une ddp de 50V. Les deux anodes ont été commutées alternativement sur le circuit, tout d'abord manuellement puis automatiquement grâce à un commutateur électronique dont le principe est donné sur le schéma II.2 :



T1: l'électrode en aluminium joue le rôle de cathode.

l'électrode en magnésium joue le rôle d'anode sacrificielle



T2 : l'électrode en aluminium joue le rôle d'anode sacrificielle.

l'électrode en magnésium joue le rôle de cathode.

Schéma II.2 : Principe de la permutation des électrodes sacrificielles.

Il est possible de choisir librement les valeurs de t_1 et t_2 .

Les premiers essais réalisés manuellement ont donné les résultats suivants (Tableau II.7).

Tableau II.7 : Electroréduction en présence de 2 anodes sacrificielles.

Caractéristiques	Essai 1	Essai 2	Essai 3
durée Mg auxiliaire (mn)	5	5	18
durée Al auxiliaire (mn)	5	1	3
nombre de coulombs	289,5	137,5	96,7
aluminium dissous (mn)	3,3	1,9	-
magnésium dissous (mmol)	0,93	0,50	0,36
rapport Al/Mg dissous	3,56	3,78	-
activité catalytique (g de PE/mmol de Ti/h)	402	138	ε

Cette première série d'essais fait apparaître que pour des durées égales d'électrolyse, l'aluminium se dissout plus vite que le magnésium. Même en augmentant le temps où le magnésium joue le rôle d'anode, on ne parvient pas à obtenir un rapport Al/Mg proche de 1/2, qui est la valeur dans le cas d'un catalyseur électrochimique (Al/Ti=3) suivi d'un ajout de BEM (Mg/Ti=6).

Le premier essai est tout de même intéressant puisqu'on obtient une activité catalytique supérieure (402g/mmol Ti/h) à celle obtenue pour un catalyseur électrochimique après électroréduction (300g/mmol Ti/h). Cette activité est néanmoins de loin inférieure à celle du catalyseur électrochimique après un ajout de BEM (1200g/mmol Ti/h).

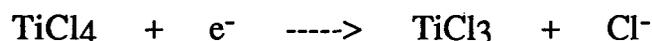
L'utilisation d'un inverseur électronique a rendu plus facile cette permutation d'électrodes qui était manuelle lors des trois premiers essais précédents. Ce montage trouve également son intérêt lors d'une électroréduction classique où il permet d'inverser momentanément la polarité des électrodes réduisant ainsi la formation d'un dépôt qui ralentit le passage du courant. Une électrosynthèse a été réalisée en choisissant une durée d'électrolyse de 32 secondes pour le magnésium et de 5 secondes pour l'aluminium. On a fait passer 2 Faradays par mole de titane. La pesée a donné une dissolution de 0,64 millimole de magnésium et 1,43 millimole d'aluminium soit un rapport Al/Mg = 2,23. Lors du test de polymérisation, le catalyseur s'est agglutiné autour du thermomètre avec un peu de polyéthylène filandreux. Devant les faibles rendements observés avec de tels catalyseurs, cette voie a été abandonnée au profit d'un effort sur la caractérisation du système électrochimique.

III Utilisation d'autres composés du titane.

Des systèmes à base de titane autre que le TiCl_4 ont été essayés en polymérisation. C'est le cas notamment des titanates suivants :

- $\text{Ti}(\text{nBuO})_4$.
- $\text{Ti}(\text{nBuO})_2\text{Cl}_2$.

Une voltammétrie cyclique a été réalisée sur chacun de ces composés. Dans un deuxième temps, on a réalisé une électroréduction comme dans le cas du TiCl_4 . Le titanate dépourvu de chlore ne permet pas le passage du courant et l'électroréduction n'est pas réalisable dans les conditions choisies. Il semble donc que la présence de chlore soit indispensable pour permettre le passage du courant. Il faut rappeler en effet que dans le cas du TiCl_4 , la réduction à la cathode conduit à l'apparition d'ions chlorures en solution qui améliorent la conductivité :



Avec le $\text{Ti}(\text{nBuO})_2\text{Cl}_2$, l'électroréduction se déroule comme dans le cas du TiCl_4 avec apparition d'une coloration marron et d'un précipité brun foncé. Nous avons réalisé un test catalytique à l'issue de l'électroréduction et après ajout de BEM au rapport $\text{Mg}/\text{Ti}=6$. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.8 et sont comparés avec ceux obtenus avec le TiCl_4 dans les mêmes conditions.

Tableau II.8: Electroréduction de $\text{Ti}(\text{nBuO})_2\text{Cl}_2$.

Type du catalyseur	Activité en g/mmol Ti/h
TiCl_4 électroréduit	300
TiCl_4 électroréduit + B.E.M (Mg/Ti=6)	1200
$\text{Ti}(\text{nBuO})_2\text{Cl}_2$ électroréduit	266
$\text{Ti}(\text{nBuO})_2\text{Cl}_2$ électroréduit + B.E.M (Mg/Ti=6)	2080

Nous voyons donc qu'il est possible d'étendre cette technique de préparation à d'autres systèmes que le $TiCl_4$ pour obtenir des systèmes tout aussi voire plus actifs.

IV Influence du solvant au cours de l'électroréduction.

Il a été montré (24) que la présence d'un solvant chloré était nécessaire pour stabiliser la suspension électrochimique. Il semblerait qu'en absence de solvant chloré, le titane III se dismute en titane II et IV réduisant l'activité catalytique. Par contre, le chlore a un effet poison sur l'activité catalytique (24). Ceci s'observe lors des tests effectués à $200^\circ C$ et sous 6 bars d'éthylène où il est nécessaire de préparer des suspensions électrochimiques plus concentrées en titane afin de diminuer le rapport Cl/Ti sous peine de n'avoir aucune activité catalytique ; ainsi, au lieu d'électroréduire une millimole de $TiCl_4$ dans 34 cm^3 de dichloro-1,2 éthane (Cl/Ti=700), on réduit dix millimoles dans le même volume de solvant (Cl/Ti=70). Deux possibilités ont été envisagées afin de diminuer le rapport Cl/Ti :

- diminution de la quantité de solvant chloré.
- utilisation d'un autre solvant chloré.

IV.1 Diminution de la quantité de solvant chloré.

Nous avons effectué une électroréduction dans un mélange DCE / hexène-1 au rapport molaire DCE / hexène-1 = 3,7 au lieu de 50 habituellement pour un volume identique de solution. Les activités catalytiques après ajout de BEM sont données dans le tableau II.9.

Tableau II.9 : Influence de la diminution du DCE sur l'activité catalytique.

Rapport DCE/hexène-1	Activité catalytique en g/mmol Ti/h
50	1200
3,7	790

La diminution de la proportion de solvant chloré n'a donc pas eu l'effet recherché.

IV.2 Effet de la nature du solvant chloré.

IV.2.1 Préparation de catalyseurs par attaque chimique.

Il a été montré (24) que le 1,2- dichloroéthane permet de générer des catalyseurs plus actifs que le dichlorométhane. Nous avons donc essayé les homologues chlorés supérieurs comme solvant d'électroréduction. Il faut signaler que pendant l'électroréduction, une réaction chimique de réduction du solvant chloré par l'aluminium s'ajoute à la dissolution électrochimique. Celle-ci est imperceptible pour des durées courtes d'électrolyse. Toutefois, on a pu déceler une dissolution de 0,78 mmole d'aluminium lorsqu'on laisse une solution dans le DCE destinée à l'électroréduction sous agitation pendant douze heures à 35°C. En essayant des électroréductions dans les solvants chlorés homologues supérieurs, afin de diminuer le rapport Cl/Ti, la réaction s'est emballée entraînant une dissolution totale de l'anode d'aluminium. L'attaque chimique devient donc plus rapide et s'ajoute à la dissolution électrochimique. Nous désirions connaître l'effet des différents homologues sur l'activité catalytique et cette attaque chimique nous a donné l'idée de préparer des suspensions par attaque chimique puis de les tester en polymérisation. On a effectivement obtenu des suspensions d'aspect analogue aux suspensions électrochimiques et qui présentaient une bonne activité catalytique.

Chacune des suspensions obtenues avec les différents solvants chlorés a été testée à 80°C sous 1,1 bar d'éthylène après un ajout de BEM au rapport Mg/Ti=6. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau II.10 :

Tableau II.10 : Activité des suspensions préparées chimiquement.

Solvant	Durée de l'attaque	Activité catalytique en g/mmol Ti/h
dichlorométhane	5 jours	496
1,2-dichloroéthane	2 jours	714
1,3-dichloropropane	12 heures	860
1,4-dichlorobutane	6 heures	1080
1,5-dichloropentane	4 heures	1164
1,6-dichlorohexane	3 heures	1500
TiCl ₄ électroréduit	/	1200
TAC + 2,5 MgCl ₂	/	800

Il semble donc que les homologues chlorés supérieurs désactivent moins la polymérisation. Ceci peut s'interpréter par une diminution du rapport Cl/Ti. Les valeurs de celui-ci sont regroupées dans le tableau II.11:

Tableau II.11 : Evolution de l'activité catalytique par rapport à Cl/Ti.

Solvant	Rapport Cl/Ti	Activité catalytique en g/mmol Ti/h
dichlorométhane	1093	496
1,2-dichloroéthane	877	714
1,3-dichloropropane	715	860
1,4-dichlorobutane	628	1080
1,5-dichloropentane	533	1164
1,6-dichlorohexane	472	1500

Une explication probable permettant d'expliquer les différentes durées d'attaque pour dissoudre la même quantité d'aluminium serait l'intervention d'un intermédiaire cyclique dans le cas des homologues supérieurs (schéma II.4). Cet intermédiaire faciliterait la réduction du solvant par l'aluminium.

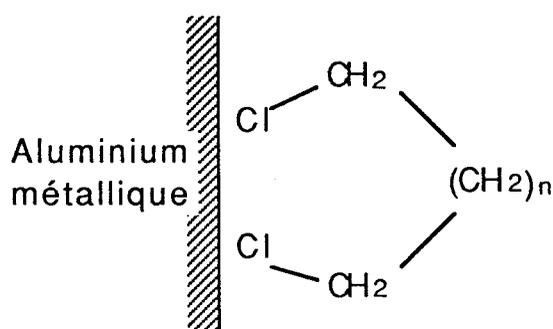


Schéma II.4 : Intermédiaire possible pour la réduction des solvants chlorés par l'aluminium.

Cette méthode originale permet de préparer des catalyseurs aussi actifs que les catalyseurs électrochimiques, tout du moins à 80°C et sous 1,1 bar d'éthylène. Un catalyseur plus concentré (0,286M au lieu de 0,0286M) préparé dans le 1,6-dichlorohexane a été testé en autoclave et n'a pas donné d'activité satisfaisante. Par

contre, après un lavage à l'isopar, il présente une activité comparable à celle du catalyseur électrochimique.

IV.2.2 Détermination du degré d'oxydation du titane.

Afin d'essayer de comprendre la variation d'activité observée avec les différents solvants chlorés, nous avons déterminé le degré d'oxydation du titane à deux stades de la préparation :

- le premier stade est celui après dissolution de l'aluminium.
- le second stade correspond à l'ajout du BEM.

Les dosages ont été effectués selon la méthode décrite par J.C.W.Chien, J.C.Wu et C.I.Kuo (29). Les résultats sont donnés dans le tableau II.12 :

Tableau II.12 : Etat d'oxydation du titane avant et après BEM.

Solvant	Avant B.E.M			Après BEM		
	Ti ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺	Ti ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺
dichlorométhane	3%	5%	92%	23%	72%	5%
dichloro-1,2 éthane	2%	3%	95%	/	98%	2%
dichloro-1,3 propane	/	89%	11%	4,5%	90,8%	4,7%
dichloro-1,4 butane	/	21%	79%	/	95%	5%
dichloro-1,5 pentane	/	6%	94%	11%	81%	8%
dichloro-1,6 hexane	/	75%	25%	5%	81%	14%

Commentaires du tableau.

Avant l'introduction de BEM, tout le titane est sous forme Ti^{3+} et Ti^{4+} sauf dans le cas du dichlorométhane et 1,2-dichloroéthane où on trouve quelques pourcents de Ti^{2+} . La répartition est très variable suivant les solvants et on ne peut dégager d'évolution précise. La proportion de Ti^{3+} et Ti^{4+} dépend plus des conditions dans lesquelles la réaction s'est effectuée :

- état de division de l'aluminium, peu reproductible d'une solution à une autre.
- agitation.
- exothermie de la réaction.

Ces différents paramètres n'ont pas pu être étudiés par manque de temps et cette étude s'est arrêtée au stade exploratoire.

Après introduction du BEM par contre, la situation est beaucoup plus homogène et la majeure partie du titane est sous forme Ti^{3+} . Nous avons pu constater qu'au cours des dosages, il fallait attendre suffisamment longtemps (une heure environ) avant de doser le titane après introduction du BEM. Dans le cas contraire, la réaction n'est pas terminée et on trouve plus de titane sous forme Ti^{4+} .

Il n'y a pas d'évolution précise lorsqu'on passe du dichlorométhane au 1,6-dichlorohexane et il n'est pas possible d'interpréter la variation de l'activité au vu de ces résultats. Une étude comparée sur les activités catalytiques en présence des différents solvants chlorés permettrait de conclure quant à l'influence de chacun des solvants.

Conclusion.

Cette étude a permis de proposer des solutions facilitant la préparation de catalyseur électrochimique à plus grande échelle. Elle a également abouti à la découverte d'un nouveau type de catalyseur préparé chimiquement et d'activité voisine de celle du catalyseur électrochimique.

Chapitre III :
Caractérisation du catalyseur électrochimique.

CHAPITRE III : Caractérisation du catalyseur électrochimique.

Nous venons de voir que l'électroréduction du $TiCl_4$ permet de générer un système très performant en polymérisation de l'éthylène, sensiblement d'activité double par rapport au système chimique de composition globale équivalente (24). Ce gain d'activité doit pouvoir s'expliquer par des particularités de structure propres au catalyseur préparé électrochimiquement. Afin de mieux connaître ce système catalytique, il convenait donc de mener des études de caractérisation permettant de comparer sa nature avec celle du catalyseur cobroyé et de fournir ainsi une justification à cette amélioration.

I Rappel des connaissances acquises.

Le travail de caractérisation réalisé par J.M.Brusson (24) a permis de préciser un certain nombre de données importantes décrites ci-après.

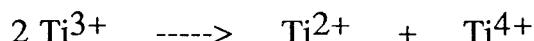
I.1 Degré d'oxydation du titane.

Des dosages du titane réalisés par oxydoréduction avant et après introduction du BEM ont donné les résultats indiqués dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Degré d'oxydation du titane avant et après ajout de BEM.

Stades	Ti ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁴⁺
Avant ajout de BEM - après électroréduction	1,8%	97,1%	1,1%
- après vieillissement de deux mois	6,5%	85,5%	7,9%
Après ajout de BEM	0,5%	99,5%	/

Après électroréduction, le titane est donc essentiellement au degré III. Toutefois, il se dismute en Ti^{2+} et Ti^{4+} au cours du temps selon :



Le BEM réduit le Ti^{4+} présent après électroréduction et on obtient un système comportant presque exclusivement du Ti^{3+} .

I.2 Analyse RX.

Des spectres RX ont été tracés avec les poudres lavées et séchées obtenues à partir de la suspension électrochimique. Ils mettent en évidence la présence du $TiCl_3$ sous forme d'un mélange des variétés cristallines α et β .

I.3 Analyse RMN de l'alkylaluminium.

L'analyse a été réalisée à partir d'une solution d'alkylaluminium préparé dans le DCE, évaporé puis remis en solution dans le DCM deutéré. Compte tenu de la complexité du spectre indiquant qu'il n'y a pas un seul alkylaluminium formé mais plusieurs, aucune conclusion notoire n'a pu être retenue.

I.4 Analyse RPE.

L'étude entreprise a consisté à suivre l'évolution des spectres RPE au cours des différentes étapes de la synthèse. Elle a permis de montrer la présence de deux espèces titane après l'introduction de BEM : une espèce libre et une liée au magnésium.

Conclusion.

Nous connaissons, grâce à ces travaux, le degré d'oxydation du titane mais par contre, nous savons peu de choses concernant l'alkylaluminium. Il serait également intéressant de connaître certaines caractéristiques physiques telle que la granulométrie : cette étude au même titre que d'autres ont été entreprises au cours de ce travail. Nous allons les présenter et dégager les éléments qui ont permis de mieux connaître ce système.

II Etudes entreprises et résultats.

Les études peuvent être classées en deux catégories :

* les études chimiques qui ont permis d'apporter des renseignements sur la composition chimique des constituants du système ; ce sont :

- les analyses chimiques (composition centésimale).
- les études RMN.
- les études de chromatographie couplée à la spectrométrie de masse.
- les études ESCA.

* les études physiques donnant d'autres précisions sur le catalyseur, à savoir :

- les études granulométriques.
- les déterminations de surfaces spécifiques.

II.1 Analyse centésimale.

Des analyses centésimales ont été effectuées aux trois stades de préparation du catalyseur électrochimique à la fois sur le solide et le liquide, séparés par centrifugation. Celles-ci sont résumées sur le schéma III.1.

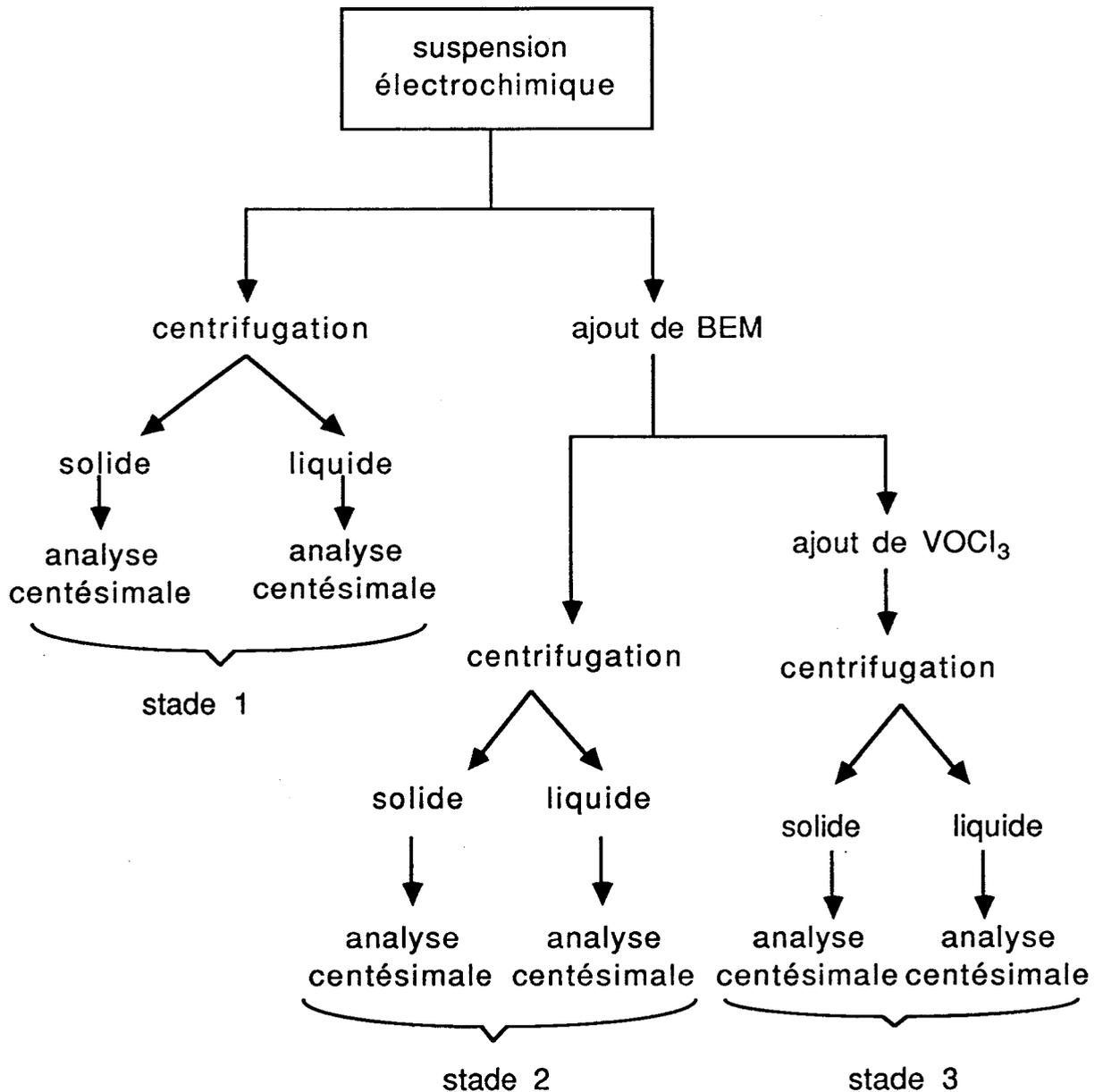


Schéma III.1 : Analyses centésimales de la suspension électrochimique aux 3 stades.

Répartition des métaux dans les deux phases.

Les résultats des analyses permettent tout d'abord de voir où se retrouvent les différents métaux introduits aux différents stades de la préparation :

stade 1 : aluminium, titane.

stade 2 : stade 1 + magnésium.

stade 3 : stade 2 + vanadium.

Ces résultats sont présentés dans les tableaux III.2, III.3 et III.4.

Tableau III.2 : répartition des métaux au stade 1

Elément	proportion solide	proportion liquide
titane	59,5	43,5
aluminium	8	93,5

Tableau III.3 : répartition des métaux au stade 2

Elément	proportion solide	proportion liquide
titane	89,4	1,5
magnésium	94,4	0,11
aluminium	40,8	55,9

Tableau III.4 : répartition des métaux au stade 3

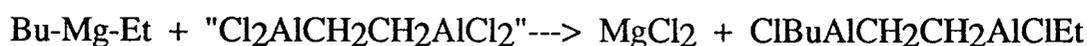
Elément	proportion solide	proportion liquide
titane	97,2	2,4
magnésium	97,8	ε
aluminium	97,4	0,2
vanadium	98,5	0,15

Ces tableaux permettent de tirer plusieurs conclusions :

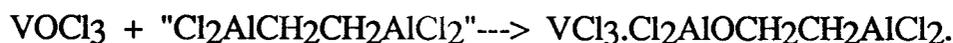
- une grande partie du titane est sous forme soluble au stade 1. Or le titane est exclusivement sous forme Ti^{3+} (cf.I.1) donc la partie soluble est probablement un complexe Ti/Al. Ceci semble d'ailleurs confirmé puisqu'au stade II, une proportion voisine de titane et d'aluminium passe dans la phase solide.

- pour les stades 2 et 3, le titane est presque exclusivement dans le solide.

- le magnésium se retrouve également en quasi totalité dans le solide ce qui est en accord avec la précipitation de $MgCl_2$ par action du BEM sur l'alkylaluminium.



- le vanadium introduit sous forme de $VOCl_3$ soluble passe en totalité dans le solide. Ceci peut s'interpréter par action sur l'alkylaluminium pour former VCl_3 et un alcoolate (28) :



- ceci permet également d'expliquer pourquoi l'aluminium, en quantité voisine dans les phases solide et liquide au stade 2, se trouve exclusivement dans la phase solide au stade 3. La présence d'aluminium au stade 3 dans le solide peut aussi s'expliquer par le vieillissement de la solution qui s'accompagne de la formation du dimère de l'alkylaluminium qui précipite comme l'ont montré Mottus et Ort (20):



Composition centésimale des solides.

Les analyses centésimales réalisées sur les solides aux différents stades permettent de proposer une formulation globale pour chacun des solides aux stades 1, 2 et 3 :

stade 1 : $2,5TiCl_3-1AlCl_3$

stade 2 : $TiCl_3-7MgCl_2-1AlCl_3$

stade 3 : $TiCl_3-6,3MgCl_2-2,5AlCl_3-1,4VCl_3$

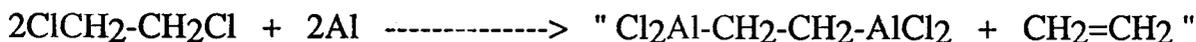
Toutefois, ces formules ne correspondent peut-être pas aux composés réellement présents dans le solide. Les études qui suivent tenteront de mieux préciser les structures présentes.

II.2 Spectroscopie RMN.

Les études RMN ont été entreprises en vue de mieux caractériser l'alkylaluminium formé au cours de l'électroréduction. Elles ont été réalisées sur des alkylaluminiums préparés soit par électrochimie, soit chimiquement. Les deux méthodes conduisent à des systèmes actifs en polymérisation. De plus, l'électroréduction n'a pas été possible avec les solvants γ -dichlorés homologues supérieurs du DCM et DCE, ce qui a conduit à la caractérisation d'alkylaluminiums chimiques. Les alkylaluminiums ont été préparés de trois manières différentes :

- une préparation électrochimique inspirée de celle de Mottus et Ort (27).

électrochimie



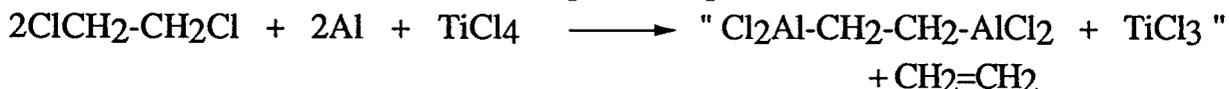
- une préparation chimique par réduction du solvant par l'aluminium.

attaque chimique



- une seconde préparation chimique analogue à la précédente mais réalisée cette fois-ci en présence de TiCl_4 , conduisant ainsi à un système contenant du TiCl_3 .

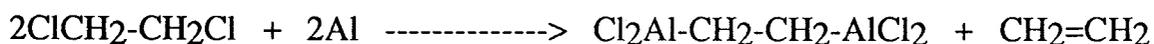
attaque chimique



II.2.1 Alkylaluminium généré par électrochimie.

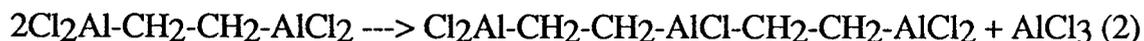
L'alkylaluminium est préparé dans une cellule électrochimique analogue à celle ayant servi à réduire le TiCl_4 . En absence de TiCl_4 et d'hexène-1, le DCE est un mauvais conducteur électrique ($\epsilon_r = 10,4$ à 25°C). Toutefois, l'ajout préalable de chlorure d'aluminium et d'eau à concentrations égales à 5 mM permet de faciliter le passage du courant (27). L'alkylaluminium peut ainsi être généré par réduction du solvant par l'aluminium :

électrochimie



La solution, orangée au départ, brunit au cours de la formation de l'alkylaluminium avec formation d'un précipité. La suspension finale est évaporée. Il reste un solide brun qui est dissous dans le DCM deutéré puis analysé en RMN du proton. Deux spectres ont été tracés

au cours de l'électroréduction, le premier après passage de 230 coulombs et le second après passage de 430 coulombs, ceci afin de voir l'évolution de l'alkylaluminium au cours de la synthèse. En effet, nous voulions savoir si la réaction de dimérisation observée par Mottus et Ort avec le méthylène bis (aluminium dichlorure), $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{AlCl}_2$ (équation 1), se produisait également avec l'éthylène bis (aluminium dichlorure), $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{CH}_2\text{AlCl}_2$ (équation 2), et si cela se traduisait par une modification au niveau du spectre RMN :



Les spectres (spectres 1 et 2 en annexe) n'ont pas permis de conclure quant à l'existence de cette réaction de dimérisation.

II.2.2 Alkylaluminium généré chimiquement.

Cette étude a été entreprise avec deux objectifs :

- d'une part, faciliter l'interprétation des spectres obtenus avec l'alkylaluminium électrochimique en comparant avec les spectres obtenus avec les différents solvants chlorés.

- d'autre part, mieux connaître les catalyseurs générés chimiquement par réduction des différents solvants chlorés par l'aluminium.

L'observation des spectres fait apparaître des domaines constants où se trouvent les signaux pour les différents solvants chlorés. Ainsi, on trouve cinq domaines principaux (spectres 6 à 15 en annexe) :

- * 0,08 à 0,12 ppm.

- * 0,45 à 0,50 ppm.

- * 0,8 à 1 ppm.

- * 1,4 à 1,6 ppm.

- * 3,5 à 3,7 ppm.

La littérature ne donne que peu d'informations concernant les alkylaluminiums. Les données spectrales que nous avons pu utiliser concerne l'alkylaluminium généré dans le DCM (27) et dans le DCE (30). Toutefois, il est possible de tirer des informations à partir des déplacements des protons pour les différents solvants chlorés. Le tableau III.5 résume ces données (31) :

Tableau III.5 : Déplacement chimique des protons dans les différents solvants chlorés.

Solvant chloré	proton considéré	déplacement chimique
dichlorométhane	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	5,25
1,2 dichloéthane	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3,7
1,3 dichloropropane	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3,7 2,25
1,4 dichlorobutane	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3,6 2
1,5 dichloropentane	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3,55 1,75
1,6 dichlorohexane	$\begin{array}{c} \text{H} \text{ Cl} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	3,55 1,6

Ces données permettent d'attribuer les signaux du domaine 3,5-3,7 ppm à des protons portés par un carbone monochloré, un deuxième chlore pouvant se mettre en position β ou supérieure par rapport à celui-ci. On constate en effet que l'éloignement d'un deuxième chlore influe peu sur le déplacement chimique (3,55 ppm pour le DCH à 3,7 ppm pour le DCE). La présence de deux chlores sur le même carbone portant l'hydrogène provoque un déplacement chimique bien plus important (5,25 pour le DCM).

Le domaine 1,4-1,6 ppm semble correspondre à un proton séparé d'un carbone chloré par au moins un carbone.

Les trois domaines de déplacement chimique plus faibles correspondent à des protons proches d'un groupement blindant du type $-AlCl_2$. Les spectres ne font toutefois pas apparaître de déplacement chimique négatif tel que le signale la littérature dans le cas des composés $(Cl_2Al)_2CHCH_3$ (30) et $Cl_2AlCH_2AlCl_2$ (27). L'absence de signal pour de telles valeurs montre que nous ne sommes pas en présence de structures analogues. Le cas de figure le plus probable est la proximité d'un seul groupement $-AlCl_2$. La littérature donne le déplacement chimique du proton $CH_3CH_2AlCl_2$ égal à 0,54 ppm/TMS (23).

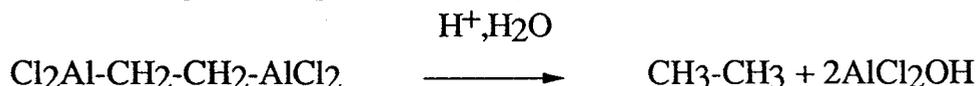
Le domaine 0,45-0,50 ppm correspond donc à un proton porté par un carbone lié à un groupement $-AlCl_2$. Le domaine 0,8-1 ppm peut correspondre à un proton plus éloigné d'un groupement $-AlCl_2$ soit $-C-C-AlCl_2$.

Quant au domaine 0,08 à 0,12 ppm, il a été déterminé qu'il s'agissait de pollution par de la graisse.

Pour conclure, on peut dire que l'allure des spectres montre que nous sommes en présence de mélanges d'alkylaluminiums qui rendent difficile la détermination de leur structure exacte. Le manque de temps ne nous a pas permis d'entreprendre des études RMN ^{13}C et ^{27}Al qui auraient pu nous conduire à des résultats plus concluants.

II.3 Caractérisation des gaz obtenus par hydrolyse.

Nous avons donc vu précédemment que la caractérisation de l'alkylaluminium n'était pas une chose aisée si on se limitait à l'analyse des spectres RMN proton obtenus sur différents alkylaluminiums. L'idée de départ de cette étude est de tenter de caractériser les alkylaluminiums présents en solution par le biais de leurs produits d'hydrolyse. Ainsi, la présence d'éthane indiquerait la présence d'éthylène bis (dichloroaluminium) selon :



Une suspension électrochimique a donc été préparée dans les conditions habituelles, en choisissant toutefois une concentration plus importante en titane afin d'obtenir un mélange gazeux plus concentré après l'hydrolyse. Pour ce faire, 3 millimoles de $TiCl_4$ ont été dissoutes dans 34 cm³ de DCE dans la cellule, auxquelles on a ajouté 1 cm³ d'hexène-1. L'électroréduction a été réalisée à 35°C avec passage de 868,5 coulombs

(3mmol de Ti x 3 électrons/titane x 96,5 (1 millifaraday)). La quantité d'aluminium dissous a été de 10 mmoles.

Après électroréduction, la suspension électrochimique a été hydrolysée par de l'acide sulfurique à 5 % (32) et les gaz ont été recueillis dans une ampoule à gaz. Les produits gazeux ont été analysés par chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Malgré la faible concentration des produits d'hydrolyse et l'important bruit de fond de l'appareillage, 9 produits ont pu être mis en évidence. La totalité de ces produits ainsi que la nature de ceux qui ont pu être déterminés sont présentées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Résultat de l'hydrolyse.

Produit référencé	nature du produit
1	non identifié
2	non identifié
3	chloroéthane
4	2-méthyl butane
5	non identifié
6	2,3 diméthyl butane
7	non identifié
8	hexane
9	DCE

Le DCE est majoritaire ce qui est logique étant donné qu'il s'agit du solvant d'électroréduction.

La présence de chloroéthane montre que certaines molécules de solvant n'ont réagi qu'avec un seul aluminium de l'anode selon le schéma III.2 :

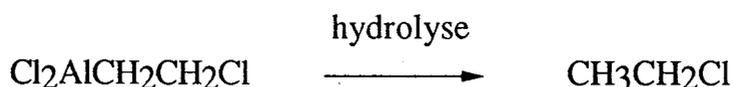
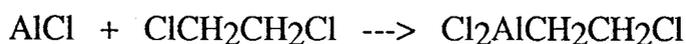


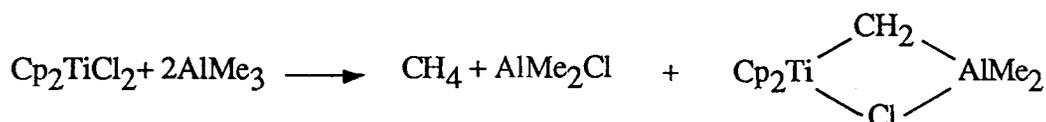
Schéma III.2 : formation du 1-dichloroaluminium 2-chloroéthane.

La présence des autres produits détectés n'a pu être interprétée.

II.4 Essais de mise en évidence de complexes Ti/Al.

La littérature donne de nombreux exemples de complexes de métaux de transition capables de donner des réactions d'alkylation sur les fonctions carbonylées. Retenons les exemples suivants :

Tebbe ⁽³³⁾ a préparé des complexes pontés du type $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{AlXR}_2$, agents de transfert de méthylène pour l'homologation des oléfines et la conversion de cétones en oléfines terminales (schéma III.4) :



puis

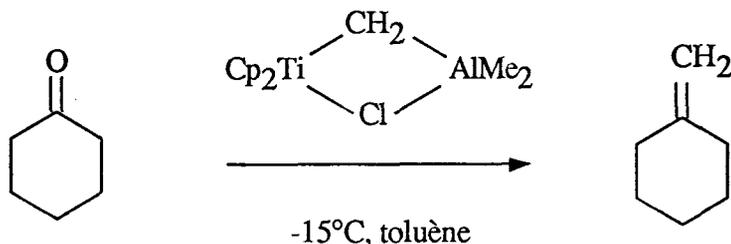


Schéma III.4 : Synthèse de $\text{Cp}_2\text{TiCH}_2\text{AlClMe}_2$ et homologation de la cyclohexanone.

J.J.Eisch et A.Piotrowski ⁽³⁴⁾ ont préparé des complexes méthylène titanocène halogénure de zinc capables de méthyléner des cétones, nitriles et alcynes (schéma III.5) :

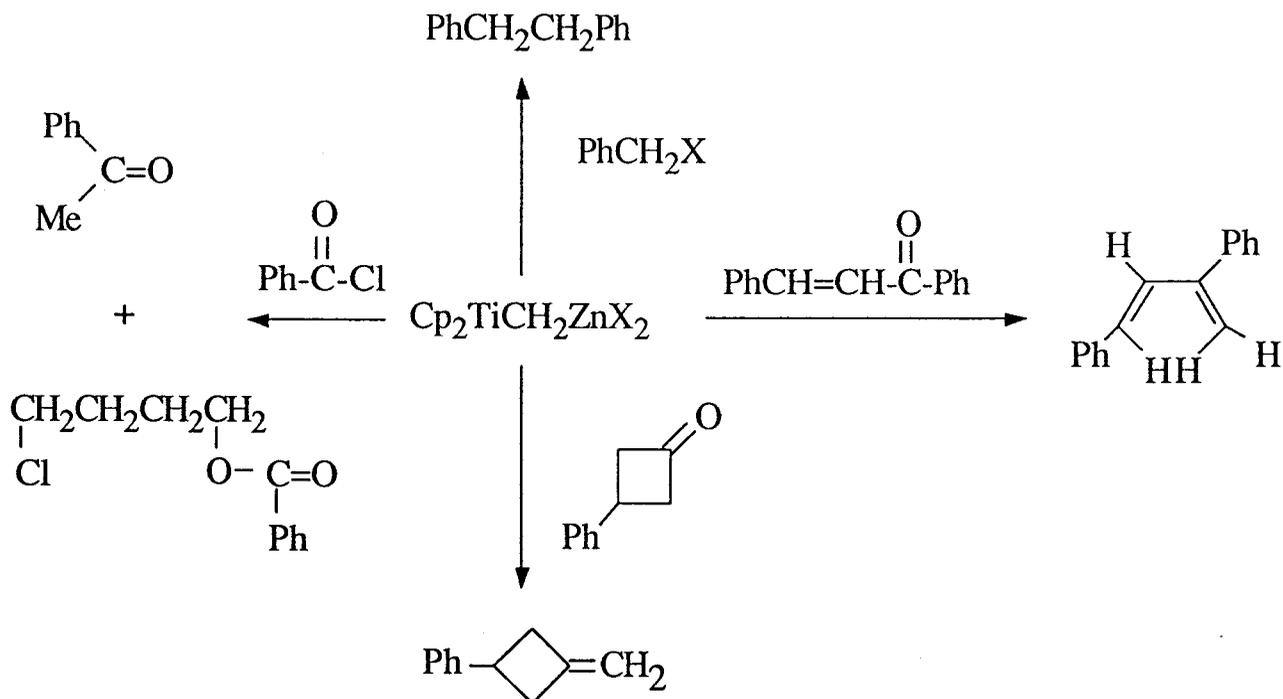


Schéma III.5 : Complexe méthylène titanocène halogénure de zinc ayant un pouvoir méthylénant.

Un autre complexe méthylénant est $\text{ClW}(\text{O})=\text{CH}_2$ utilisé comme catalyseur de métathèse des oléfines (35) (schéma III.6) :

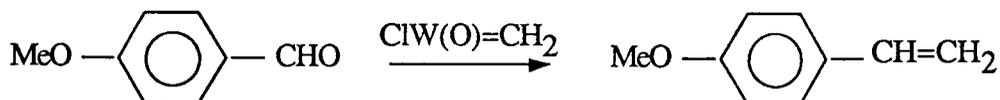
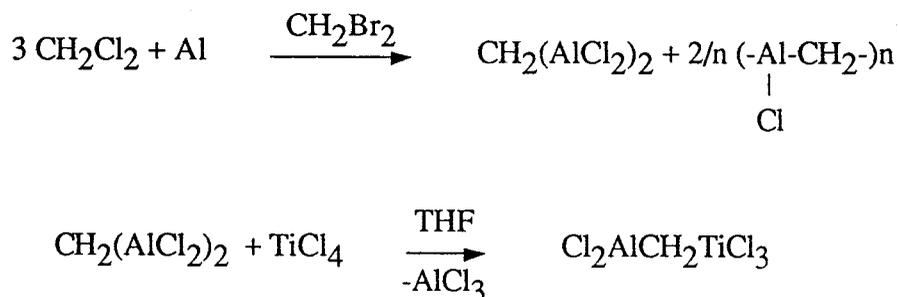


Schéma III.6 : Activité méthylénante de $\text{ClW}(\text{O})=\text{CH}_2$.

Citons plus récemment les travaux de Piotrowski, Malpass, Boleslawski et Eisch (36) qui ont préparé un complexe très intéressant en ce qui nous concerne et montré ses propriétés méthylénantes (schéma III.7) :



puis

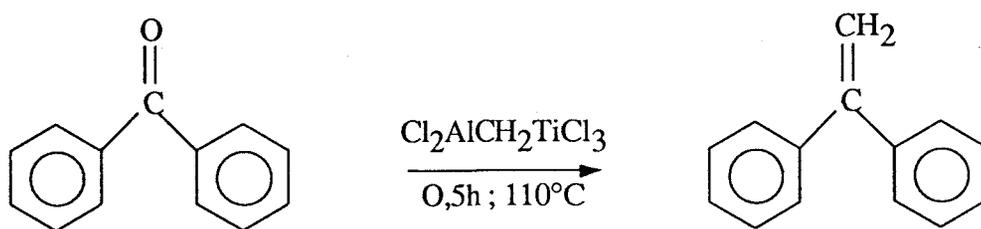


Schéma III.7 : Synthèse de $\text{Cl}_2\text{AlCH}_2\text{TiCl}_3$ et activité méthylénante.

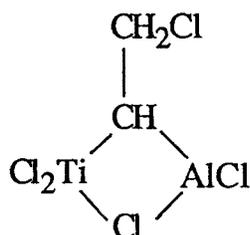
En nous inspirant de ces différents travaux, nous avons voulu savoir si nous étions en présence de tels complexes du type :



ou



ou



Dans ce but, nous avons fait réagir une suspension de TiCl_4 électroréduit sur du benzaldéhyde. Après hydrolyse, la CPG a permis de mettre en évidence trois produits de réactions dont deux ont pu être déterminés par spectrométrie de masse. Deux autres essais ont été réalisés : l'un sur la solution avant électroréduction, l'autre sur une solution d'alkylaluminium préparé par électrochimie selon le mode opératoire de Mottus et Ort (20). Aucun de ces essais n'a fait apparaître les produits rencontrés avec la suspension électroréduite. Toutefois, les produits obtenus à partir du benzaldéhyde avec cette suspension ne correspondent pas à la structure des composés envisagés ci-dessus. En effet, nous avons pu mettre en évidence la présence de méthylchlorobenzène et de benzophénone, ce qui ne permet pas de conclure en faveur de complexes du type décrit précédemment. Une étude analogue a été réalisée avec la benzophénone solubilisée dans le DCE. Après réaction d'une heure à 70°C , aucun produit de réaction n'a été mis en évidence. Comme dans le cas du benzaldéhyde, ceci ne permet pas de supposer l'existence de complexes du type décrit précédemment.

II.5 Etude granulométrique.

On sait que la polymérisation a lieu au niveau des défauts de surface du TiCl_3 (16). Ce nombre de défauts est lié d'une part, à la structure cristalline du TiCl_3 , la phase δ étant la plus désordonnée, et d'autre part à l'état de division du TiCl_3 , les défauts apparaissant à la surface des cristallites. La surface dépend pour la plus grande part de la taille des cristallites. C'est pourquoi nous avons réalisé une étude de granulométrie sur deux échantillons d'origine différente :

- un catalyseur dit classique obtenu par cobroyage pendant huit heures de TAC ($\text{TiCl}_3, 1/3\text{AlCl}_3$) en présence de 6MgCl_2 et 1VCl_3 .

- un catalyseur préparé par électrochimie de formulation voisine : 1 mmol de TiCl_4 électroréduite dans le DCE avec dissolution de 3 mmol d'aluminium suivi d'un ajout de BEM au rapport $\text{Mg/Ti}=6$ puis d'un ajout de VOCl_3 au rapport $\text{V/Ti}=1$.

Les suspensions (électrochimiques dans le DCE et dans l'isopar pour le catalyseur cobroyé) ont reçu préalablement un traitement identique d'ultrasons afin de bien diviser les particules agglomérées. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes qui donnent la fréquence pour chaque taille de particule et comparés figure III.1 :

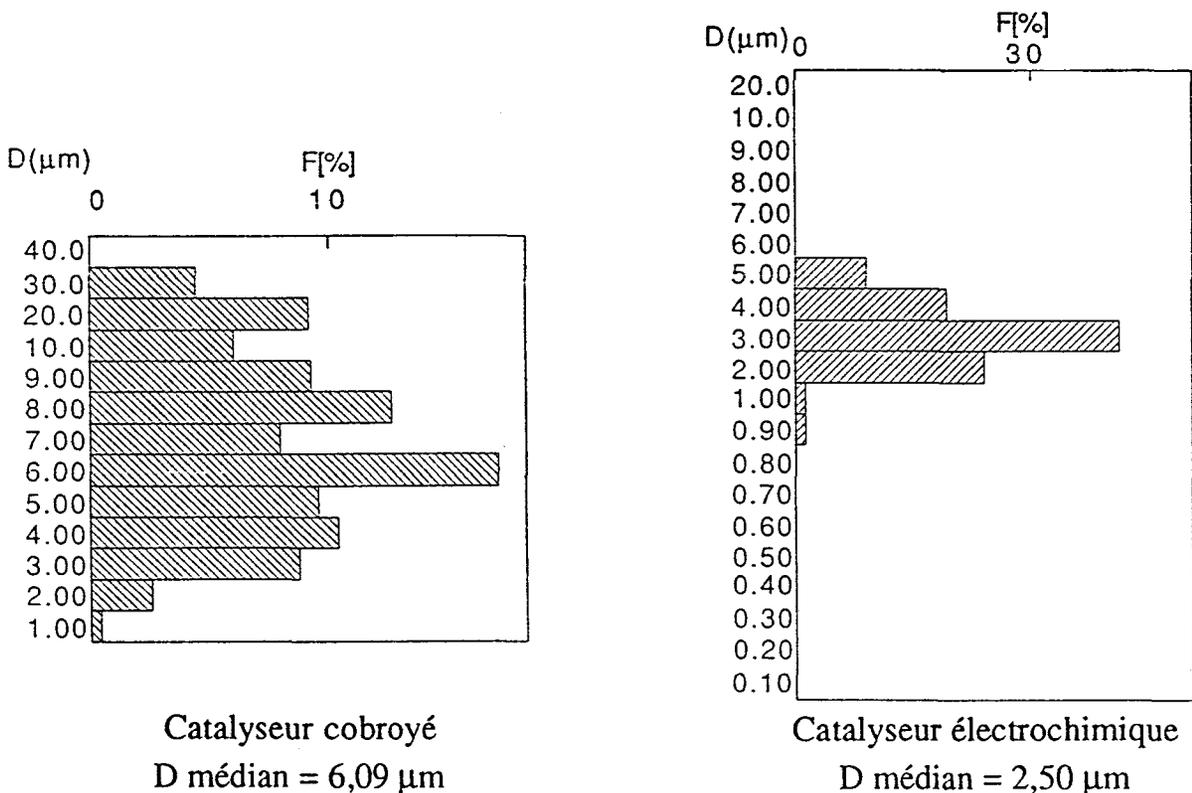


Figure III.1 : Distribution de la taille des particules des catalyseurs cobroyé et électrochimique après 45 mn de sonication.

L'observation de ces deux distributions permet de conclure que le catalyseur électrochimique est beaucoup plus homogène en taille et de granulométrie plus fine (plus de deux fois que le catalyseur cobroyé). Ceci est un élément de réponse important qui permet de mieux comprendre pourquoi le catalyseur électrochimique est deux fois plus actif en moyenne que le catalyseur cobroyé. Il y a toutefois une réserve à garder devant ces résultats car le principe de la méthode suppose que la forme des particules est sphérique ce qui n'est peut être pas exact. Or, deux particules de diamètre apparent égal peuvent présenter des surfaces très différentes (schéma III.8) :

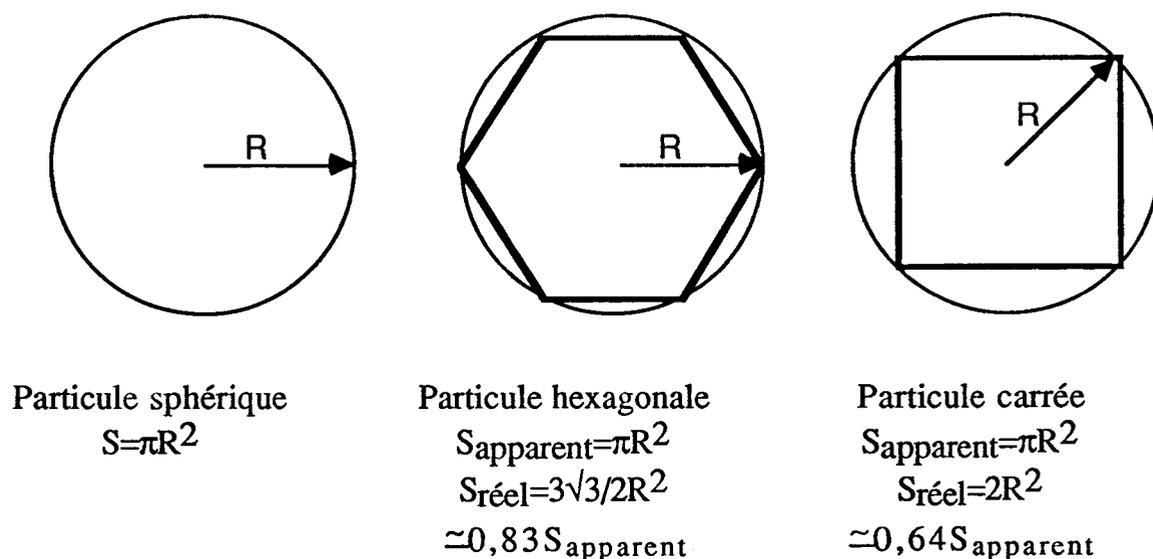


Schéma III.8 : Surface de particules non sphériques.

II.6 Mesures d'aires spécifiques.

Il est possible de poursuivre cette comparaison en réalisant une mesure de surface spécifique par BET sur chacune des poudres. Le catalyseur cobroyé est déjà sous forme d'une poudre et se prête tout à fait à une telle mesure. La suspension électrochimique doit préalablement être débarrassée de son solvant. Il se présente alors le risque que le solide évaporé de son solvant ne possède plus la même activité catalytique que la suspension. Nous avons donc effectué des essais d'évaporation du solvant aux trois stades de la préparation électrochimique (schéma III.9). Pour chaque stade, l'échantillon a d'abord été centrifugé afin de séparer le solide du liquide. Le solide a ensuite été séché du reste de solvant en tirant sous vide. Un test catalytique a été effectué avec le liquide : celui-ci n'a pas donné d'activité catalytique. Puis le solide a été remis en suspension dans le liquide initial ou bien dans de l'Isopar L et un nouveau test a été effectué : dans les deux cas, on retrouve l'activité observée avant centrifugation ce qui montre que la poudre séchée ne

voit pas sa structure altérée. Cette observation est intéressante d'un point de vue pratique puisque cette opération permettrait de faciliter le stockage du catalyseur, et surtout d'éliminer le solvant chloré dont l'utilisation en ligne industrielle présenterait des inconvénients pour l'environnement. De plus, dans les tests à l'autoclave, il s'avère être un inhibiteur de la réaction lorsqu'il est utilisé en grandes proportions.

Si l'activité du catalyseur électrochimique ne semble pas modifiée par la centrifugation et l'évaporation du solvant, il se produit par contre une agglutination des particules solides lors de cette dernière phase. Ceci modifie la texture de la poudre : celle-ci n'est plus poreuse si bien qu'il n'a pas été possible de déterminer de surface spécifique. Ce problème ne se pose pas dans le cas du catalyseur cobroyé sur lequel on a pu déterminer une valeur de $34 \text{ m}^2/\text{g}$.

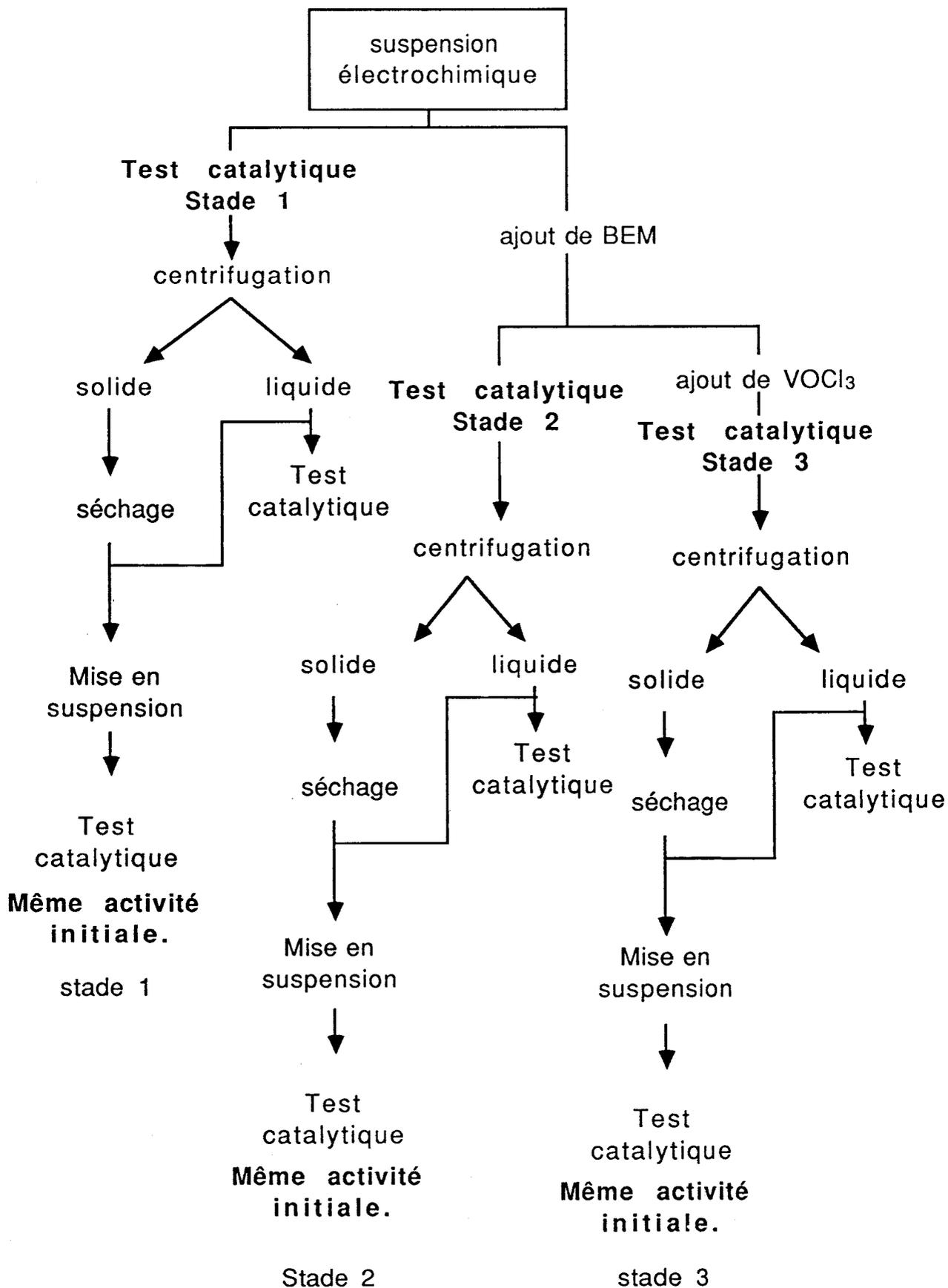


Schéma III.9 : Mise en évidence de l'absence de modification du solide après centrifugation.

II.7 Etude de photoélectrons X (ESCA).

L'ESCA permet d'accéder à la composition de surface (sur 100-200Å) des solides. Elle est donc bien adaptée dans notre cas étant donné que la polymérisation a lieu à la surface du catalyseur et plus précisément au niveau des lignes de fracture de $TiCl_3$.

Cette technique spectroscopique peut amener de précieuses indications dans l'étude de catalyseurs Ziegler-Natta. On peut rappeler le travail de M.Furuta ⁽³⁷⁾, qui dans le cas de la polymérisation du propylène avec $TiCl_3$, a pu établir une relation entre l'activité catalytique et l'indice de titane ; celui-ci est défini comme le produit du rapport Cl/Ti déterminé par ESCA, par la surface spécifique du catalyseur.

Nous avons donc entrepris cette étude dans le but de mettre en évidence des différences entre le catalyseur électrochimique et les catalyseurs cobroyés. Nous avons utilisé le même catalyseur cobroyé que pour l'étude granulométrique ainsi qu'un deuxième échantillon de même formulation mais cobroyé en deux temps :

- 1^{er} temps : cobroyage pendant 8 heures du TAC + $6MgCl_2$.

- 2^{ème} temps : cobroyage pendant 8 heures de la poudre précédente en présence de $1VCl_3$.

Le catalyseur électrochimique a été analysé aux trois stades de préparation après centrifugation et séchage de la phase solide. Les résultats sont regroupés dans les tableaux III.7 et III.8.

Tableau III.7 : Energies de liaison en eV (< largeur de pic à mi-hauteur >).

Catalyseur	Ti _{2p3/2}	Al _{2p3/2}	Mg _{2p3/2}	V _{2p3/2}	Cl _{2p3/2}	O _{1s}	C _{1s}
stade 1	458,8 < 2,5 >	75,5 < 2 >	/	/	199,3 < 3 >	533,1 531,3 < 4 >	285 < 2,4 >
stade 2	458,5 < 3 >	75,4 < 2,1 >	52 < 2 >	/	199,4 < 3 >	533 < 2,8 >	285 < 2,2 >
stade 3	458,9 < 3 >	75,5 < 2,2 >	51,9 < 2,2 >	514,2 < 3,4 >	199,5 < 2,9 >	532,9 < 3 >	285 < 2,5 >
TAC+6MgCl ₂ +VCl ₃ cobroyé 8 h	459,4 < 2,3 >	/	51,9 < 2 >	516,4 < 3,5 >	199,4 < 3 >	532,9 < 3,8 >	285 < 2,3 >
TAC+6MgCl ₂ cobroyé 8 heures +1VCl ₃ cobroyé 8 h	459 < 2,3 >	/	51,9 < 2 >	516 514,2 < 4,5 >	199,3 < 3 >	532,9 < 3,75 >	285,2 < 2,3 >

Tableau III.8 : Rapports molaires obtenus par ESCA.

Catalyseurs	N _{Ti} /N _{Cl}	N _{Al} /N _{Cl}	N _{Mg} /N _{Cl}	N _V /N _{Cl}	N _O /N _{Cl}	N _C /N _{Cl}
stade 1	0,29	0,31	/	/	0,75	1,14
stade 2	0,05	0,2	0,48	/	1,05	1,91
stade 3	0,034	0,12	0,36	0,032	0,79	2,58
TAC+6MgCl ₂ +VCl ₃ cobroyé 8 h	0,037	/	0,35	0,04	0,26	0,57
TAC+6MgCl ₂ cobroyé 8 heures +VCl ₃ cobroyé 8 h	0,03	/	0,39	0,036	0,39	0,75

En ce qui concerne les énergies de liaison, les valeurs sont en général les mêmes pour chaque échantillon. On peut noter toutefois deux particularités :

- l'énergie du titane est plus faible dans le cas du catalyseur électrochimique ce qui rend compte d'une densité électronique plus forte. Replacé dans le contexte de la polymérisation, cette densité électronique plus grande peut contribuer à faciliter l'association de l'éthylène avec le titane par une meilleure rétrodonation de celui-ci.

- le niveau énergétique du vanadium du catalyseur électrochimique correspond à un des deux niveaux du catalyseur cobroyé en deux temps, l'autre niveau étant plus proche du catalyseur cobroyé en un temps. Ceci laisse penser que le vanadium peut se présenter sous deux formes, l'une donnant peut-être une meilleure activité que l'autre. Si le vanadium dont l'énergie est de 514,2 eV amène une meilleure activité, ceci peut permettre d'expliquer la plus grande activité du catalyseur électrochimique.

Pour la stoechiométrie, nous avons établi les formules de composition en nous ramenant à un atome de titane. Les compositions globales du catalyseur électrochimique et du catalyseur cobroyé en une fois ont été rappelées (tableau III.9) :

Tableau III.9 : Stoechiométries déterminées à partir de l'ESCA.

Catalyseur	Nombre d'atomes ramené à un titane				
Stade 1	Ti ₁	Al ₁	Cl _{3,5}		
Stade 2	Ti ₁	Al ₄	Cl ₂₀	Mg _{9,6}	
Stade 3	Ti ₁	Al _{3,5}	Cl _{29,5}	Mg _{10,6}	V ₁
Composition globale	Ti ₁	Al _{2,5}		Mg _{6,3}	V _{1,4}
Catalyseur cobroyé en un temps	Ti ₁	Al ₀	Cl ₂₇	Mg _{9,5}	V ₁
Composition globale	Ti ₁	Al _{0,5}		Mg _{10,8}	V _{1,5}
Catalyseur cobroyé en deux temps	Ti ₁	Al ₀	Cl ₃₃	Mg ₁₃	V _{1,2}

La surface est très riche en magnésium pour l'ensemble des échantillons. Le $MgCl_2$, qui joue le rôle de support et qui divise le $TiCl_3$, est très efficace car il reste en surface amenant ainsi un état de division maximal. On remarque que l'aluminium est absent de la surface des catalyseurs cobroyés alors qu'il y est concentré pour le catalyseur électrochimique. Ceci va en faveur de la division du $TiCl_3$, la composition étant plus hétérogène par la présence d'aluminium. Les rapports Cl/Ti sont voisins pour le stade 3 du catalyseur électrochimique ($Ti/Cl=0,034$) et les catalyseurs cobroyés ($Ti/Cl=0,037$ et $0,03$). Si on se réfère aux travaux de Furuta qui a établi une corrélation entre l'activité catalytique pour la polymérisation du propylène et l'indice de titane (défini par $Ti/Cl \times$ aire spécifique), on peut supposer que la plus grande activité du catalyseur électrochimique se traduit par une aire spécifique plus importante, en admettant que ceci est transposable à la polymérisation de l'éthylène. Il n'a pas été possible de vérifier cette hypothèse étant donné que nous avons vu précédemment qu'il nous était impossible de déterminer l'aire spécifique du catalyseur électrochimique.

Conclusion.

Grâce aux informations que nous connaissons déjà et à celles qui sont issues de ce travail, nous pouvons mieux appréhender le système électrochimique en comparaison avec les systèmes chimiques :

- l'électroréduction du $TiCl_4$ dans le DCE en présence d'une anode soluble, conduit à un système complexe qui, après addition de BEM au rapport $Mg/Ti=6$ et de $VOCl_3$ au rapport $V/Ti=1$, présente une activité catalytique deux fois supérieure à celle des catalyseurs cobroyés les plus actifs.

- la suspension électrochimique laisse décanter un solide brun de composition $TiCl_3-6,3MgCl_2-2,5AlCl_3-1,4VOCl_3$. La totalité des métaux (Ti, Mg, Al et V) se trouvent dans le solide, seul actif en polymérisation, le liquide étant dépourvu d'activité catalytique.

- le $TiCl_3$ est un mélange des variétés cristallographiques α et β . Il est finement divisé grâce à la présence de $MgCl_2$ qui joue le rôle de support, plus concentré à la surface du solide.

- le titane bénéficie d'un environnement riche en électrons ce qui favorise la rétrodonation vis à vis de l'éthylène venant se fixer sur les lacunes.

- le solide est finement divisé en particules de 2,5 micromètres de diamètre moyen et de faible dispersion. Ceci constitue probablement l'information la plus importante de cette étude du solide, avec en outre l'observation que de l'aluminium a été détecté en surface sur ces catalyseurs (par opposition aux catalyseurs cobroyés) ce qui joue probablement un rôle très important dans l'activation des sites catalytiques.

Chapitre IV :
Catalyseurs à base de lanthanides

Chapitre IV : Catalyseurs à base de lanthanides.

A. Bibliographie des lanthanides.

I Généralités et organolanthanides.

Les lanthanides sont des éléments qui disposent d'électrons dans la sous-couche 4f. La configuration électronique des 14 éléments de la série ainsi que leurs états d'oxydation les plus couramment rencontrés sont donnés dans le tableau IV.1

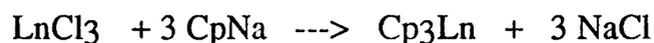
Tableau IV.1 : Caractéristiques des lanthanides.

Elément	configuration électronique (état fondamental)	degrés d'oxydation rencontrés	rayon ionique M ³⁺ (Å)
Lanthane	[Xe]4f ⁰ 5d ¹ 6s ²	+3	1,22
Cérium	[Xe]4f ² 5d ⁰ 6s ²	+3, +4	1,18
Praséodyme	[Xe]4f ³ 5d ⁰ 6s ²	+3, +4	1,16
Néodyme	[Xe]4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	+3, +4	1,15
Prométhium	[Xe]4f ⁵ 5d ⁰ 6s ²	+3	1,16
Samarium	[Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	1,13
Europium	[Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	1,13
Gadolinium	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	+3	1,11
Terbium	[Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	+3, +4	1,09
Dysprosium	[Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	+3	1,07
Holmium	[Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	+3	1,05
Erbium	[Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	+3	1,04
Thulium	[Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	1,04
Ytterbium	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	+2, +3	1,00
Lutétiun	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	+3	0,99

Le lanthane et le lutétium ont une orbitale 5d contenant un électron et des orbitales 4f vide pour le lanthane ou pleine pour le lutétium. Ils peuvent ainsi être assimilés à des

éléments de transition. Les orbitales f diffèrent des orbitales d par une énergie plus faible et une extension radiale limitée ; les interactions avec les ligands sont ainsi plutôt ioniques et s'apparentent à celles des complexes de métaux alcalins et alcalinoterreux contrairement aux complexes de métaux de transition.

L'état d'oxydation caractéristique est l'état +3. On constate une contraction de la taille des ions M^{3+} depuis le lanthane jusqu'au lutétium ce qui se traduit par un caractère basique décroissant. La valeur élevée du rayon ionique entraîne un nombre de coordination pouvant aller jusqu'à douze. Cette grande réactivité fait que les organolanthanides sont de développement récent. La déficience électronique des lanthanides rend en effet difficile la synthèse de composés stables. Ce n'est qu'en 1956 que Wilkinson et Birmingham ⁽³⁸⁾ réussissent à isoler des tricyclopentadiényles de lanthanides synthétisés selon :



A partir de la fin des années 70, les organolanthanides ont suscité un réel intérêt et bon nombre d'équipes se sont engagées dans l'étude de ces nouveaux composés aux propriétés étonnantes. Les principaux organolanthanides connus sont regroupés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : principaux organolanthanides connus. (39)

Composés	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Td	Dy	Hb	Er	Tm	Yb	Lu
Cp_3Ln	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$Cp_2LnX/R/H$	0	0	0		+		+	+		+	+		+	+
$Cp'_2LnX/R/H$	+	+	+		+									+
Cp_2Ln					+	+								+
Cp'_2Ln					+	+								+
$Cp'LnX_2/R_2$	+	0	0		+	+	+		+	+	+		+	+
$[(C_8H_8)_2Ln]^-K^+$	+	+	+		+		+	+						
$Ln(C_8H_8)Cl(THF)_2$	+	+	+		+									
$Ln(C_8H_8)$						+								+
$M(tBu)_4Ln(THF)$					+						+		+	
$Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_x$								+			+	+		+
$[Ln(Me)_6][Li(TMEDA)]_3$		+	+		+		+	+	+	+	+	+	+	+
$Ln(C_3H_5)_4Li$	+		+		+		+		+					

Ln : lanthanide

Cp : cyclopentadiényle

Cp' : pentaméthylcyclopentadiényle

X : halogène

R : radical alkyle.

+: a été isolé

0 : n'a pu être préparé.

II Utilisation des lanthanides en catalyse homogène.

Ce n'est que récemment que les lanthanides ont été utilisés en catalyse homogène et plus particulièrement dans l'activation des liaisons C-H, C=O et C=C.

II.1 Activation des liaisons C-H.

L'activation des liaisons C-H des hydrocarbures saturés et aromatiques a été envisagée ces dernières années selon des approches différentes. Des atomes métalliques ou des composés organiques de métaux de transition ont été utilisés (40-43) pour la photoinsertion dans les liaisons activées ou non du benzène, néopentane, cyclohexane et méthane. L'activation du méthane en l'absence de toute irradiation a été démontrée par Watson (44) dans le cas de composés organométalliques du lutétium et de l'Yttrium. La réaction d'échange entre le groupement CH₃ et le méthane marqué au carbone 13 a été suivie par RMN (schéma IV.1).

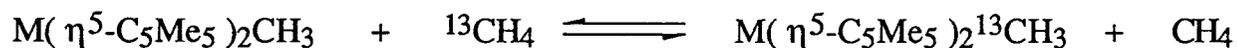


Schéma IV.1 : Activation du méthane.

Un intermédiaire probable est représenté sur le schéma IV.2 :

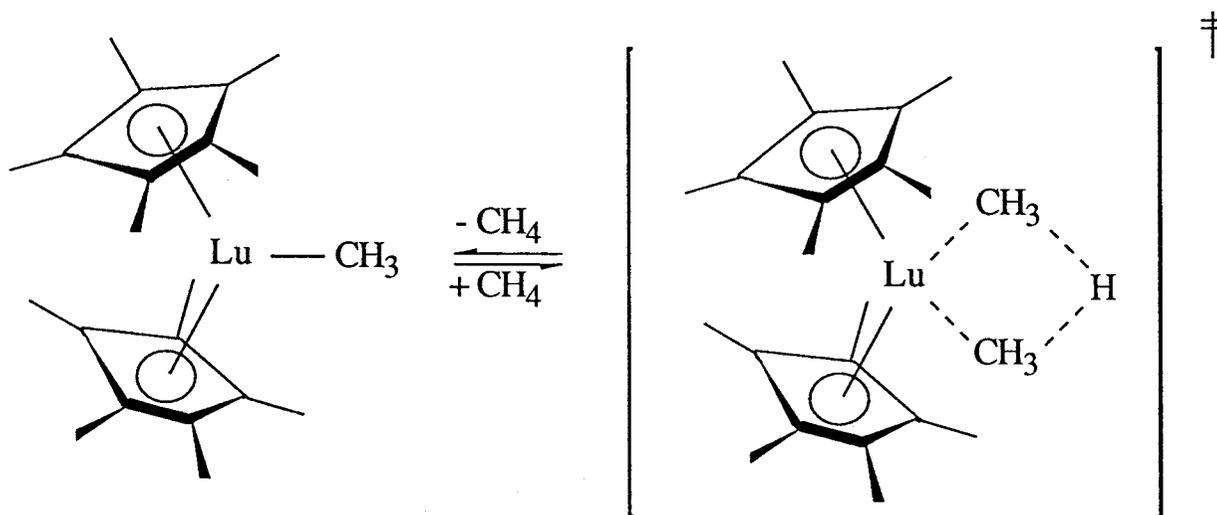


Schéma IV.2 : Intermédiaire possible de l'échange.

II.2 Activation de C=O.

L'insertion de C=O dans la liaison C-Ln a également été démontrée. Après des essais sans succès de E.O.Fisher et H.Fisher (45) et de P.L.Watson (46), W.J.Evans et A.L.Wayda (47) ont décrit la structure du complexe bimétallique $(C_5H_5)_2LuO_4C_{12}H_{18}Lu(C_5H_5)_2$ obtenu à partir de $(C_5H_5)_2LuCMe_3(THF)$ (schéma IV.3).

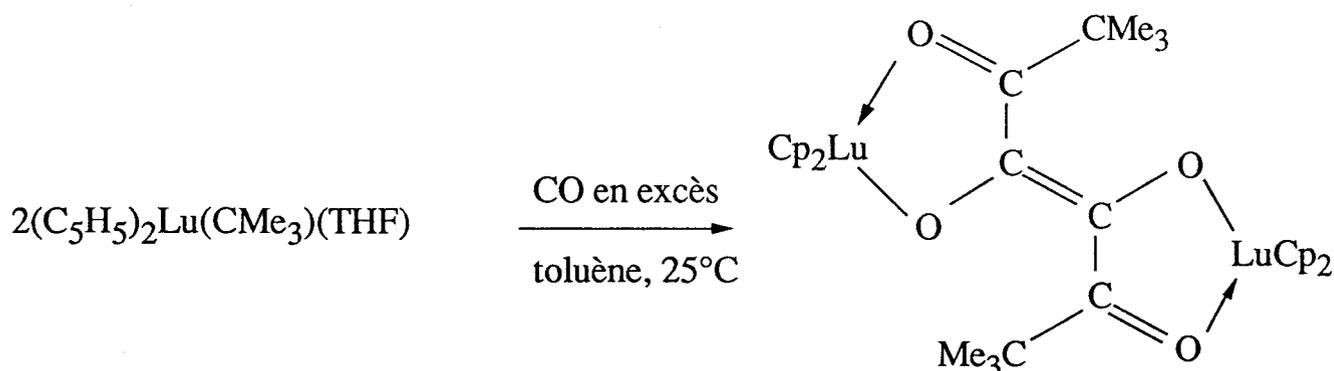


Schéma IV.3 : Insertion de CO dans la liaison C-Lu.

II.3 Organolanthanides et polymérisation.

En ce qui nous concerne, nous nous limiterons à l'activation de la liaison C=C et plus particulièrement à la polymérisation. L'insertion d'oléfines dans les liaisons H-Ln et C-Ln ainsi que les réactions de β -élimination d'hydrogène et d'alkyl ont été observées(48,49). L'absence d'activateur organoaluminique dans l'utilisation de ces catalyseurs suggère un comportement différent des éléments de la série f par rapport à ceux de la série d en ce qui concerne la polymérisation.

L'intérêt des organométalliques en tant que catalyseurs de polymérisation provient de leur chimie unique et de leur utilisation en tant que modèle pour éclaircir le mécanisme Ziegler-Natta tant débattu. Dans ce contexte, Ballard et coll.(50) ont étudié les dérivés alkyl cyclopentadiényl de l'erbium et de l'yttrium en tant que catalyseurs homogènes pour la polymérisation de l'éthylène. Les activités de ces espèces organométalliques sous forme de complexes bimétalliques contenant Me_3Al ont été comparées deux à deux, comme dans le cas des systèmes correspondants à base de titane. Les systèmes bimétalliques les plus actifs furent ceux à base d'erbium et d'yttrium.

La synthèse d'organolanthanides ainsi que des essais de polymérisation de dioléfines conjuguées furent effectués par Lugli et coll. Ils ont isolé et caractérisé des dérivés allyl tétrakis du cérium, néodyme, samarium, gadolinium et dysprosium correspondant à la formule LiLn(allyl)_4 (51). L'activité de ces complexes pour la polymérisation du butadiène a été décrite par Mazzei (52). Ils conduisent exclusivement à la structure 1,4-trans même en présence de bases ou d'acides de Lewis. La même structure trans a été observée par Dolgoplosk et coll. (53) en utilisant du tribenzylnéodyme comme catalyseur pour la polymérisation du butadiène et de l'isoprène.

A côté de ces approches fondamentales concernant des organolanthanides présentant une activité catalytique, l'utilisation des éléments de la série 4f en tant que catalyseurs de polymérisation se rencontre avec différents composés ou compositions actifs dans divers cas. Les systèmes Ziegler-Natta utilisés pour la polymérisation des hydrocarbures insaturés sont habituellement à deux ou trois composants. En plus des monomères tels que le butadiène et l'isoprène, les catalyseurs à base de néodyme peuvent polymériser les dioléfines conjuguées comme le 1,3-pentadiène (54) aussi bien que l'éthylène (48,49,50,56) et les acétyléniques (57-60). Les polymères obtenus sont stéréoréguliers et présentent généralement une insaturation résiduelle surtout de forme cis, à l'exception du 2,4-hexadiène qui présente une structure diisotactique trans et thréo. Le polyéthylène obtenu avec des catalyseurs à base de néodyme est décrit (56) comme présentant un plus haut point de fusion que le polyéthylène haute densité conventionnel. Tous les catalyseurs à base de néodyme mentionnés précédemment contiennent un halogène, à l'exception de celui produisant le cis-polyacétylène comme dans le cas des systèmes Ziegler-Natta à base de titane.

Pour conclure sur ce rappel bibliographique, nous pouvons dire que l'utilisation des organolanthanides en tant que catalyseurs de polymérisation est intéressante à deux titres :

- on peut obtenir des catalyseurs solubles qui permettent de mieux étudier et comprendre le mécanisme de la polymérisation Ziegler-Natta jusqu'ici mal connu, si tant est que l'on puisse généraliser.

- certains composés présente une activité bien au delà de celle rencontrée avec les composés à base de métaux de transition. Le tableau IV.3 résumant les essais catalytiques sur la polymérisation de l'éthylène réalisés par T. J. Marks illustre cette activité (61).

Tableau IV.3 : Polymérisation de l'éthylène par les composés (Cp'₂MH)₂.

Métal	Concentration (μM)	Temp., °C	Durée (s)	Turnover (s^{-1})	Rendement (g/mmol min atm)
La	26	25	5	1450	2440
La	27	25	10	690	1160
La	13	25	5	1800	3040
Nd	11	25	10	1120	1888
Nd	22	25	10	640	1080
Nd	22	25	5	1360	2280
Nd	60	25	10	380	640
Nd	60	25	10	420	705
Nd	60	25	30	337	567
Nd	60	25	60	230	386
Nd	60	25	180	82	138
Nd	60	54	10	619	1040
Nd	22	-78	600	5,2	8,7
Lu	25	25	45	97	162
Lu	13	25	60	95	157
Lu	140	25	20	100	167

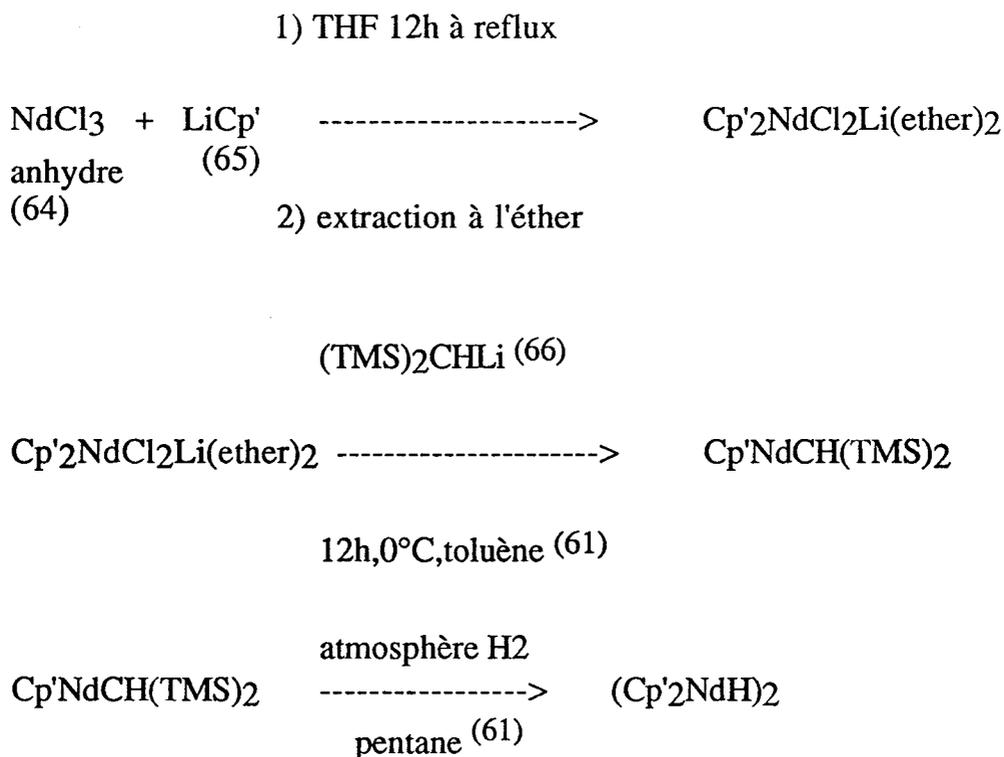
Les perspectives prometteuses que fait apparaître la littérature a suscité notre intérêt et nous avons débuté une étude sur les organolanthanides. Le paragraphe suivant résume ce qui a été entrepris.

B Résultats

La chimie des organolanthanides est, nous l'avons vu précédemment, une chimie délicate où les composés sont extrêmement sensibles à l'oxygène et à l'eau. Nous avons donc entrepris dans un premier temps la synthèse de composés organolanthanides décrits dans la littérature afin de nous familiariser avec une chimie jusqu'alors inconnue au laboratoire. De plus, ceci devait nous permettre de vérifier l'activité de tels composés dans nos conditions de polymérisation. Dans un deuxième temps, nous avons envisagé une synthèse originale de tels composés en essayant de s'affranchir des délicates étapes chimiques de synthèse. Nous avons en effet appliqué l'électrosynthèse aux lanthanides, méthode qui s'est avérée fructueuse dans le cas des métaux de transition.

I Préparation de Cp'₂MH et Cp'₂MMe.

De nombreux auteurs ont étudié de tels complexes qui présentent une activité catalytique pour la polymérisation de l'éthylène (61-63). La synthèse du composé correspondant à base de néodyme a été entreprise. Celle-ci est résumée dans le schéma suivant :



Seule la première étape a pu être réalisée, le réactif (TMS)₂CHLi n'ayant pu être synthétisé. Un test catalytique réalisé à 80°C avec Cp'₂NdCl₂Li(ether)₂ n'a montré aucune activité catalytique. Afin de contourner la difficulté de synthèse chimique de composé tel que (Cp'₂NdH)₂, nous avons voulu appliquer l'électrochimie aux lanthanides dans le but d'obtenir des espèces non usuelles susceptibles de provoquer la polymérisation. Rappelons que l'électrochimie a l'avantage d'être sélective au niveau des transformations ce qui peut résoudre le problème de la purification rencontrée en synthèse chimique. Elle exige par contre une solubilité des produits dans les solvants ce qui a posé quelques problèmes.

II Application de l'électrochimie aux lanthanides.

Nous n'avons pas trouvé d'exemples dans la littérature de méthodes de préparation d'organolanthanides qui utilisent l'électrochimie. Nous nous sommes donc inspiré des études que nous avons réalisé avec le titane. Les essais envisagés ont été de deux types :

- nous avons dans un premier temps appliqué l'électrochimie aux lanthanides seuls, sous forme métallique ou de sels.
- dans un deuxième temps, nous avons utilisé les lanthanides en combinaison avec des composés de titane. C'est ce qui a donné les résultats les plus intéressants bien que quelque peu décevants par rapport aux résultats attendus.

II.1 Electrochimie de composés de néodyme.

Nous avons travaillé avec le néodyme qui présente une bonne activité catalytique pour la polymérisation de l'éthylène (48,50,56).

Nous avons tout d'abord voulu savoir si les lanthanides et leurs composés pouvaient être activés par électrochimie. En conservant le solvant utilisé dans le cas du titane, nous avons réalisé des voltammétries cycliques sur :

- le néodyme métallique.
- l'octanoate de néodyme.
- le chlorure de néodyme.

Voltammétrie du néodyme métallique dans le 1,2 dichloroéthane (figure 2 en annexe) et électroréduction du métal

Le voltammogramme fait apparaître un mur en oxydation à partir de 1 V / Ag/AgCl ce qui correspond à l'oxydation du néodyme utilisé en tant qu'anode. Nous avons ensuite réalisé une électrooxydation à 35°C dans 34 cm³ de 1,2 dichloroéthane en présence de 1 cm³ d'hexène-1 et d'AlCl₃ à la concentration 5.10⁻³ M afin d'augmenter la conductivité. Nous avons pu réaliser cette électrooxydation à un potentiel régulé de 170V, étant donné l'unique pic rencontré correspondant à l'oxydation du métal. Nous avons fait passer 220 coulombs, l'électrode de travail étant le panier de platine et l'électrode auxiliaire, une anode en néodyme.

La pesée de l'électrode de néodyme avant et après électrooxydation a donné une masse de néodyme dissous de 127 mg soit 0,88 mmole de métal. Si on suppose qu'il faut trois électrons par atome de néodyme, on obtient une quantité de courant théorique de $3 \times 0,88 \cdot 10^{-3} \times 96500$ soit 255 coulombs ce qui est proche de la quantité de courant lue sur l'intégrateur (220 coulombs). Le néodyme s'est donc dissous sous forme de néodyme III ce qui était prévisible. Un test de polymérisation de l'éthylène réalisé à 80°C avec 0,05 mmol de métal dans les conditions habituelles du test n'a donné aucune activité catalytique.

Voltammétrie cyclique d'une solution d'octanolate de néodyme dans le 1,2 dichloroéthane (figure 3 en annexe) et électrooxydation d'une solution d'octanolate.

Le voltammogramme fait apparaître un seul pic d'oxydation vers -0,1V. Nous avons essayé une électrooxydation. Comme dans le cas précédent, il est possible de travailler à potentiel régulé. Une millimole d'octanolate de néodyme dissous dans 34 cm³ de DCE en présence de 1 cm³ d'hexène-1 et d'AlCl₃ à la concentration 5.10⁻³ M a été électrooxydée à 35°C, l'électrode de travail étant le panier de platine et l'électrode auxiliaire une anode d'aluminium.

Nous n'avons dans ce cas pu obtenir aucun passage de courant quelle que soit la valeur du potentiel régulé.

Voltammétrie cyclique du chlorure de néodyme (figure 4 en annexe).

Nous avons de la même manière tenté de réaliser une voltammétrie cyclique du chlorure de néodyme dans le 1,2 dichloroéthane ; la solubilité étant très faible (présence d'un trouble), le voltammogramme ne présente aucun pic. Nous avons réalisé une deuxième voltammétrie dans le tétrahydrofurane où la solubilité du chlorure de néodyme est plus importante par formation d'un complexe avec le solvant. Une tentative d'électrooxydation n'a pu là encore être réalisée car le courant ne passait pas comme dans le cas de l'octanolate de néodyme.

Ces tentatives d'électrosynthèse ont été peu fructueuses et nous avons entrepris d'utiliser l'électrochimie cette fois-ci appliquée à des systèmes non plus exclusivement composés de néodyme mais à des systèmes mixtes titane/néodyme.

II.2 Electrochimie de systèmes mixtes titane/néodyme.

La littérature donne quelques exemples de systèmes mixtes Ti/Nd actifs en polymérisation de l'éthylène.^(67,68) Nous avons voulu utiliser l'électrochimie pour l'obtention de tels systèmes. Le principe était simple. Disposant de différents composés de titane et de néodyme, il a paru intéressant d'électroréduire les premiers - ce que nous

savons faire et ce qui donne de bons résultats- en présence des seconds composés plutôt insolubles et dont le rôle prépondérant serait de servir de support comme le chlorure de magnésium dans les catalyseurs à base de $TiCl_3/AlCl_3-MgCl_2$.

Nous avons donc procédé à un certain nombre d'électroréductions dans les conditions habituelles correspondant à l'électroréduction de $TiCl_4$ avec l'originalité de la présence de composés de néodyme. Les résultats des différents essais, les particularités et les résultats des tests catalytiques sur l'éthylène réalisés dans les conditions habituelles (Isopar L, $80^\circ C$, 1,1 bar, 1 heure) sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Electrosynthèse à base de systèmes mixtes Ti/Nd.

Espèce à électroréduire 1)	conditions particulières (quantité d'aluminium dissous)	rendement catalytique en g/mmol Ti/h
$TiCl_4 / NdCl_3$	DCE + THF(3 cm ³) 3 électrons (1 mmol d'Al)	0
	DCE uniquement 3 électrons (2mmol d'Al)	132
$TiCl_4 / Nd(octanoate)_3$	3 électrons (3mmol d'Al)	182
	4 électrons (4,1 mmol d'Al)	220
	6 électrons (6,4 mmol d'Al)	100

1) Les électrosynthèses sont réalisées dans une cellule de 35 cm³, le solvant étant le DCE, sauf conditions particulières, maintenu à $35^\circ C$, la quantité de courant étant de 3 électrons par mole de titane sauf conditions particulières. Le rapport titane / néodyme est égal à 1.

Ce tableau permet de tirer les observations suivantes :

- le THF est néfaste à la polymérisation. Dans le premier essai, le chlorure de néodyme a été ajouté en solution dans le THF où il est plus soluble. Le THF a un pouvoir complexant et semble bloquer les sites catalytiques. Il se produit d'ailleurs une complexation avec le $TiCl_4$ mise en évidence par une coloration jaune vif lors de l'ajout du THF à la solution du $TiCl_4$ dans le 1,2 dichloroéthane.

- le composé de néodyme n'amène pas d'augmentation d'activité par rapport au titane seul pour lequel l'activité après électroréduction est de 300 g/mmol de Ti/h. Il y a même une baisse d'activité.

Le problème majeur rencontré pendant ces électroréductions est la diminution de conductivité de la solution par la présence du composé de néodyme peu soluble dans le solvant chloré. Il faudrait trouver un solvant qui solubilise les deux composés sans être toutefois un poison pour la polymérisation.

Conclusion

Conclusion.

Le catalyseur électrochimique est un système obtenu par électroréduction du TiCl_4 en TiCl_3 dans le 1,2-dichloroéthane en présence d'une anode soluble en aluminium. Après ajout de BEM au rapport $\text{Mg/Ti} = 6$ et de VOCl_3 au rapport $\text{V/Ti} = 1$, il est doté d'une bonne activité catalytique, double de celle des catalyseurs cobroyés de formulation analogue. Cette activité peut être attribuée à la méthode de préparation originale. Celle-ci est simple à mettre en oeuvre et sélective. Elle conduit à une suspension complexe où le solide est de stoechiométrie " $2,5\text{TiCl}_3, 1\text{AlCl}_3$ ".

La granulométrie de celui-ci est beaucoup plus fine et homogène que celle des catalyseurs cobroyés ce qui permet d'apporter un élément de réponse concernant l'activité de ce système catalytique.

Bien qu'il n'ait pas été possible de préciser la structure exacte des formes présentes et notamment celle concernant l'aluminium, on peut dire que le solide est riche en titane et que celui-ci est dans un environnement de forte densité

La présence d'aluminium associé au titane à la surface du solide est probablement une des raisons qui permettent d'expliquer l'activité.

Le catalyseur électrochimique est donc un système qui n'a pas entièrement été élucidé mais qui n'en demeure pas moins intéressant. Les essais de préparation réalisés à plus grande échelle s'avèrent satisfaisants et confirment l'intérêt d'un tel système. La possibilité de le voir non pas substituer le catalyseur employé industriellement mais tout du moins associé à celui-ci permettrait de diminuer la quantité de catalyseur utilisé et ainsi les résidus au sein du polyéthylène.

Un autre système non moins prometteur est celui obtenu par réduction de solvants chlorés par de l'aluminium en présence de TiCl_4 . Son activité est dans certains cas voisine voire supérieure au système électrochimique. Ce système ayant été découvert fortuitement n'a pas fait l'objet d'études approfondies de caractérisation et de nombreuses interrogations demeurent. L'étude de l'influence des divers solvants chlorés sur l'activité catalytique permettrait de choisir un solvant dont l'effet poison serait moindre que celui du DCE.

L'étude réalisée sur les lanthanides n'a pas encore permis d'obtenir les résultats espérés. Nos espoirs fondés sur l'électrochimie n'ont pas débouché. Toutefois, nous

pensons que cette chimie, bien que délicate, est très prometteuse et X.Olonde poursuit actuellement son investigation dans cette voie nouvelle.

Chapitre V :
Partie expérimentale

Chapitre V : Partie expérimentale

I Solvants - Réactifs.

I.1 Purification des solvants.

I.1.1 Solvants chlorés.

Les références, puretés et purifications des solvants chlorés sont regroupés dans le tableau suivant :

Produits	Fournisseur	Pureté	Purification
dichlorométhane	Fluka	>99,0%	distillé sur P ₂ O ₅ sous azote
dichloro-1,2 éthane	Fluka	>99,5%	distillé sur P ₂ O ₅ sous azote
dichloro-1,3 propane	Fluka	>98%	dégazé et passé sur tamis 4Å
dichloro-1,4 butane	Fluka	~99%	dégazé et passé sur tamis 4Å
dichloro-1,5 pentane	Fluka	>98%	dégazé et passé sur tamis 4Å
dichloro-1,6 hexane	Fluka	>97%	dégazé et passé sur tamis 4Å
dichloro-1,10 décane	Aldrich	99%	dégazé et passé sur tamis 4Å

I.1.2 Autres solvants.

- Isopar L.

L'Isopar L , coupe C11-C12 d'hydrocarbures, nous a été fourni par la société NORSOLOR . Il a été préalablement dégazé pendant deux heures puis passé sur tamis moléculaire 3Å et G-5.

- Hexène-1 (Aldrich, 97%).

Après avoir été déperoxydé sur alumine basique activée Woëlm, il a été distillé sur hydrure de calcium puis conservé en tube de schlenk sous atmosphère inerte.

- Toluène (SdS, 99,3%), éther (SdS, 99,7%), THF (SdS, 99,7%).

Après passage sur alumine basique, ces solvants ont été distillés sous azote sur amalgame sodium-potassium en présence de benzophénone.

I.2 Les gaz.

L'azote U provient de la société Air Liquide ou Carboxy Française et est utilisé après passage sur tamis moléculaire.

L'éthylène de grande pureté nous a été fourni par la société NORSOLOR.

I.3 Réactifs.

- Tétrachlorure de titane (Merck, 99%).

TiCl₄ est utilisé après distillation.

- Oxychlorure de vanadium (Fluka, 95%).

VOCl₃ a été utilisé sans aucune purification préalable.

- Butyléthylmagnésium.

Le butyléthylmagnésium (Texas Alkyl) a été utilisé sans purification. Il est conditionné à 20 % dans l'hexane et nous a été fourni par NORSOLOR.

- Alkylaluminiums.

Tous les alkylaluminiums proviennent de la société Schering. Nous avons utilisé :

- le triéthylaluminium (TEA).

- le chlorodiéthylaluminium (DECA).

- benzaldéhyde (Aldrich, 99%).

Il est utilisé après dégazage.

- AlCl₃ (Aldrich, 98%).

Il est bisublimé et conservé sous azote.

- benzophénone (Aldrich, 99%).

Elle est utilisée sans purification supplémentaire.

I.4 Sels d'ammonium quaternaire.

Fournis par la société Fluka (97%), ils sont utilisés comme sels de fond pour les voltammétries cycliques ou pour préparer l'électrode de référence Ag/AgCl/Cl⁻ (NBu₄Cl). Compte tenu de leur caractère hydrophile marqué, ils sont conservés dans un dessiccateur sous vide.

II Techniques de laboratoire.

II.1 La rampe.

Les composés organométalliques étant extrêmement sensibles à l'oxygène et à l'humidité, des règles strictes concernant la propreté et le séchage des appareillages sont observées.

Toutes les préparations et réactions s'effectuent à l'aide d'une rampe mixte comprenant une ligne à vide et une ligne à azote (schéma V.1).

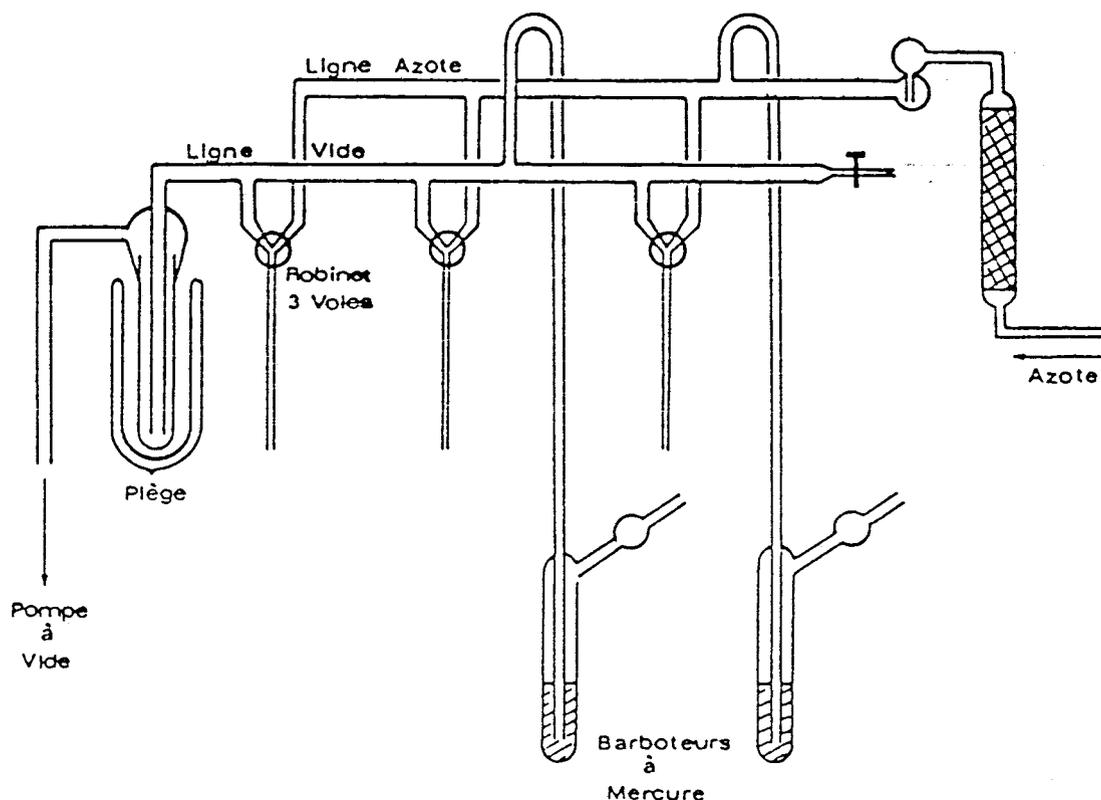


schéma V.1 : Rampe mixte vide-azote.

Toute la verrerie (tubes de Schlenk, seringues ...) est séchée à 110°C puis purgée à la rampe vide-azote. Les solvants et réactifs sont introduits par des septums à l'aide de seringues.

II.2 Cellule d'électrochimie.

Nous utilisons une cellule (schéma V.2) qui nous permet de travailler sous azote et à température contrôlée. Le porte-électrode de fabrication artisanale est adapté au travail sous gaz inerte.

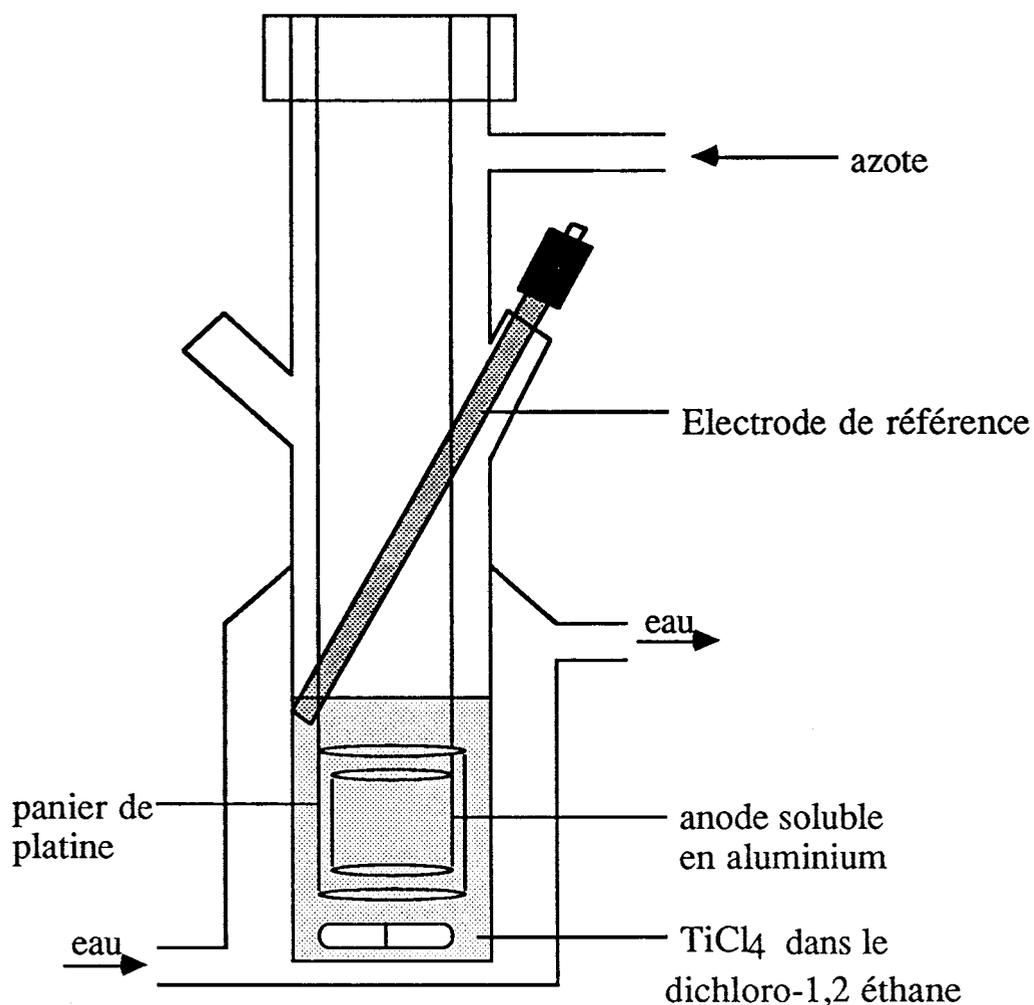


Schéma V.2 : Cellule électrochimique.

II.3 Montage de polymérisation.

II.3.1 Pour les tests réalisés à 80°C.

Le montage de polymérisation à 80°C est un montage en verre nous permettant de travailler soit sous azote, soit sous éthylène (schéma V.3).

Il est la reproduction d'un test mis au point à Mazingarbe.

L'agitation et la régulation de la température sont réalisées à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant. Le réacteur se trouve dans un bain d'eau qui permet de mieux contrôler l'exothermie de la réaction.

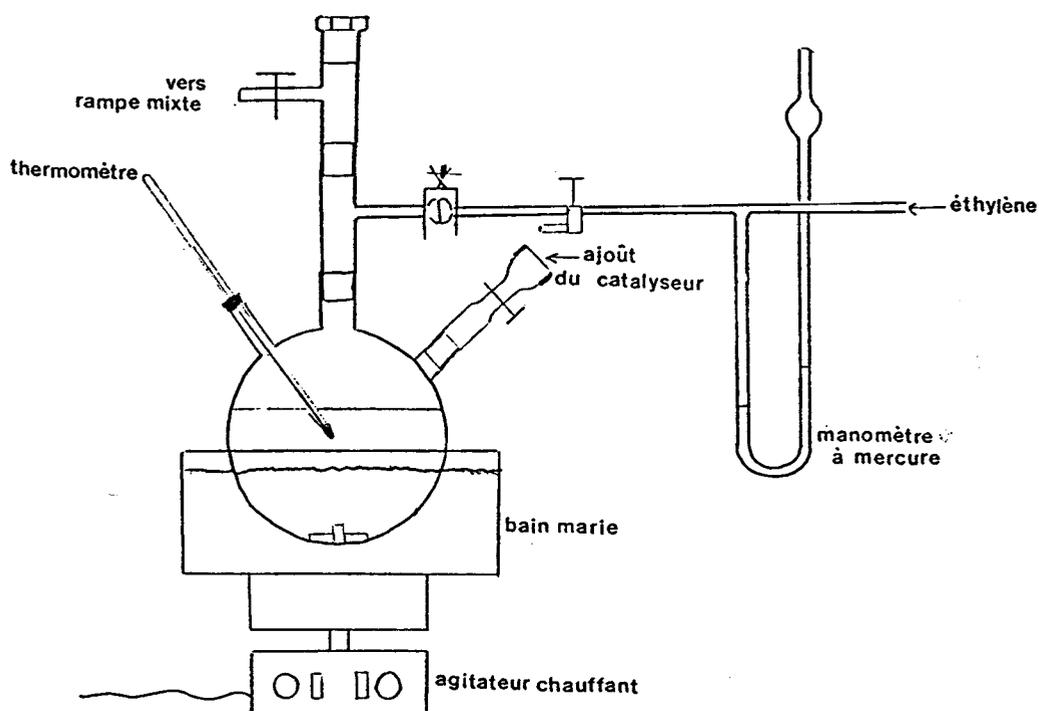


Schéma V.3 : Montage de polymérisation à 80°C.

II.3.2 Pour les tests réalisés à l'autoclave.

L'appareil (schéma V.4) comprend :

- l'autoclave.
- les circuits annexes.

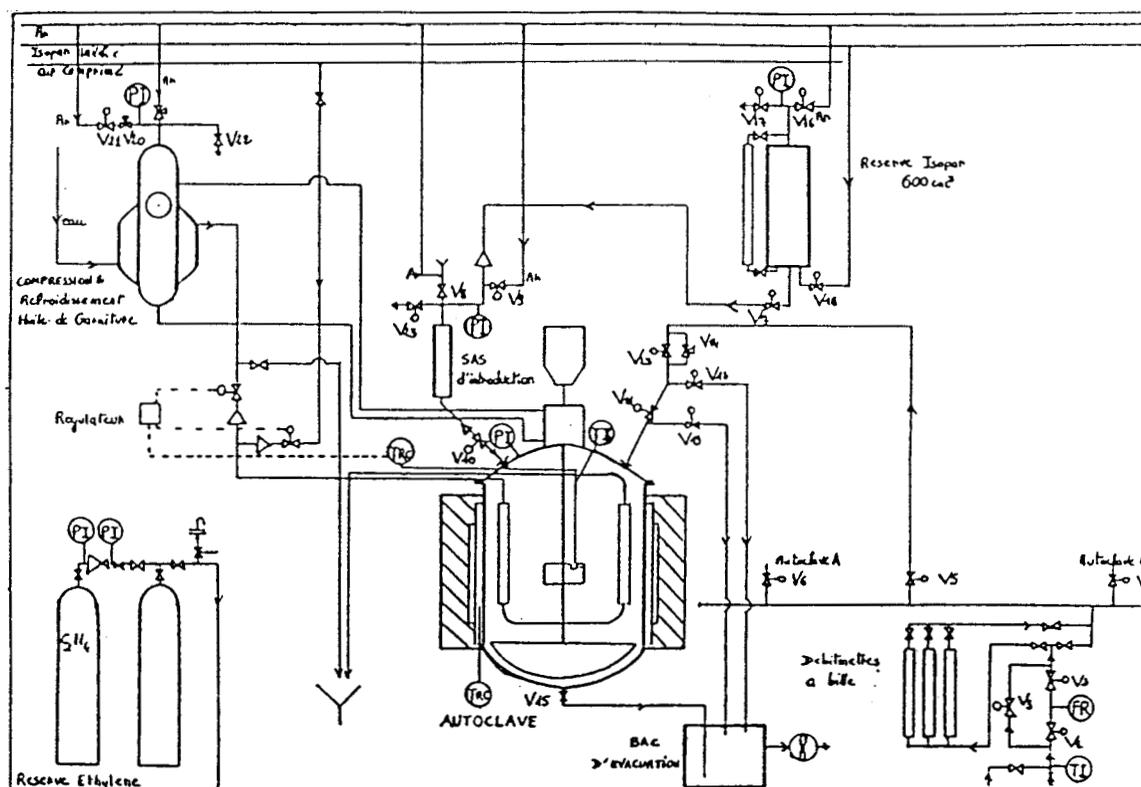


Schéma V.4 : Autoclave de polymérisation.

II.3.2.1 L'autoclave :

L'autoclave a une capacité d'un litre. Il est muni :

- d'une résistance électrique pour le chauffage du milieu réactionnel.
- d'un sas d'injection de 20 ml qui permet l'injection de la suspension catalytique.
- d'un manomètre de pression 0 - 10 bars muni en dérivation d'un disque de rupture 10 bars.
- d'un agitateur.
- d'un thermocouple pour réguler la température du milieu réactionnel.
- d'une arrivée d'éthylène.
- d'une vanne de fond pour l'évacuation de la solution de polymères.

II.3.2.2 Les circuits fluides.

Le circuit éthylène , alimenté par une bouteille d'éthylène de grande pureté, est muni d'une série de débitmètres qui permettent de mesurer les débits d'éthylène qui varient de 100 l/h à 3000 l/h .

Le circuit azote permet l'injection de la suspension catalytique par surpression ainsi que de travailler sous gaz inerte pendant les passivations de l'autoclave.

III Protocole expérimental.

III.1 Electrochimie.

III.1.1 Voltampérométrie cyclique.

Le principe de la voltammétrie cyclique est de réaliser une microélectrolyse sur électrode de platine en régime de diffusion non stationnaire. On suit l'intensité en fonction du balayage du potentiel appliqué à l'électrode de travail. Le montage utilisé est un montage classique à trois électrodes.

-l'électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$: l'ion chlorure est fourni par une solution de chlorure de tétrabutylammonium à 0,02 M/l.

-l'électrode de travail : une électrode tournante de platine.

-l'électrode auxiliaire : un fil de platine.

L'appareillage utilisé est composé d'un potentiostat Tacussel PRT 200 1X muni d'un tiroir générateur de signaux triangulaires, d'une table traçante T6M 101 et d'un millivoltmètre Tacussel Aries 2000.

Nous travaillons en présence de sel de fond (NBu_4Cl) à la concentration de 0,05 M. Nous traçons le voltammogramme du solvant avant d'introduire le chlorure du métal de transition à une concentration de 5 mM. L'étude électrochimique est alors mise en oeuvre .

III.1.2 Coulométrie à potentiel imposé

L'électrolyse à potentiel cathodique imposé est réalisée à l'aide d'un potentiostat délivrant une tension E tel que $E_{AC} = (V_A - V_C) + RI$ où V_A et V_C sont respectivement les potentiels anodique et cathodique. Le potentiel cathodique est imposé à l'aide du potentiostat. RI est la chute ohmique qui représente la plus grande partie de la tension à appliquer.

La coulométrie à potentiel imposé a été effectuée à l'aide d'un potentiostat Tacussel PRT 200 1X , d'un millivoltmètre Aries 2000 , d'un intégrateur Tacussel TGGN et d'un enregistreur Ti 20G ou d'un enregistreur TiLog 101.

Le montage électrique est de type classique à trois électrodes (schéma V.5) :

-l'électrode de référence $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$: l'ion chlorure est fourni par une solution de chlorure de tétrabutylammonium à 0,02 M/l.

-l'électrode de travail ou cathode : panier de platine maintenu à un potentiel V_C par rapport à l'électrode de référence.

-l'électrode auxiliaire ou anode soluble : plaque de métal cylindrique. Dans notre cas, nous utilisons presque exclusivement de l'aluminium. Nous avons également utilisé du magnésium sous forme d'un barreau de 1 cm de diamètre.

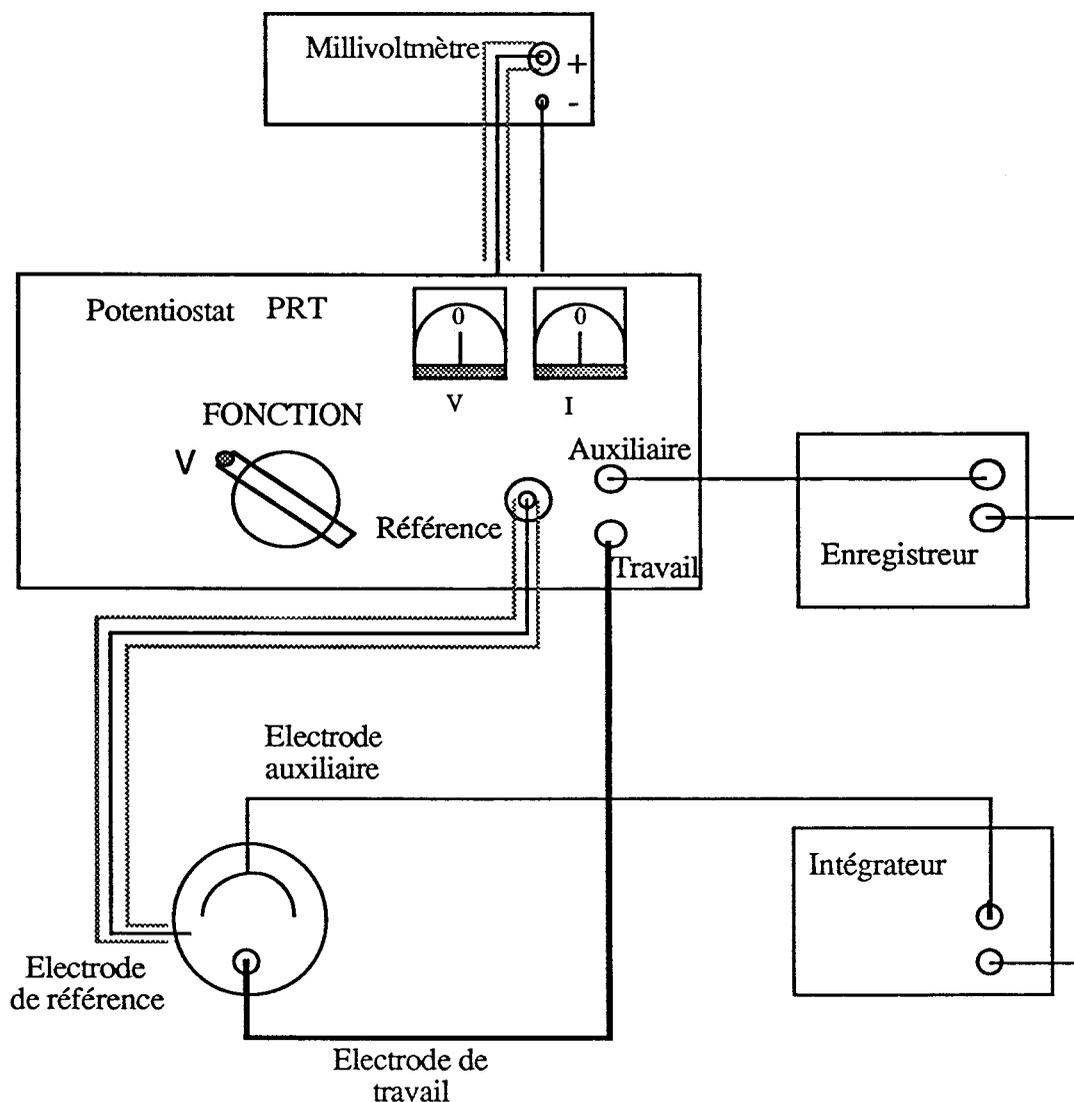


Schéma V.5 : Montage pour la coulométrie à potentiel imposé.

III.1.3 Coulométrie à potentiel régulé .

Lorsque nous travaillons à potentiel régulé, nous délivrons une différence de potentiel entre anode et cathode. Cette technique présente l'avantage de ne nécessiter qu'un montage à deux électrodes :

- une anode soluble en aluminium.
- une cathode : un panier de platine.

La mise en oeuvre est identique à la coulométrie à potentiel cathodique imposé. Nous devons seulement imposer une différence de potentiel entre anode et cathode. Nous utilisons le même appareillage que pour la coulométrie à potentiel cathodique imposé.

III.2 Tests catalytiques.

III.2.1 Polymérisation à 80°C sous 1,1 atm.

Pour l'étude prospective des nouveaux catalyseurs générés par électrochimie , un test de polymérisation simple a été retenu. Il a été mis au point au Centre de Recherches de Mazingarbe et simplement reproduit au laboratoire de chimie organique appliquée.

III.2.1.1 Conditions opératoires.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Température	:	80°C.
Pression	:	1,1 atmosphère.
Solvant	:	Isopar-L.
Rapport Al/(Ti+V)	:	100.
Vitesse d'agitation	:	environ 1100 tr/min.
Quantité catalyseur	:	0,05 millimole de Ti+V.

III.2.1.2 Mode opératoire.

Après avoir mis sous azote notre montage , nous introduisons 700 cm³ d'Isopar L en présence de 10 millimoles d'AlEt₂Cl pour effectuer la passivation du ballon de polymérisation. Cette passivation dure 30 min à 80°C. Après vidange , nous introduisons 600 cm³ d'Isopar L propre. Lorsque celui-ci est à 80°C, on ajoute la quantité d'AlEt₃ nécessaire pour que le rapport Al sur Ti + V soit de 100. Nous purgeons le montage et

saturons le solvant d'éthylène. Nous injectons alors le catalyseur. Le temps zéro de la polymérisation correspond au début de l'agitation. La polymérisation dure une heure. Pour neutraliser le catalyseur en fin de réaction, nous injectons 20 ml d'alcool éthylique. Le polymère est filtré sur buchner, lavé deux fois à l'heptane et deux fois à l'éthanol, séché à l'étuve à 100°C pendant 48 heures puis pesé.

III.2.2 Polymérisation à 200°C - 6 atm.

III.2.2.1 Mode opératoire.

La réaction de polymérisation se déroule dans l'Isopar L. On procède avant tout essai à deux passivations successives de l'autoclave. Ces passivations durent 45 mn. La deuxième est réalisée en présence de 10 millimoles de monochlorodiéthylaluminium. Après la deuxième vidange, on dégaze soigneusement l'autoclave à l'azote jusqu'à ce qu'aucune vapeur ne sorte plus par la purge. On introduit alors 600 cm³ d'Isopar propre pour la polymérisation. Lorsque celui-ci est à 200°C, le manomètre de l'autoclave indique 1 bar, pression partielle de l'Isopar L à cette température. Après un arrêt impératif de l'agitation, on décomprime à pression atmosphérique par la purge en procédant petit à petit de façon à ne pas entraîner le solvant. L'agitation est aussitôt remise en marche.

Un courant de quelques centaines de litres par heure d'éthylène est établi vers la purge puis par inversion des vannes, il est introduit dans l'autoclave. Lorsqu'aucun débit n'est plus visible sur les débitmètres, on ouvre en grand la vanne.

Le sas d'introduction est ensuite purgé à l'azote par mise en pression sous 8 bars et décompressions successives. On introduit alors 0,1 millimole de catalyseur à tester et l'activateur au rapport choisi. On complète à 10 ml avec du solvant.

L'essai proprement dit est prêt à être effectué :

1° : arrêt de l'agitation.

2° : introduction du catalyseur, mise en pression sous 8 bars, ouverture vers l'autoclave pendant une seconde environ. L'opération est effectuée une seconde fois par sécurité.

3° : remise en marche de l'agitation. Elle constitue le top zéro de la polymérisation. Dès cet instant, à partir de la cinquième seconde, la lecture de la bille se fait toutes les cinq secondes pendant une minute. L'essai est alors terminé.

4° : arrêt du flux d'éthylène et arrêt de l'agitation. Le solvant de polymérisation est évacué sans tarder par la vanne de fond vers le bac de vidange. Un balayage d'azote est ensuite établi pour chasser les vapeurs.

5° : nettoyage. On introduit 600 ml d'Isopar L propre qu'on laisse sous agitation 45 minutes pour bien dissoudre le polyéthylène restant et on procède à l'évacuation dans le bac de vidange.

6° : rinçage. Pour pratiquer un autre essai, il suffira de pratiquer un rinçage avec du monochlorodiéthylaluminium.

III.2.2.3 Expression des résultats.

La cinétique de la réaction de polymérisation Ziegler Natta est complexe. En effet, nous avons affaire en de nombreux cas à une catalyse hétérogène. De plus, de nombreuses réactions parallèles ont lieu en même temps.

Pour l'approche des grandeurs cinétiques à l'aide de l'autoclave de laboratoire, nous ne tiendrons compte que de la vitesse de polymérisation de l'éthylène et de la désactivation thermique ainsi que de celle due à l'activateur.

Les différentes valeurs accessibles sont :

K_p : constante de vitesse de polymérisation initiale exprimée en $l.M^{-1}.s^{-1}$ et calculée d'après le débit d'éthylène extrapolé au temps zéro.

K_d : constante de vitesse de désactivation du catalyseur résultant à la fois de la température et de l'alkylaluminium. Elle est exprimée en s^{-1} et se calcule en traçant la tangente à la courbe débit d'éthylène en fonction du temps à 20 secondes.

K_{d2} : constante de vitesse de désactivation du 2^{ème} ordre exprimée en $l.M^{-1}s^{-1}$.

PE : rendement en polymère en gramme rapporté à une millimole de (Ti + V), par mole par litre d'éthylène et par minute de polymérisation.

$\Delta \Theta$: exothermie lors de la polymérisation.

Toutes ces valeurs sont calculées à l'aide d'un HP 1000. Le service de catalyse et le service informatique ont aussi mis au point un système d'acquisition et de traitement de données qui automatise complètement le test de polymérisation.

IV Méthodes d'analyses.

IV.1 Dosages.

IV.1.1 Dosage par absorption atomique.

Ces dosages ont été réalisés au service analyse du Centre de Recherches Nord de Mazingarbe. Cette technique nécessite une minéralisation des éléments à doser. Une attaque par H_2SO_4 a été réalisée à chaud afin d'obtenir une solubilisation totale du catalyseur. La détermination de la teneur en élément à doser se fait à l'aide de solutions étalons.

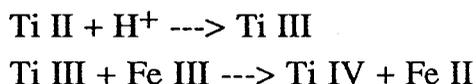
IV.1.2 Dosage d'oxydo-réduction.

Des dosages d'oxydo-réduction du titane ont été réalisés sur les préparations chimiques afin de déterminer les degrés d'oxydation du titane avant et après introduction de BEM. La méthode de dosage utilisée est celle de J.C.W.CHIEN, J.C.WU et C.I KUO (29).

Tous les dosages ont été réalisés sous azote. La méthode de dosage qui a été utilisée est la suivante :

1) Dosage du Ti II + Ti III.

Le principe est l'oxydation du Ti II en Ti III, le Ti III étant ensuite oxydé en Ti IV par Fe III, le Fe II étant dosé par le dichromate de potassium.



Dans un ballon de 250 cm³ :

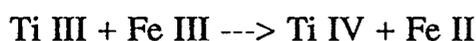
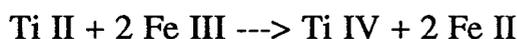
- on introduit 2 cm³ de solution catalytique (pour une concentration en Ti \approx 30 mM).
- on introduit 25 cm³ d'une solution de HCl 2N (préparée dans de l'eau distillée et dégazée).
- on agite pendant 15 minutes.
- on introduit 5 cm³ de solution de Fe III 0,2N (préparée dans de l'eau distillée et dégazée).
- on agite pendant 15 minutes.
- on ajoute :

- 50 cm³ d'eau distillée et dégazée.
- 5 cm³ d'une solution de H₂SO₄ 2N.
- 5 cm³ de H₃PO₄ concentré.
- 1 cm³ de diphénylamine sulfonate de sodium à 0,2%
(coloration vert pâle).

On dose par K₂Cr₂O₇ 0,003 N jusqu'à la coloration violette.

2) Dosage de 2 Ti II + Ti III.

Le principe est l'oxydation du Ti II et Ti III en Ti IV par le Fe III, le Fe II étant dosé par K₂Cr₂O₇.



Dans un ballon de 250 cm³ :

- on introduit 2 cm³ de solution catalytique.
- on introduit 5 cm³ de solution de Fe III 0,2N (préparée dans de l'eau distillée et dégazée).
- on agite pendant 15 minutes.
- on ajoute :
 - 50 cm³ d'eau distillée et dégazée.
 - 5 cm³ d'une solution de H₂SO₄ 2N.
 - 5 cm³ de H₃PO₄ concentré.
 - 1 cm³ de diphénylamine sulfonate de sodium à 0,2%
(coloration vert pâle).

On dose par K₂Cr₂O₇ 0,003 N jusqu'à la coloration violette.

3) Dosage du titane total.

Le principe est la réduction du titane sous forme III et IV en Ti II par le triéthylaluminium, le Ti II étant ensuite dosé suivant le premier dosage.



Dans un ballon de 250 cm³ :

- on introduit 2 cm³ de solution catalytique.
- on ajoute 1 cm³ d'une solution de AlEt₃ 1M dans l'Isopar.
- on agite pendant 15 minutes.
- on introduit 25 cm³ d'une solution de HCl 2N (préparée dans de l'eau distillée et dégazée).
- on agite pendant 15 minutes.
- on introduit 5 cm³ de solution de Fe III 0,2N (préparée dans de l'eau distillée et dégazée).
- on agite pendant 15 minutes.
- on ajoute :
 - 50 cm³ d'eau distillée et dégazée.
 - 5 cm³ d'une solution de H₂SO₄ 2N.
 - 5 cm³ de H₃PO₄ concentré.
 - 1 cm³ de diphénylamine sulfonate de sodium à 0,2% (coloration vert pâle).

On dose par K₂Cr₂O₇ 0,003 N.jusqu'à la coloration violette.

IV.2 Résonance Magnétique Nucléaire proton.

Les spectres ont été réalisés sur un appareil BRUCKER WP 400 MHz (réf : CD₂Cl₂ = 5,34 ppm).

IV.3 Chromatographie en Phase Gaz.

Les chromatogrammes ont été réalisés sur un appareil Delsi série 30.

V.4 Spectrométrie de Masse.

Les spectres de masse ont été réalisés sur un appareil Riber 10-10 couplé à un chromatographe en phase gazeuse Delsi série 30.

IV.5 Spectroscopie de photoélectrons X.

L'appareil utilisé est un KRATOS Type AEI ES 200B.

Puissance utilisée : 300W (12 kV-25 mA).

Source : Al (AlK_α 1486,6).

Référence : C_{1s} à 285 eV.

IV.6 Etudes granulométriques.

La distribution en taille des particules a été déterminée sur un appareil HORIBA à absorption de lumière du type CAPA 700.

IV.7 Détermination d'aire spécifique (B.E.T).

Les aires spécifiques ont été déterminées sur un appareil QUANTACHROME Type Quantasorb Junior avec un mélange hélium N60 et azote N60.

V Synthèses.

V.1 Catalyseur par voie électrochimique.

V.1.1 Préparation.

La préparation du système électrochimique comporte trois étapes :

- la première étape est l'électroréduction du TiCl_4 à potentiel réglé ($V=50V$ cathodique) : dans une cellule en verre, on introduit une 1 millimole de TiCl_4 (ou plusieurs si on veut une solution plus concentrée) en solution dans 34 cm^3 de DCE auquel on ajoute 1 cm^3 d'hexène-1. On effectue ensuite la coulométrie en faisant passer 289,5 coulombs (ou plus suivant la concentration en titane : un Faraday par mole de titane introduite) entre anode d'aluminium et cathode de platine. L'anode est préalablement décapée à l'acide chlorhydrique, rincée à l'eau puis à l'acétone, séchée à l'étuve, et pesée. Après l'électroréduction, on obtient le catalyseur électrochimique au stade 1 ; on retire le porte-électrode, on rince l'électrode à l'acétone, on la sèche à l'étuve et on la pèse à nouveau afin de déterminer la quantité d'aluminium dissous.

- la deuxième étape est l'ajout du BEM (1,33M dans l'hexane). On ajoute goutte à goutte $4,5 \text{ cm}^3$ à la suspension électrochimique et on laisse agiter pendant une heure : on obtient ainsi le catalyseur électrochimique au stade 2.

- la troisième étape est l'ajout du VOCl_3 . On ajoute au stade 2, 1 cm^3 de VOCl_3 1M dans l'Isopar L et on laisse agiter pendant une heure. On obtient le catalyseur électrochimique au stade 3.

V.1.2 Réaction du benzaldéhyde, de la benzophénone et du toluène.

Benzaldéhyde (35).

Après électroréduction de 3 millimoles de TiCl_4 (afin d'avoir une concentration plus grande) suivant la méthode décrite ci-dessus, trois millimoles de benzaldéhyde sont introduites au stade 1. On laisse sous agitation 2 heures à 35°C puis on hydrolyse par une solution de soude à 20%. On extrait plusieurs fois à l'éther. On lave à l'eau les phases étherées puis on les sèche sur $\text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et on concentre au rotavapeur. Les produits sont analysés par CPG couplée à un spectromètre de masse.

Benzophénone et toluène (36).

On prépare une suspension électrochimique concentrée comme décrit précédemment (solution concentrée) puis on ajoute 3 millimoles de benzophénone (ou de toluène). On laisse sous agitation pendant une heure à 70°C puis on hydrolyse par le minimum d'eau en présence de triéthylamine et d'hydroxyde de calcium. La suspension hydrolysée est filtrée et le solide lavé à l'éther. Les phases organiques sont rassemblées, concentrées et passées sur alumine basique. Les produits sont analysés par CPG couplés à un spectromètre de masse.

V.1.3 Hydrolyse de la suspension électrochimique.

On prépare une suspension électrochimique concentrée à 3 millimoles de titane pour 34 cm^3 de solvant puis on refroidit cette suspension à zéro degré. On a pris soin d'installer une ampoule à gaz sur un des rodages de la cellule électrochimique dans laquelle on a fait le vide. On hydrolyse alors la suspension électrochimique avec le minimum d'acide sulfurique à 5%. Une fois l'hydrolyse terminée (la suspension change d'aspect et devient verdâtre), on recueille les gaz d'hydrolyse dans l'ampoule à gaz. Une analyse chromatographique et une spectrométrie de masse sont réalisées sur cet échantillon.

V.2 Préparation de l'alkylaluminium par voie électrochimique.

L'alkylaluminium électrochimique a été préparé dans le DCE suivant le mode opératoire décrit par Mottus et Ort (27).

Afin de rendre le DCE plus conducteur, on ajoute à 400 cm^3 de solvant, $36\text{ }\mu\text{l}$ (2mmol) d'eau distillée et dégazée. On agite jusqu'à dissolution complète et on ajoute 0,267 g (2mmol) d' AlCl_3 bisublimé. On laisse agiter pendant une nuit. On obtient une

solution colorée en orange que l'on introduit dans une cellule électrochimique. On réalise une coulométrie à potentiel réglé $V = 50V$ suivant la même méthode que celle décrite pour l'électroréduction du $TiCl_4$. On fait passer la quantité de courant voulue sachant qu'on dissout une mole d'aluminium par Faraday.

V.3 Préparation du catalyseur par voie chimique.

Les catalyseurs chimiques ont été obtenus par réduction des solvants chlorés en présence de $TiCl_4$. L'aluminium est décapé par l'acide chlorhydrique, pesé et découpé en morceaux de quelques mm^2 . Il est ensuite dégazé dans un tube de Schlenk puis on ajoute le $TiCl_4$ dilué dans le solvant chloré correspondant et 1 cm^3 d'hexène-1. On maintient ensuite à $40^\circ C$ sous agitation. Les quantités de réactifs et solvant ainsi que les durées de réaction sont rassemblées dans le tableau suivant :

Solvant utilisé en cm^3	Quantité de solvant	Quantité de $TiCl_4$ en mmole	Quantité d'aluminium dissous en mmole	Durée et température de l'attaque	Quantité de BEM 1,33M en cm^3 (pour le test)
dichlorométhane	48	1,37	4,11	5 jours	6,2
dichloro-1,2 éthane	35	1,01	3,03	2 jours	4,5
dichloro-1,3 propane	36	1,06	3,18	12 heures	4,8
dichloro-1,4 butane	41	1,19	3,57	6 heures	5,4
dichloro-1,5 pentane	38	1,20	3,35	4 heures	5
dichloro-1,6 hexane	43,5	1,27	3,81	3 heures	5,7
dichloro-1,10 décane	39	1,13	3,4	3 heures	5,1

Après une durée variable suivant le solvant utilisé, l'aluminium s'est totalement dissous et on obtient une suspension brune d'aspect semblable à celui des suspensions préparées par voie électrochimique. On effectue alors un test de polymérisation après ajout goutte à goutte de BEM aux quantités indiquées de manière à obtenir un rapport Mg/Ti = 6.

Un spectre RMN ^1H a été réalisé sur le liquide surnageant après centrifugation avant ajout de BEM pour chaque suspension (spectres en annexe).

Une détermination du degré d'oxydation du titane par dosage d'oxydo-réduction avant et après ajout de BEM a également été réalisée sur chaque suspension.

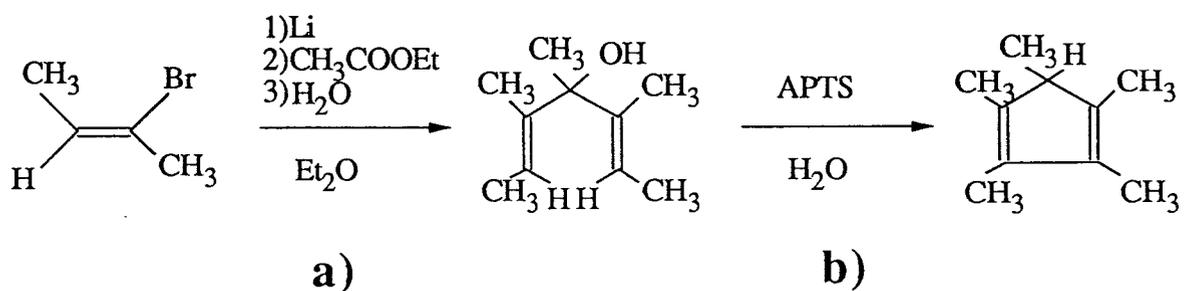
V.4 Préparation de l'alkylaluminium par voie chimique.

La méthode de préparation est semblable à celle décrite précédemment. La différence est qu'il n'y a ni TiCl_4 , ni hexène-1.

Après dissolution de l'aluminium (sauf dans le cas du DCM), le liquide est prélevé, le solvant évaporé et le solide redissous dans un minimum de CD_2Cl_2 et analysé par RMN ^1H .

V.5 Synthèse du pentaméthylcyclopentadiène.

La synthèse est résumée sur le schéma suivant :



Nous avons suivi le mode opératoire proposé par Bercaw (69).

a) Dans un tricol de 2 l muni d'une agitation mécanique, on introduit, sous argon, 1220 cm^3 d'éther distillé, 8 g (1,1 mole) de lithium, puis en une demi-heure 79,2 g (0,58 mole) de bromo-2butène-2. La réaction est instantanée et légèrement exothermique.

Après une heure d'agitation à température ambiante, on ajoute goutte à goutte 24,1 g (0,28 mole) d'acétate d'éthyle en solution dans 28 cm^3 d'éther. La réaction étant exothermique, l'addition est effectuée de sorte à ne pas dépasser 35°C . La suspension

blanche obtenue est versée lentement dans 760 cm³ d'eau saturée en chlorure d'ammonium. Le pH de la phase aqueuse est ajusté à 9 par addition d'HCl. La phase étherée est extraite, séchée avec Na₂SO₄, puis concentrée.

b) Dans un tricol muni d'un réfrigérant et placé sous argon, on introduit le composé jaune obtenu ci-dessus, puis goutte à goutte 4,95 g (0,032 mole) d'acide p.toluène sulfonique dissous dans 114 cm³ d'éther. La réaction est exothermique (reflux de l'éther) et immédiate.

La solution devenue orange, puis marron, est agitée 5 à 10 minutes, puis versée dans 300 cm³ d'une solution saturée en bicarbonate et contenant 2,7 g de Na₂CO₃.

La phase étherée est extraite, séchée avec Na₂SO₄, puis concentrée. On obtient 26 g d'une huile jaune que l'on distille sur colonne à bande tournante.

- Rendement brut : 65 %.

- Pureté CPV (après purification) : 99,9%.

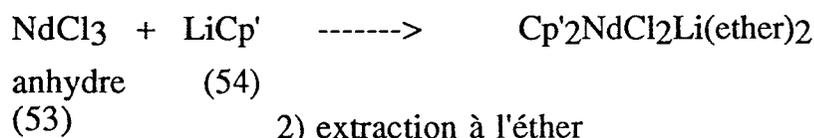
- RMN ¹H (CDCl₃) δ : 1,1 (d, 3 H, CH₃) ; 1,9 (d, 12H, CH₃) ; 2,6 (q, 1H, H).

Ce composé est conservé sous azote au congélateur.

V.6 Synthèse de Cp'₂NdCl₂Li(OEt)₂.

Cette synthèse est résumée sur le schéma suivant :

1) THF 12h à reflux



V.6.1 Déshydratation de NdCl₃ (64).

Le NdCl₃ · 6H₂O (20 g) est mis en suspension dans SOCl₂ (50 cm³). On porte à reflux pendant 4 heures. Le SOCl₂ est ensuite distillé et NdCl₃ déshydraté est maintenu sous vide dynamique en présence de potasse pendant 4 heures.

V.6.2 Synthèse de LiCp' (65).

5 g de Cp' (0,036 mmole) sont dilués dans 30 cm³ de pentane. On ajoute 1,1 équivalent de BuLi 1,6 M dans l'hexane (soit 25 cm³). Un précipité blanc apparaît. Après une nuit d'agitation, on évapore le solvant. Il reste le LiCp' sous forme d'un solide blanc.

V.6.3 Synthèse de Cp'₂NdCl₂Li(OEt)₂ (61).

Au LiCp' préparé précédemment, on ajoute 4,5 g de NdCl₃ anhydre et 193 cm³ de THF. On porte à reflux pendant 12 heures. On évapore ensuite le solvant et on lave le solide plusieurs fois avec 100 cm³ d'éther. On rassemble les fractions d'éther que l'on concentre jusqu'au tiers du volume. On laisse ensuite recristalliser au congélateur. Des cristaux bleus de Cp'₂NdCl₂Li(OEt)₂ apparaissent au fond du tube.

Bibliographie

Bibliographie

- 1- G.Natta, I.Pasquon,
The Kinetics of Stereospecific Polymerization of α -olefins,
Advances in Catalysis, **11**, N.Y., Academic Press (1959).
- 2- G.Natta, P.Corradini, G.Allegra,
J.Polym.Sci., **51**, 399 (1961).
- 3- G.Natta, P.Corradini, G.Allegra,
Atti.Accad.Nazi., Lincei Rend.,**26**, 155 (1959).
- 4- E.Tornqvist, C.W.Seelback, A.W.Langer,
U.S Patent 3 182 252 (1964).
- 5- E.Tornqvist, J.Richardson, Z.W.Wilchinsky, R.W.Looney,
J.Catal.,**8**, 189 (1967).
- 6- K.Soga, S.Katano, Y.Akimoti, T.Kagiya,
Polym.J., **5**, 128 (1973).
- 7- J.C.W.Chien, J.T.T.Hsieh,
Coordination Chemistry, A memorial to Karl Ziegler,
J.C.W.Chien (Ed), N.Y, Academic Press (1975).
- 8- J.C.W.Chien, J.T.T.Hsieh,
J.Polym.Sci., **14**, 1915 (1976).
- 9- I.Yu Yermakov,
Catal.Rev.Sci.Eng., **13**(1), 77 (1976).
- 10- V.A.Zakharov, N.B.Chumayevskii, S.I.Maktarulin, G.D.Bukatov, Yu Yermakov,
Reaction Kinetics and Catalysis Letters, **2**, 329 (1975).
- 11- A.Baulin, V.Sokolov, A.Semenova, N.M.Chirkov, L.Shalayeva,
Vys.Soedin, A17, **1**, 46 (1975).
- 12- I.Yu Yermakov, V.A.Zahharov,
Coordination Chemistry, A memorial to Karl Ziegler,
J.C.W.Chien (Ed), N.Y, Academic Press (1975).
- 13- P.Cossee,
J.Catal., **3**, 80 (1964).
- 14- E.J.Arlman,
J.Catal.,**3**, 89 (1964).
- 15- P.Cossee, E.J.Arlman,
J.Catal.,**3**, 99 (1964).

- 16- L.Rodriguez, H.Van Looy,
J.Polym.Sci., A1(4), 1905 (1966).
- 17- K.J.Ivin, J.J.Rooney, C.D.Stewart, M.L.H.Green, R.Mahtab,
J.Chem.Soc., Chem.Comm., 604 (1978).
- 18- M.L.H.Green,
Pure Appl.Chem.,**50**, 27 (1978).
- 19- E.R.Evitt, R.G.Bergman,
J.Am.Chem.Soc., **101**, 3973 (1979).
- 20- L.Clawson, J.Soto, S.L.Buchwald, M.L.Steigerwald, R.H.Grubbs,
J.Am.Chem.Soc., **107**, 3377 (1985).
- 21- C.A.Jolly, D.S Marynick,
J.Am.Chem.Soc., **111**, 7968, (1989).
- 22- H.W.Turner, R.R.Schrock,
J.Am.Chem.Soc., **104**, 2331 (1982).
- 23- N.M.Doherty, J.E.Bercaw,
J.Am.Chem.Soc., **107**, 2670 (1985).
- 24- J.M.Brusson,
Thèse de Docteur Ingénieur, Lille (1988).
- 25- G.Natta, I.Pasquon, A.Zambelli,
J.Am.Chem.Soc., **84**, 1488 (1962).
- 26- M.Gilet, A.Mortreux, J.C.Folest, F.Petit,
J.Am.Chem.Soc., **105**, 3876 (1983).
- 27- E.H.Mottus, M.R.Ort,
J.Electrochem.Soc., Electrochem.Sci., 117(7), 885 (1970).
- 28- I.L.Dubnikova, I.N.Meshkova,
Vysokomol.Soyed., 19(5), 1101 (1977).
- 29- J.C.W.Chien, J.C.Wu, C.I.Kuo,
J.Polym.Sci., Polym.Ed., **20**, 2019 (1982).
- 30- G.A.Olah, O.Farooq, S.Morteza, F.Farnia, M.R.Bruce, F.L.Clouet, P.R.Morton,
G.K.Surya Prakash, R.C.Stevens, R.Bau, K.Lammertsma, S.Suzer, L.Andrews,
J.Am.Chem.Soc., **110**, 3231 (1988).
- 31- The Aldrich Library of NMR Spectra, Edition II.
- 32-K.Ziegler et al.,
Liebig's Ann.Chem., **589**, 113 (1954).

- 33- F.N.Tebbe, G.W.Parshall, G.S.Reddy,
J.Am.Chem.Soc., **100**, 3611 (1978).
- 34- J.J.eisch, A.Piotrowski,
Tetra.Lett., 24(20), 2043 (1983).
- 35- T.Kauffmann, R.Abeln, S.Welke, D.Wingbermhühle,
Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 25(10), 909 (1986).
- 36- A.Piotrowski, D.B.Malpass, M.P.Boleslawski, J.J.Eisch,
J.Org.Chem.,**53**, 2829 (1988).
- 37- M.Furuta,
J.Polym.Sci., Polym.Phy.Ed., **19**, 135 (1981).
- 38- J.M.Birmingham, G.Wilkinson,
J.Am.Chem.Soc., **78**, 42 (1986).
- 39- H.Olivier,
Thèse, Paris VI (1989).
- 40- W.E.Billups, M.M.Konarski, R.H.Hauge, J.L.Margrave,
J.Am.Chem.Soc., **102**, 7393 (1980).
- 41- G.A.Ozin, D.F.McIntosh, J.A.Mitchell,
J.Am.Chem.Soc., **103**, 1574 (1981).
- 42- A.H.Janowicz, R.G.Bergman,
J.Am.Chem.Soc., **104**, 352 (1982).
- 43- J.K.Hoyano, W.A.G.Graham,
J.Am.Chem.Soc., **104**, 3732 (1982).
- 44- P.L.Watson,
J.Am.Chem.Soc., **105**, 6491 (1983).
- 45- E.O.Fisher, H.Fisher,
J.Organom.Chem., **6**, 141 (1966).
- 46- P.L.Watson,
J.Chem.Soc, Chem.Comm., 652 (1980).
- 47- W.J.Evans, A.L.Wayda,
J.Chem.Soc, Chem.Comm., 706 (1981).
- 48- P.L.Watson, D.C.Roe,
J.Am.Chem.Soc., **104**, 6471 (1982).
- 49- P.L.Watson,
J.Am.Chem.Soc., **104**, 337 (1982).

- 50- D.G.H.Ballard, A.Courtis, J.Holton, J.McMeeking, J.Pearce,
J.Chem.Soc, Chem.Comm., 994 (1978).
- 51- S.Poggio, M.Brunelli, U.Pedretti, G.Lugli,
Nato Asi, Urbino, sept.1978.
- 52- A.Mazzei,
Organometallics of the f-elements,
T.J.Marks and R.D.Fisher Eds., D.Reidel Publ. (1979).
- 53- N.N.Chigir, I.Sh.Guzman, O.K.Sharaev, E.I.Tiniakova, B.A.Dolgoplosk,
Dokl.Akad.Navk SSSR, 263(2), 375 (1981).
- 54- A.A.Panasenko, V.N.Odinokov, Yu.B.Monakov, L.M.Khalilov, A.S.bezgina,
V.K.Ignatyuk, S.R.Rafikov,
Vysokomol.Soedin.Ser.B, 19, 656 (1977).
- 55- D.Xie, C.Zhong, N.Yuan, Y.Sun, S.Xiao, J.Ouyang,
Kao Fen Tzu T'ung Hsun (China), 233 (1979).
- 56- S.Wang, X.Zhao, F.Wang,
Polym. Commun.(China), 5, 347, (1983).
- 57- Z.Shen, M.Yang, M.F.Farona,
Inorg.Chim.Acta, Lanth.Actin., 94, 26 (1983).
- 58- Y.Cao, F.Wang et al.,
Kexue Tongbao, 3, 153 (1983).
- 59- F.Wang, X.Zhao, Z.Gong, W.Zhang, Y.Cao, Q.Yang, R.Qian,
J.Wuhan Univ.Nat.Sci.Edn. (China), 4, 83 (1983).
- 60- Y.Cao, R.Quian, F.Wang, X.Zhao,
Makromol.Chem.Rapid Commun., 3, 687 (1982).
- 61- G.Jeske, H.Lauke, H.Mauermann, P.N.Swepston, H.Schumann, T.J.Marks,
J.Am.Chem.Soc., 107, 8091 (1985).
- 62- M. E. Thompson and J. E. Bercaw,
Pure and Appl.Chem., 56(1), 1 (1984).
- 63- P. L. Watson and G. W. Parshall,
Acc.Chem.Res., 18, 51 (1985).
- 64- A. R. Pray,
Inorg.Syntheses, 5, 153 (1957).
- 65- M. A. Lyle and S. R. Stoberat,
Inorg. Syntheses, 17, 178.
- 66- A. H. Cowley and R. A. Kemp,
Synth.React.Inorg.Met.Org.Chem., 11(6), 591 (1981).



67- J.L.Martin,
U.S Pat., 4 617 361 (1986).

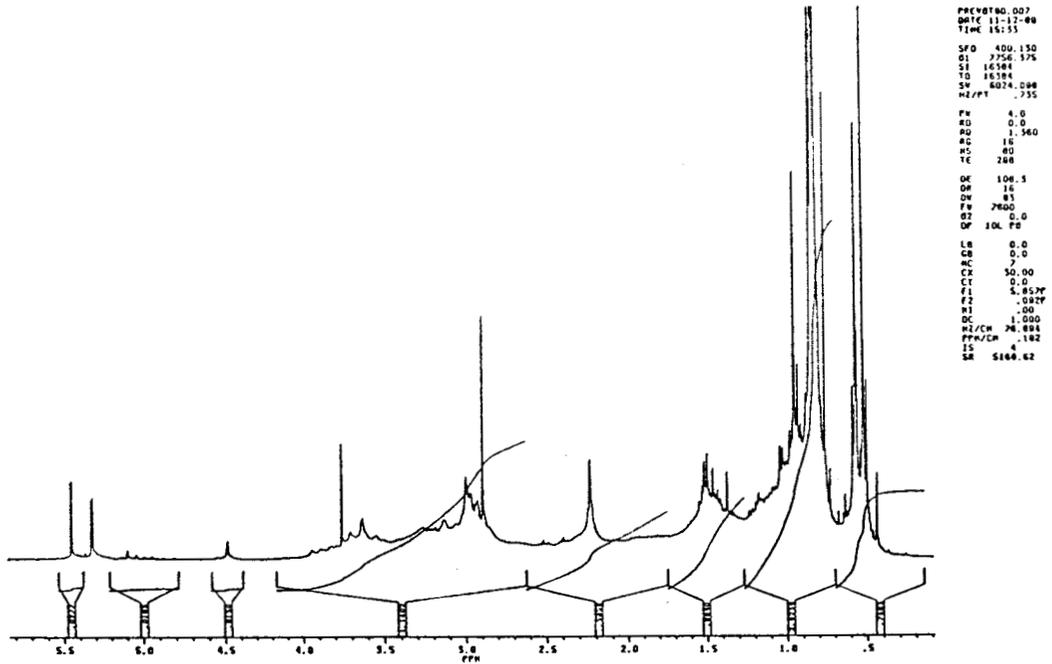
68- J.L.Martin,
J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., **22**, 3843 (1984).

69- R.S.Threlkel, J.E.bercaw,
J.Org.Chem., **136**, 1 (1977).

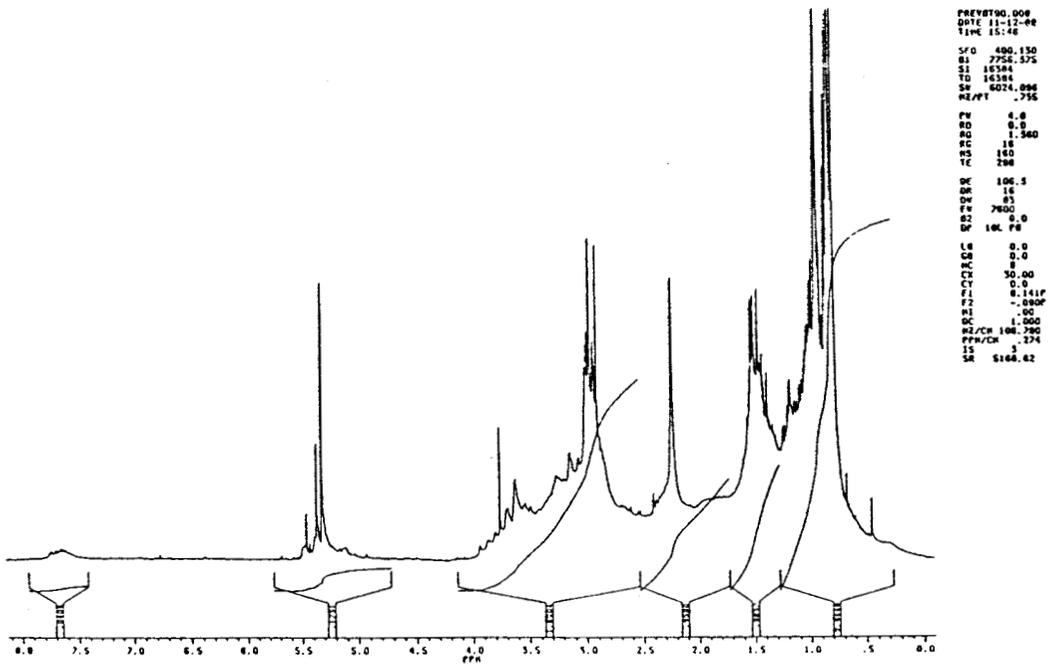
Annexes

Annexes	Page
Spectre 1 : Alkylaluminium généré par voie électrochimique : Q= 230 Coulombs.	102
Spectre 2 : Alkylaluminium généré par voie électrochimique : Q= 430 Coulombs.	102
Spectre 3 : Alkylaluminium généré par voie électrochimique : Q=289,5 Coulombs.	103
Spectre 4 : Découplage de spin : irradiation à 1200 Hz	103
Spectre 5 : Découplage de spin : irradiation à 600 Hz.	103
Spectre 6 : Alkylaluminium généré dans le dichlorométhane en présence de TiCl ₄ .	104
Spectre 7 : Alkylaluminium généré dans le 1,2-dichloroéthane en présence de TiCl ₄ .	104
Spectre 8 : Alkylaluminium généré dans le 1,3-dichloropropane en présence de TiCl ₄ .	105
Spectre 9 : Alkylaluminium généré dans le 1,4-dichlorobutane en présence de TiCl ₄ .	105
Spectre 10 : Alkylaluminium généré dans le 1,5-dichloropentane en présence de TiCl ₄ .	106
Spectre 11 : Alkylaluminium généré dans le 1,6-dichlorohexane en présence de TiCl ₄ .	106
Spectre 12 : Alkylaluminium généré dans le 1,3-dichloropropane.	107
Spectre 13 : Alkylaluminium généré dans le 1,4-dichlorobutane.	107
Spectre 14 : Alkylaluminium généré dans le 1,5-dichloropentane.	108
Spectre 15 : Alkylaluminium généré dans le 1,6-dichlorohexane.	108
Spectre 16 : Dichlorométhane.	109
Spectre 17 : 1,2-Dichloroéthane.	109
Spectre 18 : 1,3-Dichloropropane.	109
Spectre 19 : 1,4-Dichlorobutane.	110
Spectre 20 : 1,5-Dichloropentane.	110
Spectre 21 : 1,6 Dichlorohexane.	110

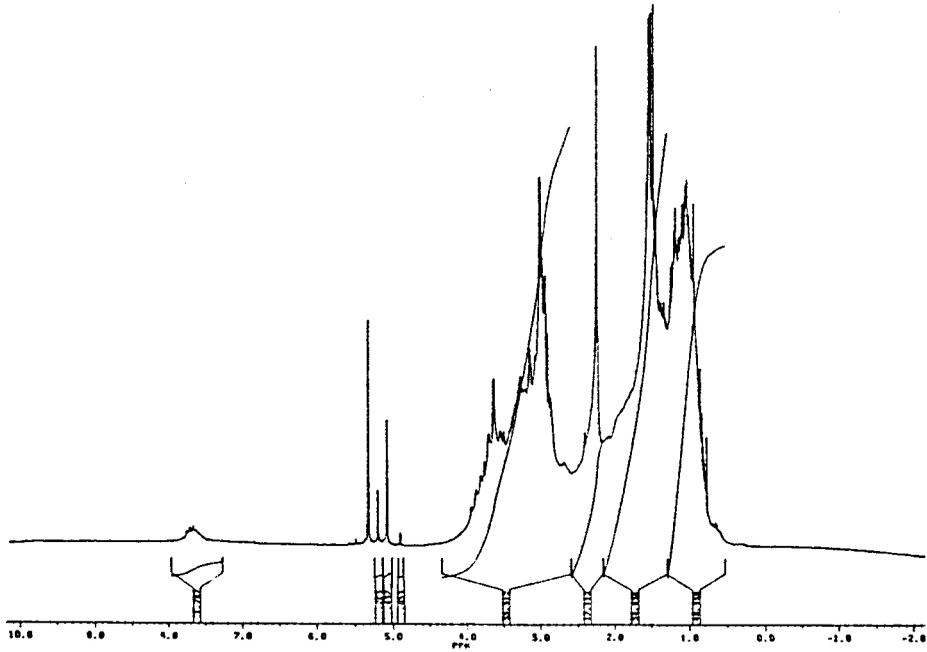
Figure 1 : Voltammétrie cyclique du TiCl_4 dans le DCE en présence de NBu_4Cl .	111
Figure 2 : Voltammétrie cyclique du Nd métallique dans le DCE en présence de NBu_4PF_6 .	111
Figure 3 : Voltammétrie cyclique de l'octanoate de néodyme dans le DCE en présence de NBu_4PF_6 .	112
Figure 4 : Voltammétrie cyclique du chlorure de néodyme dans le DCE en présence de NBu_4PF_6 .	112



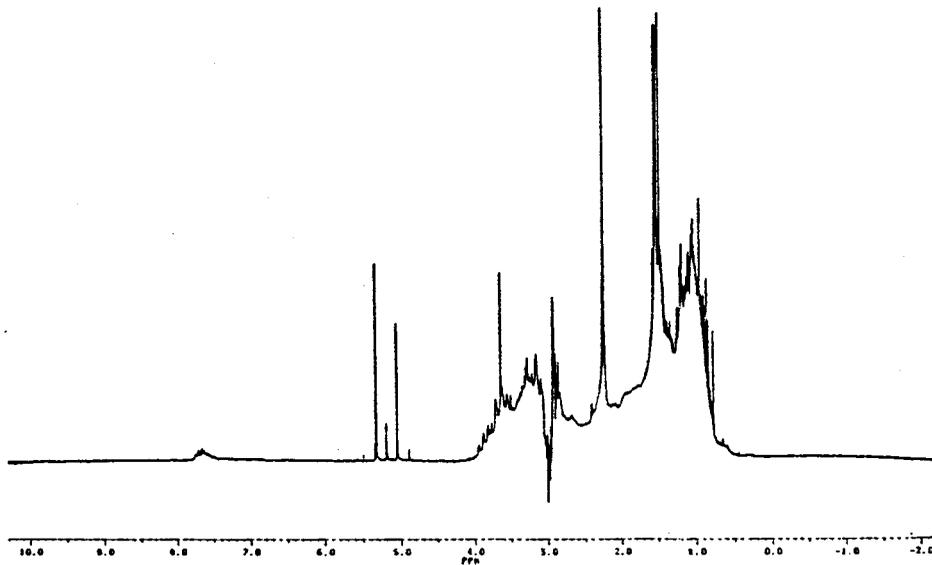
Spectre 1 : Alkylaluminium généré par voie électrochimique
Q= 230 Coulombs.



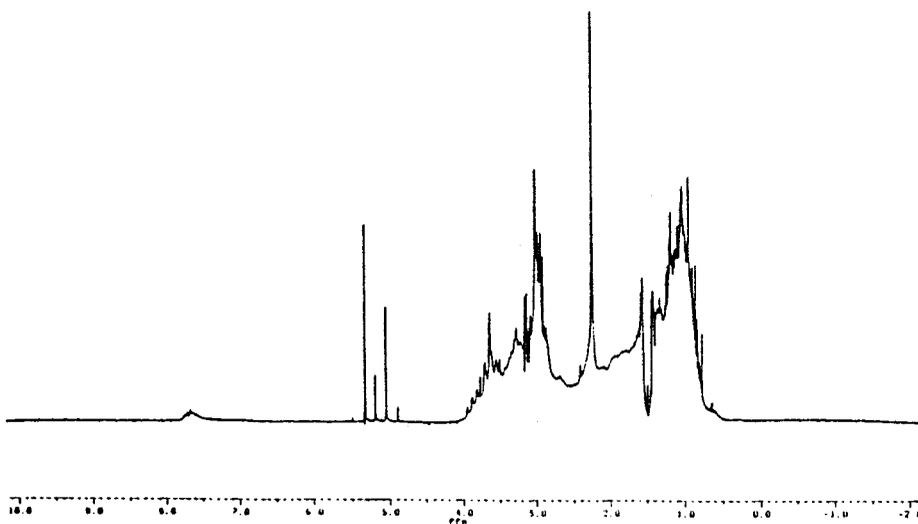
Spectre 2 : Alkylaluminium généré par voie électrochimique
Q= 430 Coulombs.



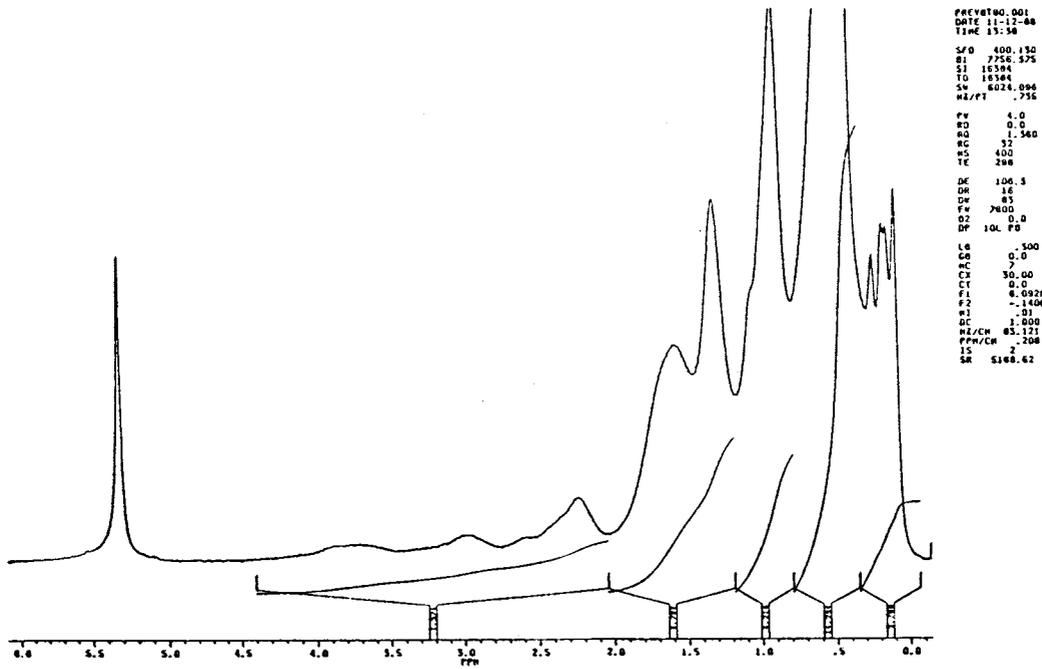
Spectre 3 : Alkylaluminium généré par voie électrochimique : $Q=289,5$ Coulombs.



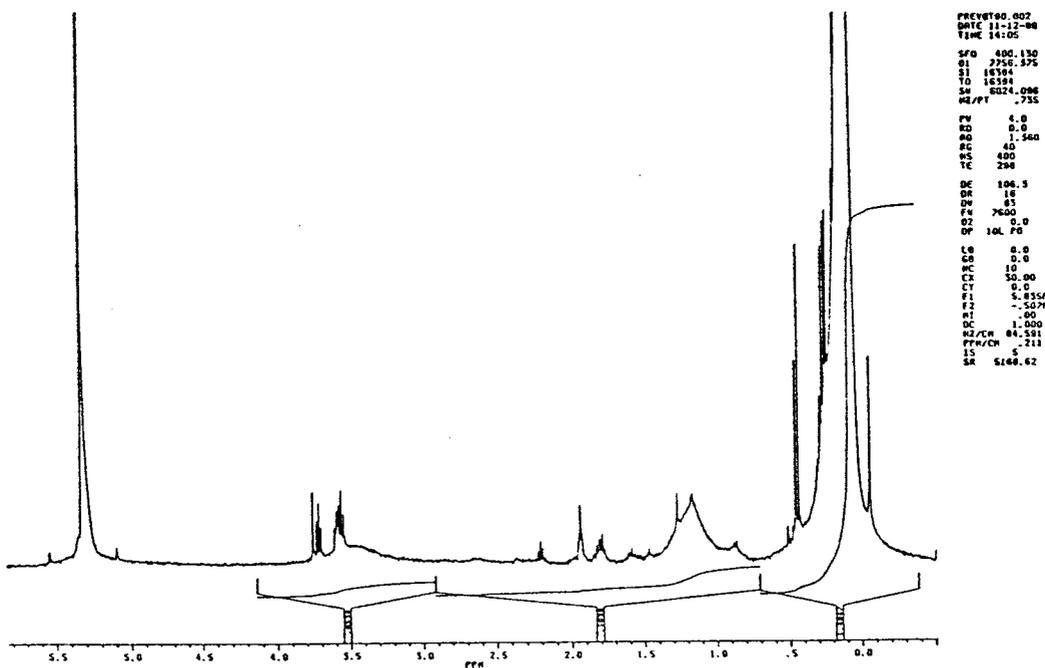
Spectre 4 : Découplage de spin : irradiation à 1200 Hz



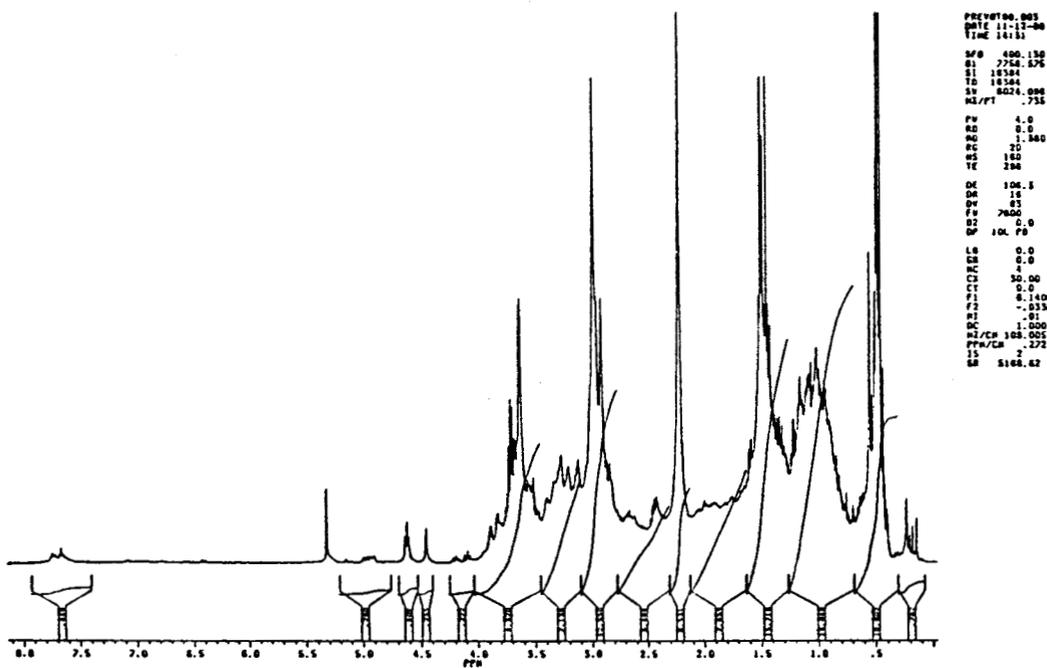
Spectre 5 : Découplage de spin : irradiation à 600 Hz.



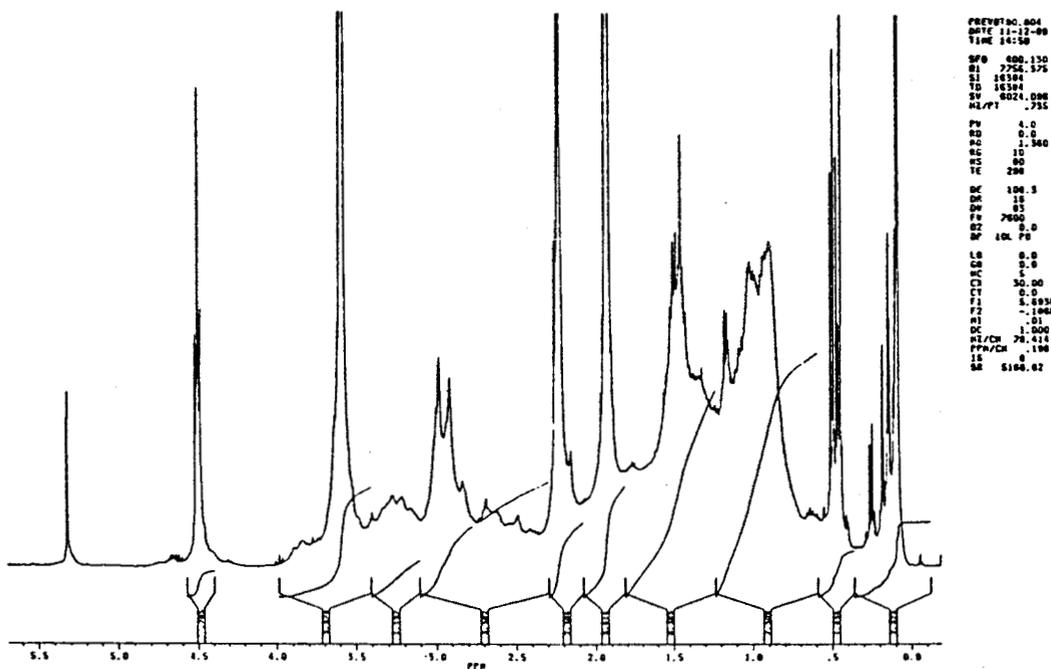
Spectre 6 : Alkylaluminium généré dans le dichlorométhane
en présence de TiCl_4 .



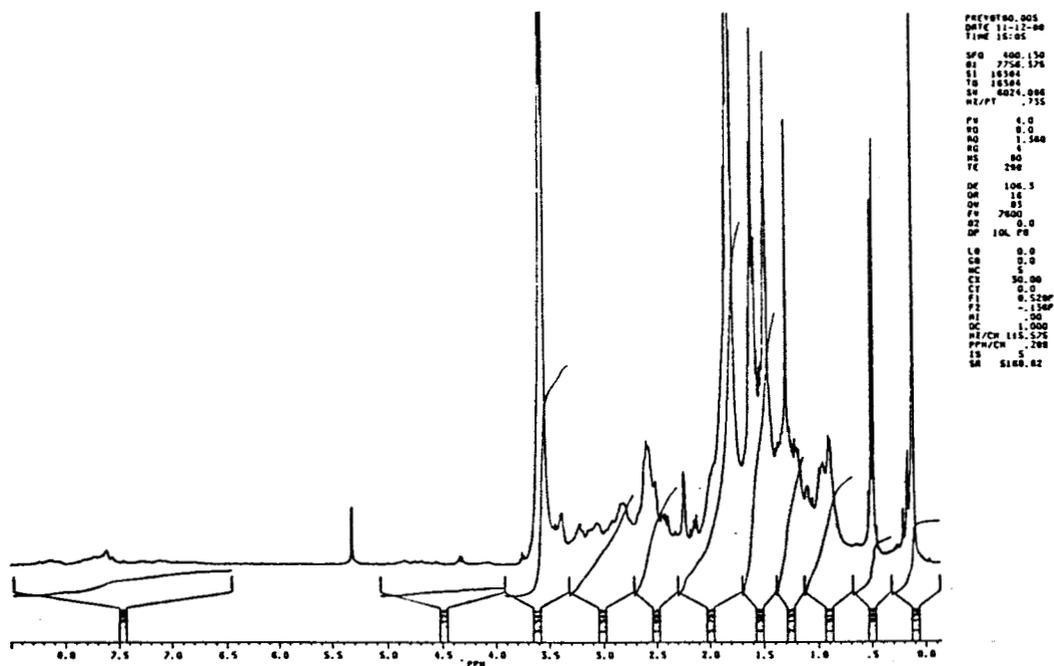
Spectre 7 : Alkylaluminium généré dans le 1,2-dichloroéthane
en présence de TiCl_4 .



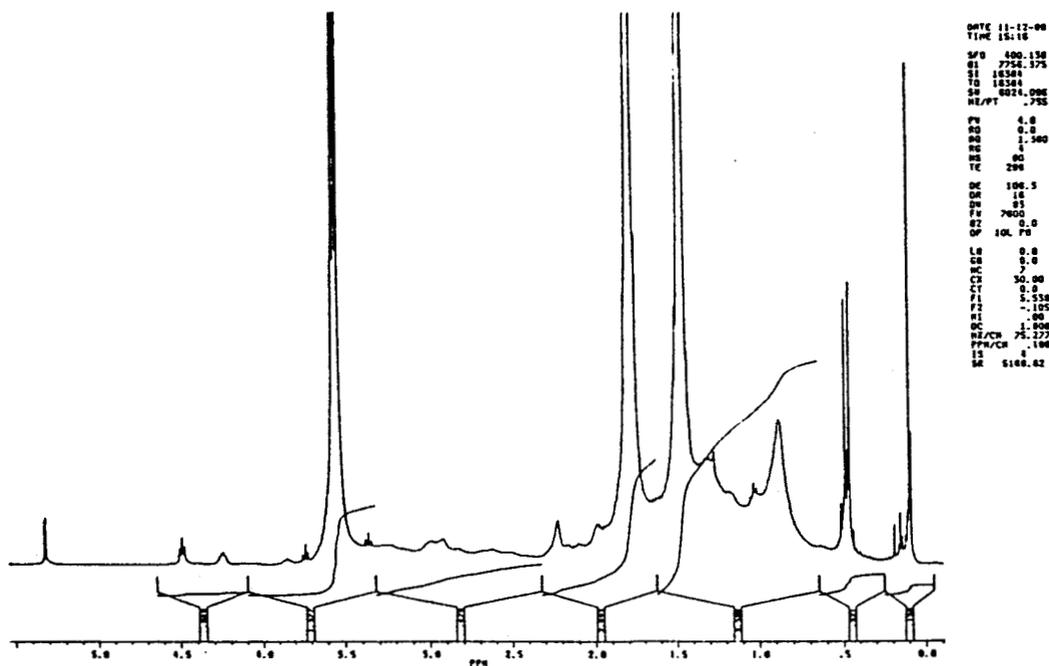
Spectre 8 : Alkylaluminium généré dans le 1,3-dichloropropane en présence de TiCl_4 .



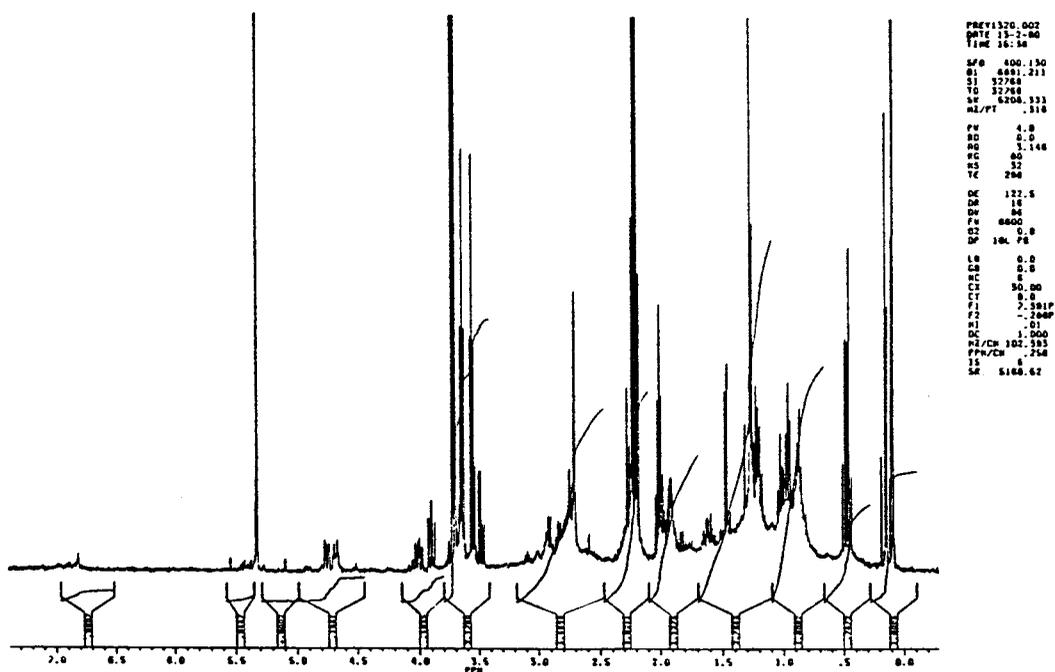
Spectre 9 : Alkylaluminium généré dans le 1,4-dichlorobutane en présence de TiCl_4 .



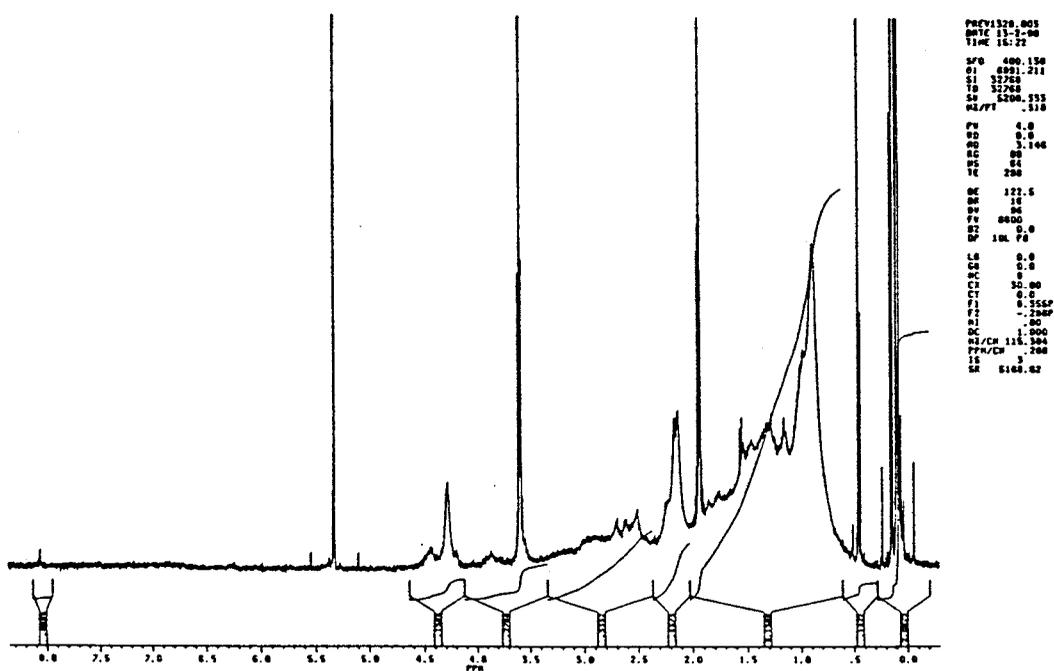
Spectre 10 : Alkylaluminium généré dans le 1,5-dichloropentane en présence de TiCl_4 .



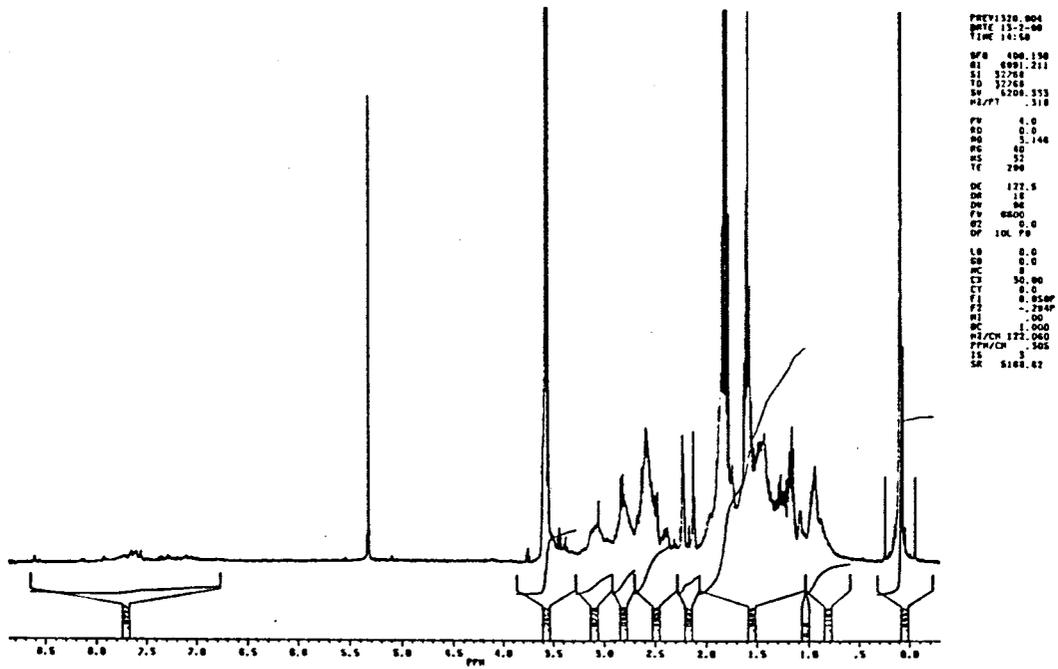
Spectre 11 : Alkylaluminium généré dans le 1,6-dichlorohexane en présence de TiCl_4 .



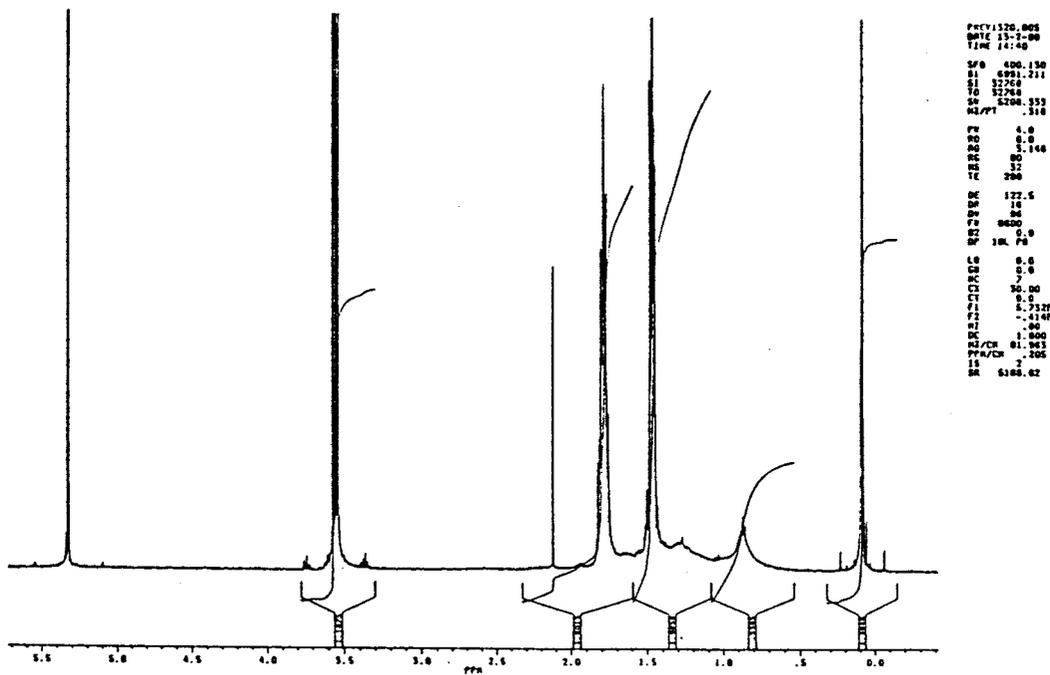
Spectre 12 : Alkylaluminium généré dans le 1,3-dichloropropane.



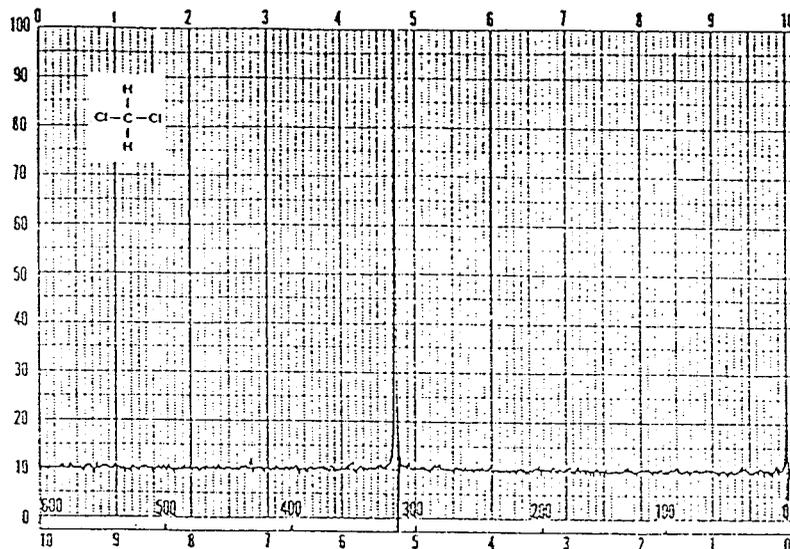
Spectre 13 : Alkylaluminium généré dans le 1,4-dichlorobutane.



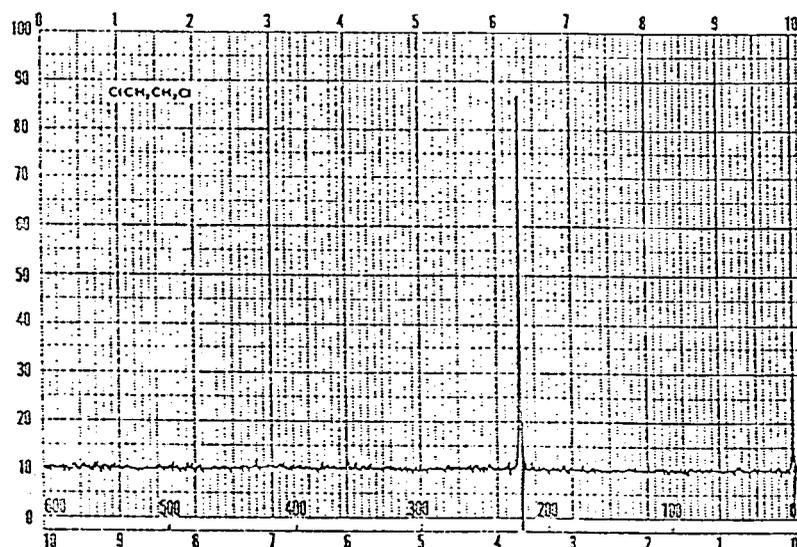
Spectre 14 : Alkylaluminium généré dans le 1,5-dichloropentane.



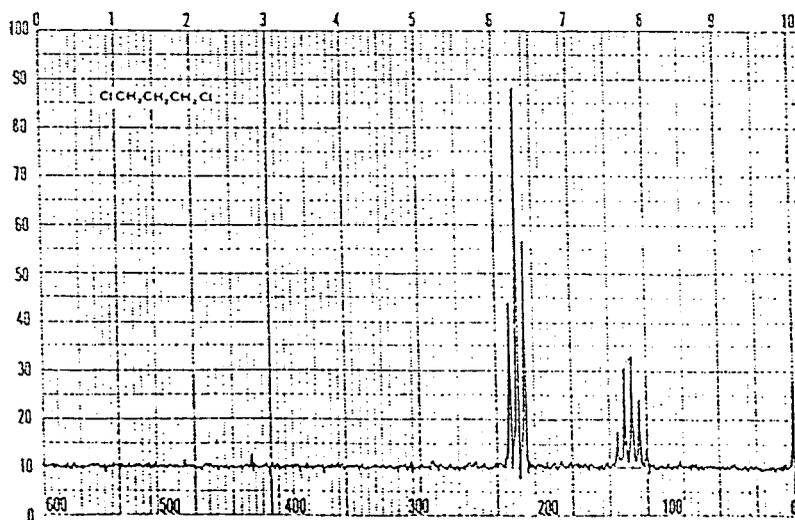
Spectre 15 : Alkylaluminium généré dans le 1,6-dichlorohexane.



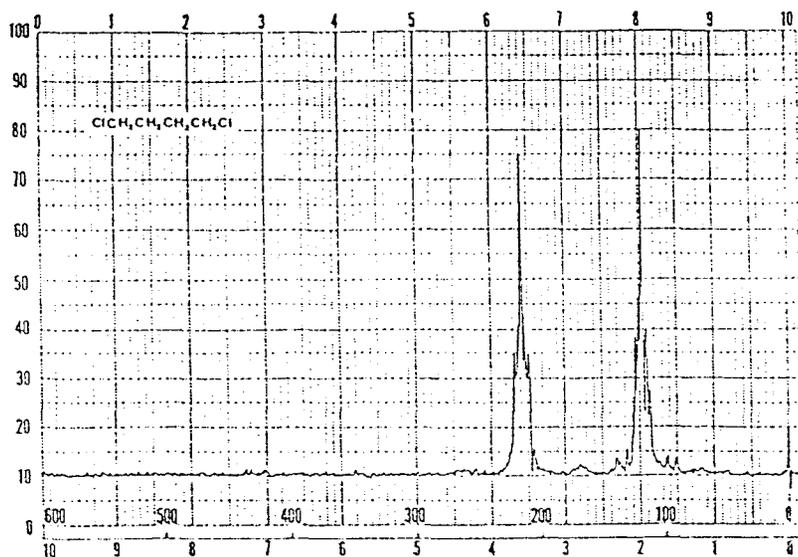
Spectre 16 : Dichlorométhane.



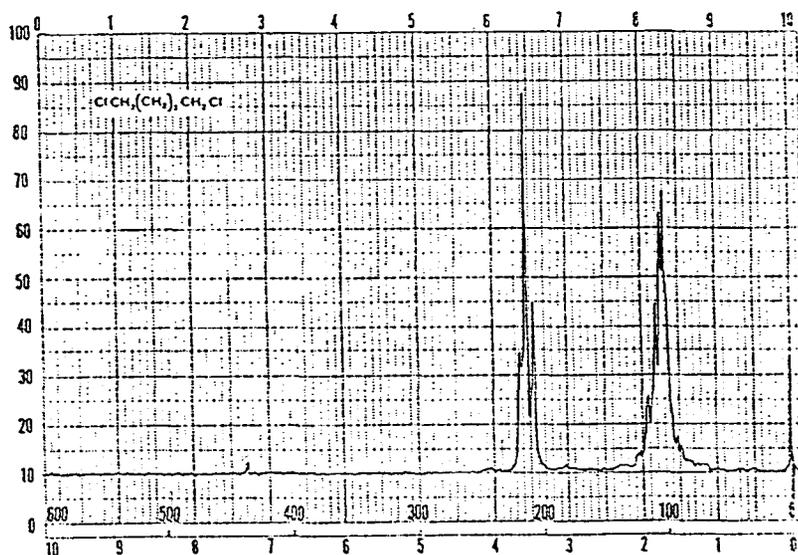
Spectre 17 : 1,2-Dichloroéthane.



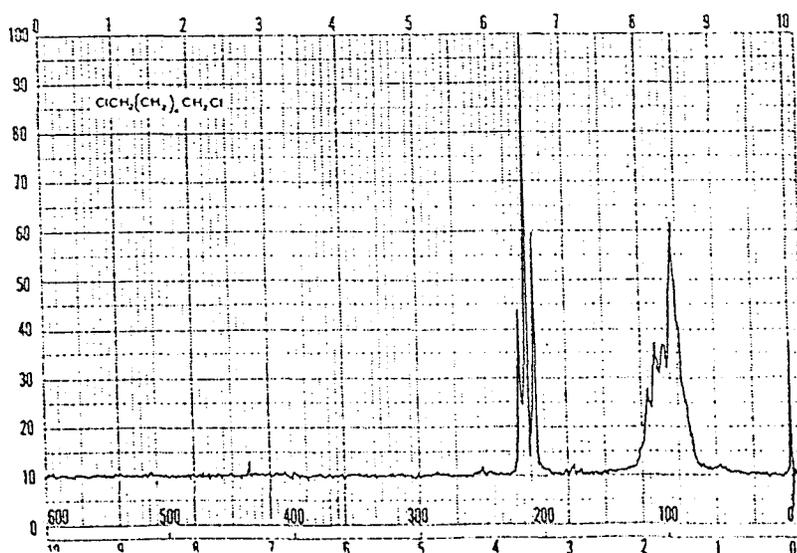
Spectre 18 : 1,3-Dichloropropane.



Spectre 19 : 1,4-Dichlorobutane.



Spectre 20 : 1,5-Dichloropentane.



Spectre 21 : 1,6 Dichlorohexane.

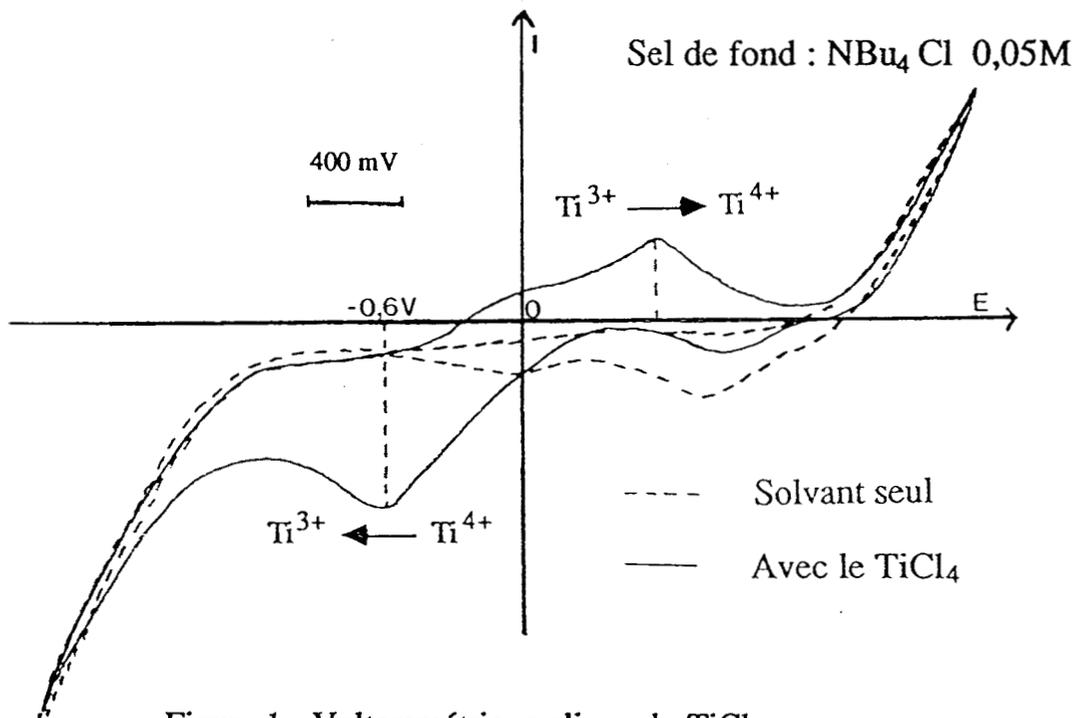


Figure 1 : Voltammétrie cyclique du TiCl_4 dans le DCE en présence de NBu_4Cl .

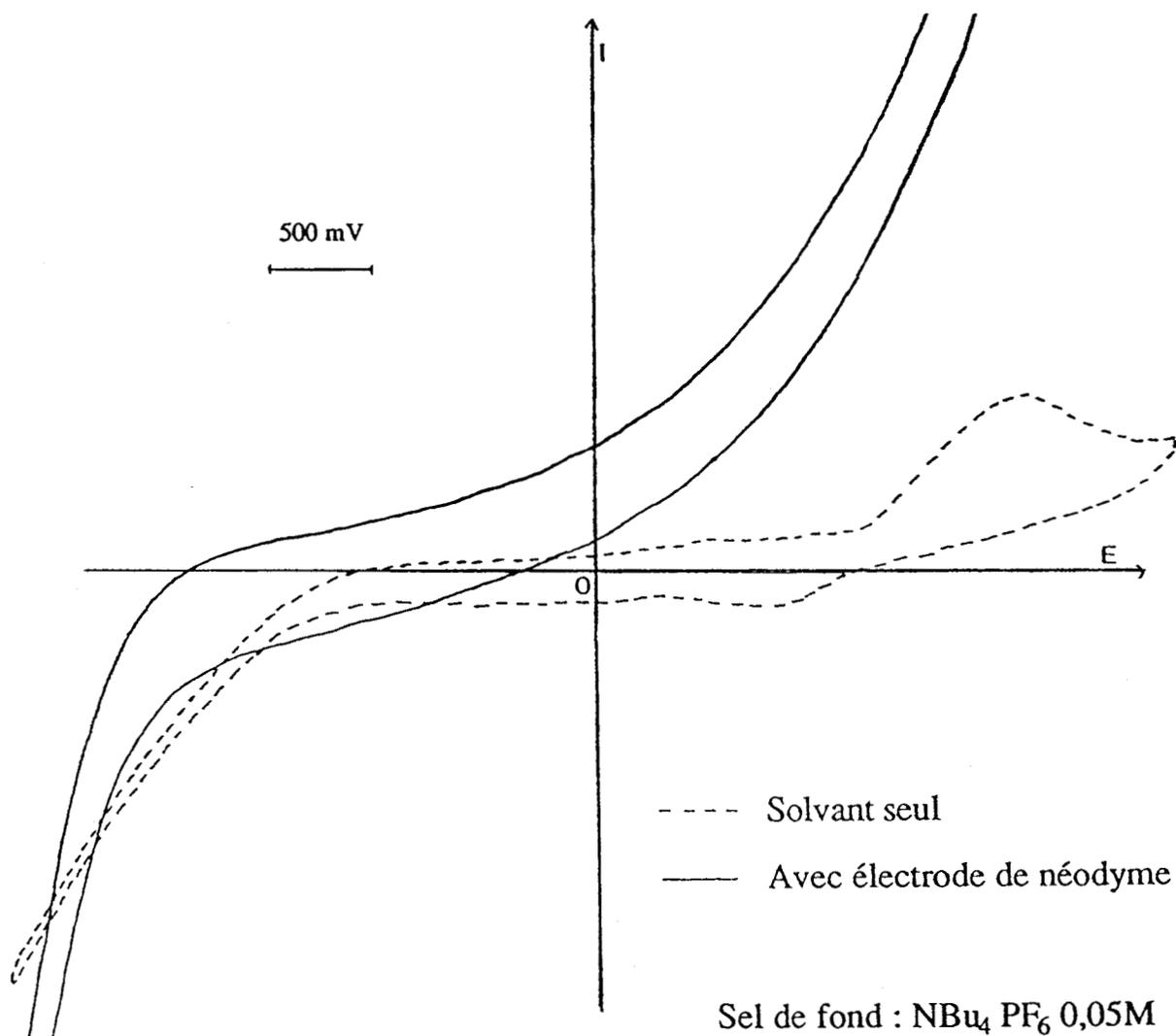


Figure 2 : Voltammétrie cyclique du Nd métallique dans le DCE en présence de NBu_4PF_6 .

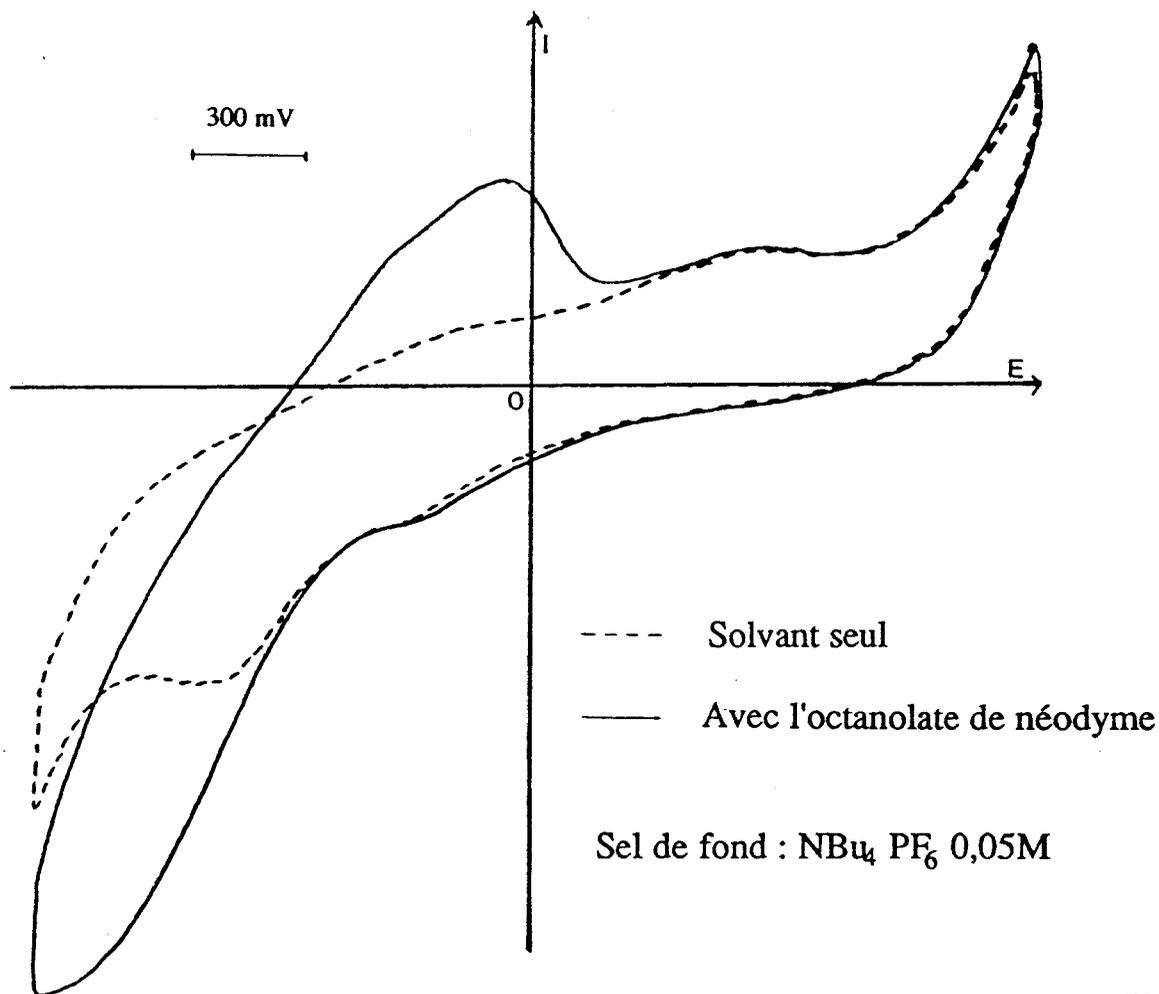


Figure 3 : Voltammétrie cyclique de l'octanoate de néodyme dans le DCE en présence de NBu_4PF_6 .

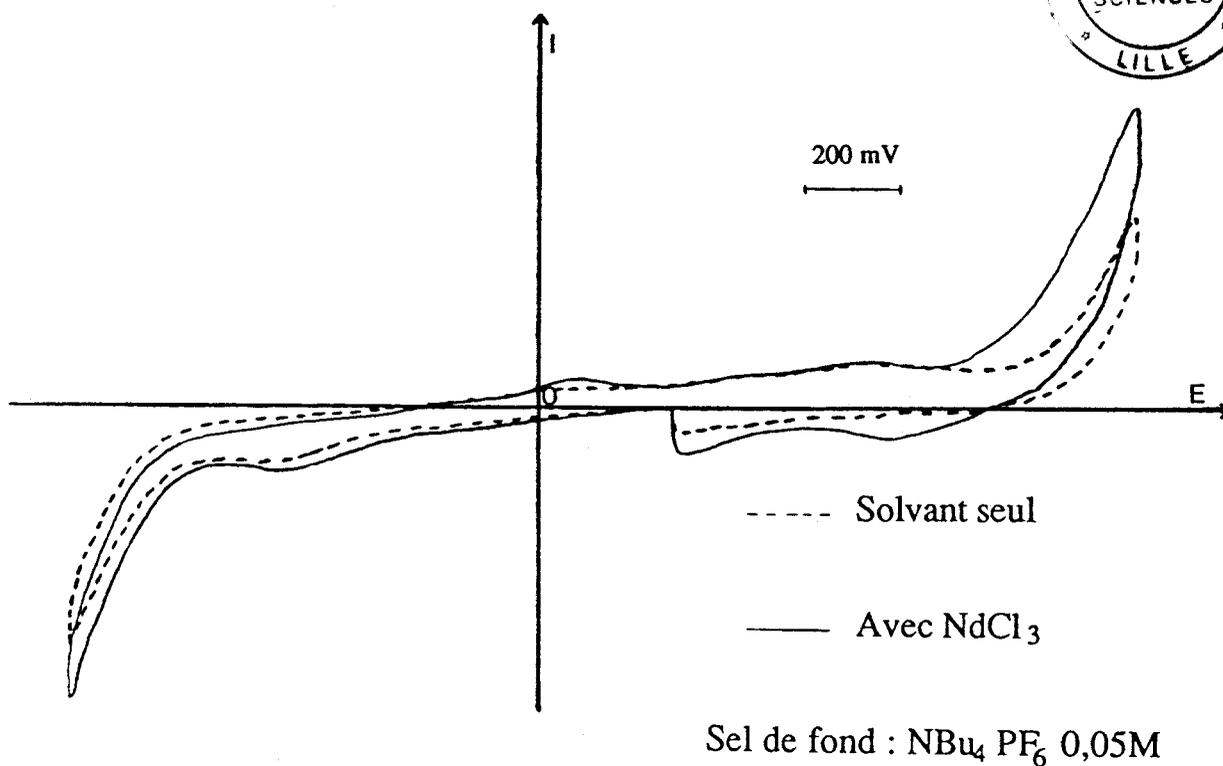
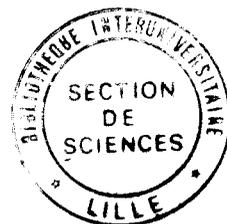


Figure 4 : Voltammétrie cyclique du chlorure de néodyme dans le DCE en présence de NBu_4PF_6 .