

УДК 541.64:547(256.2+315.2)

**ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ  
АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА-1,3  
НА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$**

***Л. А. Волков, И. Д. Чернова, И. Л. Радушнова,  
В. Т. Робышева, В. И. Лысова***

Методом вакуумного криоскопического титрования и с помощью НМР-спектроскопии изучено взаимодействие между хлористым водородом и  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  и показано, что в мягких условиях (разбавленные растворы) при комнатной температуре происходит образование комплекса  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  состава 1 : 1. Показано, что этот комплекс способен активировать катализитическую систему  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$  в полимеризации бутадиена. В аналогичных условиях проведено взаимодействие  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  с  $\text{H}_2\text{O}$  и показано, что образующееся соединение — предположительно аквакомплекс — также способно активировать указанную катализитическую систему. Установлено, что известные комплексы с электронодонорными соединениями  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$  не активируют ту же катализитическую систему в полимеризации бутадиена. Высказано предположение, что эффективность комплексов  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  с протонсодержащими электронодонорными добавками ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) связана с тем, что эти добавки в среде бензола могут образовывать комплексы присоединения протона.

Кинетическое исследование полимеризации бутадиена-1,3 в присутствии катализитической системы  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$  с добавками воды и хлористого водорода привело к выводу, что роль активирующих добавок заключается в их взаимодействии с  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ , приводящем к образованию комплекса. Этот комплекс, наряду с  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  и  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ , принимает участие в формировании активных центров полимеризации [1—3]. Предполагается, что активным центром полимеризации является мостиковый комплекс, содержащий  $\text{CoCl}_2$  и два различных алюминийорганических соединения —  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  и комплекс  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  с активирующей добавкой.

В настоящей работе предприняты попытки подтвердить факты образования комплексов  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  с активирующими добавками с помощью физико-химических методов.

Методы очистки и осушки реагентов, а также методика проведения опытов по полимеризации описаны в работах [2, 4]. Полимеризацию проводили при  $21 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , концентрация бутадиена во всех опытах равна 1,56 моль/л.

Газообразный хлористый водород получали в цельнopalянной стеклянной установке при взаимодействии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сухого  $\text{NaCl}$ . Собранный в ампулу, охлажденную жидким азотом,  $\text{HCl}$  осушали пропусканием через ловушку с развитой поверхностью, помещенную в охлаждающую смесь ( $-78^\circ$ ). Осущенный  $\text{HCl}$  растворяли в бензоле, раствор дозировали по тонкостенным шарикам и определяли концентрацию  $\text{HCl}$  титрованием щелочью. Диоксан после очистки от перекиси и после перегонки кипятили над металлическим натрием.

Опыты по криоскопическому титрованию в вакууме проводили в видоизмененном приборе Бекмана по описанной методике [5].

Вначале исследовали взаимодействие между  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  методом вакуумного криоскопического титрования в среде диоксана, в кото-

ром хорошо растворим HCl. Опыты показали, что в среде диоксана не происходит никакого взаимодействия между AlR<sub>2</sub>Cl и HCl (на рис. 1 температурная депрессия возрастает пропорционально числу молей добавленного HCl и отсутствуют перегибы до отношения [HCl]/[AlR<sub>2</sub>Cl]=2). Понятно, что это связано с тем, что оба реагента находятся в закомплексованной форме. AlR<sub>2</sub>Cl образует комплекс с диоксаном (молекулярная масса AlR<sub>2</sub>Cl, рассчитанная по температурной депрессии, равна 80, что соответствует мономерной форме). Хлористый водород также может образовывать комплекс с диоксаном.

Вывод об отсутствии взаимодействия между AlR<sub>2</sub>Cl и HCl в среде диоксана был подтвержден с помощью ПМР-спектров. Сравнивали ПМР-спектры раствора Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl в диоксане и смеси Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl с HCl (1:2) в диоксане при одинаковых концентрациях Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl. Как видно из рис. 2, на котором приведены эти спектры, взаимодействия между AlR<sub>2</sub>Cl и HCl в этом растворителе не происходит, так как интенсивность сигналов протонов этильных групп в обоих случаях примерно одинакова.

В дальнейшем в качестве растворителя в опытах по криоскопическому титрованию использовали бензол, в котором растворимость хлористого водорода хотя и мала, но достаточна для проведения этих опытов. Следует отметить, что именно бензол используется в качестве растворителя при проведении процессов полимеризации. Хлористый водород вводили в виде раствора в бензole. Вначале определяли температуру замерзания чистого бензола, затем вводили Al(изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl и определяли температуру замерзания раствора. Полученную депрессию  $\Delta T_1$  использовали для вычисления молекулярной массы Al(изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl, которая оказалась равной 364. Это указывает на существование димера алюминийхлорида в димерной форме в данных условиях (молекулярная масса димера 353,32).

Далее в систему добавляли HCl и измеряли величину депрессии  $\Delta T_1$  — разность температур замерзания растворителя и раствора. Полученные данные приведены в табл. 1 и на рис. 3, откуда видно, что при увеличении соотношения HCl/AlR<sub>2</sub>Cl величина депрессии увеличивается и на рисунке имеется несколько точек перегиба при соотношениях [HCl]/[AlR<sub>2</sub>Cl] =

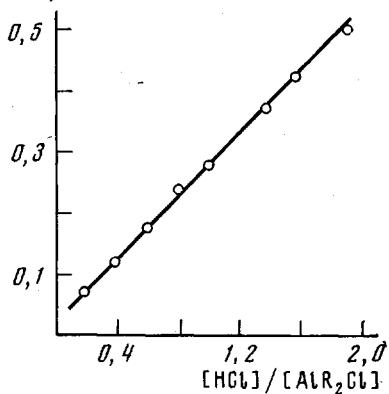


Рис. 1. Криоскопическое титрование Al(изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl (0,4778 г) хлористым водородом в растворе диоксана (20,6600 г)

#### Таблица 1

Криоскопическое титрование Al(изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cl хлористым водородом в бензole  
 $(\Delta T_1 = t_{\text{зам. р-ля}} - t_{\text{зам. р-ра}}; \Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_0; \text{Al(изо-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} - 0,1372 \text{ г};$   
 $\Delta T_0 = 0,099^\circ; \text{бензола} - 19,3006 \text{ г})$

[HCl]/[Al] (мольное)	$\Delta T_1$	$\Delta T$	Общее количество бензола, г	[HCl]/[Al] (мольное)	$\Delta T_1$	$\Delta T$	Общее количество бензола, г
0,20	0,118	0,019	20,0249	1,53	0,312	0,213	24,7620
0,42	0,160	0,059	20,7916	2,06	0,312	0,213	26,6416
0,62	0,191	0,090	21,5110	2,32	0,342	0,243	27,5926
0,82	0,211	0,112	22,2163	2,59	0,378	0,279	28,5432
1,01	0,230	0,131	22,8927	2,78	0,391	0,292	29,2211
1,27	0,270	0,171	23,8218	3,04	0,410	0,311	30,1284

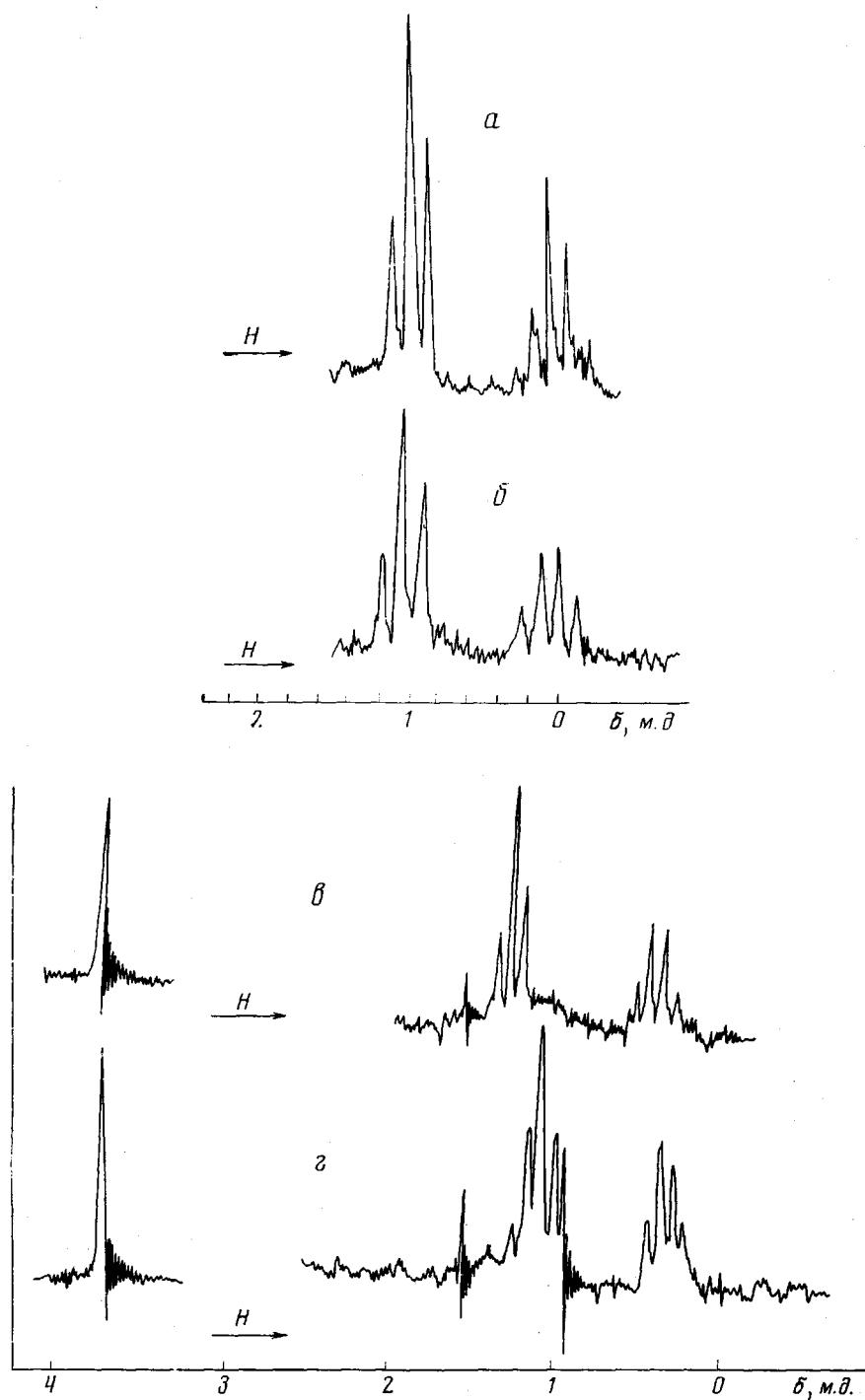
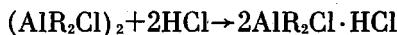


Рис. 2. Спектры ПМР  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  в диоксане ( $[\text{Al}] = 0,72$  мол.%) (α) и бензоле ( $[\text{Al}] = 0,85$  мол.%) (β);  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} + \text{HCl}$  в диоксане ( $[\text{Al}] = 0,69$  мол.%;  $[\text{HCl}] = 1,42$  мол.%) (δ) и бензоле ( $[\text{Al}] = 0,85$  мол.%;  $[\text{Al}]/[\text{HCl}] = 1$ ) (γ)

α, β — спектры ПМР сняты на спектрометре PC-60AM (60 МГц) высокого разрешения. Химические сдвиги δ просчитаны относительно диоксана как внутреннего стандарта и даны в δ-шкале относительно тетраметилсилиана (TMS) с точностью  $\pm 0,05$  м. д.; γ, δ — спектры ПМР сняты на спектрометре (JEOL) JNM-PS-100 (100 МГц) высокого разрешения; δ просчитаны относительно бензола как внутреннего стандарта и даны в δ-шкале относительно TMS с точностью  $\pm 0,01$  м. д.

=1, 1,52 и 2. Для сравнения на рис. 3 приведена теоретическая кривая, рассчитанная для каждого участка.

Можно полагать, что возрастание депрессии на участке *a* связано с распадом димерной формы  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  при комплексообразовании по реакции



Дальнейшее добавление  $\text{HCl}$  после соотношения 1:1 сопровождается возрастанием депрессии за счет увеличения количества свободного  $\text{HCl}$  в системе, сосуществующего с комплексом  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  (участок *b*). Но уже при соотношении 1,5:1 выпадает белый осадок, по-видимому,  $\text{AlCl}_3$ . После

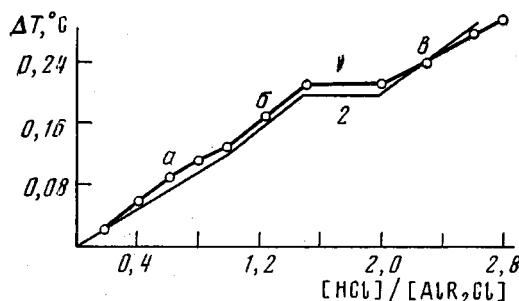


Рис. 3

Рис. 3. Криоскопическое титрование  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  хлористым водородом в растворе бензола; 1 – экспериментальная, 2 – теоретическая кривые

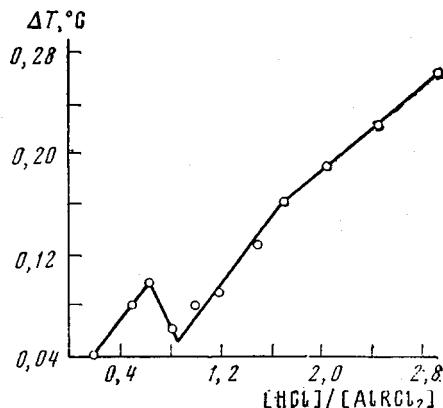


Рис. 4

Рис. 4. Криоскопическое титрование  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$  хлористым водородом в растворе бензола;  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2=0,1215 \text{ г}$ ; бензол – 18,6340 г

отношения 2:1 добавление  $\text{HCl}$  сопровождается увеличением депрессии (участок *b*). Возможно, в присутствии свободного хлористого водорода комплекс  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  неустойчив и распадается с образованием  $\text{AlCl}_3$  по уравнению



Этот процесс должен протекать до отношения  $[\text{HCl}]/[\text{AlR}_2\text{Cl}]=2$ , при котором весь исходный  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  переходит в  $\text{AlCl}_3$ . На экспериментальной кривой рис. 3 при соотношении  $[\text{HCl}]/[\text{AlR}_2\text{Cl}]=2$  имеется перегиб. Неизменность депрессии в области отношений 1,5–2, по всей вероятности, связана с частичной растворимостью изобутана в бензоле.

На рис. 3 углы наклона описанных выше участков экспериментальной и теоретической (рассчитанной из соответствующих предположений) кривых близки между собой, что свидетельствует об образовании комплекса между  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  в бензole в мягких условиях.

Таким образом, данные по криоскопическому титрованию  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  хлористым водородом в бензоле указывают на образование комплекса  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  состава 1:1, устойчивого даже при небольшом избытке  $\text{HCl}$ . Этот комплекс можно отнести к электронно-донорно-акцепторным (ЭДА) комплексам *nu*-типа, так как, по-видимому, он образован за счет неподеленной пары электронов атома хлора и вакантной орбитали атома алюминия в  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ .

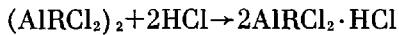
Опыты по криоскопическому титрованию  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$  хлористым водородом в бензоле показали, что и в этом случае возможно образование комплекса  $\text{AlRCl}_2 \cdot \text{HCl}$ . Из приведенной на рис. 4 (табл. 2) кривой криоскопического титрования видно, что до отношения  $[\text{HCl}]/[\text{AlRCl}_2]=0,65$ ,

Таблица 2

**Криоскопическое титрование  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2$  хлористым водородом в бензоле**  
 $(\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)\text{Cl}_2=0,1215$ , бензол – 18,6340 г,  $\Delta T_0=0,108^\circ$ )

[HCl]/[Al] (мольное)	$\Delta T_1$	$\Delta T$	Общее количество бензола, г	[HCl]/[Al] (мольное)	$\Delta T_1$	$\Delta T$	Общее количество бензола, г
0,20	0,157	0,040	19,2571	1,54	0,244	0,127	23,8934
0,50	0,196	0,079	20,1989	1,72	0,279	0,162	24,5664
0,64	0,215	0,098	20,6576	2,05	0,305	0,188	25,6178
0,83	0,178	0,061	21,2543	2,48	0,339	0,222	26,9974
1,03	0,197	0,080	21,7580	2,94	0,379	0,262	28,4518
1,19	0,208	0,090	22,8985				

депрессия возрастает (осадок не выпадает), что может быть связано только с протеканием реакции распада димерной формы (вычисленная по депрессии молекулярная масса равна 308) и образованием комплекса по реакции



После отношения  $[\text{HCl}]/[\text{AlRCl}_2] > 0,65$  наблюдается выпадение белого осадка и понижение температурной депрессии, что связано, по-видимому, с разрушением комплекса под действием избытка хлористого водорода и образованием  $\text{AlCl}_3$ . После полного перехода  $\text{AlRCl}_2$  в  $\text{AlCl}_3$  при отношении  $[\text{HCl}]/[\text{AlRCl}_2] = 1$  возрастание депрессии связано с увеличением содержания свободного хлористого водорода в системе.

Таким образом, эти данные показывают, что и в случае  $\text{AlRCl}_2$ , являющегося более сильной кислотой Льюиса, также возможно образование комплекса  $\text{AlRCl}_2 \cdot \text{HCl}$ , но менее устойчивого, чем в случае  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ .

Факт образования комплекса  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  подтверждается исследованиями ПМР-спектров. Раствор для ПМР-спектра получали медленным добавлением при перемешивании разбавленного раствора  $\text{HCl}$  в бензоле к раствору  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  в бензоле ( $[\text{AlR}_2\text{Cl}]/[\text{HCl}] = 1$ ). Спектр полученного раствора приведен на рис. 2, г. Определив концентрацию  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  в ампуле с образцом, готовили раствор  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  такой же концентрации и снимали его спектр (рис. 2, в). Для количественной оценки интенсивности сигналов протонов этильных групп в обоих случаях записывали при тех же условиях спектр разбавленного раствора диоксана в бензоле.

Если бы в системе происходило взаимодействие  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$  с  $\text{HCl}$  с отщеплением этильной группы и образованием  $\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$ , то интенсивность сигналов протонов этильных групп должна была бы уменьшаться в 2 раза. Как видно из приведенных спектров, этого не происходит: интенсивность сигналов в обоих случаях одинакова, что указывает на отсутствие реакции ацидоза и служит подтверждением факта образования комплекса  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$ . Таким образом, данные, полученные методом криоскопического титрования в совокупности с ПМР-спектрами, указывают на то, что при смешении  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  в мягких условиях в растворе бензола происходит образование комплекса  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  состава 1 : 1.

Представляло интерес получить комплекс  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  и исследовать его активность в процессе полимеризации бутадиена-1,3 под влиянием катализитической системы  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$ . Комплекс  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  получали путем смешивания эквимолярных количеств  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  и  $\text{HCl}$  в бензоле в условиях, аналогичных условиям криоскопического титрования. Раствор комплекса дозировали по тонкостенным шарикам и использовали в опытах по полимеризации.

Как видно из приведенных на рис. 5 кинетических кривых, комплекс способен активировать катализитическую систему  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$ ,

причем увеличение концентрации комплекса приводит к возрастанию начальной скорости полимеризации. Это является характерной чертой действия активирующих добавок, в частности HCl [4].

Очень малая растворимость воды в бензоле не позволяет провести с нею такие же криоскопические и спектральные исследования, как с HCl. Поэтому мы ограничились исследованием влияния предполагаемого комплекса  $\text{AlR}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , полученного по аналогии с HCl смешением эквимольных количеств  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в бензоле, на актив-

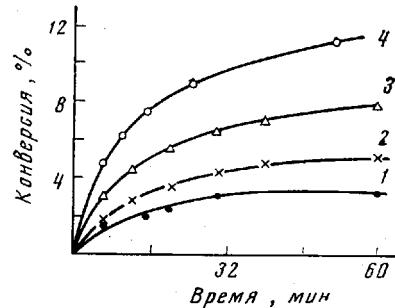


Рис. 5

Рис. 5. Полимеризация бутадиена в присутствии комплекса  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}$   
 $[\text{Co}]_0=0,017$ ;  $[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]=5,0$  ммол/л;  $[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}\cdot\text{HCl}]=0,51$  (1); 0,68 (2); 0,90 (3)  
и 1,10 ммол/л (4)

Рис. 6. Полимеризация бутадиена в присутствии комплекса  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]_0=[\text{Co}]_0=400$ ;  $[\text{Co}]_0=0,010$  ммол/л;  $[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]=0,16$  (1), 0,35 (2),  
0,51 (3), 0,67 (4) и 0,86 ммол/л (5)

ность каталитической системы  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  в полимеризации бутадиена. Раствор комплекса дозировали по тонкостенным шприцам и использовали их при проведении полимеризации. Концентрацию аквакомплекса изменяли от 0,20 до 1,0 ммол/л. Полученные кинетические кривые приведены на рис. 6, откуда следует, что аквакомплекс также активирует катализитическую систему. Зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации воды имеет экстремальный характер, что является отличительной особенностью для таких активирующих добавок, как вода. Содержание 1,4-*цис*-звеньев в полимере составляет свыше 92% (табл. 3). Молекулярные массы полимеров возрастают при увеличении концентрации аквакомплекса, что также характерно для активирующих добавок.

Таблица 3

Влияние концентрации  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  на начальную скорость полимеризации, молекулярные массы и микроструктуру полимеров \*

$[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}]$ , ммол/л	$w_{\text{нач}}$ , %/мин	$\bar{M}_v$	Структура, %		
			1,4- <i>цис</i>	1,2-	1,4-
0,16	0,53	—	—	—	—
0,35	1,15	95 500	92,7	4,3	3,0
0,51	1,27	138 000	93,8	3,5	2,7
0,67	1,37	229 000	97,0	1,9	1,1
0,86	1,15	288 000	97,5	1,4	1,0

\* Условия полимеризации приведены на рис. 6.

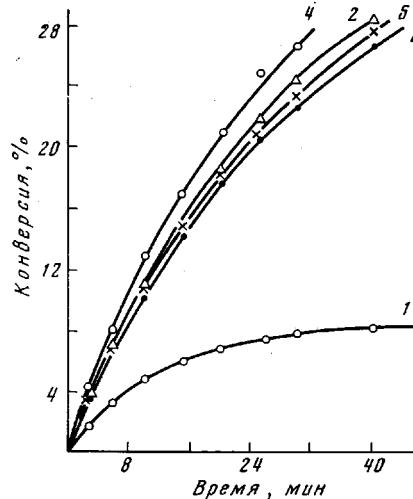


Рис. 6

Таким образом, полученные зависимости по влиянию концентрации аквакомплекса на параметры процесса полимеризации совпадают с характером влияния воды на данную катализитическую систему. Количественное сравнение начальных скоростей полимеризации для аквакомплекса и воды показывает удовлетворительное совпадение. Так, при концентрации аквакомплекса 0,51 моль/л начальная скорость полимеризации равна 1,27%/мин для воды в тех же условиях — 1,35%/мин [3].

Полученные результаты служат подтверждением вывода о том, что активность катализитической системы  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{AlR}_2\text{Cl}$  с добавками  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  обусловлена образованием комплексов между активирующей добавкой и  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  состава 1 : 1. Эти комплексы вместе с  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  участвуют

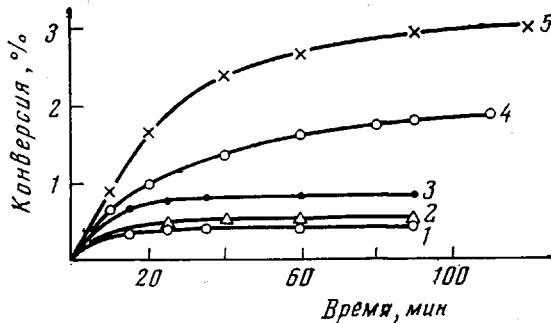


Рис. 7. Полимеризация бутадиена в присутствии комплексов  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$

$[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}]_0/[\text{Co}]_0 = 400$ ;  $[\text{Co}]_0 = 0,012$  моль/л;  $[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_0 = 2,92$  (1) и 2,00 моль/л (2);  $[\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}]_0 = 1,0$  (3), 0,67 (4) и 2,06 моль/л (5)

в реакциях с  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ , приводящих к образованию активных центров полимеризации.

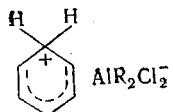
В этой связи представляло интерес получить известные комплексы  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  с другими добавками электронодонорного типа и исследовать их активность в процессе полимеризации бутадиена. Путем смешения эквимолярных количеств  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$  с  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  в бензole были получены комплексы  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и  $\text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}$  состава 1 : 1, которые описаны в работе [6]. Растворы комплексов дозировали по тонкостенным шарикам и использовали в качестве добавок к катализитической системе  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ .

Как видно из представленных на рис. 7 кинетических кривых, добавление комплексов к катализитической системе не позволяет получить достаточно активный катализатор полимеризации бутадиена. Независимо от природы комплекса и его концентрации процесс протекает с малой скоростью и прекращается при 1–3%-ной конверсии, причем образуются низкомолекулярные продукты. В тех же условиях и при таких же концентрациях аквакомплекс и  $\text{AlR}_2\text{Cl} \cdot \text{HCl}$  способствуют образованию высокоактивной катализитической системы. По-видимому, образование комплекса между активирующей добавкой и  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  является необходимым, но недостаточным условием. Возможно, что комплексы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  с  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  отличаются от соответствующих комплексов  $\text{AlR}_2\text{Cl}$  с электронодонорными добавками. Отличие может заключаться в том, что  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  могут рассматриваться как электронодонорные протогенные вещества.

Известно [7], что  $\text{AlCl}_3$  образует комплекс с хлористым водородом в среде ароматических растворителей и установлено, что этот комплекс, играющий важную роль в реакциях алкилирования ароматических соединений, имеет строение комплекса присоединения протона [8].

Вполне возможно, что и в нашем случае, поскольку растворителем служит бензол, электронодонорные протогенные добавки образуют ком-

плекс присоединения протона. В случае хлористого водорода его можно представить следующим образом:



Данные по криоскопическому титрованию не позволяют отличить комплекс присоединения протона от ЭДА-комплекса, поскольку растворителем служит бензол.

Таким образом, вероятно, что именно комплексы присоединения протона активируют катализическую систему  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  в стереоспецифической полимеризации бутадиена.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
6 VI 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 362, 1969.
2. С. С. Медведев, Л. А. Волков, В. С. Бырихин, Г. В. Тимофеева, Высокомолек. соед., A13, 1388, 1971.
3. Л. А. Волков, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 184, 125, 1969.
4. С. С. Медведев, Л. А. Волков, Т. Н. Бабушкина, Высокомолек. соед., B14, 851, 1972.
5. В. Н. Васильева, М. А. Яцковская, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 186, 561, 1969.
6. Н. М. Аллатова, В. В. Гавриленко, Ю. М. Кесслер, О. Р. Осипов, Д. Н. Маслин, Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия, «Наука», 1970, стр. 78.
7. H. C. Brown, H. W. Pearsall, J. Amer. Chem. Soc., 74, 191, 1952.
8. H. H. Perkampus, E. Baumgarten, Angew. Chemie, 76, 965, 1964.