

16) 202-208
0627.81

氯合间取代四苯基卟啉铁与咪唑类配体轴向配位反应的研究

张智慧 邵迎 朱志昂* 马刚 阮文娟 周毅 陈荣梯

(南开大学化学系, 天津 300071)

用紫外可见光谱测量了在丙酮溶剂中氯合间取代四苯基卟啉铁 $[\text{Fe}(m\text{-X})\text{TPPCL}]$, $\text{X} = -\text{CH}_3, -\text{Cl}$ 与咪唑(Im), 氯甲基咪唑(N-MeIm), 克霉唑(GMZ)轴配反应平衡常数, 并利用温度系数法测定了反应体系的热力学函数 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。用停流分光光度法测定了 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPPCL}$ 与Im, N-MeIm轴配反应动力学, 提出了反应机理, 测得了预平衡步的热力学函数 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$, 以及速控步的活化参数 $\Delta^\ddagger H_m$ 和 $\Delta^\ddagger S_m^\ominus$, 讨论了反应条件及取代基对轴配反应动力学的影响。

轴向 配位反应

关键词: 氯合间取代四苯基卟啉铁 咪唑 平衡常数 反应机理

金属卟啉的应用十分广泛, 例如, 由于卟啉的超高灵敏度的显色特点, 将卟啉用于痕量金属离子的光谱分析早有报道^[1-2]; 金属卟啉也可作为光解水体系的光敏催化剂^[3-4]。而最引人注目的还是金属卟啉的生物活性的应用, 医学上利用光敏剂血卟啉及其衍生物能被人体优先吸收并较长时间滞留的特性, 可作为肿瘤的定位检查、诊断和治疗^[5-5]。由于许多药物的分子结构中含有咪唑基团, 因而研究金属卟啉和咪唑类配体的轴配反应是一个非常有意义的课题, 由其反应的性质及生成物的稳定性, 可以提供某些药物作用及生化反应的体外信息, 为新药设计提供一定的理论依据。

本文系统地研究了丙酮溶剂中中间位取代四苯基卟啉铁(图1)与咪唑类配体轴配反应热力学和动力学性质。

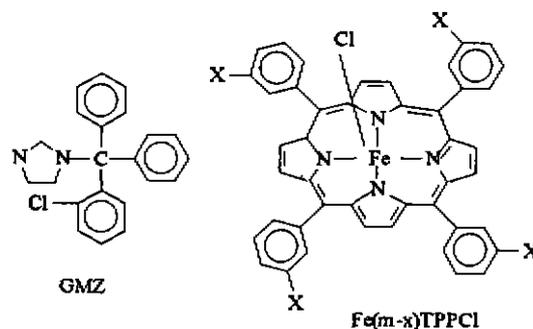


图1 $\text{Fe}(m\text{-X})\text{TPPCL}$ 与克霉唑(GMZ)的分子结构
Fig. 1 Molecular structures of $\text{Fe}(m\text{-X})\text{TPPCL}$ and GMZ

1 实验部分

1.1 试剂

咪唑类化合物(北京化工厂)为分析纯试剂并经水或乙醇重结晶提纯和 ^1H NMR测定。

收稿日期: 1997-04-16。 收修改稿日期: 1997-08-16。
国家自然科学基金和天津市自然科学基金资助课题。

* 通讯联系人,

第一作者: 张智慧, 女, 50岁, 副教授, 研究方向: 功能配合物的物理化学性质及应用。

$\text{Fe}(m\text{-X})\text{TPPCl}$ 按文献^[7-9]方法合成,以氯仿为洗脱剂,采用柱层析法提纯干燥,产物经元素分析和¹H NMR 检验合格。实验测量所用溶剂丙酮为分析纯试剂并经重蒸后使用。

1.2 热力学测量

使用 Shimadzu UV-240 紫外可见分光光度计,并配有 Shimadzu TB-85 恒温槽,使用 1 cm 石英封闭式样品池进行热力学测量。配制一系列含一定浓度($4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$)的金属卟啉和不同浓度配体(配体浓度为: $2 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$)的混合溶液,放置 24 小时,待体系达平衡后在一定温度和波长(510 nm)下,以溶剂丙酮为参比,测量体系的吸光度的变化,根据平衡移动法^[9],测得反应(1)的平衡常数 K 和配位数 n 。



(X-分别为取代基-CH₃, -Cl, L 表示咪唑类配体。)

其方法是根据 Lambert-Beer 定律,并考虑到配体在观测波长范围内不产生光吸收,可导出方程式(2):

$$\ln(A_\infty - A_0)/(A_\infty - A_0) = n \ln C_L + \ln K \quad (2)$$

以 $\ln[A_\infty - A_0]/(A_\infty - A_0)$ 对 $\ln C_L$ 作线性回归,可求得反应(1)的配位数 n 和平衡常数 K ,式(2)中 A_0 表示未加配体时体系的吸光度, A_∞ 表示反应达平衡时体系总的吸光度, C_L 表示加入体系中配体的浓度。实验数据用 IBM-PC486 微机处理。

1.3 动力学测量

使用日本 Union Giken RA-401 停流分光光度计测量总包反应(1)的速率常数,检测波长为 510 nm,跟踪反应体系的吸收度随时间的变化,实验中保持 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPPCl}$ 浓度为 $4 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$,配体浓度为 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$,以 0.1 mol/dm^3 的四丁基高氯酸铵(TBAP)控制离子强度。仪器直接给出假一级反应速率常数 k_{obs} ,每一个 k_{obs} 为五次测量的平均值,测量误差在 $\pm 5\%$ 以内。实验测量的温度范围为: $15 \sim 35 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$,数据处理在 IBM-PC486 微机上进行。

2 结果与讨论

2.1 反应的光谱变化与平衡常数

分别测定了 $\text{Fe}(m\text{-X})\text{TPPCl}$, (X=-CH₃, -Cl)与咪唑类配体在 450~750 nm 范围内的可见吸收光谱变化。 $\text{Fe}(m\text{-Cl})\text{TPPCl}$ 与 N-Melm 在 25 $^\circ\text{C}$ 丙酮溶剂中的光谱变化如图 2 所示。由图 2 可知, $\text{Fe}(m\text{-Cl})\text{TPPCl}$ 与 N-Melm 形成轴配物后使 $\text{Fe}(m\text{-Cl})\text{TPPCl}$ 在 510 nm 的吸收峰红移到 550 nm,体系中出现三个等吸光点,表明反应平衡体系中存在两个吸光物种。

由体系吸光度随配体浓度的变化,按方程式(2)求得了反应的平衡常数 K 和配位数 n ,并按方程式(3)求得了配位反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$,其数据列于表 1。

$$\ln K = -\Delta_r H_m^\ominus / RT + \Delta_r S_m^\ominus / R \quad (3)$$

由表 1 中数据可以看出,两种间位取代铁卟啉与三种配体均生成配位数为 2 的轴配物。轴配反应平衡常数 K 均随温度的升高而降低,说明反应均为放热反应,降低温度对轴配物的生成有利,因为反应物铁卟啉是高自旋的,而二配位轴配物是低自旋的^[10],反应后电子由高能级跃迁到低能级,体系的能量降低,因此 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为负值。而由两种反应物生成一种轴配物为物种数减少的反应,所以 $\Delta_r S_m^\ominus$ 为负值。

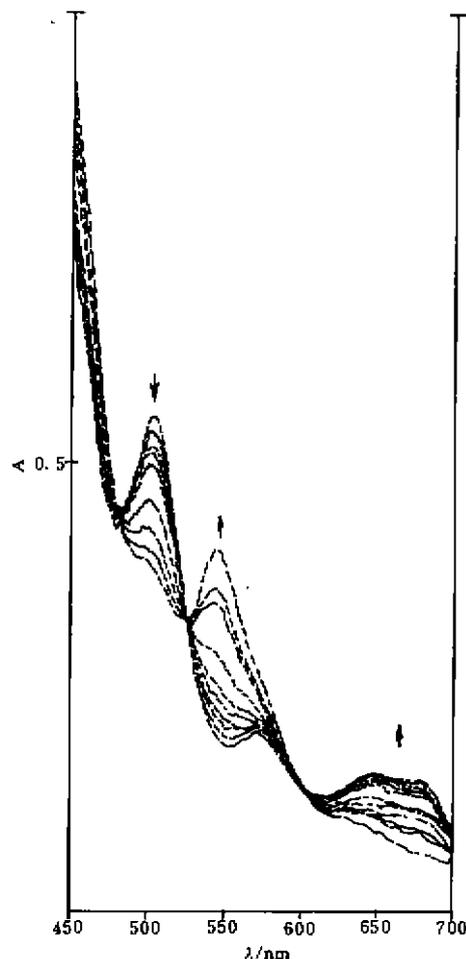
表 1 Fe(*m*-X)TPPCl 与配体在丙酮中反应的热力学数据Table 1 Thermodynamic Data for the Reaction of Fe(*m*-X)TPPCl with Ligands In Acetone

ligand	α	$K/(10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3)$				$-\Delta_r H_m^\ominus$		r	
		15°C	20°C	25°C	30°C	(kJ · mol ⁻¹)	(J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)		
Fe(<i>m</i> -Cl)TPPCl	Im	2.0	84.5	33.4	17.3	6.23	123	314	0.9939
	N-Melm	1.9	5.47	2.72	1.52	0.78	93.5	234	0.9984
	GMZ	1.9	250	66.7	24.5	8.58	162	440	0.9986
Fe(<i>m</i> -CH ₃)TPPCl	Im	1.8	21.5	11.0	5.05	0.20	114	295	0.9937
	N-Melm	1.8	2.05	1.06	0.34	0.13	106	298	0.9992
	GMZ	1.9	91.8	38.5	25.8	11.7	95.7	218	0.9891

配体的结构对轴配反应热力学性质有一定影响,比较同一种卟啉与三种不同轴配体的热力学数据,可以看出轴配物的稳定性主要受配体的亲核性(碱性)和空间位阻效应的影响。由 *N*-Melm, Im 与 Fe(*m*-X)TPPCl 轴配反应平衡常数可以看出, *N*-Melm 与两种间位取代铁卟啉的轴配反应平衡常数均小于 Im, 由于甲基的推电子效应,使 *N*-Melm 的电子云密度增加,其亲核能力应大于 Im, 然而轴配平衡常数却较小,说明由于 *N*-Melm 的甲基增加了其进攻中心铁离子的空间位阻,在此空间效应大于电子效应。再比较克霉唑(GMZ)与 Im 和 *N*-Melm 两种配体轴配反应的热力学数据,可以看出, GMZ 与两种铁卟啉的轴配平衡常数都较 Im 和 *N*-Melm 大,说明 GMZ 分子结构中咪唑环上庞大的三苯甲基的空间位阻虽然不利于轴配反应,但三苯甲基的推电子效应使咪唑环上电子云密度增加却有利于轴配反应,两种效应的综合结果使轴配反应平衡常数较大,说明电子效应远大于空间效应,在此电子效应起主导作用,此结果与 ZnTPP 与咪唑类配体的反应具有相同的趋势^[11]。

卟啉环上的取代基对轴配反应也有一定的影响。由于苯环上间位取代基的电子效应不同,使得在相同温度下同种配体与 Fe(*m*-Cl)TPPCl 和 Fe(*m*-CH₃)TPPCl 的配位能力有所不同,氯原子为吸电子基团,苯环上间

位的氯可以使卟啉环上电子云密度降低,亲电性增加,而甲基为推电子基团,可以使卟啉环上电子云密度增加,亲电能力降低,因而对 Im 和 *N*-Melm 而言,当同一种轴配体与 Fe(*m*-Cl)TPP-

图 2 *N*-Melm 加入 Fe(*m*-Cl)TPPCl 中的可见吸收光谱图Fig. 2 Visible absorption spectra on addition of *N*-Melm to Fe(*m*-Cl)TPPCl in acetone at 25°C

Cl 和 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPPCl}$ 反应时, 与前者的轴配能力大于后者, 因而在同一温度下与 $\text{Fe}(m\text{-Cl})\text{TPPCl}$ 的轴配平衡常数大于与 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPPCl}$ 。而对于 GMZ 却出现了反常现象, 由于低温时电子效应起主导而高温时空间效应起主导, 导致 30℃ 时 GMZ 与 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPPCl}$ 的轴配平衡常数 (11.7×10^4) 大于 GMZ 与 $\text{Fe}(m\text{-Cl})\text{TPPCl}$ 的轴配反应平衡常数 (8.58×10^4)。说明轴配反应平衡常数同时受到来自空间位阻和电子效应两种因素的影响。

2.2 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPPCl}$ 与咪唑轴配反应动力学

实验测得了不同温度下表观速率常数 k_{obs} 随咪唑浓度变化的关系曲线如图 3 所示。图中点为实验点, 曲线为非线性拟合曲线。将实验数据 $C_{\text{Im}}/k_{\text{obs}}$ 对 $1/C_{\text{Im}}$ 作图, 得到很好的直线关系, 相关系数 (r): 15℃, $r=0.9999$; 20℃, $r=0.9998$; 25℃, $r=0.9999$; 30℃, $r=0.9997$ 。直线关系所表示的直线方程为:

$$C_{\text{Im}}/k_{\text{obs}} = a + b/C_{\text{Im}} \quad (4)$$

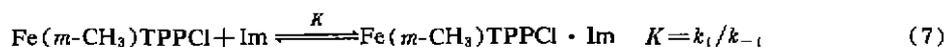
整理得:

$$k_{\text{obs}} = C_{\text{Im}}^2 / (a \times C_{\text{Im}} + b) \quad (5)$$

令 $K = a/b$, $k = 1/a$, 则(5)式可写为:

$$k_{\text{obs}} = k [K \times C_{\text{Im}} / (1 + KC_{\text{Im}})] C_{\text{Im}} \quad (6)$$

与 $\text{Fe}(\text{I})\text{TPP}$ 与咪唑反应相似^[12], 我们提出以下反应机理:



根据以上反应机理, 在假一级条件下可推得:

$$k_{\text{obs}} = kKC_{\text{Im}}^2 / (1 + KC_{\text{Im}}) \quad (9)$$

由(9)式可知, 当咪唑浓度很低时, 分母中 $KC_{\text{Im}} \ll 1$, 则 $k_{\text{obs}} = kKC_{\text{Im}}^2$, 即 k_{obs} 与 C_{Im}^2 成线性关系。将前五个实验点的 k_{obs} 与 C_{Im}^2 进行线性回归, 得到很好的直线关系, 其相关系数均在四个 9 以上 (15℃, $r=0.99995$; 20℃, $r=0.99997$; 25℃, $r=0.99999$; 30℃, $r=0.99999$), 说明(9)式与实验结果完全一致。整理(9)式得:

$$C_{\text{Im}}/k_{\text{obs}} = 1/k + 1/kKC_{\text{Im}} \quad (10)$$

与实验结果(4)式完全一致, 用(9)式对实验数据进行非线性拟合, 求得预平衡步的平衡常数 K 和速控步的速率常数 k 值。以 $\ln K$ 对 $1/T$ 线性回归得到预平衡步(7)的 $\Delta_r H_m^\ddagger$, $\Delta_r S_m^\ddagger$ 及相关系数 r 列于表 2。表中 Sy 为相对偏差平方和。根据 Eyring 公式:

$$k = k_B T / h \cdot e^{-\Delta^\ddagger H_m / RT} \quad (11)$$

表 2 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPPCl}$ 与 Im 反应的动力学参数

Table 2 Kinetic Parameters of the Reaction of $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPPCl}$ with Imidazole in Acetone

	288K	293K	298K	303K
$K/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$	1.413	0.7806	0.3365	0.1400
$K/\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	3.811×10^5	7.677×10^3	2.012×10^4	5.511×10^4
Sy	2.48×10^{-6}	1.51×10^{-3}	2.69×10^{-5}	1.43×10^{-5}
$\Delta_r H_m^\ddagger = -113 \text{ kJ/mol}$ $\Delta_r S_m^\ddagger = -387.9 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ $r = 0.9950$				
$\Delta^\ddagger H_m = 126 \text{ kJ/mol}$ $\Delta^\ddagger S_m = 266.5 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ $r = 0.9953$ $E_{a, \text{obs}} = 24.8 \text{ kJ/mol}$				

以 $\ln k/T$ 对 $1/T$ 线性回归, 求得速控步(8)的活化焓 $\Delta^\ddagger H_m$, 活化熵 $\Delta^\ddagger S_m$ 及相关系数 r , 由

k_{obs} 与 T 的关系求得总包反应的表现活化能 $E_{a, \text{obs}}$ 一并列于表 2。由表 2 数据可知, $\Delta_r H_m^\ddagger$ 为负值, 说明高自旋五配位的 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPP}\text{Cl}$ 与亲核配体咪唑生成六配位的低自旋中间物放出能量^[12]。又由于此步骤是由两个物种生成一个物种, 所以熵减少 $\Delta_r S_m^\ddagger$ 为负值。由于中心离子铁的 d 轨道电子数为 5, 亲核配体咪唑按 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行^[13]。

当 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPP}\text{Cl}$ 上的 Cl 解离后形成四方锥形的活化态时, 咪唑即配位上去生成产物, 苯环上给电子基团甲基使过渡态与基态的能量差增大, 因而活化焓 ($\Delta^\ddagger H_m$) 和活化熵 ($\Delta^\ddagger S_m$) 均增加。

2.3 $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPP}\text{Cl}$ 与 N-Melm 轴配反应动力学

实验测得了不同温度下 k_{obs} 随 N-Melm 浓度变化的关系曲线(图 4), 研究发现, 实验数据 $1/k_{\text{obs}}$ 对 $1/C_{\text{N-Melm}}$ 呈很好的线性关系, (四个温度的相关系数 r 均在 0.9999 以上), 其直线方程可表示为:

$$1/k_{\text{obs}} = a + b/C_{\text{N-Melm}} \quad (12)$$

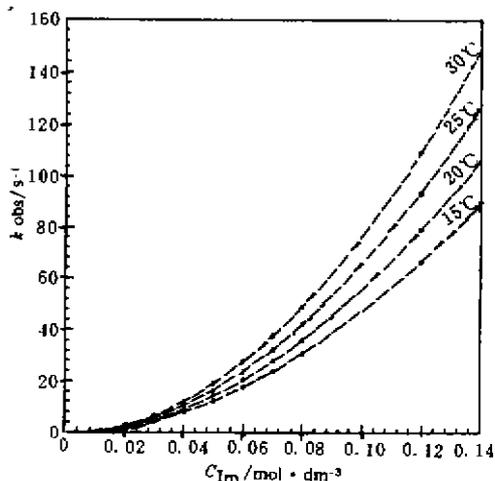
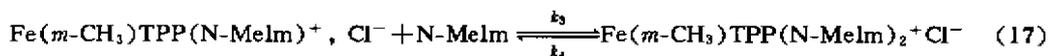
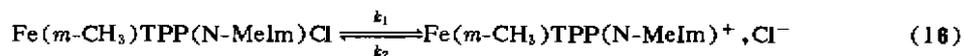
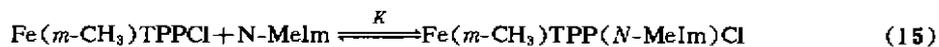
整理上式得:

$$k_{\text{obs}} = C_{\text{N-Melm}} / (aC_{\text{N-Melm}} + b) \quad (13)$$

令 $K = a/b, k = 1/a$, 则(13)式可写成:

$$k_{\text{obs}} = kKC_{\text{N-Melm}} / (1 + KC_{\text{N-Melm}}) \quad (14)$$

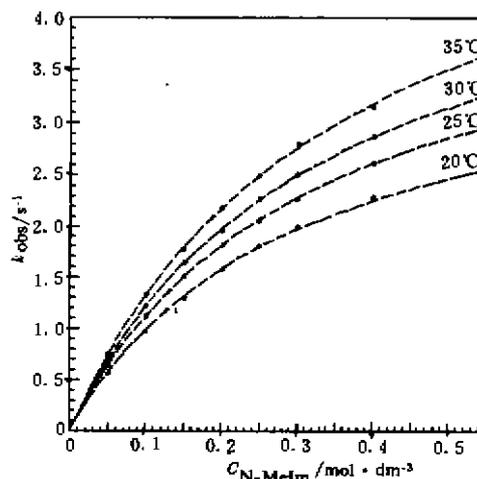
对此反应体系提出如下反应机理:



$C_{\text{Im}}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

图 3 不同温度下 k_{obs} 与 C_{Im} 的关系曲线

Fig. 3 Plots of k_{obs} vs C_{Im} at different temperatures



$C_{\text{N-Melm}}/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

图 4 不同温度下 k_{obs} 与 $C_{\text{N-Melm}}$ 的关系图

Fig. 4 Plots of k_{obs} vs $C_{\text{N-Melm}}$ at different temperature

Fe(*m*-CH₃)TPPCl 与 N-MeIm 由(15)预平衡步生成一个低自旋六配位中间物,中间物然后解离生成高自旋的离子对[Fe(*m*-CH₃)TPP(N-MeIm)⁺, Cl⁻], 然后离子对与第二个 N-MeIm 配位生成低自旋二配位产物^[14]。对高自旋离子对中间物进行稳态近似处理,得到 k_{obs} 表达式:

$$k_{obs} = k_1 k_3 K [N-MeIm]^2 / \{ (1 + K [N-MeIm]) (k_2 + k_3 [N-MeIm]) \} + k_2 k_4 / (k_2 + k_3 [N-MeIm]) \quad (18)$$

当 $k_1 [N-MeIm] \gg k_2$ 时, (18) 式可简化为:

$$k_{obs} = k_1 K [N-MeIm] / (1 + K [N-MeIm]) \quad (19)$$

整理(19)式可得:

$$1/k_{obs} = 1/k_1 K \times 1/[N-MeIm] + 1/k_1 \quad (20)$$

(19)和(20)式与实验结果一致。将(19)式对实验数据进行非线性拟合,求得预平衡步的平衡常数 K 和速控步的速率常数 k_1 , 并求得了预平衡步的 $\Delta_r H_m^\ddagger$, $\Delta_r S_m^\ddagger$, $\Delta^\ddagger S_m$ 以及速控步的活化参数 $\Delta^\ddagger H_m$, $\Delta^\ddagger S_m$ 以及总包反应的表现活化能 $E_{a,obs}$ 列于表 3。由表 3 数据可以看出,预平衡步的热力学函数与 Fe(*m*-CH₃)TPPCl 同咪唑的反应体系有相同的趋势。但数值相对小得多。速控步的活化焓为负值,这是由于(16)式中中间物 Fe(*m*-CH₃)TPP(N-MeIm)Cl 离子化过程中,由于离子对的静电作用,使得离子对形成过程中的自由度明显减小,因而活化焓为负值。

表 3 Fe(*m*-CH₃)TPPCl 与 N-MeIm 轴配反应动力学参数

	293K	298K	303K	308K
$K / \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3$	3.289	3.120	2.996	2.831
$k_1 / \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	3.943	4.679	5.234	5.973
S_y	9.84×10^{-4}	9.00×10^{-5}	2.01×10^{-4}	5.96×10^{-4}
$\Delta_r H_m^\ddagger = -7.36 \text{ kJ/mol}$ $\Delta_r S_m^\ddagger = 15.22 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ $r = 0.9978$				
$\Delta^\ddagger H_m = 17.9 \text{ kJ/mol}$ $\Delta^\ddagger S_m = -172.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$ $r = 0.9963$ $E_{a,obs} = 18.7 \text{ kJ/mol}$				

2.4 不同轴向配体对反应动力学性质的影响

由表 2 和表 3 的数据可以看出,咪唑与 Fe(*m*-CH₃)TPPCl 反应速控步的速率常数远大于 N-MeIm 反应体系,而前者速控步的活化焓 $\Delta^\ddagger H_m$ 却远大于后者,从能量的观点来看,咪唑反应体系应该较氮甲基咪唑体系更困难,速率应该更小,但实验结果却相反,其原因主要来自熵效应。比较两个反应体系速控步的 $\Delta^\ddagger S_m$ 值,可以看出氮甲基咪唑反应体系的活化熵变远小于咪唑反应体系, $\Delta^\ddagger S_m$ 是一个绝对值较大的负数 ($\Delta^\ddagger S_m = -172 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$),说明由于活化配合物构型上的变化,使其有序性大大增加,反应难度也增加,这是由于两个体系经历了不同的反应历程。对咪唑体系,当反应物形成六配位中间物后很快由于第二个咪唑分子的进攻使 Cl 脱离而形成产物;而 N-MeIm 反应体系的速控步为六配位中间物离子化的过程,由共价配键变为离子键的过程相当困难,相应速率也必然十分慢,据文献^[15]报道,此种类型的反应体系的六配位中间物已经被检测出来,而咪唑反应体系的中间物却从未见报道。由此可以看出,由于咪唑环的氮上带有甲基取代基,使其对卟啉环上氯取代基离子化能力大大增加,从而使反应体系的动力学性质有了明显改变。

参 考 文 献

[1] Collman, J. P.; Gagne, R. R.; Reed, C. A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 147.

- [2] Bajdor, K.; Kincaid, J. R.; Nakamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, **106**, 7741.
 [3] 王进东、陈明煌、黄泽兴、何淑琼, 化学试剂, **1966**, **10**, 266.
 [4] 黄泽兴、何淑琼、黄添福、吕金桐, 化学试剂, **1966**, **10**, 234.
 [5] 五十嵐淑朗、桥本孝司、松本好弘、四柳隆夫, 分析化学(日), **1963**, **32**, 591.
 [6] 刘恒椽、吴斌才、瞿煜心, 理化检验, **1986**, **22**(2), 118.
 [7] Alder, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D. et al. *J. Org. Chem.*, **1967**, **32**, 476.
 [8] Alder, A. D.; Longo, F. R.; Kampas, F. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1970**, **32**, 2443.
 [9] 张祥麟、康衡, 配位化学, 长沙: 中南工业大学出版社, **1986**, p. 234.
 [10] Fiske, W. W.; Sweigart, D. A. *Inorg. Chem. Acta*, **1979**, **36**, L429.
 [11] 陈红卫、朱志昂、阮文娟、张智慧、陈正华、陈荣梯, 物理化学学报, **1996**, **12**(6), 568.
 [12] Jones, J. G.; Tondrean, G. A.; Edwards, J. O.; Sweigart, D. A. *Inorg. Chem.*, **1965**, **24**, 296.
 [13] Chen, Yunti; Zhu, Zhiang; Ma, Yuxin *Inorg. Chem. Acta*, **1990**, **177**, 75.
 [14] Doeff, M. M.; Sweigart, D. A. *Inorg. Chem.*, **1982**, **21**, 3699.
 [15] Sweigart, D. A.; Burdige, D. *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, **28**, L131.

STUDY ON THE AXIAL COORDINATION OF META-SUBSTITUTED TETRAPHENYLPORPHYRINATOIRON(II) CHLORIDE WITH IMIDAZOLATES

Zhang Zhihui Shao Ying Zhu Zhi'ang* Ma Gang Ruan Wenjuan Zhou Yi Chen Rongti
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

The thermodynamics of axial coordination reaction of $\text{Fe}^{\text{II}}(m\text{-X})\text{TPPCl}$ ($X = -\text{CH}_3, -\text{Cl}$) with various ligands [$L = \text{Im}$ (imidazole), N_7MeIm (N-methylimidazole), GMZ (clotrimazole)] at different temperatures in acetone have been studied.



The equilibrium constant (K) and stoichiometric number (n) of reaction (1) were measured by visible spectral technique. The changes of standard molar enthalpy $\Delta_r H_m^\ominus$ and molar entropy $\Delta_r S_m^\ominus$ of the reaction (1) were calculated. The steric and electronic effects of the ligands on the reaction were discussed.

The kinetic studies for the axial coordination reaction of $\text{Fe}(m\text{-CH}_3)\text{TPPCl}$ with Im and N-MeIm in acetone by means of a Union Giken RA-401 stopped-flow spectrophotometer were reported. The mechanisms for both reactions were postulated. The equilibrium constants K of the pre-equilibrium steps and rate constants k of the rate-determining steps for both of the reactions were evaluated. The $\Delta_r H_m^\ominus$ and $\Delta_r S_m^\ominus$ of the pre-equilibrium steps and $\Delta^\ddagger H_m$, $\Delta^\ddagger S_m$ of the rate-determining steps for both of the reactions were also calculated.

Keywords: meta-substituted tetraphenylporphyrinatoiron(II) chloride imidazole
equilibrium constant reaction mechanism