

УДК 541.64 : 543.422 : 547.281.1

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА
КАТАЛИЗАТОРЕ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА НА
СОЛЯХ Sn(II) МЕТОДОМ γ -РЕЗОНАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

**Г. Э. Кесслер, В. Я. Рочев, Л. М. Романов,
О. П. Кевдин**

Методом γ -резонансной спектроскопии изучены структуры комплексов катализатора, образующиеся в ходе полимеризации формальдегида в присутствии капроната Sn(II). Показано, что в начальной стадии процесса имеет место образование трехкоординационного комплекса $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2 \cdot \text{CH}_2\text{O}$, тогда как конечный комплекс представляет собой комплекс катализатора с полимерной цепью. На основе сопоставления ГР-спектров комплекса Sn(II) в полимере и модельных комплексов сделано заключение о возможности образования в процессе полимеризации ряда промежуточных комплексов.

Известно [1], что процесс полимеризации формальдегида (ФА) в присутствии катализаторов — солей Sn(II) и органических кислот отличается пониженной чувствительностью к таким примесям, как вода, метanol, муравьиная кислота. Это позволяет независимо от концентрации примесей в газообразном ФА получать полимеры с высокой ММ.

В нашем сообщении [2] при изучении таких систем методом γ -резонансной (ГР) спектроскопии было показано, что каталитическая активность солей Sn(II) при полимеризации ФА определяется концентрацией неокисленной части катализатора.

Настоящая работа посвящена изучению структуры комплексов катализатора, образующихся в ходе полимеризации и могущих являться одной из причин его аномального поведения.

Полимеризацию газообразного ФА осуществляли по методике, описанной в работе [3]. Растворитель — гептан классификации «эталонный» очищали последовательным встряхиванием со смесью олеум — серная кислота, серной кислотой и 40%-ным раствором щелочи, после чего отмывали водой до нейтральной реакции, сушили над BaO и перегоняли на ректификационной колонне над Na. Была отобрана фракция с т. кип. 98,2–98,6°. Катализатор — капронат Sn(II), полученный по методу [4], взвешивали и растворяли в гептане. Метилаль (МЛ) использовали квалификации ч. без дополнительной очистки.

Ди-втор.бутилформаль (ДВБФ) синтезирован по методике, описанной в работе [5], а диметиловый эфир тетраоксиметиленгликоля (ДМТОМГ) — по методике, описанной в работе [6].

Бензальдегид (БА) категории ч. очистке не подвергали.

Комpleксы $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с МЛ, ДВБФ, ДМТОМГ и БА получены путем растворения $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ в этих веществах.

Комплекс $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с ФА и продукт взаимодействия ФА с комплексом $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с БА получены путем пропускания ФА над растворами $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ в гептане и БА в течение 15–20 сек.

ГР-спектры снимали на спектрометре электродинамического типа с постоянным ускорением. Источник CaSnO_3 находился при комнатной температуре, исследуемые поглотители — при температуре жидкого азота. Точность определения изомерного сдвига δ , квадрупольного расщепления Δ и ширины линии $\Gamma \pm 0,05 \text{ м} \cdot \text{сек}$, точность в определении величины эффекта $\varepsilon \pm 0,3\%$. Изомерные сдвиги приведены относительно SnO_2 . Общая концентрация Sn в образцах 20–30 $\text{м} \cdot \text{см}^2$. Относительная концентрация Sn(IV) в различных образцах составляла, согласно данным мессбауэровских спектров, 30–50%.

Параметры ГР-спектров капроната Sn(II), использовавшегося как катализатор полимеризации ФА, полученного на нем полимера ФА и изученных нами модельных комплексов, приведены в таблице.

Для более точного установления параметров ГР-спектра комплекса с ФА этот комплекс был получен двумя различными путями: прямым взаимодействием $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с ФА в гептане (соединение 3 в таблице), а также взаимодействием $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с БА (соединение 4), с последующим вытеснением БА из комплекса ФА (соединение 5). Из таблицы видно, что величины параметров δ Sn(II) и Δ Sn(II) для соединений 3 и 5, характеризующие химическое состояние Sn(II) в неокисленной форме катализатора, полностью идентичны (δ и Δ равны для обоих соединений 2,22 и 3,33 мм/сек), что указывает на химическую идентичность по-

Параметры ГР-спектров исследуемых соединений

Образец, №	Соединение	Параметры спектров Sn (II)				Параметры спектров Sn (IV)		
		ϵ_1^I , %	ϵ_1^{II} , %	Δ , мм/сек	δ , мм/сек	ϵ_2^{II} , %	Γ^{II}	δ , мм/сек
1	$\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2^*$	16,6	16,6	1,85	3,55	2,8	1,50	0,04
2	Поли-ФА	0,8	0,7	2,10	3,16	1,3	1,45	0,00
3	Комплекс $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с ФА	2,5	2,4	2,22	3,33	5,6	1,53	0,07
4	Комплекс $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с БА	6,5	7,3	2,09	3,43	0,7	1,45	0,05
5	Комплекс $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с БА, обработанный затем ФА	5,0	4,75	2,22	3,33	5,6	1,49	0,07
6	Комплекс $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с ДВБФ	5,2	5,7	2,24	3,20	5,5	1,53	0,07
7	Комплекс $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с МЛ	11,9	11,9	2,24	3,25	9,8	1,50	0,02
8	Комплекс $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с ДМТОМГ	3,1	3,1	2,13	3,19	3,5	1,45	0,00

* Данные взяты из работы [2].

лученных комплексов $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с ФА. С другой стороны, значения δ Sn(II) и Δ Sn(II) для соединения 4 отличаются от соответствующих параметров в ГР-спектрах соединений 3 и 5, что указывает на образование комплекса $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с БА и на то, что при взаимодействии этого комплекса с ФА последний, как более активный лиганд, вытесняет БА из первой координационной сферы комплекса.

С целью установления состава комплекса Sn(II), образовавшегося в полимере, параметры его ГР-спектра были сопоставлены с параметрами ГР-спектра комплекса $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с ФА. Сопоставление величин изомерного сдвига δ Sn(II) и квадрупольного расщепления Δ Sn(II) для комплекса, образовавшегося в полимере (соединение 2), и для комплексов с формальдегидом (соединения 3 и 5) (2,10 и 2,22 мм/сек, 3,16 и 3,33 мм/сек соответственно) показывает, что возникший при полимеризации комплекс Sn(II) не является комплексом с ФА, так как различие в величинах изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений является весьма существенным и выходит за пределы ошибки эксперимента.

На основе приведенного выше сравнения величин Δ Sn(II) и δ Sn(II) для комплекса $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с ФА, образующегося перед началом полимеризации (соединение 3), и для полученного полимера, а также на основе анализа формы линий в их ГР-спектрах можно с достаточной достоверностью сказать, что в полученным полимере комплекс $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2$ с ФА отсутствует.

Установлению механизма полимеризации ФА в данных условиях может помочь разрешение вопроса о структуре комплекса Sn(II) в полимере. С этой целью нами были исследованы ГР-спектры комплексов $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_11\text{COO})_2$ с МЛ (соединение 4), с ДВБФ (соединение 5), с ДМТОМГ (соединение 6), моделирующих различное возможное ближайшее окружение атома Sn(II) в комплексе, образующемся в полимере.

Как видно из таблицы, величины $\Delta \text{ Sn(II)}$ для комплексов $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_11\text{COO})_2$ с МЛ и ДВБФ равны между собой и составляют 2,24 мм/сек, а величины $\delta \text{ Sn(II)}$ соответственно составляют 3,25 и 3,20 мм/сек, т. е. совпадают в пределах ошибки эксперимента. Такое совпадение величин $\Delta \text{ Sn(II)}$ и $\delta \text{ Sn(II)}$ указывает на идентичность химического состояния Sn(II) в исследуемых комплексах.

Заметим, однако, что значения изомерных сдвигов и квадрупольных расщеплений Sn(II) в комплексах с МЛ и ДВБФ занимают как бы промежуточное положение между значениями соответствующих параметров в комплексах катализатора перед началом полимеризации (с ФА) и в конце ее (величины $\Delta \text{ Sn(II)}$ комплексов с МЛ и ДВБФ совпадают с величиной Δ комплекса с ФА, с другой стороны, величины δ этих комплексов совпадают с величиной δ комплекса в полимере). Этот факт может служить указанием на то, что в процессе полимеризации ФА на $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_11\text{COO})_2$ возможно образование промежуточных комплексов катализатора с химическим окружением атомов Sn(II), аналогичным окружению Sn(II) в модельных комплексах его с МЛ или ДВБФ.

Конечный комплекс типа «катализатор — полимерная цепь» моделируется изученным нами комплексом $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_11\text{COO})_2$ с ДМТОМГ. Из таблицы видно, что значения $\delta \text{ Sn(II)}$ и $\Delta \text{ Sn(II)}$ для этого комплекса в пределах ошибки эксперимента совпадают со значениями соответствующих параметров для комплекса $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_11\text{COO})_2$ в полимере.

Таким образом, образовавшийся в результате полимеризации комплекс представляет собой комплекс $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_11\text{COO})_2$ с полимерной цепью.

Отметим, что изомерные сдвиги и квадрупольные расщепления Sn(II) в исходном катализаторе, в комплексе Sn(II) в полимере и во всех изученных в данной работе модельных комплексах подчиняются корреляционному соотношению $\delta_{\alpha-\text{Sn}} = 2,36 - 0,58\Delta$ (здесь δ приведены относительно α -Sn, изомерный сдвиг α -Sn относительно SnO_2 равен 2,10 мм/сек), найденному в работе [7] для неорганических соединений двухвалентного олова и их комплексов, характеризуемых координационным числом Sn(II), равным 3. Отсюда может быть сделано заключение, что в исходном катализаторе — дикарбонате олова $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_11\text{COO})_2$, так же как в полимере и во всех исследованных модельных комплексах, координационное число олова равно 3.

Незначительное отклонение от указанной корреляционной зависимости параметров $\delta \text{ Sn(II)}$ и $\Delta \text{ Sn(II)}$ в комплексах $\text{Sn}(\text{C}_5\text{H}_11\text{COO})_2$ с ФА и БА, по-видимому, связано с сильным влиянием на атом Sn лигандов, находящихся вне первой координационной сферы данных комплексов.

Авторы признательны В. И. Гольданскому за постоянный интерес к работе и ценные замечания.

Институт химической физики АН СССР
Научно-исследовательский институт
пластических масс

Поступила в редакцию
14 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. ФРГ 1166474, 1166475, 1964; 1174955, 11174986, 1965.
2. Г. Э. Кесслер, В. Я. Рочев, Р. А. Стукан, Л. М. Романов, Высокомолек. соед., B13, 159, 1971.
3. Л. М. Романов, Л. М. Пущаева, А. Г. Грузнов, Высокомолек. соед., A10, 2495, 1968.
4. J. D. Donaldson, W. Moser, W. B. Simpson, J. Chem. Soc., 1964, 5942.
5. Пат. США 2475994, 1949.
6. Л. М. Романов, А. Г. Грузнов, Л. М. Пущаева, Авт. свид. 259859, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 3.
7. В. И. Гольданский, В. В. Храпов, В. Я. Рочев, Т. Н. Сумарокова, Д. Э. Сурпина, Докл. АН СССР, 183, 364, 1968.