

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1968

УДК 66.095.26:678.769

### РАСТВОРИМАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА НА ОСНОВЕ $\text{CoCl}_2$ и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ДЛЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АЦЕТИЛЕНА

Г. А. Чухаджян, Ж. И. Абрамян, М. Ш. Григорян

Известно, что при полимеризации ацетилена на гетерогенных металлоорганических катализаторах возникновение цепи и ее рост протекает на поверхности твердого, нерастворимого катализитического комплекса [1]. Это обстоятельство связано с рядом неудобств. В значительной мере затрудняется изучение основных закономерностей процесса полимеризации. Полученный полимер всегда содержит следы катализатора, что сильно затрудняет изучение одного из основных характерных свойств полииацетилена — электропроводности.

Естественно, что применение растворимых в углеводородах катализитических систем должно в значительной мере исключать вышеуказанные недостатки.

Среди известных растворимых систем для полимеризации различных соединений, в особенности бутадиена, в последнее время наибольшее внимание уделяется гомогенным кобальтовым катализаторам.

Настоящая работа посвящена изучению образования растворимого в углеводородах катализитического комплекса из  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  (ТИБА) и возможности полимеризации ацетилена в присутствии полученного катализатора.

Изучались влияние температуры и природы растворителя на формирование катализитического комплекса из  $\text{CoCl}_2$  и ТИБА, зависимость выхода полииацетилена от температуры полимеризации, соотношения компонентов катализатора, продолжительности процесса полимеризации и от природы применяемого растворителя.

#### Экспериментальная часть

**Исходные компоненты и их очистка.** Ацетилен очищали по методу [2]. Растворители — бензол, толуол, ксиол, декalin ч.д. и гептан эталонный — после кипячения подвергали ректификации на лабораторной ректификационной колонке над металлическим натрием в атмосфере инертного газа.

ТИБА использовали в виде гептанового раствора концентрацией 0,38 г./мл. Безводный хлористый кобальт получали из  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в токе сухого  $\text{HCl}$  при 200—250° [3].

**Методика проведения опыта.** Реактор в течение 15 мин. продували инертным газом, шприцем вводили 40 мл растворителя и прибавляли определенное количество хлористого кобальта. Смесь нагревали до 65—70°, после чего вводили рассчитанное количество ТИБА. Нагревание образовавшегося растворимого комплекса при 70° продолжали еще в течение 5 мин. Инертный газ постепенно заменяли ацетиленом, который пропускали со скоростью 8 л/час в течение всего опыта.

По окончании полимеризации к реакционной массе прибавляли 40 мл 10%-ного раствора  $\text{HCl}$  в изопропиловом спирте. Полученный полимер промывали изопропиловым спиртом, водой и высушивали.

#### Обсуждение результатов

$\text{CoCl}_2$  в толусле при 70° реагирует с ТИБА и переходит полностью в раствор, который приобретает черную окраску. Образовавшийся растворимый комплекс в определенных условиях является катализатором полимеризации ацетилена. Ниже 70°  $\text{CoCl}_2$  только частично реагирует с ТИБА,

а при  $-70^{\circ}$  комплекс вовсе не образуется. Нам не удалось выделить и идентифицировать полученный комплекс вследствие его чрезвычайной неустойчивости. При удалении растворителя в вакууме комплекс тотчас же разлагается.

Из таблицы видно, что комплекс из  $\text{CoCl}_2$  и ТИБА образуется в основном в углеводородах, причем характерной особенностью данной системы является изменение цвета комплекса при переходе от одного растворителя

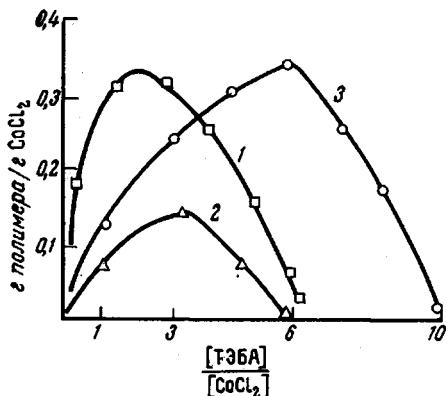


Рис. 1. Зависимость выхода полиацетилена от мольного соотношения компонентов катализатора  $[\text{ТИБА}]/[\text{CoCl}_2]$  при температуре полимеризации  $70^{\circ}$  (1),  $0^{\circ}$  (2) и  $-70^{\circ}$  (3)

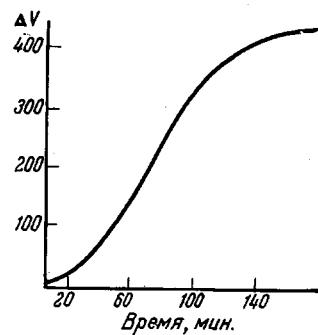


Рис. 2. Поглощение ацетилена при  $0^{\circ}$  и соотношении  $\text{Al} : \text{Co} = 6$  в закрытой системе

к другому. Последнее дает основание предположить, что растворитель принимает активное участие в формировании катализатора.

Данные, приведенные в таблице, получены при  $70^{\circ}$  и мольном соотношении  $\text{Al} : \text{Co} = 6$ .

Характер изменений цвета комплекса в данном растворителе не зависит от соотношения  $\text{Al} : \text{Co}$  и остается таким же в исследованном интервале соотношений  $\text{Al} : \text{Co}$  от  $1 : 1$  до  $10 : 1$ . По мере пропускания ацетилена цвет комплекса меняется и независимо от исходного состояния, в большинстве случаев, становится темно-бордовым.

Проделанные опыты позволяют предполагать, что активным комплексом при полимеризации ацетилена является комплекс кобальта с ацетиленом, который получается вытеснением ацетиленом сolvатированных молекул растворителя из координационной сферы кобальта.

Однако, как будет показано ниже, образование комплекса  $\text{Co}$  с ацетиленом не является достаточным условием, обеспечивающим получение полиацетилена.

Так, например, из таблицы видно, что координирование ацетилена на

#### Образование активного катализитического комплекса в зависимости от природы растворителя

Растворитель	Образование комплекса *	Цвет раствора		Выход полимера, ε/g $\text{CoCl}_2$
		до пропускания ацетилена	после пропускания ацетилена	
Четыреххлористый углерод	—	Голубой	Голубой	—
Ацетон	—	Синий	Синий	—
Гептан	+	Коричневый	Темно-бордовый	—
Лекалин	+	То же	То же	—
Тетрагидрофуран (ТГФ)	+	Темно-синий	Черный	—
Бензол	+	Черный	Темно-бордовый	0,2
Толуол	+	То же	То же	0,25
Ксиол	+	»	»	—

\* + — образуется; — — не образуется.

Со и образование комплекса происходило, помимо бензола и толуола, в гептане, декалине, ксиоле, ТГФ, о чём свидетельствует изменение цвета раствора на характерный темно-бордовый, но в этих случаях полимеризация не имеет места.

Изучение кинетики процесса полимеризации ацетилена под действием катализитического комплекса  $\text{CoCl}_2$  и ТИБА проводили в среде толуола; катализатор во всех случаях готовили при  $70^\circ$ .

В первой серии опытов изучали зависимость активности катализитического комплекса от мольного соотношения  $\text{Al} : \text{Co}$  в процессе полимеризации. Найдено, что наибольшей активностью при температуре полимеризации  $-70^\circ$  обладает комплекс, образовавшийся при шестикратном избытке алюминиевой компоненты. Оптимальное соотношение  $\text{Al} : \text{Co}$ , как следует из рис. 1, уменьшается с повышением температуры, составляя  $3 : 1$  и  $1 : 1$  для  $0$  и  $70^\circ$  соответственно. С увеличением концентрации триалкилалюминия выше оптимальной во всех случаях выход полиацетилена, рассчитанный на  $1 \text{ g Co}$ , понижается.

В случае  $\text{Al} : \text{Co} = 6$  при  $0^\circ$ , как видно из рис. 1, выход полиацетилена практически равняется нулю. Опыты, проведенные в закрытой системе, показали, что поглощение ацетилена в этом случае имеет место (рис. 2). Очевидно, в этих условиях образуются жидкие продукты превращения ацетилена.

Если принять, что полимеризация происходит путем внедрения предварительно ориентированных молекул ацетилена в координационную сферу кобальта, то можно предполагать, что с ростом полимерной цепи момент «насыщения» катализитического комплекса, когда дальнейшее внедрение молекул ацетилена в него не может происходить, наступает тем позднее, чем ниже температура полимеризации. При более высоких температурах, по-видимому, образование длинных цепей затруднено, и механизм превращения ацетилена меняется. Из Со-комплекса все время вытесняются жидкие продукты превращения, димеры, тримеры и другие продукты линейного и циклического строения. Таким образом, можно ожидать образования жидких продуктов не только при  $0^\circ$ , но и при более высоких температурах и других соотношениях  $\text{Al} : \text{Co}$ .

Из рис. 3 видно, что при  $-70^\circ$  и соотношении  $\text{Al} : \text{Co} = 3$  при продолжительности полимеризации, начиная с 3 и кончая 6 час. активность катализатора, выраженная в  $\text{g}$  полимера на  $\text{g} \text{ CoCl}_2$ , остается постоянной. При  $0$  и  $70^\circ$  выход полимера через 3 часа резко падает.

Как видно из экспериментальных данных, механизм действия активного катализитического комплекса обусловливается рядом факторов и зависит, кроме температуры опыта, от соотношения  $\text{Al} : \text{Co}$ , природы растворителя и др.

Полученный полиацетилен представляет собой черный порошок с высокой температурой плавления, не растворимый в органических растворителях и

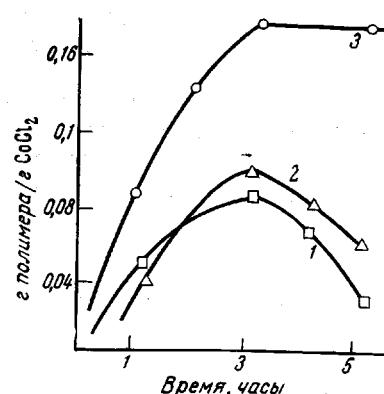
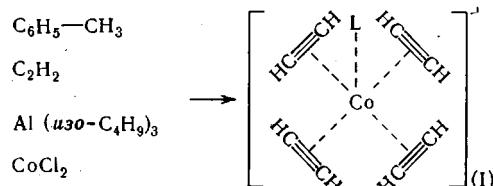


Рис. 3. Зависимость выхода полиацетилена от времени при температуре полимеризации  $70$  (1),  $0$  (2), и  $-70^\circ$  (3) и соотношении компонентов катализатора  $\text{Al} : \text{Co} = 3$

минеральных кислотах, который хлорируется и окисляется на воздухе и в атмосфере кислорода. Полимер, полученный при  $-70^\circ$ , имеет характерный металлический блеск и более стойк к окислению. Элементарный анализ показывает несколько пониженное содержание углерода вследствие окисления полимера на воздухе. Получить полимер в свободном от кислорода состоянии трудно.

Чтобы иметь возможность удовлетворительно объяснить полученные экспериментальные данные, мы исходили из предположения, что Со в по-пимеризационно-активном комплексе находится в одновалентном состоянии, и рост цепи происходит по анионно-координационному механизму. Ясно, что координационное число одновалентного кобальта равно 5.

Учитывая эти обстоятельства, состояние Со в активном комплексе, который образуется после пропускания ацетилена, можно выразить следующим образом:



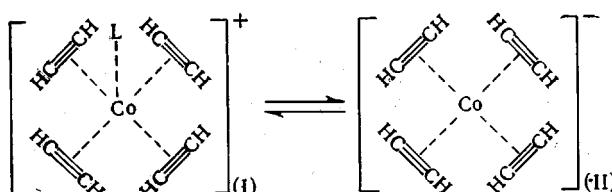
Очевидно, что  $\text{L}$  может быть молекула растворителя, основания Льюиса или же любое соединение, способное к комплексообразованию.

Известно, что комплексы переходных металлов, находящихся в восстановленном состоянии, значительно стабилизируются при наличии в качестве лигандов ароматических углеводородов, циклоалканов, олефинов и др.

В литературе описан ряд стабильных комплексов  $\text{Co}^+$ . Например, комплекс бис-дипиридиля, бис-гексаметилензола и др. [5, 6].

При превращении ацетилена значительную роль играет, по-видимому, именно связь  $\text{Co} - \text{L}$ . На основании проделанных опытов можно предположить, что в зависимости от характера взаимодействия  $\text{Co} - \text{L}$  имеют место следующие случаи.

а. Взаимодействие лиганда с Со, т. е. связь  $\text{Co} - \text{L}$ , настолько слабо, что комплекс  $\text{I}$  кинетически нестабилен и быстро распадается на  $\text{II}$ , в которой Со имеет устойчивую криptonовую электронную конфигурацию:



(II) является неактивным для полимеризации [4] и образование полимера не имеет места. Типичным примером этого случая является полимеризация ацетилена в гептане и декалине. В обоих случаях при пропускании ацетилена происходит координация ацетилена вокруг Со, однако образования полимера не происходит. Если к гептановому раствору комплекса добавить толуол, то коричневый цвет раствора переходит в черный и в этом случае имеет место полимеризация.

б. Взаимодействие  $\text{Co} - \text{L}$  очень сильное, и, несмотря на стабильность комплекса  $\text{I}$ , образование полимера не имеет места. Внедрение ацетилена в координационную сферу кобальта настолько затруднено, что процесс полимеризации полностью подавляется. Примером может служить отсутствие полимера в среде ТГФ и ксиола. Если к гептановому раствору комплекса добавить пиридин ( $\text{Py}$ ) при соотношении  $\text{Py} : \text{Co} = 10$ , цвет раствора меняется на черный, однако после пропускания ацетилена не появляется характерный темно-бордовый цвет; молекулы ацетилена не в состоянии вытеснить пиридин из координационной сферы кобальта. В этом случае полимеризация также не имеет места.

в. Промежуточным является образование комплекса  $\text{I}$  в бензole и толуоле. Такое состояние, где  $\text{L}$  связан с Со в виде  $\pi$ -комплекса, обеспечивает активность катализатора при полимеризации ацетилена.

Таким образом, как слишком слабо, так и слишком сильно связанные лиганды препятствуют полимеризации ацетилена.

Дальнейшее изучение условий образования активного катализитического комплекса и процесса полимеризации, несомненно, откроет много интересного в области механизма превращения ацетилена в присутствии растворимых «кобальтовых» катализаторов.

### Выводы

1. Растворимый в углеводородах комплекс  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , образовавшийся при  $70^\circ$ , является катализатором полимеризации ацетилена.

2. Активный катализитический комплекс в бензоле и толуоле является, по-видимому, комплексом  $\text{Co}^+$ .

3. Образование активного комплекса и механизм его «действия» при превращении ацетилена зависит от ряда факторов, например от температуры процесса, соотношения компонентов катализатора и природы растворителя.

Всесоюзный научно-исследовательский  
и проектный институт полимерных  
продуктов

Поступила в редакцию  
7 VIII 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, P. Cottadini, Angew. Chem., 68, 615, 1956.
2. Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Н. Г. Карапетян, Арм. химич. ж., 19, 747, 1966.
3. Руководство по препаративной неорганической химии, Изд-во иностр. лит., 1956, стр. 694.
4. F. P. van der Kamp, Makromolek. Chem., 93, 210, 1966.
5. A. Vlcek, Nature, 180, 753, 1957.
6. E. Fischer, E. Lindtner, J. Organomet. Chem., 1, 307, 1964.

---

### SOLUBLE CATALYTIC SYSTEM BASED ON $\text{CoCl}_2$ AND $\text{Al}(\text{iso-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ FOR ACETYLENE POLYMERIZATION

G. A. Chukhajan, Zh. I. Abramyan, M. Sh. Grigoryan

#### Summary

Complex of  $\text{CoCl}_2$  with  $\text{Al}(\text{iso-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  formed at  $70^\circ\text{C}$  and soluble in hydrocarbons is catalyst of acetylene polymerization. Activity of the complex depends on temperature, ratio of its components, solvent etc. Active species of the catalysts are proposed to be  $\text{Co}^+$  complexes. Presence of solvents capable to specifically solvate Co (benzene, toluene) is necessary for formation of active complex.