

# Высокомолекулярные соединения

## Серия А

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. Серия А, 2007, том 49, № 10, с. 1749–1756

СИНТЕЗ,  
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

УДК 541(64+515):547.538.141

### ХЕЛАТЫ ОРГАНОКОБАЛЬТА В КАЧЕСТВЕ ИНИЦИATORОВ ПРИ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА<sup>1</sup>

© 2007 г. М. С. Царькова\*, И. А. Грицкова\*, И. Я. Левитин\*\*,  
А. Л. Сиган\*\*, А. В. Колячкина\*

\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

\*\*Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

Поступила в редакцию 09.11.2006 г.  
Принята в печать 02.04.2007 г.

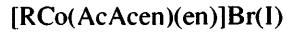
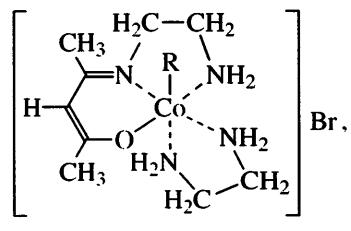
Изучена кинетика распада хелатов органокобальта в интервале значений pH 2.2–7.0. Показано, что константа скорости распада комплекса с октильным лигандом при 20°C изменяется в указанном интервале pH от  $\sim 3 \times 10^{-3}$  до  $\sim 6 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Константы скорости распада комплексов с этильным, октильным и цетильным лигандами, определенные при 20°C и pH 3.8, составляют соответственно  $1.69 \times 10^{-4}$ ,  $1.39 \times 10^{-4}$  и  $2.42 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ . Эмиссионной спектрометрией установлено, что в водной фазе находятся почти 100% хелатов органокобальта с этильным и изопропильным лигандами, а хелаты органокобальта с октильным и цетильным лигандами распределены между мономерной и водной фазами. Методом ингибированной полимеризации определены скорости инициирования эмульсионной полимеризации стирола. Установлено, что среди трех исследованных ингибиторов (дифенилпикрилгидразил, гидрохинон и бензохинон) пригодным оказался бензохинон. Скорость инициирования полимеризации стирола при 30°C для органокобальта с этильным, октильным и циклогексильным лигандами составляет  $1.0 \times 10^{-7}$ ,  $1.04 \times 10^{-7}$  и  $3.7 \times 10^{-6} \text{ моль/л с}$ . Константа скорости распада комплекса кобальта с октильным лигандом при 30°C равна  $2.28 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , а эффективность инициирования этого комплекса – 0.95.

Поиск простых и удобных инициирующих систем, обеспечивающих протекание эмульсионной полимеризации при низких температурах до высоких конверсий мономеров за технологически приемлемое время, ведется непрерывно.

Одним из путей решения этой проблемы является использование новых инициаторов – хелатов органокобальта с тридентатными основаниями Шиффа общей формулы

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-327).

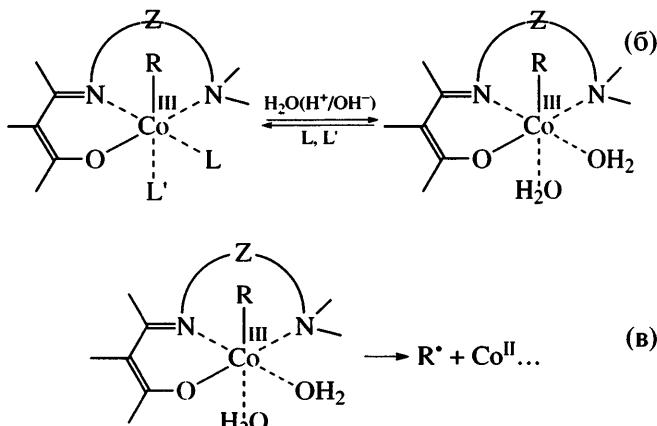
E-mail: alina871@yandex.ru (Колячкина Ангелина Викторовна).



где R – метильный (Met), этильный (Et), изопропильный (*i*-Pr), бутильный (But), изобутильный (*i*-But), амильный (Am), циклогексильный (*c*-Hex), октильный (Oct) и цетильный (Cet) заместители.

В растворах под действием протонов и гидроксидов в интервале  $-20\dots+40^\circ\text{C}$  происходит гомо-

литический разрыв связи металл–углерод с образованием свободных алкильных радикалов [1–6], которые способны инициировать радикальную полимеризацию мономеров:



(L и L' – органические лиганды).

Разложение комплексов алкилкобальта с тридентатными основаниями Шиффа в средах, содержащих воду, происходит в две стадии. На первой стадии протекает быстрое обратимое замещение дополнительных (занимающих пятое и шестое координационное место) лигандов на две молекулы воды (схема "б"). В координационной химии хорошо известно, что реакция замещения координированных аммиака и(или) аминов в комплексах кобальта(III) катализируется как кислотами, так и щелочами. Действие кислот более эффективно, поскольку они не только катализируют этот процесс, но и смещают его равновесие вправо. Вторая стадия (существенно гомолиз связи металл–углерод) является более медленной, лимитирующей, и эффективно необратимой (схема "в").

Изучению распада хелатов органокобальта в водных средах и определению скорости инициирования эмульсионной полимеризации стирола в их присутствии посвящена настоящая работа.

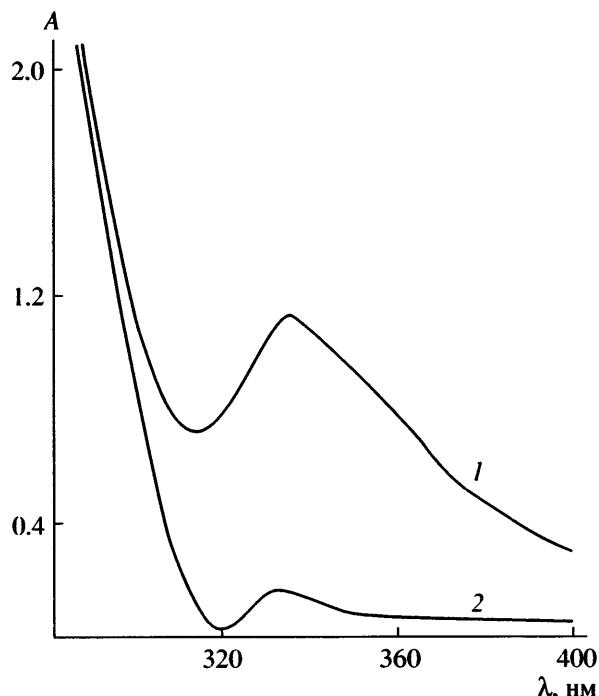
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол ( $T_{\text{кип}} = 142.2^\circ\text{C}$ ,  $d_n^{20} = 0.909 \text{ г}/\text{cm}^3$ ,  $n_D^{20} = 1.5462$ ) – продукт квалификации ч., стабилизованный гидрохиноном, очищали от стабилизатора 10%-ным раствором NaOH, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции,

осушали прокаленным  $\text{CaCl}_2$  и дважды переконденсировали в вакууме. Инициаторы – комплексы алкилкобальта(III) с тридентатным основанием Шиффа, представляющим собой продукт при соединения ацетилацетона к этилендиамину, взятых в мольном соотношении 1 : 1. Это – алкил{2-[2-(2-аминоэтил)имино]пент-3-ен-4-олят}-(1,2-этилендиамин)кобальт(III) бромиды, где алкил – этил ( $\text{EtCo...Br}$ ), октил ( $\text{OctCo...Br}$ ), циклогексил ( $c\text{-HexCo...Br}$ ), цетил ( $\text{CetCo...Br}$ ). Их синтез и характеристики описаны ранее [7–10]; условная "оптическая" чистота синтезированных комплексов, определенная методом капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием при  $\lambda = 310 \text{ нм}$ , во всех случаях была не ниже 98.5%. Эмульгатор – алкилсульфонат натрия (E-30)  $n\text{-C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$  (Германия), а также ингибиторы – дифенилпикрилгидразил (ДФПГ), гидрохинон и бензохинон фирмы "Merck", применяли без дополнительной очистки.

Скорость разложения хелатов органокобальта в водных средах определяли на спектрофотометре Lambda 20 фирмы "Perkin-Elmer" с оптическим разрешением 0.1 нм при скорости сканирования 240 нм/мин и ширине входной щели монохроматора 2.0 нм. Длина волны 330–340 нм. Концентрацию кобальта методом эмиссионной спектрометрии индуктивно-связанной плазмы измеряли на спектрометре "Liberty-150" фирмы "Varian". Длина волны эмиссии 228.6 нм. В качестве мономера использовали стирол, ингибиравший 1 мас. % гидрохинона. Навеску комплекса органокобальта (из расчета 0.028 мас. % от массы мономера) помещали в смесь мономера и водной фазы с объемным соотношением 1 : 1 и перемешивали в делительной воронке на аппарате для встряхивания в течение 0.5 ч. Часть образовавшейся эмульсии отбирали, подкисляли соляной кислотой до  $\text{pH } 1$  и перемешивали в течение 5 мин в тех же условиях. После разделения эмульсии отбирали водную и мономерную фазы и проводили измерения.

Скорость эмульсионной полимеризации находили дилатометрически. Характеристическую вязкость растворов полимеров определяли вискозиметрическим методом (растворитель толуол,  $25^\circ\text{C}$ ).



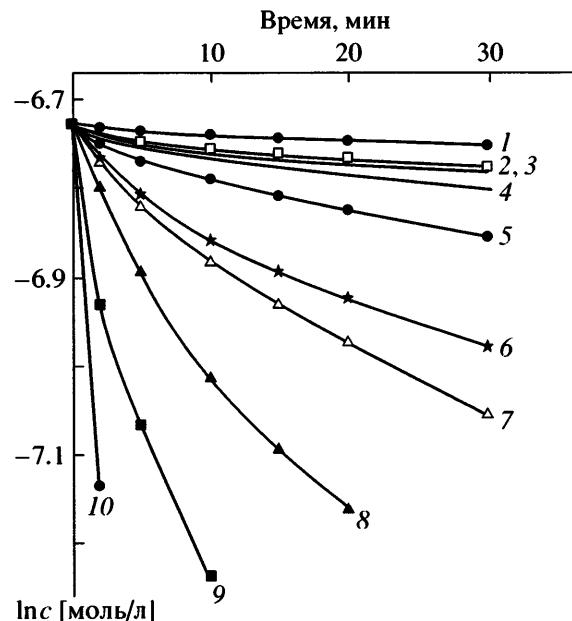
**Рис. 1.** Электронный спектр поглощения хелата органокобальта с октильным лигандом: 1 – исходный комплекс, 2 – комплекс, разложенный на 85%, A – оптическая плотность.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Была изучена кинетика распада хелатов органокобальта в интервале значений pH 2.2–7.0. Исследования проводили в кислых средах, так как именно в этих средах гомолитический распад протекает наиболее эффективно.

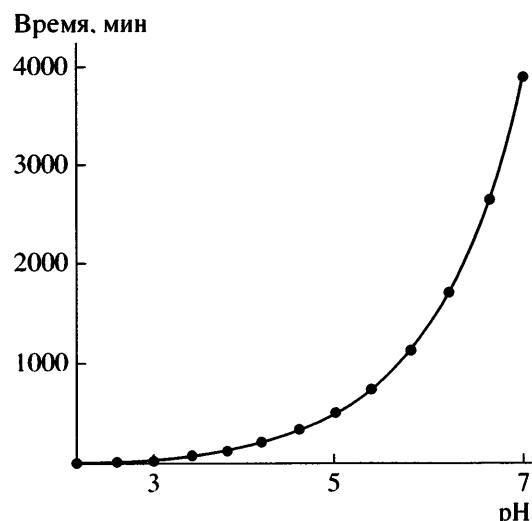
Комплексы алкилкобальта растворяли в цитратно-ацетатных буферных растворах с различным значением pH и снимали спектры их поглощения в диапазоне длины волн  $\lambda = 280\text{--}400$  нм (рис. 1). Видно, что вид спектра в выбранном диапазоне длины волн не изменяется при уменьшении pH от 7.0 до 2.2, а максимальная интенсивность пика спектра поглощения наблюдается при длине волны 330–340 нм, которая и была выбрана для дальнейших исследований.

На рис. 2 в качестве примера приведены кривые распада хелата органокобальта с октильным лигандом в полулогарифмических координатах при различных значениях pH. Видно, что скорость распада хелата органокобальта с октильным лигандом сильно зависит от кислотности среды – чем ниже pH, тем выше скорость распада



**Рис. 2.** Изменение логарифма концентрации хелата органокобальта с октильным лигандом при  $20^{\circ}\text{C}$  и различной кислотности водной фазы. Исходная концентрация комплекса  $1.2 \times 10^{-3}$  моль/л. pH 6.2 (1), 5.4 (2), 2.0 (3), 4.6 (4), 4.2 (5), 3.8 (6), 3.4 (7), 3.0 (8), 2.6 (9) и 2.2 (10).

комплексов. Зависимость скорости распада инициаторов от времени при низких значениях pH (pH 2.2) имеет крутой криволинейный участок в первые минуты и приближается к линейной зависимости с увеличением pH (pH 7.0). При этом в



**Рис. 3.** Зависимость периода полураспада хелата органокобальта с октильным лигандом от pH водной фазы.  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

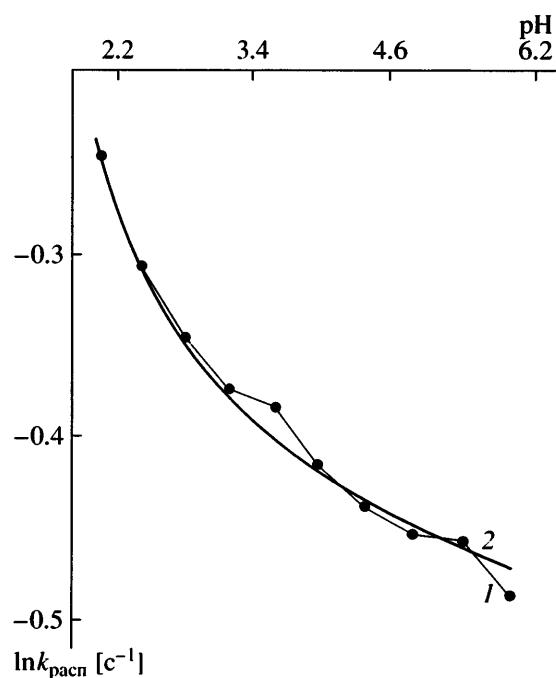


Рис. 4. Зависимость логарифма константы скорости распада  $k_{\text{pacn}}$  от pH: 1 – экспериментальная кривая, 2 – теоретическая кривая степенной функции.  $T = 20^\circ\text{C}$ .

кислых средах (pH 2.2) за 3 ч в отсутствие мономера распадается ~90% комплекса, в нейтральной среде за такое же время распадается лишь около 7% этого комплекса.

Зависимость периода полураспада хелата органокобальта с октильным лигандом от значения pH водной среды приведена на рис. 3. Здесь также отчетливо видно, что с уменьшением pH среды распад хелата органокобальта существенно ускоряется.

Таблица 1. Распределение хелатов органокобальта с различными алкильными лигандами между фазами стирол–вода (объемное соотношение фаз 1 : 1)

Хелаты органокобальта	Содержание хелатов (%) в фазе	
	мономера	воды
EtCo...Br	0.13/0	99.87/100
i-PrCo...Br	0.24/0	99.76/100
OctCo...Br	12.9/0.15	87.1/99.85
CetCo...Br	74/2.7	26/97.3

Примечание. В числителе – исходная фаза, в знаменателе – подкисленная.

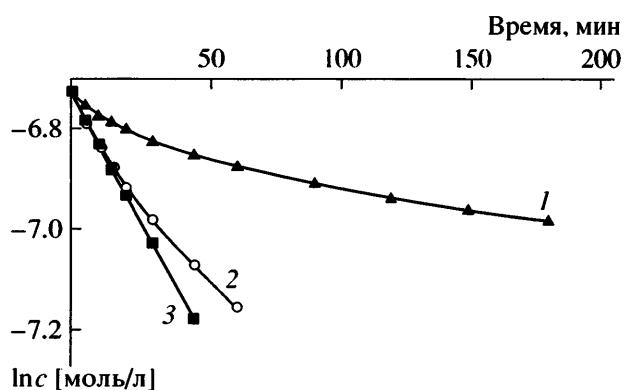


Рис. 5. Изменение логарифма концентрации хелатов органокобальта с различными лигандами от времени. Исходная концентрация комплексов  $1.2 \times 10^{-3}$  моль/л, pH 3.8: 1 – [CetCo...Br], 2 – [OctCo...Br], 3 – [EtCo...Br].  $T = 20^\circ\text{C}$ .

По полученным результатам были определены константы распада комплекса с октильным лигандом при  $20^\circ\text{C}$  и различных pH водной фазы с помощью графического метода по тангенсу угла наклона линии в координатах  $\ln c = f(\tau)$  (рис. 4), где  $c$  – концентрация комплекса в данный момент времени,  $\tau$  – время реакции.

Из приведенных на рис. 4 данных видно, что в диапазоне pH 2.2–7.0 константа распада органокобальта с октильным лигандом изменяется более, чем на три порядка, от  $\sim(3 \times 10^{-3})$  до  $\sim(6 \times 10^{-6}) \text{ с}^{-1}$ , т.е. pH является мощным фактором влияния на распад комплексов данного типа. Профиль экспериментальной кривой в кислых и нейтральных средах совпадает с теоретическим и приближается к показательной функции.

Кроме pH среды большое влияние на скорость распада хелатов органокобальта оказывает природа алкильного лиганда. Эти исследования проводили при pH 3.8. Как видно из рис. 5, скорость распада уменьшается в ряду хелатов органокобальта с Et-, Oct-, Cet-лигандами. Наблюдаемая зависимость определяется  $k_{\text{pacn}}$  хелатов органокобальта с алкильными заместителями, которая в свою очередь зависит от индуктивности, донорных свойств алкильных лигандов и наличия стericических затруднений, возникающих при распаде комплекса. Константы скорости распада комплексов с этильным, октильным и цетильным лигандами, полученные при  $20^\circ\text{C}$ , составляют  $1.69 \times 10^{-4}$ ,  $1.39 \times 10^{-4}$  и  $2.42 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ .

Различное строение выбранных для исследования хелатов органокобальта предполагает их разное поведение на границе раздела фаз мономер–вода. В связи с этим необходимо было оценить растворимость хелатов органокобальта с различными лигандами и продуктов их распада в водной и мономерной фазах в зависимости от значения pH водной фазы.

Это определение выполнено методом эмиссионной спектрометрии по методике, описанной выше (табл. 1).

Как видно, в водной фазе находятся почти 100% хелатов органокобальта с этильным и изопропильным лигандами, а хелаты органокобальта с октильным и цетильным лигандами присутствуют и в мономерной фазе. Цетильный комплекс кобальта хорошо растворим в мономерной фазе. Далее в порядке убывания по растворимости в стироле располагаются комплексы кобальта с Oct-, *i*-Pr-, Et-лигандами. При подкислении эмульсии происходит перераспределение комплексов с октильным и с цетильным лигандом в водную фазу, что может быть обусловлено переходом исходной формы комплекса (с этилендиамином) в более гидрофильную диакваформу.

Скорость инициирования является одной из основных характеристик инициаторов. Были найдены скорости инициирования эмульсионной полимеризации стирола хелатами органокобальта с этильным, октильным и циклогексильным лигандами. Для этой цели был использован известный метод ингибиции, заключающийся в том, что скорость ингибиционной полимеризации пропорциональна скорости инициирования [11].

Константу инициирования рассчитывали по уравнению

$$k_i = [In]/(\tau_{ind}[\Pi]_0), \quad (1)$$

где  $[\Pi]_0$  – начальная концентрация инициатора,  $\tau_{ind}$  – время индукционного периода,  $[In]$  – концентрация ингибитора.

Если при распаде одной молекулы инициатора образуется только один радикал, что имеет место в нашем случае, то константа инициирования связана с константой распада инициатора  $k_{расп}$  зависимостью

$$k_i = f k_{расп} \quad (2)$$

Таким образом, простой и доступный метод позволяет по величине экспериментально найденного индукционного периода определить скорость, константу и эффективность инициирования.

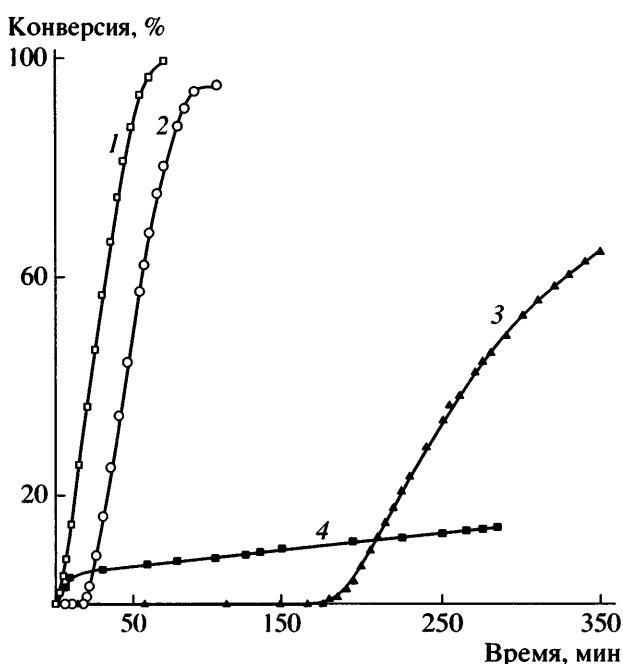
Исследования были начаты с выбора ингибитора, поскольку данный метод корректен лишь в тех случаях, когда ингибитор не вызывает никаких побочных реакций, в частности реакции реинициирования. Критерием отсутствия побочных реакций является пропорциональность величины индукционного периода концентрации ингибитора. Далее ингибитор должен иметь вполне определенную стехиометрию ингибирования.

При эмульсионной полимеризации важно также соответствие между зоной локализации инициатора и ингибитора в какой-либо фазе эмульсии, что в случае инициирования хелатами органокобальта представляет определенную трудность, так как в зависимости от строения комплекса они по-разному распределяются между фазами эмульсии.

Для определения скорости инициирования хелатов органокобальта использовали три ингибитора: стабильный радикал дифенилпикрилгидразил, гидрохинон и бензохинон.

Полимеризацию стирола проводили в присутствии органических комплексов кобальта с октильным и циклогексильным лигандами при 30°C в нейтральной среде (pH 7) и объемном соотношении фаз мономер : вода = 1 : 2. В качестве эмульгатора использовали Е-30, концентрация которого равна 4% в расчете на водную фазу. Концентрация инициаторов составляла 0.028 мол. %, концентрацию ингибиторов варьировали.

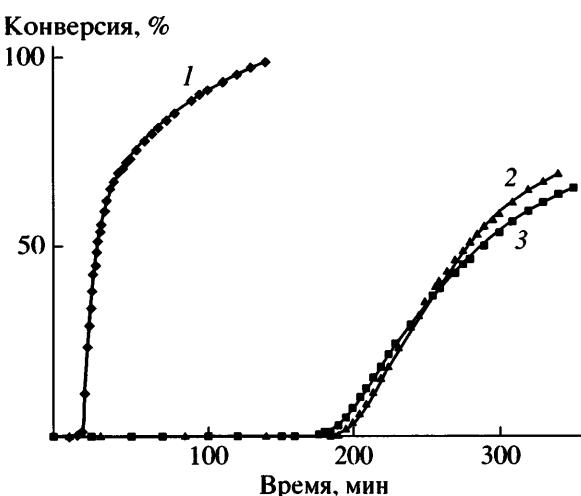
Кинетические кривые полимеризации стирола в присутствии OctCo...Br и трех исследованных ингибиторов показаны на рис. 6. Как видно из кривой 4, при полимеризации стирола, ингибиованной ДФПГ, индукционный период вообще отсутствует, а скорость полимеризации низкая в течение длительного периода времени. По-видимому, это связано с наличием объемных заместителей в свободном радикале ДФПГ. Образующиеся алкильные радикалы захватываются радикалами ДФПГ, но полученное соединение не является стабильным, и часть высвободившихся радикалов участвует в реакции реинициирования. Кроме того, ДФПГ является неустойчивым и лег-



**Рис. 6.** Изменение конверсии в процессе полимеризации стирола, инициированной 0.24 мас. % OctCo...Br без ингибитора (1) и в присутствии 0.06 мас. % гидрохинона (2), 0.006 мас. % бензохинона (3), а также 0.024 мас. % ДФПГ (4). Соотношение фаз мономер : вода равно 1 : 2, [E-30] = 4%, pH 7, T = 30°C.

ко вступает в многочисленные побочные реакции, продукты которых играют роль слабых ингибиторов.

Далее в качестве ингибитора был использован гидрохинон (рис. 6, кривая 2). Заметный индукционный период (~25 мин) наблюдался только в присутствии значительных количеств гидрохинона (0.06 и 0.08 мас. %, что соответствует мольному соотношению инициатора к ингибитору 1 : 2 и 1 : 3). Как известно [11], гидрохинон активен в качестве ингибитора лишь при наличии примесей кислорода, роль которого заключается в окислении гидрохинона до хинона. В нашей системе кислород содержится в очень незначительных количествах, поэтому ингибирование почти не происходит. Таким образом, данный ингибитор непригоден для расчета скоростей инициирования.



**Рис. 7.** Изменение конверсии в процессе полимеризации стирола, инициированной c-HexCo...Br (1), EtCo...Br (2) и OctCo...Br (3) в присутствии 0.013 (1) и 0.006 мас. % бензохинона (2, 3).

онный период (~25 мин) наблюдался только в присутствии значительных количеств гидрохинона (0.06 и 0.08 мас. %, что соответствует мольному соотношению инициатора к ингибитору 1 : 2 и 1 : 3). Как известно [11], гидрохинон активен в качестве ингибитора лишь при наличии примесей кислорода, роль которого заключается в окислении гидрохинона до хинона. В нашей системе кислород содержится в очень незначительных количествах, поэтому ингибирование почти не происходит. Таким образом, данный ингибитор непригоден для расчета скоростей инициирования.

**Таблица 2.** Индукционный период, скорость инициирования и константа скорости инициирования полимеризации стирола в присутствии различных комплексов кобальта в качестве инициатора (ингибитор – бензохинон, соотношение фаз мономер : вода = 1 : 2, [E-30] = 4%, T = 30°C, pH 7, [I] =  $4.8 \times 10^{-3}$  моль/л стирола)

Инициатор	[Бензохинон] × 10 <sup>4</sup> моль/л	τ <sub>ind</sub> -мин	W <sub>i</sub> × 10 <sup>7</sup> , моль/л с	k <sub>i</sub> × 10 <sup>-5</sup> , с <sup>-1</sup>	M <sub>η</sub> × 10 <sup>-6</sup>
EtCo...Br	5.0	170	1.0	2.08	6.70
	2.5	79	1.06	2.2	6.53
OctCo...Br	5.0	160	1.04	2.16	5.46
	2.5	82	1.02	2.12	5.28
c-HexCo...Br	11.1	10	37	77.1	1.84
	5.6	5	37.9	79.0	1.57
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [14]	[E-30] = 1%, T = 50°C, [I] = 0.2% к воде		7	–	0.41*
Гидроперекись бутил-изопропенилбензола [14]	[E-30] = 6%, T = 50°C, [I] = $4.2 \times 10^{-2}$ моль/л		1	–	0.13*

\* Коэффициент полимеризации n.

Следующим ингибитором при полимеризации стирола был бензохинон. Инициаторами служили EtCo...Br, с-HexCo...Br и OctCo...Br, мольная концентрация которых составляла  $4.8 \times 10^{-3}$  моль/л (рис. 7). При измерениях использовали концентрацию бензохинона 0.006 и 0.013 мас. %. Из полученных данных отчетливо видно, что только бензохинон проявил себя в данной системе сильным ингибитором, пригодным для определения скорости инициирования полимеризации.

В табл. 2 приведены значения индукционных периодов, рассчитанные скорости инициирования и константы скорости инициирования. Считали, что стехиометрический коэффициент бензохинона по отношению к хелатам органокобальта равен двум (одна молекула бензохинона захватывает два радикала).

Исходя из значения энергии активации распада хелата органокобальта, равного 124.4 кДж/моль [12, 13], и наших экспериментальных данных, была найдена константа скорости распада комплекса кобальта с октильным лигандом при 30°C, которая составила  $2.28 \times 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. Эффективность инициирования этого комплекса  $f = 0.95$ , что соответствует представлениям о распаде комплексов кобальта с тридентатным лигандом с образованием только одного инициирующего радикала, который характеризуется отсутствием “эффекта клетки”.

Полученные результаты показывают преимущества инициирования эмульсионной полимеризации хелатами органокобальта по сравнению с известными инициаторами. Из табл. 2 видно, что близкие значения скоростей инициирования процесса полимеризации, достигаемые в присутствии этих инициаторов, наблюдаются для органических комплексов кобальта при значительно меньшей (30°C по сравнению с 50°C) температуре процесса и при концентрации инициатора в 5–10 раз ниже, чем у персульфата калия и гидроперекиси бутилизопропилбензола.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mironov E.A., Tsar'kova M.S., Pisarenko E.I., Gritskova I.A., Levitin I.Ya. // Abstrs. Mark Vol'pin Memorial

Int. Symp. “Modern Trends in Organometallic and Catalytic Chemistry”. Moscow, 2003. P. 110.

2. Царькова М.С., Кушлянский Д.А., Крючков В.А., Грицкова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1999. Т. 41. № 9. С. 1520.
3. Рогова Е.В., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Цикалова М.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 9. С. 1570.
4. Рогова Е.В., Царькова М.С., Грицкова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 1. С. 120.
5. Писаренко Е.И., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Сиган А.Л. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 1. С. 24.
6. Писаренко Е.И., Царькова М.С., Грицкова И.А., Левитин И.Я., Сиган А.Л., Миронов Е.А. Пат. 2257399 Россия. // Б.И. 2005. № 21. С. 96.
7. Левитин И.Я., Сиган А.Л., Цикалова М.В., Вольгин М.Е., Царькова М.С., Куэнцов А.А., Грицкова И.А. Пат. 2070202 Россия. // Б.И. 1996. № 34. С. 198.
8. Levitin I.Ya., Tsikalova M.V., Bakhmutov V.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.T., Vol'pin M.E. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 330. № 1–2. P. 161.
9. Nesterenko P.N., Levitin I.Ya., Tsikalova M.V., Vol'pin M.E. // Inorg. Chim. Acta. 1995. V. 240. № 1–2. P. 665.
10. Nesterenko P., Levitin I., Chernoglazova N., Paskonova E., Penner N., Tsikalova M. // Inorg. Chim. Acta. 1998. V. 280. № 1–2. P. 295.
11. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2003. С. 201.
12. Рогинский В.А. Изучение инициирующей и катализитической способности биологически-активных комплексов кобальта. Отчет для международной некоммерческой организации содействия коoperationи ученых (фонд INTAS). 1996.
13. Рогинский В.А. // Кинетика и катализ. 1996. Т. 37. № 4. С. 521.
14. Медведев С.С., Хомиковский П.М., Шейнкер А.П., Заболотская Е.В., Бережной Г.Д. Проблемы физической химии. М.: Госхимиздат, 1958. Вып. 1. С. 8.

## Organocobalt Chelates as Initiators of Emulsion Polymerization of Styrene

**M. S. Tsar'kova<sup>a</sup>, I. A. Gritskova<sup>a</sup>, I. Ya. Levitin<sup>b</sup>, A. L. Sigan<sup>b</sup>, and A. V. Kolyachkina<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology,  
pr. Vernadskogo 86, Moscow, 117571 Russia*

<sup>b</sup>*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia  
e-mail: alina871@yandex.ru*

**Abstract**—The kinetics of decomposition of organocobalt chelates in the pH range of 2.2–7.0 has been studied. It has been shown that the rate constant of decomposition of the octyl chelate complex at 20°C changes from  $\sim 3 \times 10^{-3}$  to  $\sim 6 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  in the above pH range. The rate constants of decomposition of complexes with ethyl, octyl, and cetyl ligands, as estimated at 20°C and pH 8.3, are  $1.69 \times 10^{-4}$ ,  $1.39 \times 10^{-4}$ , and  $2.42 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , respectively. As evidenced by emission spectrometry measurements, ~100% of organocobalt chelates with ethyl and isopropyl ligands occur in the aqueous phase, while organocobalt chelates with octyl and cetyl ligands are partitioned between monomer and aqueous phases. The rates of initiation of the emulsion polymerization of styrene have been measured by the inhibited polymerization procedure. It has been demonstrated that among three tested compounds (diphenyl picryl hydrazyl, hydroquinone, and benzoquinone), benzoquinone has been found to be a suitable inhibitor for the polymerization under study. The rates of initiation of styrene polymerization at 30°C for organocobalts with ethyl, octyl, and cyclohexyl ligands are  $1.0 \times 10^{-7}$ ,  $1.04 \times 10^{-7}$ , and  $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol/(l s)}$ , respectively. The rate constant of decomposition of the organocobalt complex with the octyl ligand at 30°C is  $2.28 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , and the efficiency of initiation with this complex is 0.95.