

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, 1993, том 35, № 8

СИНТЕЗ И  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541.4:547.314.2

### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ПАЛЛАДИЙ-ОЛОВЯННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1993 г. И. Е. Колосова\*, В. П. Талзи\*, Н. Б. Шитова\*,  
Г. Г. Савельева\*, В. А. Лихолобов\*\*

\*Омский филиал Института катализа Сибирского отделения Российской академии наук  
664040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54

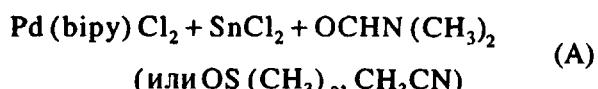
\*\*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук  
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

Поступила в редакцию 01.01.93 г.

На основании данных ИК-спектроскопии предложено строение полиацетиленов, образующихся на палладий-оловянных комплексах в среде ДМФА, ДМСО и уксусной кислоты. Обсуждено влияние растворителя и сокатализатора  $\text{SnCl}_2$  на строение полимера. Показано, что нарушение непрерывности цепи сопряжения полимера, происходящее при допировании полиацетиленена окисленной формой сокатализатора  $\text{Sn}^{4+}$  или молекулами растворителя, вероятно, позволяет исключить инактивацию катализического центра и способствует образованию высокомолекулярных продуктов.

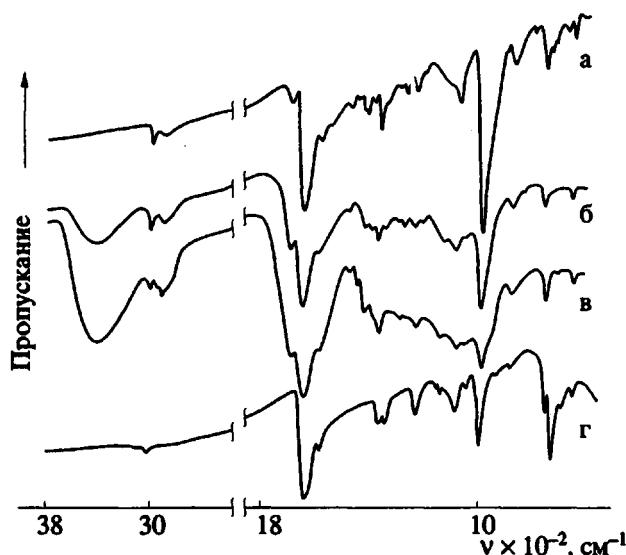
Полимеризация ацетилена – один из основных методов получения полимеров с системой сопряжения, которые в настоящее время применяют в качестве органических полупроводников [1]. Регулярный кристаллический линейный полиацетилен получают преимущественно на катализаторах Циглера–Натта и ряде комплексов элементов группы VIII в присутствии сильных восстановителей – боргидридов (катализатор Латинжера) [1].

В представленной работе для полимеризации ацетилена были использованы палладий(0)оловохлоридные комплексы, образующиеся при взаимодействии 2,2'-дипиридинилпалладий хлорида (система А) и хлорида палладия (система Б) с  $\text{SnCl}_2$  в среде ДМФА, ДМСО, ацетонитрила и уксусной кислоты:



Цель работы – изучение как катализических свойств указанных систем, так и возможности их потенциального использования для синтеза полезных в практическом отношении полимеров.

В результате полимеризации ацетилена на катализической системе А при  $70^\circ\text{C}$  и оптимальном соотношении  $\text{Pd} : \text{Sn} = 1 : 17$  нами был получен полимер черного цвета (выход составляет 22–25 г полиацетилен/г Pd). В ИК-спектре полимера наиболее интенсивной является полоса поглощения  $1010 \text{ cm}^{-1}$ , отвечающая внеплоскостным колебаниям системы сопряженных двойных связей, характерная для *транс*-полиацетиленена (рис. 1а). Следующая по интенсивности полоса поглощения  $1670 \text{ cm}^{-1}$  принадлежит карбонильной группе ДМФА, и здесь же проявляются колебания карбонильных групп  $\alpha$ ,  $\beta$ -непредельных кетонов, образующихся в результате окисления полимера [1]. Другая полоса поглощения карбонильной группы  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , интенсивность которой растет при хранении полимера (рис. 1б), тоже связана с его окислением [1]. При этом также повышается интенсивность полосы поглощения  $1600 \text{ cm}^{-1}$ , соот-



**Рис. 1. ИК-спектры поглощения полимеров, полученных в системе  $Pd(bipy)Cl_2-SnCl_2$  в растворе ДМФА при  $70^{\circ}C$  (а), выдержанного на воздухе в течение 3 сут (б), без сокаталитика  $SnCl_2$  (в) и полученного при  $-15^{\circ}C$  (г).**

ветствующей, по-видимому, колебаниям конденсированной ароматической системы, образующейся в результате взаимодействия смежных полиеновых цепей [1].

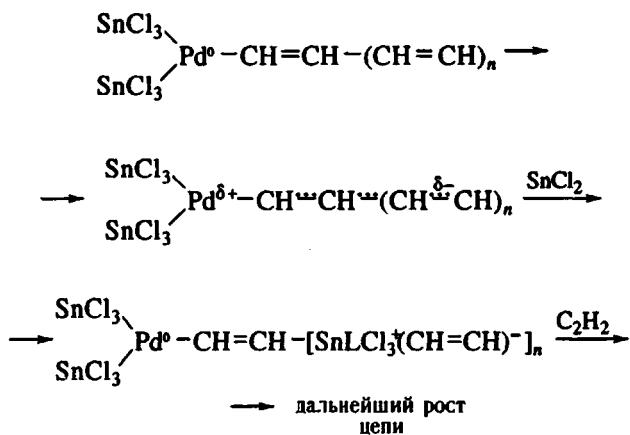
Даже после проведения длительного промывания и сушки в вакууме при  $100^{\circ}C$  ИК-спектр рассматриваемого полимера содержит полосы поглощения, отвечающие ДМФА ( $1680, 1500, 1440, 1380, 1250, 1100, 650 \text{ см}^{-1}$ ).

Особенностью ИК-спектров полиацетилена является присутствие в них полосы поглощения  $890 \text{ см}^{-1}$ , отнесеной ранее к так называемым солитонным модам колебаний, которые связаны с наличием делокализованных по системе сопряженных связей зарядов и наблюдаются в полиацетиленах, специально допированных кислотами или основаниями Льюиса с целью создания у них полупроводниковых свойств [1].

Учитывая данные элементного анализа (концентрация олова в полиацетилене составляет  $1.0 - 1.5\%$ ), мы предположили, что указанные полосы поглощения отвечают полиацетилену, допированному молекулами окисленной формы сокаталитика  $SnCl_2$ . Действительно, в отсутствие  $SnCl_2$  скорость реакции и выход полимера на порядок ниже, а интенсивность поглощения системы сопряженных двойных связей  $1010 \text{ см}^{-1}$  в его ИК-спектре в 5 раз меньше (рис. 1в), чем в спектре полимера, полученного при оптимальном соотношении  $[Pd] : [Sn]$ . Таким образом, для эффективной полимеризации ацетилена необходим существенный избыток  $SnCl_2$ . Это обусловлено тем, что активный центр растущей цепи не-

посредственно связан с сопряженной системой, и кажется очевидным, что на его реакционную способность должны влиять факторы, определяющие подвижность и степень делокализации  $\pi$ -электронов.

Действительно, теоретические расчеты моделей сопряженного реакционноспособного центра подтверждают [2], что делокализация заряда по цепи сопряжения при увеличении длины полимерной молекулы является причиной кинетической дезактивации активного центра. Следовательно, учитывая, что основной вклад в образование связи в комплексах  $M^0-C_2H_2$  вносит подача  $d$ -электронов металла на  $\pi^*$ -орбитали ацетилена, мы предполагаем, что по мере роста полиенового лиганда происходит делокализация электронов палладия по системе сопряженных двойных связей. Это способствует повышению эффективного положительного заряда на металле, инактивации активного центра и, следовательно, уменьшению вероятности внедрения мономера и роста цепи. При взаимодействии с  $SnCl_3^-$ -лигандом, входящим во внутреннюю координационную сферу комплекса, происходит восстановление палладия, а образующиеся при этом ионы  $Sn^{4+}$  вступают во взаимодействие с частично восстановленным поликарбанионом "блока сопряжения", приводя систему к электронейтральности. Такое нарушение непрерывности цепи сопряжения, вероятно, должно исключить инактивацию активного центра, способствовать дальнейшему росту полимерной цепи и соответственно приводить к образованию высокомолекулярных продуктов полимеризации:



Как уже было отмечено выше, в отсутствие сокаталитика  $SnCl_2$  падает скорость реакции и выход полимера. В этом случае каталитическая система получена взаимодействием комплекса  $Pd(bipy)Cl_2$  с сильно координирующим растворителем ДМФА, протекающим с образованием смешанного  $Pd(II)$ -бири-ДМФА-комплекса. ИК-спектр (рис. 1в) вещества, полученного в отсутствие сокаталитика, также содержит полосу поглощения  $890 \text{ см}^{-1}$ , наличие которой в полиацети-

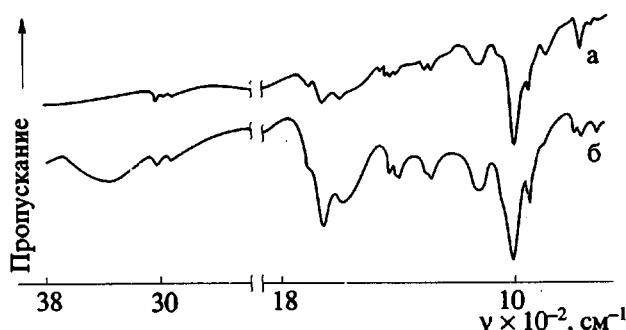
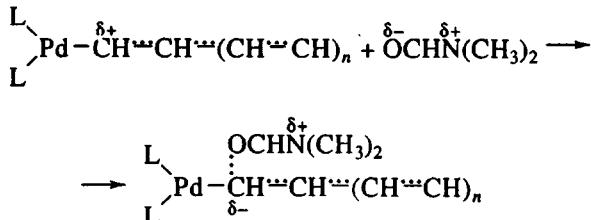


Рис. 2. ИК-спектры поглощения полимеров, полученных на катализитической системе  $Pd(bipy)Cl_2-SnCl_2$  в растворе ДМСО (а) и без сокатализатора  $SnCl_2$  (б).

ленах связывают с образованием заряженных солитоноподобных дефектов. Учитывая то, что в спектре рассматриваемого полимера наблюдаются полосы поглощения, отвечающие ДМФА, мы предполагаем, что сам растворитель является промотором полимеризации, правда менее эффективным, чем  $Sn^{4+}$ .

Авторы работ [3, 4] предполагают, что основной вклад в образование связи в комплексах  $Pd(II)-C_2H_2$  вносит донорно-акцепторная компонента связи за счет подачи  $\pi$ -электронов ацетилена на вакантные  $d$ -орбитали металла. Таким образом, если учесть, что незаполненная  $d$ -орбиталь атома палладия может насыщаться внутримолекулярным взаимодействием с  $\pi$ -электронной оболочкой растущей полимерной цепи, следовательно, с ростом величины "блока сопряжения" должна увеличиться электронная плотность на катализитическом центре. Это, по-видимому, является причиной уменьшения вероятности внедрения мономера по связи  $Pd-C$  и роста цепи. Как было показано выше, нарушение непрерывности цепи сопряжения может приводить к росту полимерной цепи, исключающему инактивацию катализитического центра. В этом случае недостаток электронной плотности на  $\alpha$ -атоме углерода по отношению к атому палладия может быть компенсирован в результате нуклеофильной атаки молекул ДМФА, в которых отрицательный заряд в большой степени локализован на атоме кислорода, по электрофильному центру полимерной цепи



Подобное взаимодействие согласуется с химическими свойствами ДМФА и отражается в пони-

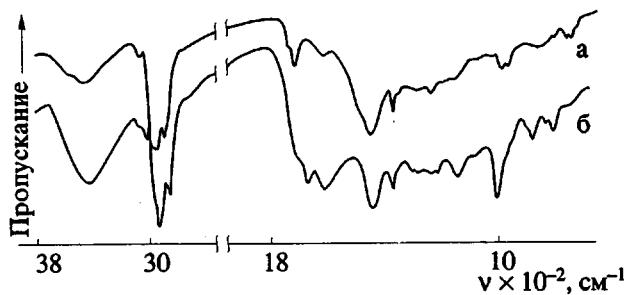


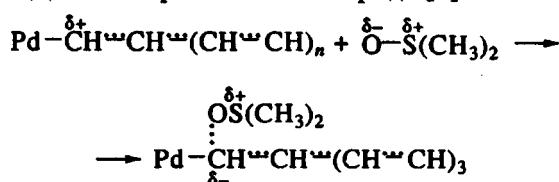
Рис. 3. ИК-спектры поглощения полимеров, полученных на катализитической системе  $B$   $PdCl_2-SnCl_2-HCl-H_2O-CH_3COOH$  (а) и без сокатализатора  $SnCl_2$  (б).

жении частоты колебаний карбонильной группы ДМФА ( $1660\text{ cm}^{-1}$ ) в полимере по сравнению с поглощением чистого растворителя ( $1680\text{ cm}^{-1}$ ). С этим выводом также согласуется падение в ИК-спектре полимера интенсивности поглощения сопряженных двойных связей  $1010\text{ cm}^{-1}$  и появление в виде плеча полосы поглощения  $960\text{ cm}^{-1}$ , отвечающей колебаниям изолированной двойной связи.

В результате полимеризации ацетилена на палладий(0)оловянных комплексах при  $15^\circ C$  получен полимер красного цвета. При выделении продукта при комнатной температуре окраска изменяется до темно-красной, что, согласно литературным данным [1], можно объяснить термической изомеризацией, предшествующей кристаллизации цепей, полиацетилена *цикло*-структурой в *транс*-полиацетилен. Анализ ИК-спектров показывает, что продукт представляет собой смесь *цикло*- ( $740\text{ cm}^{-1}$ ) и *транс*-полиацетилена ( $1014\text{ cm}^{-1}$ ) в соответствии с принятым механизмом *цикло*-при соединения (рис. 1г) [1]. Малая интенсивность полосы  $890\text{ cm}^{-1}$ , вероятно, свидетельствует о меньшей степени дипирования при низких температурах. Достигнутый в этих условиях меньший выход полимера ( $10 - 12\text{ г полиацетилена/g Pd}$ ), вероятно, обусловлен меньшей скоростью рассмотренных выше промотирующих реакций.

На аналогичной катализитической системе при использовании в качестве растворителя ДМСО и температуре  $50^\circ C$  было получено коричневое вещество ( $10 - 15\text{ г полиацетилена/g Pd}$ ). ИК-спектр этого вещества содержит обсуждавшиеся выше полосы поглощения  $1010$ ,  $1600$ ,  $1670$ ,  $1720$  и  $890\text{ cm}^{-1}$ , наличие которой так же, как и в ДМФА-системе, можно отнести к  $Sn^{4+}$ -допированному полиацетилену, а также полосу поглощения ДМСО  $1050\text{ cm}^{-1}$  (рис. 2а). В ИК-спектре (рис. 2б) полимера, синтезированного в среде ДМСО в отсутствие  $SnCl_2$ , наблюдается рост характерных полос поглощения  $950$  и  $1125\text{ cm}^{-1}$ , которые были отнесены нами к колебаниям связей S—O и C—O

сульфоксониевых илидов, образующихся при взаимодействии ДМСО с участками полимерной цепи. Колебание  $950 \text{ см}^{-1}$  связывают с координацией ДМСО через атом кислорода [5]

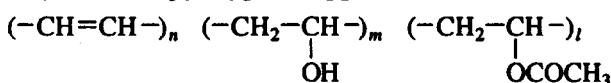


Такая схема согласуется с химическими свойствами ДМСО и наблюдаемым в масс-спектре выделением диметилсульфида при пиролитическом разложении полимера. Содержание серы в нем 1.5 - 2.0%.

Наличие в полимерной цепи сульфоксониевых фрагментов, вероятно, объясняет наблюдаемую высокую устойчивость полимера к окислению по сравнению с аналогичным соединением, полученным в среде ДМФА.

Как было установлено, в среде ацетонитрила аналогичная каталитическая система мало активна в полимеризации ацетилена.

В результате полимеризации ацетилена на каталитической системе Б ( $\text{PdCl}_2 + \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} + \text{CH}_3\text{COOH}$ ) при  $50^\circ\text{C}$  и оптимальном соотношении  $\text{Pd} : \text{Sn} = 1 : 30$  нами было получено черное вещество (10 - 12 г полиацетилена/г Pd). В его ИК-спектре полностью отсутствует полоса поглощения системы сопряженных двойных связей  $1010 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3а). Данный спектр содержит полосы поглощения, отвечающие колебаниям структурных фрагментов  $(\text{CH}_2)_n$ ,  $n < 7$ , и малоинтенсивные полосы поглощения изолированных связей  $\text{CH}=\text{CH}$ , ацетатных и гидроксильных групп. В отсутствие  $\text{SnCl}_2$  скорость поглощения ацетилена и выход полимера падают в 6 - 7 раз. При этом в ИК-спектре полученного вещества присутствуют полосы поглощения сопряженных двойных связей ( $1010 \text{ см}^{-1}$ ), а также сравнимые по интенсивности полосы поглощения ацетатных ( $1720, 1380, 1240 \text{ см}^{-1}$ ), гидроксильных ( $1150, 3400 \text{ см}^{-1}$ ) и метиленовых групп ( $1450 \text{ см}^{-1}$ ) (рис. 3б), которые образуются в результате присоединения воды и уксусной кислоты к полиацетилену с образованием полимера, включающего следующие структурные фрагменты:

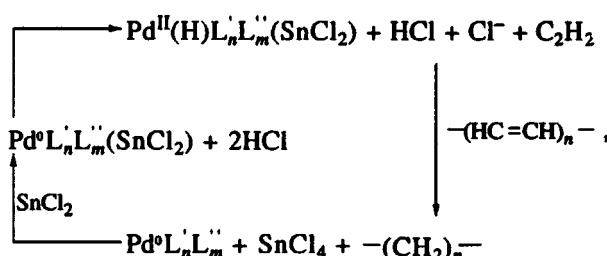


Сравнивая ИК-спектры полимеров, полученных в присутствии  $\text{SnCl}_2$  и без него (рис. 3а, 3б), мы пришли к выводу, что в первом случае осуществляется гидрирование продукта полимеризации ацетилена, причем гидрирующая способность системы растет при увеличении концентрации  $\text{SnCl}_2$ . От полиэтилена полученный продукт отличается небольшой длиной метиленовых цепей, которые прерываются олефиновыми, аце-

татными и гидроксильными включениями. При пиролизе данного вещества кроме продуктов термического крекинга масс-спектрометрически обнаружены хлористый водород, уксусная кислота и вода.

Методом мессбауэровской спектроскопии нами было показано [6], что восстановление полимера протекает с участием  $\text{SnCl}_2$ .

Таким образом, совокупность данных ИК- и ЯГР-спектроскопии позволяет представить образование насыщенных  $-(\text{CH}_2)_n-$  фрагментов в продукте полимеризации ацетилена схемой



согласно которой гидрирование полиацетилена может протекать с участием протонов среды и электронов двухвалентного олова через промежуточное образование гидридных комплексов палладия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

0.67 М раствор  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  в 1.3 М соляной кислоте получали растворением точных навесок  $\text{PdCl}_2$  (ч) в концентрированной  $\text{HCl}$  (ч. д. а).  $\text{SnCl}_2$  (ч) перекристаллизовывали из концентрированной соляной кислоты. Использовали 2,2'-дипиридил фирмы "Reanal".  $\text{Pd}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  получали по методике [7]. Растворители (уксусная кислота,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , ДМФА и ДМСО) применяли квалификации х.ч.

Полимеризацию ацетилена проводили в статической объемнотермической установке с термостатируемым реактором.

Каталитическую систему А готовили в реакторе растворением при нагревании ( $70^\circ\text{C}$ ) комплекса  $\text{Pd}(\text{bipy})\text{Cl}_2$  ( $7 \times 10^{-3}$  моль/л) в ДМФА (или ДМСО). Затем полученный желтый раствор дезаэрировали вакуумированием и в токе аргона прибавляли  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $12 \times 10^{-3}$  моль/л) ( $[\text{Pd}] : [\text{Sn}] = 1 : 17$ ). Каталитическую систему Б готовили по методике [8].

ИК-спектры образцов в виде таблеток с КBr регистрировали на спектрометре "Specord IR-75". Масс-спектры снимали на масс-спектрометрическом газовом анализаторе MX-7304 при энергии электронов 70 эВ с использованием баллона напуска.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матнисян А.А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 4. С. 656.

2. Чaucер М.Г., Родионов Ю.М., Мисин В.М., Черкашин М.И. // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 4. С. 695.
3. Мейтлис П.М. // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1972. Т. 17. № 4. С. 403.
4. Maitlis P.M. // J. Organomet. Chem. 1980. V. 200. No. 1. P. 161.
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1972. С. 213.
6. Колосова И.Е., Талзи В.П., Шитова Н.Б., Кузнецов В.И. // Тез. докл. X Всесоюз. совещ. "Физические методы в координационной химии". Кишинев, 1990. С. 122.
7. McCormik B.J., Jaynes E.N., Kaplan R.J. // Inorg. Synth. 1972. V. 13. P. 216.
8. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Юрченко Э.Н., Стукова Р.Н. // Коорд. химия. 1980. Т. 6. № 11. С. 1731.

## Polymerization of Acetylene over Tin-Palladium Catalysts

I. E. Kolosova\*, V. P. Talzi\*, N. B. Shitova\*, G. G. Savel'eva\*, and V. A. Likholobov\*\*

\*Omsk Branch of Institute of Catalysis, Siberian Department of Russian Academy of Sciences,  
Neftezavodskaya St., 54, Omsk, 64040 Russia

\*\*G. Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Department of Russian Academy of Sciences,  
Lavrent'ev Pr., 5, Novosibirsk, 630090 Russia

**Abstract** – The structure of polyacetylenes formed over tin-palladium complexes in DMFA, DMSO, and acetic acid was suggested on the basis of IR spectroscopic findings. The effect of the solvent and the co-catalyst  $\text{SnCl}_2$  on the polymer structure was discussed. It was shown that disruption of continuity of the polymer conjugation chain, which occurs during polyacetylene-doping with the oxidized form of the co-catalyst  $\text{Sn}^{4+}$  or solvent molecules, probably prevents inactivation of the catalytic center and promotes formation of high-molecular weight products.