

# Metalloporphyrin ( $M=Ni^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Zn^{2+}$ ) 착물과 중성 리간드간의 반응에서 온도와 용매의 영향

卞 鍾 轍\*

Temperature and Solvent Effects in the Reaction of Metalloporphyrins  
( $M=Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ) with Neutral Ligands

*Byun Jong-chul\**

## Summary

The axial ligation of nitrogenous base (pyridine, imidazole, 1-methylimidazole, 2,6-lutidine) to the four coordinated metallo-tetrakis(ortho-chlorophenyl) porphyrin and metallotetraphenylporphyrin are studied in a noncoordinating solvent, dichloromethane.

Equilibrium constants for the ligation reactions of metalloporphyrin were determined using the spectrophotometric method. The order of the coordination capability of the ligands was given by:

1-Methylimidazole > Imidazole > Pyridine > 2,6-Lutidine

For the equilibria of reactions of ZnTPP and Zn(o-Cl) TPP with polar solvents (DMF, DMSO), the equilibrium constants ( $\log K$ ) were 2.74 and 1.39 for DMSO, and 1.89 and 1.22 for DMF.

Nitrogenous bases (1-Melm, Im, Py, 2,6-Lut) to four coordinated Zn(o-Cl) TPP and ZnTPP have been investigated in various solvents, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, dichloromethane, acetone, and chloroform at several temperature (15, 25 and 35°C). The values of thermodynamic parameter,  $\Delta H$  (kcal/mol) and  $\Delta S$  (eu) were determined from the temperature effect on the equilibrium constants.

In addition to the temperature effect, the solvent effects on the equilibrium constants of ligation reaction were discussed.

For the case of a coordinating solvents (DMSO and DMF), the solvent effects on the equilibrium reaction between the metalloporphyrin and nitrogenous base were able to explain in terms of a competition between the nitrogenous bases and solvent for the vacant coordination site of ZnTPP and Zn(o-Cl) TPP.

---

\* 자연과학대학 화학과

## 서론

분자성 산소는 열역학적으로 강한 산화제이지만 다양한 환원제와 느리게 반응한다. 그래서 산화될 수 있는 기질과 산소 분자의 반응을 촉진시키는 합성촉매와 천연촉매에 대한 연구가 다방면으로 진행되고 있다. heme group은 산소를 활성화시키는 천연촉매로 일반적인 성분이다(Lavallee, 1983). 이것은 Fe(II) porphyrin 모형 및 Co(II, III), Mn(III), Cr(II, III), 그리고, Ru(II) porphyrin 유도체를 포함하는 metalloporphyrin과 산소간의 상호작용 연구를 촉진시켰다. 최근에는 올레핀 에폭시화반응에 전기화학적으로 산소를 활성화 시키는 촉매로서 Mn(III) porphyrin에 대하여 연구되었다(Creager and Murray, 1987).

metalloporphyrin은 중심금속이온의 전자구조에 따라 평면의 축 방향으로 1개 혹은 2개의 음이온이나 중성인 염기성 리간드가 결합하여 5배위 혹은 6배위착물을 각각 형성한다. 전자구조가 반충원(half-filled) 이상인 Ni(II) ( $d^8$ ), Cu(II) ( $d^9$ ), Zn(II) ( $d^{10}$ )와 같은 전이금속은 porphyrin의 4개 질소원자와 동일 평면을 이루고 있다. 그러나 이러한 사각평면구조의 metalloporphyrin은 축 방향으로 다른 리간드가 결합하여 5배위착물을 형성할 때, 금속이온은 평면으로 부터 약간 위로 뜬 상태로 된다(Fig.2). 이러한 결합 특성은 착물의 화학반응성이나 촉매적 기능에 상당한 영향을 미친다(Suslick, 1984).

metalloporphyrin착물의 리간드 첨가반응이 극성용매에서 일어날 때 용매분자가 금속이온에 배위할 수 있다. 따라서 염기성 리간드와 metalloporphyrin간의 평형상수 값은 용매의 영향과 함께 고찰되어야 한다. 본 실험에 이용한 거대고리 리간드는 Fig.1에 나타난 것처럼 phenyl group이 치환된 tetraphenylporphyrin ( $H_2TPP$ )와 phenyl group의 ortho위치에 chloride로 치환된 tetrakis(orthochloro) phenylporphyrin ( $H_2(o-Cl)TPP$ )이다(Quinn and Valentine, 1982).

본 논문에서는  $H_2TPP$ 와  $H_2(o-Cl)TPP$ 를 리간

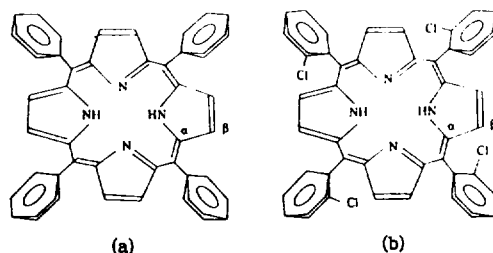


Fig.1. Porphyrin Structure: (a) TPP free base (b) (o-Cl)TPP free base

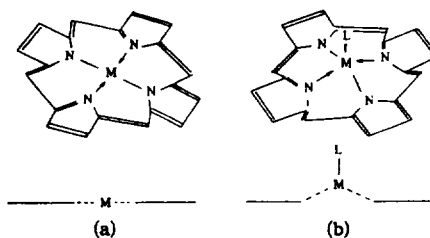


Fig.2. a) The axial ligand was not coordinated to the metal.  
b) The axial ligand was coordinated to the metal.

드로 하여 Ni(II), Cu(II), Zn(II)이온 착물인 metalloporphyrin을 합성하였다. metalloporphyrin과 질소원자를 포함한 nitrogenous base인 imidazole, pyridine, 1-methylimidazole, 2,6-lutidine간의 평형반응을 여러가지 용매 DMF, DMSO,  $CHCl_3$ ,  $(CH_3)_2CO$ ,  $CH_2Cl_2$ 에서 연구하였다. 이러한 평형관계는 리간드의 pKa, 용매의 donor number, acceptor number, 그리고, 유전상수(D)에 따라 고찰하였다. 용매의 영향을 좀더 상세히 고찰하기 위하여 donor number가 큰 DMF와 DMSO를 리간드로 하여 metalloporphyrin과의 평형상수를 측정하였다. 평형반응 기구는 열역학적 파라미터를 측정하여 리간드의 pKa와 용매의 특성에 따라 고찰하였다.

## 재료 및 방법

## 1. 리간드의 합성

거대고리 리간드 H<sub>2</sub>TPP는 Adler법을 다소 변형하여 합성하였다(Adler, 1976). pyrrole 21ml (0.3mole)와 benzaldehyde 30ml (0.3mole)를 가하여 환류시킨 후 500ml propionic acid를 넣고 2시간 정도 더 환류시켰다. 이 때 용액은 짙은 자주색으로 거의 검은 색에 가까웠다. 이 용액에 ether를 가하고 냉각시켜 24시간 방치한 후 여과하여 결정을 얻었다. 얻어진 결정을 하루 정도 진공 건조시킨 후 column chromatography로 불순물을 분리하였다. 마지막으로 dry-column chromatography로 분리하였다. H<sub>2</sub>(o-Cl) TPP는 문헌에 따라 합성하였다(Nappa and Valentine, 1978). pyrrole 70ml (1mole)와 (ortho-chloro)-benzaldehyde 175ml (1mole)를 혼합하여 환류시킨 후 1l propionic acid에 넣고 5시간 환류시켰다. 용액에 ether를 가하고 냉각시켜 48시간 방치한 후 여과하여 보라색의 결정을 얻었다. 얻어진 결정을 하루 정도 건조시켜 dry-column chromato-

graphy로 분리하였다.

## 2. metalloporphyrin의 합성 (Adler and Longo, 1972)

### 1) MTPP (M=Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>) 합성

용매 DMF에 MCl<sub>2</sub>를 넣고 환류시키면서 리간드 H<sub>2</sub>TPP를 첨가한 후 3시간 더 환류시켰다. 이 용액에 용매와 같은 양의 얼음물을 넣은 후 24시간 방치한 다음 여과하여 결정을 얻었다. 이 결정을 dry-column chromatography로 분리하여 진공 건조시켜 순수한 결정을 얻었다.

### 2) M(o-Cl) TPP 합성

용매 DMF에 MCl<sub>2</sub>를 넣고 환류시키면서 (o-Cl) TPP를 가한 후 6시간 동안 계속 환류시켰다. 이 용액에 같은 양의 얼음물을 넣고 48시간 방치한 후 여과하여 결정을 얻었다. 이 결정을 dry-column chromatography로 분리하여 진공 건조하므로써 순수한 결정을 얻을 수 있었다(Table 1).

Table 1. UV-visible spectra and extinction coefficients of MTPP and M(o-Cl)TPP in benzene.

Compound		Q-I (0-0)		Q-II (1-0)		Soret-B (0-0)	
Porphyrin	Metal	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ (M <sup>-1</sup> cm)	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ (M <sup>-1</sup> cm)	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon_{max}$ (M <sup>-1</sup> cm)
TPP	Zn <sup>2+</sup>	587 (587)	3027 (3020)	547 (547)	17050 (17045)	418 (418)	437800 (447900)
	Cu <sup>2+</sup>	575 (574)	2240 (2239)	538 (537)	20600 (20590)	420 (418)	465500 (455400)
	Ni <sup>2+</sup>			524 (524)	13644 (13540)	415 (420)	375434 (304055)
(o-Cl) TPP	Zn <sup>2+</sup>	580 (580)	1349 (1347)	548 (549)	16120 (16116)	420 (414)	386900 (374500)
	Cu <sup>2+</sup>	570 (570)	3289 (3288)	537 (537)	21210 (21210)	412 (417)	453000 (405300)
	Ni <sup>2+</sup>	557 (557)	2240 (5050)	5053 (524)	12650 (12654)	409 (408)	405322 (404753)

### 3. 시약 및 용액의 제조

평형 측정시 metalloporphyrin의 농도는  $2.5 \times 10^{-5} M$ 로 일정하게 하였다. 실험에 사용한 시약인 pyrrole, methanol, benzaldehyde, (o-Cl) benzaldehyde, propionic acid는 Fisher제 특급으로 사용하였고 용매로서  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ , DMF, DMSO,  $(CH_3)_2CO$ 는 Merck제 특급을 정제하여 사용하였다.

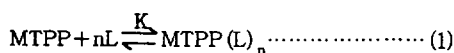
### 4. 평형상수 측정

평형상수 측정시 사용한 기구는 UV-265 Shimadzu Spectrophotometer이었으며 흡광도 측정에서 광학셀은 10mm 석영셀을 사용하였다. 이때 석영셀 측정용기 들레에 동판으로 제작한 자켓을 부착하고 온도 조절기를 장치한 순환항온조 (Neslab LT-50DD)를 연결시켜 온도를 15°C, 25°C, 35°C로 조절하였다 (Park and Byun, 1987).

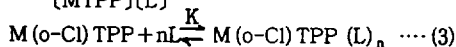
## 결과 및 고찰

### 1. MTPP 및 M(o-Cl) TPP와 nitrogenous bases 간의 평형

화학반응 (1)과 (3)의 평형상수는 Stynes-Ibers법을 이용하여 결정하였다 (Sokol and Rorabacher, 1981).



$$K = \frac{[MTPP(L)_n]}{[MTPP][L]^n} \quad (2)$$



$$K = \frac{[M(o-Cl) TPP(L)_n]}{[M(o-Cl) TPP][L]^n} \quad (4)$$

여기서 L=1-methylimidazole, imidazole, pyridine, 2,6-lutidine이고  $M=Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ 이다.

metalloporphyrin에서 M이  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ 일때 금속이온은 5배위 착물을 형성하는 것으로 알려져 있으므로 (2)와 (4)에서 모두  $n=1$ 이다.

$[MTPP \cdot L]/[MTPP]$  항을 Y라 할 때 측정된 흡광도를 대입하면  $Y = A_{obsd} - A_0/A_\infty - A_0$ 로 된다. 여기서  $A_0$ 는 리간드, L이 없는 즉 metalloporphyrin만 포함된 용액의 흡광도이고  $A_\infty$ 는 이 용액에 과량의 리간드, L을 가한 용액의 흡광도이다. 또한  $A_{obsd}$ 는 주어진 특정 농도의 리간드를 포함한 용액의 흡광도이다.

Y를 (2)와 (4)식에 대입하면 (5)식이 얻어진다.

$$\log \frac{Y}{1-Y} = \log[L] + \log K \quad (5)$$

(5)식에서 리간드의 농도[L]에 따라 Y를 측정하여 도시하면 절편에서 logK를 구할 수 있다.

본 실험에서 사용한 용매중에  $CH_2Cl_2$ 는 metalloporphyrin에 대한 배위능을 무시할 수 있으므로 이 용액에서 측정된 반응 (1)과 (3)의 K에 대한 용매의 영향은 거의 없을 것으로 생각된다. 실제로  $CH_2Cl_2$  용매에서 MTPP와 M(o-Cl) TPP의 전자흡수 스펙트럼 측정 결과 약 2주동안 아무런

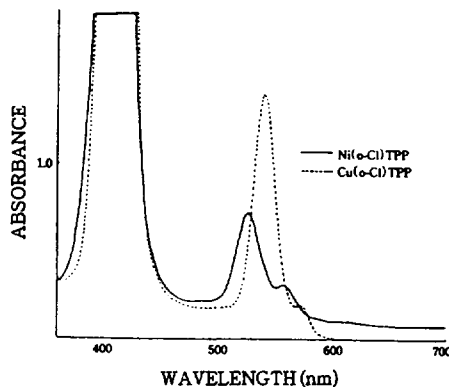


Fig. 3. Absorption spectra of the metalloporphyrin in  $CH_2Cl_2$ : Ni(o-Cl) TPP [ $2.5 \times 10^{-5} M$ ] and Cu(o-Cl) TPP [ $5 \times 10^{-5} M$ ].

변화를 관찰할 수 없었다. Fig.3에서는  $CH_2Cl_2$  용매에서 측정된 Ni(o-Cl) TPP, Cu(o-Cl) TPP의 스펙트럼을 나타내었으며 약 20일간 스펙트럼의 변

화는 전혀 나타나지 않았다. 따라서 리간드, L의 농도에 따른 metalloporphyrin CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액의 흡광도 변화에서 용매의 영향은 완전히 무시할 수 있다.

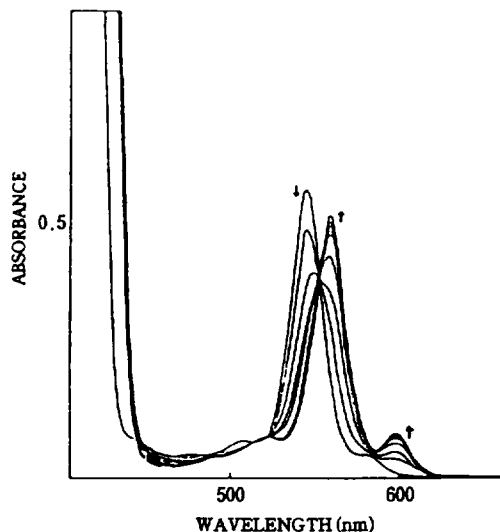


Fig. 4. Absorption spectral changes upon increasing the concentration of 2,6-lutidine in  $2.5 \times 10^{-5} \text{M}$  Zn(o-Cl)TPP-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution at 25°C.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용매에서 반응 (1)과 (3)의 평형 상수는 염기성 리간드, L이 1-methylimidazole, imidazole, pyridine 및 2, 6-lutidine일 때 용액의 흡광도 변화를 565nm, 564nm, 560nm 및 558nm에서 각각 측정하여 결정하였다. 스펙트럼 변화중에서 Zn(o-Cl)TPP 용액(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)의 흡수 스펙트럼에 대한 lutidine(L)의 영향을 Fig.4에 나타내었다. 여기서 최대 흡수 파장은 549nm에서 558nm로 리간드(L)의 농도에 따라 장파장쪽으로 이동하였다. 이러한 현상은 다른 리간드 imidazole, 1-methylimidazole, pyridine에서도 나타났다.

porphyrin이 TPP인 반응 (1)의 평형상수 (Table 2)를 보면 염기성 리간드, L의 pKa값이 클수록 평형상수의 값이 증가하였다. 이것은 pKa값이 큰 리간드일수록 금속에 대한 리간드의 σ-donator이 커서 금속에 대한 리간드의 결합력이 강해지는 일반적인 경향과 일치한다 (Sweigart, 1985). 리간드의 pKa에 따른 결합력 변화는 porphyrin고리에 의한 사각평면 즉 D<sub>4h</sub>의 리간드장에 대한 리간드 pKa의 영향과도 잘 일치하였다. 즉 MTPP의 흡수 스펙트럼에 대한 여러가지 리간드의 영향은 (Fig.5) 리간드의 pKa값이 증가할수록 사각 평면

Table 2. Equilibrium constants for the reaction of MTPP with nitrogenous bases in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 25°C and 0.01M ionic strength.

MTPP	Bases	pKa*	LogK
ZnTPP	1-Methylimidazole	7.33	5.36
	Imidazole	6.65	5.21
	Pyridine	5.29	3.84
	2,6-Lutidine	2.15	1.57
CuTPP	1-Methylimidazole	7.33	1.72
	Imidazole	6.65	1.68
	Pyridine	5.29	1.47
	2,6-Lutidine	2.15	0.57
NiTPP	1-Methylimidazole	7.33	1.63
	Imidazole	6.65	1.57
	Pyridine	5.29	1.42
	2,6-Lutidine	2.15	0.87

\* K.S.Schoefield "Hetero-Aromatic Nitrogen Compound"; Plenum Press; New York, 1967; p.146.

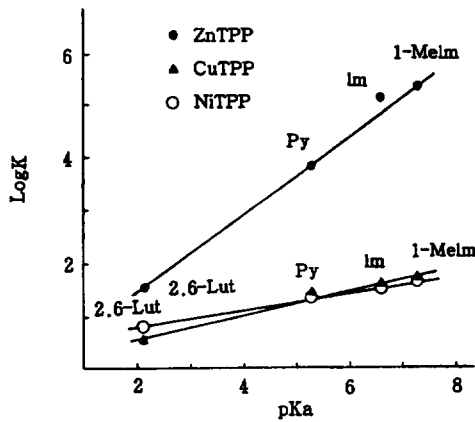


Fig. 5. Plots of logK vs ligand pKa for the reaction  $MTPP+L \rightleftharpoons MTPL$  at 25°C and 0.01M ionic strength.

장의 특성 파장은 더욱 더 장파장 쪽으로 이동하였다. 이것은 MTPP-L간의 평형상수 K가 L의 pKa 증가에 따라 커지는 경향과 일치한다. 그런데 M(o-Cl) TPP인 경우 MTPP에서 발견된 반응 (3)의 평형상수 (Table 3) K와 리간드의 pKa간의 상관성을 발견할 수 없었다. 이것은 phenyl기의 ortho위치에 chloride ion이 치환된 M(o-Cl) TPP와 리간드간의 결합력은 리간드, L의 pKa의 영향

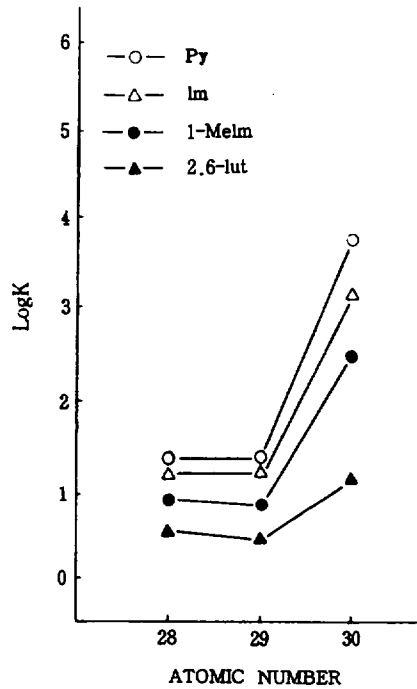


Fig. 6. LogK vs atomic number for the reaction  $MTPP+(L) \rightleftharpoons MTPP(L)$ .

뿐만 아니라 입체적장애도 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 이러한 입체적 효과 때문에 M(o-

Table 3. Equilibrium constants for the reaction of M(o-Cl) TPP with nitrogenous bases in  $CH_2Cl_2$  at 25°C and 0.01M ionic strength.

M(o-Cl) TPP	Base	pKa*	LogK
Zn(o-Cl) TPP	1-Methylimidazole	7.33	2.43
	Imidazole	6.65	3.14
	Pyridine	5.29	3.75
	2,6-Lutidine	2.15	1.20
Cu(o-Cl) TPP	1-Methylimidazole	7.33	0.91
	Imidazole	6.65	1.25
	Pyridine	5.29	1.40
	2,6-Lutidine	2.15	0.46
Ni(o-Cl) TPP	1-Methylimidazole	7.33	0.98
	Imidazole	6.65	1.23
	Pyridine	5.29	1.34
	2,6-Lutidine	2.15	0.59

\* K.S.Schoefield "Hetero-Aromatic Nitrogen Compound"; Plenum Press : New York, 1967; p.146.

Cl)TPP 및 MTPP와 L간의 평형상수 (Table 2와 Table 3)를 비교할 때 MTPP가 M(o-Cl)TPP보다 모두 큰 값을 나타내었다. 입체적 장애가 예상되는 M(o-Cl)TPP의 경우 리간드L의 입체적 장애가 증가하는 Py>Im>1-MeIm>2, 6-Lut 순으로 평형상수값이 감소하였다.

Fig.6은 Table 2의 K를 금속이온의 성질에 따라 그 변화 경향을 도시하였다. Table 2와 Fig.6을 보면 평형상수 K값은 Zn<sup>2+</sup>>Cu<sup>2+</sup>≈ Ni<sup>2+</sup>로 d배

도함수에 전자가 10개인 Zn<sup>2+</sup>이온의 경우 착물의 안정도가 가장 크게 나타났다. 금속이온의 이온 반경은 각각 Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>일때 74, 71, 69pm로서 (Fabbrizzi, 1980), Zn<sup>2+</sup>이온이 porphyrin ring의 크기와 유사하다면 가장 안정한 metalloporphyrin착물을 형성할 것이다. 이 때 metalloporphyrin의 사각평면장은 Zn<sup>2+</sup> 이온 일때가 Ni<sup>2+</sup>이나 Cu<sup>2+</sup> 이온에 비하여 약하게 일어난다. 따라서 MTPP와 M(o-Cl)TPP에서 M=Zn<sup>2+</sup> 이온

Table 4. Equilibrium constants for the reaction ZnTPP, Zn(o-Cl)TPP with polar solvent in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

MTPP	ligand	logK	DN	D	-ΔH (kcal/mol)	ΔS (eu)
ZnTPP	DMSO	1) 2.80	29.8	45.0	3.90	-0.78
		2) 2.74				
		3) 2.61				
"	DMF	1) 1.98	26.6	36.7	3.38	-2.68
		2) 1.89				
		3) 1.78				
Zn(o-Cl)TPP	DMSO	1) 1.46	29.8	45.0	2.91	-3.41
		2) 1.39				
		3) 1.32				
"	DMF	1) 1.28	26.6	36.7	2.19	-1.78
		2) 1.22				
		3) 1.15				

Table 5. Equilibrium constants for the reaction ZnTPP with nitrogenous bases in CHCl<sub>3</sub>.

Bases	t (°C)	logK	-ΔH (kcal/mol)	ΔS (eu)
1-MeIm	15	5.35	4.57	8.62
	25	5.24		
	35	5.13		
Imidazole	15	5.23	4.56	8.17
	25	5.15		
	35	5.01		
pyridine	15	3.73	4.16	2.61
	25	3.62		
	35	3.53		
2,6-lutidine	15	1.45	2.08	-0.60
	25	1.39		
	35	1.35		

일때 금속이온의 Z축방향으로 염기성 리간드의 결합은 용이하게 일어날 수 있다. 이에따라 MTPP나 M(o-Cl)TPP와 L간의 결합력은 Zn<sup>2+</sup>일 경우 Ni<sup>2+</sup>이나 Cu<sup>2+</sup>이온에 비하여 큰 값을 가져야 한다. Table 2, 3과 Fig.6에서 M=Zn<sup>2+</sup>일때 metalloporphyrin과 L간의 결합강도를 나타내는 평형상수 K가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 이 결과는 M=Zn<sup>2+</sup>일때 MTPP나 M(o-Cl)TPP의

D<sub>4h</sub> 리간드장이 가장 약하게 형성되어 있음을 의미한다. 또한 Table 2의 흡수스펙트럼에 대한 금속이온의 영향을 볼 때 D<sub>4h</sub> 리간드장의 세기는 Zn<sup>2+</sup>이온일 때 가장 약하다. 따라서 Zn<sup>2+</sup>이온의 크기는 porphyrin 고리의 크기에 비하여 너무 작아서 Z축 방향으로 리간드가 접근할 때 쉽게 움직일 수 있어 강한 결합이 예상된다.

Table 6. Equilibrium constants for the reaction Zn(o-Cl)TPP with nitrogenous bases in CHCl<sub>3</sub>.

Bases	t (°C)	logK	-ΔH (kcal/mol)	ΔS (eu)
1-Melm	15	2.43	4.79	-5.5
	25	2.31		
	35	2.20		
Imidazole	15	3.09	3.75	1.1
	25	2.98		
	35	2.91		
pyridine	15	3.57	3.11	5.57
	25	3.51		
	35	3.42		
2,6-lutidine	15	1.20	1.66	-0.27
	25	1.16		
	35	1.12		

## 2. ZnTPP 및 Zn(o-Cl)TPP와 극성용매간의 평형

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용매에서 metalloporphyrin에 대한 극성용매 DMF, DMSO의 결합력을 측정하였다 (Table 4). Fig.7을 보면 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 용액에서 DMF의 농도에 따라 Zn(o-Cl)TPP의 파장이 장파장쪽으로 이동하였으므로, DMF가 Zn(o-Cl)TPP에 결합하였음을 알 수 있다. 반응 (1)과 (3)의 평형상수는 DMF일 때 557nm, DMSO일 때 558nm에서 각각 측정하였다. 여러가지 온도 (15~35°C)에서 측정된 이 값을 이용하여 ΔH와 ΔS를 얻었고 이것을 극성용매분자의 유전상수 (D) 및 donor number (DN)와 함께 Table 4에 수록하였다. 평형상수 값은 극성용매분자의 유전상수와 donor number가 증가할수록 증가하였다.

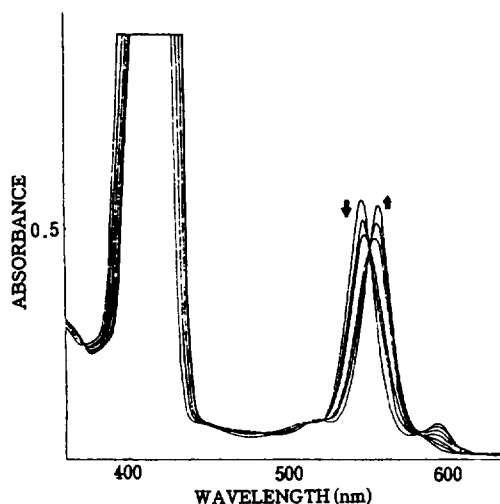


Fig.7. The effects of DMF on the absorption spectrum of Zn(o-Cl)TPP [ $2.5 \times 10^{-5} M$ ] in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 25°C.



### 3. Solvent effect

온도범위 15~35°C에서 측정된 평형상수 logK를 van't Hoff법에 따라 T'에 대해 도사하였을 때 얻은 열역학적 parameter인 ΔH(엔탈피 변화)와 ΔS(엔트로피 변화)를 측정된 평형상수 값과 함께 Table 5.6,7,8,9,10에 나타내었다. 이들 열역학적 parameter는 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO, DMF, DMSO 용매에서 ZnTPP 및 Zn(o-Cl)TPP와 L간

의 반응성을 관찰하였다. Table 5.6,7,8,9,10에서 알 수 있듯이 반응(1)과 (3)은 모두 발열과정이므로 염기성 리간드 L의 pKa가 증가할수록 ΔH는 더욱 더 (-)값으로 증가하였다. 이러한 현상은 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO 용매에서 관찰할 수 있다.

Table 9,10을 보면 유전상수 값과 donor number 값이 큰 DMSO와 DMF 용매에서는 극성이 거의 없는 CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO에서 보다 반응(1)과 (3)의 평형상수 값은 비교적 낮은

Table 7. Equilibrium constants for the reaction ZnTPP with nitrogenous bases in acetone.

Bases	t (°C)	logK	-ΔH (kcal/mol)	ΔS (eu)
1-Melm	15	5.61	5.4	6.95
	25	5.49		
	35	5.35		
Imidazole	15	5.44	4.77	8.42
	25	5.36		
	35	5.21		
pyridine	15	4.06	3.74	5.63
	25	3.98		
	35	3.88		
2,6-lutidine	15	1.75	2.92	-2.12
	25	1.67		
	35	1.61		

Table 8. Equilibrium constants for the reaction Zn(o-Cl)TPP with nitrogenous bases in acetone.

Bases	t (°C)	logK	-ΔH (kcal/mol)	ΔS (eu)
1-Melm	15	2.76	5.4	-6.09
	25	2.64		
	35	2.50		
Imidazole	15	3.30	3.12	4.3
	25	3.23		
	35	3.15		
pyridine	15	3.89	2.90	7.74
	25	3.83		
	35	3.75		
2,6-lutidine	15	1.37	2.90	3.76
	25	1.32		
	35	1.23		

값이었다. 이것은 Table 4에서 알 수 있는 것처럼 DMF와 DMSO가 metalloporphyrin의 axial 위치에 결합할 수 있는 극성용매이기 때문이다. 즉 ZnTPP와 Zn(o-Cl)TPP의 배위자리에 용매가 DMSO 혹은 DMF일 경우 리간드 L과 경쟁적으로 결합하므로(Collman, Kenneth and Sessler, 1983), L의 결합력은 낮아진다고 생각된다. 이와

같은 현상은 다른 용매 DME와 THF에서도 볼 수 있다. 또한 유전상수와 donor number가 큰 DMSO에서 반응 (1)과 (3)의 평형상수 값은 DMF에서 보다 더 적은 값이었다.  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 에서는 accept number의 순서에 따라 반비례로 평형상수 값이 얻어졌다.

Table 9. Equilibrium constants for the reaction of ZnTPP and Zn(o-Cl)TPP in DMSO.

MTPP	Bases	pKa	logK
ZnTPP	1-Methylimidazole	7.33	1.11
	Imidazole	6.65	0.98
	Pyridine	5.29	0.61
	2,6-Lutidine	2.15	-0.49
Zn(o-Cl)TPP	1-Methylimidazole	7.33	-2.84
	Imidazole	6.65	0.98
	Pyridine	5.29	0.61
	2,6-Lutidine	2.15	6.06

Table 10. Equilibrium constants for the reaction of ZnTPP and Zn(o-Cl)TPP in DMF.

MTPP	Bases	pKa	logK
ZnTPP	1-Methylimidazole	7.33	3.64
	Imidazole	6.65	2.78
	Pyridine	5.29	1.24
	2,6-Lutidine	2.15	-0.48
Zn(o-Cl)TPP	1-Methylimidazole	7.33	2.09
	Imidazole	6.65	1.43
	Pyridine	5.29	0.24
	2,6-Lutidine	2.15	-2.89

## 적 요

4배위체인 metalotetraphenylporphyrin 및 metalotetrakis(ortho-chlorophenyl)porphyrin에 nitrogenous base(pyridine, imidazole, 1-

methylimidazole, 2,6-lutidine)의 axial ligation을 비배위성 용매,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 에서 연구하였다. metalloporphyrin에 ligation의 평형 상수는 분광 광도법을 이용하여 결정하였다.

리간드의 배위능력 순서는

1-methylimidazole > imidazole > pyridine > 2,6-

lutidine

이다. ZnTPP 및 Zn(o-Cl)TPP와 극성용매 (DMSO, DMF)간의 반응에서 평형상수(logK)는 DMSO인 경우 2.74, 1.39이며, DMF에서는 1.89, 1.22이었다.

4배위체인 ZnTPP 및 Zn(o-Cl)TPP와 nitrogenous base (1-MeIm, Im, Py, 2,6-Lut)간의 반응은 몇 가지 온도(15, 25, 35°C)에 대해 여러가지 용매, dimethylformamide, dimethylsulfoxide, dichloromethane, acetone, 그리고

chloroform에서 수행되었다. 이 때 열역학적 parameter ( $\Delta H$  kcal/mol,  $\Delta S$  eu)는 평형상수에 미치는 온도영향으로 부터 결정하였다. 또한 이 ligation의 평형상수에 미치는 용매영향도 논의하였다.

배위능력을 가진 용매, DMSO 및 DMF에서 metalloporphyrin과 nitrogenous base간의 평형상수에 용매영향은 ZnTPP 및 Zn(o-Cl)TPP의 빈 배위자리에 nitrogenous base와 용매간의 경쟁반응으로 설명할 수 있다.

## 참 고 문 헌

- Adler, A. D., 1976. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphin. *J. Org. Chem.*, 32 : 476.
- Adler, A. D. and Longo, F. R., 1972. Syntheses of metalloporphyrin. *Inorg. Syntheses*, 16 : 213~219.
- Collman, J. P., Kenneth, J. I. B. and Sessler, J. L., 1983. Effet of axial base on dioxygen and carbon monoxide affinities of Fe(II) porphyrins. *Inorg. Chem.*, 22 : 1427~1432.
- Creager, S. E. and Murray, R. W., 1987. Electrochemical reactivity of Mn(II) porphyrins. Effects of dioxygen, benzoic anhydride, and axial ligands. *Inorg. Chem.*, 26 : 2612~2618.
- Fabbrizzi, L., 1980. A microcalorimetric determination of the enthalpies of formation in solution of Ni(II) complexes with tetraazamacrocyclic ligands of varying size. *Inorg. Chem.*, 19 : 535~538.
- Lavallee, D. K., 1983. Kinetics and mechanisms of dealkylation reactions of N-methylporphyrin complexes. *Inorg. Chem.*, 22 : 1095~1099.
- Nappa, M. and Valentine, J. S., 1978. The influence of axial ligands on metalloporphyrin visible absorption spectra. Complexes of tetraphenylporphinatozinc. *J. Am. Chem. Soc.*, 100 : 5075~5080.
- Park, Y. Ch. and Byun, J. Ch., 1987. Optical absorption and polarogram of macrocyclic Ni(II) complexes in polar solvents. *J. Kor. Chem. Soc.*, 31 : 168~177.
- Quinn, R. and Valentine, J. S., 1982. New five-and six-coordinate imidazole and imidazolate complexes of ferric tetraphenylporphyrin. *J. Am. Chem. Soc.*, 104 : 2587~2595.
- Sokol, L. S., 1981. Macrocyclic ring size and anion effects as manifested in the equilibrium constants and thermodynamic parameters of Cu(II) cyclic polythiaether complexes. *Inorg. Chem.*, 20 : 3189~3195.
- Suslick, K. S., 1984. Influence on CO and O<sub>2</sub> binding to Fe(II)porphyrins. *J. Am. Chem. Soc.*, 106 : 4522~4525.
- Sweigart, D. A., 1985. Effect on redox potentials of hydrogen bonding from coordinated imidazole in metalloporphyrin complexes. *Inorg. Chem.*, 24 : 1405~1409.