

用可溶性催化剂合成顺式 聚丁二烯的研究

II. 用钴化合物-烷基铝作催化剂*

趙善康 唐学明 楊超雄**

(中国科学院应用化学研究所)

前已报导^[1]: 丁二烯的催化聚合可用 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}$ 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 所组成的催化剂; 此催化剂为可溶性, 用量很少而活性极高, 得到的顺式-1,4-高聚物含量在95%以上。其他钴化合物和各种烷基铝是否也能组合成同样特点的催化体系, 是一个颇有兴趣的问题。

对于各种取代基钴化合物与不同类型烷基铝组合作为聚合丁二烯的催化剂, 前人^[2-5]虽已进行了一些工作, 但不全是可溶性的, 而且聚合条件不一, 因此很难比较。本工作系制成各种可溶性催化剂, 在同一聚合条件下进行较系统的研究, 借此了解主、助催化剂上取代基改变时对催化活性与高聚物链结构的影响。

实 驗 部 分

1. 钴化合物的制备: 按文献方法合成了下列钴化合物: 二氯化钴四吡啶络合物^[6]、二溴化钴四吡啶络合物^[7]、二碘化钴六吡啶络合物^[7]、硬脂酸钴二吡啶络合物^[6,7]、二(乙酰基丙酮)合钴^[8]、三(乙酰基丙酮)合钴^[9]、乙二胺缩水电杨醛合钴^[10]、二甲基乙二脒合二氯化钴^[11]和二环戊二烯钴^[12]。

2. 铝化合物的制备: 按文献方法合成了 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ ^[13], $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$ ^[13], $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$ ^[14] 和 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ ^[15]。其纯度经分析均约为96%。

3. 苯、丁二烯、氮的纯制方法与前报^[1]同。

4. 聚合操作过程与前报^[1]相同。

結 果 与 討 論

前报^[1]指出: 用 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ 催化聚合丁二烯时, Co 用量为 20 ppm (对单体重量比) 时, 转化率就能大于 90%。我们选择了几种主、助催化剂的组合(这里主催化剂是指钴化合物, 而助催化剂则为烷基铝), 来寻找一个能反映出各种组合催化剂的适宜条件, 并将 Co 用量固定在 20 ppm, 改变 Al:Co 克分子比, 试验的结果如图 1 所示。

试验的结果表明 Al:Co 克分子比在 300 到 700 之间对转化率影响不大, 以 500 较为适宜。

* 曾在 1962 年 11 月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

** 参加本工作尚有彭洪兴、閻春珍、周敏賢、楊国治等同志。

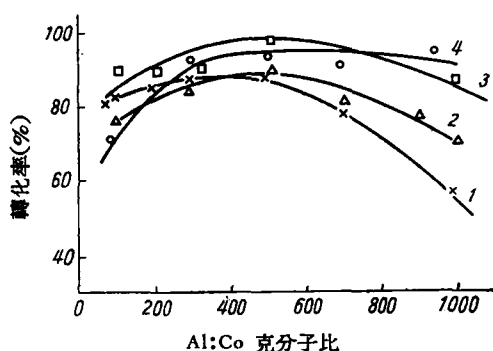


图1 不同催化剂 Al:Co 克分子比与轉化率的关系

- 1 ×—— $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$,
 2 Δ —— $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$,
 3 \square —— $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$,
 4 \circ —— $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$.

在研究不同主、助催化剂的组合对催化活性及定向度的影响时，钴化合物选用了 $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{Py}$, $\text{CoI}_2 \cdot 6\text{Py}$, $\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Py}$ 等吡啶络合物。烷基铝选用了 $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$ 。用上述的适宜条件即 Co 用量为 20 ppm, Al:Co 克分子比为 500, 在 20°C 下聚合 3 小时, 以为比较, 其结果列于表 1。

从实验数据看出, 改变主、助催化剂的组合时, 除了 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$ 外, 在轉化率上反映不出多大差别, 而对高聚物的平均分子量的影响则比较大, 尤其是烷基铝上取代基改变时更为显著。取代基对高聚物平均分子量大小影响的顺序是: $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ 。

表 1 钴化合物-烷基铝组合为催化剂聚合丁二烯的结果

催 化 剂		轉 化 率 (%)	[η]	鏈 结 构 %		
钴化合物	烷 基 铝			顺-1,4-	反-1,4-	1,2-
$\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{Py}$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	86	8.40	92	4	4
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	92	6.92	97	2	1
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$	95	6.46	92	2	6
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$	5	0.23	63	3	34
$\text{CoBr}_2 \cdot 4\text{Py}$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	90	7.12	97	3	0
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	88	4.56	93	5	2
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$	93	4.04	97	2	1
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$	4	0.20	69	3	28
$\text{CoI}_2 \cdot 6\text{Py}$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	89	7.50	98	1	1
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	90	5.84	92	3	5
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$	91	3.15	94	2	4
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$	3	0.15	68	2	30
$\text{Co}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Py}^*$	$(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$	95	5.72	97	2	1
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$	90	6.36	95	2	3
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$	90	4.80	90	4	6
	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$	4	低聚物	—	—	—

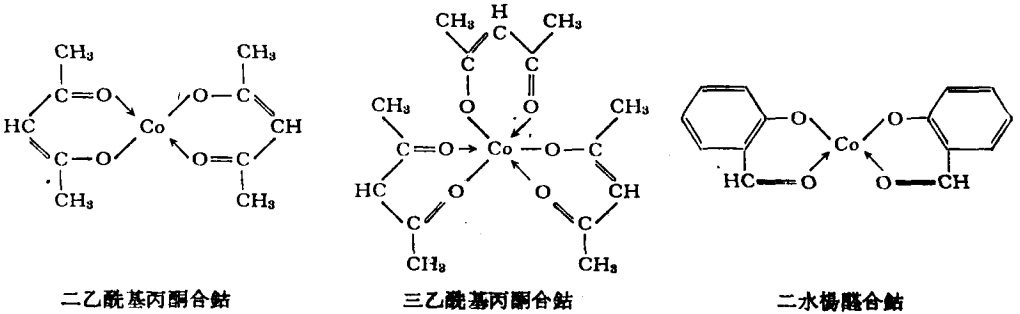
* 配制苯溶液时, 外加吡啶为 $\text{Py}:\text{Co} = 6:1$ 。

由表 1 还可看到,除由 $(C_2H_5)_2AlI$ 所组成的催化体系外,其他不同组合的催化剂所得到的高聚物顺式-1,4-含量一般均在 92% 以上。

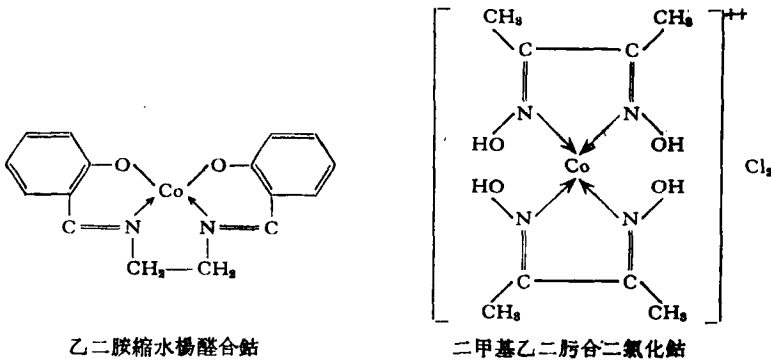
值得注意的是 $(C_2H_5)_2AlI$ 作为助催化剂,不论与任何一个卤化钴吡啶络合物,或硬脂酸钴组合,活性都非常低,而所得到的高聚物,其链结构也起了很大的变化,顺-1,4-含量仅有 70%。可以初步肯定, $(C_2H_5)_2AlI$ 作为助催化剂是不适宜的。不仅如此,我们还发现在 $CoCl_2 \cdot 4Py-(C_2H_5)_2AlCl$ 催化体系中加入 $(C_2H_5)_2AlI$ 10% (对 $(C_2H_5)_2AlCl$), 聚合即被抑制。

从上述实验看出,主催化剂无论是氯、溴或碘化钴和硬脂酸钴等吡啶络合物对聚合物的链结构和催化剂的活性均改变不大。然而在 $TiX_4-(i-C_4H_9)_3Al$ 体系催化聚合丁二烯时^[6], X 的改变对链结构则有很大的影响,用 $TiCl_4$ 顺-1,4-含量为 45—60%, 用 $TiBr_4$ 时为 85%, 当用 TiI_4 时则顺式-1,4-含量可高达 92—95%。如果用 $Ti(OR)_4$ 链结构上有 80% 是 1,2 式的。由此可以说明钴催化体系有着本身的特殊规律,即钴化合物中取代基的变更不足以导致高聚物的链结构显著改变。但这一规律是否仅仅局限于吡啶卤化钴和硬脂酸钴,抑或有着普遍的意义,颇值探讨。为此,我们又开展了下面的工作。

钴络合物有内轨络合与外轨络合两种类型。为了深入了解这两种不同类型钴络合物对聚合过程的影响,我们合成了: 二(乙酰基丙酮)合钴、三(乙酰基丙酮)合钴和二水杨醛合钴来代表外轨型络合物。其结构如下:



上述三种络合物都是通过氧原子而把 Co^{++} 离子与络合剂结合在一起。此外,还合成了乙二胺缩水杨醛合钴,二甲基乙二胺合二氯化钴代表配位体通过氧或氮原子和中心离子络合的内轨型络合物。其结构如下:



利用这些钴络合物与卤代烷基铝组成催化体系,进行了丁二烯聚合研究。下面分别讨论其结果:

1. 外轨型钴络合物-卤代烷基铝体系: 实验条件同前, Co 用量为 20 ppm, Al:Co 克分子比为 500, 在 20°C 聚合 3 小时, 有关结果列于表 2。

表 2 外轨型钴络合物-卤代烷基铝为催化剂聚合丁二烯的结果

催 化 剂		轉 化 率 (%)	[η]	鏈 結 构 %		
钴化合物	烷基铝			順-1,4-	反-1,4-	1,2-
二(乙酰基丙酮)合钴	(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ AlCl	90	8.67	97	2	1
	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	83	9.12	97	2	1
	(C ₂ H ₅) ₂ AlBr	85	5.20	97	2	1
	(C ₂ H ₅) ₂ AlI	少量	低聚物	70	4	26
三(乙酰基丙酮)合钴	(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ AlCl	60	6.16	95	2	3
	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	76	6.30	98	1	1
	(C ₂ H ₅) ₂ AlBr	72	5.06	95	2	3
	(C ₂ H ₅) ₂ AlI	少量	低聚物	70	5	21
二水杨醛合钴	(<i>i</i> -C ₄ H ₉) ₂ AlCl	80	6.36	97	1	2
	(C ₂ H ₅) ₂ AlCl	86	5.70	98	1	1
	(C ₂ H ₅) ₂ AlBr	90	3.66	97	1	2
	(C ₂ H ₅) ₂ AlI	少量	低聚物	94	8	18

由试验数据很清楚地看到, 配位体通过氧原子与 Co⁺⁺ 离子络合的钴外轨型络合物作为主催化剂时, 仍然只是与 (C₂H₅)₂AlI 组合时, 才会引起活性大大降低和链结构改变。与其他卤代烷基铝组合时, 聚合情况均与卤化钴和硬脂酸钴等吡啶络合物相似, 即活性很高而所获高聚物顺-1,4-含量在 95% 以上。从表 2 还可以看到, 配位数不同的络合物相应的转化率亦有所不同。例如, 配位数为 6 的三(乙酰基丙酮)合钴不论与任何一个卤代烷基铝组合, 催化聚合丁二烯的转化率都要比配位数为 4 的二(乙酰基丙酮)合钴来得低一些。但是钴的价数改变和配位数改变, 并不降低高聚物链结构中顺-1,4-的含量。

卤代烷基铝上卤素发生改变, 对高聚物平均分子量的影响, 与上述顺序相同, 即 Cl > Br > I。

为了阐明有机酸钴和螯合型钴与卤代烷基铝组合的性质与卤化钴是否有差异, 我们还选用了硬脂酸钴吡啶络合物和三(乙酰基丙酮)合钴与 (C₂H₅)₂AlCl 组合为催化剂, 研究改变 Al:Co 克分子比对转化率的关系, 其结果列于表 3。

由表 3 中看到, 在 Co 用量 20 ppm 情况下, 要得到较高的转化率, Al:Co 克分子比仍然是在 500 左右。

2. 内轨型钴络合物-卤代烷基铝体系: 在进行比较试验时, 所采用的聚合条件与上述相同, 唯二甲基乙二脒合二氯化钴, 由于在苯中溶解度太小, 为了使其达到所需的浓度, 将其先和卤代烷基铝反应溶解后才加入丁二烯苯溶液中进行催化聚合。其结果列于表 4。

从表 4 数据可以看到, 配位体通过四个氮原子与 Co⁺⁺ 离子络合的二甲基乙二脒合二氯化钴作为主催化剂, 与任何一个卤代烷基铝组合, 活性均很低。即使提高其用量到 600 ppm 聚合时间延长到 24 小时, 转化率也仅能达到 40%。而对于配位体通过二个氧和

表 3 Al:Co 克分子比与转化率的关系

钴化合物	铝化合物	Al:Co 克分子比	转化率(%)
三(乙酰基丙酮)合钴	$(C_2H_5)_2AlCl$	100	10
		300	76
		500	74
		700	57
		900	28
硬脂酸钴吡啶络合物	$(C_2H_5)_2AlCl$	100	53
		300	85
		500	85
		700	83
		900	81

聚合条件: Co 用量为 20 ppm. 在 20°C 水浴下, 聚合 3 小时。

二个氮原子与 Co^{++} 离子络合的乙二胺缩水杨醛合钴, 活性稍有提高, 但同外轨型钴络合物比较却相差甚远。通过这样比较便会很清楚地看到, Co^{++} 离子 3d 轨道上电子排布发生了变化时将影响到活性降低, 但并不改变高聚物的链结构(参看表 4)。

表 4 内轨型钴络合物-卤代烷基铝为催化剂聚合丁二烯的结果

钴化合物	铝化合物	Co 用量 ppm	Al:Co 克分子比	聚合时间 小时	转化率 %	[η]	链结构%		
							顺-1,4-	反-1,4-	1,2-
乙二胺缩水杨 醛合钴	$(i-C_4H_9)_2AlCl$	20	500	3	44	5.60	98	0	2
	$(C_2H_5)_2AlCl$	20	500	3	19	4.95	—	—	—
	$(C_2H_5)_2AlBr$	20	500	3	34	4.28	99	1	—
二甲基乙二胺 合二氯化钴	$(i-C_4H_9)_2AlCl$	60	500	4.5	2	—	—	—	—
	$(C_2H_5)_2AlCl$	10	500	3	0	—	—	—	—
	$(C_2H_5)_2AlBr$	20	500	7	4	—	—	—	—
	$(C_2H_5)_2AlCl$	600	80	24	40	3.80	98	0	2

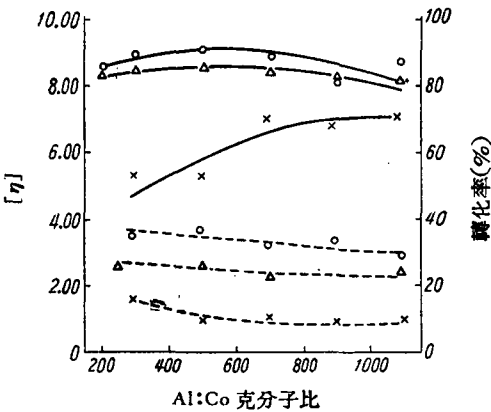
有关活性降低的原因, 我们初步认为, 可能与络合剂和 Co^{++} 离子结合稳定程度有关, 愈稳定则愈不易和卤代烷基铝起反应形成活性中心。从 Gippin^[16] 研究 $CoCl_2-(C_2H_5)_2AlCl$ 催化体系的结果指出, 只有在丁二烯苯溶液存在着少量 H_2O 时, 才具有高的催化活性, H_2O 和 $(C_2H_5)_2AlCl$ 比例在 0.1—1 范围内都可以。但是当直接应用含 6 个结晶水钴化合物 $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 $(C_2H_5)_2AlCl$ 组合时, 它表现不出活性来。作者认为这是由于 $CoCl_2$ 水化合物很稳定, 而 $(C_2H_5)_2AlCl$ 不能把结晶水从 Co 络合物上除去的缘故。这一事实支持了我们的看法。此外, 在研究了 $(C_2H_5)_2Co-(C_2H_5)_2AlX(X = Cl, Br)$ 催化体系的结果也得到同样的结论。大家知道, 在 $(C_2H_5)_2Co$ 中, 环戊二烯上 π 键电子是深入到 Co^{++} 离子 3d 轨道上, 形成很稳定的 π -型夹心结构化合物, 环戊二烯与钴所形成的键, 甚至用强酸亦不易破坏^[17], 聚合结果说明(参看表 5)转化率确实很低, 但对高聚物链结构, 仍然没有影响, 顺-1,4-含量为 96%。

前报^[1]已指出: 用 $CoCl_2 \cdot 4Py-(C_2H_5)_2AlCl$ 催化体系在庚烷中聚合丁二烯, 高聚物平

表 5 $(C_5H_5)_2Co-(C_2H_5)_2AlX(X = Cl, Br)$ 为催化剂聚合丁二烯的结果

钴化合物	铝化合物	聚合时间 小时	[η]	轉化率 %	鏈 結 构 %		
					順-1,4-	反-1,4-	1,2-
$(C_5H_5)_2Co$	$(C_2H_5)_2AlCl$	7	4.90	10	—	—	—
	$(C_2H_5)_2AlBr$	7	3.20	14	96	3	1

均分子量小，轉化率較低，这种現象对其他钴絡合物是否一样，有待于实验証明。为

图 2 不同催化剂 Al:Co 克分子比与轉化率和 [η] 的关系轉化率 —, [η] - - - - -○ — $Co(CH_3COCHCOCH_3)_2$,△ — $Co(C_{18}H_{35}O_2)_2 \cdot 4Py$, × — $CoCl_2 \cdot 4Py$.

钴化合物的溶液是用苯配制的，苯占总体积的 15%。

出現高的轉化率，这点同文献^[18]报导是一致的。而对于 $(C_2H_5)AlCl_2$ 单独和 $CoCl_2 \cdot 4Py$ 所組成的催化体系，活性很差，但在适量給电子試剂，如吡啶存在下，却又能够与钴盐构成高活性催化体系(参看表 7)。

表 6 $CoCl_2 \cdot 4Py-(i-C_4H_9)_3Al-H_2O$ 催化体系聚合丁二烯的结果

$H_2O:Al$ 克分子比	轉化率 %	[η]	鏈 結 构 %		
			順-1,4-	反-1,4-	1,2-
0.50	5	—	—	—	—
0.75	7	1.17	94	1	5
0.83	52	3.92	—	—	—
0.90	88	8.25	97	1	2
1.00	93	7.70	98	0	2
1.25	38	3.80	94	3	3

表 7 钴化合物- $C_2H_5AlCl_2$ -吡啶催化体系聚合丁二烯的结果

钴化合物	Py: Al 克分子比	轉化率 %	[η]	鏈 結 构 %		
				順-1,4-	反-1,4-	1,2-
氯化钴	0	少量	—	—	—	—
氯化钴	0.7	82	4.12	97	2	1
硬脂酸钴	0.7	94	3.60	96	2	6

有关 H_2O 和给电子试剂的作用, 目前尚未清楚, 但从这些事实看来, 构成活性中心, 不仅需要钴化合物和铝有机化合物, 而且还要有适量第三组分的存在。

摘 要

用各种钴化合物与烷基铝组成催化体系聚合丁二烯, 研究其催化活性以及对高聚物链结构的影响, 试验结果表明:

1. 卤化钴吡啶络合物, 有机酸钴盐吡啶络合物、乙酰基丙酮合钴等外轨型钴络合物均能与 $(i-C_4H_9)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlBr$ 组成高活性催化体系, 聚合所得到的高聚物的链结构, 顺式-1,4 含量大于 92%, 但都不能与 $(C_2H_5)_2AlI$ 组成定向催化剂。

2. 用内轨型的钴络合物与 $(i-C_4H_9)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $(C_2H_5)_2AlBr$, 组合为催化剂时, 对高聚物的链结构没有影响, 但其活性比外轨型钴络合物差得多。

3. 当一卤代二烷基铝上卤素改变时, 所得高聚物平均分子量的大小变化的顺序是 $Cl > Br > I$ 。

4. 在适当的水量存在下, $(i-C_4H_9)_3Al$ 或 $C_2H_5AlCl_2$ 始能与 $CoCl_2 \cdot 4C_5H_5N$ 组成高活性的定向催化剂。

致谢: 在研究过程中, 欧阳均先生提出许多宝贵意见, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 唐学明、杨超雄、赵善康, 高分子通讯 5, 49 (1963)。
- [2] C. Longiave, R. Castelli, G. F. Crose, Chim. Ind. 43, 625 (1961)。
- [3] Б. А. Долгопlock, Е. Н. Кропачева, Е. К. Хренникова, Е. И. Кузнечова, К. Г. Голодова, ДАН СССР. 135, 847 (1960)。
- [4] Е. И. Тяжкова, Б. А. Долгопlock, Т. Н. Куреньяна, Высокомол. Соед. 4, 828 (1962)。
- [5] Brit. Pat. 849, 590; British Patents Abstracts, 28, Sept. 20 (1960)。
- [6] F. Reizenstein, Anorg. Chem. 11, 254 (1895)。
- [7] W. Hieber, F. Mühlbauer, Z. anorg. allg. Chem. 186, 97 (1929)。
- [8] R. G. Charles, M. A. Pawlikowski, J. Phys. Chem. 62, 440 (1958)。
- [9] G. N. Tyson, Jr. S. C. Adams, J. Am. Chem. Soc. 62, 1229 (1940)。
- [10] R. H. Bailes, M. Calvin, J. Am. Chem. Soc. 69, 1880 (1947)。
- [11] F. Feige, H. Rubinstein, C. A. 18, 64 (1924)。
- [12] G. Wilkinson, F. A. Cotton, J. M. Birmingham, J. Inorg. Nuclear Chem. 107 (1956)。
- [13] A. v. Grosse, J. Org. Chem. 5, 106 (1940)。
- [14] V. Grignard, R. L. Jenkins, Bull. soc. chim. France 37, 1376 (1925)。
- [15] M. Roha, L. C. Kreider, M. R. Frederick, W. L. Becars, J. Polymer Sci. 38, 51 (1959)。
- [16] 黄继雅, 化学通报 8, 401 (1961)。
- [17] G. Wilkinson, J. Am. Chem. Soc. 74, 6148 (1952)。
- [18] M. Gippin., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 1, March 32 (1962)。

SYNTHESIS OF *CIS*-1,4-POLYBUTADIENE WITH SOLUBLE CATALYSTS

II. COBALT COMPOUNDS-ALUMINUM ALKYL CATALYSTS

CHAO SHAN-KONG, TONG HSÜEN-MING AND YANG CHAO-HSUING

(*Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this work, the systems of cobalt compounds-aluminum alkyls were used in the polymerization of butadiene to study the catalytic activity and the microstructure of the polymers. The results showed: (1) The catalytic system of cobalt complex of the outer orbital type, such as CoX_2Py , $(\text{RCOO})_2\text{CoPy}$, cobalt acetylacetonate, *etc.* with $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$, is highly active for polymerizing butadiene; however, it¹ can not form a stereospecific catalyst with $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlI}$. The content of *cis*-1,4-structure is higher than 92%. (2) The activity of the system of inner orbital type cobalt complex with $(i\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, and $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$ is lower than the outer orbital type, but the catalyst has no remarkable effect on the microstructure of polymers. (3) The order of the substituent halogen in R_2AlX for increasing average molecular weight of the polymer products is $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. (4) At a definite mole ratio of $\text{H}_2\text{O} : (i\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ or $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ it forms with $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ a highly active stereospecific catalyst for the polymerization of butadiene. The results were analysed and discussed.