

УДК 541.64:547.313.2:546.262.3-31

# КИНЕТИКА ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ $Pd(CH_3COO)_2$ -ДИФОСФИН-КИСЛОТА<sup>1</sup>

© 1998 г. Г. П. Белов, О. Н. Голодков, Е. В. Новикова

*Институт проблем химической физики  
Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 27.05.97 г.  
Принята в печать 04.08.97 г.

**Изучены кинетические закономерности сополимеризации этилена и монооксида углерода под действием катализитических систем на основе ацетата палладия. Получены данные о влиянии дифосфина  $Pb_2P(CH_2)_nPPh_2$  ( $n = 1-6$ ), кислоты ( $CF_3COOH$ ,  $p\text{-CH}_3C_6H_4SO_3H$  и  $HOOC-COOH$ ), бензохинона как окислителя и их мольного соотношения с  $Pd(CH_3COO)_2$  на кинетику и скорость реакции.**

Интерес к чередующейся сополимеризации монооксида углерода с олефинами, различными виниловыми и диеновыми мономерами возник после открытия возможности осуществления реакции под действием комплексов палладия в сочетании с бидентатными лигандами и слабо координирующимися анионом кислот, имеющих значение  $pK_a \leq 2$  [1–3]. Чередующийся сополимер этилена и монооксида углерода и тройной чередующийся сополимер  $C_2H_4-CO-C_3H_6$  представляют большой практический интерес, так как они могут рассматриваться в качестве перспективных инженерных пластиков ( $T_{m,i} = 180\text{--}260^\circ C$ , высокая адгезия к органическим и неорганическим материалам) [4]. Несомненно, чередующиеся сополимеры монооксида углерода с различными виниловыми и диеновыми мономерами – это новое поколение функциональных сополимеров, имеющее большое будущее.

К настоящему времени в литературе опубликовано около трех десятков статей, посвященных в основном изучению особенностей структуры чередующихся сополимеров монооксида углерода с этиленом, пропиленом, стиролом, диеновыми мономерами (цикlopентадиен, норборнен), а также обсуждению на этой основе возможных схем механизма сополимеризации [5–13]. В работе [7] без приведения кинетических данных сообщается о сложном влиянии природы дифосфина, некоторых кислот и бензохинона на среднюю скорость сополимеризации этилена и CO. Имеется только несколько публикаций по исследованию кинетики сополимеризации на примере двух сомономеров – этилена и монооксида углерода для катализитических систем

[ $Pb_2P(CH_2)_3PPh_2]Pd(CH_3CN)_2(BF_4)_2-CH_3OH$  в среде дихлорэтана [9],  $Pd(C_5H_7O_2)_2-PPh_3-p\text{-CH}_3C_6H_4SO_3H$  в среде уксусной кислоты [14],  $Pd(CH_3COO)_2-PPh_2(CH_2)_4PPh_2-CF_3COOH$  в среде метанола [15].

В настоящей работе приведены экспериментальные результаты кинетических исследований чередующейся сополимеризации этилена и монооксида углерода в среде метанола под действием катализитических систем, содержащих  $Pd(CH_3COO)_2$ , различные дифосфины, кислоты и бензохинон.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетику сополимеризации изучали на термостатируемой стендовой установке, измеряя падение давления мономерной смеси этилена и CO в мерном баллоне. Использовали сменные реакторы из нержавеющей стали объемом 0.2 и 0.5 л. Реакционную массу перемешивали с помощью трехлопастной мешалки со скоростью до 1500 оборотов в мин. Температуру в реакторе поддерживали с точностью  $\pm 0.5^\circ C$ .

Перед каждым опытом реактор тщательно очищали и промывали гептаном. После сборки установки реактор прогревали до  $95^\circ C$  и вакуумировали в течение 1–2 ч. К концу вакуумирования температуру снижали до комнатной, после чего заполняли реактор до 0.5 МПа мономерной смесью и вводили определенное количество метанола. Затем реактор нагревали до температуры реакции, давление мономерной смеси CO и  $C_2H_4$  доводили до заданного и в реактор с помощью металлического шприца вводили раствор катализатора. Компоненты катализитической системы смешивали предварительно в инертной атмосфере за 10–30 мин. В большинстве экспериментов использовали мономерную смесь CO :  $C_2H_4 = 50 : 50$ ,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-09436а).

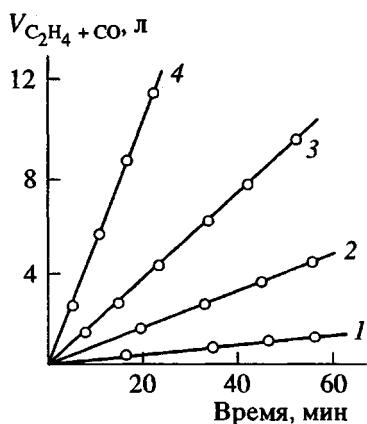


Рис. 1. Влияние природы дифосфина на кинетику сополимеризации  $C_2H_4$  и CO.  $CF_3COOH : Pd(CH_3COO)_2 = 2$ ;  $Ph_2P(CH_2)_nPPPh_2$ , где  $n = 1$  (1), 2 (2), 4 (3) и 3 (4). Растворитель метанол (95 мл), толуол (5 мл). Объем реактора с коммуникациями 280 мл,  $T = 90^\circ C$ ,  $Pd(CH_3COO)_2 = 48 \times 10^{-5}$  моль/л,  $P_{C_2H_4 + CO} = 4$  МПа.

в отдельных случаях применяли смесь CO :  $C_2H_4 = 40 : 60$ .

Дифосфины получены от фирмы "Aldrich". Метанол (х. ч.), этилен полимеризационной чистоты (99.98%),monoоксид углерода (99.9%) использовали без дополнительной очистки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Влияние природы дифосфина

Природа фосфина играет большую роль в катализической реакции взаимодействия этилена и монооксида углерода под действием палладийсодержащих комплексов в среде метанола. Применение монодентатных фосфинов (например,  $PPh_3$ ) как правило позволяет получать с высокой селектив-

Влияние природы дифосфина на скорость сополимеризации ( $Pd(CH_3COO)_2 = 48 \times 10^{-5}$  моль/л,  $CF_3COOH : Pd(CH_3COO)_2 = 2$ , дифосфин :  $Pd(CH_3COO)_2 = 1$ ,  $T = 90^\circ C$ )

Фосфин	Скорость сополимеризации г/г Pd ч атм	
	настоящая работа	данные работы [7]
$Ph_2P(CH_2)PPPh_2$	—	0.22
$Ph_2P(CH_2)_2PPPh_2$	26	220
$Ph_2P(CH_2)_3PPPh_2$	900	1300
$Ph_2P(CH_2)_4PPPh_2$	320	510
$Ph_2P(CH_2)_5PPPh_2$	150	400
$Ph_2P(CH_2)_6PPPh_2$	—	1.2

Примечание. В работе [7] в качестве катализатора использовался комплекс  $Pd(CH_3CN)_2 \cdot (SO_3C_6H_4CH_3)_2$ .

ностью пропионовую кислоту и другие низкомолекулярные продукты [16]. По-видимому, имеется только один пример образования высокомолекулярного продукта — чередующегося сополимера этилена и монооксида углерода с выходом до 1 кг/г Pd ч в присутствии  $PPh_3$ , когда в качестве реакционной среды вместо метанола используется уксусная кислота [3].

В 1982 г. в работе [1] было показано, что в среде хлороформа под действием комплекса  $[Pd(CH_3CN)_4 \cdot (BF_4)_2] \cdot nPPh_3$  можно получить с низким выходом чередующийся сополимер CO и  $C_2H_4$  с температурой плавления  $260^\circ C$ . Drent с сотр. [7] показали, что замена монодентатного фосфинового лиганда на бидентатный приводит к получению высокомолекулярного чередующегося сополимера CO и  $C_2H_4$ , при этом в присутствии комплекса  $Pd(CH_3COO)_2$  и дифосфина скорость сополимеризации и ММ образующегося сополимера зависят от длины алкильной связи, соединяющей атомы фосфора в соединении  $Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$ . Наши кинетические исследования, проведенные на другой каталитической системе, подтвердили эти данные.

На рис. 1 представлены кинетические кривые сополимеризации этилена и монооксида углерода под действием каталитических систем  $Pd(CH_3COO)_2 - Ph_2P(CH_2)_nPPh_2 - CF_3COOH$ , где  $n = 1-6$ . В изученных условиях скорость сополимеризации имеет практически стационарный характер, а ее величина сложным образом зависит от длины алкильной связи между двумя атомами фосфора в дифосфине. В таблице приведены данные по влиянию дифенилфосфинметана (ДФФМ), дифенилфосфинэтана (ДФФЭ), дифенилфосфинпропана (ДФФПР), дифенилфосфинбутана (ДФФБ), дифенилфосфинпентана (ДФФПЕ) и дифенилфосфингексана (ДФФГ) на скорость сополимеризации. Зависимость скорости сополимеризации от строения дифосфина коррелирует с данными работы [7].

### Влияние природы кислоты

В работе [7] указывалось, что природа кислоты влияет на скорость сополимеризации CO и  $C_2H_4$ . Однако данные по качественному и количественному влиянию кислотности среды в литературе отсутствуют. С целью получения первых данных по этому вопросу нами были взяты три кислоты:  $CF_3COOH$ ,  $p\text{-}CH_3C_6H_4SO_3H$  и  $HOOC-COOH$ . Для них величины  $pK_a$  изменяются в 6 раз и составляют 0.23, 0.70 и 1.2 соответственно. Как следует из рис. 2, начальная скорость сополимеризации снижается с повышением значения  $pK_a$  (уменьшением силы кислоты) практически в 10 раз.

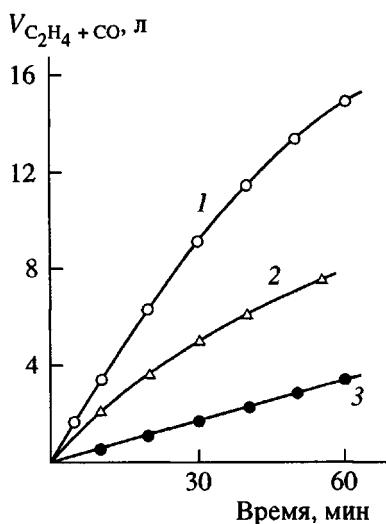


Рис. 2. Влияние природы кислоты  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (1),  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  (2) и  $\text{HOOC-COOH}$  (3) на кинетику сополимеризации  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CO}$ . Дифосфин ДФФПР; мольное отношение кислоты :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 2$  (1), 1.2 (2) и 2.0 (3). Растворитель метанол (95 мл), толуол (5 мл),  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 48 \times 10^{-5}$  моль/л,  $p_{\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}} = 4$  МПа.

#### Влияние мольного отношения кислота : $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Не менее заметное влияние на кинетику сополимеризации  $\text{CO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  оказывает изменение мольного соотношения кислоты к  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . При этом для каждой кислоты имеется свое оптимальное значение этого соотношения. Из рис. 3 и 4 можно видеть,

что в изученных условиях при использовании трифторуксусной кислоты начальная скорость сополимеризации практически не изменяется с повышением отношения  $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > 1.8$ , тогда как для *n*-толуолсульфокислоты и щавелевой кислоты наблюдается более сложная зависимость, и оптимальные значения соотношения кислота :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  соответственно равны 15 и 10.

#### Влияние мольного соотношения дифосфин : $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Можно было ожидать, что характер кинетики сополимеризации будет различным в зависимости от мольного отношения дифосфина к  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Из рис. 5 видно, что кинетические кривые сополимеризации при использовании ДФФБ (при разных отношениях ДФФБ :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) принципиально отличаются от кинетических кривых при применении ДФФПР. При ДФФБ :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 > 1$  происходит снижение начальной скорости реакции и выхода сополимера. При этом реакция всегда начинается без периода индукции. В случае с ДФФПР повышение соотношения ДФФПР :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  вызывает появление периода индукции, который тем больше, чем выше это соотношение, однако скорость сополимеризации на квазистационарном участке (после периода индукции) практически одинакова.

#### Влияние бензохинона

В работах [7, 8] отмечалось, что скорость сополимеризации этилена и монооксида углерода в присутствии палладиевых комплексов может

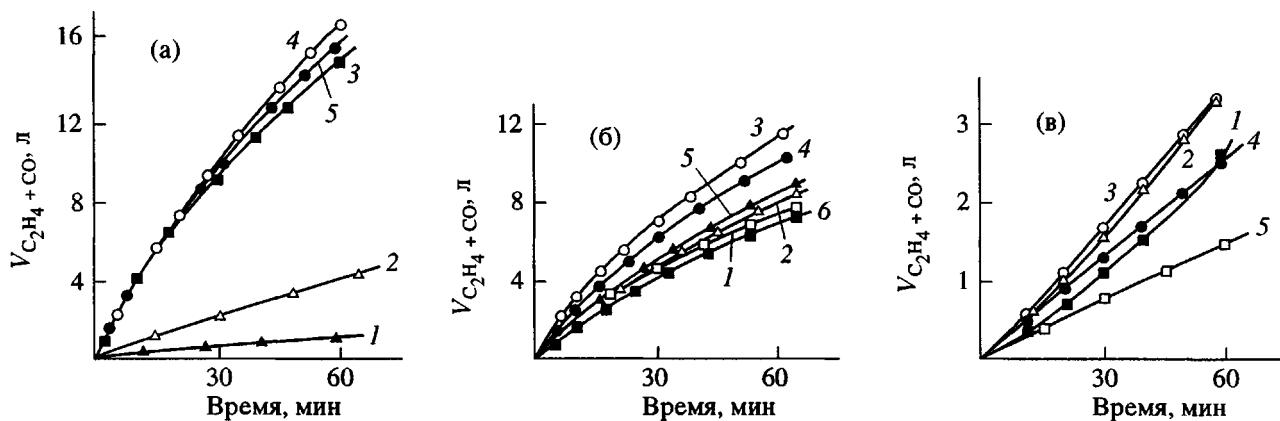
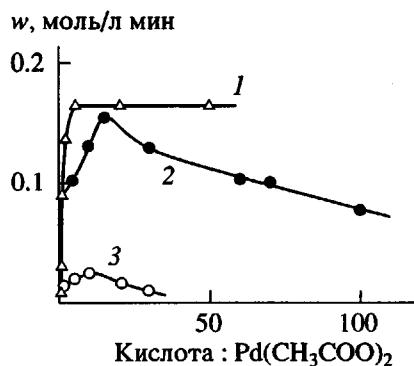


Рис. 3. Влияние мольного отношения кислота :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  на кинетику сополимеризации  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CO}$  (дифосфин - ДФФПР): а -  $\text{CF}_3\text{COOH} : \text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 0.5$  (1), 1.0 (2), 5.0 (3), 15.0 (4) и 50.0 (5); б -  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} : \text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1.2$  (1), 10.0 (2), 15.0 (3), 30.0 (4), 60.0 (5) и 100.0 (6); в -  $\text{HOOC-COOH} : \text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 2.0$  (1), 5.0 (2), 10.0 (3), 20.0 (4) и 29.0 (5). Растворитель этанол (95 мл), толуол (5 мл),  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 48 \times 10^{-5}$  моль/л,  $p_{\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}} = 4$  МПа.

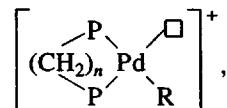


**Рис. 4.** Зависимость начальной скорости сополимеризации от мольного отношения кислоты : :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Кислота  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (1),  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  (2),  $\text{HOOC}-\text{COOH}$  (3). Растворитель метанол (95 мл), толуол (5 мл),  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 48 \times 10^{-5}$  моль/л,  $P_{\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}} = 4$  МПа.

быть повышена в 2–15 раз при использовании в качестве добавки к катализатору некоторых окислителей, например хинонов. Нами в качестве такого окислителя был выбран бензохинон. На рис. 6 и 7 показаны кинетические кривые сополимеризации и зависимости начальной скорости сополимеризации от мольного соотношения бензохинона :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . Для катализитической системы, содержащей в своем составе  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , повышение начальной скорости в ~2 раза наблюдается при соотношении бензохинона :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 3$ , а затем монотонно снижается. В случае применения *n*-толуолсульфокислоты активирующий эффект бензохинона менее заметен, а при использовании щавелевой кислоты применение

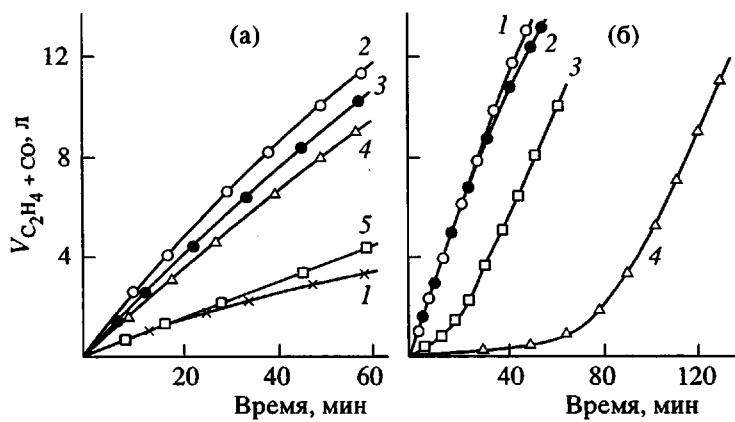
бензохинона приводит к снижению начальной скорости сополимеризации.

В литературе [7, 8] предполагается, что катализически активной частицей в чередующейся сополимеризации этилена и монооксида углерода является катионный палладиевый комплекс  $\text{Pd}(\text{d}^8)$ , имеющий квадратно-плоскостное строение, причем фосфиновые группы дифосфина связаны с  $\text{Pd}$ -центром исключительно в *цикло*-положении.



где  $\square$  – вакантное место,  $\text{R}$  – растущая полимерная цепь. Вакантное место в этом комплексе может быть занято молекулой растворителя, мономера ( $\text{CO}$  или  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), анионом кислоты или карбонильной группой растущей полимерной цепи. Изомеризация *цикло*-формы в *транс*-форму будет приводить к обрыву полимерной цепи и уменьшению значения  $k_p/k_o$  [7].

Можно полагать, что столь сложная зависимость начальной скорости сополимеризации при использовании дифосфинов с различной длиной метиленовой связи между атомами фосфора (таблица) обусловлена в первую очередь устойчивостью палладиевого комплекса в *цикло*-форме. Известно [17, 18], что с удлинением метиленовой связи более выгодным становится образование комплекса с *транс*-расположением лигандов. С увеличением  $n$  происходит возрастание угла  $\text{P-Pd-P}$  от  $74^\circ$  (для  $n = 1$ ) до  $175^\circ$  (для  $n = 5$ ) [19]. Как показывает эксперимент, наибольшая скорость сополимеризации и образование более высокомолекулярного сополимера наблюдается при применении в качестве дифосфина ДФФПР с  $n = 3$ . По-видимому, в этом случае способность



**Рис. 5.** Влияние природы дифосфина и мольного отношения дифосфина :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  на кинетику сополимеризации: а – ДФФБ :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 0.5$  (1), 1.0 (2), 1.3 (3), 1.5 (4) и 3.0 (5); б – ДФФПР :  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 1.0$  (1), 1.1 (2), 1.7 (3) и 2.0 (4). Растворитель метанол (95 мл), толуол (5 мл),  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 48 \times 10^{-5}$  моль/л,  $P_{\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}} = 4$  МПа.

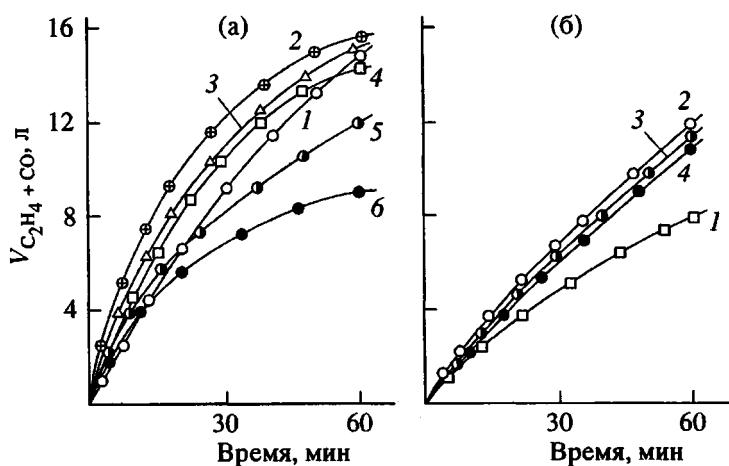


Рис. 6. Влияние мольного отношения бензохинон :  $Pd(CH_3COO)_2$  на кинетику сополимеризации: а –  $CF_3COOH : Pd(CH_3COO)_2 = 2$ ; бензохинон :  $Pd(CH_3COO)_2 = 0$  (1), 3 (2), 5 (3), 7 (4), 30 (5) и 200 (6); б –  $p\text{-CH}_3C_6H_4SO}_3H : Pd(CH_3COO)_2 = 5$ , бензохинон :  $Pd(CH_3COO)_2 = 0$  (1), 3 (2), 5 (3) и 7 (4). Растворитель метанол (95 мл), толуол (5 мл),  $T = 90^\circ C$ ,  $Pd(CH_3COO)_2 = 48 \times 10^{-5}$  моль/л,  $p_{C_2H_4 + CO} = 4$  МПа.

ДФФПР к комплексообразованию, обусловленная его строением, является определяющей для создания и сохранения каталитически активных частиц в *цис*-форме.

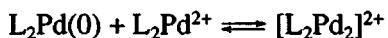
В литературе отмечалось, что высокая каталитическая активность  $Pd$ -комплексов в реакции сополимеризации этилена иmonoоксида углерода наблюдается тогда, когда добавляемая кислота содержит анион, проявляющий слабую координирующую способность по отношению к комплексу. Наши результаты (рис. 2) подтверждают такое наблюдение. В случае  $CF_3COOH$  присутствие значительного количества кислоты по отношению к  $Pd(CH_3COO)_2$  практически не влияет на кинетику и начальную скорость сополимеризации (рис. 3а). Для кислот, анион которых имеет большую координирующую способность (рис. 3б, 3в), избыток кислоты существенно снижает начальную скорость сополимеризации и выход сополимера (рис. 4).

Введение в каталитическую систему окисляющего агента (например, бензохинона) приводит в ряде случаев к увеличению активности катализатора. Это может быть обусловлено по крайней мере одной из следующих причин.

При формировании активного центра, а также в ходе сополимеризации (в результате обрыва полимерной цепи по реакции  $\beta$ -элиминирования или метанолиза) могут возникать гидридные формы палладия  $L_2PdH^+$ , которые могут распадаться по реакции



В случае дифосфиновых лигандов комплекс  $L_2Pd(0)$  может прореагировать с активными частицами  $L_2Pd^{2+}$  с образованием димера палладия



Такие палладиевые димеры были обнаружены в работах [20–22].

В присутствии окислителя (например, бензохинона) неактивные формы палладия  $L_2PdH^+$  и

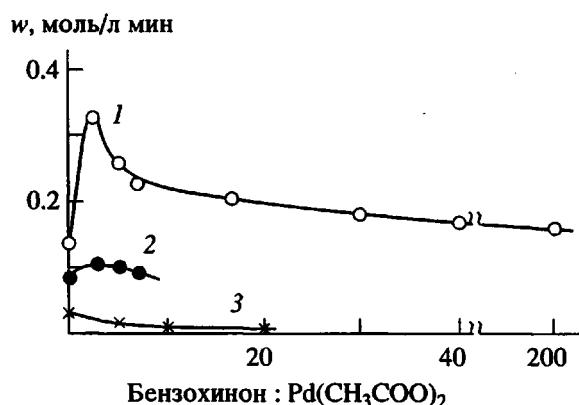
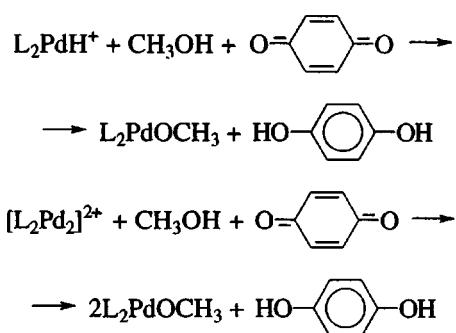


Рис. 7. Зависимость начальной скорости сополимеризации от природы кислоты  $CF_3COOH$  (1),  $p\text{-CH}_3C_6H_4SO}_3H$  (2) и  $HOOC-COOH$  (3); а также от мольного отношения бензохинон :  $Pd(CH_3COO)_2$ . Растворитель метанол (95 мл), толуол (5 мл),  $T = 90^\circ C$ ,  $Pd(CH_3COO)_2 = 48 \times 10^{-5}$  моль/л,  $p_{C_2H_4 + CO} = 4$  МПа.

$[L_2Pd_2]^{2+}$  могут превращаться в активные частицы  $L_2Pd^{2+}$  по реакциям



Таким образом, совокупность полученных впервые кинетических данных по чередующейся сополимеризации этилена и монооксида углерода свидетельствует о сложном влиянии на скорость процесса как природы дифосфина и кислоты, присутствия окислителя, так и их количеств по отношению к ацетату палладия. Эти данные в дальнейшем будут положены в основу количественного описания механизма процесса и математического моделирования кинетической схемы сополимеризации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sen A., Lai T.-W. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 3520.
2. Drent E. Eur. pat. Appl. 0229408. 1986.
3. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 9. С. 2181.
4. Grande J.A. // Modern Plast. Intern. 1997. January. P. 29.
5. Sen A. // Chemtech. 1986. January. P. 48.
6. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Белов Г.П., Бойко Г.Н., Тарасов Б.Б., Ткаченко С.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 593.
7. Drent E., van Broekhoven J.A.M., Doyle M.J. // J. Organomet. Chem. 1991. V. 417. P. 2357.
8. Drent E., Budzelaar P.H.M. // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 663.
9. Chien J.C.W., Zhao A.H. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 1992. V. 30. P. 2735.
10. Sen A. // Acc. Chem. Res. 1993. V. 26. P. 303.
11. Sen A., Jiang Z. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 911.
12. Belov G.P., Golodkov O.N., Dzhabieva Z.M. // Macromol. Symp. 1995. V. 89. P. 455.
13. Amevor E., Burla R., Consiglio G. // J. Organomet. Chem. 1995. V. 497. P. 81.
14. Белов Г.П., Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Смирнов В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1585.
15. Голодков О.Н., Смирнов В.И., Махаев В.Д., Белов Г.П. // Пласт. массы. 1996. № 6. С. 15.
16. Лапидус А.Л., Пирожков С.Д. // Успехи химии. 1989. Т. 58. С. 197.
17. Al-Salem N.A., McDonald W.S., Markham R., Norton M.C., Shaw B.L. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. № 1. P. 59.
18. Pride A., Shaw B.L., Weeks B. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976. № 3. P. 372.
19. Махаев В.Д., Джабиева З.М., Коновалихин С.В., Дьяченко О.А., Белов Г.П. // Координац. химия. 1996. Т. 22. № 8. С. 598.
20. Dekker G.P.C.M., Elsevier C.J., Vrieze K., Van Leeuwen P.W.N.M., Roobek C.F. // J. Organomet. Chem. 1992. V. 430. P. 357.
21. Van Asselt R., Gielens E.C.G., Rulke E.R., Vrieze K., Elsevier C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 977.
22. Budzelaar P.H.M., van Leeuwen P.W.N.M., Roobek C.F., Orpen A.G. // Organometallics. 1992. V. 11. P. 23.

#### Kinetics of Alternating Copolymerization Catalyzed by $Pd(CH_3COO)_2$ -Diphosphine-Acid Systems

G. P. Belov, O. N. Golodkov, and E. V. Novikova

Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

**Abstract**—The kinetic regularities of copolymerization of ethylene with carbon monoxide initiated by palladium acetate-based catalytic systems were studied. It was found that the kinetics and rate of copolymerization were affected by the nature of diphosphine  $[Ph_2P(CH_2)_nPPh_2$  ( $n = 1-6$ )], the acid ( $CF_3COOH$ ,  $p\text{-CH}_3C_6H_4SO_3H$ , and  $HOOC-COOH$ ), the oxidizing agent (benzoquinone) and the molar ratio between these reagents and  $Pd(CH_3COO)_2$ .