

Metalloporphyrin(MTPP 및 M(o-Cl)TPP)과 염기성리간드(L)간의 화학평형.
(M = Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺; TPP = tetraphenylporphyrin, (o-Cl)TPP = tetrakis
(ortho-chlorophenyl)porphyrin; L = imidazole, pyridine,
1-methylimidazole, 2,6-lutidine)

朴裕哲[†] · 金聖洙 · 羅熙吉

*경북대학교 자연과학대학 화학과

(1991. 3. 9 접수)

**Chemical Equilibrium between Metalloporphyrins (MTPP and M(o-Cl)TPP)
and Basic Ligands (L). (M = Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺; TPP = tetraphenylporphyrin,
(o-Cl)TPP = tetrakis (ortho-chlorophenyl)porphyrin; L = imidazole,
pyridine, 1-methylimidazole, 2,6-lutidine)**

Yu Chul Park[†], Seong Su Kim, and Hun Gil Na

*Department of Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

(Received March 9, 1990)

요 약. 유기용매(CH₂Cl₂, C₆H₆, CH₃NO₂, (CH₃)₂CO, CHCl₃, DMF, DMSO)에서 Zn(II)-, Cu(II)- 및 Ni(II)-tetrakis(ortho-chlorophenyl)porphyrin(o-ClTPP)과 Zn(II)-, Cu(II)- 및 Ni(II)-tetraphenylporphyrin(TPP) 착물과 질소원자를 포함한 염기성 리간드(pyridine, imidazole, 1-methylimidazole 및 2,6-lutidine) 간의 결합 반응성을 이온강도 0.01 M에서 연구하였다. metalloporphyrin과 염기성 리간드간의 평형상수는 온도범위 15~35°C에서 분광광도법을 이용하여 결정하였으며, 이 때 M(II)-TPP에서 관찰된 평형상수는 입체적 장애가 더 큰 M(II)-(o-Cl)TPP에서 보다 큰 값을 나타내었다. M(II)-TPP에서 logK값은 염기성 리간드의 pK_a값이 커질수록 증가하였지만 입체적장애를 받는 M(II)-(o-Cl)TPP에서 logK는 리간드의 pK_a값에 비례하지 않았다. 열역학적 파라미터 분석결과 M(o-Cl)TPPL의 안정도는 거의 반응엔트로피에 의존하였으나, M(II)-TPPL의 안정도는 반응엔탈피와 반응엔트로피에 거의 비슷한 영향을 나타내었다. metalloporphyrin에 대한 용매의 배위능을 DMF, DMSO, CHCl₃, (CH₃)₂CO에서 측정하였고, 이들 결과로부터 평형상수에 대한 용매효과를 논의하였다.

ABSTRACT. The axial ligations of nitrogenous bases (pyridine, imidazole, 1-methylimidazole and 2,6-lutidine) to Zn(II)-, Cu(II)-, and Ni(II)-tetrakis(o-chlorophenyl)porphyrin(o-ClTPP), and -tetraphenylporphyrin (TPP) were investigated in organic solvents (CH₂Cl₂, C₆H₆, CH₃NO₂, (CH₃)₂CO, CHCl₃, DMF and DMSO) and at 0.01 M of ionic strength. The equilibrium constants for the ligation reactions of metalloporphyrins were determined using spectrophotometric method at 15~35°C. In case of M(II)-TPP the equilibrium constants *K* were considerably larger than those of M(II)-(o-Cl)TPP, depending on steric effect of the porphyrin. The linear relationships between log*K* of the axial ligation and pK_a of nitrogenous base were shown in M(II)-TPP, but not in M(II)-(o-Cl)TPP. The stabilities of MTPP(L) were controlled by the reaction enthalpy and entropy, while those of M(o-Cl)TPP almost by the reaction entropy. The coordinating power of solvent to the metalloporphyrin were also studied in CHCl₃, (CH₃)₂CO, DMF and DMSO. From those results the solvent effects on the equilibrium constants were discussed.

서 론

전이금속 이온이 porphyrin 고리의 중심에 배위 결합하여 형성된 metalloporphyrin은 대부분 사각 평면 착물이며, 중심금속의 축방향으로 리간드가 결합하는 반응이나² 금속 이온의 산화-환원 반응이 일어날 수 있다^{3,4}. 리간드의 결합반응에서는 metalloporphyrin에 포함된 중심금속이온의 전자구조에 따라 용이온 혹은 중성분자가 하나 혹은 두 개가 결합하여 5배위² 또는 6배위⁵ 착물을 각각 형성한다. 전자구조가 반충원 이상인 $Ni^{2+}(d^8)$, $Cu^{2+}(d^9)$, $Zn^{2+}(d^{10})$ 와 같은 금속이온은 metalloporphyrin에서 porphyrin의 4개 질소원자로된 평면과 거의 동일한 면을 이룬다. 이러한 사각평면 구조를 가진 metalloporphyrin에서 중심금속이온의 축방향으로 리간드가 결합하여 5배위 착물을 형성하면 금속이온은 평면으로부터 약간 뜬 상태로 된다^{6,7}. 따라서 리간드의 결합반응이 극성용매에서 일어날 때 용매분자도 중심금속이온에 결합할 수 있으므로⁸ metalloporphyrin과 리간드의 화학반응성은 용매의 성질에 큰 영향을 받게 된다.

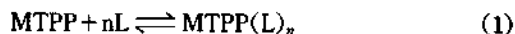
본 실험에서 거대고리 리간드, 즉 porphyrin은 4개의 pyrrole 고리를 연결하는 가교결합 탄소에 phenyl기가 각각 한 개 씩 치환된 tetraphenylporphyrin(H_2 TPP)과 H_2 TPP에 포함된 phenyl기의 ortho 위치에 Cl^- 이온이 치환된 tetrakis(ortho-chloro)phenylporphyrin(o-Cl)TPP)을 합성하여 사용하였다^{9,10}. H_2 TPP와 $H_2(o-Cl)TPP$ 를 리간드로 한 metalloporphyrin 중심금속이온은 Ni^{2+} , Cu^{2+} 및 Zn^{2+} 등이었고, metalloporphyrin과의 결합반응에 이용한 염기성 리간드는 질소원자를 포함한 imidazole, pyridine, 1-methylimidazole, 2,6-lutidine이었다. 이 결합반응의 평형을 metalloporphyrin에 포함된 중심금속이온의 크기나 전자구조, 리간드의 입체효과 및 전자효과에 따라 고찰하였다. 이외에 용매효과는 중심금속이온과의 결합이 가능한 DMF, DMSO, $CHCl_3$ 및 $(CH_3)_2CO$ 와 배위능이 거의 없는 CH_2Cl_2 용매에서 각 용매의 donor number와 유전상수에 따라 고찰하였다. 이와 같은 염기성 리간드의 성질, metalloporphyrin의 중심금속이온의 성질 및 용매의 성질과 열역학적 파라미터를 이용하여 metalloporphyrin과 염기성 리간드간의 화학평형 기구

를 조사하였다.

실 험

리간드 및 착물의 합성. 거대고리 리간드 H_2 TPP(tetraphenylporphyrin)와 $H_2(o-Cl)TPP$ (tetrakis-ortho-chlorophenylporphyrin)는 문헌에 따라 합성하였다¹¹⁻¹⁴. 얻어진 결정은 하루 정도 진공 건조시킨 후 불순물을 제거시키기 위하여 TLC($CHCl_3$: MeOH=2:1)로 R_f 치를 알아본 다음 column chromatography로 분리하였다. 최종적으로 dry-column chromatography를 이용하여 TPC(tetraphenylchlorin)을 분리하였다¹⁵. 이들 리간드를 이용한 metalloporphyrin MTPP와 M(o-Cl)TPP($M=Zn^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+})의 합성도 거의 문헌에 의존하였으나¹² 용매는 propionic acid 대신에 DMF를 사용하였다. 반응 정도는 환류시키면서 반응물을 일정간격 취해서 UV-visible 흡수스펙트럼으로 확인하였다. 여기서 얻어진 결정은 dry-column chromatography로 분리한 뒤¹⁵ 진공건조시켜서 순수한 상태로 만들었다. benzene으로 재결정한 착물과 리간드의 확인은 원소분석과 porphyrin의 Q band 및 Soret band의 특성을 문헌치와¹⁶ 비교함으로써 결정하였다(Table 1).

평형상수 측정. 화학반응 (1)과 (2)의 평형상수는 Stynes와 Ibers의 방법을 이용하여 결정하였다¹⁷.



여기서 M^{2+} 은 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 이고 L은 imidazole, 1-methylimidazole, pyridine, 2,6-lutidine이었다. 평형상수 결정에 사용한 기기는 UV-265 shimazu spectrophotometer이었고, 흡광도 측정에서 광학셀은 10 mm 석영셀이었다. 측정 온도는 15, 25, 35°C로 하였으며, 온도는 석영셀을 포함한 용기의 둘레에 동판으로 제작한 자켓을 부착한 순환 항온조 Neslab LT-50DD를 이용하여 조절하였다. 측정된 용액의 흡광도 변화는 metalloporphyrin의 농도를 $2.5 \times 10^{-5} M$ 로 일정하게 하면서 염기성 리간드 1-methylimidazole, imidazole, pyridine, 2,6-lutidine의 농도범위는 각각 다음과 같이 하였다($1 \times 10^{-3} \sim 10^{-2}$, $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$, $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$, $3 \times 10^{-2} \sim 7 \times 10^{-1} M$). 이온강도(0.01 M)는 용매에 따라 $NaClO_4$

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

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

parentheses: "ref 16".

((CH₃)₂CO, DMSO)나 TBAP=tetrabutylammonium perchlorate(CH₂Cl₂, CHCl₃, DMF)로 조절하였다. porphyrin과 metalloporphyrin 합성에 사용한 시약으로써 pyrrole, benzaldehyde, o-chlorobenzaldehyde, MCl₂(M²⁺=Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺), CH₃OH, propionic acid 등과 염기성 리간드 L은 모두 특급 시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 용매로서의 CH₂Cl₂, CHCl₃, DMF, DMSO, (CH₃)₂CO, C₆H₆ 및 CH₃NO₂ 등은 Merck제를 문헌에 따라 정제하여 사용하였다¹⁸.

결과 및 고찰

MTPP 및 M(o-Cl)TPP와 염기성 리간드간의 평형. MTPP 및 M(o-Cl)TPP와 염기성 리간드인 nitrogenous base간의 화학반응(1)과 (2)의 평형상수는 (3)과 (4)식과 같다.

$$K = \frac{[MTPP(L)_n]}{[MTPP][L]^n} \quad (3)$$

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

metalloporphyrin에서 중심금속이온 M²⁺이 Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺일 때 5배위 착물을 형성하는 것으로 알려져 있으므로¹⁹ (3)과 (4)식에서 모두 n=1이다. 이들 식에서 [MTPP·L]/[MTPP]와 [M(o-Cl)TPP·L]/[M(o-Cl)TPP]를 각각 Y라 할 때 Stynes 식에 따라¹⁷ 농도항을 흡광도로 바꾸면 Y=(A_{obsd}-A₀)/(A_∞-A₀)로 된다. 여기서 A₀와 A_∞는 리간드 L을 포함하지 않는 metalloporphyrin 용액의 흡광

도와 광량의 L을 포함하는 metalloporphyrin 용액의 흡광도를 각각 나타낸다. 또한 A_{obsd}는 특정 농도의 L을 포함한 metalloporphyrin 용액의 흡광도이다. Y를 (3)과 (4)식에 대입하고 n을 1이라고 할 때 (5)식을 얻을 수 있다.

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

(5)식에서 리간드 L의 농도에 따라 Y를 측정하여 logY/(1-Y) vs log[L]을 도시하면 직선이 logK이므로 (3)과 (4)식의 평형상수 K를 각각 결정할 수 있다. 몇 가지 용매에서 관찰된 metalloporphyrin의 흡수스펙트럼은 배위능이 가장 강한 DMSO 용액에서 가장 낮은 에너지 영역에서 나타났고 CH₂Cl₂ 용매에서는 가장 높은 에너지 영역에서 나타났다(Fig. 1). 일반적으로 metalloporphyrin의 중심금속이온에 염기성 리간드가 결합할 때 metalloporphyrin의 전자스펙트럼은 Soret 및 Q-band 모두 낮은 에너지쪽으로 이동한다^{20,21}. 이에 따라 metalloporphyrin에 대한 CH₂Cl₂ 분자의 배위능을 거의 무시할 수 있으므로 이 용매에서 측정한 반응 (1)과 (2)의 평형상수는 거의 metalloporphyrin과 L간의 상호작용에 의한 결과라 할 수 있다. CH₂Cl₂ 용매에서 반응 (1)과 (2)의 평형상수는 염기성 리간드 L이 imidazole, 1-methylimidazole, pyridine 및 2,6-lutidine일 때 용액의 흡광도 변화를 564, 565, 560 및 558 nm에서 각각 측정하여 결정하였다. 예로써 Zn(o-Cl)TPP의 CH₂Cl₂ 용액에서 염기성 리간드 2,6-lutidine의 농도에 따른 흡수스펙트럼 변화를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2에서 최대흡수파장은 2,6-lutidine

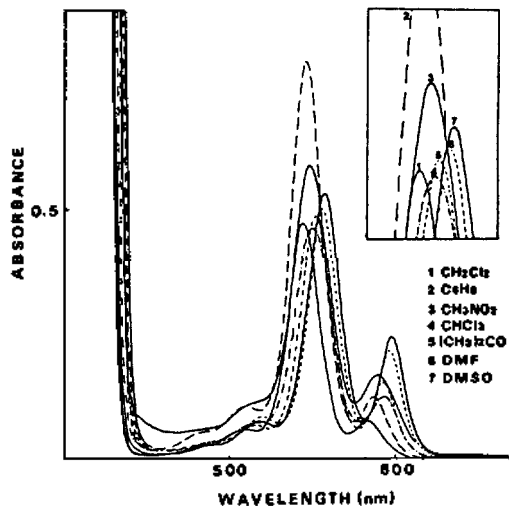


Fig. 1. Absorption spectra of the ZnTPP[$2.5 \times 10^{-5} M$] in various solvents.

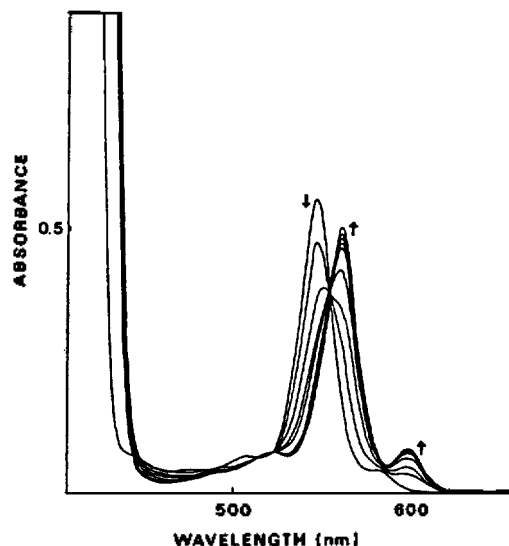


Fig. 2. Absorption spectral changes upon increasing the concentration of 2,6-lutidine in $2.5 \times 10^{-5} M$ Zn(o-Cl)TPP in CH_2Cl_2 solution at $25^\circ C$.

농도증가에 따라 549 nm에서 558 nm로 이동하였다. 장파장쪽으로 이동하는 이 현상은 다른 리간드 imidazole이나 1-methylimidazole 및 pyridine에서도 비슷하게 나타났었다. 이러한 흡광도 변화를 이용하여 (5)식에 따라 평형상수를 얻었고 이 값을 Table 2와 3에 수록하였다.

평형상수에 대한 porphyrin 리간드 및 금속이온의

Table 2. Equilibrium constants for the reaction of MTPP with nitrogenous bases in CH_2Cl_2 at $25^\circ C$ and $0.01 M$ ionic strength

MTPP	Bases	pK_a^*	$LogK$
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. Schofield "Hetero-Aromatic Nitrogen Compound"; Plenum Press; New York, 1967; p. 146.

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

M(o-Cl)TPP	Bases	pK_a^*	$LogK$
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. Schofield "Hetero-Aromatic Nitrogen Compound"; Plenum Press; New York, 1967; p. 146.

영향. porphyrin이 TPP인 반응(1)의 평형상수 (Table 2)는 $M=Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$ 이온 모두 L의 pK_a 즉 L의 염기성이 강할수록 K값은 증가하였다 (Fig. 3). 이것은 L의 pK_a 값이 증가할수록 금속에 대한 리간드의 σ -donation이 증가하여 금속과 리간드간의 결합력을 강하게 하는 일반적인 경향과 일치한다²²⁻²⁴ MTPP에서 L의 pK_a 의 영향은 M과 L간의 결합력 이외에 TPP에 의하여 금속이온 주위에

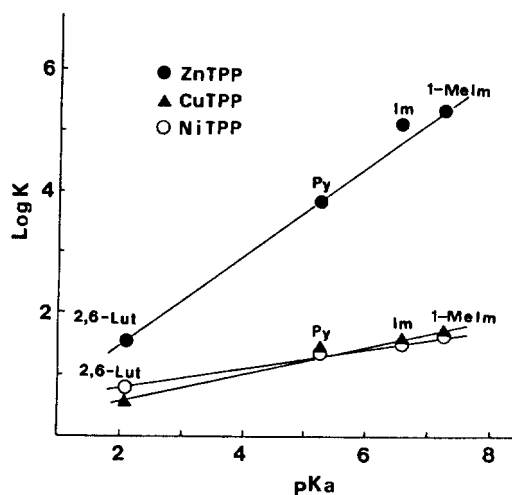


Fig. 3. Plots of $\log K$ vs ligand pK_a for the reaction $MTPP + L \rightleftharpoons MTPPL$ at 25°C and 0.01 M ionic strength.

형성된 D_{4h} 장의 강도에도 나타난다. 즉 L의 pK_a 값이 증가할 때 반응 (1)에서 metalloporphyrin과 L간의 평형상수 K 는 증가하고 D_{4h} 장에 의한 전자전이 에너지는 감소한다. 그러나 metalloporphyrin이 $M(o-CI)TPP$ 인 반응 (2)의 평형상수의 변화경향은 Table 3에 나타난 것처럼 L의 pK_a 만으로 설명할 수 없었다. pK_a 가 가장 큰 1-methylimidazole에서 반응(1)의 평형상수는 가장 크지만(Table 2), 반응(2)의 평형상수는 대단히 적은 값이었다(Table 3). 이것은 metalloporphyrin에서 porphyrin, (o-CI)TPP의 입체적 장애가 TPP에 비하여 상당히 크므로 반응(2)의 평형상수는 리간드의 염기도 이외에 반응물질의 입체적 영향도 받을 수 있기 때문이다. Table 2와 3에 수록된 평형상수 K 를 서로 비교할 때 입체적 효과가 더 큰 반응(2)의 K (Table 3)가 모든 금속이온에서 더 적은 값을 나타내었다. 또한 반응(2)의 평형상수도 L의 치환기에 따라 입체적 장애가 대체로 줄어드는 2,6-lutidine < 1-methylimidazole < imidazole < pyridine 순서로 증가하였다.

두 반응의 각 평형상수에 대한 금속이온의 영향을 보면 MTPP, $M(o-CI)TPP$ 에서 모두 M이 d^{10} 전자구조인 Zn^{2+} 이온일 때 Cu^{2+} 이온이나 Ni^{2+} 이온에 비하여 더 큰 값을 나타내었다(Table 2 및 3). 금속이온 Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} 의 반경은 각각 74, 71, 69

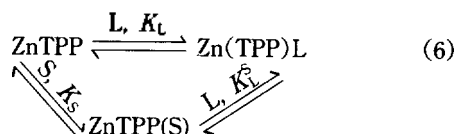
pm로서²⁵ 이온반경이 가장 큰 Zn^{2+} 이온과 porphyrin ring의 크기가 같다면 $M = Zn^{2+}$ 이온인 $ZnTPP$ 와 $Zn(o-CI)TPP$ 가 가장 안정할 것이므로 $Zn(TPP)L$ 과 $Zn((o-CI)TPP)L$ 의 안정도가 가장 낮아야 한다. Table 2와 3에서 평형상수는 $Zn^{2+} > Cu^{2+} \approx Ni^{2+}$ 로 $Zn(TPP)L$ 과 $Zn((o-CI)TPP)L$ 착물의 안정도가 가장 크다. 이 결과는 MTPP나 $M(o-CI)TPP$ 에서 porphyrin에 의하여 형성된 금속이온 주위의 D_{4h} 장의 세기는 리간드장 안정화 에너지가 거의 없는 $M = Zn^{2+}$ 일 때 가장 약하다는 것을 의미한다. Table 1에 나타난 porphyrin의 Q-band를 비교할 때 D_{4h} 장의 세기는 $Ni^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 순서로 감소하였다. 따라서 MTPP와 $M(o-CI)TPP$ 에서 $M = Zn^{2+}$ 이온일 때 금속이온의 Z축 방향으로 리간드 L은 가장 쉽게 결합할 수 있을 것이다. 금속이온의 크기가 비슷한 Cu^{2+} 과 Ni^{2+} 이온에서 $M(TPP)L$ 이나 $M((o-CI)TPP)L$ 의 안정도는 L에 관계없이 거의 비슷하였다. $CuTPPL$ 이나 $Cu(o-CI)TPPL$ 에서 Cu^{2+} 이온은 d^9 전자구조이므로 $Ni^{2+}(d^8)$ 이온에서 나타나지 않는 Jahn-Teller distortion이 일어나 $d_{x^2-y^2}$ 와 d_{z^2} 궤도함수의 전자밀도가 다르다. 즉 d^9 전자구조의 금속이온과 Z축 방향의 L 사이에는 강한 전자반발력 때문에 M-L 간의 결합력은 d^8 금속이온에 비하여 상당히 약할 것으로 예상된다. 그러나 Table 2와 3에서 나타나 있듯이 Cu^{2+} 와 Ni^{2+} 이온에서 M-L 간의 안정도는 거의 비슷하거나 오히려 Cu^{2+} 이온일 때가 더 안정하다(Fig. 3). 따라서 metalloporphyrin의 안정도 순서는 $Ni^{2+} > Cu^{2+}$ 가 예상되므로 porphyrin 고리의 크기는 Ni^{2+} 이온의 크기와 가장 비슷하여야 한다.

평형상수에 대한 용매효과. 반응(1)과 (2)의 평형에 대한 용매효과는 CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, $(CH_3)_2CO$, DMF, DMSO 용매에서 관찰하였다. Fig. 1에서 metalloporphyrin의 전자흡수스펙트럼을 여러 가지 용매에서 비교한 결과 porphyrin의 Q-band의 에너지가 $CH_2Cl_2 < C_6H_6 < CH_3NO_2 < (CH_3)_2CO \approx CHCl_3 < DMF < DMSO$ 순서로 감소하였다. 용매성질에 따라 MTPP나 $M(o-CI)TPP$ 의 흡수스펙트럼의 변화는 이들 화합물과 극성용매(S)간의 강한 상호작용 때문이다²¹. Fig. 1에서 알 수 있듯이 CH_2Cl_2 에서는 metalloporphyrin과 용매분자간의 상호작용을 무시

할 수 있으므로 CH₂Cl₂ 용매를 기준용매로 할 수 있었다. 반응(1)과 (2)가 배위능이 강한 용매에서 일어날 때 염기성 리간드 L은 metalloporphyrin에 대하여 용매분자 S와 경쟁적인 반응을 하므로²⁶, 측정된 이들 반응의 평형상수는 실제값보다 적을 것으로 예상된다. DMSO나 DMF와 같은 배위능이 강한 용매에서도 평형상수에 대한 용매의 효과는 서로 큰 차이를 나타내었다. 예를 들면 L=1-methylimidazole, M=Zn²⁺ 일 때 반응(1)의 평형상수는 DMSO(DN=29.8, D=45.0)와 DMF(DN=26.6, D=36.7)에서 각각 logK=1.11과 logK=3.64로 거의 100배 이상의 차이를 나타내었다.

이와 같은 용매분자의 배위능의 차이를 정량적으로 비교하기 위하여 CH₂Cl₂ 용매에서 반응(1)과 (2)의 평형상수를 L을 DMF, DMSO로 하여 측정하였다 (Table 4). L=DMF와 DMSO일 때 반응(1)의 각 평형상수는 25°C에서 각각 logK=1.89와 logK=2.74로 DMSO>DMF인 이 결과는 Table 5와 6으로부터 예상한 순서와 일치한다. 배위능이 비교적 약한

CHCl₃나 (CH₃)₂CO 용매분자는 DMF나 DMSO와 같은 방법으로 (5)식에 따라 평형상수를 결정할 수 없었다. 그러나 CHCl₃와 (CH₃)₂CO의 배위능을 DMF나 DMSO의 배위능과 비교하여야 하므로 다음과 같은 평형관계를 이용하였다.



염기성 리간드 L과 용매분자 S가 관여하는 각 반응의 평형상수를 K_L과 K_S라 하고 L에 의한 S의 치환반응의 평형상수를 K_L[°]라 할 때 이들의 관계는 (7)식과 같다.

$$\log K_L = \log K_S + \log K_L^{\circ} \quad (7)$$

K_L과 K_L[°]는 배위능이 거의 없는 CH₂Cl₂와 용매 S에서 측정된 반응(1)의 평형상수로 Table 2와 5, 6에 수록하였다. 25°C에서 측정된 K_L과 K_L[°]값을 (7)식에

Table 4. Equilibrium constants for the reaction of ZnTPP and Zn(o-Cl)TPP with polar solvent molecules in CH₂Cl₂ at 25°C and 0.01M ionic strength

Ligand	DN*	D*	LogK	
			ZnTPP	Zn(o-Cl)TPP
DMSO	29.8	45.0	2.74	1.39
DMF	26.6	36.7	1.89	1.22

*James E. Huheey, "Inorganic Chemistry" 3rd, p. 340, Harper-Row (1983).

Table 5. Equilibrium constants for the reaction ZnTPP+L ⇌ ZnTPP L in DMSO and DMF at 25°C and 0.01M ionic strength

MTPP	Base	LogK	
		DMSO	DMF
ZnTPP	1-Methylimidazole	1.11	3.64
	Imidazole	0.98	2.78
	Pyridine	0.61	1.24
	2,6-Lutidine	-0.49	-0.48

Table 6. Equilibrium constants for the reaction of ZnTPP with nitrogenous bases in CHCl₃ and (CH₃)₂CO at various temperatures

Bases	Solvent	LogK			-ΔH (kcal/mol)	-ΔS (eu)
		15°C	25°C	35°C		
1-MeIm	CHCl ₃	5.35	5.24	5.13	4.57	8.62
	(CH ₃) ₂ CO	5.61	5.49	5.35	5.4	6.95
Imidazole	CHCl ₃	5.23	5.15	5.01	4.56	8.17
	(CH ₃) ₂ CO	5.44	5.36	5.21	4.77	8.42
Pyridine	CHCl ₃	3.37	3.62	3.53	4.16	2.61
	(CH ₃) ₂ CO	4.06	3.89	3.88	3.74	5.63
2,6-Lutidine	CHCl ₃	1.45	1.39	1.35	2.08	-0.60
	(CH ₃) ₂ CO	1.75	1.67	1.61	1.92	-2.12

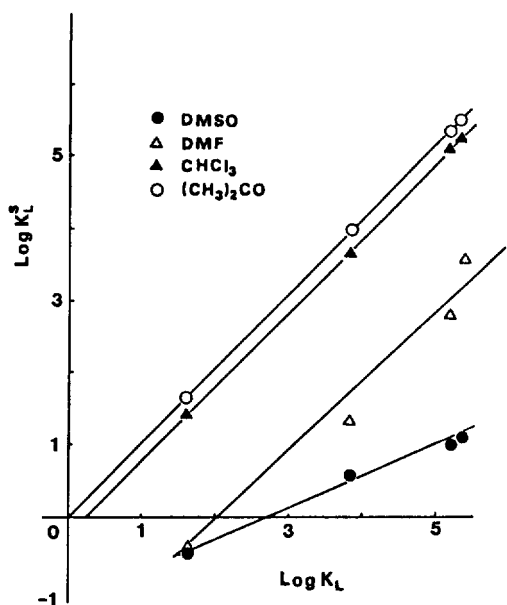


Fig. 4. Plots of $\log K_L^2$ vs $\log K_L$ for the reaction $\log K_L = \log K_S + \log K_L^2$.

따라 Fig. 4에 도시하여 얻은 K_S 는 DMSO, DMF, CHCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 에서 각각 500, 100, 2, 1로서 DMSO와 DMF의 배위능은 CHCl_3 나 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 에 비하여 상당히 크다는 것을 알 수 있다. 이들 용매 분자의 배위능의 차이는 porphyrin의 Q-band (Fig. 1)에 대한 용매의 영향으로부터 예측한 순서와 유사하다. DMSO와 DMF에 대하여 Fig. 4로부터 얻은 K 값 500과 100은 실험치 550 및 80 (Table 4)과 거의 일치한다. 따라서 본 실험결과 배위능이 대단히 약한 CHCl_3 나 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 일 경우 DMSO나 DMF에서와 같은 실험적 방법으로 K_S 측정이 불가능하기 때문에 (7)식을 이용하여 K_S 를 결정할 수 있다.

평형상수에 대한 온도의 영향. 온도범위 15~35 °C에서 측정된 반응(1)과 (2)의 평형상수 $\log K$ 를 T^{-1} 에 따라 도시하여 얻은 엔탈피변화(ΔH)와 엔트로피변화(ΔS)를 Table 6과 7에 수록하였다. 이들 열역학적 파라미터는 용매효과가 비교적 적은 CHCl_3 와 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ 에서 염기성 리간드의 성질에 따라 측정하였다. Table 6과 7에서 알 수 있듯이 반응(1)과 (2)는 모두 발열과정으로 염기성 리간드 L의 $\text{p}K_a$ 가 증가할수록 ΔH 는 더욱 더 (-)값으로, 이 경향은 예상된 것과 일치한다. 반면 입체적효과가

Table 7. Equilibrium constants for the reaction of Zn (o-Cl)TPP with nitrogenous bases in CHCl_3 at various temperatures

Bases	LogK			$-\Delta H$ (kcal/mol)	$-\Delta S$ (eu)
	15°C	25°C	35°C		
1-Melm	2.43	2.31	2.20	4.79	5.5
Imidazole	3.09	2.98	2.91	3.75	-1.1
Pyridine	3.57	3.51	3.42	3.11	-5.57
2,6-Lut	1.20	1.16	1.12	1.66	0.27

비교적 강한 반응(2)에서도 염기성 리간드 L의 $\text{p}K_a$ 증가에 따라 ΔH 가 (-)값으로 증가하였지만 ΔS 의 변화는 이들 $\text{p}K_a$ 만으로 비교할 수 없었다. 예를 들면 (Table 7) CHCl_3 (25°C) 용매에서 L=1-methylimidazole ($\text{p}K_a=7.33$)일 때 반응(2)의 평형상수($\log K$)와 엔탈피변화(ΔH)는 각각 $\log K=2.31$ 과 $\Delta H=-4.79$ kcal mol⁻¹인 반면, L=pyridine ($\text{p}K_a=5.29$)과 Zn(o-Cl)TPP 간의 반응에서 $\log K$ 는 3.51로 1-methylimidazole에서 보다 증가하였으나 ΔH 는 -3.11 kcal mol⁻¹로 절대치는 오히려 감소하였다. 즉, 1-methylimidazole과 pyridine에서 ΔH 의 차이 $\Delta\Delta H$ 는 -1.68 kcal mol⁻¹로 (-)값이며 이들 두 리간드에서 $\log K$ 의 차이 $\Delta\log K$ 또한 -1.2로 $\Delta\Delta H$ 에 의하여 $\Delta\log K < 0$ 를 설명할 수 없다.

Table 7에서 알 수 있듯이 반응(2)의 ΔH 의 차이가 $\Delta\Delta H < 0$ 인 두 리간드 1-methylimidazole과 pyridine에서 ΔS 는 각각 -5.5 eu 및 +5.6 eu로, 이들 두 리간드에서 ΔS 의 차이가 (-)값으로 대단히 커서로 ($\Delta\Delta S = -11.1$ eu), 평형상수의 차이 ($\Delta\log K < 0$)가 (-)값이 되는데 상당한 기여를 할 것이다. 즉 porphyrin의 입체적 효과가 ZnTPP에 비하여 비교적 큰 Zn(o-Cl)TPP일 때 반응(2)의 평형은 엔탈피 변화보다는 엔트로피 변화에 지배된다는 것을 K , ΔH 및 ΔS 의 결과로부터 알 수 있다. 이것은 metalloporphyrin과 염기성 리간드 L 간의 반응에서 porphyrin이나 L의 입체적 장애가 증가할수록 이 반응의 평형에 대하여 엔트로피 변화의 영향이 더욱 커진다는 것을 의미한다. metalloporphyrine의 입체적 효과가 반응(2)에 비하여 상당히 감소할 것으로 예상되는 반응(1)에서, L의 $\text{p}K_a$ 에 따라 측정된 평형상수는 ΔH 와 ΔS 두 파라미터에

거의 비슷한 영향을 나타내었다.

본 연구는 90년 지방대육성 학술연구조성비와 문교부기초과학 연구비에 의하여 지원되었으며 이에 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. S. C. Tang, S. Koch, G. C. Papaefthymiou, and S. Fonor, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2414 (1976).
2. Kenneths, Suslick, M. M. Fox, and T. J. Reinert, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4522 (1984).
3. L. A. Truxillo and D. G. Davis, *J. Anal. Chem.*, **47**, 2260 (1975).
4. K. M. Kadish and L. R. Shiue, *Inorg. Chem.*, **21**, 3623 (1982).
5. J. L. Cornillin, J. E. Anderson, and K. M. Kadish, *Inorg. Chem.*, **25**, 991 (1986).
6. J. R. Miller and G. D. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3977 (1952).
7. (a) C. H. Kirksey, P. Hambright, and C. B. Storm, *Inorg. Chem.*, **8**, 2141 (1969); (b) C. H. Kirksey and P. Hambright, *ibid.*, **9**, 958 (1970).
8. J. B. Cooper, C. T. Brewer, and G. Brewer, *Inorg. Chim. Acta*, 129 (1987).
9. P. Rothermund, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** 2912 (1939).
10. L. K. Gottward and E. F. Ullman, *Tetrahedron Letters*, **36**, 3071 (1969).
11. A. D. Alder, F. R. Longo, and J. D. Finarell, *J. Org. Chem.*, **32**, 476 (1976).
12. A. D. Alder, F. R. Longo, F. Kampas, and J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443 (1970).
13. G. H. Barnett, M. F. Hudson, and K. M. Smith, *Tetrahedron Letters*, **30**, 2887 (1973).
14. A. D. Alder, F. R. Longo, and V. Varadi, *Inorg. Syntheses*, Vol. 16, 213 Wiley-Interscience (1972).
15. B. Loev and M. M. Goodman, *Progress Separation Purification*, Vol 3, 73, Wiley-Interscience (1970).
16. Y. Yanheng and W. W. Guangpuxue Yu, *Guangpu Fenxi*, (Peop. Rep. China) **5**(2), 16~21 (1985).
17. H. C. Stynes and J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **94** 1559 (1972).
18. D. D. Perrin and W. L. F. Armargo, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd edition Pergamon (1988).
19. J. B. Kim, J. J. Leonard, and F. R. Longo, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3986 (1972).
20. P. K. S. Tsang, P. Cafre, and O. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **26**, 3604 (1987).
21. P. K. S. Tsang and D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.*, **29**, 2848 (1990).
22. K. M. Kadish, L. R. Shiue, K. Rhodes, and L. A. Botttomley, *Inorg. Chem.*, 1274 (1981).
23. K. M. Kadish and L. R. Shiue, *Inorg. Chem.*, **21**, 1112 (1982).
24. D. P. Rillema, R. D. Morgen, L. F. Barringer, and L. A. Scasm, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 1276 (1976).
25. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
26. F. A. Walker, D. Beroiz, and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3484 (1976).