

379

ACTES DU DEUXIÈME

CONGRÈS INTERNATIONAL DE

catalyse

PARIS 1960

TIRÉ A PART

1961

ÉDITIONS TECHNIP

29, rue Chevert - Paris VII^e

**ASPECTS CATALYTIQUES
DES POLYMÉRISATIONS STÉRÉOSPÉCIFIQUES**

G. NATTA

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milan, Italie

I. INTRODUCTION

Le rôle de la catalyse pendant ces trente dernières années est devenu fondamental et déterminant pour le développement de l'industrie chimique organique synthétique.

La sélectivité de certains processus catalytiques permet d'obtenir des résultats qui jadis pouvaient paraître impossibles et elle permet, dans certains cas, de réaliser une réaction donnée au lieu d'autres thermodynamiquement plus favorisées.

Il y a une branche de la catalyse, celle des polymérisations stéréospécifiques, qui ne date que de six ans ; elle a conduit à des résultats d'une importance fondamentale dans le domaine macromoléculaire, puisqu'on a pu parvenir à la synthèse de nouvelles classes de macromolécules cristallines (1), certaines d'entre elles semblables aux substances naturelles (polymères de dioléfines, à enchaînement 1,4 *cis* et 1,4 *trans*) (2), d'autres ayant des structures complètement nouvelles [macromolécules hydrocarburiques isotactiques (3) syndiotactiques (4) et diisotactiques (5), (fig. 1, 2, 3)].

Ces recherches ont donné lieu aux premières importantes réalisations industrielles dans le domaine de la polymérisation des α -oléfines en présence

de catalyseurs hétérogènes, et dans le domaine de la polymérisation des dioléfines en présence de catalyseurs, soit hétérogènes soit homogènes.

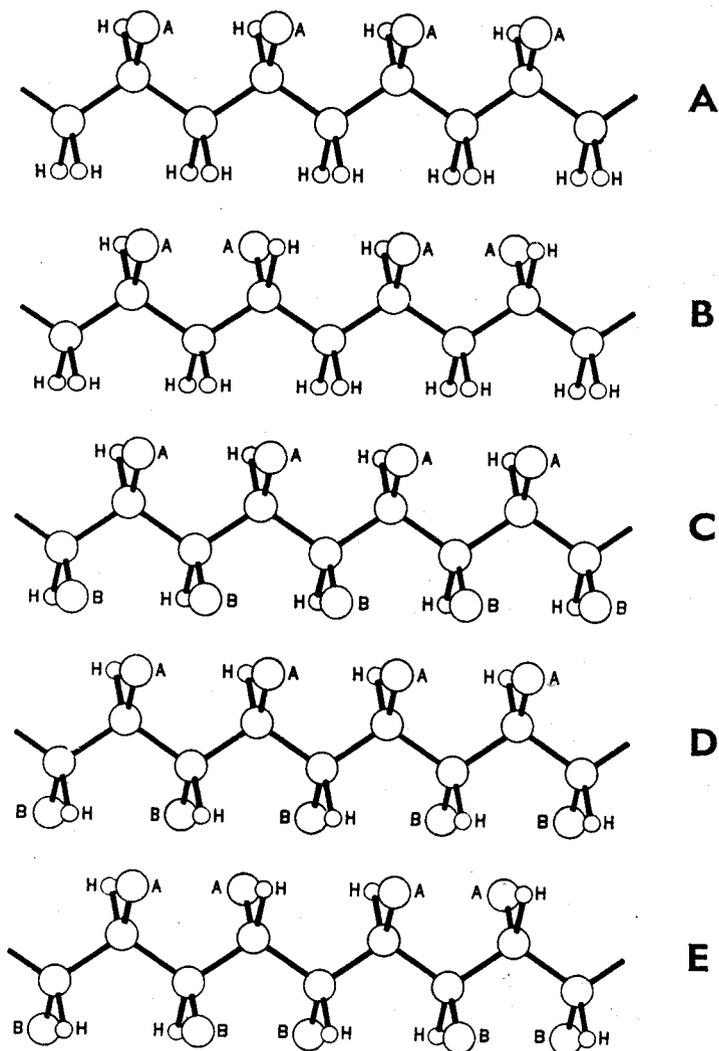


FIG. 1. — Conformation des chaînes, supposées étalées sur un plan de polymères stéréoréguliers suivants :

- A. isotactique,
- B. syndiotactique,
- C. diisotactique (erythro),
- D. diisotactique (threo),
- E. disyndiotactique.

Par la suite, les recherches ont été étendues à d'autres classes de monomères non saturés du type $\text{CH}_2=\text{CHR}$ et $\text{CHR}=\text{CHR}'$ contenant des atomes (par exemple d'oxygène ou d'azote) avec des doublets d'électrons libres. Ces monomères ont été polymérisés stéréospécifiquement, même en présence de catalyseurs homogènes qui agissent avec un mécanisme anionique ou cationique, selon la nature des groupes R et R'.

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMÉRISATIONS STÉRÉOSPÉCIFIQUES

Les résultats que nous avons obtenus, nous ont permis de mieux comprendre le mécanisme intime d'une importante catégorie de processus catalytiques et, en particulier, des processus qui ont lieu à travers la formation d'états activés ioniques dans des complexes organométalliques contenant des métaux de transition.

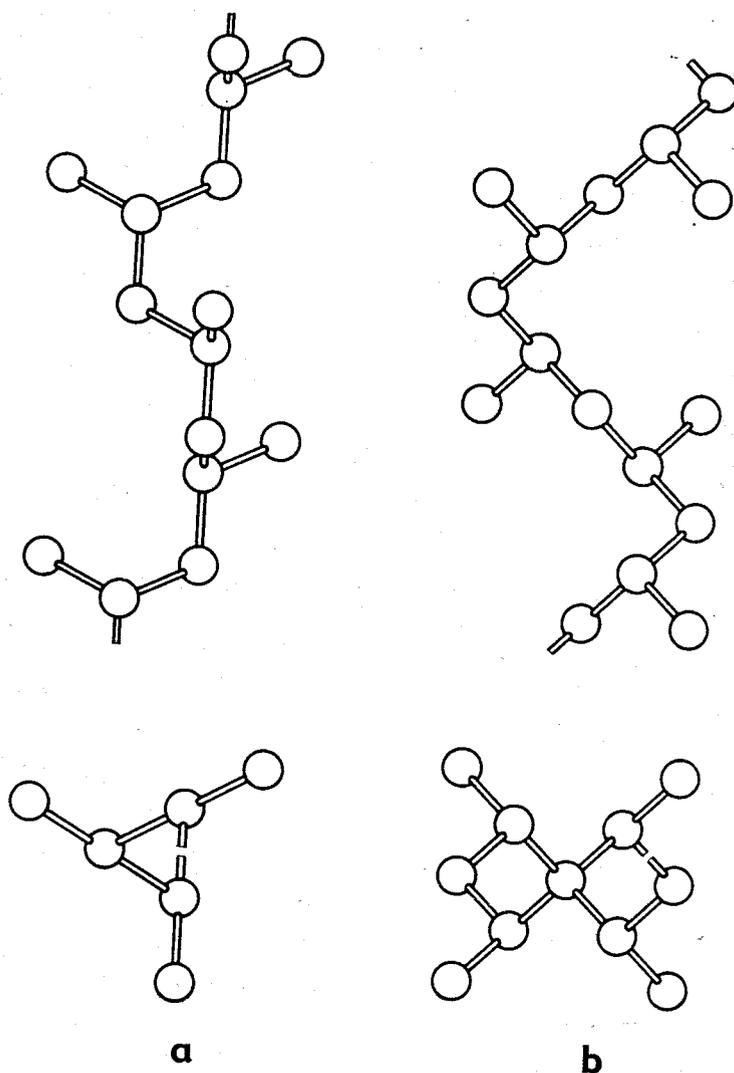


FIG. 2. — Conformation des chaînes du polypropylène :
a) isotactique,
b) syndiotactique.

Par le passé la plupart des plus importants processus de polymérisation, pour la production de substances macromoléculaires, étaient des processus basés sur l'action de radicaux libres et ils ne peuvent pas être considérés comme des processus catalytiques en sens absolu. En effet, les soi-disant catalyseurs (peroxydes, diazocomposés, etc.), ne se retrouvent pas inaltérés à la fin de la polymérisation, mais ils agissent comme des

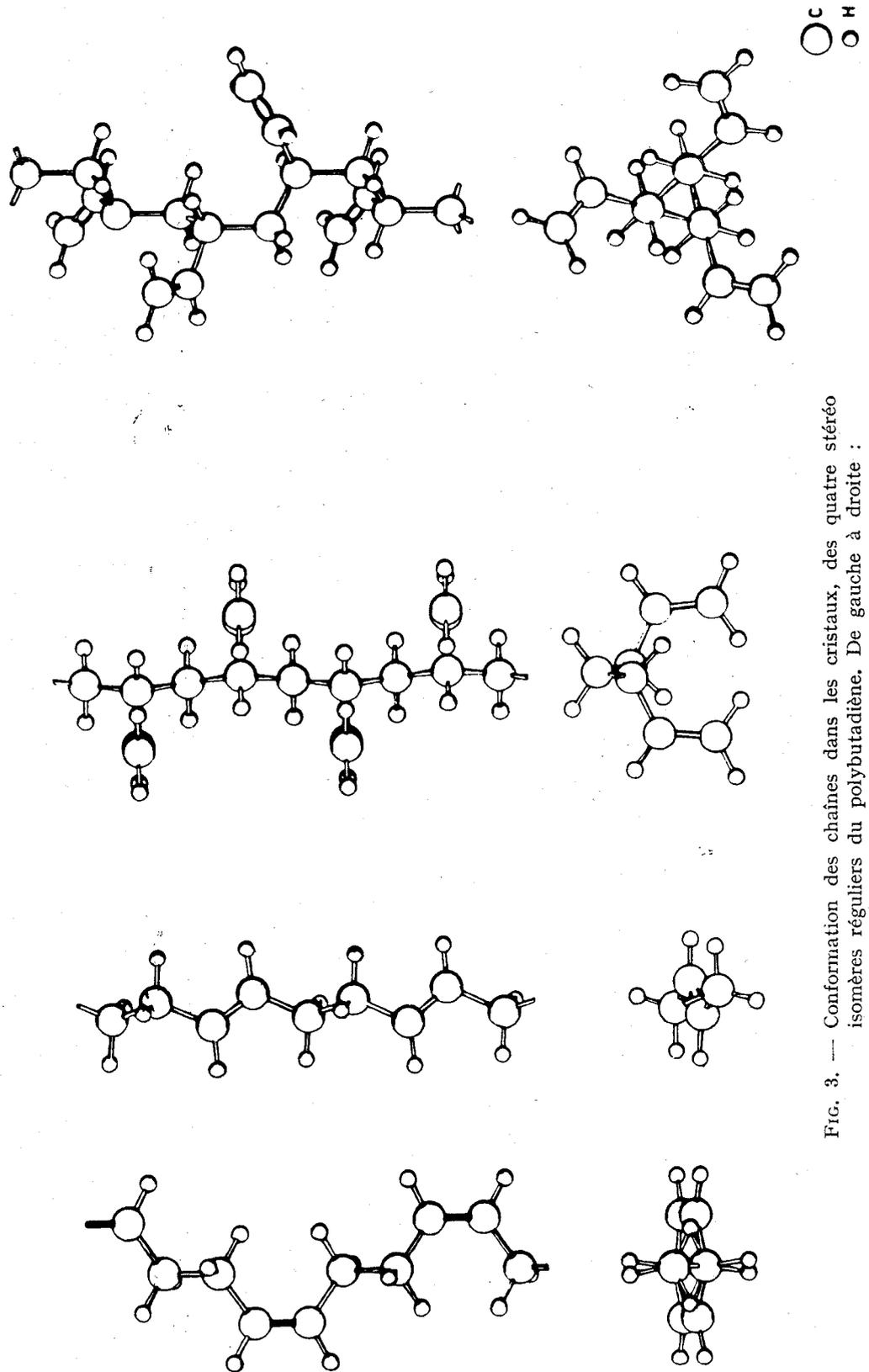


FIG. 3. — Conformation des chaînes dans les cristaux, des quatre stéréoisomères réguliers du polybutadiène. De gauche à droite : 1,4 *cis* ; 1,4 *trans* ; 1,2 syndiotactique ; 1,2 isotactique.

initiateurs par le fait qu'ils se détruisent en donnant lieu aux radicaux libres, qui initient les réactions en chaîne.

Seulement quelques processus catalytiques, de nature ionique, avaient eu par le passé une importance pratique dans le domaine macromoléculaire : les processus cationiques de polymérisation de l'isobutylène avec BF_3 et les processus anioniques pour la polymérisation non stéréospécifique du butadiène par l'action de métaux alcalins (comme le sodium, qui, par réaction avec le butadiène s'oxyde en donnant lieu au ion sodique, celui-ci agissant comme catalyseur dans la polyaddition de nature anionique).

Les processus de polymérisation stéréospécifique (de nature ionique coordonnée) ont déjà fait l'objet d'un grand nombre de recherches fondamentales. Ces dernières ont permis non seulement d'entrevoir le mécanisme de ces processus catalytiques particuliers, mais elles présentent aussi un certain intérêt pour l'interprétation des processus de catalyse hétérogène d'un point de vue plus général.

En effet, dans les processus de catalyse hétérogène davantage étudiés par le passé, qui conduisent à la formation de substances simples ayant un poids moléculaire bas, la différence de comportement des différents centres actifs dans une même réaction ne peut être directement observée à travers l'étude des produits de réaction ; en effet, les centres actifs différents peuvent contribuer d'une façon très différente, à la cinétique de la réaction. Par contre, la synthèse stéréospécifique de substances macromoléculaires par polyaddition permet de distinguer le comportement des différents centres actifs (soit en ce qui concerne la constance de présentation et d'ouverture des unités monomériques, soit en ce qui concerne la vitesse des réactions d'addition et de transfert de chaîne), à travers l'étude de la structure et du poids moléculaire des macromolécules formées ; en effet, dans les macromolécules elles-mêmes, on peut retrouver des traces par lesquelles il est possible d'établir la façon selon laquelle les processus élémentaires ont eu lieu à l'instant de la réaction d'addition.

Dans la description des processus catalytiques stéréospécifiques et dans les discussions relatives à leur mécanisme, nous devons distinguer entre processus cationiques et processus anioniques. La distinction est facile dans le cas de catalyseurs simples (pour la plupart non stéréospécifiques) ; par exemple certains catalyseurs (HCl , H_2SO_4 , HF , etc.), agissent toujours par mécanisme cationique. Cela n'est pas aussi facile dans le cas des polymérisations ioniques coordonnées et en particulier dans le cas des polymérisations stéréospécifiques. Dans ce dernier cas, le catalyseur est un complexe auquel se coordonne le monomère qui contient des atomes ou des groupes donneurs d'électrons ; par cette coordination l'atome central du complexe tend à compléter son nombre de coordination.

Il faut considérer que le même catalyseur peut agir par mécanisme anionique coordonné avec certains monomères et par mécanisme

cationique coordiné avec d'autres monomères (par exemple le complexe $(C_5H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ polymérise les vinyléthers par processus cationique et l'éthylène par un processus anionique comme nous avons pu le démontrer par l'examen des groupes terminaux présents dans les macromolécules (6)).

Nous considérons comme cationiques-coordinées les polymérisations dans lesquelles l'atome terminal de la chaîne en croissance, lié au complexe catalytique, se trouve être plus électro-positif que le contre-ion constitué par le complexe catalytique auquel il est lié. Nous considérons comme anioniques les polymérisations dans lesquelles le contre-ion constitué par le complexe catalytique est plus électro-positif que l'atome terminal de la chaîne en croissance.

Dans toutes les catalyses ioniques le stade de croissance est dû à l'addition d'une unité monomérique polarisée sur la liaison hétéropolaire (du moins dans l'état activé) qui lie l'atome de carbone terminal de la chaîne polymérique au catalyseur.

Plusieurs catalyseurs coordonnés contiennent, à cause de leur tendance, à former des complexes, des métaux de transition et des métaux de non-transition ayant un petit rayon et une charge élevée, capables donc de créer des champs électriques intenses (7).

Dans le cas des monomères hydrocarbures de la série alifatique la distinction entre les deux types de mécanisme de propagation (anionique ou cationique) est facile, car les groupes terminaux des polymères caractérisent le type de mécanisme, si des processus d'isomérisation (plus fréquents dans la catalyse cationique) ne provoquent pas des altérations de structure.

La nature des groupes terminaux dépend du mécanisme de la polymérisation et des processus de terminaison. En ce qui concerne les groupes initiaux on peut les observer dans les catalyses anioniques coordinées, en employant des métaux-alcoyles contenant du carbone radioactif. Les groupes terminaux peuvent aussi être facilement observés par l'examen à l'infrarouge, si le poids moléculaire des polymères n'est pas trop élevé.

Je voudrais tout d'abord examiner du point de vue de la catalyse les différents processus de polymérisation anionique et en particulier les processus de polymérisation coordonnée et en outre faire une distinction entre les processus catalytiques et ceux de simple polyaddition, qui ne sont pas catalytiques en sens absolu.

La polymérisation de l'éthylène avec l'aluminium alcoyle étudiée par ZIEGLER (8) a lieu aux basses températures ($<100^\circ C$) par un processus non-catalytique de simple polyaddition; les molécules d'éthylène s'additionnent sous forme d'unités monomériques, sur la liaison polarisée Al-C et les chaînes polymériques ainsi formées restent liées à l'aluminium.

L'étude de la cinétique de cette polyaddition montre que, pour les premiers termes, jusqu'à ce que le système reste homogène, la vitesse

d'addition reste constante dans le temps et la distribution des unités monomériques dans les diverses chaînes suit une loi statistique (9). Au fur et à mesure que la longueur des chaînes augmente, le système devient hétérogène et lorsque les chaînes polyéthyléniques liées à l'aluminium deviennent insolubles, elles cristallisent en englobant l'aluminium et la polymérisation s'arrête.

En effectuant la polymérisation à des températures plus élevées ($> 120^{\circ}\text{C}$) le processus devient catalytique ; en effet, dans ce cas, il se produit des processus de transfert de chaîne, qui permettent à chaque molécule d'aluminium alcoyle de fournir plus de 3 chaînes polymériques. Le poids moléculaire des polymères ainsi obtenus est encore inférieur.

Les oligopolymères obtenus à partir seulement d'aluminium alcoyles, béryllium alcoyles, lithium alcoyles, etc., doivent être considérés comme étant formés par un mécanisme anionique. La polarisation de la liaison carbone-métal due à la haute électropositivité du métal, permet, du moins à l'état activé, que la dissociation de cette liaison ait lieu, d'une façon hétéro-polaire et cela permet l'introduction d'une molécule polarisée du monomère par régénération d'une nouvelle liaison organo-métallique

$$\begin{matrix} (+)(-) \\ \text{M}-\text{CH}_2 \end{matrix}$$

ZIEGLER, en 1953, a trouvé que l'addition de composés de métaux de transition aux solutions d'aluminium alcoyles permet d'abaisser la température de polymérisation de l'éthylène et de produire des polymères de l'éthylène ayant un poids moléculaire très élevé (10). La formation de complexes catalytiques ayant de grandes dimensions moléculaires, empêche que le métal ayant un petit diamètre, lié aux chaînes polymériques, soit englobé dans les cristaux de polyéthylène ; elle favorise, en outre, les processus de transfert de chaîne, qui rendent le processus catalytique.

Le comportement du propylène est des autres α -oléfines, se différencie du comportement de l'éthylène par le fait que le groupe méthylique du propylène (ou le groupe alcoyle des α -oléfines agit comme « électron releasing » en augmentant la concentration d'électrons sur la double liaison. Ces monomères, par conséquent, polymérisent plus difficilement par processus anioniques que par processus cationiques. Pour cette raison, les aluminium alcoyles, par eux-mêmes, ne polymérisent pas le propylène et les α -oléfines supérieures aux basses températures. Ces dernières polymérisent, au contraire, avec les classiques catalyseurs de type cationique tels que AlCl_3 , BF_3 , etc., en donnant lieu à de bas polymères à température ambiante et à des polymères amorphes à P.M. élevé, aux basses températures (11).

A haute température ($150-160^{\circ}\text{C}$) les aluminium alcoyles réagissent avec le propylène d'une façon différente selon la nature de l'alcoyle : on peut avoir une réaction d'échange (aluminium triisobutyle) ou d'addition (aluminium triéthyle) et successivement, à cause de la réaction de transfert

de chaîne avec le monomère, ils peuvent agir catalytiquement en phase homogène comme des catalyseurs de dimérisation du propylène (8).

L'emploi de catalyseurs contenant des métaux alcoyles, complexés avec des composés de métaux de transition, permet d'abaisser la température de réaction, de façon à réduire la vitesse de transfert de chaîne par rapport à celle de polymérisation et d'obtenir de hauts polymères des α -oléfines.

L'une des premières observations que nous avons faites, c'est que les α -oléfines polymérisent en donnant lieu à de hauts polymères isotactiques ayant une pureté stérique élevée et donc une haute température de fusion, mais seulement si le catalyseur agit à la surface d'une phase solide ayant une structure ordonnée (c'est-à-dire cristalline ou même microcristalline).

Cela est en contraste avec ce qu'on constate pour l'éthylène. L'éthylène fournit des polymères parfaitement linéaires, très cristallins, même à poids moléculaire très élevé (dans ce cas avec des températures de fusion élevées (137-138° C) même avec des catalyseurs anioniques coordonnés solubles, qui ne polymérisent pas le propylène) (11 *bis*).

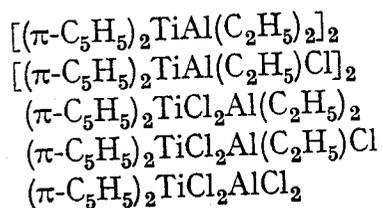
Certains catalyseurs Ziegler qui sont peu stéréospécifiques pour le propylène (TiCl_4 et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) fournissent avec l'éthylène des polymères légèrement ramifiés (qui contiennent 0,3 ÷ 0,5 % de groupes méthyles) ayant une température de fusion de 130-132° C. Cela est dû au fait qu'avec ces catalyseurs non seulement l'éthylène polymérise, mais il copolymérise avec ses bas polymères (qui sont des α -oléfines).

Dans le cas où l'on emploie des catalyseurs αTiCl_3 et $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ qui ne donnent pas de bas polymères de l'éthylène, mais seulement des hauts polymères, la copolymérisation n'a pas lieu et l'on obtient des polymères linéaires de l'éthylène (par exemple à P.M. 500 000) ayant une température de fusion élevée (138° C) (12).

II. NATURE DES COMPLEXES CATALYTIQUES

Une série de complexes cristallins solubles qui polymérisent l'éthylène, même à de hauts polymères, ont été isolés par nous-mêmes à l'état pur par recristallisation à partir de solutions heptaniques (13), (14), (15), (16).

Ils sont reportés ci-dessous par ordre d'activité décroissante pour la polymérisation de l'éthylène



Ces complexes solubles, ou leurs formes activées qui se forment à partir d'eux-mêmes par isomérisation, polymérisent seulement l'éthylène et non les α -oléfines (6). En présence de TiCl_3 le premier de ces complexes polymérise le propylène avec une stéréospécificité plus élevée que celle du système $\text{TiCl}_3\text{—Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (15).

L'examen aux rayons X a démontré que tous ces complexes contiennent des liaisons à pont entre les deux atomes métalliques (fig. 4 et 5) (15), (16). La distance C-métal est légèrement plus longue pour les liaisons à pont que pour les autres liaisons organométalliques du complexe ; cela favorise une éventuelle dissociation partielle, qui permet l'introduction de nouvelles unités monomériques dans le complexe.

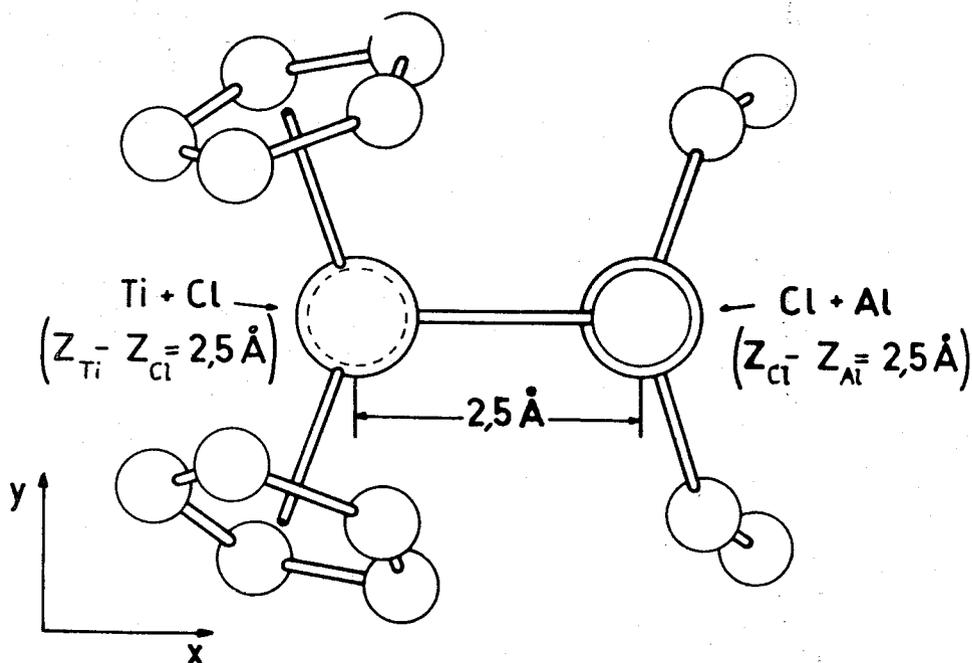


FIG. 4. — Structure (déterminée par l'examen aux rayons X) du complexe $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Les liaisons à pont entre les atomes de Al et de Ti sont données par les atomes de chlore.

III. SYSTÈMES CATALYTIQUES HÉTÉROGÈNES

Dans la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines en présence de catalyseurs hétérogènes cristallins, nous devons considérer que les centres actifs sur la surface du composé sont, eux aussi, constitués par des complexes contenant un métal de transition, dans lesquels deux atomes métalliques (par exemple, un atome de titane et un atome d'aluminium) sont joints entre eux par des liaisons à pont et agissent comme atomes centraux, même si cela ne peut pas être démontré directement par l'examen aux rayons X (car les centres actifs correspondent seulement à environ $1/100^{\text{e}}$ des atomes de Ti). Ces complexes peuvent se former par chimi-

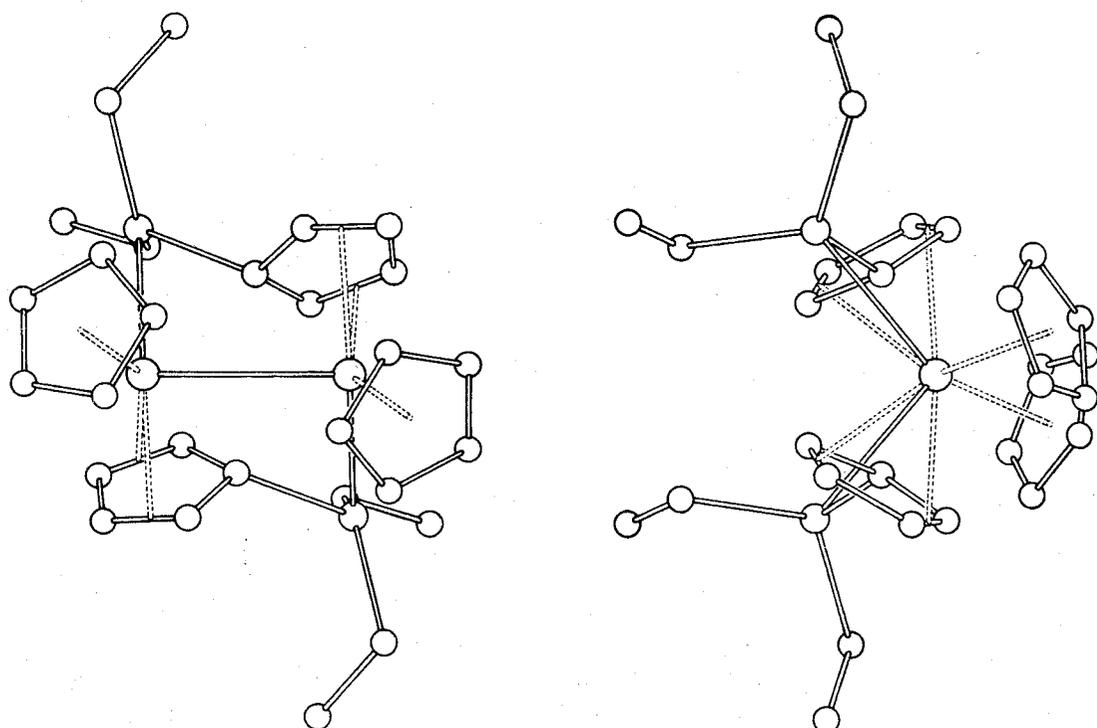


FIG. 5. — Structure (déterminée par l'examen aux rayons X) du complexe électrodeficient $[(C_5H_5)_2TiAl(C_2H_5)_2]_2$. Les atomes de Ti, de Al et de C sont représentés respectivement par des cercles ayant des dimensions décroissantes de cet ordre. Deux des groupes cyclopentadiéniques sont liés au titane seulement par des liaisons π . Les deux autres sont liés à l'aluminium par une liaison σ et au titane par des liaisons π .

sorption d'un composé organométallique soluble (ou par réaction suivie d'une chimisorption) sur des sites particuliers de la surface d'un composé d'un métal de transition (17).

Beaucoup de données expérimentales ont été obtenues à travers l'étude de l'adsorption d'aluminium alcoyles contenant du carbone radioactif, sur des cristaux de $TiCl_3$, et en outre, à travers l'examen au microscope de gros cristaux de $TiCl_3$ pendant la polymérisation. Elles font penser que l'adsorption du composé d'aluminium alcoyle, qui donne lieu à la formation des centres actifs intéressés à la catalyse, a lieu sur les bords ou sur les irrégularités des cristaux lamellaires où les atomes de titane peuvent être accessibles (18) (fig. 6). Cela est en accord avec les résultats obtenus par B. HARGITAY et coll. (19).

Le fait que la polymérisation ait lieu surtout sur les bords des lamelles des cristaux de $TiCl_3$, fait penser qu'il y ait une adsorption épitactique des métaux alcoyles ou des halogènes des métaux alcoyles. Dans cette adsorption l'aluminium occupe des positions cristallographiquement équivalentes à celles du titane, tandis que le chlore ou le $-CH_2-$ lié à l'aluminium occupe des positions égales ou presque égales à celles du chlore des cristaux du $TiCl_3$ (17).

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMERISATIONS STEREOSPÉCIFIQUES

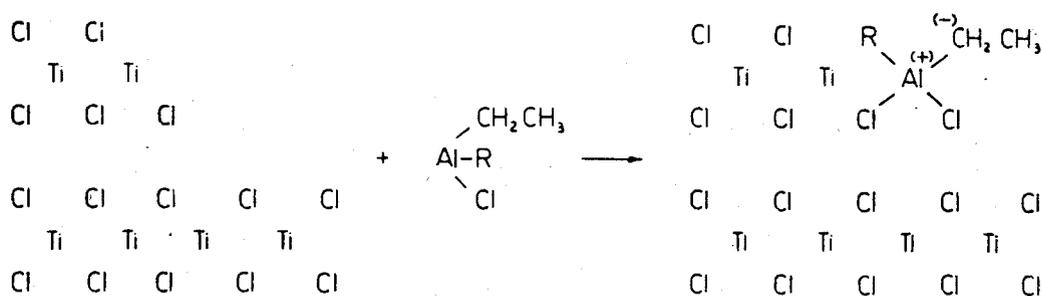


FIG. 6. — Représentation de l'adsorption épitactique de l'aluminium di-alcyle monochlorure, sur le bord d'une couche d'un cristal de TiCl_3 .

Puisque dans le TiCl_3 le nombre de coordination du Ti est égal à 6, il est vraisemblable que même l'atome de Ti superficiel du complexe catalytique tend à prendre la coordination 6. Il est bien connu que la coordination 6, lorsque les atomes coordonnés ne sont pas tous égaux, peut facilement donner lieu à des phénomènes de stéréoisomérisation. Sur la surface latérale des cristaux lamellaires de TiCl_3 on peut donc avoir des adsorptions de métaux alcoyles ou d'halogénures de métaux alcoyles avec formation de complexes, qui peuvent présenter des formes énantiomorphes, l'une l'image spéculaire de l'autre (17).

On sait depuis longtemps que les polymères isotactiques des α -oléfinés sont obtenus seulement à partir de catalyseurs hétérogènes et que la pureté stérique dépend de nombreux facteurs, le plus important d'entre eux étant le système catalytique employé. Avec certains systèmes on a encore une bonne stéréospécificité à des températures relativement élevées (par exemple à 90°C) ; à ces températures, d'autres systèmes catalytiques donnent lieu à des polymères riches en stéréoblocs isotactiques et d'autres systèmes encore (qui ne contiennent pas de phase cristalline solide capable de complexer les métaux alcoyles) donnent lieu à des produits amorphes. Avec certains systèmes catalytiques on obtient des rendements élevés en polymères, ayant une cristallinité due à la présence d'une structure de type syndiotactique (20). Tout cela prouve que la formation des polymères stéréoordonnés n'est pas tout simplement due au fait que c'est seulement la configuration de l'unité monomérique précédente, qui impose la configuration des unités successives, comme certains auteurs l'ont supposé ; en effet, on ne peut pas à priori généraliser les résultats obtenus pendant la polymérisation par des radicaux libres, à de très basses températures, de monomères non hydrocarbures (par exemple métacrilates) ayant de forts empêchements stériques (21).

Les polymérisations stéréospécifiques, soit isotactiques soit syndiotactiques et celles non stéréospécifiques des α -oléfinés et du butadiène, dépendent de la structure du catalyseur, ou mieux, de celle de chaque type de centre actif.

L'étude cinétique de la catalyse hétérogène ionique coordonnée, par l'emploi d'aluminium alcoyles contenant du radiocarbone a permis de prouver que le processus de polyaddition est relativement lent jusqu'au point de permettre d'obtenir même des polymères formés par des blocs de séquences d'unités monomériques, chacune d'elles étant constituée par un monomère différent (18), (22).

La nature des processus de transfert de chaîne, dans le cas des catalyseurs α - TiCl_3 - AlR_3 laisse inaltéré le nombre de centres actifs. Après le détachement de la chaîne polymérique, les centres actifs sont régénérés et ils peuvent commencer la formation d'une autre macromolécule. L'influence des processus de transfert de chaîne sur la pureté stérique est traitée en détail dans une note à part (23).

IV. INFLUENCE DU SUBSTRAT CRISTALLIN DANS LES POLYMERISATIONS STÉRÉOSPÉCIFIQUES EN PRÉSENCE DE CATALYSEURS HÉTÉROGÈNES

D'après ce qu'on a déjà mentionné, la polymérisation stéréospécifique des α -oléfinés (et de certains monomères vinyliques organométalliques contenant Si, Sn, etc. (24)) avec des catalyseurs organométalliques, a lieu seulement en présence d'une phase solide (qui peut avoir des dimensions colloïdales) avec un substrat cristallin constitué par un halogénure à basse valence d'un métal de transition.

Les composés du métal de transition du type M_tX_3 , ayant un réseau à couches, donnent lieu aux catalyseurs les plus stéréospécifiques (TiCl_3 violet, VCl_3 , etc.) (25).

L'étude du comportement catalytique des différents types de TiCl_3 a fourni des données très intéressantes et nous a permis de parvenir à des conclusions, qui s'encadrent très bien avec les notions classiques de la catalyse hétérogène.

D'après nos recherches le TiCl_3 peut exister en de différentes modifications. Outre la modification violette α que l'on connaît depuis longtemps et qui peut s'obtenir par divers moyens par réduction du TiCl_4 à haute température (26), et celle β brune (27), que l'on peut obtenir seulement à des températures plus basses, il existe d'autres modifications violettes, dont l'une (modification γ) a déjà été décrite par nous-mêmes (28). La modification γ peut être préparée en chauffant la forme β ou bien par réduction du TiCl_4 avec, employés en défaut, des composés organo-métalliques d'aluminium, à des températures comprises entre 150 et 200° C. Dans ce cas, la modification que l'on obtient contient de l'aluminium, parallèlement à ce qui se produit dans le cas de la modification α obtenue par réduction du TiCl_4 avec de l'aluminium.

Les modifications violettes sont celles qui présentent la plus haute stéréospécificité et parmi elles, les modifications préparées à plus haute

température (modification α), fournissent en général des catalyseurs plus stables.

La modification α aussi bien que la modification γ sont caractérisées par un réseau à couches. Chaque couche est formée par deux plans d'atomes de chlore, empaquetés entre eux d'une façon compacte à une distance de $2,90 \text{ \AA}$; entre deux de ces couches il y a un plan contenant les atomes de titane. Chaque couche de ces modifications peut donc être considérée comme étant un polymère bidimensionnel du TiCl_3 (fig. 7).

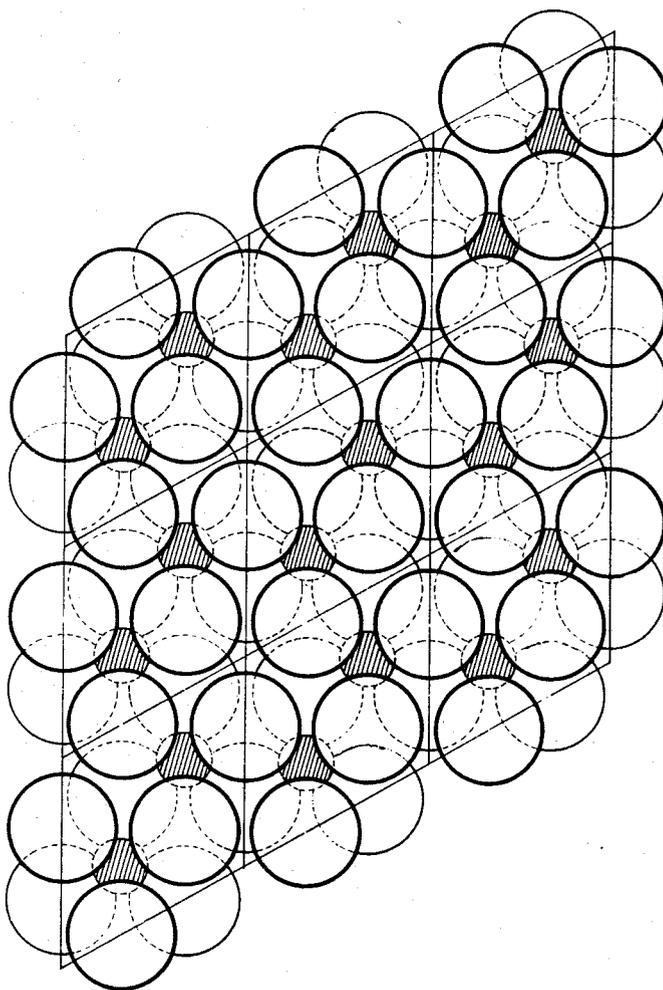


FIG. 7. — Projection sur le plan 001 d'une couche d'un cristal de TiCl_3 . Les cercles plus grands correspondent au chlorure et les autres au titane.

Dans chaque couche, considérée en soi, et étendue bidimensionnellement, la disposition des atomes de Ti et de Cl est la même, aussi bien pour la modification α que pour la modification γ et elle correspond à la répétition périodique le long des seuls axes a et b de la même unité de structure caractérisée par les coordonnées atomiques reportées dans le tableau I.

Dans la modification α les couches sus-indiquées s'empaquettent régulièrement en se répétant par une simple translation verticale de lon-

gueur c le long de l'axe normal à la couche (translation $00c$). On a ainsi la structure du TiCl_3 déjà décrite par REED et McWOOD (29). La même structure, avec une constante a parfois légèrement inférieure est présentée par les TiCl_3 préparés déjà dès 1923 par RUFF et NEUMANN par réduction du TiCl_4 avec l'aluminium métallique (30).

TABLEAU I.

Coordonnées atomiques (en unités $a = b = 6,15 \text{ \AA}$, $c' = 5,80 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$) dans chaque couche périodique du $\text{TiCl}_3\alpha$ et γ

2 Ti	en.....	2/3, 1/3, 0	1/3, 2/3, 0
6 Cl	en.....	1/3, 0, 1/4	0, 1/3, 1/4
		2/3, 2/3, 1/4	2/3, 0, -1/4
		0, 2/3, -1/4	1/3, 1/3, -1/4

La modification γ du TiCl_3 se différencie de la modification α seulement par la façon selon laquelle les couches s'empaquettent dans un réseau tridimensionnel.

Tandis que dans la modification α la succession des couches à sandwich donne lieu à un empaiquettement hexagonal compact des atomes de chlore, dans la modification γ la succession des couches donne lieu à un empaiquettement cubique compact des anions. Les translations d'une couche par rapport à celle qui lui succède sont $1/3, 0, c', 0, 1/3, c', -1/3, -1/3, c'$ et elles se répètent selon cet ordre (31).

L'examen aux rayons X démontre que les modifications α et γ présentent les mêmes constantes hexagonales a et b , tandis que la constante c a une valeur triple ($c = 3 c'$) pour la modification γ .

Les spectres aux rayons X présentent des analogies remarquables : les reflets correspondant à $h = 3 n$, $k = 3 n'$ et à l quelconque pour la modification α et correspondant à $l' = 3 n''$ pour la modification γ ont les mêmes intensités dans les deux modifications ; ces reflets sont les plus intenses dans les deux spectres.

Les différences les plus importantes peuvent être observées dans la région angulaire correspondant aux valeurs de 2θ comprises entre 32 et 36° (Cu K α). La modification α montre un reflet intense d'index 113 ($2 \theta = 33^\circ$) tandis que la modification γ montre un reflet presque aussi intense pour $2 \theta = 36^\circ$ d'index $11\bar{4}$.

Dans la modification de TiCl_3 obtenue par réduction du TiCl_4 avec des métaux, on rencontre, selon les conditions, les mêmes types d'empaiquettement des modifications α et γ . Toutefois, si la réduction a été effectuée avec des métaux dont les ions ont des dimensions peu différentes de celles du Ti trivalent (par exemple Al) la formation de solutions solides entre les halogénures des deux métaux peut avoir lieu.

Dans le cas des solutions solides de TiCl_3 et de AlCl_3 , la substitution isomorphe d'atomes de Ti avec des atomes de Al provoque une petite contraction de la constante a . Cela est en accord avec le fait que le AlCl_3 présente la même structure cristalline que le $\gamma\text{-TiCl}_3$ avec une constante a environ égale à 5.95 Å, c'est-à-dire inférieure à celle (6.20 Å) du TiCl_3 pur.

On peut préparer des solutions de ce type même en fondant sous pression AlCl_3 et TiCl_3 .

Les solutions solides de AlCl_3 et de TiCl_3 contenant le 25 % moléculaire de AlCl_3 , ont une constante a égale à 6.12 Å, tandis que les types de TiCl_3 , contenant une plus basse concentration de Al, ont des valeurs intermédiaires comprises entre 6.12 et 6.20 Å (31).

L'examen aux rayons X ne permet de relever aucun type de régularité dans la substitution de l'aluminium au titane, ni la présence de surstructures. On devrait donc penser que, dans les deux types de TiCl_3 contenant de l'aluminium, on a une substitution isomorphe désordonnée, d'atomes de titane avec des atomes d'aluminium. Cela explique la raison pour laquelle certains échantillons impurs de TiCl_3 ont un axe a légèrement inférieur à 6.20 Å précédemment trouvé pour certains échantillons de TiCl_3 (28).

Nous avons, en outre, observé par l'examen aux rayons X, la possibilité d'obtenir un autre type de TiCl_3 violet, que nous avons défini : modification δ . Cette modification présente, en ce qui concerne chaque couche à sandwich, la même structure que les modifications α et γ , mais elle se différencie de ces dernières par le fait que l'empaquettement des couches a lieu selon une succession désordonnée, des plans correspondant à la modification α et des plans correspondant à la modification γ (fig. 8, 9). Elle est caractérisée par un halo diffusé dans les régions $2\theta = 32 - 36^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) et, en outre, par un halo diffusé pour $2\theta = 17^\circ$, tandis qu'elle présente des reflets nets, correspondant aux reflets des modifications α et γ (31).

Comme on l'indiquera en détail dans une note séparée, en supposant que la distribution des couches entre les types d'empaquettement α et γ soit complètement statistique, le réseau réciproque d'axes $a^* = 1/a \sin \gamma$; $b^* = 1/b \sin \gamma$; $\gamma^* = 180^\circ - \gamma$; $c^* = 1/c$ est formé par des points correspondants à des index : $h = 3n$, $k = 3n'$, $l = 3n''$, et par des lignes correspondant à des valeurs de h et k , qui ne sont pas toutes deux en même temps des multiples de 3, l étant continu. Les points correspondent aux reflets nets, les lignes correspondent aux halos des spectres aux rayons X.

Le calcul des facteurs de structure pour ces halos a donné lieu à des profils pour les halos à $2\theta = 32-36^\circ$ et à $2\theta = 16-18^\circ$ semblables à ceux indiqués dans la figure 10. Ils correspondent aux courbes expérimentales pour certains types de TiCl_3 (quelquefois contenant de l'aluminium); mais on retrouve des structures analogues même dans des échantillons purs de TiCl_3 , qui ne contiennent pas d'aluminium. Dans certains cas on

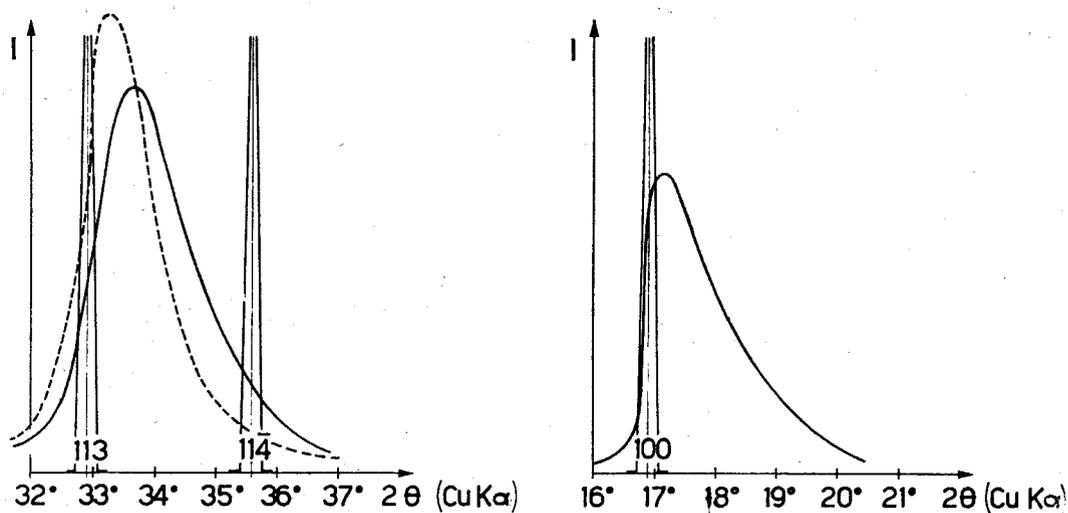


FIG. 10. — Intensités calculées des halos des spectres aux rayons X (Cu K α) du δ TiCl $_3$.

de la modification α , soit à partir des cristaux de la modification γ . Schématiquement, en indiquant avec A, B, C les plans des atomes de chlore déplacés de $(0, 0, m/2c')$ $(1/3, 0, n/2c')$ $(2/3, 0, p/2c')$ par rapport à un plan de référence (m, n, p étant des entiers quelconques) l'empaquement résulte du type (AB) (AB) (AB) pour la modification α , du type (AB) (CA) (BC) (AB) pour la modification γ et du type indiqué dans la figure 9 pour la modification δ .

Il est intéressant de remarquer que la modification δ n'a pas un empaquettement compact des atomes de chlore complètement désordonné (semblable à l'empaquement décrit par WILSON pour le Co métallique) ; dans ce cas, la succession serait du type indiqué dans la figure 9.

Cette structure hypothétique pourrait être obtenue à partir de cristaux des modifications α et γ , en admettant qu'il soit possible d'effectuer outre des glissements des couches l'une par rapport à l'autre, même des rotations de 60° d'une couche par rapport à la couche adjacente.

La modification β du TiCl $_3$ présente une structure très différente des précédentes. Elle peut être constituée par du TiCl $_3$ très pur, si elle est obtenue par décomposition du TiCl $_3$ CH $_3$ (32), tandis que la réduction du TiCl $_4$ avec des alcoyles d'aluminium, donne lieu à des produits très impurs contenant même de l'aluminium et des groupes alcoyliques.

La modification β se différencie des précédentes non seulement par sa couleur brune, mais aussi par sa structure, déterminable par l'examen aux rayons X (27), qui est très différente de celle des modifications violettes α , γ et δ .

Chaque cristal de la modification β peut être considéré comme étant une association parallèle de macromolécules linéaires, chacune d'elles

étant constituée par un polymère du TiCl_3 (fig. 11); au contraire, comme on l'a déjà vu dans le cas des TiCl_3 violets qui sont formés par un empilement de couches, chaque couche peut être considérée comme étant un polymère bidimensionnel du TiCl_3 .

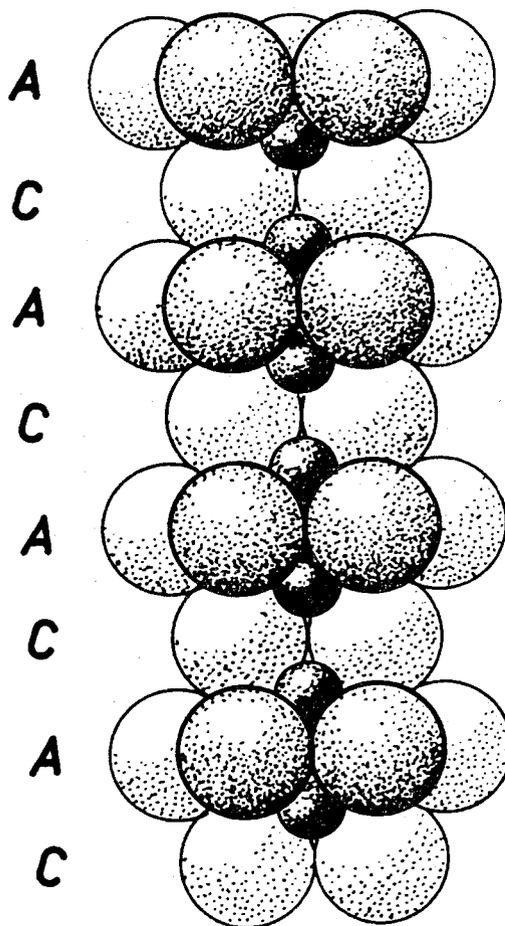


FIG. 11. — Structure du βTiCl_3 .

Il est intéressant de comparer l'activité catalytique des différentes modifications de TiCl_3 (tableau II) (33).

La modification β peut être beaucoup plus facilement réduite que les modifications γ et δ et ces deux dernières le sont à leur tour davantage que la modification α . L'emploi, dans la préparation des catalyseurs, de monohalogénures d'aluminium dialcoyles, qui sont moins alcoylants que le $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (et par conséquent moins réactifs par rapport aux halogénures de titane) permet d'employer des formes violettes très fines; cela permet d'obtenir une activité élevée associée à une stéréospécificité élevée.

Lorsqu'on emploie de l' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, en présence de cristaux de $\alpha\text{-TiCl}_3$ extrêmement fins, obtenus en broyant des cristaux plus gros, on n'obtient que difficilement des catalyseurs stables dans le temps. Dans ce cas, l'acti-

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMERISATIONS STEREOSPÉCIFIQUES

vité catalytique qui au début de la polymérisation est très élevée, diminue (à moins que l'on n'utilise des concentrations très basses d'aluminium alcoyle) plus ou moins rapidement jusqu'à rejoindre des valeurs assez voisines à celles que l'on obtient en conditions de régime en partant d'échantillons de TiCl_3 non broyés (34).

TABLEAU II.

Comparaison entre le comportement de divers types de TiCl_3 violets dans la polymérisation stéréospécifique du propylène ;

conditions de polymérisation : $\text{TiCl}_3 = 2,14$ m. moles ; $t = 75^\circ \text{C}$;

pression du propylène = 5 atm ; durée = 5 h ; solvant : n- heptane : 300 cm^3 .

Type de TiCl_3	Composé organométallique	Report molaire composé organométallique/ TiCl_3	Vitesse moyenne de polym. g. polym/h. g TiCl_3	Polymère isotactique résidu extr. n- heptane	
				%	$[\eta]$
α (1)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2	21,80	80,43	4,2
α (1)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	4	6,66	93,66	5,3
γ (2)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	2	8,50	90,90	5,2
γ (2)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	2	14,40	82,50	3,7
δ (3)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	4	127,30	75,75	4,31
δ (3)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	2	58,80	93,17	5,52
δ (3)	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	4	74,75	91,70	7,61
δ (3)	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	4	74,00	93,05	5,72

(1) Non broyé.

(2) Préparé par réduction du TiCl_4 avec $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4 = 1$] à $180-190^\circ \text{C}$

(3) Contenant 4,6 % de Al sous forme de AlCl_3 en solution solide.

En comparant les différents types de TiCl_3 violets (α , γ , δ) on observe que le comportement des centres actifs, en ce qui concerne leur stéréospécificité, dépend en général uniquement du composé organométallique employé (35) (tableau III), tandis que le nombre de centres actifs et l'activité catalytique totale dépendent, en outre, du type de TiCl_3 employé et des traitements mécaniques ou chimiques auxquels il a été soumis.

Les catalyseurs obtenus à partir de $\alpha\text{-TiCl}_3$ et de monohalogénures d'aluminium dialcoyles présentent une activité inférieure à celle des catalyseurs obtenus à partir d'aluminium trialcoyle, mais leur stéréospécificité est plus élevée. L'examen des produits obtenus à partir de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et de $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ marqués avec C^{14} prouve que, dans le premier cas, le nombre de molécules chimisorbées qui agissent comme centres réactifs de la catalyse est plus élevée que dans le second (18), (36).

Le tableau IV donne quelques résultats obtenus avec des systèmes catalytiques très stéréospécifiques (34).

TABLEAU III.

Séréospécificité ⁽¹⁾ de systèmes catalytiques préparés à partir de TiCl_3 violet (α ou γ ou δ) dans la polymérisation du propylène

Composé organométallique	Indice de stéréospécificité	
	Polymérisations effectuées à 15° C	Polymérisations effectuées à 70° C
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$	99-:100	96-:98
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	97-:98	94-:96
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$	96-:98	90-:92
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{F}$	90-:93	81 - 84
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	80-:85	80 - 85
$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	94-:96	93-:95

⁽¹⁾ Comme indice de la stéréospécificité on a reporté le % de polypropylène non extractible par le n- heptane à l'ébullition (polypropylène isotactique).

TABLEAU IV.

Comportement de quelques systèmes catalytiques, à stéréospécificité très élevée dans la polymérisation du propylène à 70° C (pression constante de propylène : 2,5 atm.)

TiCl_3 type	Composé organométallique	Vitesse moyenne de polym. g. polym. / h. g TiCl_3	$[\eta]$ ⁽²⁾ du polymère brut	Extractions		
				extr. ether %	extr. n-heptane %	résidu %
δ ⁽¹⁾	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$	12,5	3,8	1,0	1,2	97,8
γ	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$	5,0	3,1	1,5	2,0	96,5
γ	$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Br}$	7,5	5,2	2,5	2,5	95,0
α	$\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	62,0	2,9	2,5	3,5	94,0

⁽¹⁾ Contenant 4,6 % de Al sous forme de AlCl_3 en solution solide.

⁽²⁾ La viscosité intrinsèque a été déterminée en téraline à 135° C.

En opérant à partir de $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}$ et TiCl_3 violet on obtient des catalyseurs très stéréospécifiques qui, lorsqu'ils sont employés à de basses températures (25-40°), donnent lieu à des polymères bruts du propylène à très haut poids moléculaire, qui peuvent être considérés comme étant complètement isotactiques. Ils sont, en effet, complètement insolubles en heptane et à 85 % insolubles en toluène bouillant; par d'ultérieures extractions avec éthylbenzène bouillant, ils laissent un résidu ayant une température de fusion de 177° C (35).

En augmentant la température, la vitesse de polymérisation augmente et le poids moléculaire et la pureté stérique des polymères diminuent;

mais avec les catalyseurs obtenus à partir de monoiodure d'aluminium diéthylique, on peut obtenir dans l'intervalle de température compris entre 15 et 100°, une variation graduelle du poids moléculaire, correspondant à une variation de la viscosité intrinsèque depuis des valeurs supérieures à 10 jusqu'à environ 0,5, tout le contenu en polymère cristallisable ayant structure isotactique étant toujours élevé (fig. 12) (35).

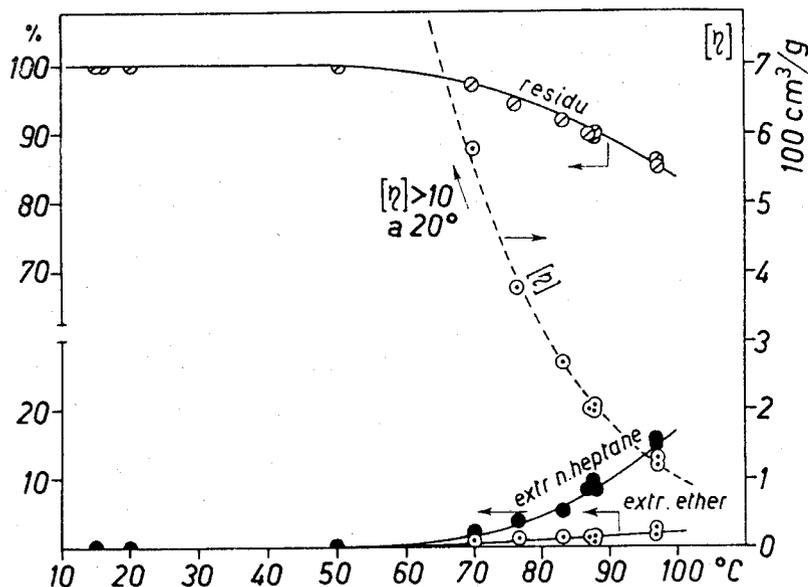


FIG. 12. — Viscosité intrinsèque et fractionnement des polymères bruts obtenus avec le système catalytique $\gamma\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{I}/\text{toluène}$. Les essais ont été effectués à $p_{\text{C}_3\text{H}_6} \approx 9 \text{ atm}$.

On doit retenir que le comportement catalytique de chaque centre actif est pratiquement le même pour les différents types de TiCl_3 violets. Cela doit être attribué au fait que les centres actifs se forment de préférence sur les bords ou sur les irrégularités de chaque couche, en tenant compte que chaque couche considérée en soi-même présente la même structure dans les trois modifications violettes. Cela est en accord avec le fait que des catalyseurs préparés à partir de différents types de TiCl_3 violet γ et δ ou avec des échantillons de $\alpha\text{-TiCl}_3$ broyé, semblent présenter des énergies apparentes d'activation à peu près égales (11—12.000 cal. pour des polymérisations effectuées à concentration constante de propylène).

Un comportement très différent, en ce qui concerne la stéréospécificité, l'activité catalytique et l'énergie apparente d'activation du processus global de polymérisation, est présenté par des systèmes catalytiques préparés à partir de composés différents de métaux de transition, comme on peut l'observer en comparant le TiCl_3 et le VCl_3 avec le VOCl_3 (37).

Tandis que les catalyseurs préparés à partir de VCl_3 , tout en étant moins stéréospécifiques, présentent une énergie d'activation à peu près

égale à celle des catalyseurs préparés à partir des TiCl_3 violets, les catalyseurs préparés à partir de VOCl_3 , montrent une énergie d'activation très basse, égale à environ 2.800 cal/mol (37). Ces énergies d'activation se réfèrent à des polymérisations effectuées à des températures différentes, mais toutes à la même concentration de propylène. En se référant à des pressions partielles constantes de propylène, on aurait trouvé, dans le cas du VOCl_3 , des valeurs négatives de l'énergie apparente d'activation. Ces basses valeurs des énergies d'activation confirment le mécanisme ionique coordonné de la polymérisation, puisque les processus radicalaires sont caractérisés par des énergies apparentes d'activation plus élevées.

Il est intéressant aussi de comparer le TiCl_2 et le TiCl_3 violet cristallin : le TiCl_2 qui a des constantes réticulaires ($a = 3,561$, $c = 5,875$ Å), presque identiques à celles du $\alpha\text{-TiCl}_3$, mais une densité d'atomes de Ti sur chaque couche plus élevée, présente à peu près la même stéréospécificité que le TiCl_3 , mais une activité catalytique inférieure (38), l'énergie apparente d'activation étant toutefois à peu près la même. On peut conclure que les complexes catalytiques, qui se forment avec l'aluminium alcoyle, sont dans les deux cas du même type. L'activité catalytique inférieure peut être attribuée à la quantité inférieure de lacunes sur chaque plan d'atomes de titane ; cela diminue les possibilités d'adsorption épitactique des composés d'aluminium sur le bord des couches. Le fait que le TiCl_2 soit difficilement réductible empêche, d'autre part, la formation d'irrégularités superficielles, provoquées par d'éventuelles réactions avec l'aluminium alcoyle.

D'après les essais effectués en présence d'aluminium alcoyle radioactif on remarque qu'il y a deux types d'adsorption de métal alcoyle à bas poids moléculaire sur le TiCl_3 violet : l'un facilement réversible, l'autre moins réversible. L'adsorption facilement réversible n'intéresse pas la catalyse et elle a lieu vraisemblablement sur les zones régulières des surfaces des plans de base des lamelles cristallines. Nous pensons que les alcoyles fixés de façon moins facilement réversible soient ceux qui sont chimisorbés sur les bords des couches ou sur leurs irrégularités.

Une réaction superficielle, qui n'altère pratiquement pas le réseau des cristaux de TiCl_3 , peut être due à une adsorption épitactique d'halogénures d'aluminium alcoyle.

En employant de l'aluminium trialcoyle il peut y avoir lieu, en particulier, à haute température, une réaction superficielle qui peut conduire à une alcoylation du Ti avec formation de chlorures d'aluminium alcoyles, qui se fixent sur la surface du cristal. Dans le cas du $\alpha\text{-TiCl}_3$ à des températures inférieures à environ 80° C, on n'observe pas de réduction appréciable et l'activité catalytique, ainsi que le nombre de molécules chimisorbées ne varie pas sensiblement, lorsque le rapport Al/Ti augmente au-dessus du rapport suffisant à couvrir la surface active du support cristallin. Dans le cas, au contraire, du TiCl_3 brun l'activité catalytique dépend

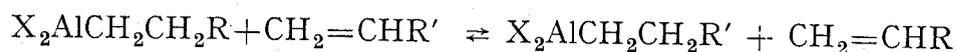
du rapport Al/Ti car le AlR_3 en excès provoque une réduction ultérieure de l'halogénure de titane en donnant lieu à la formation de produits amorphes contenant Ti, Al, Cl, etc. En outre, l'activité catalytique du $TiCl_3$ brun varie sensiblement (en diminuant) pendant la polymérisation.

V. ASPECTS CINÉTIQUES DE LA POLYMERISATION DES ALPHA-OLÉFINES

La cinétique des processus de polymérisation à partir de $TiCl_3$ violet (modification α) et d'aluminium trialcoyle ou de monochlore diéthyle, a fait l'objet de nombreuses publications (18).

L'un des facteurs qui détermine le poids moléculaire moyen des polymères obtenus à des températures pas trop élevées, et qui est aussi une influence sur leur pureté stérique, c'est l'échange d'alcoyles entre la solution et les complexes qui constituent les centres actifs du catalyseur solide (23), (39), (40).

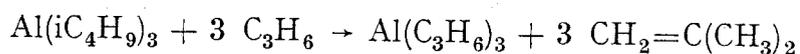
Les recherches fondamentales de K. ZIEGLER (41), celles que nous avons faites dans notre Institut sur la cinétique des échanges en employant des alcoyles radioactifs (42) et les recherches faites par P. PINO sur les alcoyles optiquement actifs ou par voie crioscopique (43), prouvent que les échanges en solution ont lieu d'une façon plutôt rapide. En outre, dans certains cas, il peut y avoir une réaction de déplacement, de la part du monomère (alpha-oléfine), des groupes alcoyliques des métaux alcoyles qui sont en solution ou dans le complexe catalytique (42). Etant donné que le groupe CH_2 des unités monomériques provenant de l'oléfine $CH_2 = CHR$, lorsqu'il fait partie du composé organométallique, tend plus difficilement à se polariser négativement lorsque le groupe R a un caractère « electron releasing », il s'ensuit que la réaction :



correspond à un équilibre dans lequel les alcoyles qui dérivent des oléfines suivantes résultent plus stables dans l'ordre suivant :

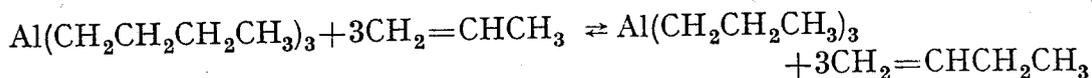


Pour cette raison, dans la polymérisation du propylène, on peut employer indifféremment l'aluminium tripropyle ou l'aluminium triisobutyle du fait que la réaction

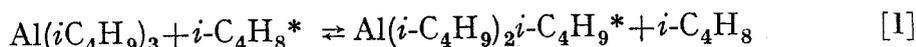


est très rapide et que l'isobutène en se libérant ne prend pas part à la polymérisation. Cela est confirmé par l'absence de carbone marqué dans le polymère, lorsqu'on emploie dans la polymérisation du propylène un catalyseur préparé à partir d'aluminium triisobutyle marqué (42) contrairement à ce qui se produit lorsqu'on emploie $Al(C_2H_5)_3$.

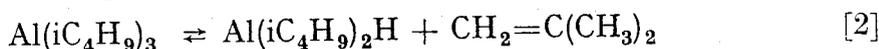
En opérant en présence de concentrations élevées de métalcoyles linéaires, supérieurs au propyle, les réactions qui ont lieu en solution entre le monomère et les alcoyles pourraient, dans le cas de la polymérisation du propylène, provoquer de petites irrégularités dans les polymères à cause de la copolymérisation des α -oléfines libérées dans cet échange :



L'échange : aluminium triisobutyle-isobutylène.

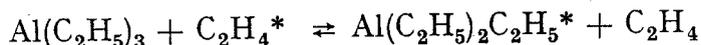


à une énergie d'activation apparente égale à environ 22.000 cal/mol. Cet échange est lié à l'équilibre



En effet, la réaction [1] est de premier ordre par rapport à la concentration de l'alcoyle et d'ordre zéro par rapport à la concentration de l'isobutylène ; le stade déterminant est celui [2] auquel on doit donc attribuer l'énergie d'activation de 22.000 cal/mol. Cette valeur a été confirmée par l'étude directe de la réaction, effectuée par J. E. KNAP et coll. (44), qui trouvent 22.500 cal/mol en accord avec nos mesures (42).

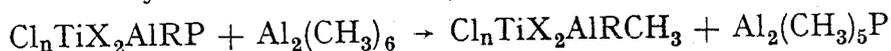
L'échange :



est beaucoup plus lent que celui de [1]. Cela est dû au fait que les aluminium alcoyles linéaires [comme $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, etc.], sont associés en de formes dimères, contrairement à l'aluminium triisobutyle, qui n'est pas associé et qui peut plus facilement se dissocier en donnant lieu à un hydrure.

Entre différents aluminiums alcoyles en solution l'échange des alcoyles a lieu, au contraire, facilement, ce qui (contrairement à l'échange avec les oléfines) ne demande pas la dissociation à hydrure. Cet échange est lié à l'équilibre d'association-dissociation des alcoyles dimériques.

La remarquable association de l'aluminium triméthyle est peut-être la cause du poids moléculaire inférieur du polypropylène produit avec des catalyseurs obtenus à partir de l'aluminium triméthyle (45) ; ce dernier ne réagit probablement pas, ou il réagit très peu avec le propylène en solution, mais il échange facilement avec les alcoyles polymériques à la surface du catalyseur solide :



D'après nos mesures d'échanges entre les alcoyles de composés d'aluminium alcoyles adsorbés sur le TiCl_3 et les alcoyles des aluminium alcoyles en solution, on a pu démontrer que ces échanges ont lieu même pour des alcoyles non polymériques.

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMÉRISATIONS STÉRÉOSPÉCIFIQUES

L'échange entre l'aluminium triéthyle adsorbé sur le TiCl_3 et l'aluminium triéthyle en solution a lieu plutôt lentement et il peut être suivi en fonction du temps. On calcule une énergie d'activation entre 0 et 41°C , égale à 13.000 cal/ mol(42).

Les groupes méthyliques qui sont adsorbés lorsqu'on traite le TiCl_3 avec le $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ne sont pas déplacés par les groupes éthyliques de l'aluminium triéthyle en solution, tandis que les groupes méthyliques de l'aluminium triméthyl en solution, déplacent les groupes éthyliques. Les groupes $-\text{C}_2\text{H}_5$ de l'aluminium triéthyle déplacent les groupes isobutyliques et les groupes *n*-hexyliques, tandis que les groupes isobutyliques et *n*-hexyliques ne déplacent pas les groupes éthyliques adsorbés (42).

L'aluminium triéthyle déplace les complexes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ et $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiAl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$, tandis qu'il ne paraît pas sensiblement déplacé par ces derniers ; ce résultat fait penser qu'il ne s'agit pas, dans ce cas, d'un échange d'alcoyles mais d'un échange de métaux alcoyles, par le fait que tous les composés organométalliques employés contiennent des groupes éthyliques.

Les groupes éthyliques de l' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ déplacent les groupes isobutyliques et les groupes éthyliques adsorbés, provenant soit de l' $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, soit de l' $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_3$ ou de l' $\text{Al}(\text{iC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$; le processus peut être suivi en fonction du temps.

Par le fait que les groupes éthyliques de l'aluminium triéthyle déplacent les alcoyles à poids moléculaire plus élevé (isobutyle et *n*-hexyle) on peut penser que ce déplacement ait lieu même pour les alcoyles polymériques ; cela a été, en outre, confirmé par l'action régulatrice sur le poids moléculaire du polymère de la part de l'aluminium alcoyle en excès, présent en solution, pendant la polymérisation des alpha-oléfines.

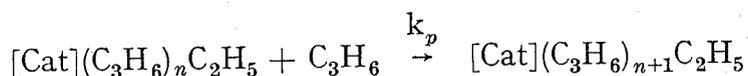
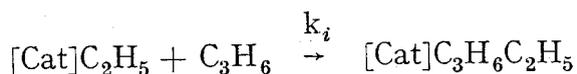
L'échange d'alcoyles entre les complexes catalytiques contenant des alcoyles polymériques et les métaux alcoyles en solution a lieu plus facilement, lorsqu'on emploie des alcoyles de zinc ou de cadmium. En effet, l'addition de zinc alcoyles (par exemple de zinc diéthyle) aux systèmes catalytiques contenant de l'aluminium alcoyle permet de régler facilement le poids moléculaire du polymère (46).

Puisque le zinc diéthyle réagit très rapidement avec les complexes catalytiques, sa concentration varie rapidement pendant la polymérisation. Pour obtenir des produits qui ont une distribution de poids moléculaires qui ne soit pas plus dispersée que celle qu'on a normalement, il faut opérer avec une concentration constante de zinc alcoyle ; cela peut s'obtenir par addition continue de zinc diéthyle pendant la polymérisation, afin de réaliser des conditions stationnaires de polymérisation.

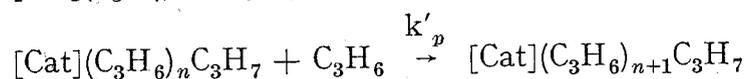
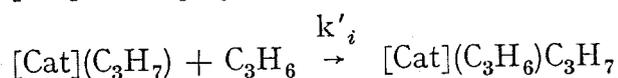
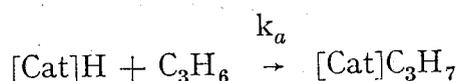
La présence d'hydrogène conduit aussi à une réduction des poids moléculaires soit en présence des catalyseurs peu stéréospécifiques obtenus à partir de TiCl_4 (47), soit en présence des catalyseurs très stéréospécifiques

obtenus à partir de TiCl_3 (48). Le poids moléculaire du polymère est fonction de la pression partielle de l'hydrogène et il ne dépend pas directement du rapport hydrogène/-oléfine (48).

La présence de ces régulateurs de poids moléculaire provoque un abaissement de la vitesse de réaction. Cela peut être expliqué seulement si l'on admet que la réaction d'initiation de la chaîne polymérique ait une vitesse inférieure à celle de la réaction de propagation.



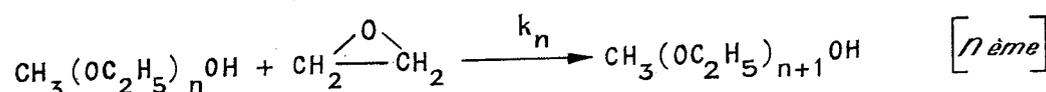
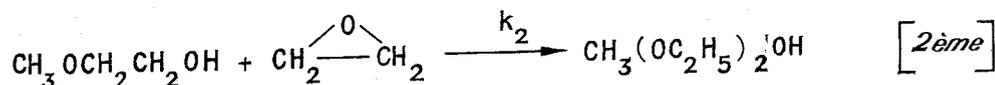
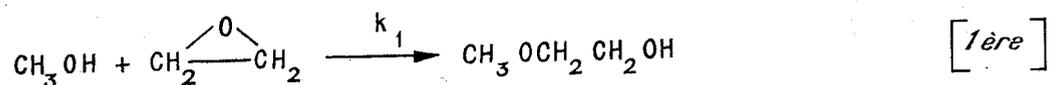
Cela a lieu aussi pour la réaction d'initiation d'une nouvelle chaîne polymérique avec des catalyseurs organométalliques modifiés soit par un échange d'alcoyles, soit par une hydrogénolyse.



où k_p et k'_p peuvent être considérés égaux entre eux, tandis que k_i et k_a doivent être bien inférieurs à k_p .

Nous avons calculé que $E_i - E_p$ (différence entre les énergies d'activations des stades d'initiation et de propagation) est à peu près égale à 2.000–2.500 cal. Pour la différence $E_a - E_p$ on trouve une valeur plus élevée.

Nous avons déjà remarqué un phénomène analogue à celui-ci dans le cas des réactions successives concurrentes de type anionique catalysées par les bases fortes, semblables à celles qui ont lieu dans la polyaddition de l'oxyde d'éthylène en présence d'alcool méthylique (49).



où on a trouvé que, même dans ce cas, k_1 est inférieur à k_2 .

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMERISATIONS STEREOSPÉCIFIQUES

Cela a lieu non seulement pour la 1^{ère} réaction par rapport à la réaction $n^{\text{ième}}$, mais aussi pour n'importe quelle réaction $n^{\text{ième}}$ (où $m < n$), pourvu qu'on commence la réaction de polyaddition à partir d'un éther du glycol correspondant à la réaction $m^{\text{ième}}$, par exemple à partir de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OH}$; en effet k_2 est plus grand que k_1 si l'on commence la série à partir de l'alcool méthylique, mais il prend une valeur bien plus basse (bien plus basse que la valeur sous-indiquée de k_1) si l'on commence la série de réactions successives à partir du mono-éther méthylique du glycol préformé.

Cela a fait l'objet de certains de mes travaux pendant la période 1944-1950 où, pour la première fois, on a résolu le système de n équations différentielles correspondant à l'étude cinétique d'une série de n réactions consécutives concurrentes (49).

D'une manière analogue à ce qui se produit dans le cas des réactions de l'oxyde d'éthylène, la vitesse inférieure de la réaction d'initiation de la polyaddition des alpha-oléfinés au complexe catalytique, par rapport au stade successif, doit être attribuée au fait qu'au début de la réaction il faut une énergie d'activation plus élevée. Par contre, les produits intermédiaires de polymérisation possèdent, à l'instant de leur formation, un contenu d'énergie plus élevé, à cause de l'activation qui a lieu auparavant et à cause de la chaleur de réaction. Ces produits intermédiaires, dans l'intervalle de temps compris entre leur formation et l'instant où l'équilibre thermique avec le milieu est rejoint, se trouvent dans un état que l'on peut considérer de préactivation et ils ont une probabilité plus élevée de réagir ultérieurement.

Pour mettre davantage en évidence l'influence de ces différences de vitesse entre le premier stade de l'addition et les stades successifs, on reporte l'expression de la vitesse de polymérisation du propylène en présence de $\alpha\text{-TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ et d'un régulateur du poids moléculaire, par exemple le $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Dans l'expression suivante on a tenu compte, en effet, de l'influence des processus de transfert de chaîne sur la vitesse globale de polymérisation. Cette formule est applicable pour des temps de polymérisation assez longs et seulement pour des catalyseurs stables dans le temps.

$$v_p = \frac{k_p C [\text{TiCl}_3] [\text{C}_3\text{H}_6]}{1 + k_{t,M}/k'_i + k_{t,A} [\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^{1/2} + k_{t,Z} [\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] / k_i [\text{C}_3\text{H}_6]}$$

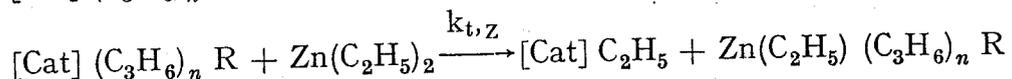
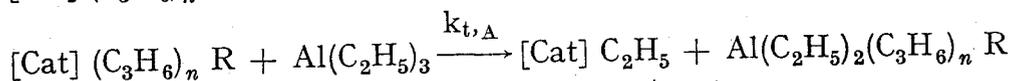
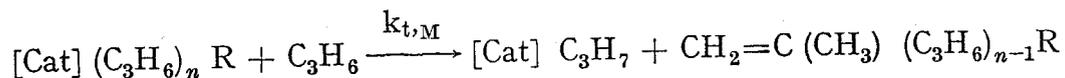
ou :

$C[\text{TiCl}_3]$ = centres actifs/l

k_p = constante de vitesse du processus de propagation des chaînes polymériques

k_i et k'_i = respectivement constantes de vitesse des processus d'addition du monomère sur le complexe catalytique $[\text{Cat}] \text{C}_2\text{H}_5$ et $[\text{Cat}] \text{C}_3\text{H}_6$.

$k_{t,M}$, $k_{t,A}$ et $k_{t,Z}$ = respectivement constantes de vitesse des processus de transfert suivants :



On doit observer que $k_{t,A}$ est beaucoup plus petit que $k_{t,Z}$. Par conséquent en présence de zinc alcoyle, seulement le terme relatif à ce métal alcoyle doit être considéré. En absence de zinc alcoyle, seulement à des pressions assez basses du propylène, même en présence de faibles concentrations d'aluminium alcoyle, on observe une influence de ce dernier sur la vitesse globale de polymérisation.

Le fait observé expérimentalement, qu'une bonne partie des macromolécules restent à la fin de la polymérisation liées au métal du métal alcoyle employé, confirme les mécanismes que l'on a décrits précédemment (50).

Les polymères à structure stérique plus régulière présentent des poids moléculaires plus élevés, tandis que les polymères atactiques, qui se produisent en même temps, présentent un poids moléculaire inférieur. Les polymères à stéréoblocs présentent des poids moléculaires intermédiaires. En changeant le système catalytique les vitesses de tous les processus sont modifiées et, par conséquent, les produits obtenus présentent une distribution des poids moléculaires et une pureté stérique différentes.

L'étude théorique de la distribution des poids moléculaires a été faite sur la base de l'hypothèse d'une distribution statistique de centres actifs ayant de différentes constantes de vitesse d'accroissement ; chaque centre actif obéit toutefois au même type de loi cinétique, même si les paramètres cinétiques sont différents pour chaque centre (51).

Certains systèmes catalytiques très stéréospécifiques (par exemple ceux obtenus à partir de monohalogénures d'aluminium di-alcoyles) polymérisent plus lentement que les systèmes préparés à partir d'aluminium triéthyle et cela n'est pas dû seulement au nombre inférieur de centres actifs. Dans ces cas, la cristallinité plus élevée est due à la plus faible tendance à la dissociation des métaux alcoyles polymériques formés sur la surface du catalyseur.

En effet, comme on le décrit avec davantage de détails dans une note à part, nous attribuons aux processus de dissociation et de reassociation d'alcoyles anioniques, ou d'aluminium alcoyle dans les complexes biméalliques (contenant Ti et Al) l'une des causes principales des irrégularités stériques contenues dans les polymères obtenus (23).

VI. POLYMERES ATACTIQUES

Les polymères obtenus avec la plupart des systèmes catalytiques employés dans la polymérisation stéréospécifique des α -oléfines, sont séparables en fractions par extraction avec des solvants ; pour des poids moléculaires comparables, les fractions séparées présentent une cristallinité d'autant plus petite que leur solubilité est plus élevée. On a ainsi une variation continue des températures de fusion ; à partir de 174–177° C pour la fraction de polypropylène non extractible par le n-octane bouillant, jusqu'à 110° C pour les fractions extractibles par l'hexane mais insolubles dans l'éther.

Les polymères solubles dans l'éther lorsqu'ils ont un poids moléculaire élevé (> 20.000) ne montrent pas de cristallinité aux rayons X, mais ils ne présentent pas nécessairement une distribution complètement désordonnée en ce qui concerne la configuration stérique des unités monomériques.

La variation de la quantité relative des différentes fractions ayant une diverse pureté stérique, avec la température de polymérisation (45), l'examen I.R. des inversions de configuration, la mesure de la variation de tension superficielle de leurs solutions avec la température (52), permettent de mieux caractériser la structure des polymères amorphes. On doit considérer que les polymères atactiques obtenus à partir de systèmes catalytiques, qui fournissent aussi des polymères isotactiques ont une distribution statistique de séquences assez courtes, chacune d'elles étant constituée par des unités monomériques ayant la même configuration stérique, la longueur moyenne de ces séquences étant supérieure à celle que l'on aurait pour une distribution statistique des unités monomériques.

Les polymères amorphes, qui parfois accompagnent les polymères isotactiques obtenus en présence des catalyseurs anioniques coordonnés, se différencient donc de ceux obtenus en présence des systèmes catalytiques cationiques, non seulement à cause de la grande régularité de structure chimique, mais aussi pour la répétition plus fréquente d'unités monomériques ayant la même configuration. Ces polymères exhibent, en effet, une fréquence d'alternance de configuration inférieure à celle qu'on peut prévoir pour une distribution statistique complètement désordonnée.

Les polypropylènes amorphes obtenus à partir de systèmes qui fournissent des polymères cristallins à structure syndiotactique se différencient, à l'examen aux rayons X et I. R., de ceux obtenus à partir de systèmes qui fournissent des polymères cristallins isotactiques.

VII. POLYMERISATION DES DIOLÉFINES

Comme il a déjà été publié dans nos précédents travaux, nous avons obtenu, à un degré élevé de pureté stérique, tous les quatre stéréoisomères

cristallins du butadiène (fig. 3) correspondant aux quatre configurations possibles des unités monomériques isomères et stéréoisomères, qui peuvent être obtenues par polymérisation chimiquement et stériquement régulière du butadiène (tableau V).

TABLEAU V.
Propriétés des polymères stéréoréguliers du butadiène

Type de polymère	Température de transition de 1 ^{er} ordre °C	Densité	Bibl.
1,2 isotactique.....	126°	0,96	(52)
1,2 syndiotactique ...	155°	0,96	(53)
1,4 <i>cis</i>	1°	1,01	(54)
1,4 <i>trans</i>	75°	1,02	(55)
	145° (fusion)		

Nous avons déterminé la structure cristalline, la conformation des chaînes à l'état solide, quelques propriétés physiques et en outre nous avons étudié l'emploi comme élastomères de ces polymères.

La présence de deux groupes vinyliques, chacun pouvant se coordiner avec ses électrons à un complexe électron-déficient, permet d'effectuer la polymérisation des dioléfines conjuguées en phase homogène, en présence de catalyseurs solubles. Il est ainsi possible, pour les polymères à enchaînement 1,2 et pour ceux à enchaînement 1,4 *cis*, d'obtenir des polymères ayant une pureté stérique très élevée, puisqu'on peut employer des catalyseurs constitués chacun d'eux par un seul type de complexe catalytiquement actif (57).

Seulement, dans le cas du polybutadiène 1,4 *trans*, on peut obtenir des polymères stériquement purs (teneur 99 % en unités 1,4 *trans*) à partir de catalyseurs hétérogènes, comme ceux obtenus à partir de VCl_3 , $VOCl_3$ et $Al(C_2H_5)_3$ (tableau VI) (56).

En présence de $TiCl_3$ violet on obtient des polymères riches en unités 1,4 *trans* (environ 86 %) mais contenant aussi (10–15 %) d'unités 1,4 *cis* et quelques unités 1,2 (32). En présence de $TiCl_3$ brun la teneur en unités 1,4 *cis* augmente. En fractionnant ces polymères nous avons observé qu'ils contiennent des macromolécules formées, pour de très longs segments de chaîne, par des unités 1,4 *cis*; ces fractions, très riches en unités 1,4 *cis*, même au-dessus de 95 % ont une température de fusion élevée (environ 0° C) et une cristallinité élevée sous étirage même à des températures supérieures (55). Cela prouve que ces derniers catalyseurs hétérogènes contiennent des centres actifs différents du point de vue du type de stéréospécificité. Dans les $TiCl_3$ violets, qui ont un réseau à couches, les centres actifs

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMERISATIONS STEREOESPÉCIFIQUES

stéréospécifiques pour l'1,4 *trans* prédominant ; dans le TiCl_3 brun, qui a un réseau contenant des chaînes linéaires de TiCl_3 , on observe, en outre, la présence de centres actifs distincts stéréospécifiques pour 1,4 *cis*.

TABLEAU VI.

 Polymérisation du butadiène à polymères 1,4 *trans* ($t = 15^\circ\text{C}$)

Systèmes catalytiques	Analyse I. R. du polymère brut			Fractionnement	
	% 1,4 <i>trans</i>	% 1,4 <i>cis</i>	% 1,2	extr. éther %	résidu %
$\text{AlR}_3(\text{AlR}_2\text{Cl}) \dots\dots$	97-:99	0	2-:3	1-:5	95-:99 (¹)
$\text{VOCl}_3, \text{VCl}_3, \text{VCl}_4.$					
$\text{AlR}_3(\text{AlR}_2\text{Cl}) \dots\dots$	~ 80	12	8	25-:30 (²)	70-:75 (³)
$\text{TiCl}_3(\alpha \text{ ou } \gamma) \dots\dots$					
$\text{AlR}_3\text{-TiCl}_3(\beta) \dots\dots$	66	29	5	30-:35 (⁴)	65-:70 (⁵)
$\text{Al/Ti} \approx 1 \dots\dots\dots$					

(¹) Fraction cristalline contenant 99 % d'unités 1,4 *trans* (T. F. = 145°).

(²) Fraction très riche en unités 1,4.

(³) Fraction cristalline contenant 95-:96 % d'unités 1,4 *trans*.

(⁴) Fraction très riche en unités 1,4 *cis*.

(⁵) Fraction cristalline contenant 90-:95 % d'unités 1,4 *trans*.

Les catalyseurs préparés à partir de tétrahalogénures de titane et d'aluminium trialcoyle sont, eux aussi, des catalyseurs hétérogènes ; leur stéréospécificité est limitée à cause de la présence de centres actifs de nature différente (cela s'observe même dans le cas de la polymérisation des α -oléfines). Seulement, dans le cas du TiI_4 (58), on peut obtenir des polymères ayant une teneur d'unités 1,4 *cis* supérieure à 85 % (d'après nos analyses récentes : 92-94 % dans le meilleur des cas) ; toutefois ces polymères ont une température de fusion plutôt basse (entre -8 et -10°C) qui n'augmente pas par fractionnement et que l'on peut attribuer à une distribution statistique des unités 1,2 et 1,4 *trans* le long de la chaîne (59).

Des catalyseurs solubles, agissant en phase homogène, qui permettent d'obtenir du polybutadiène ayant un contenu en unités 1,4 *cis* même supérieur à 98-99 %, peuvent être obtenus à partir de composés de cobalt employés en concentrations très faibles en présence d'un excès de $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (60).

Les polymères ainsi obtenus ont une température de fusion supérieure à 0°C , ils cristallisent sous étirage, même à des températures bien plus élevées (tableau VII) ; dans certains cas, à l'état vulcanisé, on a observé qu'ils présentent, même sans addition de charges renforçantes, une résistance à la traction élevée (entre 100 et 200 kg/cm^2 à la rupture).

TABLEAU VII.

Polymérisation du butadiène à polymères 1,4 *cis*

Systèmes catalytiques	Analyse I. R. du polymère brut			T. F. ° C
	% 1,4 <i>cis</i>	% 1,4 <i>trans</i>	% 1,2	
AlR ₂ Cl + β TiCl ₃ (systèmes hétérogènes) t = 15° C	55-60	36-41	4	-
AlR ₃ + TiI ₄ (systèmes hétérogènes) t = 15° C ⁽¹⁾	93-94	1,5-2	4,5-5	-(8-10)
AlR ₂ Cl + CoCl ₂ (systèmes hétérogènes) t = 0° C	96-97	2,5	1-1,5	+(0-1)
AlR ₂ Cl + composé de Co (systèmes homogènes) t = 0° C	> 98	< 1	< 1	+ 1
AlR ₂ Cl + composé de Ni ⁽²⁾ (systèmes homogènes) t = 0° C	95	3	2	-

⁽¹⁾ Les polymères obtenus avec ces systèmes sont des copolymères du type *cis-trans*.

⁽²⁾ Les polymères obtenus avec ces systèmes ont un poids moléculaire très bas :
[η] = 0,6 — 0,8 100 cm³/g.

La polymérisation stéréospécifique avec enchaînement 1,2 a lieu, elle aussi, en phase homogène en présence de complexes de métaux de transition à coordination 6, contenant 6 atomes coordonnés, qui contiennent, à leur tour, des doublets d'électrons libres (O, N, etc.) comme, par exemple, les chromotriacétylacétonates, les chromohexacarbylamines, les complexes carbonyliques et pyridiniques du chrome contenant en tout 6 atomes de O ou de N (53), (54) tableaux VIII et IX). Ces catalyseurs solubles, obtenus par réaction entre ces complexes du chrome et l'Al(C₂H₅)₃, fournissent, selon la valeur du rapport Al/Cr, des polybutadiènes cristallins à enchaînement 1,2 isotactiques ou syndiotactiques (53), (54).

Malgré l'emploi de rapports élevés Al alcoyle/complexe du métal de transition, on doit considérer que les atomes d'oxygène restent coordonnés au métal de transition (61).

Ces résultats montrent que le groupe vinylique des dioléfines peut polymériser en phase homogène avec des catalyseurs solubles pour fournir des polymères réguliers isotactiques ou syndiotactiques, tandis que les hydrocarbures contenant une seule insaturation vinylique polymérisent de façon stéréospécifique seulement avec des catalyseurs hétérogènes, contenant une phase solide cristalline.

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMERISATIONS STEREOESPÉCIFIQUES

TABLEAU VIII.

Polymérisation du butadiène à polymères riches en unités 1,2 (syndio, iso ou atactique) en présence de systèmes catalytiques homogènes préparés à partir de AlR_3 et d'un composé de Cr ; $t = 15^\circ C$

Composé de Cr	Al/Cr (mol)	Vieillessement du catalyseur (min)	Polymères		
			Fraction amorphe % ⁽¹⁾	Fraction cristalline	
				%	Type d'enchaînement
$Cr(CNC_6H_5)_6$	2,5	2-3	90	10	syndiotactique ⁽²⁾
	5	2-3	86	14	syndio + iso
	5	480	54	46	isotactique ⁽³⁾
$Cr(ac ac)_3$...	3	2-3	85	15	syndiotactique ⁽²⁾
	3	240	70	30	iso + syndio
	10	2-3	98	2	isotactique ⁽³⁾
$Cr(CO)_5Py$...	3	2-3	69	31	iso + syndio
	5	2-3	85	15	isotactique ⁽³⁾

⁽¹⁾ Analyse I. R. du produit brut : 70 - 78 % 1,2 ; 20 - 25 % 1,4 *cis* ; 5 - 8 % 1,4 *trans*.

⁽²⁾ Analyse I. R. du produit brut ; 90 - 95 % 1,2 ; 4 - 6 % 1,4 *cis* ; 1 - 3 % 1,4 *trans* (T. F. $156^\circ C$).

⁽³⁾ Analyse I. R. du produit brut : 97 - 99 % 1,2 ; 0 - 3 % 1,4 *cis* ; traces de 1,4 *trans* (T. F. $126^\circ C$).

TABLEAU IX.

Polymérisation du butadiène à polymères riches en unités 1,2 (syndiotactiques et amorphes) avec des systèmes catalytiques homogènes préparés à partir de AlR_3 et d'un composé d'un métal de transition ; $t = 15^\circ C$

Composé du métal de transition	Al/M (mol)	Vieillessement du catalyseur (min.)	Polymères	
			Fraction amorphe % ⁽¹⁾	Fraction syndiotactique % ⁽²⁾
$Ti(OR)_4$	4 - 10	2 - 3	~ 90	~ 10 ⁽³⁾
$V(ac ac)_3$	4	2 - 3	97 - 99	1 - 3
»	6	2 - 3	75	25
»	6	180	60	40
»	10	2 - 3	59	41
»	10	120	45	55
»	10	180	40	60
$MoO_2(OR)_2$	4,5	2 - 3	25	75
$MoO_2(ac ac)_2$...	4,5	2 - 3	25 - 30	70 - 75

⁽¹⁾ Analyse I. R. : 75 - 80 % 1,2 ; 16 - 22 % 1,4 *cis* ; 3 - 7 % 1,4 *trans*.

⁽²⁾ Analyse I. R. : 92 - 96 % 1,2 ; 3 - 6 % 1,4 *cis* ; 1 - 2 % 1,4 *trans* (T.F. $156^\circ C$).

⁽³⁾ Le polymère brut contient de grandes quantités de produit réticulé.

VIII. POLYMÉRISATIONS ANIONIQUES COORDINÉES
DE MONOMÈRES NON HYDROCARBURES

Les monomères vinyliques du type $\text{CH}_2=\text{CHR}$ dans lesquels le groupe R contient des atomes contenant des doublets d'électrons libres (pas trop éloignés du groupe vinylique) et qui puissent être coordonnés dans le complexe catalytique, peuvent, contrairement aux α -oléfines, polymériser de façon stéréospécifique en présence de catalyseurs homogènes.

Lorsque le groupe R est « électron attracting » la polymérisation a lieu en général en présence de catalyseurs agissant par mécanisme anionique ; si, au contraire, R est un groupe très « électron releasing », on a, en général, un mécanisme cationique.

Nous avons observé que la 2-vinylpyridine (62), les acrylates (63), les métacrylates (63) et les crotonates alcoyliques (64) peuvent être polymérisés de façon stéréospécifique en présence de certains catalyseurs agissant avec un mécanisme anionique. Même les catalyseurs employés par Fox et coll. (65) pour la polymérisation stéréospécifique des métacrylates agissent par mécanisme anionique, en phase homogène. D'autres auteurs ont décrit la polymérisation en présence d'une phase hétérogène (par exemple, sable de lithium suspendu en heptane) et en présence de catalyseurs agissant en phase homogène (par exemple, solutions de lithium butyle dans les hydrocarbures) (66). La plupart des catalyseurs stéréospécifiques, que nous avons employés pour ces polymérisations, sont des composés organométalliques solubles, tandis que d'autres, tout en étant insolubles dans le solvant employé, deviennent solubles dès qu'ils se complexent avec le monomère.

Dans le cas de la vinylpyridine, à cause de sa tendance à se coordiner, nous avons observé qu'il est préférable d'employer des catalyseurs organométalliques de métaux ayant un diamètre ionique qui ne soit pas trop petit, par exemple alcoyles, ou halogénoalcoyles de magnésium (62) (tableau X). Même des composés qui ne sont pas organométalliques, tels que certaines amides de magnésium, polymérisent la 2-vinylpyridine de façon stéréospécifique. Les groupes alcoyliques ou aryliques ou encore amidiques, liés originellement au magnésium se retrouvent, du moins en partie, comme groupes terminaux des polymères. Cela confirme la nature anionique de la polymérisation. Les polymères obtenus sont cristallins et ils présentent une structure isotactique (62).

Même les acrylates polymérisent, en présence de ces catalyseurs, de façon stéréospécifique (même en présence de composés de lithium tels que N-carbazil lithium) en donnant lieu à des polymères isotactiques (63) (tableau XI).

Les métaux-amides de métaux très électropositifs ayant un très petit diamètre ionique (Al, Be, etc.), polymérisent même les α -oléfines en pré-

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMERISATIONS STEREOSPÉCIFIQUES

TABLEAU X.

Polymérisation stéréospécifique anionique de la 2-vinylpyridine en présence de certains composés organométalliques ou d'amides de magnésium. Durée = 2 heures ; température = 45 °C

Catalyseur		Monomère g	Toluène cm ³	Polymères obtenus		
Type	mmol			g	Fraction insoluble dans l'acétone à l'ébullition	
					%	[η]
(C ₂ H ₅) ₂ Mg	2,4	20	140	19,5	95	0,30
(C ₆ H ₅)MgBr	1,1	10	100	8,7	98	0,48
(C ₂ H ₅) ₂ N MgBr	1,5	13	90	12,4	94	0,20
(C ₂ H ₅) ₂ N MgBr	2,0	17	120	16,0	94	0,26
(C ₆ H ₅)N (CH ₃) MgBr .	1,5	14	100	13,3	96	0,60

[η] = Viscosité intrinsèque mesurée en diméthylformamide à 30° C.

sence de TiCl₃. Cela est un exemple de polymérisation stéréospécifique des α -oléfinés sans l'emploi d'un initiateur organométallique (63) (tableau XII).

La polymérisation stéréospécifique des aldéhydes supérieures à l'aldéhyde formique, telles que l'aldéhyde acétique, l'aldéhyde isobutyrique, etc., est, elle aussi, de nature anionique (67), (68), (69).

Les polymères, que nous avons obtenus à partir de catalyseurs stéréospécifiques, possèdent une structure polyacétalique, comme ceux, amorphes, précédemment préparés par M. LETORT (70), (71) ; ils sont toutefois cristallins et ils présentent une structure isotactique, que nous avons étudiée par l'examen aux rayons X de fibres orientées (67).

Dans la figure 13, on donne la structure de la chaîne isotactique de l'acétaldéhyde, ayant symétrie quaternaire. La cellule contenant 16 unités monomériques, a une constante $a = b = 14,50 \text{ \AA}$ et une période d'identité de $4,8 \text{ \AA}$ seulement (67). Le groupe spatial est $I4_1/a$, le même que nous avons déjà déterminé pour le polyvinyl cyclohexane (72). La chaîne montre une conformation hélicoïdale très serrée, puisque quatre unités monomériques sont contenues sur une longueur égale seulement à $4,8 \text{ \AA}$.

Dans le cas de la polymérisation des aldéhydes, on a l'ouverture de la double liaison entre le carbone et l'oxygène du groupe aldéhydique.

La stéréospécificité, qui dérive de l'orientation du groupe R, est obtenue dans le cas de l'aldéhyde acétique à partir de catalyseurs constitués de certains composés organo-métalliques, tels que les alcoyles de magnésium, zinc, aluminium, les chlores alcoyles et les alcoyles alcoolates d'aluminium, etc., et dans le cas des aldéhydes supérieures à l'acétique même à partir de catalyseurs connus pour d'autres catalyses ioniques.

TABLEAU XI. — Synthèse de polymères isotactiques d'esters acryliques en présence de métaux-amidés

Catalyseur		Monomère		Conditions de polymérisation			Polymère obtenu	
Type	mmol	Type	g	Toluène cm ³	Temp. °C	Durée h	% par rapport au monomère	[η]
Li N-carbazyle	3,5	méthyl-métacrylate	11,5	60	0	5	87	3,7
»	4,0	isopropyl-acrylate	10	60	0	5	88	2,3
»	5,8	t-butyl-acrylate	12	40	-10	5	78	4,7
(C ₂ H ₅) ₂ NMgBr	1,4	méthyl-métacrylate	8,5	15	-78	10	84	1,2
»	2,1	isopropyl-acrylate	10	10	-78	10	65	1,2
»	2,4	t-butyl-acrylate	10	10	-78	10	10	4,1

TABLEAU XII. — Polymérisation anionique coordonnée du propylène en présence de α -TiCl₃ et d'un initiateur non organométallique (Al[N(C₆H₅)₂]₃)
Température : 130° C ; durée : 15 h ; solvant : 150 cm³ benzène ; monomère : g 100

Al[N(C ₆ H ₅) ₂] ₃ mmol	TiCl ₃ mmol	Polymère obtenu		Résidu (1)	
		g	[η]	%	[η] (2)
3,77	13,00	70	1,1	44,10	2,50
3,77	8,38	38	1,7	51,25	3,00
2,80	8,38	32	1,8	49,80	3,40

(1) Résidu à l'extraction avec le n-heptane à l'ébullition.

(2) Viscosité intrinsèque déterminée en tétraline à 135° C.

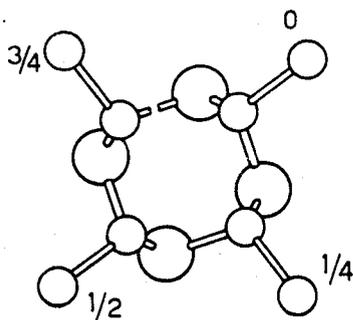
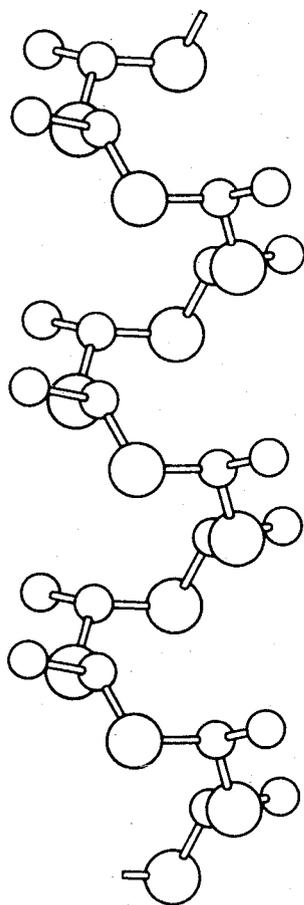


FIG. 13. — Conformation de la chaîne de la polyacétaldéhyde isotactique dans les cristaux.

On a observé que, lorsqu'on emploie des métaux alcoyles contenant des groupes alcoyliques radioactifs, ces groupes ne se retrouvent pas dans

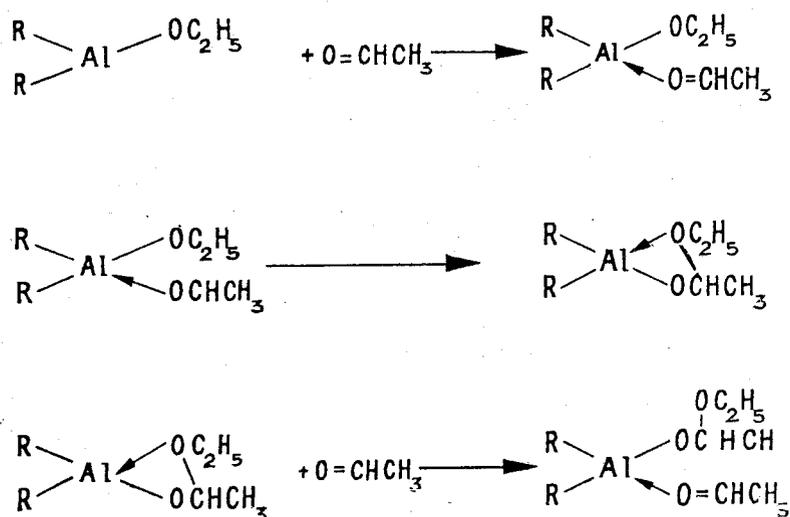
le polymère comme groupes terminaux. On les retrouve, au contraire, lorsqu'on emploie des alcoolates contenant du radio-carbone marqué (68).

Le mécanisme de la polymérisation est analogue à celui que l'on a pour les monomères vinyliques polymérisés en présence de métaux-alcoyles ; c'est, en effet, le groupe le plus électronégatif qui reste lié au métal.

Dans le cas de l'aluminium dialcoyle monoalcoolate, le mécanisme de la polymérisation est celui figurant au tableau XIII ; il se base sur la

TABLEAU XIII

REPRÉSENTATION DU MÉCANISME DE L'ADDITION DU MONOMÈRE A L'ALUMINIUM
DIALCOYLE-MONOALCOOLATE, DANS LA POLYMÉRISEMENT STÉRÉOSPÉCIFIQUE
(INITIÉE EN PHASE HOMOGÈNE DE L'ALDÉHYDE ACÉTIQUE.



coordination au catalyseur (acide de Lewis) de l'oxygène aldéhydique (base de Lewis). Dans le complexe qui en résulte, la liaison partiellement polaire Al—O— de l'alcoolate et celle coordinative Al←O peuvent s'échanger, et cela explique le mécanisme chimique de la polymérisation.

L'absence d'empêchements importants à la libre rotation de la liaison O—C explique soit les propriétés élastomériques de la polyacétaldéhyde atactique, soit la cristallinité élevée de celle isotactique, car, dans ce cas, chaque macromolécule prend facilement la forme imposée par la symétrie de l'hélice dans le cristal.

La nature stéréospécifique de la polymérisation en présence d'aluminium monoalcoolates est une conséquence du fait que, du moins aux basses températures, les configurations qui présentent le contenu minimum en énergie libre, sont favorisées, même cinétiquement.

Dans la figure 14 on indique les complexes catalytiques énantiomorphes contenant une chaîne en croissance, et l'analyse de leur configuration indique la cause de la stéréospécificité du processus d'addition d'un groupe aldéhydique. Il suffit de supposer que les conformations des complexes

catalytiques obéissent aux conditions d'éloignement maximum des liaisons suivant l'ordre $C-CH_3 > C-O > C-H$.

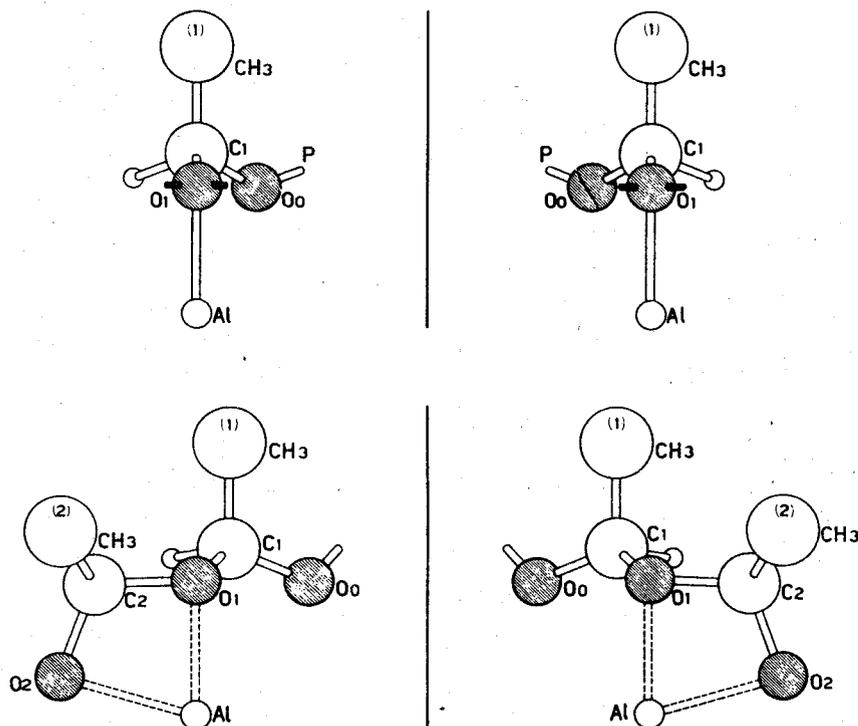


FIG. 14. — Représentation de l'addition d'une unité monomérique d'acétaldéhyde à la chaîne polymérique liée aux complexes catalytiques énantiomorphes du type $AlR_2(OX)$ (les deux groupes R liés à l'aluminium ne sont pas représentés dans la figure). Les indices des atomes de C et O correspondent à ceux indiqués dans le texte en chiffres romains.

L'atome d'oxygène terminal de la chaîne polymérique est lié au catalyseur par une liaison alcoxylique $Al-O$, la liaison C_I-CH_3 est *trans*, tandis que les liaisons O_oC_I et $C_{II}H$ sont « gauches » par rapport à la liaison C_I-Al .

Pendant l'addition d'une nouvelle unité monomérique, que l'on indiquera comme contenant un carbone (C_{II}) lié à l'oxygène (O_{II}), on voit que, parmi les deux positions (indiquées par un trait noir sur la figure) auxquelles peut se lier le C_{II} , seulement celle opposée à l'atome O_o se trouve plus favorisée pour des raisons stériques.

La configuration, indiquée dans la figure 14, est la plus stable : en effet, la position symétrique, par rapport au plan $O_I C_{II} O_{II}$, est empêchée au groupe $C_{II}H_{II}$ à cause de l'empêchement stérique dû au $C_I H_{III}$.

La configuration, prise par C_{II} , est identique à celle prise par C_I : cela donne lieu à une structure isotactique.

Le cas que l'on vient de considérer, à cause de la simplicité du catalyseur, explique facilement la stéréospécificité de la polymérisation de l'aldéhyde acétique aux basses températures.

Des raisons stériques analogues, relatives à la structure du complexe catalytique, peuvent être considérées pour d'autres polymérisations stéréospécifiques. La plus grande rigidité des complexes liés à la surface d'un support cristallin, peut fournir une explication pour certaines polymérisations stéréospécifiques aux températures plus élevées, comme celles des α -oléfines.

IX. POLYMÉRISATION STÉRÉOSPÉCIFIQUES CATIONIQUES DE MONOMÈRES NON HYDROCARBURES

Les catalyseurs qui agissent de façon stéréospécifique dans la polymérisation des hydrocarbures oléfiniques, préparés, par exemple, à partir d'halogénures de métaux de transition et d'aluminium trialcoyles, sont empoisonnés ou détruits par de nombreuses substances, qui réagissent avec eux (par exemple, contenant de l'hydrogène mobile) ou même par de petites quantités de substances, qui agissent comme bases de Lewis. Dans certains cas, leur action peut être compensée par un fort excès de composés organométalliques qui, en tant qu'acide de Lewis, neutralisent leur effet. Par exemple, les systèmes $TiCl_3 + AlR_3$ ou BeR_2 (où R est un alcoyle) polymérisent les α -oléfines même en présence d'éthers et de pyridine, pourvu que l'on opère avec un excès d'aluminium alcoyle supérieur à la quantité nécessaire pour fixer toute la base de Lewis :



Pour cette raison les catalyseurs hétérogènes sus-indiqués ne polymérisent pas la plupart des monomères, qui contiennent des atomes ayant des doublets d'électrons libres.

Lorsqu'on substitue dans l'aluminium trialcoyle une partie des alcoyles avec des halogènes, ou avec des groupes contenant de l'oxygène lié à l'aluminium, l'activité catalytique, qui d'abord était de type anionique, tend à se transformer dans une activité de type cationique (73).

Dans ce cas, le ion (cation) terminal de la chaîne en croissance n'est pas directement lié au métal central du complexe (comme dans le cas des polymérisations anioniques coordonnées), mais à un atome d'un métalloïde qui, à son tour, est coordonné à l'atome central.

La facile tendance à la dissociation de cette liaison, par transfert d'un proton qui déplace la liaison entre le carbone chargé positivement et le complexe catalytique aux atomes de carbone plus substitués, est la cause du manque de régularité chimique outre que stérique des processus cationiques, à moins que l'on n'agisse à des températures très basses.

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMERISATIONS STEREOSPÉCIFIQUES

Dans les polymérisations des vinyléthers avec des catalyseurs organo-métalliques contenant des alcoyles marqués, on n'observe pas la présence de groupes terminaux marqués dans les macromolécules.

Tandis que le composé AlR_3 n'agit pas comme catalyseur de polymérisation des vinyléthers, en substituant les groupes R avec le Cl et le Br on observe que les monohalogénures dialcoyles et les dihalogénures mono-alcoyles d'aluminium agissent de façon stéréospécifique. La stéréospécificité disparaît complètement ou presque dans le cas des trihalogénures d'aluminium (73) (tableau XIV).

TABLEAU XIV.

Polymérisation du vinyl isobutyl éther en phase homogène
(température de polymérisation - 78° C ; solvant toluène)

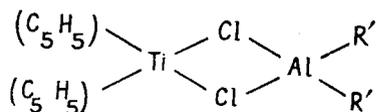
Catalyseur	Conversion %	Fraction insoluble dans l'acétone	
		%	$[\eta]$ (1)
$\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0	—	—
$\text{AlBr}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	98	96 (2)	1,3
$\text{AlBr}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$	98	97 (2)	1,2
AlBr_3	70	10 (3)	0,9

(1) La viscosité intrinsèque a été mesurée en toluène à 30° C.

(2) Cristallinité élevée.

(3) Cristallinité très basse.

Un phénomène analogue est observé pour les complexes solubles et cristallisables du titane dicyclopentadienyl, qui ont la formule générale :



En substituant un seul ou tous les deux groupes R' avec du Cl on observe une augmentation graduelle de l'activité cationique, et une augmentation de la vitesse de polymérisation des vinyléthers, qui continue à être stéréospécifique (73) (tableau XV).

Des catalyseurs agissant par mécanisme cationique ont permis de polymériser même des monomères ayant des doubles liaisons internes, contenant des groupes qui agissent comme donneurs d'électrons. On a ainsi polymérisé de nombreux monomères éthyléniques doublement substitués du type $\text{RCH} = \text{CHR}'$, où R' est, par exemple, un groupe oxyalcoylique ($-\text{O}-\text{R}''$) et R est un groupe alcoylique (tableau XVI). La polymérisation est stéréospécifique et elle donne lieu à des polymères

diisotactiques, lorsque le monomère est constitué par un seul de ses isomères géométriques (isomère *cis* ou *trans*) (74).

TABLEAU XV.

Polymérisation du vinyl isobutyl éther en présence de complexes du type
 $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlR}_1\text{R}_2$
 (polymérisations effectuées en toluène à -78°C)

Complexe	Rapport molaire Monomère complexe	Durée h	Polymère obtenu	
			% par rapport au monomère	$[\eta]$
$\pi(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2 \dots$	100	2	97 ⁽¹⁾	2,03
$\pi(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}$	300	3	34 ⁽²⁾	1,15
$\pi(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	35	10	0	—

⁽¹⁾ Polymère insoluble dans l'acétone pour 91 % ; cristallinité très élevée.

⁽²⁾ Polymère insoluble dans l'acétone pour le 55 % ; cristallinité très élevée.

TABLEAU XVI.

Polymérisation de vinyl éthers β substitués
 Catalyseurs : halogénures d'aluminium alcoyle
 Température -78°C ; solvant : toluène

Monomère	Stérioisomère	Examen aux rayons X	$[\eta]$ ⁽¹⁾
1 méthyl 2 métoxyéthylène ...	<i>cis</i>	amorphe	0,44
	<i>trans</i>	cristallin (thréo-diisotactique)	0,42
1 méthyl 2 isobutoxyéthylène .	<i>cis</i>	amorphe	0,49
	<i>trans</i>	cristallin (thréo-diisotactique)	0,92
1 chlore 2 butoxyéthylène	<i>cis</i>	cristallin (érythro-diisotactique)	0,82
	<i>trans</i>	cristallin (thréo-diisotactique)	0,64
1 chlore 2 isobutoxyéthylène	<i>cis</i>	cristallin (érythro-diisotactique)	0,40
	<i>trans</i>	cristallin (thréo-diisotactique)	0,66

⁽¹⁾ La viscosité a été mesurée en toluène à 30°C , mais les données sont difficilement interprétables pour les raisons mentionnées dans le texte.

Plusieurs de ces polymères diisotactiques sont très cristallins, et dans cet état leurs chaînes principales prennent, comme dans le cas des polymères isotactiques, une configuration hélicoïdale (fig. 15). Ces hélices sont

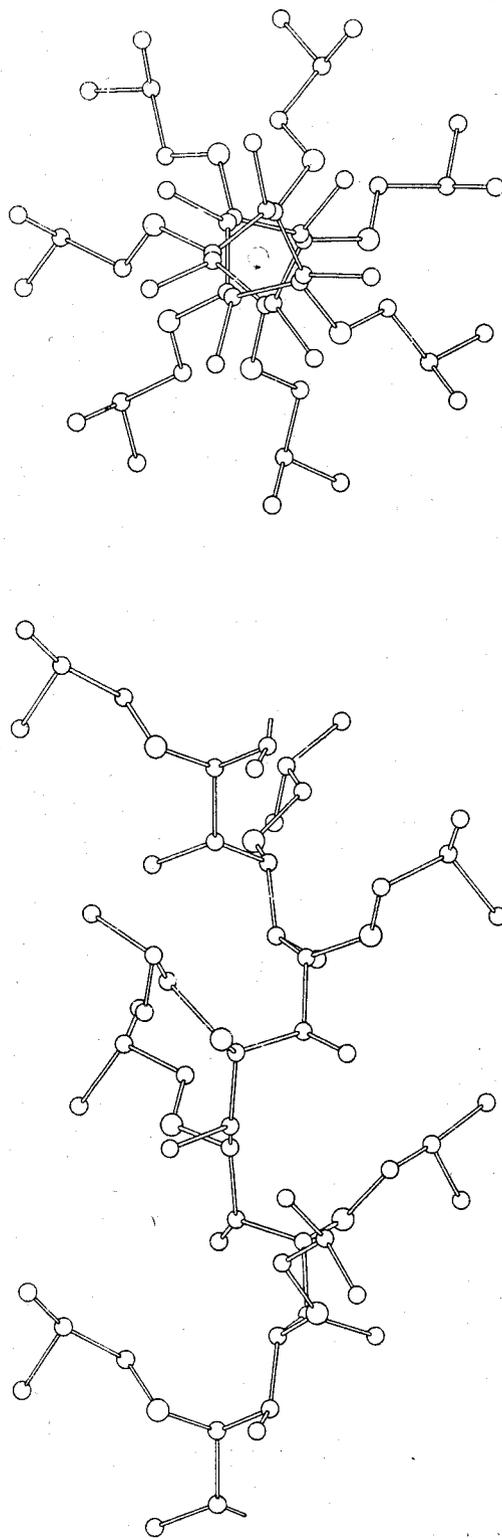
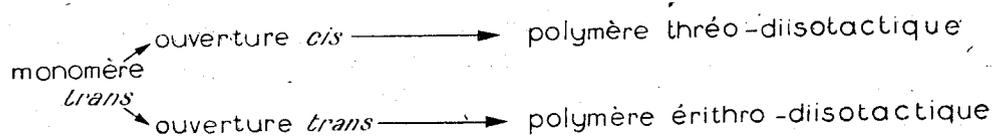


FIG. 15. — Conformation de la chaîne du poly-1-méthyl-2-isobutoxy-éthylène (thréo-di-isotactique).

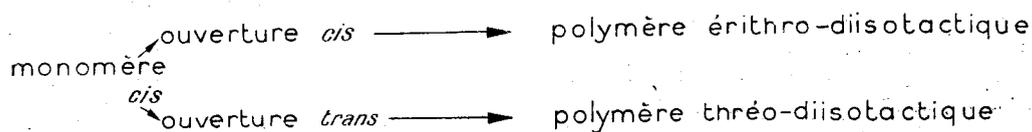
très stables au point que les fractions partiellement cristallines (à stéréoblocs), apparemment solubles de façon homogène dans certains solvants, contiennent en réalité des micelles cristallines submicroscopiques, maintenues en phases dispersées par les parties atactiques de la chaîne. En effet, ces solutions, tout en étant transparentes, montrent un effet Tindall et une cristallinité que l'on peut observer non seulement par l'examen I.R. mais aussi aux rayons X. On a pu démontrer que dans ces polymérisations effectuées à partir de catalyseurs solubles, l'ouverture de la double liaison est de type *cis*.

En effet, les polymères cristallins obtenus à partir des isomères *trans* de monomères $\text{CHR} = \text{CHR}'$ sont toujours thréo-diisotactiques, comme on a pu l'observer par l'examen aux rayons X, tandis qu'on a pu démontrer que les polymères obtenus à partir des isomères *cis*, lorsqu'ils ne sont pas amorphes, ont toujours une cristallinité due à une structure érithro-diisotactique.

Etant donné que nous avons démontré, en examinant le monomère qui reste à la fin d'une polymérisation partielle, qu'il ne se produit aucune isomérisation dans la condition de polymérisation, on arrive à la conclusion que le mécanisme d'ouverture est toujours du type *cis*, du moins dans le cas des catalyseurs solubles employés.



Par exemple, la polymérisation du *trans* 1-méthyl-2-isobutoxy éthylène donne lieu à un polymère thréo-diisotactique. Au contraire, la polymérisation du *cis* 1-chloro-2-alcoxyéthylène, donne lieu à un polymère cristallin érithro-diisotactique. Dans les deux cas, l'ouverture est du type *cis* (74).



De manière analogue à ce qui se produit pour la polymérisation stéréospécifique anionique de certains monomères contenant de l'oxygène ou de l'azote ou pour la polymérisation des dioléfines à partir de catalyseurs solubles, même dans le cas des polymérisations cationiques à partir de catalyseurs solubles, la stéréospécificité demande la présence de deux groupes qui peuvent disposer de doublets d'électrons pour la coordination au métal central du catalyseur électron-déficient.

Il est intéressant d'observer que les alcoxy-styrènes ne polymérisent pas avec les catalyseurs hétérogènes normaux, qui polymérisent de façon

stéréospécifique le styrène et les alcoyle-styrènes ; cela est dû au fait que l'oxygène hétéro se coordonne avec ses doublets d'électrons libres, d'une façon irréversible, à ces catalyseurs hétérogènes en les empoisonnant.

L'orthométhoxystyrène ne polymérise pas, en effet, avec ces catalyseurs, mais il polymérise de façon stéréospécifique en présence de catalyseurs, qui, en général, agissent par mécanisme cationique et qui polymérisent les vinyléthers. En effet, par hydrogénation des polymères de l'orthométhoxystyrène ainsi préparés, nous avons obtenu des polymères cristallins de l'orthométhoxy-vinylcyclohexane (75).

Avant de terminer, je désire remercier mes collaborateurs qui, par leur patient travail, ont permis de recueillir la grande quantité de données expérimentales reportées dans cette communication et qui sont indiquées dans la bibliographie.

RÉFÉRENCES

- (1) NATTA (G.). — *Atti Acc. Naz. Lincei*, Memorie (8), **4**, 61 (1955) ; *J. Polymer Sci.*, **16**, 143 (1955).
- (2) NATTA (G.), CORRADINI (P.) et PORRI (L.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **20**, 728 (1956) ;
NATTA (G.) et CORRADINI (P.). — *Angew. Chem.*, **68**, 615 (1956).
- (3) NATTA (G.), PINO (P.), CORRADINI (P.), DANUSSO (F.), MANTICA (E.), MAZZANTI (G.) et MORAGLIO (G.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1708 (1955) ;
NATTA (G.), PINO (P.) et MAZZANTI (G.). — *Gazz. Chim. It.*, **87**, 528 (1957).
- (4) NATTA (G.) et CORRADINI (P.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **19**, 229 (1955) ;
J. Polymer Sci., **20**, 251 (1956) ;
NATTA (G.), PASQUON (I.), CORRADINI (P.), PERALDO (M.), PEGORARO (M.) et ZAMBELLI (A.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **28**, 539 (1960).
- (5) NATTA (G.), FARINA (M.) et PERALDO (M.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **25**, 424 (1958).
- (6) NATTA (G.) et MAZZANTI (G.). — *Tetrahedron*, **8**, 86 (1960).
- (7) NATTA (G.). — *Angew. Chem.*, **68**, 393 (1956) ; *Chimica e Industria*, **38**, 751 (1956).
- (8) ZIEGLER (K.). — *Angew. Chem.*, **64**, 323 (1952).
- (9) NATTA (G.), PINO (P.) et FARINA (M.). — *Atti Simposio Internaz. Chim. Macrom. La Ricerca Sci*, suppl., **120** (1955).
- (10) ZIEGLER (K.), HOLZKAMP (E.), DREIL (H.) et MARTIN (H.). — *Angew. Chem.*, **67**, 426, 541 (1955).
- (11) FONTANA (C. M.), HEROLD (R. J.), KIMSEY (E. J.) et MILLER (R. C.). — *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2955 (1952).
- (11 bis) FARINA (M.) et RAGAZZINI (M.). — *Chimica e Industria*, **40**, 816 (1958).
- (12) NATTA (G.). — Brev. It. 547. 315 (9 déc. 1955).
- (13) NATTA (G.), PINO (P.), MAZZANTI (G.) et GIANNINI (U.). — *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2975 (1957).
- (14) NATTA (G.), PINO (P.), MAZZANTI (G.) et GIANNINI (U.). — *La Ricerca Sci.*, suppl. **28** (1958).
- (15) NATTA (G.), MAZZANTI (G.), CORRADINI (U.) et CESCA (S.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **26**, 150 (1959).

- (16) NATTA (G.), CORRADINI (P.) et BASSI (I. W.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 755 (1958).
- (17) NATTA (G.). — *La Ricerca Sci.*, suppl. **28** (1958).
- (18) NATTA (G.) et PASQUON (I.). — *Advances in Catalysis* (Academic Press Inc., New York), **XI**, 1 (1959).
- (19) HARGITAY (B.), RODRIGUEZ (L.) et MIOTTO (M.). — *J. Polymer Sci.*, **35**, 559 (1959).
- (20) NATTA (G.), CORRADINI (P.), PASQUON (I.), PEGORARO (M.) et PERALDO (M.). — Brev. It. 609.922 (6 juin 1959);
NATTA (G.), PASQUON (I.), CORRADINI (P.), PERALDO (M.), PEGORARO (M.) et ZAMBELLI (A.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **28**, 539 (1960).
- (21) GARRETT (B. S.), GODE (W. E.), GRATCH (S.), KINCAID (J. F.), LEVESQUE (C. L.), SPELL (A.), STROUPE (J. D.) et VATANABE (W. H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1007 (1959).
- (22) NATTA (G.), GIACHETTI (E.) et PASQUON (I.). — Brev. It. 594.018 (18 avr. 1958).
- (23) NATTA (G.) et PASQUON (I.). — *Conférence présentée au II^e Congrès International de Catalyse*, 4-9 juillet 1960 Communication n° 66.
- (24) NATTA (G.), MAZZANTI (G.), LONGI (P.) et BERNARDINI (F.). — *J. Polymer Sci.*, **31**, 181 (1958); *Chimica e Industria*, **40**, 813 (1958).
- (25) NATTA (G.). — *J. Polymer Sci.*, **34**, 21 (1959);
NATTA (G.), PINO (P.), MAZZANTI (G.) et LONGI (P.). — *Gazz. Chim. It.*, **87**, 570 (1957).
- (26) KLEMM (W.) et KROSE (E.). — *Z. Anorg. Chem.*, **253**, 209 (1947).
- (27) NATTA (G.), CORRADINI (P.), BASSI (I. W.) et PORRI (L.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **24**, 121 (1958).
- (28) NATTA (G.), CORRADINI (P.) et ALLEGRA (G.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **26**, 155 (1959).
- (29) REED (J. W.) et Mc WOOD (G. E.). — *Communication présentée au 133^e Congrès de l'Am. Chem. Soc.*, San Francisco, du 13 au 18 avril 1958.
- (30) RUFF (O.) et NEUMANN (F.). — *Z. Anorg. Chem.*, **128**, 81 (1923).
- (31) CORRADINI (P.) et ALLEGRA (C.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei*, sous presse.
- (32) NATTA (G.), PORRI (L.) et FIERE (L.). — *Gazz. Chim. It.*, **89**, 761 (1959).
- (33) NATTA (G.), MAZZANTI (G.) et De LUCA (D.). — Travaux en cours.
- (34) NATTA (G.), PASQUON (I.) et GIACHETTI (E.). — *Chimica e Industria*, **39**, 1002 (1957).
- (35) NATTA (G.), PASQUON (I.) et ZAMBELLI (A.). — Travaux en cours.
- (36) NATTA (G.), PASQUON (I.), PAJARO (G.) et GIACHETTI (E.). — *Chimica e Industria*, **40**, 556 (1958).
- (37) PASQUON (I.), DENTE (M.) et NARDUZZI (F.). — *Chimica e Industria*, **41**, 387 (1959).
- (38) NATTA (G.), PINO (P.), MAZZANTI (G.) et LONGI (P.). — *Gazz. Chim. It.*, **87**, 570 (1957).
- (39) NATTA (G.), PASQUON (I.) et GIACHETTI (E.). — *Chimica e Industria*, **40**, 97 (1958).
- (40) NATTA (G.), PASQUON (I.), GIACHETTI (E.) et PAJARO (G.). — *Chimica e Industria*, **40**, 267 (1958).
- (41) ZIEGLER (K.), KROLE (W. R.), LARBIG (W.) et STENDEL (O. W.). — *Ann.* **629**, 53 (1960).

ASPECTS CATALYTIQUES DES POLYMERISATIONS STEREOSPÉCIFIQUES

- (42) NATTA (G.), PAJARO (G.) et BALDI (L.). — *Gazz. Chim. It.*, sous presse.
- (43) PINO (P.), LARDICCI (L.) et LORENZI (G. P.). — *Communication présentée au 17^e Congrès de I.U.P.A.C.*, Munich, 1959.
- (44) KNAP (J. E.), LEECH (R. E.), REID (A. J.) et TAMPLIN (W. S.). — *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 874 (1957).
- (45) NATTA (G.), MAZZANTI (G.) et LONGI (P.). — *Chimica e Industria*, **40**, 183 (1958).
- (46) NATTA (G.), GIACHETTI (E.), PASQUON (I.) et PAJARO (G.). — *Chimica e Industria*, **42**, 1091 (1960).
- (47) Brev. It. 557.013.
- (48) NATTA (G.), MAZZANTI (G.), LONGI (P.) et BERNARDINI (F.). — *Chimica e Industria*, **41**, 519 (1959).
- (49) NATTA (G.) et SIMONETTA (M.). — *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere*, **78**, 336 (1945); NATTA (G.) et MANTICA (E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3152 (1952).
- (50) NATTA (G.), GIUFFRÉ (L.) et PASQUON (I.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **25**, 417 (1958).
- (51) PEGORARO (M.). — *Rend. Ist. Lomb. Sci. e Lettere*, **93**, 695, 707 (1959).
- (52) Mesures effectuées par FERRONI (E.).
- (53) NATTA (G.), PORRI (L.), CORRADINI (P.) et MORERO (D.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **20**, 560 (1956); NATTA (G.), PORRI (L.), ZANINI (G.) et PALVARINI (A.). — *Chimica e Industria*, **41**, 1163 (1959).
- (54) NATTA (G.), PORRI (L.), ZANINI (G.) et FIORE (L.). — *Chimica e Industria*, **41**, 526 (1959).
- (55) NATTA (G.), PORRI (L.), MAZZEI (A.) et MORERO (D.). — *Chimica e Industria*, **41**, 398 (1959); NATTA (G.), PORRI (L.) et CORRADINI (P.). — Brev. It. 566.940.
- (56) NATTA (G.), CORRADINI (P.) et PORRI (L.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **20**, 728 (1956); NATTA (G.), PORRI (L.), CORRADINI (P.) et MORERO (D.). — *Chimica e Industria*, **40**, 362 (1958); NATTA (G.), PORRI (L.) et MAZZEI (A.). — *Chimica e Industria*, **41**, 116 (1959).
- (57) PORRI (L.). — Données non publiées.
- (58) Phillips Petroleum Co. — Brev. Belg. 551.851.
- (59) NATTA (G.), PORRI (L.), MAZZEI (A.) et MORERO (D.). — *Chimica e Industria*, **41**, 398 (1959); LANZAVECCHIA (G.). — *C. R. 31^e Congrès de Chimie industrielle*, Liège, sept. 1959 vol. II, p. 347.
- (60) LONGI (P.), CASTELLI (R.) et CROCE (G.). — Brev. It. 592.477.
- (61) SARTORI (G.) et COSTA (G.). — *Z. Electrochem.*, **63**, 105 (1959).
- (62) NATTA (G.), MAZZANTI (G.), DALL'ASTA (G.) et LONGI (P.). — *Makrom. Chem.*, **37**, 160 (1960).
- (63) NATTA (G.), MAZZANTI (G.), LONGI (P.) et BERNARDINI (F.). — *Chimica e Industria*, **42**, 457 (1950).
- (64) FARINA (M.). — Données non publiées.
- (65) FOX (J. G.) et coll. — *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1768 (1958).
- (66) MILLER (M. L.) et RAUHUT (C. E.). — *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4 115 (1958).
- (67) NATTA (G.), MAZZANTI (G.), CORRADINI (P.), CHINI (P.) et BASSI (I. W.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **28**, 8 (1960).

G. NATTA

- (68) NATTA (G.), MAZZANTI (G.), CORRADINI (P.), VALVASSORI (A.) et BASSI (I.W.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **28**, 18 (1960).
- (69) NATTA (G.), MAZZANTI (G.), CORRADINI (P.) et BASSI (I. W.). — *Makrom. Chem.*, **37**, 156 (1960).
- (70) LETORT (M.) et MATHIS (P.). — *C. R.*, **249**, 274 (1959).
- (71) FURUKAWA (J.) et coll. — *Makrom. Chem.*, **33**, 32 (1959).
- (72) NATTA (G.), CORRADINI (P.) et BASSI (I. W.). — *Makrom. Chem.*, **33**, 247 (1959).
- (73) NATTA (G.), DALL'ASTA (G.), MAZZANTI (G.), GIANNINI (U.) et CESCA (S.). — *Angew. Chem.*, **71**, 205 (1959).
- (74) NATTA (G.), FARINA (M.), PERALDO (M.), CORRADINI (P.), BRESSAN (G.) et GANIS (P.). — *Rend. Acc. Naz. Lincei* (8), **28**, 442 (1960).
FARINA (M.), PERALDO (M.), CORRADINI (P.) et BRESSAN (G.). — Données non publiées.
- (75) NATTA (G.), MAZZANTI (G.) et DALL'ASTA (G.). — Travaux en cours.