

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 667.287.541:667.287.537

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ РЯДА
ОКТАКАРБОКСИФТАЛОЦИАНИНОВ МЕТАЛЛОВ

С. А. Борисенкова, Е. А. Батанова, Л. И. Соловьева, С. А. Михаленко, О. Л. Калия

(кафедра химии нефти и органического катализа)

Исследовано влияние природы центрального атома металла на кинетику и механизм окислительной деструкции октакарбокситфаллоцианинов в водно-щелочных средах.

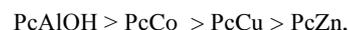
Ранее [1, 2] нами была изучена окислительная деструкция октакарбокситфаллоцианина кобальта (PcCo) в водно-щелочных средах и предложен механизм процесса. В настоящей работе мы исследовали влияние природы центрального атома металла на кинетику этой реакции.

В качестве объектов были выбраны 4,5-октакарбоксамещенные фталлоцианины цинка (PcZn), меди (PcCu) и алюминия (PcAlOH). Контроль за состоянием комплексов в растворе и кинетикой процесса осуществляли спектрофотометрически. Вид спектров позволяет утверждать, что все изученные комплексы в исследованных интервалах концентраций реагентов образуют истинные растворы мономерных форм натриевых солей фталлоцианинкарбоновых кислот. В ходе кинетических исследований для этих комплексов были определены порядки реакции по PcM, NaOH и O₂.

Закономерности, полученные для PcZn и PcCu, оказались аналогичными наблюдавшимся для PcCo [1]: порядок реакции по PcM – первый, по NaOH – третий; зависимость скорости реакции от парциального давления кислорода описывается

кривой с насыщением, что свидетельствует об образовании комплекса PcM·O₂. Для PcAlOH: порядок по комплексу первый, а по щелочи, как и следовало ожидать на основании ранее предложенного механизма, – второй (таблица). В серии специально поставленных экспериментов было подтверждено, что вид кинетического уравнения деструкции и его параметры не зависят в изученном интервале условий от ионной силы раствора.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что предложенный нами механизм процесса окислительной деструкции фталлоцианинов в водно-щелочных средах не является уникальным для PcCo, а характерен, по-видимому, для всех фталлоцианинов. Ряд уменьшения стабильности (COONa)₈PcM, основанный на полученных данных



нуждается в трактовке на основе сопоставления его с фундаментальными константами соответствующих комплексов, которые будут определены в ходе дальнейших исследований.

Кинетические порядки и эффективные константы скорости деструкции фталлоцианинов в водно-щелочных средах ($P_{\text{O}_2} = 18 \text{ кПа}$, $T = 36^\circ$)

Исследованный комплекс	Интервалы концентраций		Порядок реакции по		$K_{\text{эф}} = W/[PcM], \text{с}^{-1}$ ($C_{\text{NaOH}} = 0,9 \text{ М}$)
	PcM·10 ⁵ , М	NaOH, М	PcM	NaOH	
(COONa) ₈ PcCo	0,9 5,0	0 11,0	I	III	0,9·10 ⁻⁵
(COONa) ₈ PcCu	0,5 3,0	0 2,0	I	III	7,7·10 ⁻⁵
(COONa) ₈ PcZn	0,5 2,5	0 2,4	I	III	9,7·10 ⁻⁵
(COONa) ₈ PcAl(OH)	0,5 2,5	0 8,0	I	II	0,7·10 ⁻⁵

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Borisenkova S.A., Girenko E.G., Denisova E.P., Kaliya O.L., Lukyanets E.A., Vorozhtsov G.N. 2-nd International Symposium on Phthalocyanines. Edinburg, Scotland, 21-23 September, 1998. Book of abstracts. P. 40.
2. Borisenkova S.A., Batanova E.A., Girenko E.G., Denisova E.P., Kaliya O.L., Lukyanets E.A., Vorozhtsov G.N. // Journal of Porphyrins and Phthalocyanines. 2000 (в печати).

Поступила в редакцию 01.03.2000