

П.А.Стужин, Е.А.Поздышева, О.В.Мальчугина,
И.А.Попкова, К.Эрколани^а

ТЕТРАКИС(ТИАДИАЗОЛО)ПОРФИРАЗИНЫ

3*. ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ И УСТОЙЧИВОСТИ ТЕТРАКИС-3,4-(1,2,5-ТИАДИАЗОЛО)ПОРФИРАЗИНА В СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРАХ

Методом АМ1 определены величины протонного сродства различных типов донорных центров в молекуле тетракис-3,4-(1,2,5-тиадиазоло)порфиразина $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ и показано, что протонирование *мезо*-атомов азота является предпочтительным. Спектрофотометрическим методом установлено, что в этом соединении основность *мезо*-атомов азота порфиразинового макроцикла сильно понижена и в среде CF_3COOH они вступают лишь в незавершенное кислотно-основное взаимодействие (КОВ), образуя кислотные сольваты, а завершённое КОВ (протонирование) наблюдается лишь в присутствии H_2SO_4 . Методом спектрофотометрического титрования в среде $CF_3COOH-H_2SO_4$ определены константы основности *мезо*-атома азота. Изучена кинетика деструкции макроциклического хромофора в конц. H_2SO_4 и предложен ее возможный механизм.

Ключевые слова: порфиразины, 1,2,5-тиадиазол, АМ1 расчеты, основные свойства, протонное сродство, электронные спектры поглощения.

Порфиразины (H_2PA) являются многоцентровыми основаниями, в которых имеющиеся донорные центры – два внутренних пирролениновых атома азота и четыре мостиковых *мезо*-атома азота – включены в единую сопряженную π -систему макроцикла и их основные свойства сильно взаимосвязаны и взаимозависимы [3, 4]. При аннелировании в β,β -положения пиррольных колец азотсодержащих гетероциклов, как это имеет место, например, в случае давно уже известных тетра(пиридино)- или тетра(пиразино)порфиразинов, $H_2\{(Py)_4PA\}$ и $H_2\{(Puz)_4PA\}$ [5], в сопряженной системе появляются дополнительные донорные центры, также способные к участию в кислотно-основном взаимодействии (КОВ). Недавно [1] нами был получен новый порфиразин с аннелированными 1,2,5-тиадиазольными кольцами – тетракис-3,4-(1,2,5-тиадиазоло)порфиразин, $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ (рис. 1). В настоящей работе мы изучили его основные свойства.

В растворителях нейтрального характера (хлорбензол, дихлорметан) $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ растворим очень плохо. В растворителях основного или протонодонорного характера за счет сильной специфической сольватации

* Сообщения 1, 2 см. [1, 2].

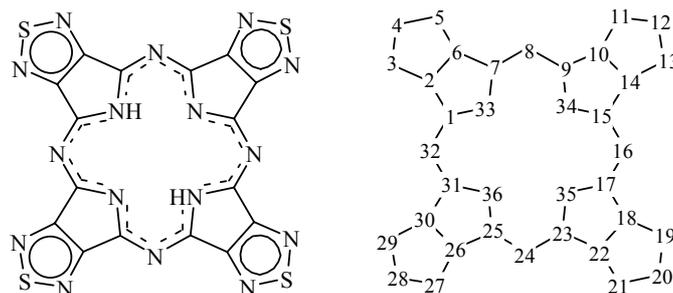
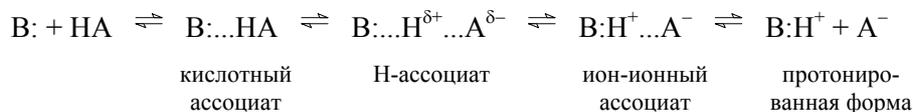


Рис. 1. Структурная формула тетраakis-3,4-(1,2,5-триадиазоло)порфирина, $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ и использованная схема нумерации атомов

кислотных и основных центров молекулы растворимость существенно увеличивается. Так, в пиридине наблюдается очень сильная сольватация связей N–H и образование так называемой "пиридиниевой соли" $2Py \cdot H_2\{(SN_2)_4PA\}$ [1].

В протонодонорных средах (карбоновые кислоты) растворимость возрастает за счет кислотной сольватации донорных атомов азота (внутрициклические пирролениновые (N_{pyr}), мезо-атомы азота (N_{meso}) и атомы азота триадиазольных фрагментов (N_{het})). В сильнопротонодонорных средах (растворы минеральных кислот), помимо кислотной сольватации (незавершенное КОВ), может также происходить перенос протона к донорному центру внутри сольватной оболочки за счет пересольватации с образованием Н-ассоциатов и ион-ионных ассоциатов (завершенное КОВ) и диссоциация ионного ассоциата с образованием ионизированной протонированной формы:



Поскольку все кислотные и основные центры $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ входят в состав единого макроциклического π -хромофора процессы КОВ сильно отражаются на виде и положении полос в электронных спектрах поглощения (ЭСП). Исследование зависимости ЭСП порфиразинов от кислотности и ионизирующей способности среды позволяет определить локализацию процессов КОВ и количественно оценить основные свойства [3, 6].

ЭСП $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ в нейтральных растворителях характеризуются наличием расщепленной Q -полосы поглощения ($\lambda(Q_x) = 653$, $\lambda(Q_y) = 641$ нм), что типично для порфиразинов с D_{2h} симметрией π -хромофора (рис. 2, спектр 1). Величина расщепления $\Delta E(Q) = 290 \text{ см}^{-1}$ гораздо меньше, чем в незамещенном порфираине H_2PA или фталоцианине H_2Pc ($\Delta E(Q) = 2180$ и 730 см^{-1} соответственно [7]). Это объясняется сильным электроакцепторным действием аннелированных триадиазольных фрагментов и, как следствие этого, усилением внутримолекулярных связей Н во внутренней полости макроцикла. В ЭСП "пиридиниевой соли" $2Py \cdot H_2\{(SN_2)_4PA\}$ (рис. 2, спектр 2) исчезает расщепление длинноволновой Q -полосы поглощения и он становится аналогичным ЭСП металлокомплексов, имеющих D_{4h} симметрию.

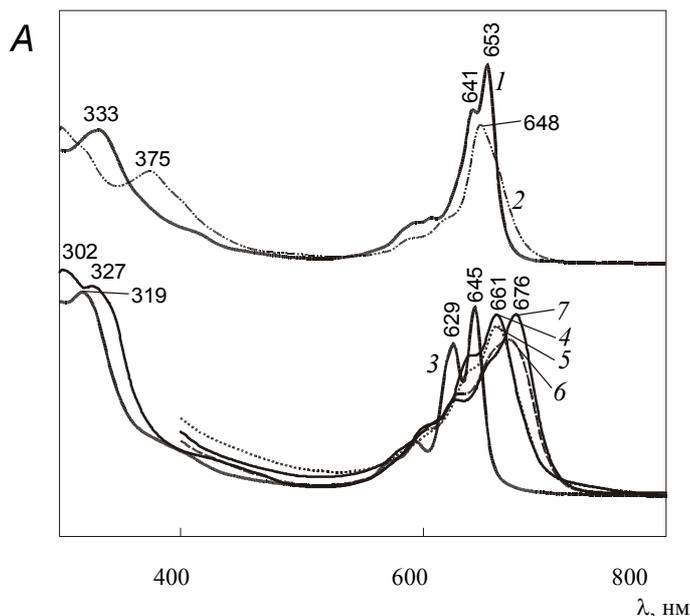


Рис. 2. ЭСП $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ в хлорбензоле (1), пиридине (2), CF_3COOH (3), (с 96%) водной H_2SO_4 (4), 100% H_2SO_4 (5), $ClSO_3H$ (6), 35% олеуме (7)

В ЭСП растворов $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ в муравьиной и трифторуксусной кислотах (рис. 2, спектр 3) наблюдается небольшой гипсохромный сдвиг Q -полос поглощения ($\lambda(Q_x) = 647$, $\lambda(Q_y) = 634$ в $HCOOH$ и $\lambda(Q_x) = 645$, $\lambda(Q_y) = 629$ нм в CF_3COOH) и увеличение $\Delta E(Q)$ до 320–390 cm^{-1} . В среде конц. водной H_2SO_4 (рис. 2, спектр 4) максимум Q -полосы поглощения смещается bathochромно до $\lambda(Q_x) = 661$ –662 и $\lambda(Q_y) = 639$ –641 нм ($\Delta E(Q) = 470$ cm^{-1}). При увеличении концентрации H_2SO_4 от 90 до 100% полоса Q_y становится менее выраженной и превращается в плечо (рис. 2, спектр 5). В 35% олеуме максимум Q -полосы поглощения смещается далее bathochромно до 676 нм (рис. 2, спектр 7). В хлорсульфоновой кислоте Q -полоса уширена и имеет максимум около 670 нм (рис. 2, спектр 6).

Следует отметить, что в конц. водной H_2SO_4 макроцикл оказывается неустойчивым и подвергается быстрой деструкции с образованием бесцветных продуктов (рис. 3). Скорость деструкции практически не зависит от концентрации H_2SO_4 в пределах 92–98% (см. табл. 1), однако в 100% H_2SO_4 , и в особенности в олеуме устойчивость макроцикла резко возрастает.

Спектральные изменения, происходящие при КОВ с донорными центрами в молекуле порфиразина, достаточно хорошо качественно описываются на основе простой четырехорбитальной модели ЭСП протонированных форм порфиразинов [3, 6]. Согласно этой модели завершённое КОВ с мезо-атомами азота N_{meso} порфиразинов должно приводить к bathochромному сдвигу Q -полос поглощения. Гипсохромный сдвиг может теоретически наблюдаться при протонировании внутрциклических пирролениновых атомов азота N_{pyr} , как это имеет место, например, в случае порфиринов и их мезо-моноазазамещенных [3, 4, 6].

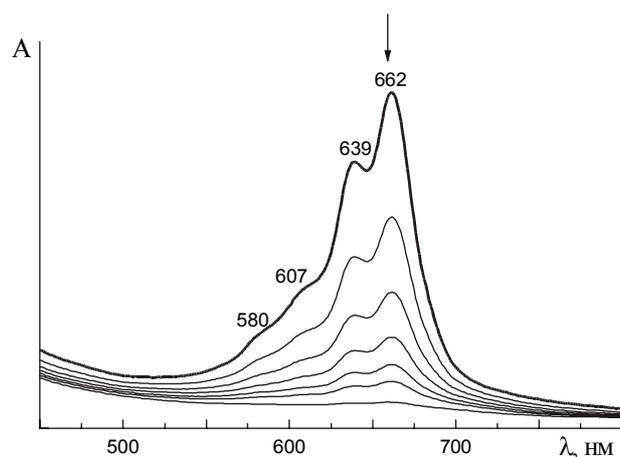


Рис. 3. Изменение ЭСП раствора $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ в водной (с 94%) H_2SO_4 с течением времени

Т а б л и ц а 1

Кинетические параметры деградации $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ в водных растворах конц. H_2SO_4

Концентрация H_2SO_4 , %	Концентрация H_3O^+ , моль/л	$\lg [H_3O^+]$	T, К	$k_{эф} \cdot 10^3$, c^{-1}	$E_{акт}$, кДж/моль	$-\Delta S^\ddagger$, Дж/моль·К
92.03	6.62	0.82	288	4.17 ± 0.07	47 ± 3	135 ± 10
			298	8.41 ± 0.45		
			308	14.93 ± 1.43		
92.90	6.14	0.79	288	4.41 ± 0.15	47 ± 7	135 ± 14
			298	9.41 ± 0.94		
			308	15.78 ± 0.95		
93.75	5.72	0.75	288	4.29 ± 0.27	50 ± 5	125 ± 17
			298	9.21 ± 0.87		
			308	16.59 ± 0.49		
94.47	5.27	0.72	288	4.55 ± 0.01	47 ± 1	133 ± 2
			298	8.86 ± 0.54		
			308	16.52 ± 0.43		
95.61	4.4	0.64	288	4.75 ± 0.11	43 ± 9	150 ± 25
			298	9.77 ± 0.36		
			308	15.04 ± 0.61		
96.68	3.5	0.54	288	4.58 ± 0.17	44 ± 8	145 ± 23
			298	9.50 ± 0.62		
			308	15.12 ± 0.75		
97.78	2.22	0.34	288	4.58 ± 0.11	46 ± 2	138 ± 7
			298	8.61 ± 0.43		
			308	15.93 ± 0.61		
Среднее значение			288	4.47 ± 0.39	46 ± 9	137 ± 30
			298	9.11 ± 1.02		
			308	15.70 ± 0.89		

Однако при этом вследствие повышения симметрии π -хромофора расщепление Q -полосы должно уменьшаться (монопротонирование) или исчезать вовсе. Более того, как было недавно показано [4], для диапорфиринов и порфиразинов, в отличие от собственно порфиринов, при протонировании двух N_{pyr} атомов с образованием симметричного дикатиона наблюдается не гипсохромный, а батохромный сдвиг Q -полосы поглощения. К гипсохромному сдвигу Q -полосы может приводить КОВ с атомами азота тиadiaзольных фрагментов N_{het} , поскольку оно усиливает их электроноакцепторное действие на порфиразиновый макроцикл. Однако кислотные свойства HCOOH и CF_3COOH (функция кислотности Гаммета $H_0 = -2.22$ и -3.03 , соответственно, [8, 9]) явно недостаточны для протонирования атомов азота тиadiaзольных фрагментов ($pK_a = -4.9$ для 1,2,5-тиadiaзола [10]). Поэтому можно полагать, что в среде 100% CF_3COOH наблюдается лишь незавершенное КОВ со всеми донорными центрами молекулы, т. е. их кислотная сольватация, сопровождаемая сольватохромным эффектом (гипсохромный сдвиг) и приводящая к ослаблению внутримолекулярных связей Н (увеличение расщепления Q -полосы). Интересно отметить, что наличие воды в CF_3COOH усиливает сольватохромный эффект. Так, если продажную CF_3COOH дополнительно не осушать (перегонка над конц. H_2SO_4), то полоса Q_x наблюдается при 642, а Q_y при 624 нм ($\Delta E(Q) = 450 \text{ см}^{-1}$).

Нами было проведено спектрофотометрическое титрование $\text{H}_2\{(\text{SN}_2)_4\text{PA}\}$ в среде $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$. Повышение кислотности, происходящее при добавлении H_2SO_4 к CF_3COOH , приводит к батохромному сдвигу Q -полос поглощения ($\lambda(Q_x) = 657$, $\lambda(Q_y) = 634$ нм, $\Delta E(Q) = 550 \text{ см}^{-1}$), причем в картине спектральных изменений наблюдаются четкие изобестиические точки (рис. 4). Такой характер спектральной эволюции свидетельствует о протекании в этих условиях завершеного процесса КОВ (протонирования) по одному из мезо-атомов азота.

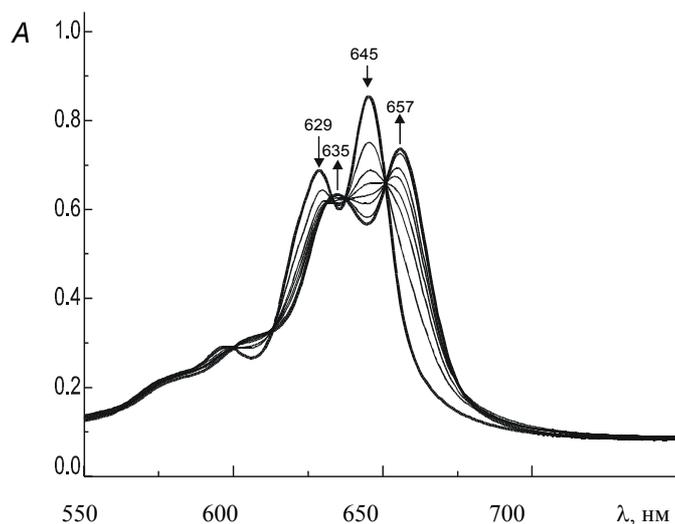


Рис. 4. Изменение ЭСП $\text{H}_2\{(\text{SN}_2)_4\text{PA}\}$ в среде $\text{CF}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{SO}_4$ при $H_0 = -3.03, -3.4, -3.82, -3.92, -4.09, -4.21, -4.83, -5.28$

Локализация первой стадии протонирования $\text{H}_2\{(\text{SN}_2)_4\text{PA}\}$ на одном из

мезо-атомов азота подтверждается и данными модельных квантово-химических расчетов. Для оценки теплот образования и сродства к протону различных азотистых оснований успешно применяется полуэмпирический метод AM1 [11, 12]. Мы использовали этот метод для сравнения устойчивости монопротонированных форм $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ (табл. 2). Оказалось, что на первой стадии КОВ протонирование по одному из *мезо*-атомов азота (рис. 5а) более выгодно, чем по атомам азота тиadiaзольных фрагментов (на 22 и 39 кДж/моль для тиadiaзольных циклов, аннелированных к пиррольному (рис. 5б) и пирролениновому кольцам соответственно). Протонирование внутрициклического пирроленинового атома азота N_{pyr} также менее выгодно (на 31 кДж/моль), чем *мезо*-атома, и кроме того приводит к существенному нарушению планарной структуры макроцикла (рис. 5в). Интересно отметить, что по данным расчета протонное сродство *мезо*-атомов азота порфиразинового макроцикла снижается на 37 кДж/моль при аннелировании 1,2,5-тиadiaзольных фрагментов, а атомы азота последних несколько увеличивают свою основность (на 16 кДж/моль). Величины протонного сродства различных порфиразинов, полученные расчетным методом для газовой фазы хорошо согласуются с экспериментальными данными для растворов в протонодонорных средах.

Используя известные значения функции кислотности Гаммета H_0 для среды $H_2SO_4-CF_3COOH$ [9, 13, 14], по уравнению Гаммета мы определили константу основности *мезо*-атома азота в $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ $pK_{a1} = -4.06 \pm 0.15$. Тангенс угла наклона зависимости логарифма индикаторного отношения lgI_n от H_0 оказался близким к единице ($tg\alpha = 1.02$), что подтверждает участие в завершённом процессе КОВ на этой стадии только одного донорного центра. Найденное значение pK_{a1} для $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ меньше, чем соответствующая величина для незамещенного порфиразина H_2PA ($pK_{a1} = +0.15$ [15]) и фталоцианина H_2PctBu_4 ($pK_{a1} = +0.86$ [16]). Это находится в соответствии с расчетными значениями протонного сродства для этих соединений и подтверждает, что аннелированные 1,2,5-тиadiaзольные фрагменты, в отличие от бензольных колец, оказывают сильнейшее акцепторное действие на порфиразиновый макроцикл. В то же время величина pK_{a1} для $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ выше, чем для тетраакс(2,3-пиридино)порфиразина $H_2\{(^{2,3}Py)_4PA\}$ ($pK_{a1} = -8.2$ [17, 18]). Это связано с тем, что в последнем случае в отличие от $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ протонирование атомов азота аннелированных гетероциклов предшествует протонированию *мезо*-атомов азота порфиразинового макроцикла (ср. $pK_a = +5.21$ для пиридина и $pK_{a1} = -4.9$ для 1,2,5-тиadiaзола) и величина $pK_{a1} = -8.2$ характеризует по сути основность *мезо*-атома азота в тетраактоне $H_2\{(^{2,3}PyH^+)_4PA\}$. Согласно данным расчета для $H_2\{(^{2,3}Py)_4PA\}$ протонное сродство пиридиновых атомов азота выше, чем *мезо*-атомов азота (табл. 2).

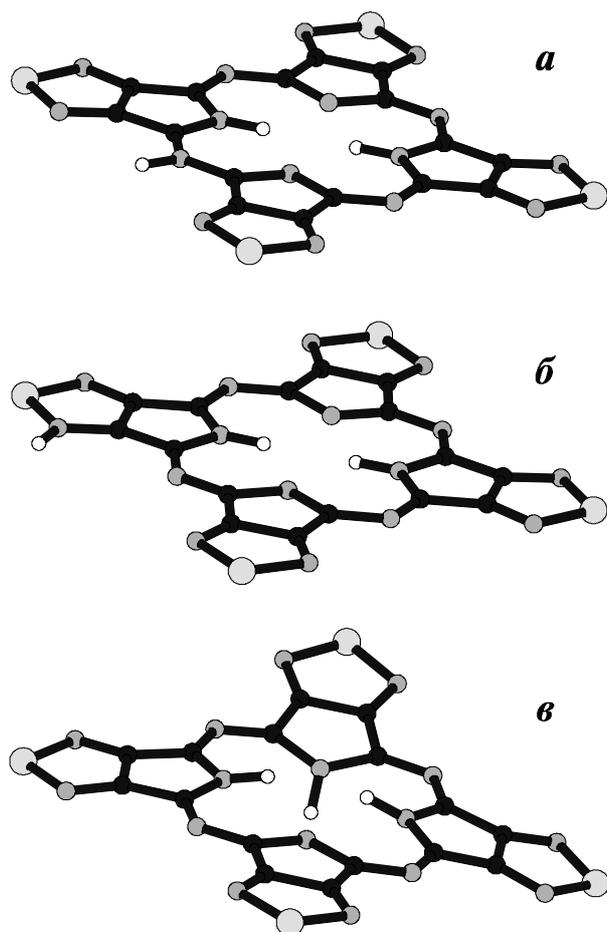


Рис. 5. Строение монопротонированных форм $H_2\{[(SN_2)_4]PA\}$, оптимизированное методом AM1: *a* – 8,33,35- $H_2\{(SN_2)_4PA\}H^+$, *б* – 3,33,35- $H_2\{[(SN_2)_4H]PA\}^+$, *в* – 33,34,35- $H_3\{(SN_2)_4PA\}^+$

КОВ с атомами азота аннелированных 1,2,5-тиадиазольных фрагментов становится, по-видимому, возможным в средах с кислотностью $H_0 < -7$, т. е. при концентрации H_2SO_4 в $CF_3COOH > 1$ моль/л и в водной H_2SO_4 ($c > 80\%$). В ЭСП это отражается в уширении, потере структурности и небольшом bathochromном сдвиге максимума Q -полосы (с 657 до 662 нм). С протонированием тиадиазольных колец связана вероятно и неустойчивость макроциклического хромофора в этой кислотной форме, особенно в водной H_2SO_4 (c 80–98%). Процесс деструкции имеет первый порядок по концентрации порфиразина, но его эффективная константа скорости ($k_{эф}$) практически не зависит от концентрации H_2SO_4 и иона гидроксония H_3O^+ . Обычно деструкция порфиразинового макроцикла в водной H_2SO_4 протекает как гидропротолитический процесс, и ее скорость

Теоретические и экспериментальные характеристики основности порфиразинов: теплоты образования (ΔH_f), и сродство к протону (ΔH_{BH^+}), рассчитанные методом АМ1, экспериментальные значения констант основности pK_a

Основание и его протонированная форма	Теплота образования ΔH_f , кДж/моль	Сродство к протону ΔH_{BH^+} , кДж/моль	Локализация КОВ	Константа основности pK_a
1,2,5-Гиadiaзол	207.9			-4.9
1,2,5-Гиadiaзолий	912.6	831.7	N_{het}	
H_2PA	1174.6			-0.15
H_2PAH^+	1804.1	906.9	N_{meso}	
H_2Pc	1332.1			+0.86
H_2PcH^+	1926.8	941.7	N_{meso}	
33,35- $H_2\{(SN_2)_4PA\}$	1994.3			-4.06
8,33,35- $H_2\{(SN_2)_4PA\}H^+$	2660.6	866.7	N_{meso}	
33,34,35- $H_3\{(SN_2)_4PA\}^+$	2691.6	839.0	N_{pyr}	
3,33,35- $H_2\{[(SN_2)_4H]PA\}^+$	2682.8	847.8	N_{het}	
11,33,35- $H_2\{[(SN_2)_4H]PA\}^+$	2700.0	830.6	N_{het}	
$H_2\{(^{2,3}Py)_4PA\}$	1547.5			-8.2
$H_2\{(^{2,3}Py)_4PA\}H^+$	2155.1	928.8	N_{meso}	
$H_2\{[(^{2,3}Py)_4H]PA\}^+$	2145.7	938.1	N_{het}	

возрастает с ростом концентрации иона H_3O^+ , т. е. при уменьшении концентрации H_2SO_4 в области Бранда (90–98%). Для H_2PA порядок реакции деструкции по H_3O^+ является вторым [19], для $H_2\{(^{2,3}Py)_4PA\}$ – третьим [18], а для H_2Pc – четвертым [20]. При этом считается [20], что лимитирующей стадией гидропротолитической деструкции порфиразинового макроцикла является атака иона гидрооксония по α -углеродному атому пиррольных колец. Можно предположить, что наблюдаемые отличия в кинетике деструкции макроцикла $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ связаны с тем, что в этом случае лимитирующей стадией является расщепление протонированного 1,2,5-гиadiaзольного кольца, сопровождающееся дальнейшим быстрым распадом порфиразинового макроцикла. На самом деле эффективная константа скорости деструкции $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ в 92–98% H_2SO_4 $k_{\text{эф}}^{298}$ в 2–15 раз меньше, чем для H_2PA в тех же условиях. Напротив, скорость деструкции макроцикла в H_2Pc и $H_2\{(^{2,3}Py)_4PA\}$, в которых аннелированные циклы устойчивы к расщеплению, на 3–5 порядков меньше, чем для $H_2\{(SN_2)_4PA\}$. Следует отметить, что процесс деструкции порфиразинового макроцикла в $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ характеризуется более низкими значениями энергии активации ($E_a = 46 \pm 9$ кДж/моль) и более отрицательной энтропией активации ($\Delta S^\ddagger = -137 \pm 30$ Дж/(моль·К)), чем это наблюдалось для H_2PA ($E_a = 65$ кДж/моль, $\Delta S^\ddagger = -103$ Дж/(моль·К)).

[19]). Это указывает на возрастание роли сольватационного фактора и согласуется с предлагаемым механизмом, в котором лимитирующей стадией является расщепление протонированного тиadiaзольного цикла в кислотном сольвате.

Несмотря на независимость скорости деструкции от концентрации иона гидроксония, его наличие в реакционной среде (и, соответственно, в составе сольватной оболочки макроцикла) является необходимым как для расщепления 1,2,5-тиadiaзольного фрагмента, так и для последующей деструкции порфиразинового макроцикла. В среде хлорсульфонової кислоты и олеума, где в отличие от водной H_2SO_4 отсутствуют ионы H_3O^+ , макроцикл $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ устойчив. В этих условиях становится возможным протонирование второго *мезо*-атома азота, приводящее к батохромному сдвигу Q -полосы до 676 нм (рис. 2, спектры 4–7). На основании данных по величинам функции кислотности H_0 для этих сред было оценочно определено значение $pK_{a2} = -13 \pm 1$. Разница в величинах pK_{a1} и pK_{a2} , характеризующих протонирование первого и второго *мезо*-атомов азота в $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ очень велика и составляет девять порядков (для фталоцианинов – 2–3 порядка), что является следствием протонирования атомов азота тиadiaзольных фрагментов на промежуточных стадиях.

Таким образом, в работе экспериментально установлено, что 1,2,5-тиadiaзольные фрагменты, проявляя выраженные σ - и π -акцепторные свойства по отношению к порфиразиновому макроциклу, оказывают существенное влияние на его кислотно-основные свойства, приводя к возрастанию кислотных свойств внутрициклических связей N–H и резкому снижению основности *мезо*-атомов азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраakis-3,4-(1,2,5-тиadiaзоло)порфиразин, $H_2\{(SN_2)_4PA\}$, синтезирован по методике, описанной нами ранее [1].

Для проведения спектрофотометрического титрования готовят серию растворов с постоянной концентрацией $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ (10^{-5} М) в кислых средах с различной кислотностью – $CF_3COOH-H_2SO_4$, олеум, хлорсульфонової кислота. Используют олеум и 96% H_2SO_4 марки "х. ч.", из которых кондуктометрическим методом готовят 100% H_2SO_4 . Хлорсульфоновою и трифторуксусную кислоту марки "ч". перегоняют (CF_3COOH для осушки над 96% H_2SO_4). Приготовленные растворы заливают в кювету, термостатируют при 298 К и регистрируют ЭСП на спектрофотометре Hitachi U-2000. По величине оптической плотности на длине волны максимума поглощения нейтральной (или кислотной) форм определяют величину индикаторного отношения $I_n = (A_0 - A)/(A - A_\infty)$ и рассчитывают константы основности pK_{ai} по уравнению Гаммета:

$$pK_{ai} = H_0 + \lg I_n$$

Значения функции кислотности H_0 для кислых сред различного состава были взяты из [21].

Для изучения кинетики деструкции $H_2\{(SN_2)_4PA\}$ растворяют в водной (с 92–98%) H_2SO_4 , раствор помещают в спектрофотометрическую кювету и после предварительного термостатирования измеряют зависимость изменения оптической плотности на длинноволновой полосе поглощения от времени. Эффективную константу скорости деструкции рассчитывают по уравнению:

$$k_{эф} = (1/\tau) \ln[(A - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$$

Квантово-химические расчеты выполняют с использованием программы Hyperchem 4.5. Предварительно геометрическую структуру исходной молекулы оптимизируют методом молекулярной механики ММ⁺, а затем полуэмпирическим методом AM1 в неограниченном базисе Хартри–Фока проводят окончательную оптимизацию и определяют теплоту образования $\Delta H_f(\text{B})$. Условия оптимизации (предел сходимости 4.18×10^{-4} кДж моль⁻¹, градиент 4.18×10^7 кДж моль⁻¹м⁻¹) достигаются при использовании метода Поляк–Рибьера (Polak–Ribiere). Аналогично выполняют расчет $\Delta H_f(\text{BH}^+)$ для различных монопротонированных форм. Протонное сродство ΔH_{BH^+} определяют по формуле [11, 12]:

$$\Delta H_{\text{BH}^+} = \Delta H_f(\text{H}^+) + \Delta H_f(\text{B}) - \Delta H_f(\text{BH}^+)$$

При этом как и в [11, 12] в расчете используют экспериментальное значение $\Delta H_f(\text{H}^+) = 1534.9$ кДж/моль.

Данная работа финансировалась за счет гранта Министерства образования РФ СПб 97-0-9.4-362.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. A. Stuzhin, E. M. Bauer, C. Ercolani, *Inorg. Chem.*, **37**, 1533 (1998).
2. E. M. Bauer, D. Cardarilli, C. Ercolani, P. A. Stuzhin, U. Russo, *Inorg. Chem.*, **38**, 6414 (1999).
3. P. A. Stuzhin, O. G. Khelevina, B. D. Berezin, Azaporphyrins: Acid-Base Properties in Phthalocyanines: Properties and Applications, Vol. 4, C.C. Leznoff and A. B. P. Lever (editors), VCH Publishers, New York, (1996), p. 19.
4. P. A. Stuzhin, *J. Porph. & Phthalocyanines*, **3**, 500 (1999).
5. S. V. Kudrevich, J. E. van Lier, *Coord. Chem. Rev.*, **156**, 163 (1996).
6. П. А. Стужин, О. Г. Хелевина, *Координац. химия*, **24**, 783 (1998).
7. P. A. Stuzhin, O. G. Khelevina, *Coord. Chem. Rev.*, **147**, 41 (1996).
8. R. Stewart, T. Mathews, *Can. J. Chem.*, 607 (1960).
9. H. H. Hyman, R. A. Garber, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1847 (1959).
10. L. M. Weinstock, I. Shinkai, in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry. The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds*, A. R. Katritzky (Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1984, Vol. 6, p. 513.
11. M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902 (1985).
12. M. J. S. Dewar, K. M. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8075 (1986).
13. G. G. Dalinga, G. ter Marten, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 737 (1960).
14. E. L. Mackor, J. P. Smit, J. H. van der Waals, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1309 (1957).
15. Б. Д. Березин, П. А. Стужин, О. Г. Хелевина, *ХГС*, 1677 (1986).
16. Н. Ю. Боровков, А. С. Акопов, *Журн. физ. химии*, **60**, 750 (1986).
17. А. С. Акопов, В. В. Быкова, Б. Д. Березин, *Координац. химия*, **9**, 1332 (1981).
18. А. С. Акопов, В. В. Быкова, Б. Д. Березин, *ЖОрХ*, **17**, 1027 (1981).
19. О. Г. Хелевина, П. А. Стужин, Б. Д. Березин, *Журн. физ. химии*, **60**, 1881 (1986).
20. Б. Д. Березин, *Координационные соединения порфиринов и фталоцианина*, Москва, Наука, 1978, 280 с.
21. *Таблицы констант скорости и равновесия гетеролитических органических реакций. Итоги науки и техники. Серия общие вопросы органической химии*, под. ред. В.А. Пальма, ВИНТИ, Москва, 1978, **5**(1), с. 524.

Ивановский государственный
химико-технологический университет,
Иваново 153460, Россия
e-mail: stuzhin@isuct.ru

Поступило в редакцию 07.05.2002
После доработки 07.08.2004

«Римский университет "Ла Сапиенца",
00185 Рим, Италия
e-mail: claudio.ercolani@uniroma1.it

