

私立東海大學應用化學研究所  
碩士論文

類兒茶酚與五氨鈦(III)及五氰鐵(III)錯合物氧化還原  
反應之動力學探討

Kinetic Studies of the Oxidations of Catechols by  
Pentaammineruthenium(III) and Pentacyanoferrate(III)  
Complexes



指導教授：葉玉堂 博士

研究生：程冠豪

中華民國 九十八年七月

## 摘要

在不同pH值條件下，對位甲基兒茶酚(4-methyl catechol)、原兒茶酸(protocatechuic acid)與 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  (L= methylpyrazinium,  $\text{pzCH}_3^+$ ; pyrazine, pz; isonicotinamide, isn)及 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  (py = pyridine)等錯合物的反應屬外圈電子轉移機構，反應速率隨著溶液之 $[\text{H}^+]$ 濃度增加而減少。反應速率決定步驟為三種型式之類兒茶酚( $\text{H}_2\text{X}$  ( $k_0$ )、 $\text{HX}^-$  ( $k_1$ )、及 $\text{X}^{2-}$  ( $k_2$ ))經由單電子氧化成semiquinone自由基( $\text{H}_2\text{X}^{+\cdot}$ 、 $\text{HX}^\cdot$ 、及 $\text{X}^\cdot$ )中間產物，之後 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$ 及 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}^{2-}$ 錯合物再迅速將semiquinone自由基氧化為 $o$ -quinone型式。從所測得之二級氧化反應速率常數 $k_0$ 、 $k_1$ 及 $k_2$ ，利用Marcus理論分析求得 $\text{H}_2\text{X}$ 、 $\text{HX}^-$ 及 $\text{X}^{2-}$ 之自身電子轉移速率常數 $k_{\text{ex}}$ ，結果顯示不同取代基之兒茶酚對內在活性有顯著地影響。

## Abstract

The reactions of 4-methyl catechol and protocatechuic acid with  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  ( L= methylpyrazinium,  $\text{pzCH}_3^+$  ; pyrazine, pz ; isonicotinamide, isn ) and  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  ( py= pyridine ) complexes proceed through an outer-sphere electron transfer mechanism. The rate of the reaction decreases with increasing  $[\text{H}^+]$ . The kinetics of the oxidation suggests that the reaction process involves the rate determining one-electron oxidation of the catechols in the forms of  $\text{H}_2\text{X}$  ( $k_0$ ),  $\text{HX}^-$  ( $k_1$ ) and  $\text{X}^{2-}$  ( $k_2$ ) by  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  and  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  complexes to form the corresponding semiquinone radicals, followed by rapid scavenge of the radicals by the Ru(III) and Fe(III) complexes. The specific rate constants ( $k_0$ ,  $k_1$  and  $k_2$ ) were measured and the results together with the application of Marcus theory were used to estimate the self-exchange rate constants  $k_{\text{ex}}$  of  $\text{H}_2\text{X}/\text{H}_2\text{X}^{+\bullet}$ ,  $\text{HX}^-/\text{HX}^{\bullet}$  and  $\text{X}^{2-}/\text{X}^{\bullet}$  for both catechols. The results of  $k_{\text{ex}}$  indicate that the intrinsic reactivity of the catechol is greatly affected by the substituted group at the para-position.

## 總目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
總目錄.....	III
圖目錄.....	V
表目錄.....	VIII
第一章 前言.....	1
第二章 實驗.....	13
一、藥品.....	13
二、藥品的純化與溶液配製.....	15
三、去氧處理.....	18
四、合成.....	22
五、分析儀器及方法.....	29
第三章 結果.....	33
一、光譜.....	33
二、電化學.....	35
三、計量化學.....	37
四、反應動力學.....	39
第四章 討論.....	63

第五章 結論.....	70
參考文獻.....	71

## 圖目錄

Figure 1.1、維生素 C 之結構.....	3
Figure 1.2、Eriodictyol、flavone、flavanone 及 flavonol 之結構.....	4
Figure 1.3、類黃酮基本骨架.....	5
Figure 1.4、catechin 及 rutin 之結構.....	7
Figure 1.5、catechols 之結構.....	8
Figure 1.3、吡啶與五氨釷錯合物之簡單分子軌域圖.....	12
Figure 2.1、隔氧處理系統示意圖.....	19
Figure 2.2、注射器轉移錯合物溶液裝置.....	20
Figure 2.3、李可瓶裝置圖.....	21
Figure 2.4、環路伏安儀電池裝製圖.....	31
Figure 2.5、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$ 還原反應圖.....	32
Figure 3.1、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-}$ 吸收光譜圖.....	33
Figure 3.2、 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-/2-}$ 錯合物循環伏安圖.....	35
Figure 3.3、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$ 錯合物循環伏安圖.....	36
Figure 3.4、catechols 還原 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$ 之化學計量圖.....	38
Figure 3.5、4-methyl catechol – $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$ 反應物之 $\ln(A_\infty - A_t)$ vs. 時間作圖.....	40

Figure 3.6、 $[H^+] = 0.02-0.30\text{ M}$ ， $Ru(NH_3)_5(pzCH_3)^{4+}$ 錯合物還原反應之 $k_{obs}$ vs. [red.]圖 .....	41
Figure 3.7、 $pH\ 4.08 - 6.79$ ， $Ru(NH_3)_5(pz)^{3+}$ 錯合物還原反應之 $k_{obs}$ vs. [red.]圖 .....	42
Figure 3.8、 $pH\ 5.53 - 7.95$ ， $Ru(NH_3)_5(isn)^{3+}$ 錯合物還原反應之 $k_{obs}$ vs. [red.]圖 .....	43
Figure 3.9、 $pH\ 5.01 - 7.22$ ， $Fe(CN)_5(py)^{2-}$ 錯合物還原反應之 $k_{obs}$ vs. [red.]圖 .....	44
Figure 3.10、 $[H^+] = 0.06-0.30\text{ M}$ ， $Ru(NH_3)_5(pzCH_3)^{4+}$ 錯合物與 4-mc 反應之 $k$ 作圖 .....	51
Figure 3.11、 $[H^+] = 0.06-0.30\text{ M}$ ， $Ru(NH_3)_5(pzCH_3)^{4+}$ 錯合物與 4-mc 反應之 $k$ vs. $1/[H^+]$ 作圖 .....	54
Figure 3.12、 $[H^+] = 0.02-0.08\text{ M}$ ， $Ru(NH_3)_5(pzCH_3)^{4+}$ 錯合物與 mpc 反應之 $k$ vs. $1/[H^+]$ 作圖 .....	54
Figure 3.13、 $pH\ 4.08-5.37$ ， $Ru(NH_3)_5(pz)^{3+}$ 錯合物與 4-mc 反應之 $k$ vs. $1/[H^+]$ 作圖 .....	56
Figure 3.14、 $pH\ 5.53-6.88$ ， $Ru(NH_3)_5(isn)^{3+}$ 錯合物與 4-mc 反應之 $k$ vs. $1/[H^+]$ 作圖 .....	56

Figure 3.15、pH 5.01-5.58， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 4-mc 反應之 $k$ vs. $1/[\text{H}^+]$ 作圖.....	57
Figure 3.16、pH 5.92-6.79， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$ 錯合物與 PA 反應之 $k$ vs. $1/[\text{H}^+]$ 作圖.....	57
Figure 3.17、pH 6.48-7.22， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 PA 反應之 $k$ vs. $1/[\text{H}^+]$ 作圖.....	58
Figure 3.18、pH 4.97-5.60， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 catechol 反應之 $k$ vs. $1/[\text{H}^+]$ 作圖.....	58
Figure 3.19、pH 4.14-5.84， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$ 錯合物與 mpc 反應之 $k$ vs. $1/[\text{H}^+]$ 作圖.....	59
Figure 3.20、pH 5.15-5.63， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 mpc 反應之 $k$ vs. $1/[\text{H}^+]$ 作圖.....	59
Figure 3.21、pH 7.01-7.70， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$ 錯合物與 4-mc 反應之 $k$ vs. $[\text{H}^+]$ vs. $1/[\text{H}^+]$ 作圖.....	61
Figure 3.22、pH 6.98-7.95， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$ 錯合物與 PA 反應之 $k$ vs. $[\text{H}^+]$ vs. $1/[\text{H}^+]$ 作圖.....	61



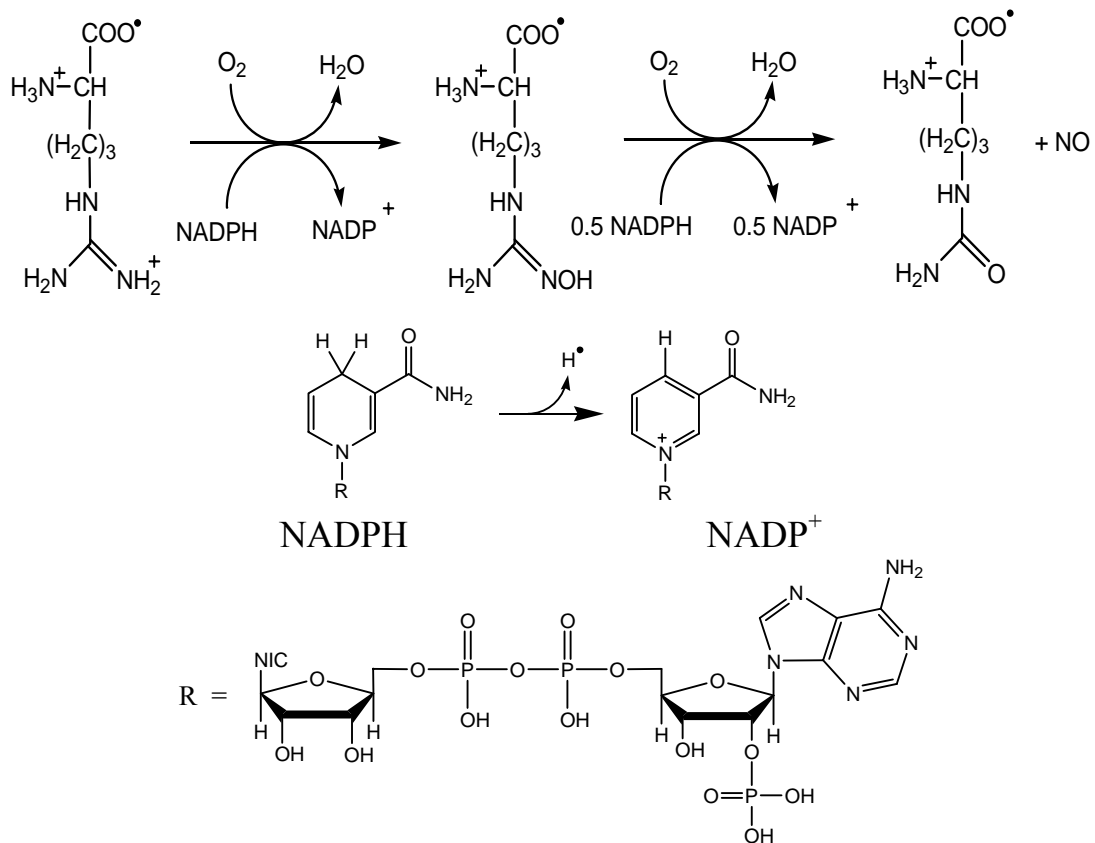
## 表目錄

Table 3.1、UV-vis 光譜.....	34
Table 3.2、 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-/2-}$ 、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+/2+}$ 錯合物之還原電位.....	35
Table 3.3、 $[\text{H}^+] = 0.06-0.30 \text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$ 錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之速率常數 $k$ .....	45
Table 3.4、 $[\text{H}^+] = 0.02-0.08 \text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$ 錯合物與 methyl protocatechuate 還原反應之速率常數 $k$ .....	45
Table 3.5、pH 4.08 – 5.37， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$ 錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之速率常數 $k$ .....	46
Table 3.6、pH 5.92 – 6.79， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$ 錯合物與 protocatechuic acid 還原反應之速率常數 $k$ .....	46
Table 3.7、pH 4.14 – 5.84， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$ 錯合物與 methyl protocatechuate 還原反應之速率常數 $k$ .....	47
Table 3.8、pH 5.53 – 7.70， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$ 錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之速率常數 $k$ .....	48
Table 3.9、pH 6.98 – 7.95， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$ 錯合物與 protocatechuic acid 還原反應之速率常數 $k$ .....	49
Table 3.10、pH 5.01 – 5.58， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之速率常數 $k$ .....	49

Table 3.11、pH 6.48 – 7.22， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 protocatechuic acid 還原反應之速率常數 $k$ .....	50
Table 3.12、pH 4.97 – 5.60， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 catechol 還原反應之速率常數 $k$ .....	50
Table 3.13、pH 5.15 – 5.63， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 methyl protocatechuate 還原反應之速率常數 $k$ .....	51
Table 3.14、 $\text{H}_2\text{X}$ 之 $\text{p}K_a$ 值.....	52
Table 3.15、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物之還原反應速率常數.....	62
Table 4.1、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$ 及 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物之半徑、電位值.....	64
Table 4.2、還原劑之電位值.....	66
Table 4.3、catechols 之自身電子轉移速率常數.....	67
Table 4.4、catechols 氧化之自身電子轉移速率常數.....	68
Table 4.5、 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物之 $k_1$ 還原反應速率常數.....	69

# 第一章、前言

自由基( free radicals )通常指存在於價殼層含未成對電子之原子、分子或離子。自由基為了達成穩定的配對電子，在反應性上相當活潑，且不同的自由基具有不同活躍性。人體內亦有許多自由基，主要來源有三方面：生物合成( biosynthesis )、代謝產物( metabolism )及環境因素。生物合成大多針對人體需求，經由體內胺基酸合成，例如一氧化氮為腦神經系統訊息傳遞分子，乃由 NADPH 與 L-精胺酸( arginine )藉一氧化氮合成酶( nitric oxide synthase, NOS )與氧作用而成[1-2]，如 Scheme I 所示。



Scheme I

代謝產物則主要是經由食物攝取，藉由體內生物酶在新陳代謝過程中的產物，其中最重要的為超氧自由基( superoxide radicals,  $O_2^{\cdot-}$  )，此自由基活性極高，能進一步衍化成破壞性更大的氫氧自由基，這些含氧的自由基統稱為氧自由基，為造成人體細胞老化及死亡主要元兇[3-7]。環境因素則主要是由污染而來，包括空氣、水質、輻射、藥物、防腐劑及農藥等。

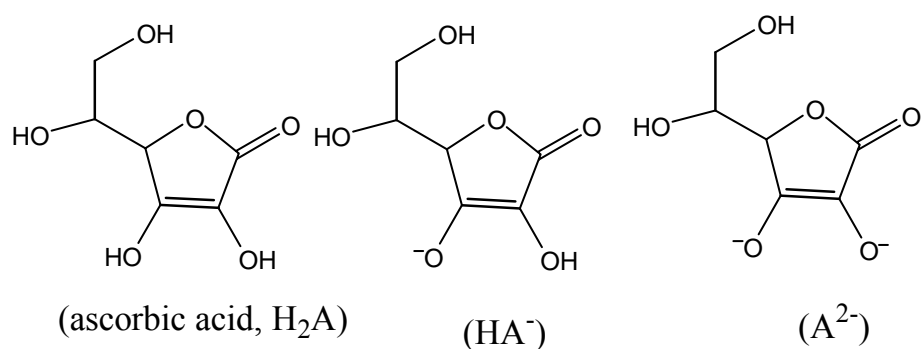
超氧自由基的消除主要是靠體內之超氧化歧酶( superoxide dismutase, SOD )及 catalase[8-9]。體內中三種 SOD 酵素( Cu-SOD、Mn-SOD、Fe-SOD )可促使超氧自由基(  $O_2^{\cdot-}$  )轉變成過氧化氫(  $H_2O_2$  )，隨後再藉由 catalase 把過氧化氫代謝成對人體無害的水及氧氣，如 eq.(1)、(2)。



(Haber-Weiss Reaction)

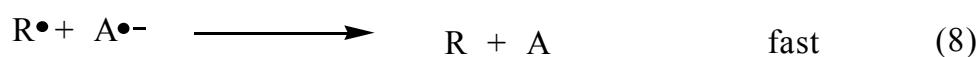
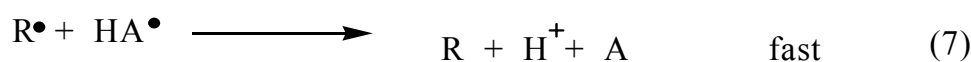
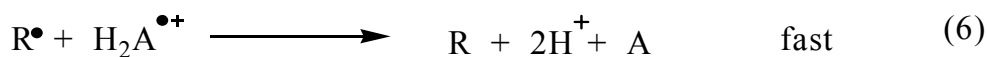
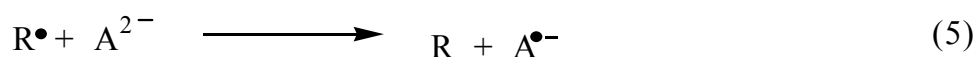
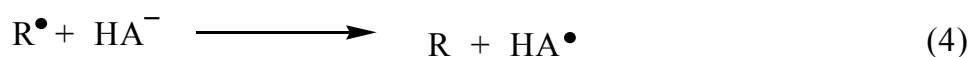
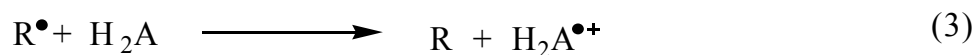
當體內 SOD 缺乏時，可經由攝取食物中的蔬果予以補充，因此蔬菜與水果為相當重要的食物。近年來由於外食族增加，人們攝食過多肉類、加工及油炸食品，使得單靠攝取蔬果食物常不足以彌補體內 SOD 的不足，因此多種保健食品以及維生素應運而生，來彌補人們對蔬果之攝取不足。常見也較熟悉的維生素為維生素 C 及 E，兩者皆

屬於雙電子還原劑。維生素 E 普遍被添加於食品中當抗氧化劑，而維生素 C 則普遍被當成保健食品來使用。維生素 C 的結構如 Fig. 1.1 所示：

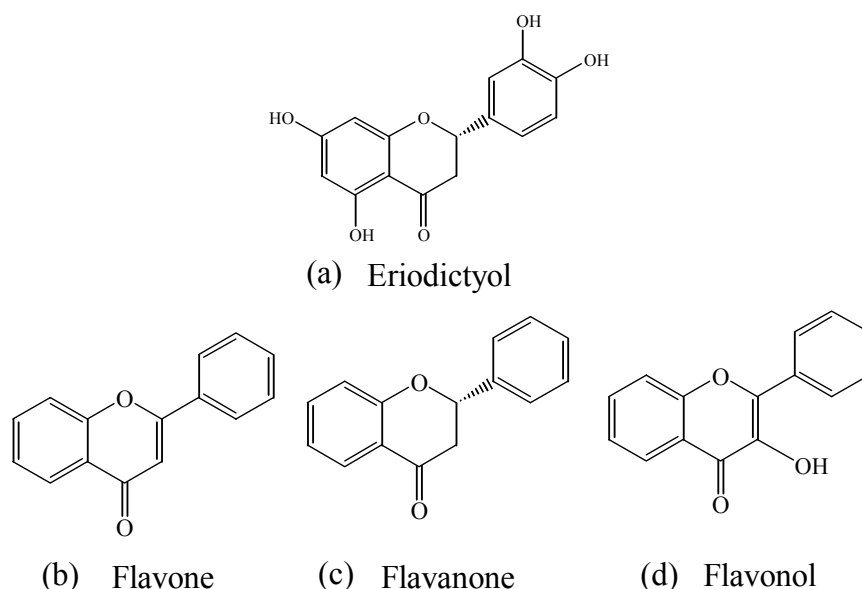


**Figure 1.1、維生素 C 之結構**

維生素 C 在不同 pH 值下，分別以三種型態存在，H<sub>2</sub>A、HA<sup>-</sup>、A<sup>2-</sup>，三者皆為有效的還原劑[10]，還原反應機構如 eq.(3)-(8)。H<sub>2</sub>A<sup>•+</sup>、HA<sup>•</sup>、A<sup>•-</sup>皆為活性極強的自由基，會立即與體內自由基作用而消除，如 eq.(6)-(8)所示。當體內即使無自由基存在，本身亦可結合形成 A<sub>2</sub>，因此對人體不會造成負擔與傷害。



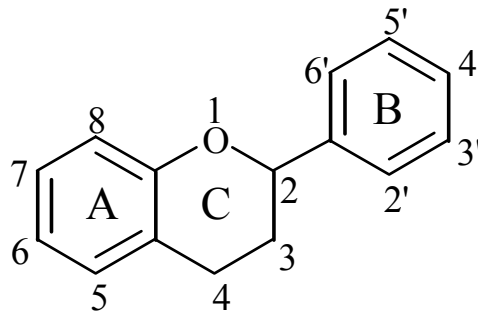
為了強化維生素 C 的功能，1935 年，維生素之父—Szent-Györgyi 從檸檬中萃取出高純度的維生素 C，但發現效果不如天然蔬果的有效，所以他認為柑橘類水果應另外含有其他比維生素 C 更有效的成分。後來果然從檸檬皮中成功地分離出一種化合物，稱之檸檬素( citrin ) [11]，即聖草酚( Eriodictyol )，如 Fig. 1.2 (a)所示，屬於黃烷酮( flavanone )的結構。研究發現，此物質同時具有強化血管壁的功能，而且效果比維生素 C 好。因此 Szent-Györgyi 認為這應該是一種人體中不可缺少的維生素，於是把 citrin 更名為—維生素 P ( P : permeability ) [12]。不久後，Higby [13] 及 Majovski [14] 等人進一步確定維生素 P 與 flavones ( 黃酮 )、flavanones ( 黃烷酮 ) 及 flavonols ( 黃烷醇 ) 具有相似結構，如 Fig. 1.2 (b)-(d) 所示，同屬於類黃酮種類。



**Figure 1.2**、Eriodictyol、flavone、flavanone 及 flavonol 之結構

類黃酮屬於多酚化合物，僅存在於植物體，含量僅次於纖維素、

半纖維素及木質素，主要分布於植物的皮、根、葉、及果中，因結構上的差異而有許多不同種類，類黃酮的基本結構如 Fig. 1.3 所示，可分為 A、B 和 C 環(2-phenyl-benzo- $\alpha$ -pyrans；C6-C3-C6)。



**Figure 1.3**、類黃酮基本骨架

圖中 A 環(resorcinol)與 B 環(catechol)皆為苯環，每個環之碳位置均可接上烴基、烷基等官能基，C 環為含 O 的飽和或不飽和之雜環，在變化上更豐富，故類黃酮種類繁多[15-16]。目前科學家已分離及鑑定出的類黃酮已超過六千種[17]，並且數目還繼續在增加之中。類黃酮為植物的二次代謝物，在植物體中主要功能為調節植物生長、分化、抗菌與吸收紫外線減少穿透葉肉細胞保護植物等[18-19]，許多臨床實驗均證明類黃酮具有良好的醫藥功能：如抗發炎、抗過敏、抗癌、抗腫瘤、調節新陳代謝及保護心血管功能等[20-25]。

近年來的研究發現，類黃酮所以有如此多的醫藥功能主要與類黃酮具有與金屬之螯合的能力及抗氧化性有關。目前類黃酮已被發現可與多種金屬離子螯合形成錯合物，例如  $Al^{3+}$  為帕金森氏症

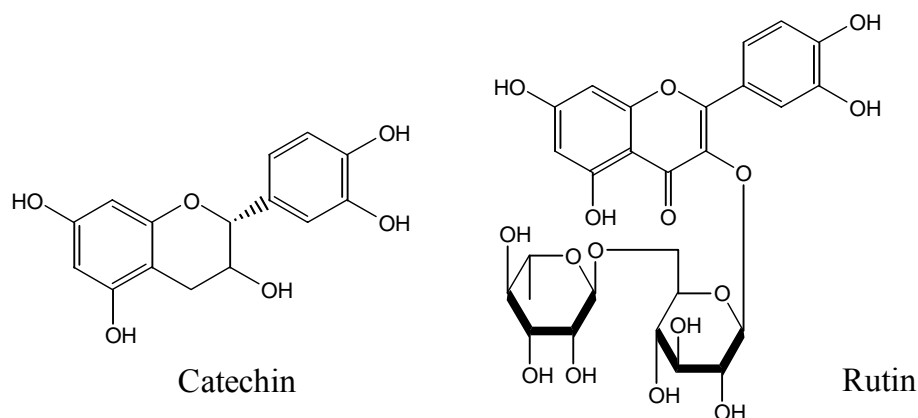
( Parkinson's disease )及老人癡呆症( Alzheimer's disease )主因 [26-27]，而 quercetin 可螯合  $Al^{3+}$  離子，使得  $Al^{3+}$  失去活性並排出體外 [26]， $Cu^{2+}$  及  $Fe^{2+}$  離子亦被發現與類黃酮螯合的能力。體內 LDL( low density lipoprotein )的氧化一般認為是導致心血管疾病及腦血管疾病主因之一[28]，而  $Cu^{2+}$  具有催化 LDL 氧化的現象，quercetin 及 rutin 與  $Cu^{2+}$  形成螯合物可來預防甚至抑制  $Cu^{2+}$  離子在人體內所引起 LDL 的氧化[29]；另外，體內  $Fe^{2+}$  離子會與人體代謝所產生之過氧化氫進行 Fenton Reaction [30]而生成氫氧自由基( $OH^\bullet$ )，如 eq.(9)所示，為體內氫氧自由基重要來源之一[31]。而藉 quercetin 與  $Fe^{2+}$  離子進行螯合，可抑制 Fenton Reaction 的進行。



類黃酮的另一種重要特性為抗氧化性，此抗氧化性與類黃酮為多酚化合物有關，研究同時發現，類黃酮所以具有高度生物活性亦與其具有抗氧化能力有關，特別是消除自由基的能力[32]。儘管如此，有關類黃酮的抗氧化性的研究一直停留在醫藥與食品科學的應用性層次，對抗氧化機制一直未作進一步探討，為此本實驗室最近開始對類黃酮的還原反應有興趣，希望藉此反應的探討，進一步了解類黃酮的抗氧化活性。目前已完成兒茶素( catechin )及蘆丁( rutin )與



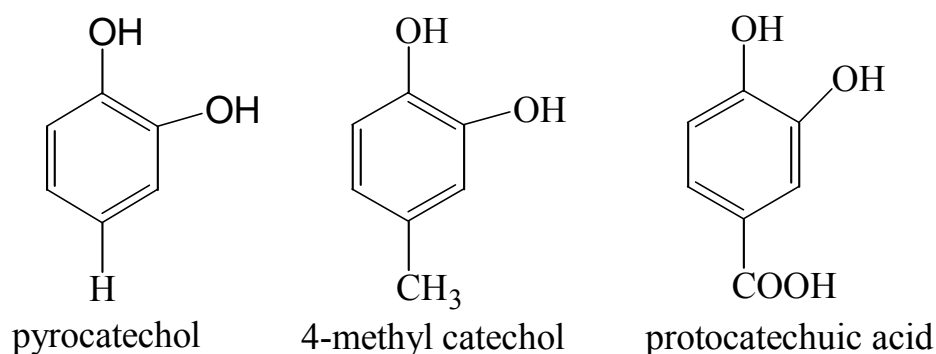
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  錯合物的氧化還原反應。我們所以選用兒茶素與蘆丁，除了它們的抗氧化功能外，主要也是由於普遍存在於植物中。



**Figure 1.4**、catechin 及 rutin 之結構

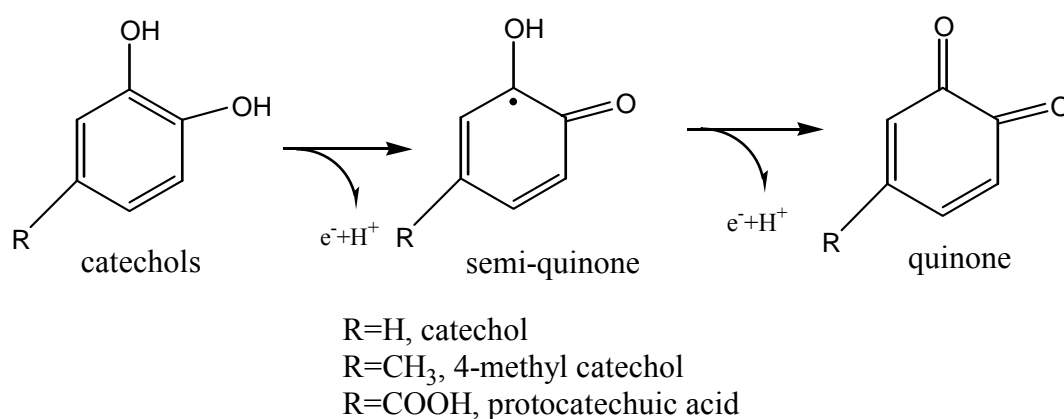
兒茶素與蘆丁結構如 Fig. 1.4 所示，屬於類黃酮的一種。兒茶素 (catechin) 主要存在於水果、蔬菜、紅酒及茶葉中，特別是茶葉中的綠茶含量最豐富。經研究發現，兒茶素具有抗菌、抗病毒、抗過敏及抗癌等功用[33]；蘆丁 (rutin) 主要存在於蕎麥、茶及紅酒中[34]，具有抗氧化、抗菌、抗腫瘤等醫藥功用，也可保護人類血小板的脂肪過氧化作用及預防肝中毒[35-37]。兩者對人體健康均有益處，且水溶性也較一般類黃酮高，方便於水溶液下進行探討。動力學結果發現類黃酮之內在活性 (intrinsic reactivity) 比維他命 C 大至少三次冪，顯示類黃酮有比維他命 C 更強的抗氧化活性。此外，文獻報導同時指出，類黃酮還原能力主要和結構上的 B 環亦即 catechol ring 有關聯[38-44]，我們的結果同時也證實此點。我們發現在 B 環氧化後，加入過量氧

化劑，兩小時內並未有進一步氧化。



**Figure 1.5、catechols 之結構**

Pyrocatechol(兒茶酚)又名鄰苯二酚，結構如 Fig. 1.5 所示，在生物體內之電子運輸系統( electron transport )中十分重要，屬於兩個電子還原劑。與維生素 C 類似，鄰苯二酚會先以單電子氧化形成 semi-quinone，再以第二個電子氧化後形成鄰苯醌( *o*-quinone )產物，如 Scheme II 所示。



**Scheme II**

由於 catechols 之對位取代基的不同對反應速率會有影響，但截至目前為止，對於取代基如何影響反應速率並未有進一步有系統的研究，因此引起我們的興趣。

在本論文中，我們選擇 4-甲基兒茶酚( 4-methyl catechol, 4-mc ) 及原兒茶酸( protocatechuic acid, PA )為探討對象，兩者結構如 Fig. 1.5 所示。

4-甲基兒茶酚除了具抗氧化活性，可消除自由基外，也是已知的非胺類對生物系統與治療方面有效用的一種化合物。NGF( nerve growth factor )為神經生長因子，是一種小型的分泌蛋白，可誘導特定目標神經細胞的區分與生存，且 NGF 對於自律與感覺神經亦相當重要。Astroglial 細胞，為一種星狀膠質細胞，分佈於大腦和脊髓，其功能包括提供養份給神經組織，主要作用為修復大腦與脊髓之傷害。4-甲基兒茶酚可作為 NGF( nerve growth factor )合成的激發劑( stimulator )，而增加 astroglial 細胞之 NGF mRNA 的含量[45]。腦原性神經營養因子( Brain-derived neurotrophic factor, BDNF )為一種蛋白質，屬於神經生長因子的一部分，分佈於大腦與末梢神經系統。金屬硫蛋白( Metallothionein )，是一種富含半胱氨酸( cysteine )的蛋白質，功能除了半胱氨酸上的硫基可結合金屬，預防金屬毒性與調節體內之金屬離子(如 Zn、Cu )外，也有清除自由基的功能。4-甲基兒茶

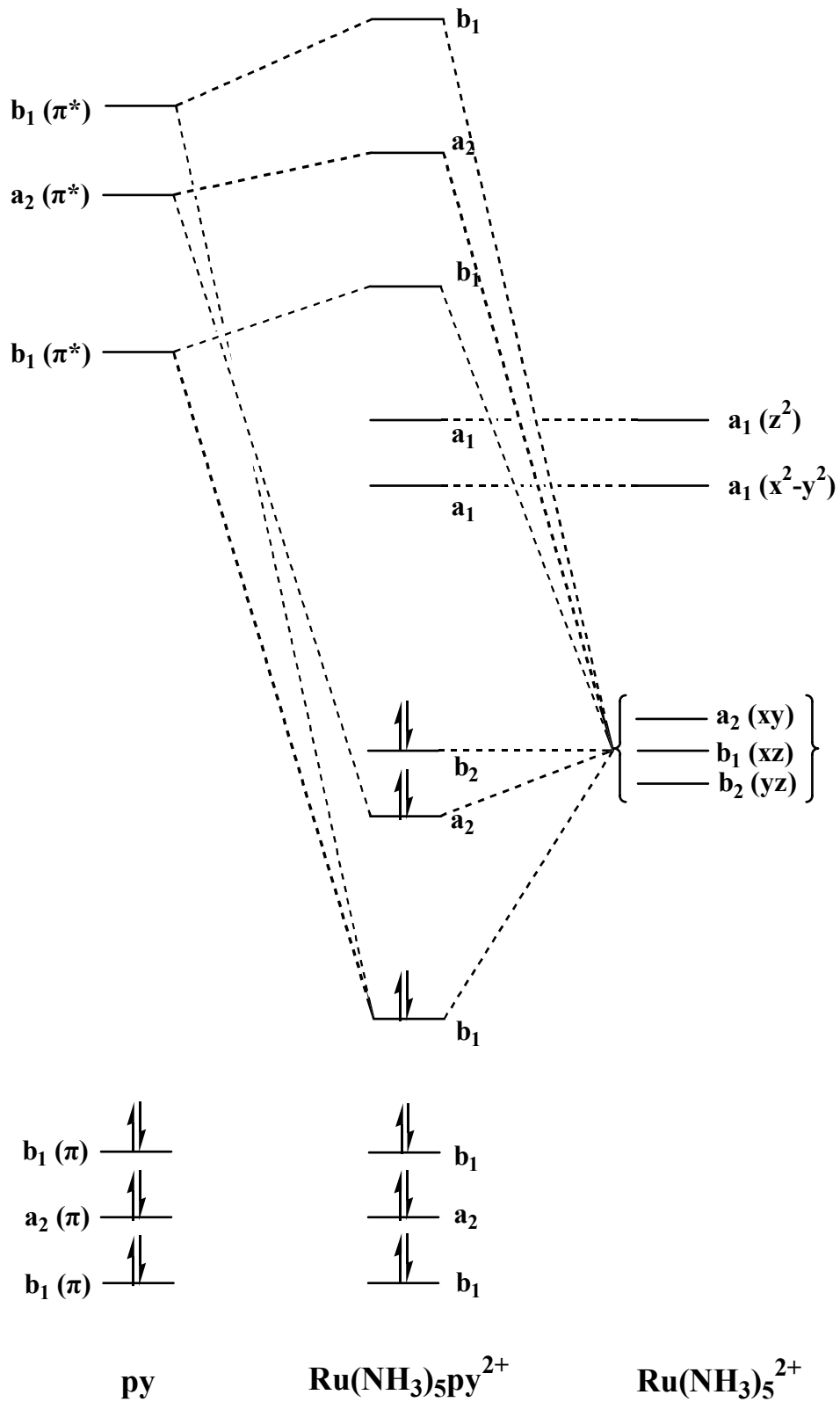
酚也可在幼兒老鼠腦內作為腦原性神經營養因子合成的激發劑[46]，增加老鼠胎兒腦細胞之金屬硫蛋白 mRNA 的傳遞與保護神經系統，避免受到傷害[47]。

原兒茶酸存在於可食用的植物、蔬果中，如馬鈴薯、蘋果、蕃茄、胡蘿蔔、覆盆莓和草莓等[48]。研究發現，當細胞受到受到活性氧物種(如  $\text{OH}^\cdot$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$  和  $\text{ONOO}^-$ ) 攻擊時，人體中的蛋白質、脂質與 DNA 等會受到損害。DNA 的氧化會牽連到組織的損傷而導致心臟病、中風與心血管疾病，這些心血管疾病包括動脈硬化、癌症、老化、阿滋海默症( Alzheimer's disease )與帕金森氏症( Parkinson's disease )，而原兒茶酸可清除自由基和超氧化物陰離子來預防這些疾病[49-50]，亦可抑制脂質與低密度蛋白質的氧化，具有良好的抗氧化能力[51]。

有關 4-甲基兒茶酚及原兒茶酸研究大多止於抗氧化力比較、植物體中的含量分析以及生物體內應用等[45-56]，但相關反應活性並未有任何文獻報導。由於  $-\text{CH}_3$  為推電子基，而  $-\text{COO}^-$  為拉電子基，從 4-甲基兒茶酚與原兒茶酸之還原反應動力學探討結果，並與 catechol 所得結果比較，將可了解對位取代基對兒茶酚反應活性的影響，在本論文裡將探討對位甲基兒茶酚及原兒茶酸分別與  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  (  $\text{L} = \text{pzCH}_3^+$ 、 $\text{pz}$  及  $\text{isn}$  ) 及  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物的氧化還原反應動力學。

我們選用  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  (  $\text{L} = N\text{-methylpyrazinium}(\text{pzCH}_3^+)$  )、  
 $\text{pyrazine}(\text{pz})$ 及  $\text{isonicotinamide}(\text{isn})$  )、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$  (  $\text{L} = \text{pyridine}(\text{py})$  )  
錯合物作為氧化劑，除了本實驗室過去對  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$  及  
 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-/2-}$  錯合物已有長期研究經驗，最主要的乃是所有熱力學  
[58-64]及動力學[58,63]參數均已有文獻報導，方便作理論的探討。  
 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$  與  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-/2-}$  皆屬低自旋  $d^6/d^5$  電子結構，當  
 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}/\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$  與  $\pi$ -酸配位形成  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}/\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-}$  錯合  
物時，有  $d$  軌域電子對到配位基  $d\pi \rightarrow \pi_L^*$  電荷轉移( Metal to Ligand  
Charge Transfer, MLCT )，如配位為含氮芳香雜環時，在可見光區有  
極強的吸收，以吡啶(  $\text{pyridine}$  )為例， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})^{2+}$  錯合物(  $\lambda_{\text{max}}$   
 $=407\text{nm}$ ， $\epsilon_{\text{max}} = 6.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  )，根據分子軌域理論，此吸收為電子  
從金屬上的  $a_2(d_{xy})$ 或  $b_2(d_{yz})$ 軌域轉移到配位基上的  $b_1(\pi^*)$ 軌域所造成  
的，如 Fig. 1.6 所示。

本實驗將探討不同 pH 條件下的反應動力學，從測得兩種  
catechols 反應速率常數，進一步探討反應活性，再與 pyrocatechol 的  
反應動力學結果比較，以了解取代基效應影響之原因。



**Figure 1.6**、吡啶與五氨鈦錯合物之簡單分子軌域圖

## 第二章、實驗

### 一、藥品

藥品中文名稱	藥品英文	化學式	來源
六氫鈦	Hexaammineruthenium(III) chloride	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	Strem
過氯酸鋰	Lithium perchlorate	$\text{LiClO}_4$	Aldrich
過氯酸	Perchloric acid 69%-72%	$\text{HClO}_4$	J.T.Baker
五氰鐵鈉鹽	Sodium nitropusside dihydrate	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	RDH
氨氣	Ammonia gas	$\text{NH}_3$	大統氣體
氨水	Ammonia water(25%)	$\text{NH}_4\text{OH}$	Merck
4,4'-聯吡啶	4,4'-Bipyridine	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	Alfa Aesar
過氧二硫酸鈉	Sodium persulfate	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Merck
鋅粒	Zinc ,granular	Zn	Merck
甲醇	Methanol	$\text{CH}_3\text{OH}$	Merck
乙醇	Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck
乙醚	Diethyl Ether	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	Merck
三氟醋酸	Trifluoroacetic acid	$\text{CF}_3\text{COOH}$	RDH
醋酸	Acetic acid	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Fluka
氯化汞	Mercury(II) chloride	$\text{HgCl}_2$	Merck
三氯化鉻	Chromium(III) chloride hexahydrate	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
甲苯磺酸銀	Silver(I) <i>p</i> -toluenesulfonate 98%	$\text{C}_7\text{H}_7\text{AgO}_3\text{S}$	Alfa Aesar
3,4-二羥基苯甲酸	3,4-dihydroxybenzoic acid 97%	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$	Alfa Aesar
鄰苯二酚	pyrocatechol	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	Fluka
3,4-二羥基苯甲酸甲酯	Methyl-3,4-dihydroxybenzoate 97%	$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$	Alfa Aesar
4-甲基鄰苯二酚	4-methyl catechol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	ACROS

鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	Aldrich
過氯酸鈉	Sodium perchlorate	NaClO <sub>4</sub>	Aldrich
氧化銀	Silver oxide	Ag <sub>2</sub> O	RDH
對甲苯磺酸銀	Silver(I) <i>p</i> -toluenesulfonate 98%	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> AgO <sub>3</sub> S	Alfa Aesar
碘甲烷	Methyl iodide	CH <sub>3</sub> I	Merck
異菸鹼醯胺	Isonicotinamide (isn)	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O	Merck
吡啶	Pyridine (py)	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Merck
吡嗪	Pyrazine (pz)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Fluka
醋酸鈉	Sodium acetate trihydrate	CH <sub>3</sub> COONa · 3H <sub>2</sub> O	Merck
	MES	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>4</sub> S · xH <sub>2</sub> O	Sigma
	MOPS	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>4</sub> S	Sigma



## 二、藥品的純化與溶液配製

### 蒸餾水系統(doubly distilled water)

經過三個活性碳濾心處理顆粒狀雜質後之水，以 Aries 48547 逆滲透裝置純化後，再經過 Barnstead 去離子超純水製造系統，純化後得二次去離子水，本實驗室的合成、緩衝溶液的配製，以及所有反應均採用二次去離子純水。

### 鋅汞齊製備(zinc/mercury amalgam, Zn/Hg)

將適量的鋅粒，以 6 M 鹽酸(HCl) 洗數分鐘以去除表面氧化物，再以二度水反覆清洗鋅粒，使表面的鹽酸殘留物完全去除；加入飽和氯化汞溶液(於 0.1 M 硫酸溶液中)汞化，即得閃亮的鋅汞齊，再以二度水清洗鋅汞齊的表面，以 kimwipe 拭紙拭乾，所得的鋅汞齊必須立即使用以免被空氣氧化。

### 異菸鹼醯胺(isonicotinamide)的純化

將 10 克的 isonicotinamide 溶於 15 mL 的二度水，加熱(不超過 50°C)溶解後，加入一小匙活性碳，趁熱過濾，將濾液置於冰浴冷卻 2 小時後過濾，以乙醚清洗，可得白色針狀結晶，置於真空乾燥器抽乾三小時。

### 亞鉻溶液製備(chromous solution)

將 40g 三氯化鉻  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶於 500mL 的 1M 過氯酸中，加入適量鋅汞齊，再持續通入氫氣直到所有的三價鉻離子完全還原成藍色二價鉻溶液為止。

### 緩衝溶液配製(buffer solution)

#### (a) pH = 4.0 – 5.6 醋酸根/醋酸緩衝溶液 (acetate-acetic buffer)

將 1.36 g 醋酸鈉溶於 50 mL 二次去離子純水，以 0.5 M 醋酸標定此溶液達到所需 pH 值(pH4.0 – 5.6)，再稀釋此溶液至 100 mL，即為 0.1 M 之  $\text{OAc}^-/\text{HOAc}$  buffer ( $\text{pK}_a = 4.76$ )。

#### (b) pH = 5.7 – 6.6 MES hydrate buffer (MES: 2-morpholinoethanesulfonic acid)

將 2.13 g MES 溶於 50 mL 二次去離子純水，以 NaOH 標定此溶液達到所需 pH 值(pH 5.7 – 6.6)，再稀釋此溶液至 100 mL，即為 0.1 M 之 buffer ( $\text{pK}_a = 6.15$ )。

**(c) pH = 6.6 – 7.7 MOPS buffer**

( MOPS: 3-(4-morpholino)propanesulfonic acid )

將 2.09 g MOPS 溶於 50 mL 二次去離子純水，以 NaOH 標定此溶液達到所需 pH 值( pH 6.6 – 7.7 )，再稀釋此溶液至 100 mL，即為 0.1 M 之 buffer (  $pK_a = 7.20$  )。

**(d) pH = 7.7 – 8.6 tris buffer**

( tris: tris(hydroxy methyl) amimomethane buffer)

取三-(羥基甲基)-胺基甲烷 1.21 克，溶於 50 mL 二次去離子純水中，以  $HClO_4$  標定到所需 pH 值( pH 8.0 – 8.6 )，稀釋此溶液至 100 mL，即為 0.1 M 之 tris buffer (  $pK_a = 8.08$  )。

### 三、去氧處理

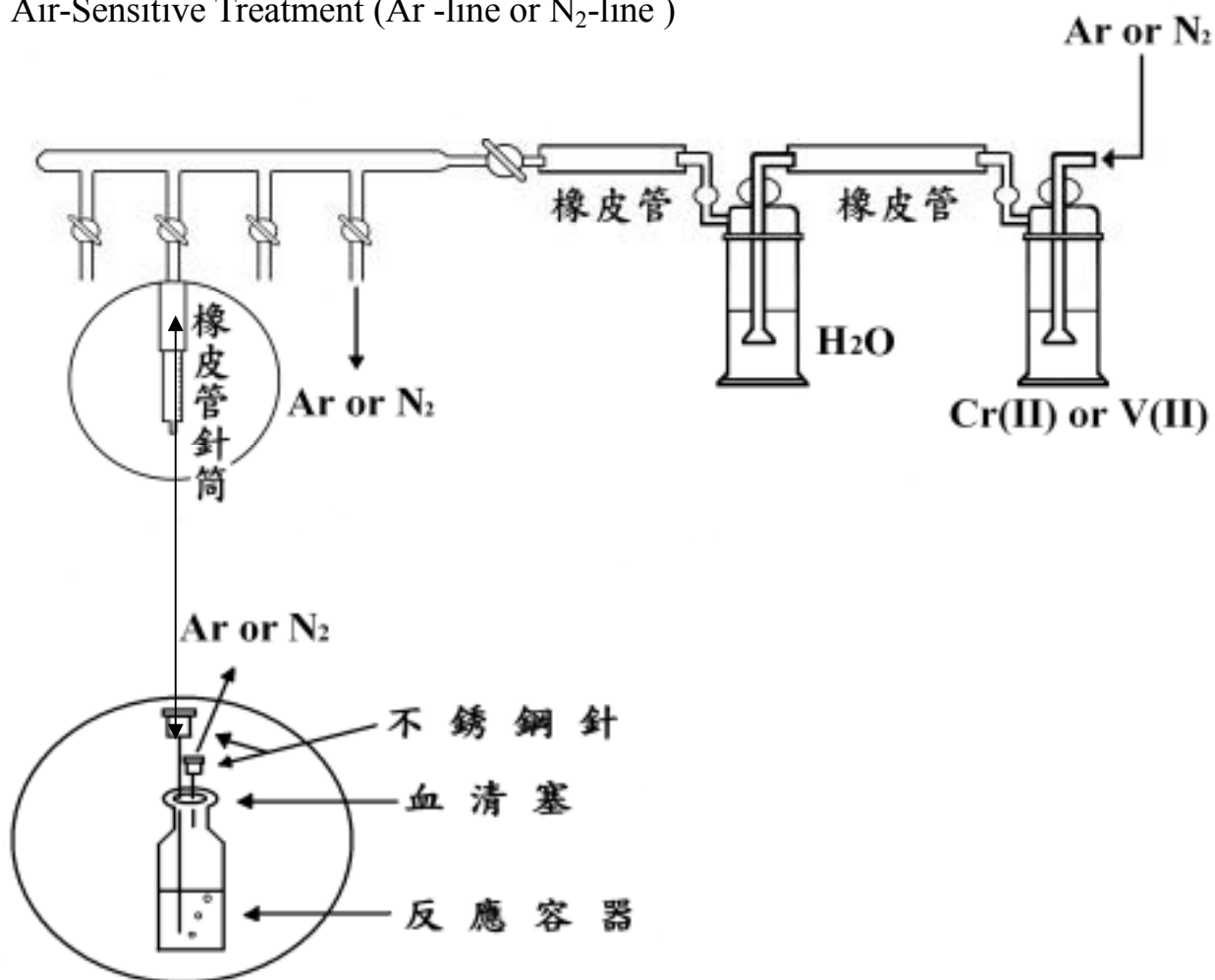
#### 隔氧處理系統

由於Ru(II)、Fe(II)及catechols都對空氣十分敏感，所有溶液的配製與反應過程，均需維持在飽和氬氣或氮氣下操作，以防止滲入空氣的干擾，我們所使用的隔氧系統如Fig. 2.1所示，鋼瓶中的氬氣，先經過含過量鋅汞齊的Cr(II)溶液的氣體洗滌瓶，以除去氬氣鋼瓶中可能存在的微量的空氣，再經裝有二次去離子水的氣體洗滌瓶，以防止含鋅汞齊的溶液直接與空氣接觸而容易被氧化，同時平衡反應瓶內水溶液的含氧量，氮氣系統 (N<sub>2</sub>-line)與氬氣系統( Ar-line )的組合相同，僅以氯化亞鈮取代鉻(II)化合物。

處理過程乃以針筒及不銹鋼針連結反應物溶液，如Fig. 2.2所示，先將溶劑置於血清瓶內，瓶口以血清塞塞住，再將兩根(一長一短)注射鋼針插入，長針沒入溶劑中，為氬氣(或氮氣)入口，短針則遠離液面，為氬氣(或氮氣)出口，通入氬氣至少五分鐘，以除去溶劑中的溶氧，然後加入錯合物。

使用李可瓶時如 Fig. 2.3，先將所有玻璃磨口處均塗凡士林以防空隙，再將之連接於去氧系統下，瓶中四孔磨口先旋至如 Fig. 2.3 (a)的位置，加入配置好的溶液及鋅汞齊，並持續通入氬氣三十分鐘後，將 Fig. 2.3 (a)孔磨口旋轉 90 度，使溶液靠氬氣的壓力注入接收瓶 Fig. 2.3 (b)中反應。

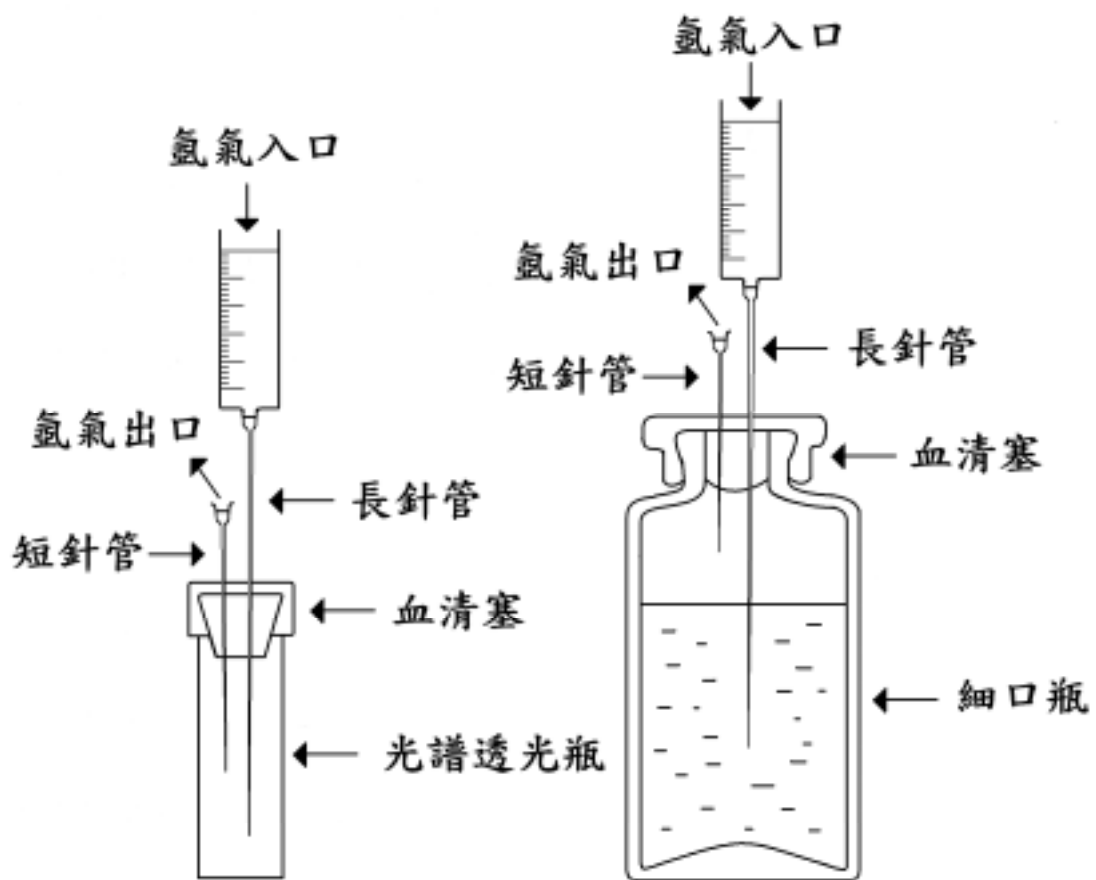
Air-Sensitive Treatment (Ar -line or N<sub>2</sub>-line )



註：Ar-line：Scrubbing towers containing Cr(II) ion and Zn/Hg amalgam.

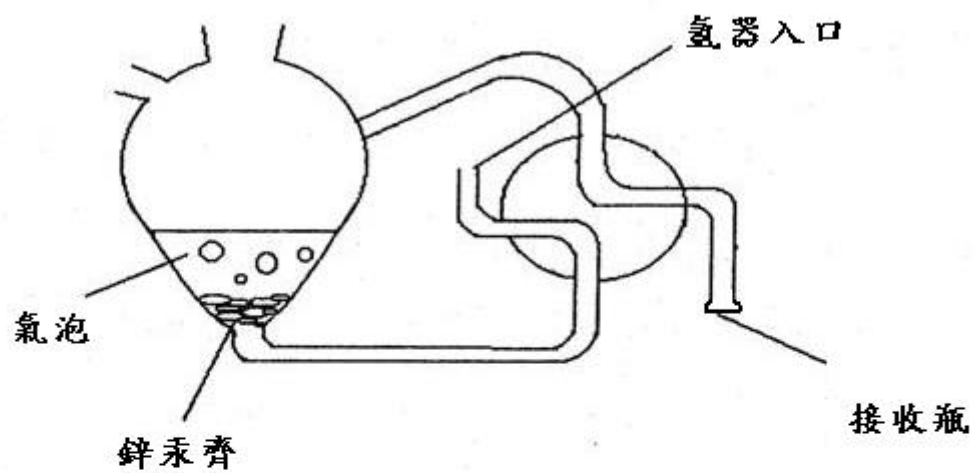
N<sub>2</sub>-line：Scrubbing towers containing VCl<sub>2</sub> solution and Zn/Hg amalgam.

**Figure 2.1**、隔氧處理系統示意圖



**Figure 2.2**、注射器轉移錯合物溶液裝置

(a) 李可瓶



(b) 接收瓶  
(子瓶)

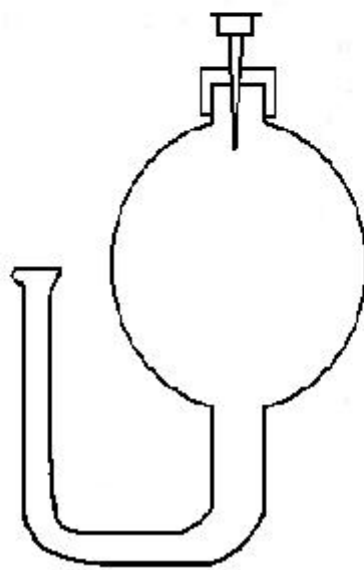


Figure 2.3、李可瓶裝置圖

## 四、合成

### 1. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 之合成

秤取 5 克  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  加入 100 毫升 6 M 鹽酸，加熱至 110 – 120 °C，磁石攪拌下迴流 4 小時，移除熱源後靜置回復室溫。將橘黃色固體過濾，依序以乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。將粗產物溶於最少量 60 °C 0.1 M 鹽酸中，趁熱過濾，濾液先靜置回復室溫後再移入冰箱(24 小時)，橘黃色晶體產物析出。低溫下快速將產物過濾(濾液回收)，固體依序以少量 2 M 鹽酸、乙醇(皆先冰浴降溫)及乙醚清洗後減壓抽乾。再將濾液加入等體積 12 M 鹽酸後移入冰箱(24 小時)，黃色固體析出(起始物回收)。產率：3.64 克(73%)



## 2. $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})(\text{ClO}_4)_2$ 之合成

將 100 毫克  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]\text{Cl}_2$  加入 10 毫升水中(置於李可瓶之母瓶中，如 Fig. 2.3 所示)，溶液通入氫氣並加入適量鋅汞齊及 200 毫克 pyrazine，持續通入氫氣 1 小時。將溶液以氣壓轉移至內含沉澱劑(2 克  $\text{NaClO}_4$ ) 李可瓶之子瓶，冰浴 3 小時(暗紅色產物析出)，低溫下快速將產物過濾，固體依序以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。

### 再結晶：

將粗產物再溶於 5–10 毫升  $50^\circ\text{C}$  去氧水中，在飽和氫氣下冰浴 30 分鐘，有暗紅色產物析出，低溫下快速將產物過濾，依序以少量乙醇及乙醚清洗產物後減壓抽乾。產率：127 毫克(80%)

## 3. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzH})](\text{ClO}_4)_4$ 之合成

將 100 毫克  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})](\text{ClO}_4)_2$  加入少量 6 M 過氯酸溶液中，加入過量 0.5 M Ce(IV)之 6 M 過氯酸溶液，逐滴加入飽和  $\text{NaClO}_4$  水溶液至沉澱發生，冰浴 3 小時，於低溫下快速將沉澱物過濾，依序以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾，產率：86 毫克(60%)。吸收光譜鑑定與文獻值相符[57]。

#### 4. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})](\text{ClO}_4)_2$ 之合成

將 100 毫克  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]\text{Cl}_2$  加入 10 毫升水中(置於李可瓶之母瓶中，如 Fig. 2.3 所示)，溶液通入氫氣並加入適量鋅汞齊及 200 毫克 isonicotinamide，持續通入氫氣 1 小時。將溶液以氣壓轉移至內含沉澱劑(2 克  $\text{NaClO}_4$ ) 李可瓶之子瓶，冰浴 3 小時(暗紅色產物析出)，低溫下快速將產物過濾，固體依序以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。

#### 再結晶：

將粗產物再溶於 5–10 毫升 50 °C 去氧水中，在飽和氫氣下冰浴 30 分鐘，有暗紅色產物析出，低溫下快速將產物過濾，依序以少量乙醇及乙醚清洗產物後減壓抽乾。產率：131 毫克(75%)

#### 5. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})](\text{ClO}_4)_3$ 之合成

將 100 毫克  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})](\text{ClO}_4)_2$  加入少量 6 M 過氯酸溶液中，加入過量 0.5 M Ce(IV)之 6 M 過氯酸溶液，逐滴加入飽和  $\text{NaClO}_4$  水溶液至沉澱發生，冰浴 3 小時，於低溫下快速將沉澱物過濾，依序以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾，產率：93 毫克(60%)。吸收光譜鑑定與文獻值相符[66]。

## 6. *N*-methylpyrazinium iodide 之合成

秤取 3.5 克 pyrazine (0.0433 mol) 和 5.68 克 (約 2.5 mL)  $\text{CH}_3\text{I}$  (~0.04 mol) 混合溶解後加入少量的  $\text{CHCl}_3$  室溫下進行反應，此時溶液成橘色，反應 2 - 3 天後即有黃色固體沉澱，過濾後收集固體，並用乙醚清洗後減壓抽乾。產率：5.2 g (59%)。

## 7. *N*-methylpyrazinium *p*-toluenesulfonate 合成

秤取 2 克 *N*-methylpyrazinium iodide 以最少量的二度水溶解，另取等莫耳 silver(I) *p*-toluenesulfonate，以最少量的二度水溶解後，將溶解後的 silver(I) *p*-toluenesulfonate 逐滴加入 *N*-methylpyrazinium iodide 溶液中，以磁石攪拌混合，最後溶液呈現透明無色時，過濾取濾液，並以旋轉濃縮機抽乾 (~5 mL)，再轉至真空抽乾直到白色固體析出，最後送進手套箱真空乾燥一天。產率：2.25 g (82%)。

## 8. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)](\text{ClO}_4)_4$ 之合成

( $\text{pzCH}_3 = N$ -methylpyrazinium)

秤取 80 毫克  $\text{Ag}_2\text{O}$  溶於 5 mL 二度水中，逐滴加入三氟醋酸 (trifluoroacetic acid) 直到  $\text{Ag}_2\text{O}$  完全溶解，再加入 0.1 克  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  隨即有白色固體沉澱，在 60 的水浴中加熱使反應完全，移除  $\text{AgCl}$  沉澱，將濾液加入數顆新鮮的鋅汞齊，通氫氣還原 10 ~ 15 分鐘後，再加入 0.3 克  $N$ -methylpyrazinium  $p$ -toluenesulfonate (此時溶液變紫色) 反應 90 分鐘。過濾取濾液，再加入 2 ml 飽和的  $\text{NaClO}_4$  溶液，冰浴且持續的通氫氣，直到產物析出。將溶液過濾，可得到紫色固體，固體用甲醇、乙醚清洗後減壓抽乾。即可得到二價的  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)](\text{ClO}_4)_3$  產物。配製 0.5 N  $\text{Ce}(\text{IV})$  溶於 6 M 的過氯酸溶液，逐滴滴入二價的  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)](\text{ClO}_4)_3$  化合物中，直到固體全部轉變成黃色，過濾後收集固體，並用 6M 過氯酸甲醇清洗後減壓抽乾，產率：0.085 g (33%)。吸收光譜鑑定與文獻值相符[59]。

## 9. $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之合成

將 10 克的  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入盛有 40 mL 二度蒸餾水的錐形瓶，置於冰鹽混合浴中冷卻，通以氨氣並隨時控制氨氣流量，使反應溫度不超過  $10^\circ\text{C}$ ，1 小時後開始有黃色晶體產生，繼續反應直至有氨氣逸出且反應溫度明顯下降(約 3 小時)，於低溫下快速將沉澱物過濾，以乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾，得黃色結晶粗產物。

### 再結晶：

將初產物溶於 25% 氨水中(約 30 mL)，過濾去除雜質，將乙醇逐滴加入濾液中，直到溶液成為混濁狀，置於冰浴中冷卻約兩小時，過濾，以乙醇和乙醚沖後所得淡黃色針狀結晶，置於真空乾燥器中減壓抽乾，放置冰櫃中保存，產率：(3.35 克) 32.5%。

## 10. $\text{H}_2\text{bpy}[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})]$ 之合成 (py=pyridine)

將 0.48 mL 的 pyridine 溶於 10 mL 的水中，加入 0.26 g 的  $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  於避光的環境下反應 1 小時，再以 0.95 g 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  氧化 20 min 後加入 0.5 mL 濃鹽酸，隨後加入固體 4,4'-bipyridine 持續攪拌直到溶液混濁後冰浴二小時，過濾收集沉澱物，以乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。

### 再結晶：

將粗產物溶於 5 mL 熱水，溫度維持在 40-50 ，趁熱過濾後加入 0.1 mL 濃鹽酸，將濾液置於冰浴冷卻兩小時後過濾，以乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾，產率 0.25 g (62.8%)。吸收光譜鑑定與文獻值相符[59]。

## 五、分析儀器及方法

### 1. 微量秤重測量

三位天平 OHAUS TS 400D

四位天平 PRECISA 125A

五位天平 METTLERAE-42C

### 2. 酸鹼度測量

使用 Orion 420A pH 儀，量測之前視緩衝液之 pH 分別以 pH=4.01、7.00 或 7.00、10.01 標準溶液先校正儀器。

### 3. 吸收光譜分析測量

使用 Hitachi U-2000 或 Hewlett-Packard HP 8453 紫外-可見光光譜儀，樣品槽光徑 1.0 公分，為石英材質。消光係數(extinction coefficient,  $\epsilon$ )可由吸收波之吸收度(absorbance)依 Beer's law( $A=\epsilon bc$ )求得。

### 4. 電化學測量

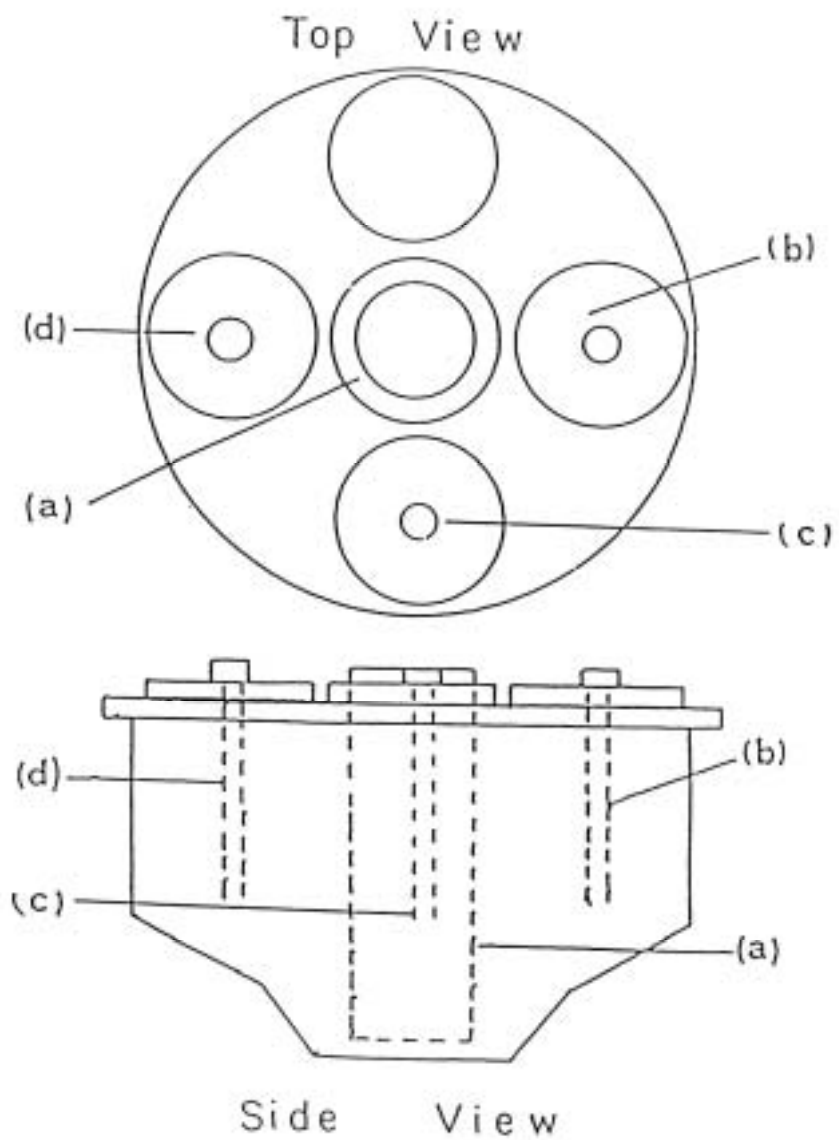
錯合物之還原電位是以 Princeton Applied Research (PAR) Model 273A Potentiostat/Galvanostat 測量，所得結果由與儀器連接之個人電腦 PC 486 DX 利用 PAR Model 270/250 Research Electrochemistry software ver.4.0 記錄存檔，並由 EPSON Stylus 800 Printer 列印所得之循環伏安圖。Fig. 2.4 為環路伏安電池裝置，以飽和甘汞電極(Saturated

calomel electrode, SCE)作為參考電極(reference electrode)，鉑絲(Platinum wire)作為輔助電極(auxiliary electrode)，用金電極做工作電極(working electrode)，反應溶液在每次測試前需先通以氮氣，以清除電極表面附著物，並重新將溶液混合均勻。

## 5. 動力學測量

反應動力學按照反應速率快慢，分別以HI-TECH SF-61 Dx2 double mixing stopped-flow spectrophotometer 或 Hewlett Packard HP 8453 UV-vis spectrophotometer 測量，並用FIRSTEK恆溫槽控制反應溫度。反應在偽一級(pseudo first order)條件下藉觀測Ru(II)與Fe(II)錯合物吸收峰的變化觀測，並以還原劑為過量，Ru(II)與Fe(II)的形成隨時間改變呈單指數曲線，且 $\ln | A_i - A_t |$  對時間變化呈線性關係，如Fig. 2.5所示。 $k_{obs}$  可利用線性最小平方差( linear least-square fit )分析 $\ln | A_i - A_t |$  對時間之關係圖，從斜率求得。

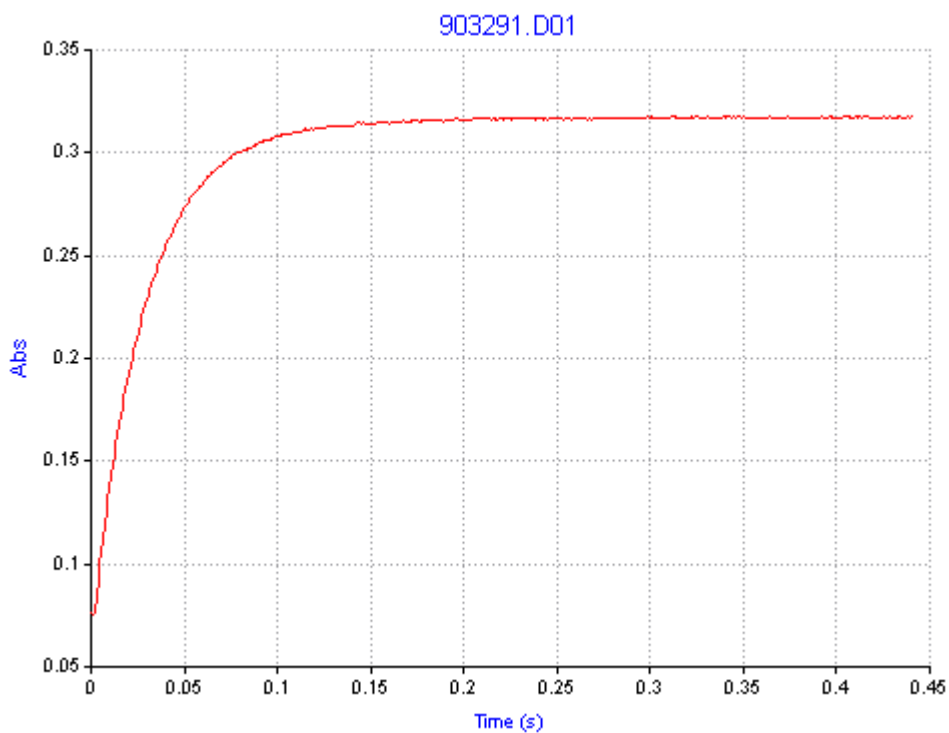




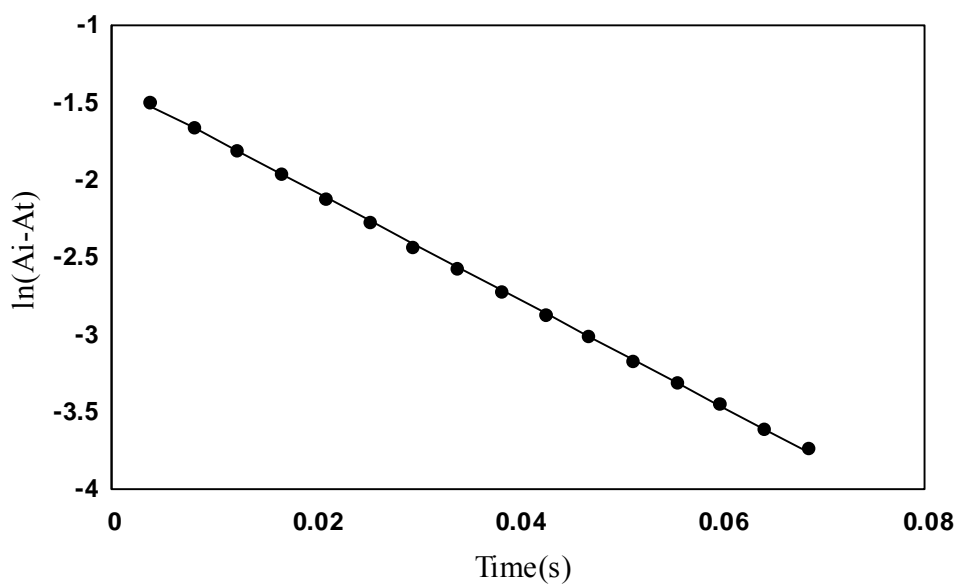
**Figure 2.4**、環路伏安儀電池裝製圖

(a)工作電極 (b)參考電極

(c)輔助電極 (d)氮氣通入



(a)



(b)

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})]^{3+} = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{4-mc}] = 6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$   
 pH 5.37,  $\mu = 1.0 \text{ M}$  ( $\text{LiClO}_4$ ),  $T = 25$

**Figure 2.5**、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  還原反應圖

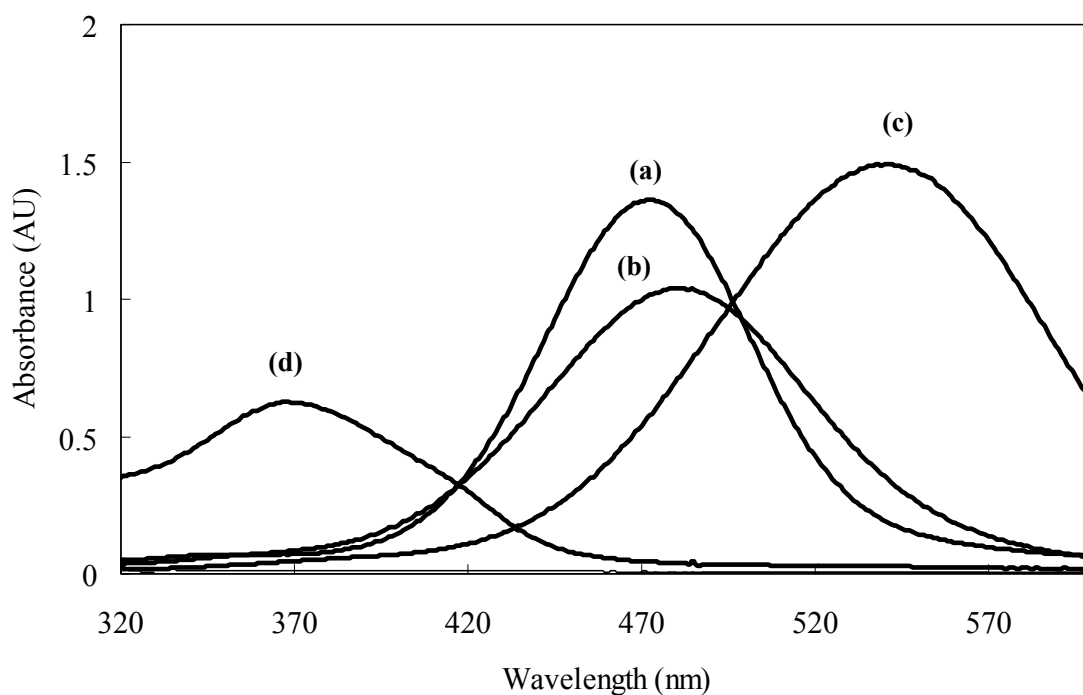
(a)  $A_t$  vs. 時間

(b)  $\ln |A_t - A_i|$  vs. 時間

### 第三章、結果

#### 一、光譜

Catechols 之  $\pi \rightarrow \pi^*$  及  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$  ( $\text{L} = \text{pzCH}_3^+$ 、 $\text{pz}$ 、 $\text{isn}$ ) 與  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-}$  錯合物之 MLCT 吸收光譜列於 Table 3.1，Ru(II) 及 Fe(II) 之光譜結果與文獻值相符 [57,59,66]。由於  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$  及  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-}$  錯合物之吸收位置皆在可見光區 ( Fig.3.1 ) 與紫外光區 catechols 之吸收並無重疊，且吸收能量較低，因此反應過程乃藉偵測  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$  或  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-}$  之形成觀察。



**Figure 3.1**、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$  與  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-}$  吸收光譜圖 <sup>a</sup>

- (a)  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{2+}$  (b)  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{2+}$  (c)  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{3+}$   
(d)  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-}$   
a. pH 5.5, T=25

**Table 3.1**、UV-vis 光譜<sup>a</sup>

Compound	$\lambda_{\max}$ (nm) ( $10^{-3}\epsilon_{\max}$ )	ref. ( $10^{-3}\epsilon_{\max}$ )
4-methyl catechol (4-mc)	222 (5.16) 281 (2.78)	
protocatechuic acid (PA)	220 (8.65) 251 (8.58) 288 (3.86)	
Catechol	216 (6.26) 275 (2.33)	
Methyl protocatechuate (mpc)	223 (11.7) 260 (10.7) 294 (5.55)	
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{2+}$	475 (13.6)	(13.3) <sup>c</sup>
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{2+}$	478 (11.9)	(10.5) <sup>d</sup>
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{3+}$	540 (16.0)	(16.2) <sup>e</sup>
$\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-}$	367 (3.61)	(3.72) <sup>e</sup>

a. pH 5.6 , T= 25 °C b.0.1M HClO<sub>4</sub> , T= 25 °C c. ref.57 d. ref.66 e. ref.59

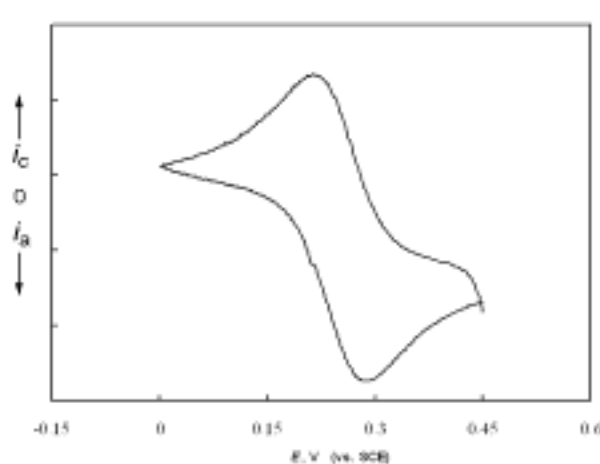
## 二、電化學

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$  與  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-/2-}$  錯合物之還原電位乃以循環伏安法(Cyclic Voltammetry)，在  $\text{pH} = 5.6$  ( $\text{HOAc}/\text{OAc}^-$ )， $\mu = 1.0\text{M}$   $\text{LiClO}_4$  條件下測量，循環伏安圖均呈現一組可逆單電子氧化還原波，如 Fig. 3.2, 3.3 所示。還原電位列於 Table 3.2， $\Delta E_p$  均在 70-80 mV 之間。

**Table 3.2**、 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-/2-}$ 、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+/2+}$  錯合物之還原電位

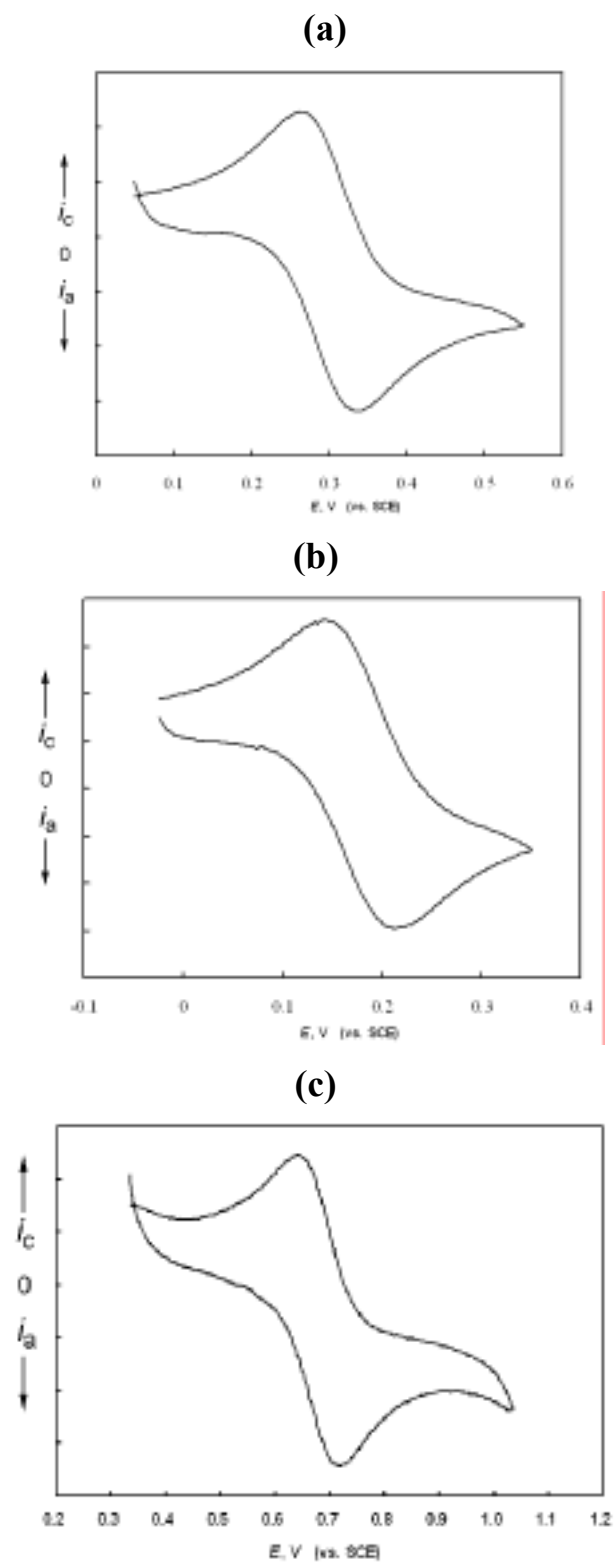
	$E_{1/2}$ Volt ( vs. NHE)
$\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{3-/2-}$	0.44 <sup>a</sup> (0.44 <sup>c</sup> )
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{2+/3+}$	0.53 <sup>a</sup> (0.53 <sup>d</sup> )
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{2+/3+}$	0.41 <sup>a</sup> (0.38 <sup>d</sup> )
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{3+/4+}$	0.92 <sup>b</sup> (0.92 <sup>d</sup> )

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $\text{pH} 5.6$ ， $T = 25$     b.  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4$ ， $T = 25$     c. ref.10  
d.ref.58



**Figure 3.2**、 $\text{Fe}^{\text{III/II}}(\text{CN})_5(\text{py})$ 之  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物循環伏安圖 <sup>a</sup>

a.  $\text{pH} 5.6$  ( $\text{HOAc}/\text{OAc}^-$ )， $\mu = 1.0\text{M}$   $\text{LiClO}_4$ ， $T = 25$



**Figure 3.3**、 $\text{Ru}^{\text{III/II}}(\text{NH}_3)_5\text{L}$  之  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$  錯合物循環伏安圖

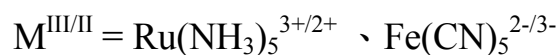
(a)  $\text{L}=\text{pz}$  <sup>a</sup> (b)  $\text{L}=\text{isn}$  <sup>a</sup> (c)  $\text{L}=\text{pzCH}_3$  <sup>+b</sup>

a. pH 5.6 ( $\text{HOAc}/\text{OAc}^-$ )， $\mu=1.0\text{M LiClO}_4$ ， $T=25^\circ\text{C}$

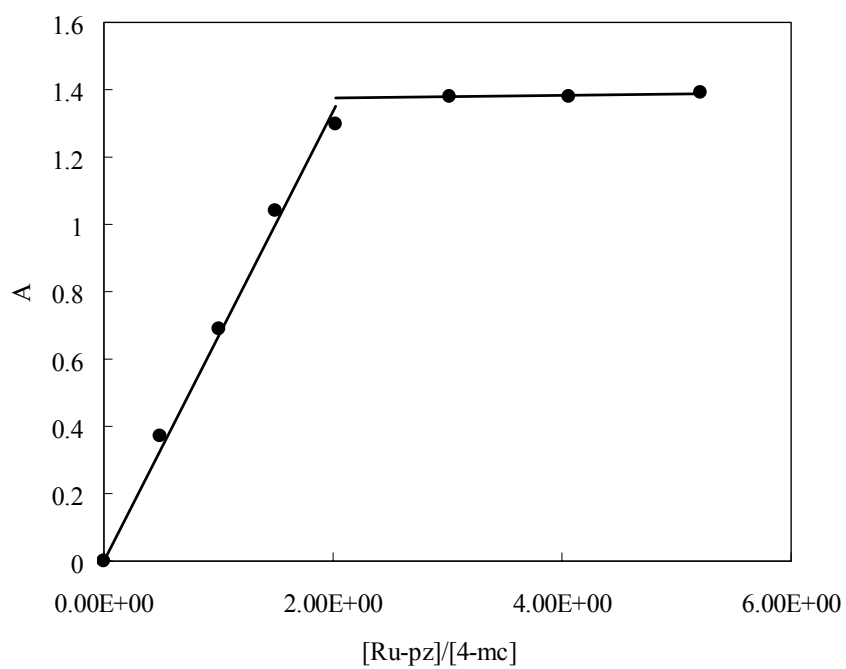
b.  $\mu=1.0\text{M HClO}_4$ ， $T=25^\circ\text{C}$

### 三、計量化學

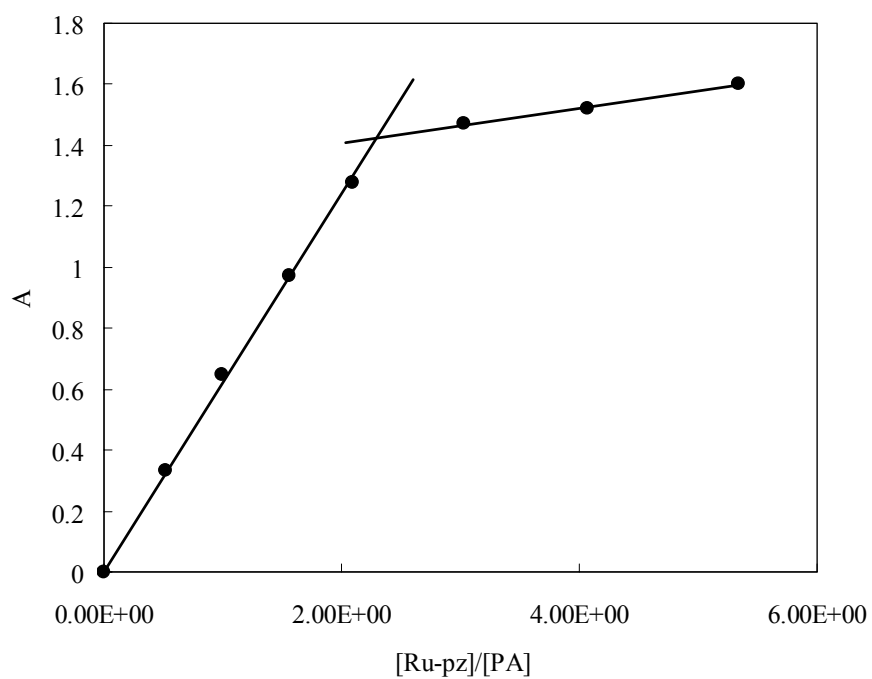
4-methyl catechol 及 protocatechuic acid 之還原反應劑量乃以光譜法偵測，將 catechols 濃度固定( $5 \times 10^{-5}$  M)，用不同濃度之  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{L})^{3+}$  錯合物滴定，結果發現當  $[\text{Ru}(\text{III})]/[\text{H}_2\text{X}] \leq 2$  時， $\text{Ru}(\text{II})$  之吸收呈線性增加，但當  $[\text{Ru}(\text{III})]/[\text{H}_2\text{X}] > 2$  時，MLCT 吸收值僅些微上升。Fig. 3.4 為  $\text{pH} = 6.0$ ， $\mu = 1.0\text{M LiClO}_4$  時  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物對 catechols 的滴定圖。計量實驗結果顯示 4-methyl catechol 及 protocatechuic acid 皆為雙電子還原反應，因此反應根據 eq.(10) 進行。



(a)



(b)



**Figure 3.4**、catechols 還原  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  之化學計量圖

(a)  $[\text{4-mc}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ,  $\text{pH} = 6.0$  ,  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$  ,  $T = 25$

(b)  $[\text{PA}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ,  $\text{pH} = 6.0$  ,  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$  ,  $T = 25$



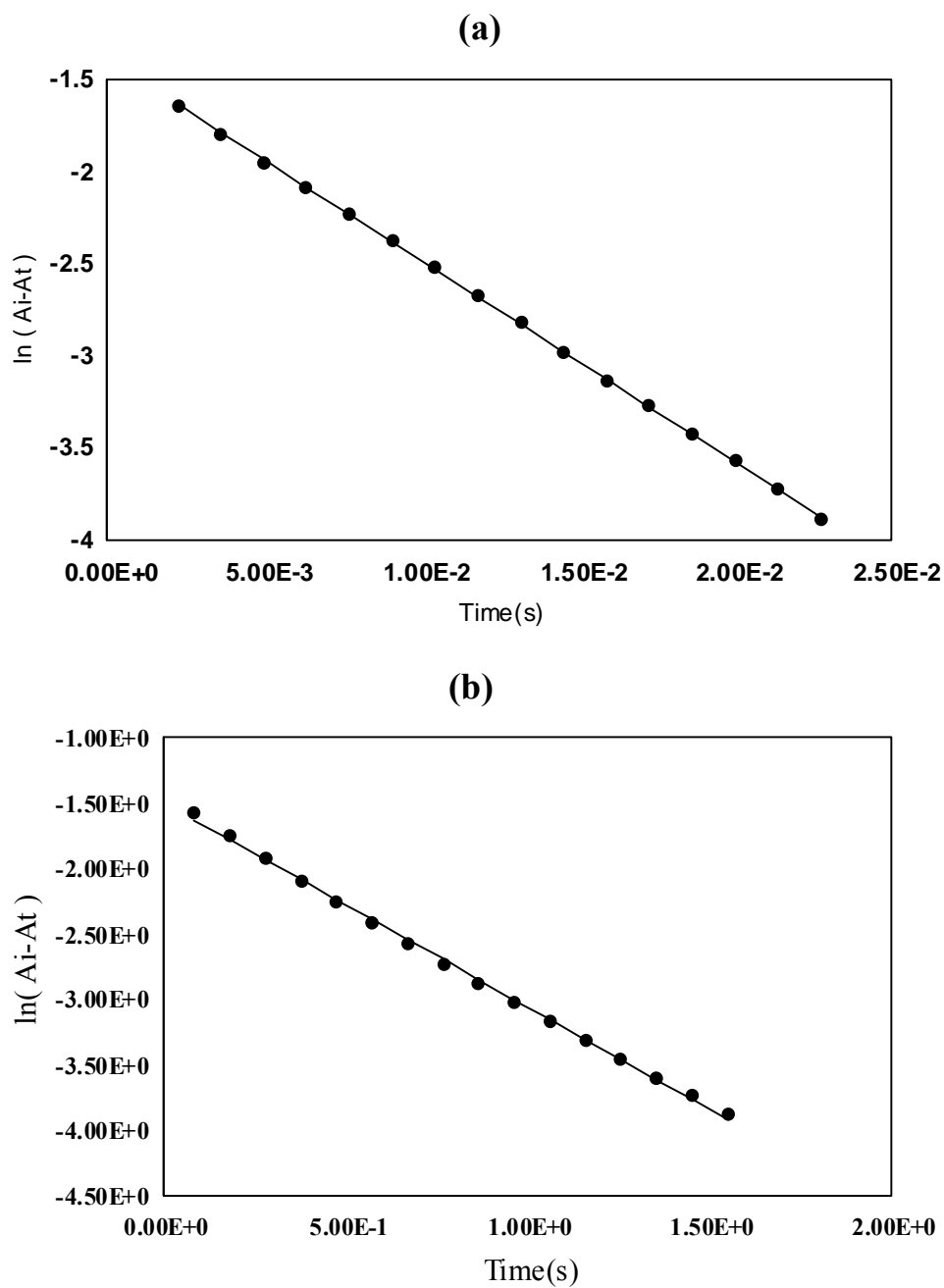
#### 四、反應動力學

為了確定 catechols 還原反應之速率決定步驟究竟是第幾個電子的氧化，分別以 Ru(III)(或 Fe(III))錯合物及 catechols 為限量試劑，結果兩者  $\ln(A_\infty - A_t)$  vs. 時間均呈線性關係，如 Fig. 3.5 所示，因此可以確定反應速率決定步驟為第一個電子的氧化。eq.(10)反應速率式可以 eq.(11)、(12)表示

$$-d[M(\text{III})]/dt = k_{\text{obs}}[M(\text{III})] \quad (\text{M} = \text{Ru}、\text{Fe}) \quad (11)$$

$$k_{\text{obs}} = 2k[\text{H}_2\text{X}] \quad (12)$$

eq.(12)中之 2 為統計參數( statistical factor )，乃考慮兩電子氧化反應。所有動力學探討均維持在  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$ ，且以還原劑為過量(  $[\text{H}_2\text{X}] \geq 10[\text{M}(\text{III})]$  )，以確定反應屬偽一級( pseudo-first order )。



**Figure 3.5**、4-methyl catechol— $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  反應物之

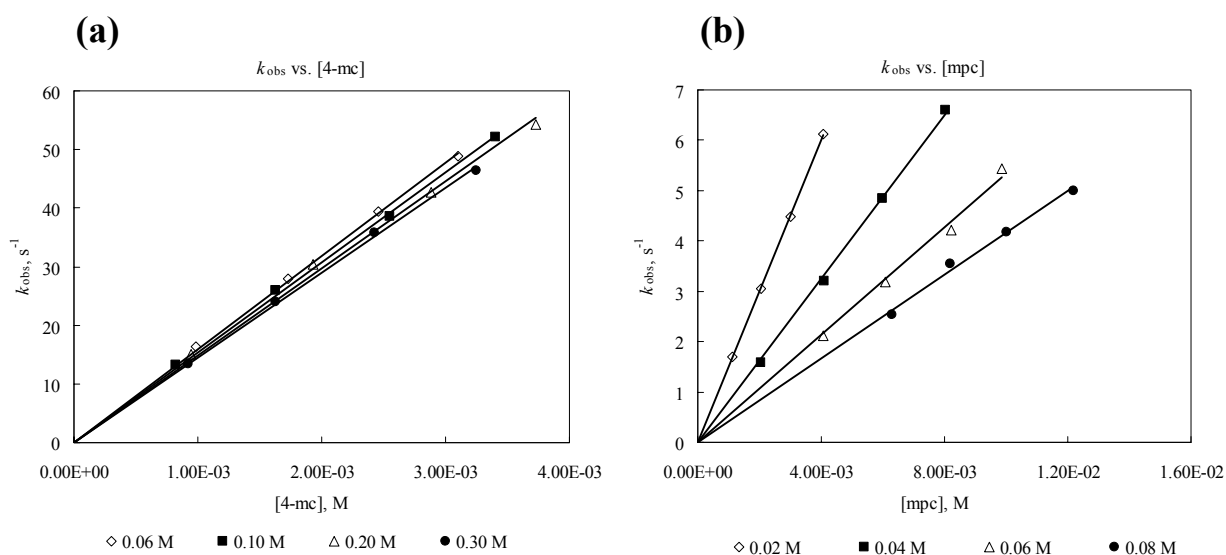
$\ln(A_\infty - A_t)$  vs. 時間作圖<sup>a</sup>

(a)  $[\text{H}_2\text{X}] \quad 10[\text{Ru}(\text{III})]$ ，偵測波長 $\lambda=478 \text{ nm}$

(b)  $[\text{Ru}(\text{III})] \quad 10[\text{H}_2\text{X}]$ ，偵測波長 $\lambda=478 \text{ nm}$

a. pH 6.5， $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25$

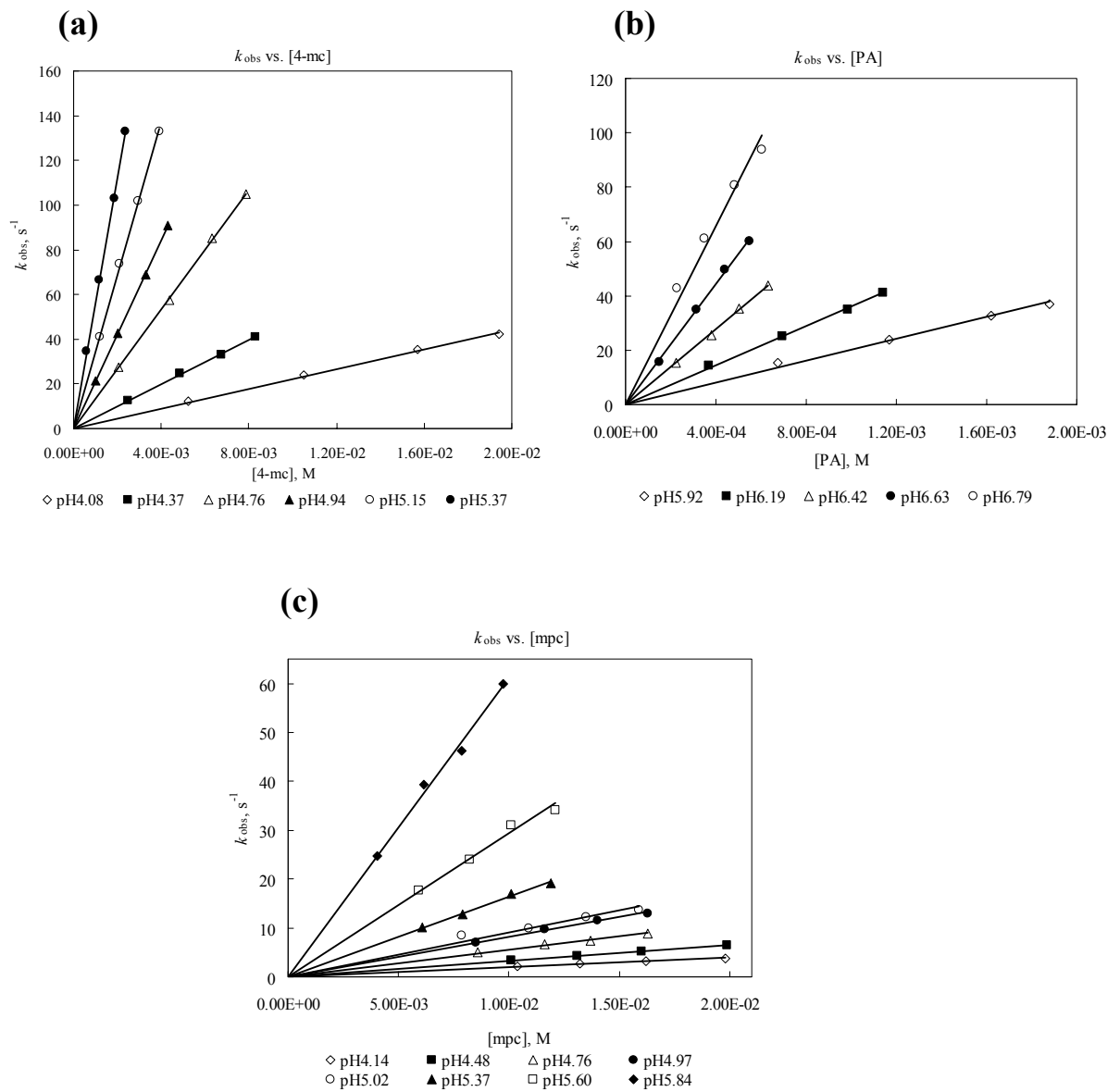
為了避免空氣中的氧氣對反應系統干擾，所有溶液均在飽和氫氣條件下進行；在不同 pH， $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$  條件下，觀測反應速率常數  $k_{\text{obs}}$  分別列於 Table A1-A11， $k_{\text{obs}}$  與  $[\text{H}_2\text{X}]$  濃度呈線性關係，如 Fig. 3.6-3.9 所示。



**Figure 3.6**、 $[\text{H}^+] = 0.02\text{-}0.30 \text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物還原反應之

$k_{\text{obs}}$  vs. [red.]圖

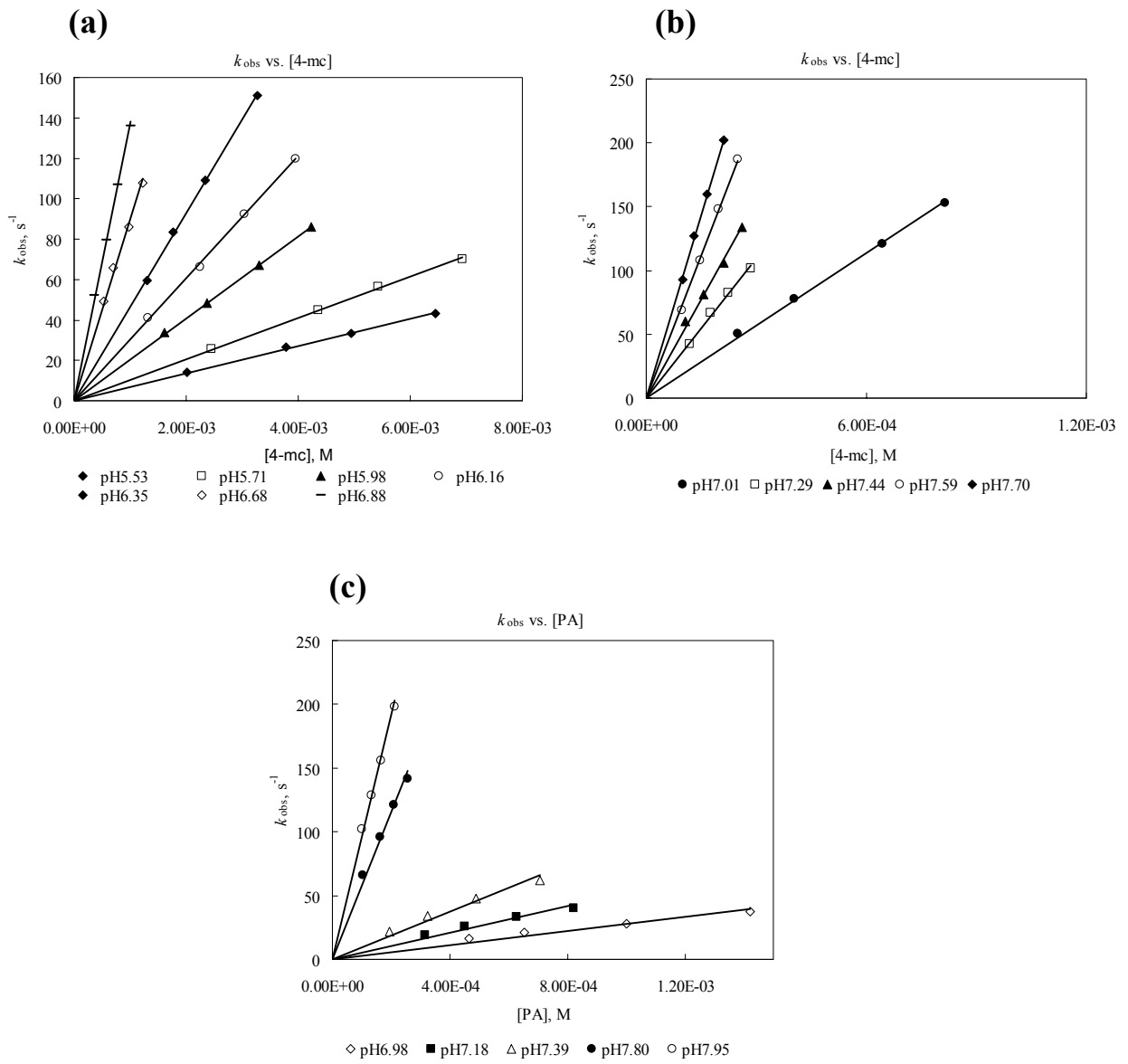
(a) 4-methyl catechol (b) methyl protocatechuate



**Figure 3.7**、pH 4.08 – 6.79， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物還原反應之

$k_{\text{obs}}$  vs. [red.]圖

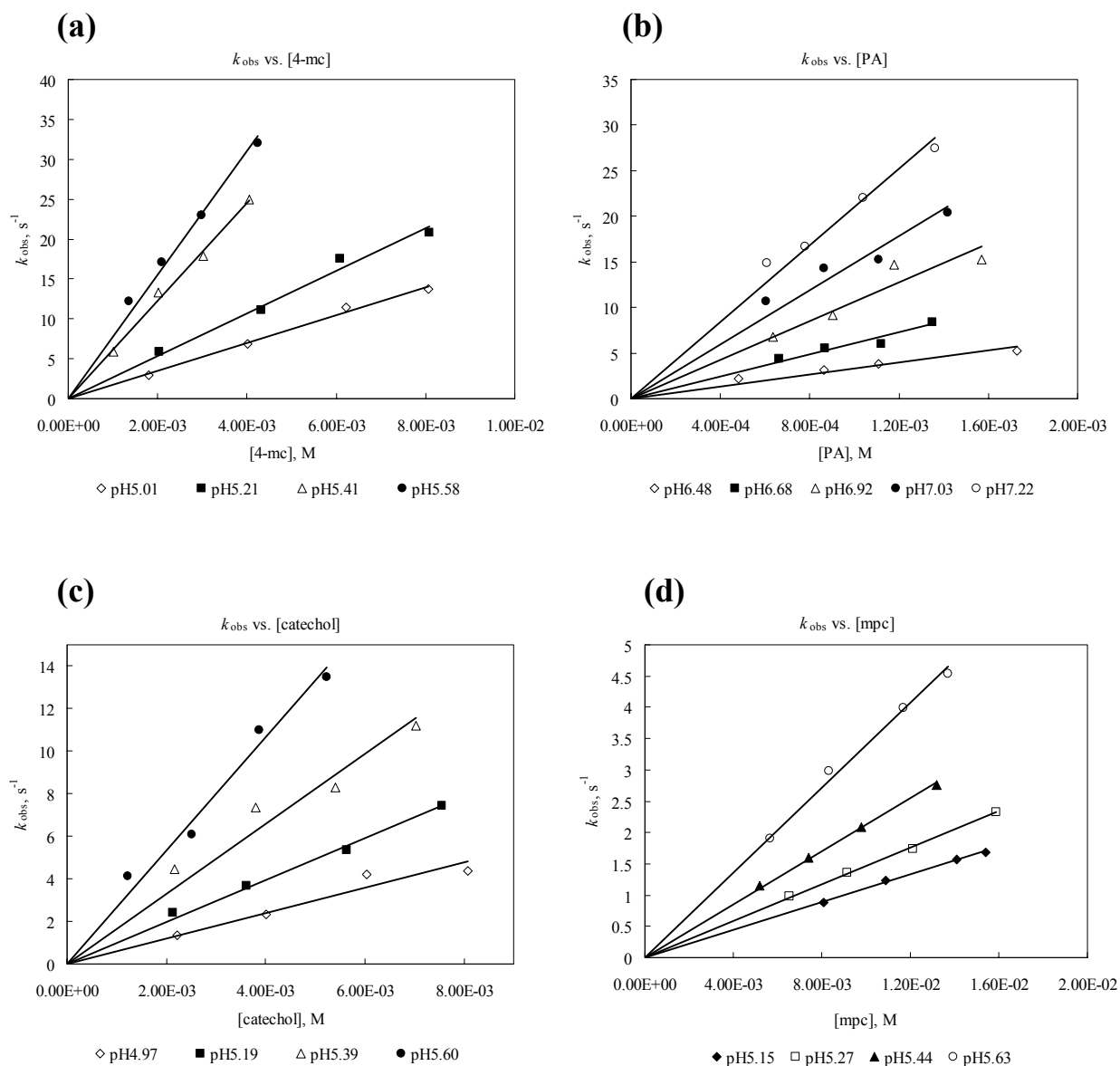
- (a) 4-methyl catechol (b) protocatechuic acid  
(c) methyl protocatechuate



**Figure 3.8**、pH 5.53 – 7.95， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  錯合物還原反應之

$k_{\text{obs}}$  vs. [red.]圖

(a)、(b) 4-methyl catechol (c) protocatechuic acid



**Figure 3.9**、pH 5.01 – 7.22， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})_2^-$  錯合物還原反應之

$k_{\text{obs}}$  vs. [red.]圖

(a) 4-methyl catechol (b) protocatechuic acid

(c) catechol (d) methyl protocatechuate

二級反應速率常數  $k$ ，可以單參數線性最小平方差 (linear-least-square fit) 方法分析  $k_{\text{obs}}$  vs.  $[\text{H}_2\text{X}]$  圖，再從斜率獲得，結果列於 Table 3.3-3.13。

**Table 3.3.**  $[\text{H}^+] = 0.06\text{-}0.30 \text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之速率常數  $k^a$

$[\text{H}^+], \text{M}$	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.06	$(7.95 \pm 0.01) \times 10^3$
0.10	$(7.70 \pm 0.01) \times 10^3$
0.20	$(7.40 \pm 0.01) \times 10^3$
0.30	$(7.25 \pm 0.01) \times 10^3$

a.  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ， $T=25^\circ\text{C}$

**Table 3.4.**  $[\text{H}^+] = 0.02\text{-}0.08 \text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物與 methyl protocatechuate 還原反應之速率常數  $k^a$

$[\text{H}^+], \text{M}$	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.02	$(7.49 \pm 0.03) \times 10^2$
0.04	$(4.06 \pm 0.04) \times 10^2$
0.06	$(2.67 \pm 0.05) \times 10^2$
0.08	$(2.08 \pm 0.03) \times 10^2$

a.  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ， $T=25^\circ\text{C}$

**Table 3.5**, pH 4.08 – 5.37,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之速率常數  $k^a$

pH	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
4.08	$(1.11 \pm 0.02) \times 10^3$
4.36	$(2.48 \pm 0.02) \times 10^3$
4.76	$(6.65 \pm 0.01) \times 10^3$
4.94	$(1.06 \pm 0.01) \times 10^4$
5.15	$(1.71 \pm 0.01) \times 10^4$
5.37	$(2.82 \pm 0.02) \times 10^4$

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

**Table 3.6**, pH 5.92 – 6.79,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與 protocatechuic acid 還原反應之速率常數  $k^a$

pH	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
5.92	$(1.01 \pm 0.02) \times 10^4$
6.19	$(1.81 \pm 0.02) \times 10^4$
6.42	$(3.46 \pm 0.03) \times 10^4$
6.63	$(5.55 \pm 0.01) \times 10^4$
6.79	$(8.20 \pm 0.03) \times 10^4$

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$



**Table 3.7.** pH 4.14 – 5.84 , Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(pz)<sup>3+</sup> 錯合物與 methyl protocatechuate 還原反應之速率常數 *k*<sup>a</sup>

pH	<i>k</i> , M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
4.14	(9.85±0.10)×10 <sup>1</sup>
4.48	(1.65±0.01)×10 <sup>2</sup>
4.76	(2.77±0.05)×10 <sup>2</sup>
4.97	(4.08±0.05)×10 <sup>2</sup>
5.02	(4.53±0.10)×10 <sup>2</sup>
5.37	(8.19±0.10)×10 <sup>2</sup>
5.60	(1.47±0.03)×10 <sup>3</sup>
5.84	(3.06±0.05)×10 <sup>3</sup>

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$  , T=25°C

**Table 3.8**, pH 5.53 – 7.70 , Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(isn)<sup>3+</sup> 錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之速率常數  $k^a$

pH	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
5.53	$(3.38 \pm 0.03) \times 10^3$
5.71	$(5.15 \pm 0.01) \times 10^3$
5.98	$(1.02 \pm 0.01) \times 10^4$
6.16	$(1.51 \pm 0.01) \times 10^4$
6.35	$(2.32 \pm 0.02) \times 10^4$
6.68	$(4.48 \pm 0.07) \times 10^4$
6.88	$(6.85 \pm 0.02) \times 10^4$
7.01	$(9.45 \pm 0.01) \times 10^4$
7.29	$(1.83 \pm 0.03) \times 10^5$
7.44	$(2.57 \pm 0.04) \times 10^5$
7.59	$(3.72 \pm 0.03) \times 10^5$
7.70	$(4.80 \pm 0.04) \times 10^5$

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$  , T=25°C

**Table 3.9**、pH 6.98 – 7.95， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  錯合物與 protocatechuic acid 還原反應之速率常數  $k^a$

pH	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
6.98	$(1.40 \pm 0.07) \times 10^4$
7.18	$(2.62 \pm 0.10) \times 10^4$
7.39	$(4.69 \pm 0.20) \times 10^4$
7.80	$(2.87 \pm 0.07) \times 10^5$
7.95	$(4.77 \pm 0.08) \times 10^5$

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

**Table 3.10**、pH 5.01 – 5.58， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之速率常數  $k^a$

pH	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
5.01	$(8.71 \pm 0.02) \times 10^2$
5.21	$(1.34 \pm 0.04) \times 10^3$
5.41	$(3.07 \pm 0.06) \times 10^3$
5.58	$(3.88 \pm 0.10) \times 10^3$

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

**Table 3.11**、pH 6.48 – 7.22， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 protocatechuic acid 還原反應之速率常數  $k^a$

pH	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
6.48	$(1.65 \pm 0.10) \times 10^3$
6.68	$(3.03 \pm 0.10) \times 10^3$
6.92	$(5.31 \pm 0.03) \times 10^3$
7.03	$(7.43 \pm 0.04) \times 10^3$
7.22	$(1.06 \pm 0.04) \times 10^4$

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

**Table 3.12**、pH 4.97 – 5.60， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 catechol 還原反應之速率常數  $k^a$

pH	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
4.97	$(2.98 \pm 0.20) \times 10^2$
5.19	$(4.92 \pm 0.10) \times 10^2$
5.39	$(8.24 \pm 0.45) \times 10^2$
5.60	$(1.33 \pm 0.05) \times 10^3$

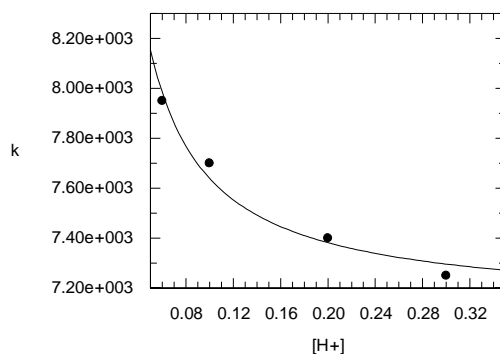
a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

**Table 3.13**、pH 5.15 – 5.63 ,  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 methyl protocatechuate 還原反應之速率常數  $k^a$

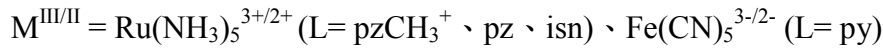
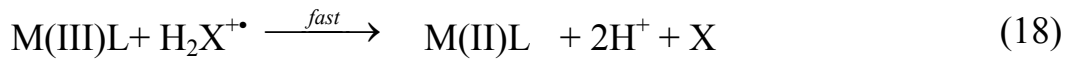
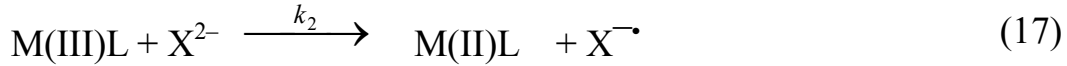
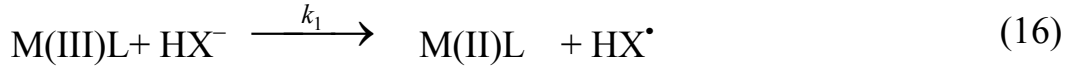
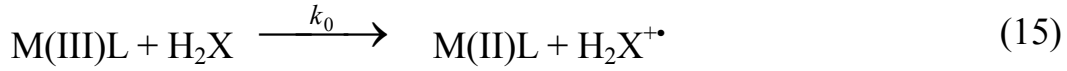
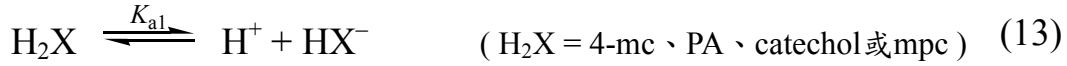
pH	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
5.15	$(5.55 \pm 0.04) \times 10^1$
5.27	$(7.30 \pm 0.05) \times 10^1$
5.44	$(1.07 \pm 0.01) \times 10^2$
5.63	$(1.70 \pm 0.03) \times 10^2$

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$  ,  $T=25^\circ\text{C}$

根據動力學結果，不論是 4-methyl catechol、protocatechuic acid、catechol 及 methyl protocatechuate， $k$  值均隨著  $[\text{H}^+]$  濃度增加而減少，但呈非線性，Fig.3.10 為在酸性條件下， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  氧化 4-methyl catechol 之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$  圖，其餘之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$  圖則列於 Fig. A1-A11。從動力學及反應計量的結果，我們推測反應機構如 eqs. (13)-(20) 所示。



**Figure 3.10**、 $[\text{H}^+] = 0.06\text{-}0.30 \text{ M}$ 、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物與 4-mc 反應之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$  作圖



根據此反應機構， $k$  值可以 eq.(21) 表示。4-methyl catechol(4-mc)、protocatechuic acid(PA)、pyrocatechol 及 methyl protocatechuate(mpc) 之  $\text{p}K_{\text{a}}$  值列於 Table 3.14。

$$k = \frac{k_0[\text{H}^+]^2 + k_1K_{a1}[\text{H}^+] + k_2K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (21)$$

**Table 3.14**、 $\text{H}_2\text{X}$  之  $\text{p}K_{\text{a}}$  值

	$\text{p}K_{\text{a}1}$	$\text{p}K_{\text{a}2}$
4-mc <sup>a</sup>	9.56	14.0
PA <sup>b</sup>	8.67	11.74
catechol <sup>c</sup>	9.23	13.05
mpc <sup>d</sup>	8.12	-

a. ref.67 b.ref.39 c.ref.65 d. ref.50

(a)  $[H^+] = 0.02-0.30 \text{ M}$

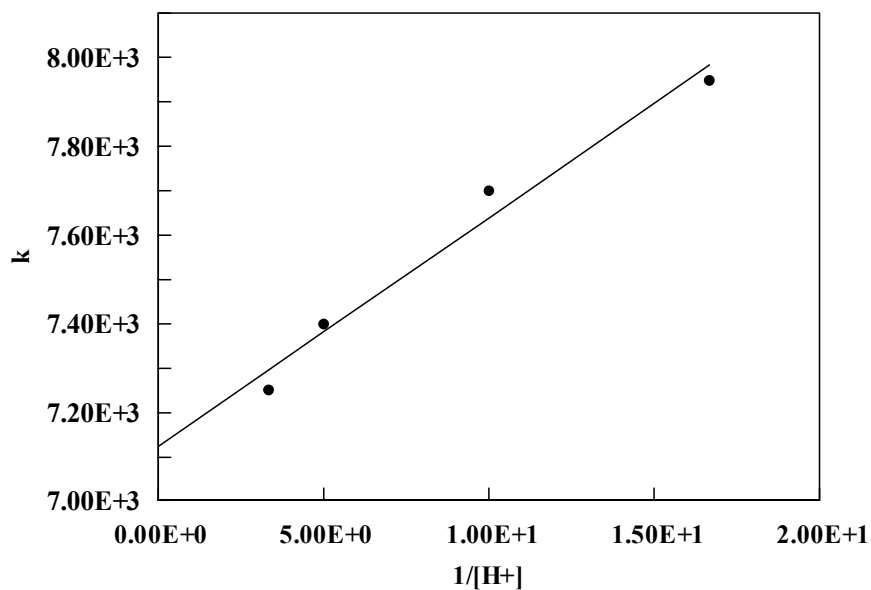
在此條件下只有  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  具有足夠的氧化力可以氧化  $\text{H}_2\text{X}$ ，因此僅以  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物作為氧化劑，在此範圍內， $[H^+] \gg K_{a1}, K_{a2}$ ，eq.(21)可簡化為 eq.(22)

$$k = \frac{k_0[H^+]^2 + k_1K_{a1}[H^+] + k_2K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \quad (22)$$

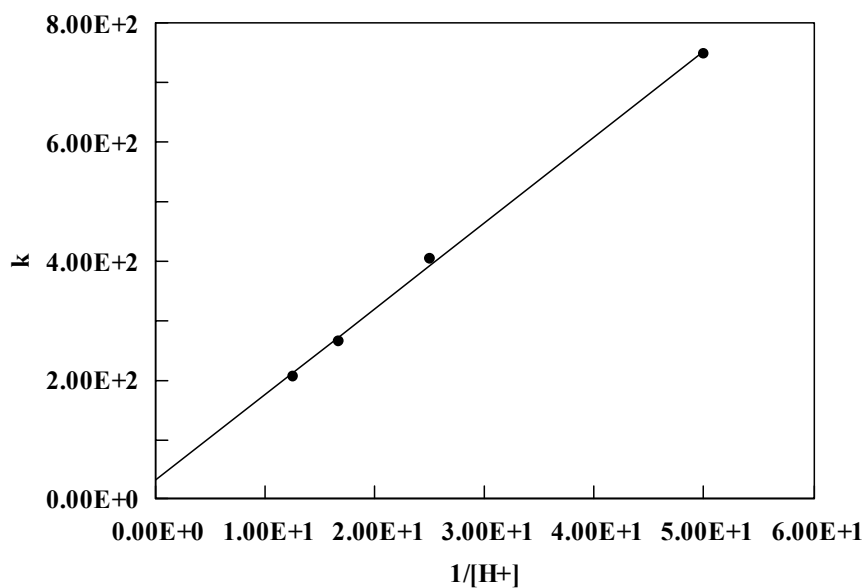
但當我們以  $k$  vs.  $1/[H^+]$ 作圖時，發現彼此呈線性關係，如 Fig. 3.11-12 所示，因此可以確定  $(k_0[H^+]^2 + k_1K_{a1}[H^+]) \gg k_2K_{a1}K_{a2}$ ，而 eq.(22) 可進一步簡化為 eq.(23)

$$k = \frac{k_0[H^+] + k_1K_{a1}}{[H^+]} \quad (23)$$

利用非線性最小平方差 (non-linear least square fit) 根據 eq.(23) 分析  $k$  vs.  $[H^+]$ ，可得到  $k_0$  及  $k_1$  值，結果列於 Table 3.15。



**Figure 3.11**、 $[H^+] = 0.06-0.30 \text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物與 4-mc 反應之  $k$  vs.  $1/[H^+]$  作圖



**Figure 3.12**、 $[H^+] = 0.02-0.08 \text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物與 mpc 反應之  $k$  vs.  $1/[H^+]$  作圖

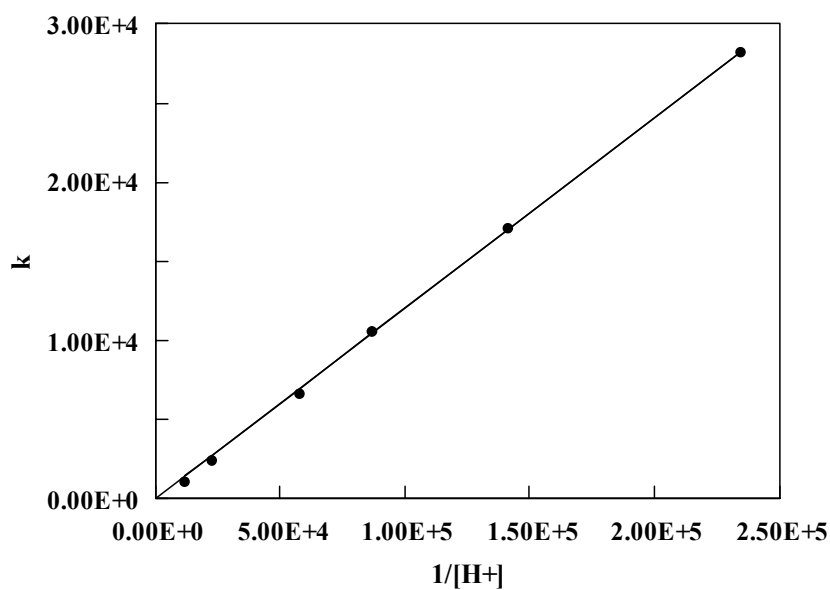


**(b) pH = 4.0-7.0**

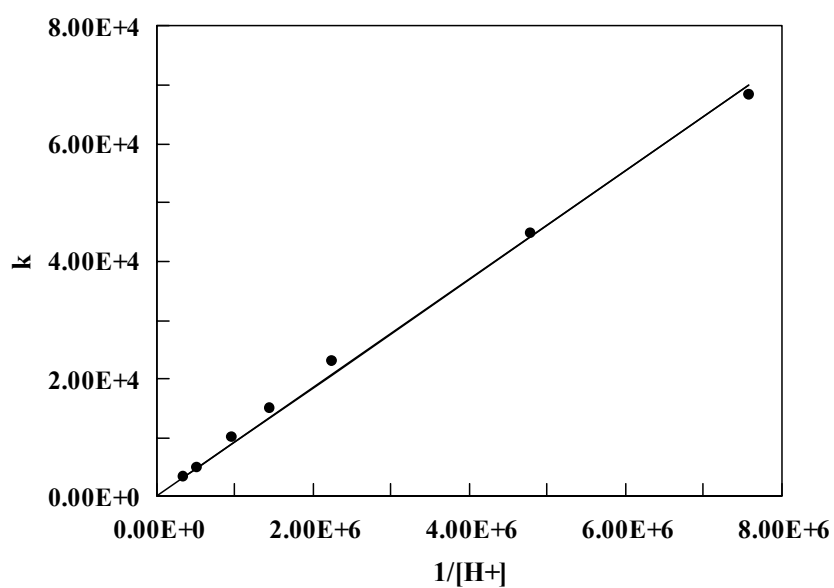
當溶液的 pH 值 4.0， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物會出現嚴重的 disproportionation 現象，因此只能以  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  及  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  錯合物作為氧化劑。而為了確保 protocatechuic acid 之  $-\text{COOH}$  完全於溶液中 deprotonated，形成  $-\text{COO}^-$  型態，因此與 protocatechuic acid 的反應溶液 pH 值控制在 pH 6.0。

在此 pH 範圍 (pH = 4.0-7.0)， $[\text{H}^+] \gg K_{a1}, K_{a2}$ ，eq.(21) 可簡化為 eq.(22)，但發現此範圍下  $k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖呈線性關係，且通過原點，如 Fig.3.13-20 所示，顯示在此條件下  $k_1 K_{a1} [\text{H}^+] \gg (k_0 [\text{H}^+]^2 + k_2 K_{a1} K_{a2})$ ，因此 eq.(22) 可再進一步簡化為 eq.(24)，利用單參數線性最小平方差分析  $k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$ ，從斜率可得  $k_1$  值，結果列於 Table 3.15。

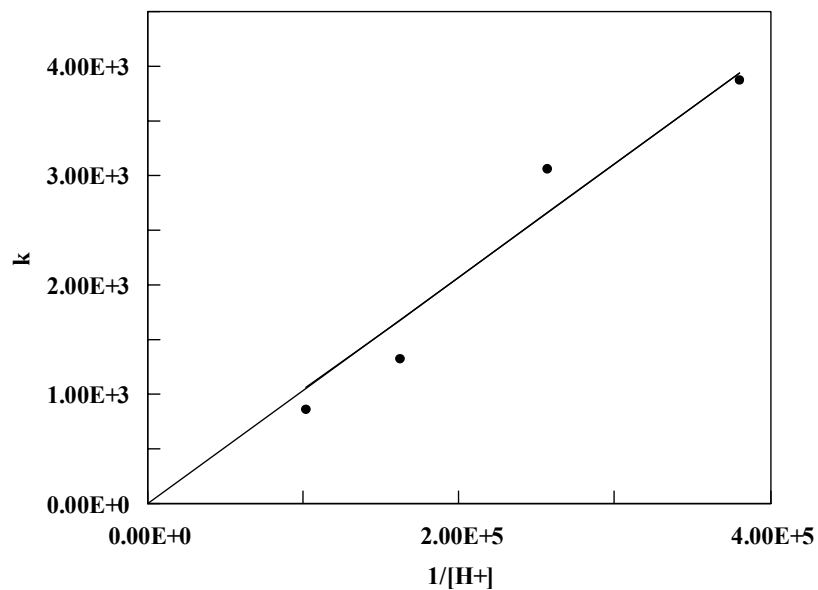
$$k = \frac{k_1 K_{a1}}{[\text{H}^+]} \quad (24)$$



**Figure 3.13**、pH 4.08-5.37,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與 4-mc 反應之  $k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖

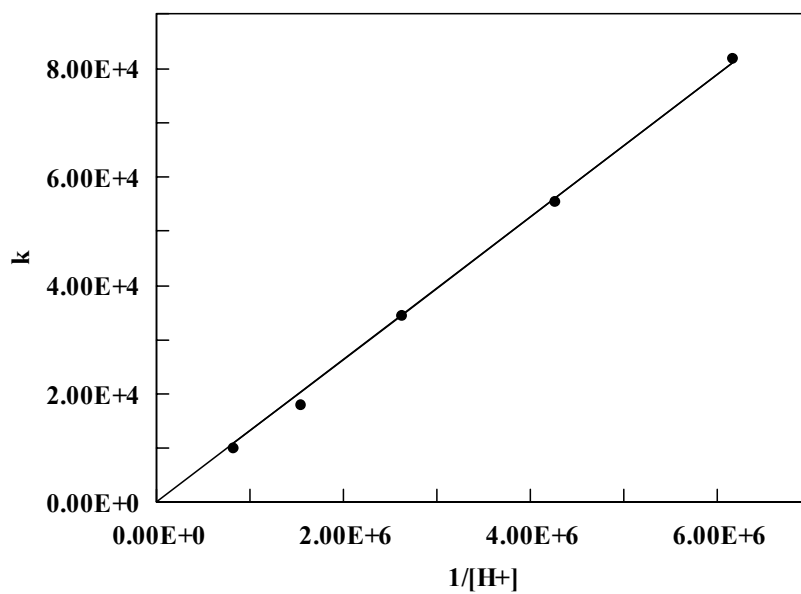


**Figure 3.14**、pH 5.53-6.88,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  錯合物與 4-mc 反應之  $k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖



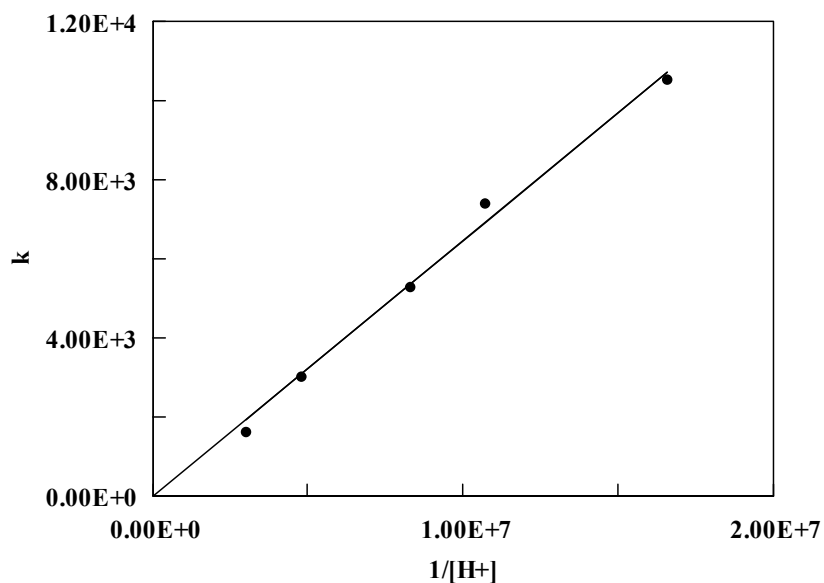
**Figure 3.15**、pH 5.01-5.58， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 4-mc 反應之

$k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖

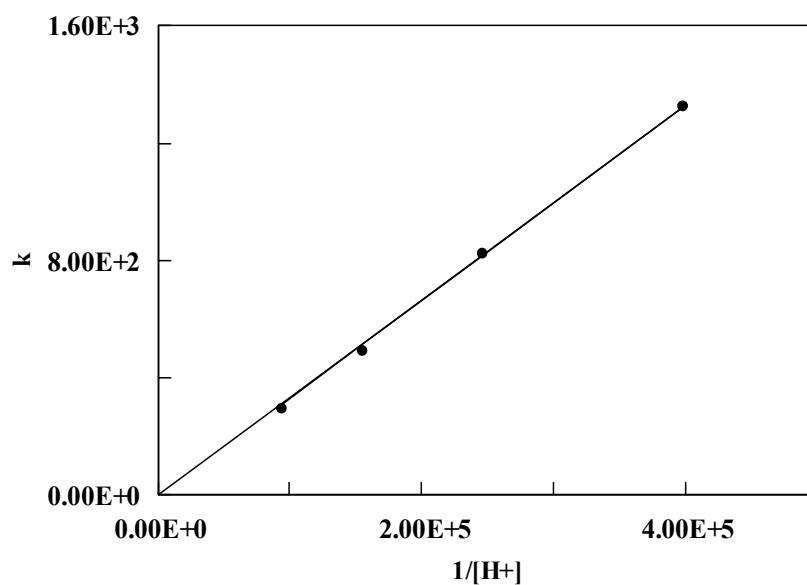


**Figure 3.16**、pH 5.92-6.79， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與 PA 反應之

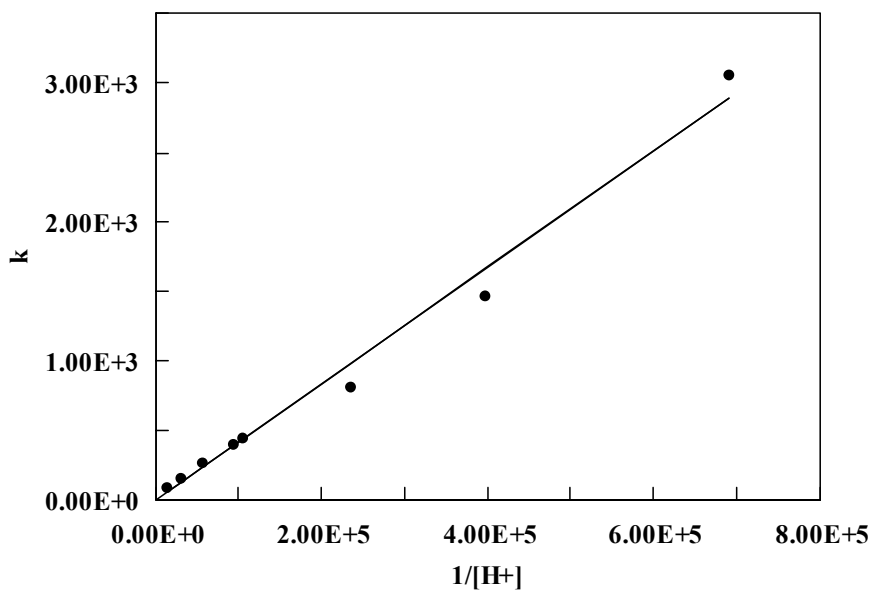
$k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖



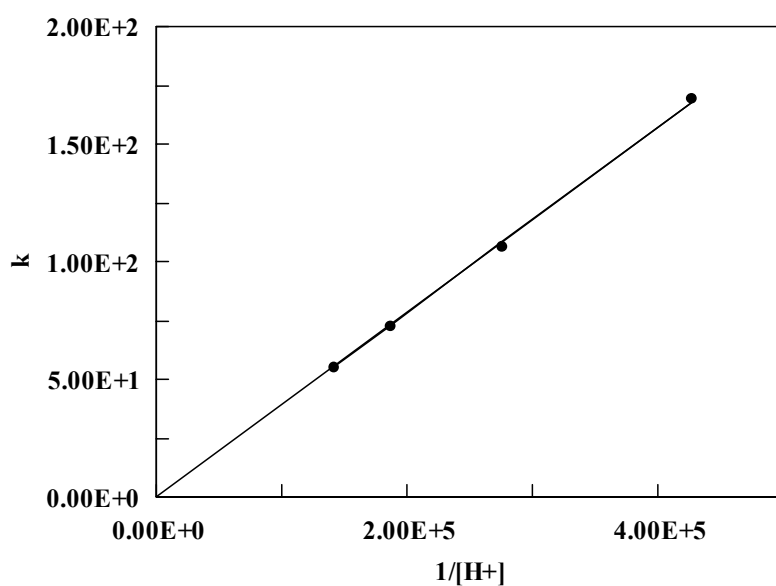
**Figure 3.17**、pH 6.48-7.22， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 PA 反應之  $k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖



**Figure 3.18**、pH 4.97-5.60， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 pyrocatechol 反應之  $k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖



**Figure 3.19**、pH 4.14-5.84,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與 mpc 反應之  $k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖



**Figure 3.20**、pH 5.15-5.63,  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 mpc 反應之  $k$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖

**(c) pH = 7.0-8.0**

由於  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  在  $\text{pH} \geq 7.0$  條件下 disproportionation 已漸漸變嚴重，將會干擾動力學測量，因此在此條件下，僅使用  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  作為氧化劑。

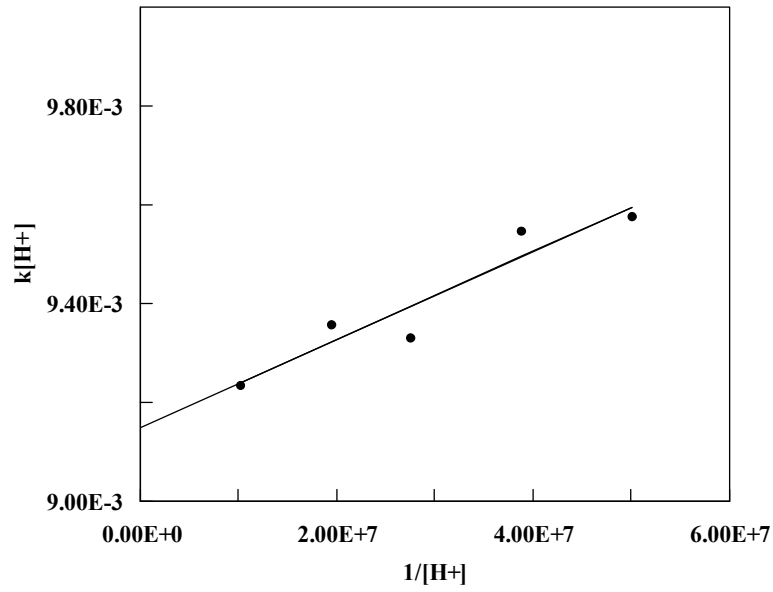
pH 7.0-8.0 範圍， $k_0[\text{H}^+]^2$  之貢獻極小，以可忽略，且  $[\text{H}^+]^2 \gg (K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2})$ ，因此 eq.(21) 可進一步簡化為 eq.(25)，

$$k = \frac{k_1 K_{a1} [\text{H}^+] + k_2 K_{a1} K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \quad (25)$$

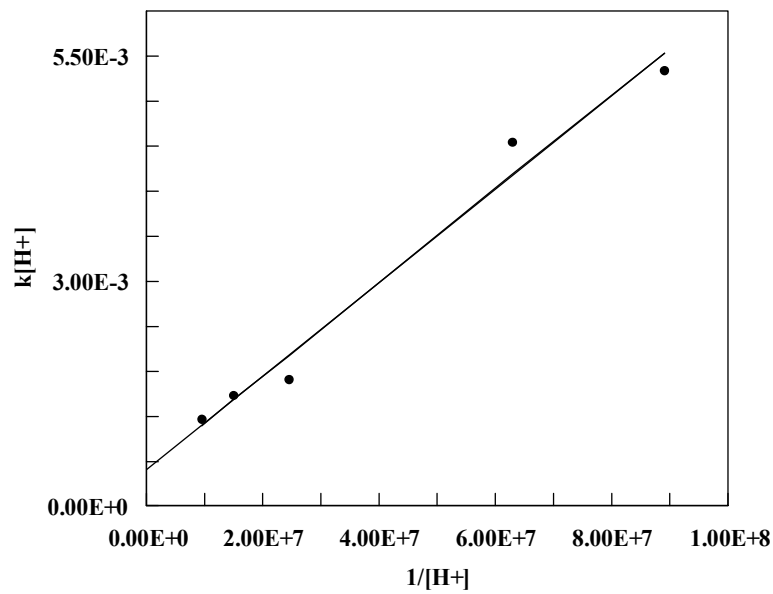
根據 eq.(25)， $k[\text{H}^+] \text{ vs. } 1/[\text{H}^+]$  作圖呈線性關係，如 Fig.3.21-3.22 所示。

利用已知的  $k_1$ 、 $K_{a1}$  及  $K_{a2}$  值，依據 eq.(25) 以非線性最小平方差分析  $k \text{ vs. } [\text{H}^+]$ ，可得到  $k_2$  值，結果列於 Table 3.15。

當溶液  $\text{pH} \geq 8.0$  時，由於  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  錯合物 disproportionation 的干擾趨於嚴重，且反應速率極快，已超過 stopped-flow 儀器之偵測極限，因此無法進行動力學探討。



**Figure 3.21**、pH 7.01-7.70， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  錯合物與 4-mc 反應之  $k [\text{H}^+]$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖



**Figure 3.22**、pH 6.98-7.95， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  錯合物與 PA 反應之  $k [\text{H}^+]$  vs.  $1/[\text{H}^+]$  作圖

**Table 3.15**、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物之還原反應速率常數 <sup>a</sup>

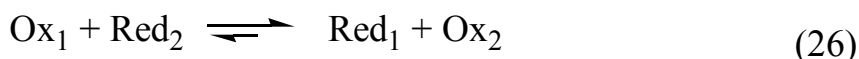
$\text{H}_2\text{X}$	$k_n$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$	$\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$
	$k_0$	$(7.12 \pm 0.06) \times 10^3$			
4-mc	$k_1$	$(1.87 \pm 0.60) \times 10^{11}$	$(4.36 \pm 0.01) \times 10^8$	$(3.35 \pm 0.01) \times 10^7$	$(3.78 \pm 0.20) \times 10^7$
	$k_2$			$(3.30 \pm 0.80) \times 10^{12}$	
	$k_0$	$(1.30 \pm 0.20) \times 10^{2b}$			
PA	$k_1$	$(7.00 \pm 0.10) \times 10^{9b}$	$(6.13 \pm 0.01) \times 10^6$	$(6.36 \pm 2.0) \times 10^5$	$(3.03 \pm 0.06) \times 10^5$
	$k_2$			$(1.17 \pm 0.17) \times 10^{10}$	
	$k_0$	$(5.86 \pm 0.04) \times 10^{2c}$			
catechol	$k_1$	$(1.33 \pm 0.02) \times 10^{10c}$	$(1.82 \pm 0.02) \times 10^{7c}$	$(3.62 \pm 0.06) \times 10^{6c}$	$(5.64 \pm 0.05) \times 10^6$
	$k_2$			$(1.33 \pm 0.14) \times 10^{11c}$	
	$k_0$	$(3.21 \pm 1.13) \times 10^1$			
mpc	$k_1$	$(1.90 \pm 0.05) \times 10^9$	$(5.52 \pm 0.18) \times 10^5$		$(5.19 \pm 0.30) \times 10^4$
	$k_2$				

a. all in  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  b. ref.74 c. ref.65



## 第四章、討論

由於  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+/2+}$  及  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-/3-}$  皆為取代惰性( substitution inert )之錯合物，且沒有額外位置可供鍵結，因此與 catechols 的反應皆屬於外圈電子轉移機制，如 eq.(26)所示。根據 Marcus 理論[58]，外圈電子轉移反應，反應速率  $k_{12}$  可以 eq.(27)-(31)求得。



$$k_{12} = \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}f_{12}} W_{12} \quad (27)$$

$$\ln f_{12} = \frac{[\ln K_{12} + (w_{12} - w_{21})/RT]^2}{4[\ln(k_{11}k_{22}/10^{22}) + (w_{11} + w_{22})/RT]} \quad (28)$$

$$W_{12} = \exp[-(w_{12} + w_{21} - w_{11} - w_{22})/2RT] \quad (29)$$

$$w_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{D_s a_{ij} (1 + \beta a_{ij} \sqrt{\mu})} \quad (30)$$

$$\beta = \left( \frac{8N\pi e^2}{1000D_s k_B T} \right)^{1/2} \quad (31)$$

其中， $k_{11}$  及  $k_{22}$  分別為氧化劑及還原劑之自身電子轉移 (self-exchange) 速率常數， $W_{12}$  為 work term， $K_{12}$  為反應平衡常數， $a_{ij}$  為反應物的原子核間最近距離(closest approach distance)，通常為反應物的半徑和， $z_i, z_j$  為反應物及生成物的電荷數， $e$  為電子的電荷， $\mu$  為離子強度， $N$  為亞佛加厥常數， $D_s$  則為水的介電常數。

Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>L<sup>3+</sup> 及 Fe(CN)<sub>5</sub>(py)<sup>2-</sup> 錯合物的半徑、電位及自身電子轉移

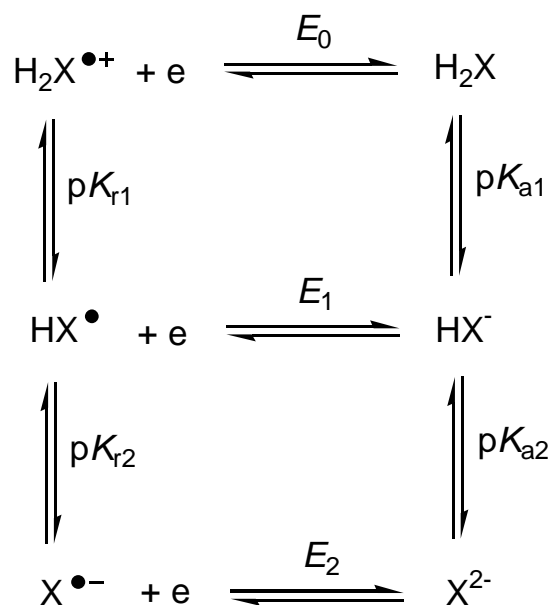
速率常數( $k_{11}$ )列於 Table 4.1。

**Table 4.1**、Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>L<sup>3+</sup> 及 Fe(CN)<sub>5</sub>(py)<sup>2-</sup> 錯合物之半徑、電位值

Complex	$r$ (Å)	$E$ (V)	$k_{11}^c$
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (pzCH <sub>3</sub> ) <sup>4+/3+</sup>	3.9 <sup>a</sup>	0.92	39 <sup>a</sup>
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (pz) <sup>3+/2+</sup>	3.8 <sup>a</sup>	0.53	1.4×10 <sup>4a</sup>
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (isn) <sup>3+/2+</sup>	3.9 <sup>a</sup>	0.41	1.1×10 <sup>5a</sup>
Fe(CN) <sub>5</sub> (py) <sup>2-/3-</sup>	5.0 <sup>b</sup>	0.44	7.0×10 <sup>5b</sup>

a. ref.58 b. ref.10 c. all in M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>

Catechols 三種型態的還原電位可藉由下面 thermocycle 求得[71]。



$$E_0 = E_2 + 0.059 (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2} - \text{p}K_{r1} - \text{p}K_{r2}) \quad (32)$$

$$E_1 = E_2 + 0.059 (\text{p}K_{a2} - \text{p}K_{r2}) \quad (33)$$

根據文獻， $pK_{r2}$  值分別為 5.1 ( 4-methyl catechol ) [68]、4.2 ( protocatechuic acid ) [39] 以及 5.0 ( pyrocatechol ) [40]； $E_0$  值為 1.19 ( 4-methyl catechol ) [69] 以及  $E_2$  值 0.119 ( protocatechuic acid ) [42]。Pellzzetti 曾報導所有 semiquinone 類化合物之  $pK_{r1}$  可視為均相同 [70]，因此我們假設 4-methyl catechol 與 protocatechuic acid 之  $pK_{r1}$  皆為 -1，與 catechol 相同 [71]。利用  $pK_{r1}$ 、 $pK_{r2}$  及 4-methyl catechol 的  $E_0$  和 protocatechuic acid 的  $E_2$  值，藉由 eq.(32)-(33) 求得 4-methyl catechol 的  $E_1$ 、 $E_2$  及 protocatechuic acid 的  $E_0$ 、 $E_1$  值，結果列於 Table 4.2。

從  $H_2X$  ( Table 4.1 )、 $Ru(NH_3)_5L^{3+}$  及  $Fe(CN)_5(py)^{2-}$  錯合物之還原電位 ( Table 4.2 )，依 Nerst 方程式，如 eq.(34) 所示，即求得 eq.(16)-(18) 之反應平衡常數  $K_{eq}$ 。

$$\Delta E = E_{1/2}^{Ox} - E_{1/2}^{red} = 0.0591 \times \log K_{eq} \quad (34)$$

再從  $K_{eq}$  及其他參數，以及測得之  $k_0$ 、 $k_1$  及  $k_2$  值，我們可求得  $H_2X$ 、 $HX^-$  及  $X^{2-}$  之自身電子轉移速率常數 ( $k_{22}$ )，結果列於 Table 4.3。

**Table 4.2**、還原劑之電位值

$H_2X$		$r$ (Å)	$E$ (V)
4-methyl catechol	$H_2X/H_2X^{+\bullet}$	3.4	1.19
	$HX^-/HX^\bullet$		0.57
	$X^{2-}/X^{\bullet-}$		0.042
protocatechuic acid	$H_2X^-/H_2X^\bullet$	3.4	1.13
	$HX^{2-}/HX^{\bullet-}$		0.56
	$X^{3-}/X^{2-\bullet}$		0.119
pyrocatechol	$H_2X/H_2X^{+\bullet}$	3.4	1.12
	$HX^-/HX^\bullet$		0.52
	$X^{2-}/X^{\bullet-}$		0.043

**Table 4.3**、catechols 之自身電子轉移速率常數<sup>a</sup>

H <sub>2</sub> X	k <sub>n</sub>	Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> L <sup>3+</sup>		
		L = pzCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	L = pz	L = isn
4-mc	k <sub>0</sub>	(7.12±0.06)×10 <sup>3</sup> k <sub>22</sub> = 1.7×10 <sup>10</sup>		
	k <sub>1</sub>	(1.87±0.60)×10 <sup>11</sup> k <sub>22</sub> = 9.0×10 <sup>14</sup>	(4.36±0.01)×10 <sup>8</sup> k <sub>22</sub> = 6.2×10 <sup>12</sup>	(3.35±0.01)×10 <sup>7</sup> k <sub>22</sub> = 2.0×10 <sup>12</sup>
	k <sub>2</sub>			(3.30±0.80)×10 <sup>12</sup> k <sub>22</sub> = 2.5×10 <sup>13</sup>
PA	k <sub>0</sub>	(1.30±0.20)×10 <sup>2</sup> <sup>b</sup> k <sub>22</sub> = 4.4×10 <sup>4</sup>		
	k <sub>1</sub>	(7.00±0.10)×10 <sup>9</sup> <sup>b</sup> k <sub>22</sub> = 4.2×10 <sup>9</sup>	(6.13±0.01)×10 <sup>6</sup> k <sub>22</sub> = 1.0×10 <sup>8</sup>	(6.36±2.0)×10 <sup>5</sup> k <sub>22</sub> = 3.4×10 <sup>7</sup>
	k <sub>2</sub>			(1.17±0.17)×10 <sup>10</sup> k <sub>22</sub> = 2.4×10 <sup>7</sup>
pyro-catechol <sup>c</sup>	k <sub>0</sub>	(5.86±0.04)×10 <sup>2</sup> k <sub>22</sub> = 4.6×10 <sup>6</sup>		
	k <sub>1</sub>	(1.33±0.02)×10 <sup>10</sup> k <sub>22</sub> = 2.0×10 <sup>11</sup>	(1.82±0.02)×10 <sup>7</sup> k <sub>22</sub> = 1.3×10 <sup>9</sup>	(3.62±0.06)×10 <sup>6</sup> k <sub>22</sub> = 1.2×10 <sup>9</sup>
	k <sub>2</sub>			(1.33±0.14)×10 <sup>11</sup> k <sub>22</sub> = 3.4×10 <sup>10</sup>

a. all in M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> b. ref.74 c. ref.65

從 Table 4.3 得知，從  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  之  $k_1$  所求得之  $k_{22}$  值與  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  以及  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  所得之值相差達一至兩次冪，而後兩者所得之值極為接近。先前在探討類黃酮及維他命 C 時也曾碰過相同的問題，並發現  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  所得  $k_{22}$  之所以比另兩個 Ru(III) 錯合物所得大一次冪，主要是由於  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  disproportionation 所導致[65]，因此我們以 L = pz 及 isn 所求得之  $k_{22}$  值較為準，取其平均值後，所得  $k_{22}$  值列於 Table 4.4。

**Table 4.4**、catechols 氧化之自身電子轉移速率常數<sup>a</sup>

Self-exchange rate	4-mc	PA	pyrocatechol <sup>c</sup>
$k_{22} (k_0)$	$1.7 \times 10^{10}$	$4.4 \times 10^4$ <sup>b</sup>	$4.6 \times 10^6$
$k_{22} (k_1)$	$4.1 \times 10^{12}$	$6.7 \times 10^7$	$1.2 \times 10^9$
$k_{22} (k_2)$	$2.5 \times 10^{13}$	$2.4 \times 10^7$	$3.4 \times 10^{10}$

a. all in  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  b. ref.74 c. ref.65

從 Table 4.4 得知，與 pyrocatechol 相比，我們發現 4-methyl catechol 之  $k_{22}$  較大了  $10^3$ - $10^4$  之多，而 protocatechuic acid 則小了  $10^2$ - $10^3$ 。此結果顯示，不同取代基之 catechols 反應活性也有明顯的差異，為了確定我們所得  $k_{22}$  的可靠性，我們同時探討  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ 。在 pH=5.0-5.6 下與 catechols 的反應，在此範圍內，我們只能測得  $k_1$

值。利用所得 catechols 的  $k_{22}$  值，根據 eq.(27)，我們求得  $k_1$  之 Marcus 理論值於 Table 4.5。所得結果與實驗值相近，如 Table 4.5 所示，進一步證實所得 catechols  $k_1$  之自身電子轉移速率常數的可靠性。

**Table 4.5**、 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物之  $k_1$  還原反應速率常數<sup>a</sup>

H <sub>2</sub> X	$k_1$	
	meas.	calcd
4-mc	$(0.38 \pm 0.02) \times 10^8$	$1.21 \times 10^8$
PA	$(3.03 \pm 0.06) \times 10^5$	$6.36 \times 10^5$
pyrocatechol	$(5.64 \pm 0.05) \times 10^6$	$7.54 \times 10^6$

a. all in  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

## 第五章、結論

1. 4-methyl catechol 及 protocatechuic acid 與  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  及  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物之反應計量結果顯示兩種 catechols 皆為雙電子還原劑。
2. 測得之二級氧化反應速率常數  $k_0$ 、 $k_1$  及  $k_2$ ，利用 Marcus 理論分別分析求得 4-methyl catechol 及 protocatechuic acid 之自身電子轉移速率常數  $k_{\text{ex}}$ 。
3.  $k_{\text{ex}}$  結果顯示不同取代基之 catechols 對內在活性有顯著地影響。當 pyrocatechol 之對位取代基為推電子基(  $-\text{CH}_3$  )時，內在活性 (intrinsic reactivity) 比 pyrocatechol 大三至四次冪；當 pyrocatechol 之對位取代基為拉電子基(  $-\text{COO}^-$  )時，內在活性 (intrinsic reactivity) 比 pyrocatechol 小二至三次冪。



## 參考文獻

- [1] P. B. Lane, S. S. Gross, *Sci. and Med.* 8 (2002) 96
- [2] J. Weaver, S. Porasuphatana, P. Tsai, G. L. Cao, T. A. Budzichowski, L. J. Roman, G. M. Rosen, *J. Pharmacology and Experimental Therapeutics* 302 (2002) 781
- [3] P. Greenwald, C.K. Clifford, J.A. Milner, *Eur. J. Cancer*, 37 (2001) 948.
- [4] E. Cadenas, A. Boveris, C. I. Ragan, A. O. M. Stoppani, *Arc. Biochem. Biophys*, 180 (1997) 248.
- [5] F. Visioli, L. Borsani, C. Galli, *Cardiovascular Research*, 47 (2000) 419.
- [6] Y. H. Wei, H. C. Lee, *Oxidative stress and Mtdna Mutation in Aging*, (2002) 617.
- [7] B. Halliwell, *Chem. Phys. Lipids*, 44 (1987) 327
- [8] J. M. McCord, I. Fridovich, *Free Rradic. Biol. Med.*, 5 (1988) 363.
- [9] T. D. H. Bugg, *Tetrahedron*, 59 (2003) 7075.
- [10] L. M. Lin, M. H. Lien, A. Yeh, *Int. J. Chem. Kin.*, 37 (2005) 126.
- [11] L. Armentano, A. Bentsáth, T. Béres, S. Ruszynyák, A. Szent-Györgyi, *Deut. Med. Woshr.*, 62 (1936) 1325.
- [12] M. Tamba, A. Torreggiani, *Radiation Physics and Chemistry*, 71 (2004) 21.
- [13] R. H. Higby, *J. Am. Pharm. Assn.*, 32 (1943) 74.
- [14] G. J. Majovski, A. J. Lesser, H. C. Lawson, H. O. Carne, C. H. Thienes, *J. Pharmacol. And Exp. Thrap.*, 1 (1944) 80.
- [15] C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga, *Free Radic. Biol. Med.*, 20 (1996) 933.
- [16] I. Erlund, *Nutr. Res.*, 24 (2004) 851.
- [17] P. G. Pietta, *J. Nat. Prod.*, 63 (2000) 1035.
- [18] J. B. Harborne, C. A. Williams, *Phytochemistry*, 55 (2000) 481.
- [19] D.P. Ormrod, L. G. Landry, P. L. Conklin, *Physiol. Plant.*, 93 (1995) 602.

- [20] H. Arima, H. Ashida, G. Danno, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 66 (2002) 1009.
- [21] L. Wang, Y. C. Tu, T. W. Lian, J. T. Hung, J. H. Yen, M. J. Wu, *J. Agric. Food Chem.*, 54 (2006) 9798.
- [22] C. Bosetti, M. Rossi, J. K. McLaughlin, E. Negri, R. Talamini, P. Lagiou, M. Montella, V. Ramazzotti, S. Franceschi, *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 16 (2007) 98.
- [23] D. Grassi, C. Lippi, S. Necozione, G. Desideri, C. Ferri, *Am. J. Clin. Nutr.*, 81 (2005) 611.
- [24] S. T. Francis, K. Head, P. G. Morris, I. A. Macdonald, *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, 47 (2006) 215.
- [25] D. B. McPhail, R. C. Hartlry, P. T. Gardner, G. G. Duthie, *J. Agric. Food Chem.*, 51 (2003) 1684. [22]
- [26] J. P. Cornard and J. C. Merlin, *J. Inorg. Biochem.*, 92 (2002) 19.
- [27] M. Bishnoi, K. Chopra, S. K. Kulkarni, *Fundam. Clin. Pharmacol.*, 21 (2007) 521.
- [28] J. L. Witztum, D. J. Steinberg, *J. Clin. Invest.*, 88 (1991) 1785.
- [29] J. E. Brown, H. Khodr, R.C. Hider, C.A. Rice-Evans, *Biochem. J.*, 330 (1998) 1173.
- [30] I. F. Cheng, K. Breen, *BioMetals*, 13 (2000) 77.
- [31] S. Caillet, H. Yu, S. Lessard, G. Lamoureux, D. Ajdukovic, M. Lacroix, *Food Chem.*, 100 (2007) 542.
- [32] C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga, *Trends Plant Sci.*, 2 (1997) 152.
- [33] J. J. Dalluge, B. C. Nelson, *J. Chromatography A*, 881 (2000) 411.
- [34] J. Tang, J. Guo, J. Yuan, *LWT*, 41 (2008) 1060.
- [35] R. Guo, P. Wei, W. Liu, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 43 (2007) 1580.
- [36] B. D. Oomah, G. Mazza, *J. Agric. Food Chem.*, 44 (1996) 1746.
- [37] K. H. Janbaz, S. A. Saeed, A. H. Gilani, *Fitoterapia*, 73 (2002) 557.
- [38] P. Janeiro, A. M. Oliveira Brett., *Analytica Chimica Acta*, (2004) 518.

- [39] S. V. Jovanovic, S. Steenken, M. Tomic, B. Marjanovic, M. G. Simic, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 4846.
- [40] C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga, *Free Rad. Biol. Med.* 20 (1996) 933.
- [41] N. Salah, N. J. Miller, G. Paganga, L. Tijburg, *Arch. Biochem. Biophys.* 322 (1995) 339.
- [42] S. Steenken, P. Neta, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3661.
- [43] A. S. Pannala, T. S. Chan, P. J. O'Brien, C. A. Rice-Evans, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 282 (2001) 1161.
- [44] P. G. Pietta, *J. Nat. Prod.*, 63 (2000) 1035.
- [45] Y. Furukawa, N. Yomoioaka, W. Sate, E. Satoyoshi, K. Hayashi, and S. Furukawa, *FEBS Lett.*, 241 (1989) 258.
- [46] C. Aoki, T. Nakanishi, N. Sogawa, K. Ishii, N. Ogawa, M. Takigawa, and H. Furuta, *Brain Res.*, 792 (1998) 335.
- [47] B. Luu, J. L. Gonzalez de Aguilar, C. Girlanda-Junges, *Molecule*, 5 (2000) 1439.
- [48] R. J. Robbins, *J. Agric. Food Chem.*, 51 (2003) 2866.
- [49] S. Saito, and J. Kawabata, *Helv. Chim. acta*, 89 (2006) 1395.
- [50] N. R. Perron, J. N. odges, M. Jenkins, J. L. Brumaghim, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 6153.
- [51] F. Natella, M. Nardini, M. Di Felice, and C. Scaccini, *J. Agric. Food Chem.*, 47 (1999) 1453.
- [52] C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga, *Free Radic. Biol. Med.*, 20 (1996) 933.
- [53] C. L. Hsu, S. L. Huang, G. C. Yen, *J. Agric. Food Chem.*, 54 (2006) 4191.
- [54] Z. Sroka, W. Cisowski, *Food Chem. Toxicol.*, 41 (2003) 753.
- [55] H. Hotta, S. Nagano, M. Ueda, Y. Tsujino, J. Koyama, T. Osakai, *Biochim. Biophys. Acta*, 1572 (2002) 123.
- [56] Y. Nakamura, K. Torikai, H. Ohigashi, *Free radic. Biol. Med.*, 30 (2001) 967.

- [57] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1086.
- [58] M. J. Akhtar, A. Haim, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1608.
- [59] H. E. Toma, J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1039.
- [60] U. Furholz, A. Haim, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 3686.
- [61] C. H. Hung, H. Y. Hung, J. Y. Liao, A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2940.
- [62] H. Y. Hung, W. J. Chen, C. C. Yang, A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1862.
- [63] M. H. Chen, S. Lee, S. Liu, A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 2627.
- [64] C. N. Chen, M. C. Wu, A. Yeh, Thomas Y. R. Tsai, *Inorg. Chim. Acta*, 267 (1998) 81.
- [65] J. Sung, K.S. Huang, T.J. Lai, Y.Y. Chen, C.Y. Lin, A. Yeh., D. Wu, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 11361.
- [66] R. G. Gaunder, H. Taube, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2627.
- [67] N. P. Slabbert, *Tetrahedron*, 33 (1997) 821.
- [68] S. V. Jovanovic, S. Steenken, Y. Hara, M. G. Simic, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* (1996) 2497.
- [69] S. Yamabe, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 3510.
- [70] E. Pellzzetti, E. Mentasti, C. Balocchi, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2979.
- [71] J. M. A. Hoddenbagh, D. H. Macartney, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1990) 615.
- [72] D. H. Macartney, N. Sutin, *Inorg. Chim. Acta*, 74 (1983) 221.
- [73] A. Wanat, R. van Eldik, G Stochel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1998) 2497.
- [74] 東海大學化學系, 林志燁碩士論文

# 附 錄

**Table A1**、 $[\text{H}^+] = 0.06\text{-}0.30\text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之  $k_{\text{obs}}^{\text{a}}$

$[\text{H}^+]$	$[\text{H}_2\text{X}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}_2\text{X}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0.06	$9.83 \times 10^{-4}$	16.3	0.20	$9.42 \times 10^{-4}$	15.0
	$1.73 \times 10^{-3}$	27.9		$1.93 \times 10^{-3}$	30.4
	$2.46 \times 10^{-3}$	39.4		$2.88 \times 10^{-3}$	42.6
	$3.10 \times 10^{-3}$	48.9		$3.73 \times 10^{-3}$	54.3
0.10	$8.22 \times 10^{-4}$	13.3	0.30	$9.26 \times 10^{-4}$	13.4
	$1.63 \times 10^{-3}$	26.0		$1.63 \times 10^{-3}$	24.1
	$2.55 \times 10^{-3}$	38.6		$2.43 \times 10^{-3}$	35.8
	$3.40 \times 10^{-3}$	52.1		$3.25 \times 10^{-3}$	46.5

a.  $\mu = 1.0\text{ M HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ， $T = 25$ ， $[\text{Ru}(\text{III})] = 2 \times 10^{-5}\text{ M}$

**Table A2**、 $[\text{H}^+] = 0.02\text{-}0.08\text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物與 methyl protocatechuate 還原反應之  $k_{\text{obs}}^{\text{a}}$

$[\text{H}^+]$	$[\text{H}_2\text{X}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+]$	$[\text{H}_2\text{X}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0.02	$1.12 \times 10^{-3}$	1.70	0.06	$4.05 \times 10^{-3}$	2.11
	$2.06 \times 10^{-3}$	3.06		$6.08 \times 10^{-3}$	3.19
	$3.02 \times 10^{-3}$	4.49		$8.21 \times 10^{-3}$	4.21
	$4.07 \times 10^{-3}$	6.13		$9.87 \times 10^{-3}$	5.44
0.04	$2.06 \times 10^{-3}$	1.59	0.08	$6.29 \times 10^{-3}$	2.53
	$4.09 \times 10^{-3}$	3.21		$8.20 \times 10^{-3}$	3.54
	$5.98 \times 10^{-3}$	4.85		$1.00 \times 10^{-2}$	4.17
	$8.04 \times 10^{-3}$	6.59		$1.22 \times 10^{-2}$	5.00

a.  $\mu = 1.0\text{ M HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ， $T = 25$ ， $[\text{Ru}(\text{III})] = 2 \times 10^{-5}\text{ M}$

**Table A3**、pH 4.08 – 5.37， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	$[\text{H}_2\text{X}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	pH	$[\text{H}_2\text{X}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
4.08	$5.24 \times 10^{-3}$	12.3	4.94	$1.01 \times 10^{-3}$	21.4
	$1.05 \times 10^{-2}$	23.8		$2.01 \times 10^{-3}$	42.6
	$1.57 \times 10^{-2}$	35.3		$3.31 \times 10^{-3}$	68.9
	$1.94 \times 10^{-2}$	42.0		$4.29 \times 10^{-3}$	90.8
4.36	$2.49 \times 10^{-3}$	12.5	5.15	$1.21 \times 10^{-3}$	40.9
	$4.83 \times 10^{-3}$	24.7		$2.11 \times 10^{-3}$	73.8
	$6.76 \times 10^{-3}$	33.0		$2.96 \times 10^{-3}$	102
	$8.28 \times 10^{-3}$	41.1		$3.92 \times 10^{-3}$	133
4.76	$2.07 \times 10^{-3}$	27.4	5.37	$5.96 \times 10^{-4}$	34.5
	$4.39 \times 10^{-3}$	57.5		$1.17 \times 10^{-3}$	66.5
	$6.32 \times 10^{-3}$	85.0		$1.85 \times 10^{-3}$	103
	$7.88 \times 10^{-3}$	105		$2.35 \times 10^{-3}$	133

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25$ ， $[\text{Ru}(\text{III})] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$

**Table A4**、pH 5.92 – 6.79， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與  
protocatechuic acid 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	$[\text{H}_2\text{X}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	pH	$[\text{H}_2\text{X}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
5.92	$6.75 \times 10^{-4}$	15.4	6.63	$1.49 \times 10^{-4}$	15.7
	$1.17 \times 10^{-3}$	23.9		$3.15 \times 10^{-4}$	35.0
	$1.62 \times 10^{-3}$	32.7		$4.41 \times 10^{-4}$	49.8
	$1.88 \times 10^{-3}$	37.1		$5.48 \times 10^{-4}$	60.3
6.19	$3.70 \times 10^{-4}$	14.4	6.79	$2.28 \times 10^{-4}$	42.9
	$6.94 \times 10^{-4}$	25.3		$3.50 \times 10^{-4}$	61.2
	$9.86 \times 10^{-4}$	35.0		$4.83 \times 10^{-4}$	80.6
	$1.14 \times 10^{-3}$	41.1		$6.03 \times 10^{-4}$	93.9
6.42	$2.24 \times 10^{-4}$	15.4			
	$3.80 \times 10^{-4}$	25.5			
	$5.03 \times 10^{-4}$	35.2			
	$6.33 \times 10^{-4}$	43.9			

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25$ ， $[\text{Ru}(\text{III})] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$



**Table A5**、pH 4.14–5.84，Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(pz)<sup>3+</sup>錯合物與 methyl protocatechuate 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>	pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>
4.14	1.04×10 <sup>-2</sup>	2.13	5.02	7.88×10 <sup>-3</sup>	8.46
	1.32×10 <sup>-2</sup>	2.72		1.09×10 <sup>-2</sup>	9.98
	1.62×10 <sup>-2</sup>	3.18		1.35×10 <sup>-2</sup>	12.2
	1.98×10 <sup>-2</sup>	3.81		1.59×10 <sup>-2</sup>	13.7
4.48	1.01×10 <sup>-2</sup>	3.41	5.37	6.07×10 <sup>-3</sup>	10.2
	1.31×10 <sup>-2</sup>	4.42		7.92×10 <sup>-3</sup>	12.8
	1.60×10 <sup>-2</sup>	5.24		1.02×10 <sup>-2</sup>	17.0
	1.99×10 <sup>-2</sup>	6.50		1.19×10 <sup>-2</sup>	19.1
4.76	8.59×10 <sup>-3</sup>	5.06	5.60	5.92×10 <sup>-3</sup>	17.7
	1.16×10 <sup>-2</sup>	6.63		8.22×10 <sup>-3</sup>	24.0
	1.37×10 <sup>-2</sup>	7.47		1.01×10 <sup>-2</sup>	31.1
	1.63×10 <sup>-2</sup>	8.80		1.21×10 <sup>-2</sup>	34.2
4.97	8.50×10 <sup>-3</sup>	7.05	5.84	4.03×10 <sup>-3</sup>	24.8
	1.16×10 <sup>-2</sup>	9.70		6.14×10 <sup>-3</sup>	39.3
	1.40×10 <sup>-2</sup>	11.5		7.86×10 <sup>-3</sup>	46.2
	1.63×10 <sup>-2</sup>	13.0		9.73×10 <sup>-3</sup>	60.0

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$ ， $[\text{Ru(III)}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$

**Table A6**、pH 5.53 – 7.70，Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(isn)<sup>3+</sup> 錯合物與  
4-methyl catechol 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>	pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>
5.53	2.02×10 <sup>-3</sup>	14.0	6.88	3.54×10 <sup>-4</sup>	52.2
	3.79×10 <sup>-3</sup>	26.4		5.68×10 <sup>-4</sup>	79.7
	4.95×10 <sup>-3</sup>	32.3		7.81×10 <sup>-4</sup>	107
	6.45×10 <sup>-3</sup>	43.1		1.01×10 <sup>-3</sup>	136
5.71	2.45×10 <sup>-3</sup>	25.5	7.01	2.50×10 <sup>-4</sup>	50.5
	4.35×10 <sup>-3</sup>	4.49		4.03×10 <sup>-4</sup>	77.8
	5.42×10 <sup>-3</sup>	56.5		6.44×10 <sup>-4</sup>	121
	6.93×10 <sup>-3</sup>	70.2		8.14×10 <sup>-4</sup>	153
5.98	1.61×10 <sup>-3</sup>	33.7	7.29	1.18×10 <sup>-4</sup>	42.4
	2.37×10 <sup>-3</sup>	48.2		1.76×10 <sup>-4</sup>	67.0
	3.31×10 <sup>-3</sup>	67.2		2.24×10 <sup>-4</sup>	82.5
	4.23×10 <sup>-3</sup>	86.1		2.85×10 <sup>-3</sup>	102
6.16	1.32×10 <sup>-3</sup>	41.1	7.44	1.08×10 <sup>-4</sup>	59.8
	2.25×10 <sup>-3</sup>	66.4		1.56×10 <sup>-4</sup>	81.2
	3.04×10 <sup>-3</sup>	92.2		2.11×10 <sup>-4</sup>	106
	3.96×10 <sup>-3</sup>	120		2.61×10 <sup>-4</sup>	134
6.35	1.31×10 <sup>-3</sup>	59.6	7.59	9.67×10 <sup>-5</sup>	68.8
	1.77×10 <sup>-3</sup>	83.6		1.48×10 <sup>-4</sup>	108
	2.34×10 <sup>-3</sup>	109		1.97×10 <sup>-4</sup>	148
	3.27×10 <sup>-3</sup>	151		2.50×10 <sup>-4</sup>	187
6.68	5.24×10 <sup>-4</sup>	49.4	7.70	9.99×10 <sup>-5</sup>	92.8
	6.97×10 <sup>-4</sup>	65.7		1.30×10 <sup>-4</sup>	127
	9.71×10 <sup>-4</sup>	86.0		1.66×10 <sup>-4</sup>	160
	1.23×10 <sup>-3</sup>	108		2.11×10 <sup>-4</sup>	202

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25$ ， $[\text{Ru(III)}] = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$

**Table A7**、pH 6.98 –7.95，Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(isn)<sup>3+</sup> 錯合物與  
protocatechuic acid 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>	pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>
6.98	4.64×10 <sup>-4</sup>	16.1	7.80 <sup>b</sup>	1.04×10 <sup>-4</sup>	66.4
	6.52×10 <sup>-4</sup>	21.0		1.62×10 <sup>-4</sup>	96.3
	1.00×10 <sup>-3</sup>	27.7		2.09×10 <sup>-4</sup>	121
	1.42×10 <sup>-3</sup>	37.5		2.57×10 <sup>-4</sup>	142
7.18	3.15×10 <sup>-4</sup>	19.3	7.95 <sup>b</sup>	9.99×10 <sup>-5</sup>	102
	4.51×10 <sup>-4</sup>	26.0		1.32×10 <sup>-4</sup>	129
	6.26×10 <sup>-4</sup>	33.3		1.64×10 <sup>-4</sup>	156
	8.21×10 <sup>-4</sup>	40.3		2.13×10 <sup>-4</sup>	198
7.39	1.95×10 <sup>-4</sup>	21.9			
	3.24×10 <sup>-4</sup>	34.2			
	4.87×10 <sup>-4</sup>	47.6			
	7.07×10 <sup>-4</sup>	62.1			

a.  $\mu = 1.0$  M LiClO<sub>4</sub>，T=25，[Ru(III)] = 2×10<sup>-5</sup> M

b.  $\mu = 1.0$  M LiClO<sub>4</sub>，T=25，[Ru(III)] = 1×10<sup>-5</sup> M

**Table A8**、pH 5.01 – 5.58，Fe(CN)<sub>5</sub>(py)<sup>2-</sup>錯合物與 4-methyl catechol 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>	pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>
5.01	1.81×10 <sup>-3</sup>	2.95	5.41	9.99×10 <sup>-4</sup>	5.88
	4.02×10 <sup>-3</sup>	6.92		2.02×10 <sup>-3</sup>	13.3
	6.22×10 <sup>-3</sup>	11.4		3.03×10 <sup>-3</sup>	17.9
	8.06×10 <sup>-3</sup>	13.7		4.05×10 <sup>-3</sup>	25.0
5.21	2.04×10 <sup>-3</sup>	5.87	5.58	1.36×10 <sup>-3</sup>	12.2
	4.32×10 <sup>-3</sup>	11.1		2.09×10 <sup>-3</sup>	17.1
	6.09×10 <sup>-3</sup>	17.5		2.98×10 <sup>-3</sup>	23.0
	8.09×10 <sup>-3</sup>	20.8		4.24×10 <sup>-3</sup>	32.0

a.  $\mu = 1.0$  M LiClO<sub>4</sub>，T=25 °C，[Fe(III)] = 3×10<sup>-5</sup> M

**Table A9**、pH 6.48 – 7.22，Fe(CN)<sub>5</sub>(py)<sup>2-</sup>錯合物與 protocatechuic acid 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>	pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>
6.48	4.80×10 <sup>-4</sup>	2.24	7.03	6.03×10 <sup>-4</sup>	10.7
	8.63×10 <sup>-4</sup>	3.11		8.63×10 <sup>-4</sup>	14.3
	1.11×10 <sup>-3</sup>	3.84		1.11×10 <sup>-3</sup>	15.3
	1.73×10 <sup>-3</sup>	5.29		1.42×10 <sup>-3</sup>	20.4
6.68	6.63×10 <sup>-4</sup>	4.42	7.22	6.10×10 <sup>-4</sup>	14.9
	8.69×10 <sup>-4</sup>	5.53		7.79×10 <sup>-4</sup>	16.7
	1.12×10 <sup>-3</sup>	6.03		1.04×10 <sup>-3</sup>	22.0
	1.35×10 <sup>-3</sup>	8.42		1.36×10 <sup>-3</sup>	27.5
6.92	6.36×10 <sup>-4</sup>	6.78			
	9.02×10 <sup>-4</sup>	9.14			
	1.18×10 <sup>-3</sup>	14.7			
	1.57×10 <sup>-3</sup>	15.3			

a.  $\mu = 1.0$  M LiClO<sub>4</sub>，T=25 °C，[Fe(III)] = 2×10<sup>-5</sup> M

**Table A10**、pH 4.97 – 5.60，Fe(CN)<sub>5</sub>(py)<sup>2-</sup>錯合物與 pyrocatechol 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

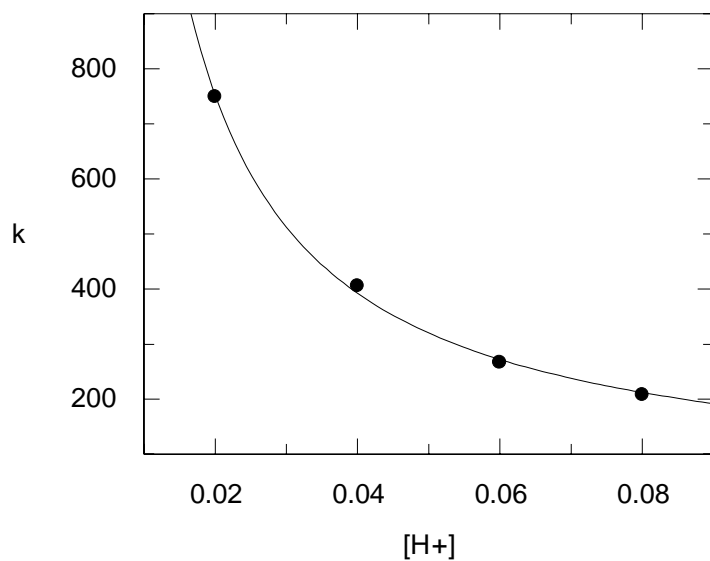
pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>	pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>
4.97	2.21×10 <sup>-3</sup>	1.34	5.39	2.61×10 <sup>-3</sup>	4.44
	4.01×10 <sup>-3</sup>	2.33		3.81×10 <sup>-3</sup>	7.35
	6.04×10 <sup>-3</sup>	4.19		5.40×10 <sup>-3</sup>	8.29
	8.08×10 <sup>-3</sup>	4.39		7.03×10 <sup>-3</sup>	11.2
5.19	2.12×10 <sup>-3</sup>	2.41	5.60	1.22×10 <sup>-3</sup>	4.14
	3.61×10 <sup>-3</sup>	3.68		2.51×10 <sup>-3</sup>	6.10
	5.64×10 <sup>-3</sup>	5.34		3.88×10 <sup>-3</sup>	11.0
	7.55×10 <sup>-3</sup>	7.43		5.24×10 <sup>-3</sup>	13.5

a.  $\mu = 1.0$  M LiClO<sub>4</sub>，T=25 °C，[Fe(III)] = 4×10<sup>-5</sup> M

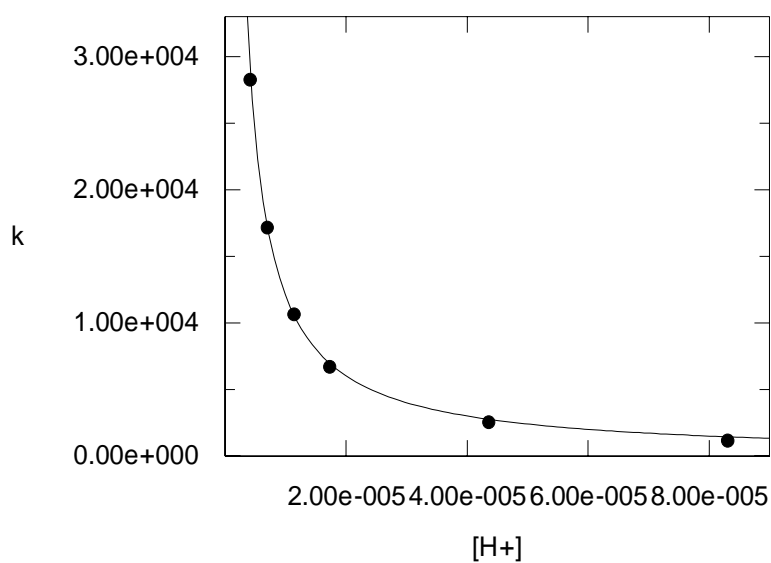
**Table A11**、pH 5.15 – 5.63，Fe(CN)<sub>5</sub>(py)<sup>2-</sup>錯合物與 methyl protocatechuate 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>	pH	[H <sub>2</sub> X], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>
5.15	8.07×10 <sup>-3</sup>	0.883	5.44	5.18×10 <sup>-3</sup>	1.15
	1.09×10 <sup>-2</sup>	1.23		7.40×10 <sup>-3</sup>	1.60
	1.41×10 <sup>-2</sup>	1.57		9.77×10 <sup>-3</sup>	2.09
	1.54×10 <sup>-2</sup>	1.68		1.32×10 <sup>-2</sup>	2.76
5.27	6.55×10 <sup>-3</sup>	0.984	5.63	5.66×10 <sup>-3</sup>	1.90
	9.14×10 <sup>-3</sup>	1.36		8.31×10 <sup>-3</sup>	2.98
	1.21×10 <sup>-2</sup>	1.74		1.17×10 <sup>-2</sup>	3.99
	1.59×10 <sup>-2</sup>	2.32		1.37×10 <sup>-2</sup>	4.54

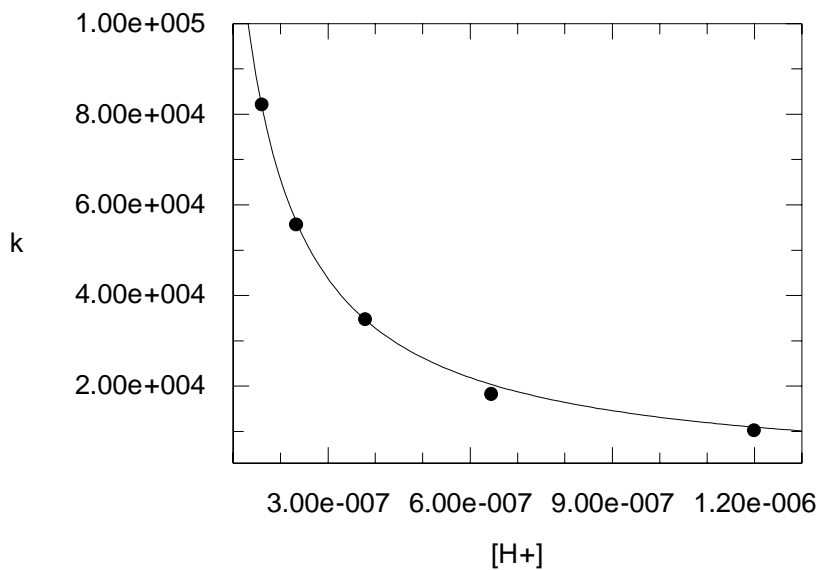
a.  $\mu = 1.0$  M LiClO<sub>4</sub>，T=25 °C，[Fe(III)] = 3×10<sup>-5</sup> M



**Figure A1**、 $[H^+] = 0.02-0.08 \text{ M}$ ， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物與 mpc 反應之  $k$  vs.  $[H^+]$  作圖

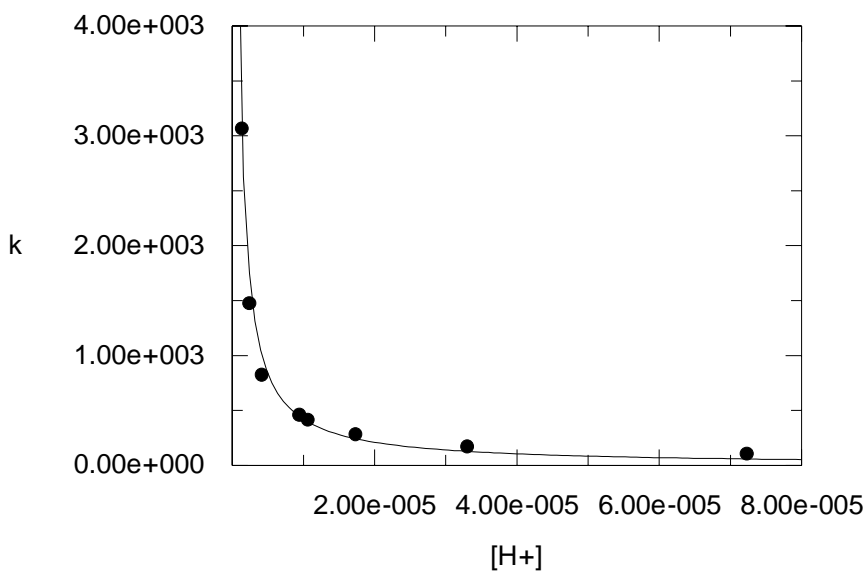


**Figure A2**、pH 4.08-5.37， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與 4-mc 反應之  $k$  vs.  $[H^+]$  作圖



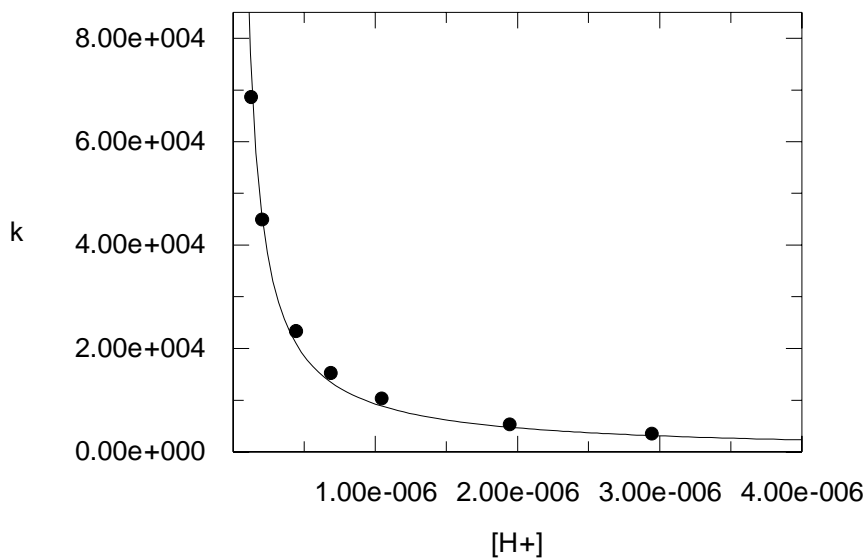
**Figure A3**、pH 5.92-6.79,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與 PA 反應之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$

作圖



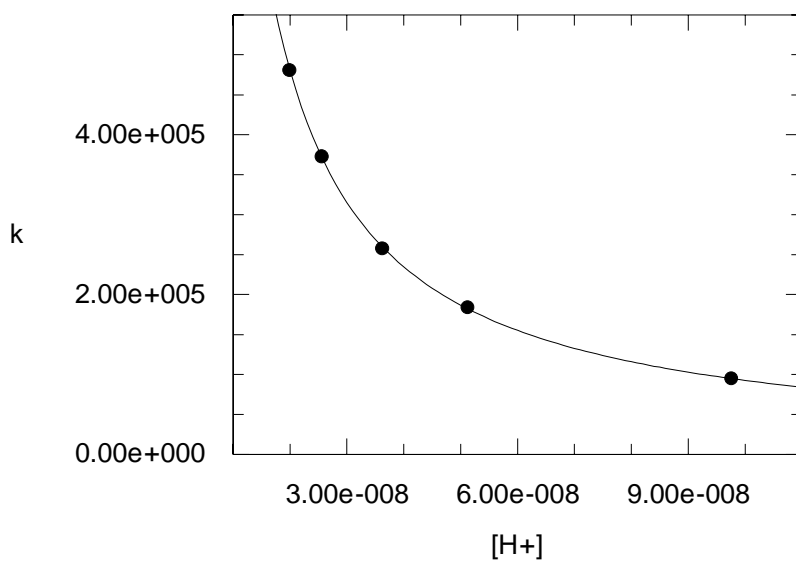
**Figure A4**、pH 4.14-5.84,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pz})^{3+}$  錯合物與 mpc 反應之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$

作圖



**Figure A5**、pH 5.53-6.88， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  錯合物與 4-mc 反應之  $k$  vs.

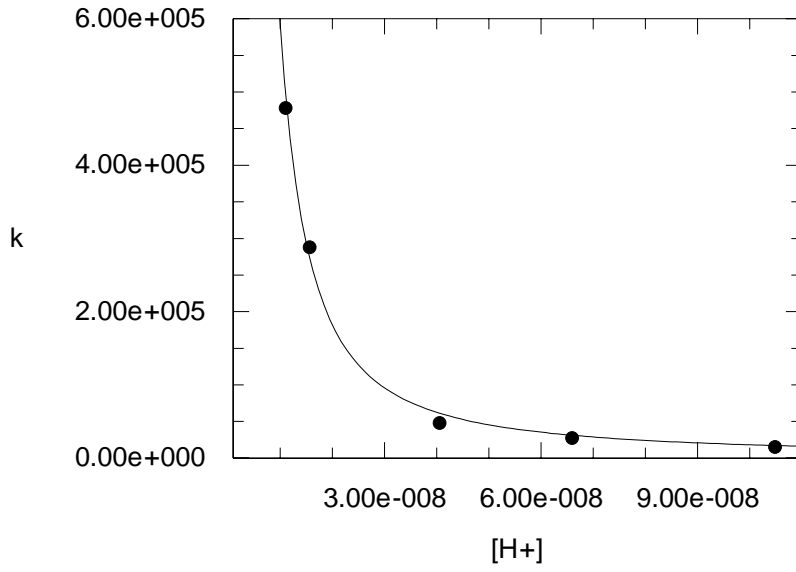
[H<sup>+</sup>]作圖



**Figure A6**、pH 7.01-7.70， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  錯合物與 4-mc 反應之  $k$  vs.

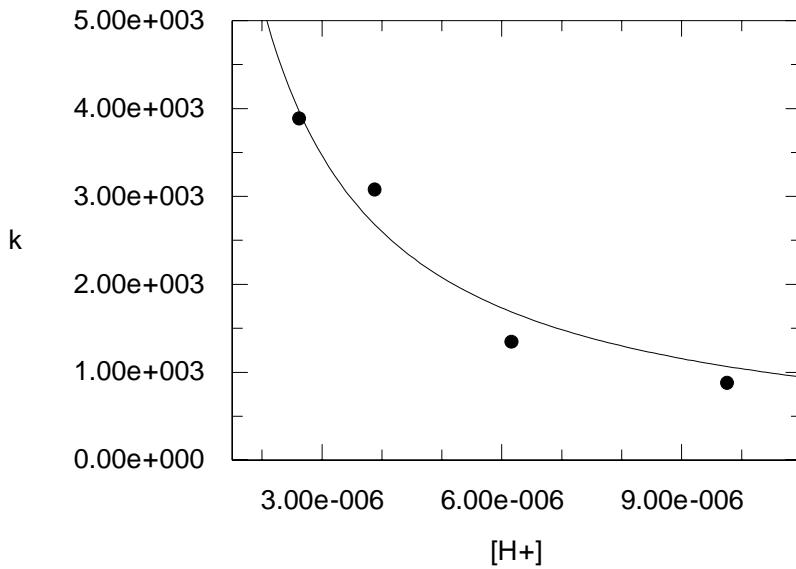
[H<sup>+</sup>]作圖





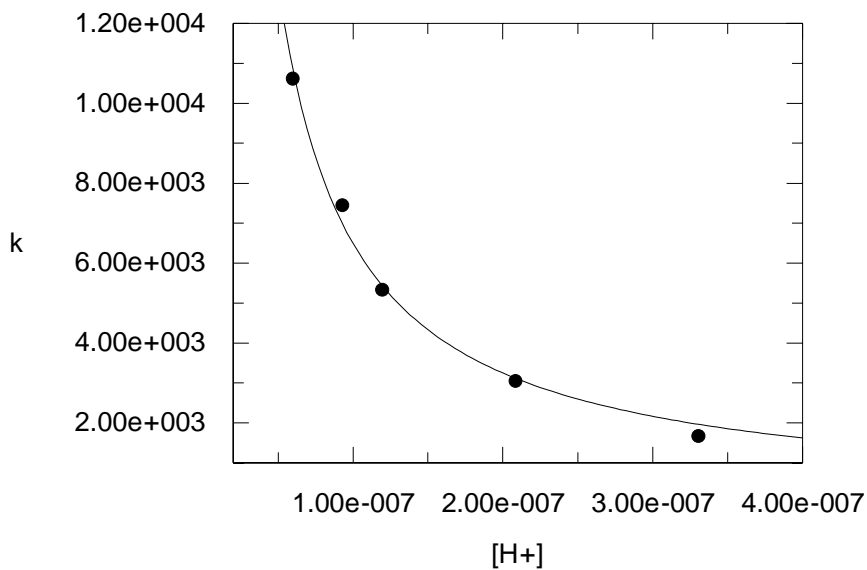
**Figure A7**、pH 6.98-7.95,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{3+}$  錯合物與 PA 反應之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$

作圖



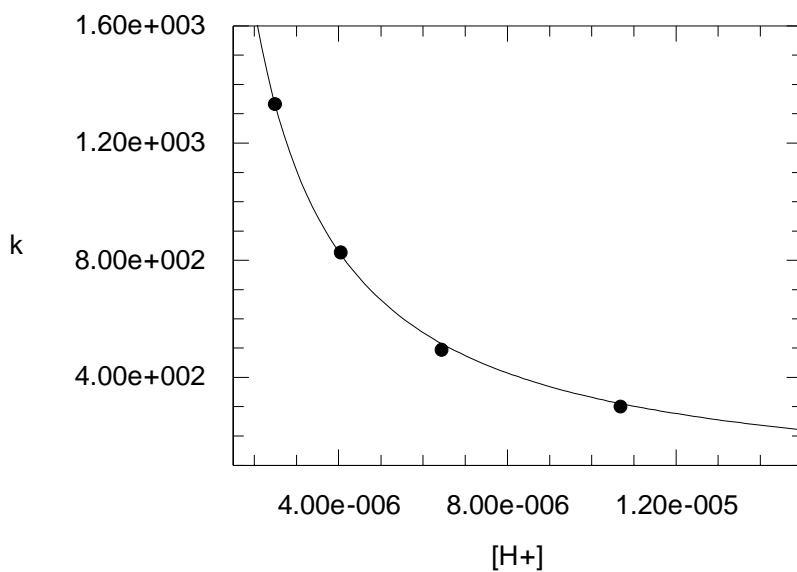
**Figure A8**、pH 5.01-5.58,  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 4-mc 反應之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$

作圖



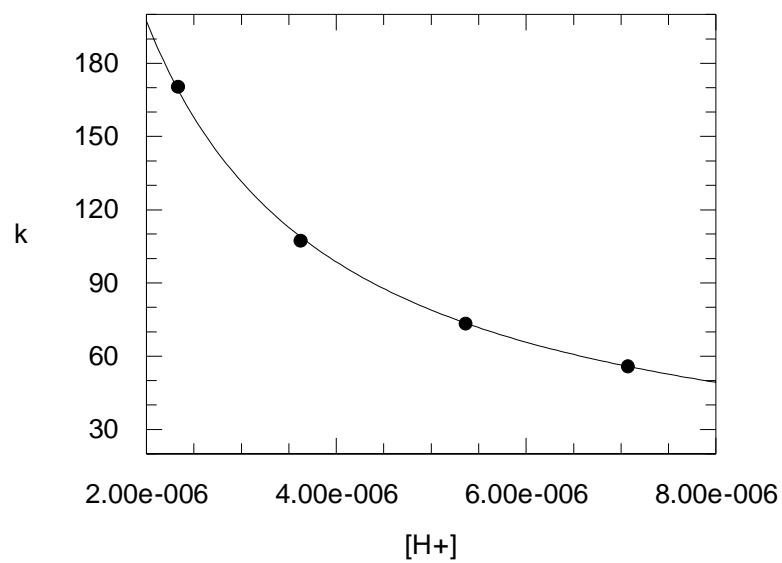
**Figure A9**、pH 6.48-7.22， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 PA 反應之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$

作圖



**Figure A10**、pH 4.97-5.60， $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$ 錯合物與 pyrocatechol 反應

之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$ 作圖



**Figure A11**、pH 5.15-5.63,  $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{py})^{2-}$  錯合物與 mpc 反應之  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$

作圖