

四(邻N-甲基烟酰胺基)苯卟啉与 Cu(II)的反应动力学研究

李飞跃 任建国 秦子斌

(武汉大学化学系)

在 $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 0.1M KCl介质及乙酸或丁二酸缓冲条件下,研究了水溶性的四(邻N-甲基烟酰胺基)苯卟啉($\text{H}_2\text{-TM(O-Nic)PP}$)与Cu(II)的反应动力学。实验结果表明,Cu(II)嵌入 $\text{H}_2\text{-TM(O-Nic)PP}$ 的反应速率对卟啉是一级反应。表观一级速率常数表达式如下:对Cu(II)-酸盐体系, $k_{\text{obs}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{Ac}^-] / \left(\frac{k_{-1}}{k_1 k_2 K} [\text{HAc}] + \frac{1}{k_1 K} [\text{Cu}^{2+}] \right)$ 其中, $k_1 K = 1.75 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$; $k_2/k_{-1} = 22$ 。对Cu(II)-丁二酸盐体系, $k_{\text{obs}} = \left(\frac{k_1 k_2 K}{k_{-1}} [\text{Cu}^{2+}] + \frac{k_1 k_3 K}{k_{-1}} [\text{CuL}] \right) [\text{L}^{2-}] / \left\{ [\text{L}^{2-}] + \frac{1}{k_1 K} \left(\frac{k_1 k_2 K}{k_{-1}} [\text{Cu}^{2+}] + \frac{k_1 k_3}{k_{-1}} [\text{CuL}] \right) \right\}$, 其中, $k_1 K = 10.4 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$; $k_2/k_{-1} = 0.98$; $k_3/k_{-1} = 3.7$; $k_3/k_2 = 3.8$ 。提出了Cu(II)嵌入 $\text{H}_2\text{-TM(O-Nic)PP}$ 的反应机理,并对乙酸缓冲体系和丁二酸缓冲体系中反应动力学的差别作出了讨论。

关键词: 四(邻N-甲基烟酰胺基)苯卟啉 铜 反应动力学

金属卟啉在生物体内具有特殊的生理功能。因此,对金属卟啉形成动力学的研究是有实际意义的。关于金属离子嵌入卟啉环的反应机理已有许多报道。如Fleischer和Wang^[1]提出的SAT机理(Sitting-atop complex)比较成熟,并为许多实验所支持^[2,8]。但是,关于金属离子嵌入四价阳离子N-甲基化卟啉的反应,Hambright^[4]提出的阴离子催化作用机理目前尚有争议^[6]。为此,我们研究了在 $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1\text{M}$ (KCl)条件下,在乙酸或丁二酸缓冲体系中,水溶性四价阳离子四(邻N-甲基烟酰胺基)苯卟啉($\text{H}_2\text{-TM(O-Nic)PP}$)与Cu(II)的反应,发现乙酸根(Ac^-)、丁二酸根(L^{2-})对该反应均有催化作用。其反应为离子对一变形催化机理。

实 验

$\text{H}_2\text{-TM(O-Nic)PP}$ 是按文献^[6]合成的。因其碘化物在水中的溶解度较小,故用阴离子交换法将其转化为氯化物。化合物($\text{C}_{72}\text{H}_{88}\text{N}_{12}\text{O}_4\text{Cl}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)的元素分析结果: C% 58.65 (58.53); H% 5.42 (5.32)。

实验中所用的其他试剂均为AR级。溶剂为去离子水。

仪器: 日本岛津公司的UV-240型自动记录式分光光度计(带恒温装置); pHs-3 型精密数字酸度计(武汉电工仪表厂); JW0.001型恒温水浴(江苏泰县无线电厂)。

动力学实验是在波长544nm下, 由UV-240型分光光度计自动记录不同时间t时反应体系的吸光度值。

Cu(II)-TM(O-Nic)PP的生成反应是在Cu(II)的总浓度大于吡啶总浓度(10^{-5} M)24倍条件下, 按假一级反应进行。

结 果 与 讨 论

由于动力学实验分别在乙酸、丁二酸缓冲溶液中进行, 因此, 必须确定该体系中Cu(II)和乙酸或丁二酸的浓度分布。在与动力学实验相同的条件下, 分别测定了乙酸和丁二酸的离解常数以及Cu(II)与乙酸根、丁二酸根配合物的稳定常数, 其结果与文献值^[1]一并列入表1。

表1 平 衡 常 数 ($20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)

Table 1 Equilibrium Constants

acetic acid system	0.1MKCl medium	0.1MNaClO ₄ medium ^[1]	succinic acid system	0.1MKCl medium	0.1MNaClO ₄ medium ^[1]
$\text{HAc} = \text{H}^+ + \text{Ac}^-$	$\text{p}K_{\text{a}} = 4.61$	$\text{p}K_{\text{a}} = 4.55$	$\text{H}_2\text{L} = \text{H}^+ + \text{HL}^-$	$\text{p}K_{\text{a}1} = 4.00$	$\text{p}K_{\text{a}1} = 4.00$
$\text{Cu}^{2+} + \text{Ac}^- = \text{CuAc}^+$	$\lg K_1 = 1.65$	$\lg K_1 = 1.89$	$\text{HL}^- = \text{H}^+ + \text{L}^{2-}$	$\text{p}K_{\text{a}2} = 5.12$	$\text{p}K_{\text{a}2} = 5.28$
$\text{CuAc}^+ + \text{Ac}^- = \text{Cu}(\text{Ac})_2$	$\lg K_2 = 1.26$	$\lg K_2 = 1.20$	$\text{Cu}^{2+} + \text{L}^{2-} = \text{CuL}$	$\lg K_1 = 2.33$	$\lg K_1 = 2.92$
			$\text{Cu}^{2+} + \text{HL}^- = \text{CuHL}^+$	$\lg K_2 = 1.59$	$\lg K_2 = 1.70$

由于反应是假一级的, 因此, 我们根据Guggenheim^[7]方法测量表观一级速率常数 k_{obs} , 即

$$\lg(A_{t+\tau} - A_t) = C - \frac{k_{\text{obs}}t}{2.303} \quad (1)$$

式(1)中, A_t 为t时刻体系的吸光度, $A_{t+\tau}$ 为t + τ 时刻体系的吸光度, t为时间, τ 为某一固定时间间隔, 一般取半衰期 $t_{1/2}$ 的2 ~ 3倍; C为同时间无关而与反应体系的 A_0 、 A_∞ , k_{obs} 和 τ 有关的常数。

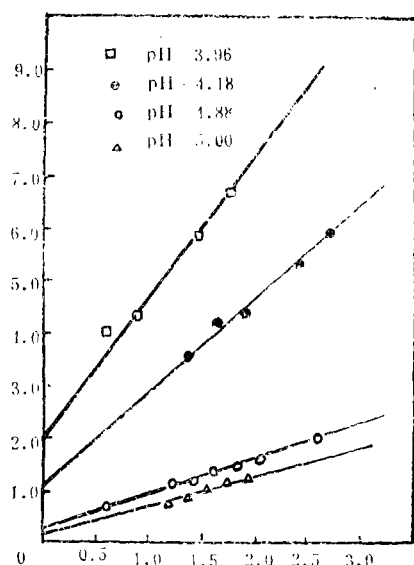
1. 乙酸缓冲体系

根据动力学实验, 我们发现Cu(II)-TM(O-Nic)PP的表现一级生成速率常数 k_{obs} 与Cu(II)的浓度、溶液pH值以及乙酸总浓度有关。

(1) Cu(II)浓度及pH 当乙酸的总浓度为0.0202M时, k_{obs} 随着Cu(II)的浓度和溶液pH值的增大而增大。其变化趋势如图1所示。

1 图中的 $[\text{Cu}^{2+}]$ 为t = 0时, 根据表1中平衡常数计算出的反应体系中Cu(II)的平衡浓度。由图1可以看出, $[\text{Cu}^{2+}]/k_{\text{obs}}$ 与 $[\text{Cu}^{2+}]$ 成直线关系, 且直线的斜率和截距随溶液pH值的增大而减小。

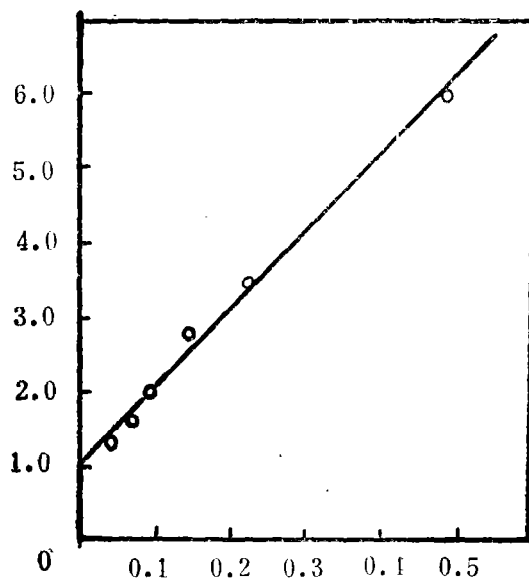
(2) 乙酸根浓度 图2给出了pH = 4.25时, k_{obs} 与乙酸根浓度的关系。



ordinate $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{k_{\text{obs}}} \times 10^3 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
abscissa $[\text{Cu}^{2+}] \times 10^3 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

图1 在乙酸缓冲体系中, k_{obs} 与 $[\text{Cu}^{2+}]$ 、pH 的关系。

Fig.1 Relationship between k_{obs} and $[\text{Cu}^{2+}]$, pH in the buffer system of acetic acid
实验条件: $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ M}(\text{KCl})$, HAc总浓度为 0.0202 M , 卟啉总浓度为 10^{-5} M
expt. conditions, $T = 20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $I = 0.1 \text{ M}(\text{KCl})$; total concn. HAc: 0.0202 M , $\text{H}_2\text{-TM}(\text{O-Nic})\text{PP}$: 10^{-5} M



ordinate $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{k_{\text{obs}}} \times 10^3 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
abscissa $[\text{Cu}^{2+}] / [\text{Ac}^-]$

图2 在乙酸缓冲体系中, k_{obs} 与 $[\text{Ac}^-]$ 的关系。

Fig.2 Relationship between k_{obs} and $[\text{Ac}^-]$ in the buffer system of acetic acid

实验条件: $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ M}(\text{KCl})$, pH = 4.25, Cu(II)总浓度为 $1.04 \times 10^{-3} \text{ M}$, 卟啉总浓度约为 10^{-5} M
expt. conditions, $T = 20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $I = 0.1 \text{ M}(\text{KCl})$; pH = 4.25, total concn. Cu^{2+} , $1.04 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{H}_2\text{-TM}(\text{O-Nic})\text{PP}$: 10^{-5} M

图2表明, 随着 $[\text{Ac}^-]$ 的增大, k_{obs} 亦增大, 即乙酸根对 $\text{Cu}(\text{II})\text{-TM}(\text{O-Nic})\text{PP}$ 的生成具有催化作用。

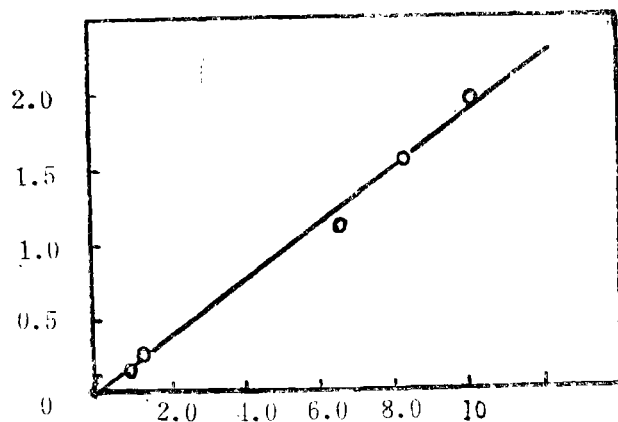
(3) 表观一级速率常数 k_{obs} 从图1可以看出, 图中的直线满足下述关系式:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{k_{\text{obs}}} = a + b[\text{Cu}^{2+}] \quad (2)$$

式中的截距 a 、斜率 b 均与 pH 值有关。分别以 a 对 $[\text{H}^+]$ 、 b 对 $1/[\text{Ac}^-]$ 作图, 得图3和图4。

由图3、图4可直接求得:

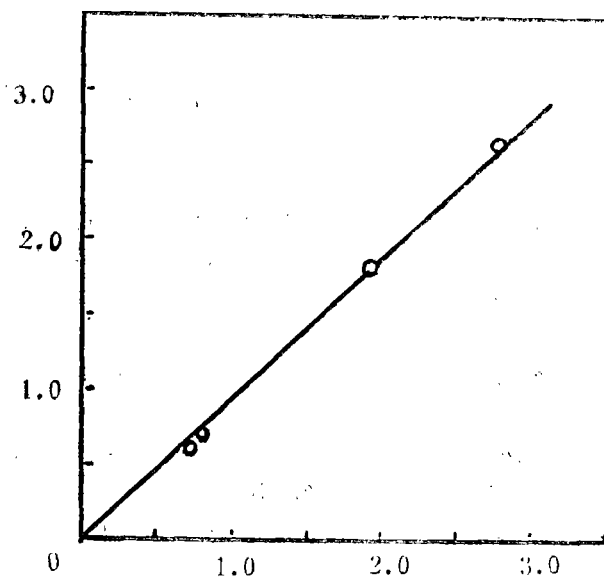
$$a = \frac{k'}{K_a}[\text{H}^+]; \quad b = \frac{k''}{[\text{Ac}^-]}$$



ordinate $\text{Cl} \times 10^3 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ abscissa $[\text{H}^+] \times 10^5 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

图3 图1中的截距a与 $[\text{H}^+]$ 的关系

Fig.3 Intercept a for figure 1 as function of $[\text{H}^+]$



ordinate b sec. abscissa $10^{-2} / [\text{Ac}^-] \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} [\text{Ac}^-] \times 10^{-2} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

图4 图1中的斜率b与 $[\text{Ac}^-]$ 的关系

Fig.4 Slope b for figure 1 as function of $[\text{Ac}^-]$

式中, $k' = 0.026 \text{ M} \cdot \text{sec}$; $k'' = 0.57 \text{ M} \cdot \text{sec}$., K_a 为乙酸的离解常数。将a、b代入式(2), 并令 $[\text{H}^+][\text{Ac}^-]/K_a = [\text{HAc}]$, 即得

$$k_{\text{obs}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Ac}^-]}{0.026[\text{HAc}] + 0.57[\text{Cu}^{2+}]} \quad (3)$$

式(3)即为乙酸缓冲体系中, $\text{Cu(II)}-\text{TM(O-Nic)PP}$ 的表观一级生成速率常数表达式。由该式可知, k_{obs} 并不直接与 H^+ 浓度相关, 而是通过 H^+ 浓度的改变引起 Ac^- 浓度的变化, 从而影响 k_{obs} 。

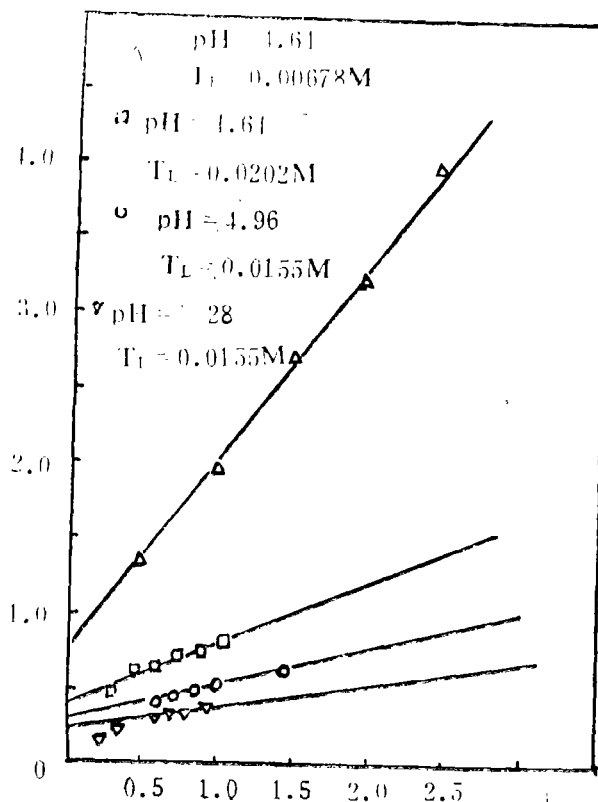
式(3)是在乙酸总浓度为0.0202M条件下建立的。为了判断其正确性,我们将式(3)改写为:

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{k_{\text{obs}}} = \frac{k'}{K_s} [\text{H}^+] + k'' \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ac}^-]} \quad (4)$$

即保持pH值不变只改变 $[\text{Ac}^-]$ 时,以 $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{k_{\text{obs}}}$ 对 $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Ac}^-]}$ 作图应为一条直线,正如图2所示。由图2求得 $k' = 0.025 \text{ M} \cdot \text{sec.}$, $k'' = 0.62 \text{ M} \cdot \text{sec.}$, 它们与式(3)中的 k' 、 k'' 值相吻合。

2. 丁二酸缓冲体系

图5的直线是在不同pH、不同丁二酸总浓度条件下,以 $[\text{Cu}^{2+}]/k_{\text{obs}}$ 对 $[\text{Cu}^{2+}]$ 作图得到的。



ordinate $[\text{Cu}^{2+}]/k_{\text{obs}} \cdot 10^3 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ abscissa $[\text{Cu}^{2+}] \times 10^3 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

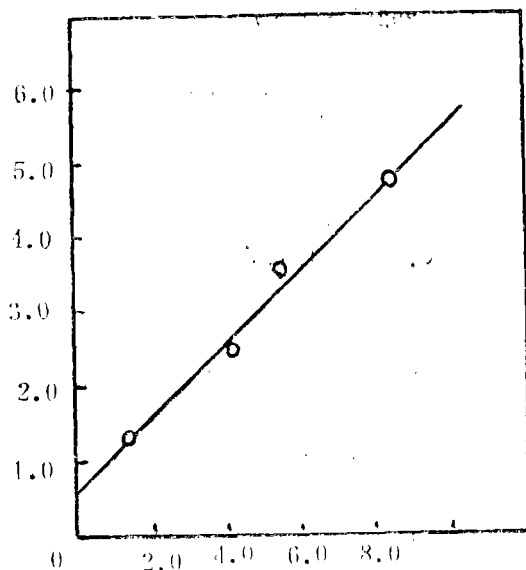
图5 在丁二酸缓冲体系中, k_{obs} 与 pH、丁二酸总浓度的关系

Fig.5 Relationship between k_{obs} and pH, total concentration of succinic acid in the buffer system of succinic acid

实验条件: $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, $I = 0.1 \text{ M (KCl)}$, 卟啉总浓度约为 10^{-5} M
expt. conditions: $T = 20 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $I = 0.1 \text{ M (KCl)}$;
total concn. $\text{H}_2\text{-TM(O-Nic)PP}$, $\sim 10^{-5} \text{ M}$

图5同样表明有如下的直线关系:

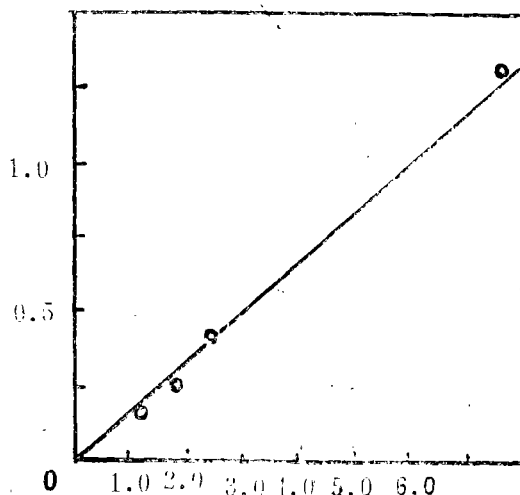
$$\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{k_{\text{obs}}} = a + b [\text{Cu}^{2+}] \quad (5)$$



ordinate $a \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ abscissa $[\text{L}^{2-}] \cdot 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

图6 图5中的截距a与 $[\text{L}^{2-}]$ 的关系

Fig.6 Intercept a for figure 5 as function of $[\text{L}^{2-}]$



ordinate b sec. abscissa $[\text{L}^{2-}]^{-1} \cdot 10^{-2} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$

图7 图5中的斜率b与 $[\text{L}^{2-}]$ 的关系

Fig.7 Slope b for figure 5 as function of $[\text{L}^{2-}]$

分别以 $1/a$ 对 $[\text{L}^{2-}]$, b 对 $1/[\text{L}^{2+}]$ 作图可得到图6和图7。 $[\text{L}^{2-}]$ 为丁二酸根的浓度。

由图6、图7分别求得

$$1/a = k' + k''K[\text{L}^{2-}]; \quad b = k'''/[\text{L}^{2-}]$$

式中, $k' = 10.2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$; $k'' = 38.5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$; $k''' = 0.096 \text{ M} \cdot \text{sec}^{-1}$, K 为CuL的稳定常数。将a、b分别代入式(5), 并令 $K[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^{2-}] = [\text{CuL}]$, 即得:

$$k_{\text{obs}} = \frac{[\text{L}^{2-}](10.2[\text{Cu}^{2+}] + 38.5[\text{CuL}])}{[\text{L}^{2-}] + 0.096(10.2[\text{Cu}^{2+}] + 38.5[\text{CuL}])} \quad (6)$$

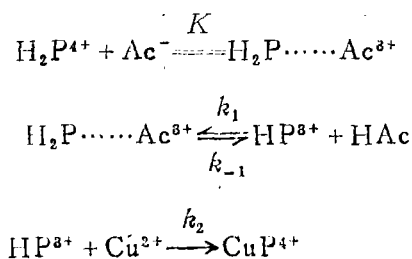
该式即为丁二酸缓冲体系中, Cu(II)-TM(O-Nic)PP的表现一级生成速率常数表达式。

3. 反应机理

阴离子催化金属离子嵌入卟啉的反应机理, 首先是由Hambright^[4]等提出的。他们认为阴离子、金属离子(或配离子)以及卟啉(四价阳离子)形成过渡态的三元配合物, 阴离子参与三元配合物的形成, 降低了金属离子与卟啉的静电排斥作用。

由于上述机理不能解释我们的实验结果。因此, 根据动力学的实验结果, 我们认为在Cu(II)-TM(O-Nic)PP的生成过程中, 乙酸根、丁二酸根等阴离子均参加了反应, 并提出了离子对-变形催化机理。

(1) 乙酸的催化 因测得H₂-TM(O-Nic)PP的p*k*₂ = 2.90, p*k*₃ = 9.49, 故在本实验条件下, 卟啉主要是以H₂P⁴⁺离子存在。其反应机理可拟定为:



其中第一步为卟啉与Ac⁻快速达到的离子对平衡, 随后, 离子对的卟啉受Ac⁻的作用发生变形, 并失去一个质子H⁺, 同时离解出Ac⁻。变形后的卟啉HP³⁺最后与Cu²⁺反应生成Cu(II) TM(O-Nic)PP。

用稳态近似法处理上述反应可得到:

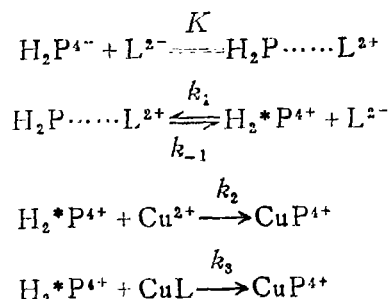
$$\frac{d[\text{CuP}^{4+}]}{dt} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Ac}^-]}{k_1 k_2 K} [\text{HAc}] + \frac{1}{k_1 K} [\text{Cu}^{2+}] [\text{H}_2\text{P}^{4+}] \quad (7)$$

其中表现一级速率常数为

$$k_{\text{obs}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Ac}^-]}{k_1 k_2 K} [\text{HAc}] + \frac{1}{k_1 K} [\text{Cu}^{2+}] \quad (8)$$

式(8)在形式上与式(3)完全一致。比较式(3)、(8)可得到: *k*₁*K* = 1.75 M·S⁻¹; *k*₂/*k*₋₁ = 22。

(2) 丁二酸的催化 对于丁二酸缓冲体系, 我们拟定了如下的反应机理:



用稳态近似法处理, 则得:

$$k_{\text{obs}} = \frac{\left(\frac{k_1 k_2 K}{k_{-1}} [\text{Cu}^{2+}] + \frac{k_1 k_2 K}{k_{-1}} [\text{CuL}] \right) [\text{L}^{2-}]}{[\text{L}^{2-}] + \frac{1}{k_1 K} \left(\frac{k_2 k_2 K}{k_{-1}} [\text{Cu}^{2+}] + \frac{k_1 k_3 K}{k_{-1}} [\text{CuL}] \right)} \quad (9)$$

式(9)与式(6)在形式上完全一致。比较式(9)、式(6), 直接得到: $k_1 K = 10.4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_2/k_{-1} = 0.98$; $k_3/k_{-1} = 3.7$; $k_3/k_2 = 3.8$ 。

Hambright^[9]等认为, 金属卟啉的生成速率与水合金属离子的水交换速率平行。由 $k_3/k_2 = 3.8$ 也可以看出这种平行关系。这可能是由于水合铜离子 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的配位水分子部分被丁二酸根 L^{2-} 取代后, 余下的配位水分子与 Cu^{2+} 之间的配位键因 Cu^{2+} 与 L^{2-} 之间生成较强的配位键而减弱, 故 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_{5-x}\text{L}$ 中配位水分子的离解速度比 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 快。

上述离子对一变形催化机理提出的根据是: (a) $\text{H}_2\text{-TM}(\text{O-Nic})\text{PP}$ 是四价阳离子, 在水溶液中与阳离子容易形成离子对; (b) N-甲基化卟啉的变形性已有实验证明^[8]; (c) $\text{H}_2\text{-TM}(\text{O-Nic})\text{PP}$ 的 K_s 值不算太小, 在弱酸根的作用下, H_2P^{4+} 可能离解为 HP^{3+} ; (d) 我们得到了表观一级速率常数表达式(3)和(6); (e) 在非缓冲体系中, 反应速率显著降低。

上述两种阴离子存在下的反应机理的主要差别及原因是: (a) 在乙酸缓冲体系中, 只有 Cu^{2+} 嵌入卟啉而没有乙酸根合铜嵌入卟啉的反应; 而在丁二酸缓冲体系中, 除了 Cu^{2+} 的嵌入反应外, 还有丁二酸根合铜对卟啉的嵌入反应。这是因为乙酸合铜的稳定性较低, 而丁二酸根合铜的稳定性较高的缘故(见表1)。(b) 在乙酸缓冲体系中, Ac^- 可以夺取卟啉环中的 H^+ , 从而降低卟啉所带的电荷; 而丁二酸根则不能夺取卟啉环上的 H^+ 。这可能是因 Ac^- 体积小, 所带电荷低, 受带正电荷的卟啉环侧链的阻碍较小, 故易于插入卟啉环附近夺取环上的 H^+ 。而丁二酸体积较大, 所带电荷较高, 受到带正电荷的卟啉环侧链的阻碍较大, 因而难于接近卟啉环去夺取其 H^+ 。可以设想, 丁二酸根仅仅是与带正电荷的卟啉环侧链缔合, 使之变形活化而起到催化作用的。

参 考 文 献

- [1] Fleischer, E. B. and Wang, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3493 (1960).
- [2] Tanaka, M., *Pure & Appl. Chem.*, 55, 151 (1983).
- [3] Fleischer, E. B., Choi, E. I., Hambright, P. and Stone, A., *Inorg. Chem.*, 3, 1284 (1964).
- [4] Hambright, P. and Chock, P. B., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5123 (1974).
- [5] Thompson, A. N. and Krishnamurthy, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 125 (1979).
- [6] 何云陔、高福、王秀华、王敏、马秀英、成永泰, 王冠化合物讨论会论文集, 兰州, (1980)。
- [7] 金家骏, 液相化学反应动力学原理, 上海科学技术出版社, 上海, 6 页(1984)
- [8] Pasternack, R.F., Sutin, N. and Turner, D. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 1908 (1976).
- [9] Turay, Turay, J. and Hambright, P., *Inorg. Chem.*, 19, 562 (1980).
- [10] Sillen, L.G. and Martell, A.E. et al., *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, 2nd ed, Chemical Society, BURLINGTON HOUSE, LONDON, p.364, p.409 (1964)

KINETIC STUDIES OF REACTION OF Cu(II) WITH TETRA(O-N-METHYLNICOTINAMIDE) PHENYLPORPHYRIN

Li Feiyue Ren Jianguo Qin Zibin

(Department of Chemistry, Wuhan University)

The kinetic of reaction of Cu(II) with water-soluble tetra(o-N-methyl-nicotinamide) phenylporphyrin, H₂-TM(O-Nic)pp, was studied spectrophotometrically in 0.1M KCl, acetate and succinate buffer solutions at 20.0 ± 0.1°C. The experimental results show that the rate of Cu(II) incorporation into H₂-TM(O-Nic)PP is first-order in H₂-TM(O-Nic)PP. The observational first-order rate constants are expressed as follow: for Cu(II)-acetate system, $k_{obs} = [Cu^{2+}][Ac^-]/(k_{-1}[HAc]/k_1k_2K + [Cu^{2+}]/k_1K)$, where $k_1K = 1.75M^{-1} \cdot S^{-1}$; $k_2/k_{-1} = 22$, for Cu(II)-succinate system, $k_{obs} = (k_1k_2K[Cu^{2+}]/k_{-1} + k_1k_3K[CuL]/k_{-1})[L^{2-}]/\{[L^{2-}] + 1/k_1K(k_1k_2K[Cu^{2+}]/k_{-1} + k_1k_3[CuL]/k_{-1})\}$, where $k_1K = 10.4M^{-1} \cdot S^{-1}$; $k_2/k_{-1} = 0.98$; $k_3/k_{-1} = 3.7$; $k_3/k_2 = 3.8$. Mechanisms are proposed for Cu(II) incorporation and discussions are made on the difference in the kinetics for Cu(II)-acetate system and Cu(II)-succinate system.

Keywords tetra (O-N-methylnicotinamide) phenylporphyrin copper reaction kinetics