

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

1962

№ 6

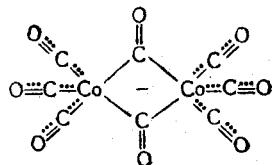
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ, ПОД ВЛИЯНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ КАРБОНИЛЫ КОБАЛЬТА ИЛИ ВОЛЬФРАМА И ДИЭТИЛАЛЮМИНИЙГАЛОГЕНИД

E. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. Н. Куренъгина

Ранее были описаны гомогенные и гетерогенные катализитические системы для полимеризации диенов, состоящие из алюминийоранических соединений и солей или окислов кобальта [1—3].

В настоящем сообщении излагаются результаты работы по исследованию нерастворимого катализитического комплекса, образующегося при взаимодействии карбонила кобальта с диэтиалюминийхлоридом, и по применению систем указанного типа для полимеризации диенов и некоторых олефинов. Исходными компонентами были растворимые в углеводородах тетракарбонил кобальта и гексакарбонил вольфрама.

Известно [4], что тетракарбонил кобальта в растворах находится в димерной форме $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ и имеет следующее строение:

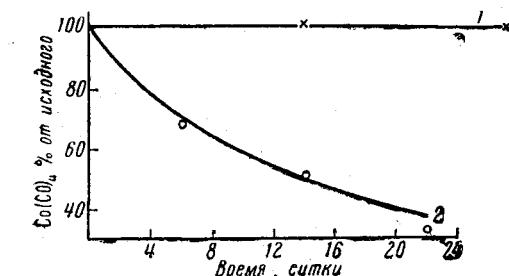


Кристаллический тетракарбонил кобальта мало устойчив и легко разлагается с выделением окиси углерода и металлического кобальта под действием тепла. Распад на воздухе начинается при 25° и становится заметным при 35° . При 60° разложение заканчивается за двое суток [4].

Скорость распада значительно возрастает в вакууме и в присутствии кислорода и влаги.

В растворе в насыщенных углеводородах, в отсутствие кислорода и влаги, тетракарбонил кобальта значительно более устойчив и может сохраняться длительное время (несколько месяцев) при 0° .

Рисунок иллюстрирует полученные нами данные о кинетике разложения тетракарбонила кобальта в растворе, содержащем 2,37% карбонила при 22° . Процесс характеризовался по изменению содержания окиси углерода, связанной в карбониле после разложения пробы раствором йода [5].



Кинетика разложения тетракарбонила кобальта в растворе

Концентрация $\text{Co}(\text{CO})_4$ в растворе 0,8 вес. %; 1 —

0° , 2 — 22°

вался по изменению содержания окиси углерода, связанной в карбониле после разложения пробы раствором йода [5].

Гексакарбонил вольфрама значительно более устойчив. Его термическое разложение протекает лишь при 120 — 130° [4]. Комплекс из тетра-

карбонила кобальта и диэтилалюминийхлорида вызывает интенсивную полимеризацию изопрена, бутадиена и других мономеров при 20—50°. Комплекс с участием карбонила вольфрама в тех же условиях значительно менее активен.

Таблица 1

Структура полимеров бутадиена и изопрена, полученных под влиянием катализитических комплексов, образующихся при взаимодействии карбонилов металлов и диэтилалюминийхлорида

Мономер	Исходные компоненты катализитической системы	Молярное соотношение карбонилов: R ₂ AlCl в исходной смеси	Температура полимеризации, °C	Структура полимера			
				1,4-		1,2-	3,4-
				цик-	транс-		
Бутадиен	Co(CO) ₄ + Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	{ 1 : 18 1 : 5	50	86 85	8 8	6 7	—
То же	W(CO) ₆ + Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	{ 1 : 10 1 : 2,5	40	84 87	5 7	5 7	—
Изопрен	Co(CO) ₄ + Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	{ 1 : 10 1 : 10	20 50	61 62	22 23	1 0	16 14

Известно, что структура полимеров диенов в сильной степени зависит от состава и структуры катализитических комплексов. Так, например, система из алюминийорганических соединений и тетраалкоокситана приводит к образованию 1,2-полибутадиена [6], окислы хрома на алюмосиликате — к 1,4-транс-полибутадиену [7], а система из алюминийалкилгалогенидов и окислов или солей кобальта [1—3] — к полибутадиену, содержащему около 90% 1,4-цик-звеньев. Полибутадиен, полученный под влиянием катализитических систем, действующих с участием карбонилов кобальта и вольфрама, содержит в цепи 85—87% 1,4-звеньев цис-конфигурации, 5—8% 1,4-транс-звеньев и 5—7% 1,2-звеньев (табл. 1).

Таблица 2

Катализитическая активность нерастворимого комплекса, образующегося при взаимодействии тетракарбонила кобальта и диэтилалюминийхлорида

(Молярное соотношение 1 : 5, температура взаимодействия 20°, продолжительность взаимодействия 7—10 суток)

Мономер	Температура полимеризации, °C	Продолжительность полимеризации, часы	Выход полимера, %
Изопрен	20	2,5 2,5	31 31
Бутадиен	50	1,5 2,0	25 40
Стирол	20	3	29,8
α-Метилстирол	80	42	47,2
α-Бутен	50	48	7

В полизопрене, полученном под влиянием катализитической системы из карбонила кобальта и диэтилалюминийхлорида, суммарное содержание 1,4-звеньев составляет 78—85% и до 21% звеньев присоединено в положении-3,4. Изменение соотношения между алюминийорганическим соединением и карбонилом металла практически не влияет на структуру цепи.

Таблица 3
Состав катализитического комплекса, образующегося при взаимодействии тетракарбонила кобальта с диэтилалюминийхлоридом при 20°

Пропорциональность взаимодействия, стуки	Молярное соотношение $\text{Co}(\text{CO})_4 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в исходном растворе	Найдено в осадке, моли						Молярное соотношение компонентов в осадке				Примечание	
		Co	Al	Cl	CO	C_2H_5	Co : Al	Al : Cl	$\text{Co} : \text{CO}$	$\text{Al} : \text{C}_2\text{H}_5$			
4	1 : 4,9	0,405	0,255	—	0,120	0,30	1 : 2,42	—	1 : 1,14	1 : 1,18	Комплекс разложен раствором йода	—	
6	1 : 18	0,77	2,03	—	0,37	1,63	1 : 2,64	—	1 : 0,48	1 : 0,81	То же	—	
9	1 : 4,9	0,25	0,78	—	0,49	—	1 : 3,13	—	1 : 0,44	—	»	—	
14	1 : 4,9	1,17	3,10	3,47	0,87	2,97	1 : 2,65	1 : 1,11	1 : 0,75	1 : 0,81	Комплекс разложен HNO_3	—	
20	1 : 16	2,85	8,40	7,53	2,90	7,10	1 : 2,94	1 : 0,90	1 : 1,02	1 : 0,85	То же	—	
26	1 : 4,9	2,10	5,75	4,75	1,34	—	1 : 2,74	1 : 0,83	1 : 0,64	—	»	—	
28	1 : 4,9	1,96	5,40	4,41	1,87	—	1 : 2,75	1 : 0,82	1 : 0,91	—	»	—	
34	1 : 24	—	—	—	—	—	1 : 3,06	—	1 : 1,03	1 : 1,03	Разложение раствором йода	—	

Полимеризация стирола, α -метилстирола и α -бутина на указанных системах приводит к образованию аморфных полимеров.

Наиболее подробно нами изучена катализитическая система из карбонила кобальта и диэтилалюминийхлорида. При смешении растворов тетракарбонила кобальта и диэтилалюминийхлорида выделяется нерастворимый в углеводородах твердый осадок, который после отделения от раствора и промывания сухим растворителем (насыщенным углеводородом) вызывает эффективную полимеризацию различных мономеров. Этот нерастворимый комплекс является ответственным за возбуждение процесса полимеризации. Экспериментальные данные, характеризующие выходы полимеров при полимеризации различных мономеров на твердом осадке, приведены в табл. 2. Необходимо отметить, что в тех случаях, когда мономер вводили в систему сразу после смешения компонентов каталитической системы, твердый осадок не образовывался и процесс полимеризации практически не протекал.

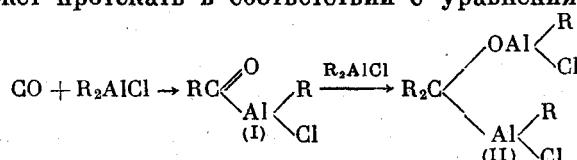
Нами изучен состав нерастворимого катализитического комплекса, получаемого при взаимодействии диэтилалюминийхлорида с тетракарбонилом кобальта в отсутствие мономера. Реакцию проводили в гексане при 20° и при молярном соотношении $\text{Co}(\text{CO})_4 : \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ от 1 : 5 до 1 : 20. В отличие от обычных циглеровских систем ($\text{R}_3\text{Al} + \text{TiHal}_4$) в рассматриваемых случаях при взаимодействии компонентов выделения газообразных продуктов не происходит. Через 2—3 дня наблюдается изменение цвета реакционной смеси и появление твердого осадка коричнево-черного цвета, оседающего на дне и стенках ампулы. Количество осадка увеличивается с увеличением времени выдерживания реакционной смеси, а интенсивность окраски раствора ослабевает. Скорость образования комплекса находится, по-видимому, в соответствии со скоростью разложения карбонила в растворе.

Полученный осадок отделяли от непрореагировавших компонентов, промывали в ампуле сухим бензолом, высушивали в вакууме, после чего разлагали водным раствором йода или азотной кислотой. В выделившемся газе определяли содержание этана и окиси углерода, а в растворе после разложения комплекса определяли содержание Co, Al и Cl. Из приведенных в табл. 3 данных следует, что в нерастворимом катализитическом комплексе содержатся кобальт, алюминий, хлор, окись углерода и этильные группы. Независимо от продолжительности взаимодействия компонентов и их соотношения в исходной смеси состав комплекса практически постоянен.

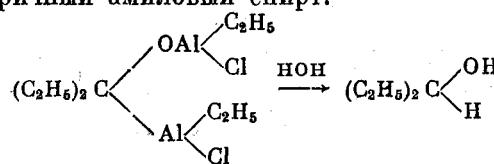
Соотношение между кобальтом и алюминием в различных опытах колеблется в пределах от 1 : 2,5 до 1 : 3 (мол); соотношение между алюминием и хлором близко к эквимолекулярному. Количество окиси углерода, выделяющейся при разложении катализитического комплекса, не превышает 1 моля на один атом кобальта, что сильно отличается от соотношения между окисью углерода и кобальтом в исходном карбониле (4 : 1). Количество этана, выделяющегося при разложении комплекса, не превышает 1 моля на 1 атом алюминия, т. е. на 1 атом алюминия приходится одна активная этильная группа против двух групп в исходном алюминий-органическом соединении.

Из полученных данных следует, что при образовании катализитического комплекса происходит потеря групп CO из карбонила кобальта и этильных групп алюминийорганического соединения. Выше уже указывалось, что в ходе реакции газообразные продукты не были обнаружены. Поэтому можно было полагать, что окись углерода, отщепляющаяся из карбонила, взаимодействует с алюминийорганическим соединением. Реакция окиси углерода с металлоорганическими соединениями изучена для случая литий- и магнийорганических соединений [8–10]. При проведении ее в присутствии избытка металлоорганического соединения 1 моль окиси углерода реагирует с 2 молями металлоорганического соединения. В продуктах разложения полученных соединений водой найдены главным образом вторичные спирты и олефины [9, 10].

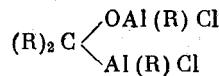
До настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о взаимодействии окиси углерода с алюминийорганическими соединениями. Нами на примере диэтилалюминийхлорида показано, что эта реакция протекает уже при комнатной температуре. Например, при 20° и атмосферном давлении раствор 2 г диэтилалюминийхлорида в 20 мл бензола поглощает за 3 суток 45 мл газообразной окиси углерода, что составляет 25% от теории (теоретическое количество окиси углерода рассчитано из соотношения 1 моль окиси углерода на 2 моля диэтилалюминийхлорида). По аналогии с реакцией окиси углерода с магний- и литийорганическими соединениями взаимодействие окиси углерода с диэтилалюминийхлоридом при избытке последнего может протекать в соответствии с уравнениями:



При образовании предполагаемого конечного соединения II должны теряться 2 активные этильные группы алюминийорганического соединения и 1 группа CO из карбонила. При его разложении водой должен образоваться вторичный амиловый спирт:

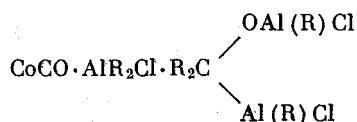


Нами установлено, что в продуктах разложения катализитического комплекса, образовавшегося при взаимодействии диэтиалюминийхлорида с тетракарбонилом кобальта, содержится амиловый спирт, в количестве около 70% от теоретического. Непредельные и карбонильные соединения в продуктах реакции отсутствуют. Обнаружение амилового спирта в продуктах разложения катализитического комплекса подтверждает наличие в нем соединения



и позволяет объяснить как потерю активных алкильных групп алюминийорганического соединения, так и окиси углерода при взаимодействии тетракарбонила кобальта с диэтиалюминийхлоридом.

Исходя из полученных нами данных, можно предположить, что катализитический комплекс, образующийся при взаимодействии тетракарбонила кобальта и диэтиалюминийхлорида, имеет состав



Следует отметить, что активный для полимеризации катализитический комплекс образуется только в сочетании тетракарбонила кобальта с диэтиалюминийгалогенидами, так как при замене диэтиалюминийхлорида на триэтиалюминий образовавшийся осадок не возбуждает полимеризацию, хотя по составу он близок к комплексу, образующемуся с диалкиалюминийхлоридом.

Экспериментальная часть

Диэтиалюминийхлорид выделяли из сесквихлорида алюминия [11]. Отбирали фракцию с т. кип. 73—75°/3—4 мм. Карбонил кобальта использовали в виде раствора в гексан-гентановой фракции с концентрацией 0,6—2,3 вес.%.

Раствор тетракарбонила кобальта хранили при 0° в отсутствие влаги и кислорода. Перед употреблением раствор сушили над прокаленной окисью алюминия. Мономеры (изопрен, бутадиен, стирол и α-метилстирол), освобожденные от ингибитора, дополнительно сушили над прокаленной окисью алюминия, перегоняли в вакууме и хранили в атмосфере инертного газа.

Растворители (бензол, толуол) промывали серной кислотой и водой, сушили хлористым кальцием, металлическим натрием и перегоняли над металлическим натрием в атмосфере инертного газа. Процесс полимеризации проводили в запаянных ампулах. Мономер вводили в вакууме на предварительно образованный комплекс (приготовление см. ниже) или сразу же после смешения раствора тетракарбонила кобальта и диэтиалюминийхлорида.

При полимеризации в присутствии карбонила вольфрама ампулу после введения в нее павески гексакарбонила вольфрама откачивали масляным насосом и в нее в вакууме при охлаждении вводили мономер и диэтиалюминийхлорид.

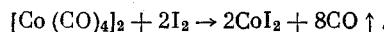
Полученные полимеры высаживали метаполом, подкисленным соляной кислотой, промывали метанолом и высушивали в вакууме до постоянного веса.

Приготовление катализитического комплекса. В сосуд Шленка вводили 50—100 мл раствора тетракарбонила кобальта и рассчитанное количество диэтиалюминийхлорида. Полученный раствор быстро разливали в предварительно подготовленные ампулы (по 5 мл в ампулы для полимеризации и по 25—75 мл в ампулы для определения состава катализитического комплекса).

Запаянные ампулы выдерживали при комнатной температуре. Через определенное время (для полимеризации ампулы выдерживали не менее 7—10 суток) ампулы вскрывали, непрореагировавшие компонентысливали с осадком, который затем тщательно промывали несколькими порциями сухого бензола (5—7 раз до бесцветной промывной жидкости). Оставшийся бензол удаляли в вакууме при комнатной температуре*. Все операции проводили в токе сухого азота или аргона. Выход осадка, образовавшегося из 5 мл раствора тетракарбонила кобальта и диэтиалюминийхлорида при соотношении $\text{Co : Al} = 1 : 4$, через 7—10 дней составляет 0,08—0,1 г.

* Специальными опытами было показано, что катализитический комплекс в этих условиях не изменяется.

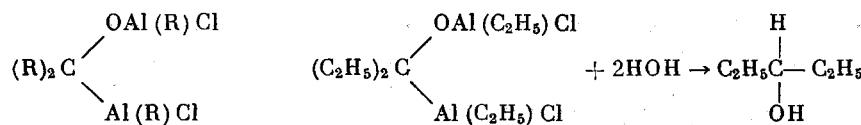
Полученный катализитический комплекс разлагали водным раствором йода или азотной кислотой. Выбор этих реагентов для разложения комплекса обусловлен тем, что они разлагают карбонил кобальта с количественным выделением окси углерода. Реакция разложения тетракарбонила кобальта положена в основу его количественного определения [5].



Нами установлено, что разложение карбонила кобальта азотной кислотой (уд. веса 1,359) также протекает с количественным выделением окси углерода и может быть использовано для аналитических целей. Анализ производили следующим образом. В высушеннюю ампулу, соединенную с газовой бюреткой, вводили определенный объем раствора тетракарбонила кобальта, после чего приливали азотную кислоту. В выделившемся газе определяли содержание окси углерода. В образовавшемся растворе потенциометрическим титрованием раствором $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ определяли содержание кобальта [13]. Полученные данные о содержании кобальта и окси углерода в исходном тетракарбониле хорошо совпадают с определением тетракарбонила при разложении раствором йода.

Применение азотной кислоты для разложения катализитического комплекса предпочтительнее применения раствора йода, так как позволяет определить все компоненты комплекса в одной пробе, тогда как при разложении комплекса раствором йода не представляется возможным определить содержание хлора. Выделившийся при разложении комплекса газ анализировали на содержание окси углерода и этана. В растворе определяли содержание Co , Al и Cl . Содержание кобальта определяли потенциометрическим титрованием аликовтной части раствора 0,05 н. раствором $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [13]. Алюминий определяли осаждением его в аликовтной части раствора β -оксихинолином с последующим титрованием образовавшегося комплекса бромид-броматным раствором [14]. Содержание хлора определяли по Фольгардту.

Определение содержания соединения



Наличие такого соединения в осадке катализитического комплекса доказывали по образованию вторичного амилового спирта при разложении комплекса водой:

В этом опыте для образования катализитического комплекса взято 1,64 г карбонила кобальта в 75 мл гексана и 5,55 г $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Через 20 дней образовавшийся осадок катализитического комплекса был отделен от непрореагировавших компонентов и промыт сухим бензолом до бесцветной промывной жидкости; общий вес осадка 5,5 г. Катализитический комплекс при охлаждении был разложен водой, подкисленной серной кислотой. Газообразные продукты пропускали через охлажденную ловушку с CCl_4 (для улавливания непредельных) и собирали в газометр.

Полученную реакционную смесь разгоняли для выделения карбинала. С целью более полной отгонки карбинала в перегонную колбу несколько раз вводили толуол порциями по 50–70 мл. По окончании перегонки толуольный раствор спирта тщательно сушили прокаленным сернокислым натрием, а затем сернокислым кальцием. Количество образовавшегося спирта определяли по реакции с хлористым ацетил-пиридином [15]. Всего найдено 0,6 г амилового спирта, что составляет 77% от рассчитанного. Остаток от разгонки растворяли в азотной кислоте и объем раствора доводили водой до 250 мл. В аликовтных частях полученного раствора определяли содержание кобальта и алюминия. Найдено: 0,53 г Co (9 ммолей) и 0,72 г Al (26,6 ммолей).

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Д. М. Рудковскому и А. Г. Трифель, любезно предоставившим нам тетракарбонил кобальта.

Выводы

Изучен состав нерастворимого катализитического комплекса, образующегося при взаимодействии тетракарбонила кобальта с диэтилалюминий-хлоридом. Показано, что этот комплекс эффективно возбуждает полимеризацию диенов и некоторых олефинов. Показано, что гомогенная катализитическая система из гексакарбонила вольфрама и диэтилалюминийхлорида

вызывает полимеризацию бутадиена и изопрена. Исследована микроструктура полибутадиена и полиизопрена, полученных под влиянием указанных катализитических систем.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 IV 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Долгоплоск, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, К. О. Голодова, Е. И. Кузнецова. Докл. АН СССР, 135, 847, 1960.
2. G. Natta, Химия и технология полимеров, № 7—8, 112, 1960 (Материалы международного симпозиума по макромолекулярной химии. Москва, июнь 1960 г.).
3. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, Т. Г. Журавлева, Р. Н. Ковалевская, Т. Н. Куренъгина. Докл. АН СССР, 129, 1068, 1959.
4. Н. А. Белоэрский, Карбонилы металлов, Металлургиздат, М., 1958.
5. H. W. Sternberg, J. Wender, M. Ogschin, Analyt. Chem., 24, 174, 1952.
6. H. Wilke, Angew. Chem., 68, 306, 1956.
7. Е. И. Тинякова, Б. А. Долгоплоск, А. И. Марей, М. З. Альтшуллер, Докл. АН СССР, 125, 1306, 1959.
8. К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, вып. 1. 2. Изд-во Академии наук СССР, 1949.
9. Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, 36, 339, 1904.
10. В. Егорова, ЖРФХО, 46, 1319, 1914.
11. F. Fischer, O. Stoffers, Liebig's Ann., 500, 253, 1933.
12. R. Ziegler, H. Martin, Makromolek. Chem., 18/19, 186, 1950.
13. В. М. Звенигородская, Методы определения кобальта и марганца, Госгеолиздат, 1946.
14. И. М. Колтгоф, Е. Б. Сендэл, Количественный анализ, ГОИТИ, М., 1938.
15. D. M. Smith, W. M. D. Bryant, J. Amer. Chem. Soc., 57, 61, 1935.

POLYMERIZATION UNDER THE INFLUENCE OF CATALYTIC SYSTEMS CONTAINING COBALT OR TUNGSTEN CARBOXYLS AND DIETHYLALUMINUM HALIDES

E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, T. N. Kurengina

Summary

This report is devoted to a study of catalytic systems containing cobalt tetracarbonyl or tungsten hexacarbonyl and diethylaluminum halide. The composition of the insoluble catalytic complex formed on reaction between cobalt tetracarbonyl and diethylaluminum chloride has been investigated and it has been shown to efficiently initiate the polymerization of dienes and of some olefins. It has been found that diene polymerization also takes place under the influence of the soluble catalytic complex from tungsten hexacarbonyl and diethylaluminum chloride. The microstructure of polybutadiene and polyisoprene has been examined. The 1,4-cis units in polybutadiene amount to about 90%.