

УДК 541(515+64):546.73

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Co(III) В ДИОКСИМАТАХ РАДИКАЛАМИ РОСТА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

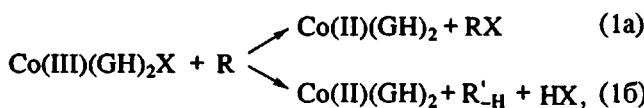
© 1993 г. А. В. Буц\*, И. М. Бельговский, А. А. Гридиев\*\*, Б. Р. Смирнов

\*Институт синтетических полимерных материалов Российской академии наук  
117393 Москва, Профсоюзная ул., 70\*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 29.12.92 г.

Исследована кинетика радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии кобалоксимов. В рамках гидридного механизма катализа передачи цепи на мономер предложена кинетическая схема, объясняющая ускоренное восстановление кобалоксимов в условиях опыта наличием автокатализа. Определены значения констант скоростей элементарных актов с участием гидрида кобалоксима в ходе полимеризации. Показано влияние аксиальных лигандов и полярных растворителей на продолжительность восстановления Co(III) в диоксиматах радикалами роста метилметакрилата.

Радикалы роста в условиях свободнорадикальной полимеризации MMA восстанавливают Co(III) в диоксиматах до Co(II) [1]



где G – моноанион глиоксими, X – аксиальный лиганд ацидного типа, R'-H – продукт дегидрирования свободного радикала R. Представляло интерес подробнее исследовать закономерности реакции восстановления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MMA очищали по методике [2], ДАК – перекристаллизацией из ацетона и хлороформа. Кобалоксими синтезировали согласно методикам [3 - 5]. Чистоту внутрекомплексных соединений (ВКС) кобальта контролировали элементным анализом и ТСХ. Кинетику полимеризации исследовали при 333 К с помощью дифференциального микрокалориметра ДАК-1-1А по ампульной методике. Дозировку компонентов проводили на воздухе, затем дегазировали до остаточного давления 0.133 Па, после чего ампулу запаивали. Электронные спектры снимали в цельнопаянных ампулах-кюветах, помещенных в терmostатируемые держатели, на спектрометре "Specord UV-VIS".

Восстановление согласно реакции (1) бис-(дифенилглиоксимато)пиридинато-Co(III)хлорида (I) сопровождается появлением и ростом полосы поглощения в районе 460 нм, приписываемой поглощению бис-(дифенилглиоксимато)пиридината Co(II) (II) [1, 6]. Кинетика изменения интенсив-

ности этой полосы D позволяет определить  $k_1$  в реакции (1) с помощью несложных вычислений:

$$D = E_{\text{Co(II)}}[\text{Co(II)}] + E_{\text{Co(III)}}[\text{Co(III)}] + \Phi,$$

$$D_0 = E_{\text{Co(III)}}[\text{Co(III)}] + \Phi = E_{\text{Co(III)}}[\text{Co}] + \Phi,$$

$$D_{\max} = E_{\text{Co(II)}}[\text{Co(II)}]_{\max} + \Phi = E_{\text{Co(II)}}[\text{Co}] + \Phi,$$

где  $[\text{Co(III)}]$  и  $[\text{Co(II)}]$  – концентрации комплексов трех- и двухвалентного кобальта;  $E$  – коэффициент экстинкции;  $\Phi$  – фоновое поглощение, принимаемое постоянным в течение всего времени восстановления;  $[\text{Co}]$  – общая концентрация кобальтовых комплексов I и II. Из этих уравнений получаем

$$[\text{Co(II)}] = \frac{D - D_0}{E_{\text{Co(II)}} - E_{\text{Co(III)}}},$$

$$[\text{Co}] = \frac{D_{\max} - D_0}{E_{\text{Co(II)}} - E_{\text{Co(III)}}},$$

$$\frac{[\text{Co(II)}]}{[\text{Co}]} = \frac{D - D_0}{D_{\max} - D_0}. \quad (2)$$

Построенная по данным измерения оптической плотности полосы  $\lambda = 460$  нм в ходе полимеризации MMA в массе в присутствии  $4 \times 10^{-4}$  моль/л комплекса I зависимость величины

$\frac{D - D_0}{D_{\max} - D_0} [\text{Co}]$  от времени при концентрациях инициатора ДАК 0.16 (кривая 1) и 0.04 моль/л (кривая 2) представлена на рис. 1.

Запишем уравнение скорости образования восстановленной формы кобалоксима

$$\frac{d}{dt} [\text{Co(II)}] = k_1 [\text{Co(III)}] \cdot [\text{R}] = \\ = k_1 \{ [\text{Co}] - [\text{Co(II)}] \} [\text{R}].$$

После интегрирования

$$\ln \frac{[Co]}{[Co] - [Co(II)]} = k_1 [R] t.$$

С учетом уравнения (2)

$$k_1 = -\frac{1}{[R]t} \ln \left( 1 - \frac{D - D_0}{D_{max} - D_0} \right). \quad (3)$$

Расчет по уравнению (3) "мгновенных" значений константы  $k_1$  (рис. 2) показывает, что она возрастает по ходу полимеризации, т.е. восстановление носит более сложный, чем по реакции (1), и ускоренный характер. Ускоренное восстановление в присутствии радикалов роста MMA глиоксиматов СоТ(III) можно объяснить, по нашему мнению, взаимодействием их с глиоксиматами СоА(I), которые сами являются продуктами восстановления полимерными радикалами глиоксиматов СоТ(II), образующихся по реакции (1), т.е. процесс восстановления СоТ(II) в глиоксиматах является автокатализитическим.

Образование СоА(I)-содержащих ВКС наблюдалось во многих случаях при восстановлении соответствующих ВКС СоТ(II) [7-9]; предполагают их образование в промежуточных реакциях и в условиях радикальной полимеризации [10]. Кроме того, известно, что диоксимины СоА(I) сами являются активными восстановителями. По данным работ [11] и [12] они восстанавливают СоТ(III)-содержащие кобалоксимины с константами скорости не меньше  $5 \times 10^4$  л/моль с (в метаноле). Кинетика полимеризации показывает, что в ходе восстановления накапливается эффективный ингибитор (рис. 3). Таким эффективным ингибитором, действующим по механизму восстановительного обрыва цепи (данный механизм характерен для соединений металлов в неустойчивых низших степенях окисления [13]), может быть ВКС СоА(I) или его гидридная форма



Принимая во внимание реакции окислительно-восстановительного обрыва цепи, а также способность гидридов кобальтовых комплексов инициировать радикальную полимеризацию MMA [14], можно предложить следующую кинетическую схему процесса восстановления глиоксиматов СоТ(III) в исследуемом процессе:

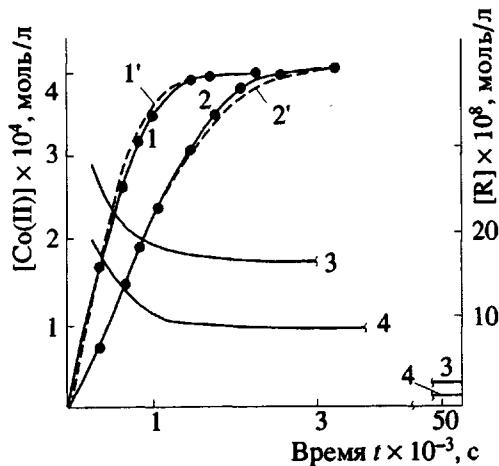
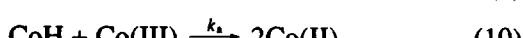
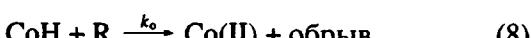
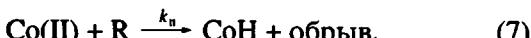


Рис. 1. Изменение концентраций ВКС II (1, 1', 2, 2') и свободных радикалов (3, 4) в процессе восстановления кобалоксимата I в условиях радикальной полимеризации MMA в масце при 333 K и  $[I] = 4 \times 10^{-4}$  моль/л. 1-4 - рассчитано по схеме (5)-(11); 1', 2' - вычислено по уравнению (2). [ДАК] = 0.16 (1, 1', 3) и 0.04 моль/л (2, 2', 4).

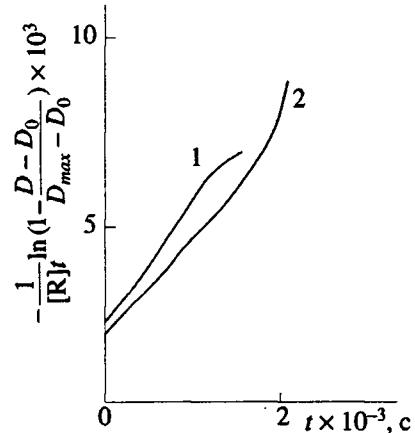


Рис. 2. Зависимость правой части уравнения (3) от времени. Полимеризация в масце при 333 K и  $[I] = 4 \times 10^{-4}$  моль/л. [ДАК] = 0.16 (1) и 0.04 моль/л (2).

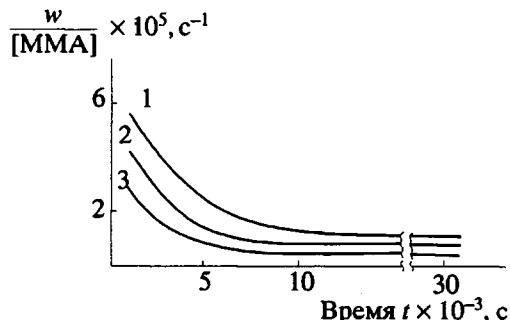


Рис. 3. Зависимость приведенной скорости полимеризации MMA в блоке от времени при 333 K. [ДАК] = 0.04 моль/л.  $[I] = 4 \times 10^{-4}$  (1),  $1 \times 10^{-3}$  (2) и  $2 \times 10^{-3}$  моль/л (3). В отсутствие кобалоксимата I  $w/[MMA] = 7.8 \times 10^{-5}$  с⁻¹.

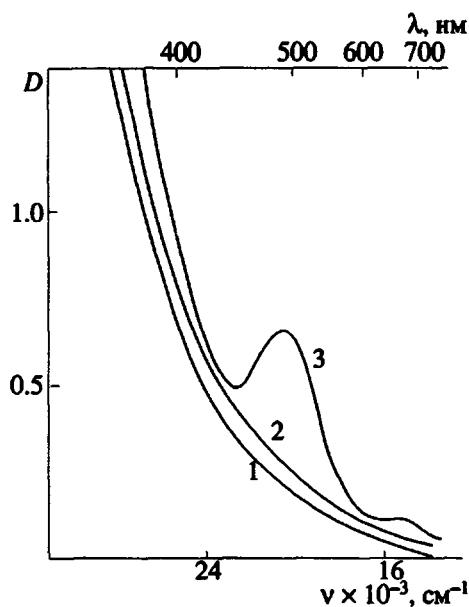


Рис. 4. Спектр поглощения бис-(дифенилглиоксимато)пиридинато-Co(III)цианида ( $2.8 \times 10^{-4}$  моль/л). [ДАК] = 0.04 моль/л, 333 К. 1 – MMA в массе до и во время полимеризации в течение 0 - 300 мин; 2 – объемное соотношение MMA : DMAF = 9 : 1, время 0 - 45 мин; 3 – MMA : DMAF = 9 : 1, время 60 - 70 мин.

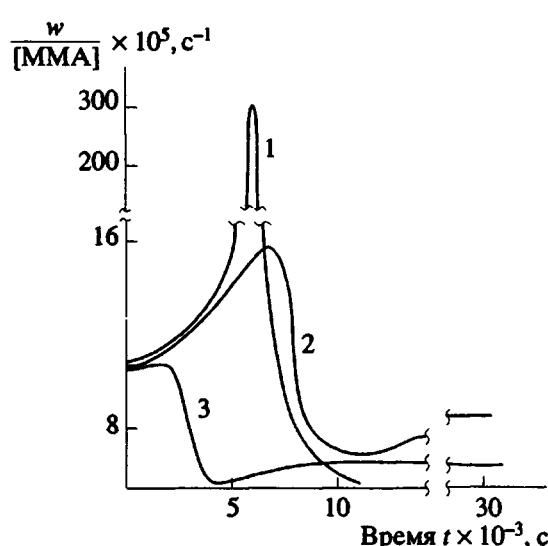


Рис. 5. Влияние добавок растворителя на приведенную скорость полимеризации MMA бис-(дифенилглиоксимато)пиридинато-Co(III)цианида ( $2 \times 10^{-3}$  моль/л). [ДАК] = 0.04 моль/л, 333 К. 1 – MMA в массе, 2 – MMA + 3 об. % DMAF и 3 – MMA + 6 об. % DMAF.

В этой схеме под CoH понимается как гидридная, так и диссоциированная (согласно равновесию (4)) формы восстановленного ВКС Co(II).

В начальный момент восстановления, когда концентрация глиоксимата Co(II) мала и реак-

циями (7) - (10) можно пренебречь, удается определить значение  $k_i$ . Оно должно равняться величине, отсекаемой кривой на оси ординат рис. 2 – примерно 2000 л/моль с.

Значение констант скоростей других элементарных реакций:  $k_n = 2 \times 10^7$  л/моль с [14],  $k_a = 1.2 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup> [15],  $k_k = 1 \times 10^7$  л/моль с [15]. Отношение  $k_p/k_o$  можно легко определить по данным рис. 3, зная, что при  $t = 3 \times 10^4$  с весь Co(III) восстановился, т.е. стадии (6) и (10) исключены из кинетической схемы. В этих условиях [R] и [CoH] постоянны, и можно записать

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [R] &= w_n - k_n [\text{Co(II)}] [R] - k_o [\text{CoH}] [R] + \\ &+ k_p [\text{CoH}] [\text{MMA}] - k_k [R]^2 = 0, \\ \frac{d}{dt} [\text{CoH}] &= k_n [\text{Co(II)}] [R] - k_o [\text{CoH}] [R] - \\ &- k_p [\text{CoH}] [\text{MMA}] = 0. \end{aligned}$$

Решая эту систему уравнений с учетом того, что скорость инициирования численно равна скорости квадратичного обрыва при полимеризации в отсутствие ингибитора и противоположна ей по знаку,  $w_n = -w_o = k_k [R_0]^2$ , получим

$$\frac{k_p}{k_o} = \frac{\gamma^2}{1 - \gamma^2} \frac{k_n}{k_k} [\text{Co(II)}] - \gamma \frac{[R_0]}{[\text{MMA}]},$$

где  $\gamma = [R]/[R_0]$  – общий коэффициент ингибирования,  $[\text{Co(II)}] \approx [\text{Co}]$ , поскольку на основании спектральных исследований  $[\text{CoH}] \ll [\text{Co(II)}]$ . После подстановки численных значений найдем  $k_p/k_o = 9.8 \times 10^{-6}$ . Однако величины констант обрыва полимерных цепей на гидриде кобальта  $k_o$ , регенерации цепи  $k_p$  и автокатализического окислительно-восстановительного образования комплекса Co(II)  $k_a$  – неизвестны. Для решения обратной задачи химической кинетики эти константы выбраны нами произвольно:  $k_o = 1 \times 10^5$ ,  $k_p = 1$  и  $k_a = 1 \times 10^5$  л/моль с.

Решение задачи на ЭВМ по методу [16] с использованием данных рис. 1 (кривые 1, 2) дает следующие численные значения констант скоростей реакций:  $k_o = 8 \times 10^6$ ,  $k_p = 25$ ,  $k_a = 1 \times 10^3$  л/моль с; рассчитанные на основе этих величин по кинетической схеме (5) - (11) кривые 1', 2' изменения концентрации Co(II) в ходе полимеризации практически совпадают с экспериментальными.

Возможность протекания реакции (1) контролируется природой аксиального лиганда X. В первом случае, когда X – гидроксил, галоген или псевдогалоген (CNS), восстановление протекает аналогично описанному выше. Во втором случае, если X – первичный алкил,  $\text{NO}_2$  или CN, то реакция восстановления не наблюдается по крайней мере до завершения полимеризации. Однако если в реакционную смесь добавить такие полярные

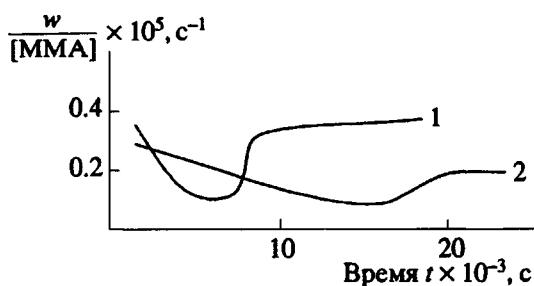


Рис. 6. Зависимость приведенной скорости полимеризации MMA от времени в присутствии кобалоксима I и 3 об. % ДМФА.  $[ДАК] = 0.04$  моль/л, 333 К.  $[I] = 4 \times 10^{-3}$  (1) и  $6 \times 10^{-3}$  моль/л (2).

растворители, как метанол, пиридин, ДМСО, ДМФА в количестве 6%, то через некоторое время в спектре кобалоксима появляется полоса поглощения Co(II) (рис. 4), сопровождаемая подавлением гель-эффекта (рис. 5), что находит отражение в форме кинетических кривых. При относительно малых добавках растворителей указанных типов окончание периода индукции восстановления кобалоксимов как первой, так и второй групп маскируется каталитическим ингибированием полимеризации образовавшимся диксимиатом Co(II) (рис. 5 и 6, кривые 2). При повышении количества растворителя по отношению к кобалоксиму и соответственно увеличении скорости восстановления можно зафиксировать окончание периода индукции (рис. 5, кривая 3; рис. 6, кривая 1). Это хорошо согласуется со схемой (5) - (11), так как введение полярных растворителей должно стабилизировать ВКС Co(I) и приводить к росту его концентрации [17].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Буц А.В., Гридинев А.А., Магонов С.Н., Бельговский И.М., Смирнов Б.Р., Ениколопян Н.С. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии полифиринов. Самарканд, 1982. С. 21.
- Bamford C.H., Morris P.R. // Makromol. Chem. 1965. B. 87. S. 73.
- Аблов А.В., Сырцова Г.П. // Журн. неорган. химии. 1962. Т. 7. № 9. С. 2066.
- Чугаев Л.А. Химия комплексных соединений. Л.: Наука, 1979. С. 80.
- Аблов А.В., Батыр Д.Г., Старыш М.П. // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 6. С. 1780.
- Schneder P.W., Phelan P.F., Halpern J. // J. Am. Chem. Soc. 1969. V. 91. No. 1. P. 77.
- Schrauzer G.N. // Angew. Chem. 1976. B. 88. No. 14. S. 465.
- Schrauzer G.N., Holand R.I. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. No. 6. P. 1505.
- Ramasami T., Espenson J.H. // Inorg. Chem. 1980. V. 19. No. 6. P. 1523.
- Смирнов Б.Р., Морозова И.С., Пущаева Л.М., Марченко А.П., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 3. С. 609.
- Szeverenyi Z., Budo-Zahonyi E., Simandi L.J. // J. Coord. Chem. 1980. V. 10. No. 1. P. 41.
- Simandi L.J., Budo-Zahonyi E., Szeverenyi Z., Nemeth S. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. No. 1. P. 276.
- Bengough W.J., O'Neil T. // Trans. Faraday Soc. 1968. V. 64. No. 4. P. 1014.
- Пущаева Л.М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984. С. 52.
- Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966. С. 51, 129.
- Мостовая Е.М., Нейгауз М.Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 3. С. 760.
- Гридинев А.А., Бельговский И.М., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 3. С. 616.

## Reduction of Co(III) in Dioximates by Macroradicals of Methyl Methacrylate

A. V. Buts\*, I. M. Bel'govskii†, A. A. Gridnev\*\*, and B. R. Smirnov†

\*Institute of Synthetic Polymer Materials, Russian Academy of Sciences, Ul. Profsoyuznaya 70, Moscow, 117393 Russia

\*\*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

**Abstract** – Kinetics of free-radical polymerization of methyl methacrylate (MMA) in the presence of cobaloximes is studied. Within the framework of the hydride mechanism of the catalysis of chain transfer to monomer a kinetic scheme is proposed which attributes an accelerated reduction of cobaloximes under conditions of the experiment to the autocatalysis. Rate constants of elementary steps involving the cobaloxime hydride are evaluated in the course of polymerization. The effect of axial ligands and polar solvents is shown on the duration of Co(III) reduction in dioximates by MMA macroradicals.