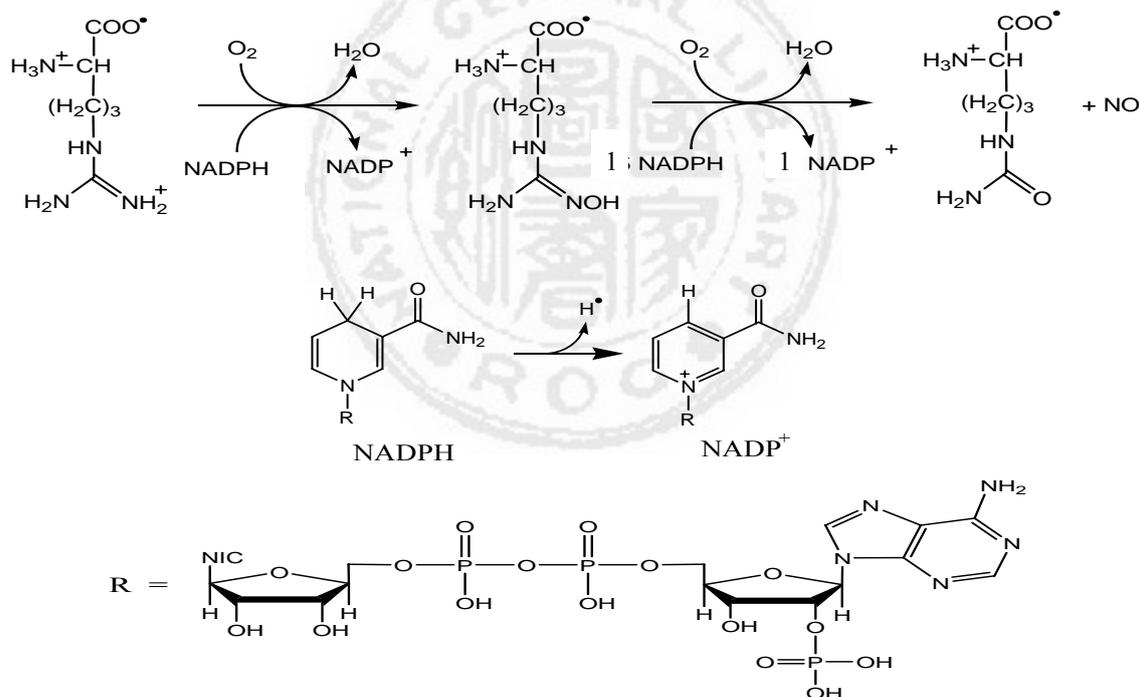


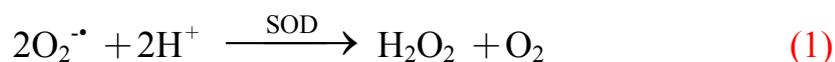
# 第一章、序論

自由基(free radical)為具有不成對電子的分子、離子或原子，為了達到穩定的成對電子，自由基反應性相當活潑，且不同自由基有不同的活躍性。人體內含有非常多的自由基，主要來源有三方面：生物合成(biosynthesis)、代謝產物(metabolism)及環境因素。生物合成的自由基乃根據人體需求經由體內胺基酸合成，例如一氧化氮為神經及心血管系統訊息傳遞分子。人體內的一氧化氮乃是 NADPH 與 L-精胺酸(arginine)反應以 NOS (nitric oxide synthases) 酵素催化而產生，如 Scheme I 所示 [1, 2]。NADPH (Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate) 為人體內輔酶的一種，在過程中 NADPH 被氧化成 NADP<sup>+</sup> [2]。

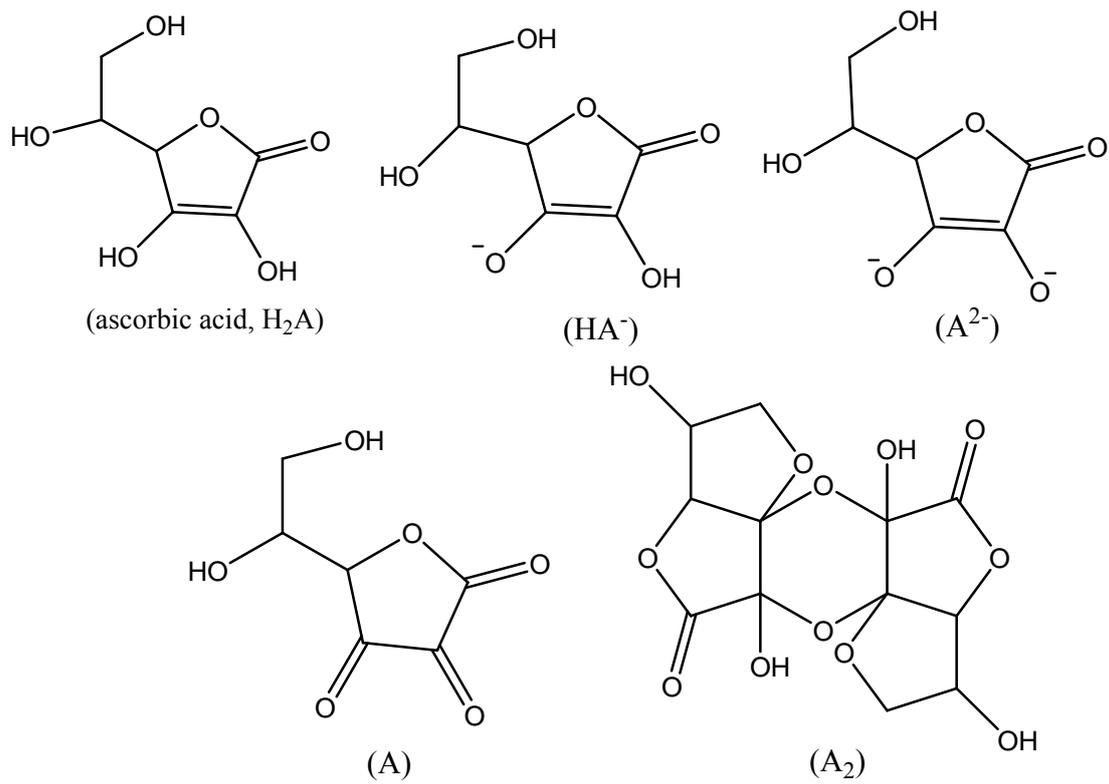


Scheme I

代謝產物則主要是經由食物攝取，藉由體內的生物酶在新陳代謝過程中形成，其中以超氧自由基(superoxide radicals,  $O_2^{\cdot-}$ )為主，活性極高，為人體細胞老化及死亡的元兇[3-7]，人體內其他常見有害的自由基如： $RO^{\cdot}$ 、 $ROO^{\cdot}$ 、 $OH^{\cdot}$ 、 $O_2^{\cdot-}$ ，皆由超氧自由基( $O_2^{\cdot-}$ )衍化而來。消除超氧自由基必須依靠體內的超氧化歧酶(superoxide dismutase, SOD) [8, 9]。體內中有三種SOD酵素(Cu-SOD、Mn-SOD、Fe-SOD)。SOD先將 $O_2^{\cdot-}$ 還原成過氧化氫( $H_2O_2$ )，再藉由過氧化氫分解酶(catalase)將過氧化氫轉變為無害的水及氧氣，如eq. (1)，(2)所示。



當人體內的 SOD 不足時，通常可利用飲食補充，食物中的蔬菜水果便是最佳的天然抗氧化劑，可幫助消除體內氧自由基。近代由於科技進步，人類生活逐漸富裕，攝取的肉類增多，加上工作負擔重，運動量不足，防腐劑的大量使用，體內的超氧自由基生成量也跟著大增，以致單靠蔬果的補充經常不能充分消除，因此各種維他命及健康食品應運而生，一般較常見的如維他命 C 即具有良好的抗氧化效果。維他命 C 的結構如下 Scheme II 所示：



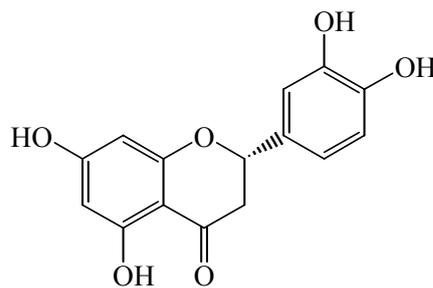
Scheme II

在不同 pH 下，維他命 C 分別以三種型態存在， $H_2A$ 、 $HA^-$ 、 $A^{2-}$ ，且皆具有抗氧化能力[10]，還原反應機構可以 eq.(3)-(8)表示：



$H_2A^+$ 、 $HA$ 、 $A^-$  會立即與體內自由基作用形成無害的  $A$ ，即使體內無自由基存在，本身也能自行偶合(coupling)而形成  $A_2$ ，加上良好的水溶性，因此即過量服用亦不會對人體造成傷害。

匈牙利生化學家 Szent-Györgyi 由於自檸檬中萃取出維他命 C 及鑑定出結構而被稱為維他命 C 之父。並因此獲得 1937 年諾貝爾醫學獎。之後他又發現服用合成純度 100% 維他命 C，效果不如柑橘果芳天然食物好，而合成維他命 C 又是從柑橘類水果和玫瑰果等植物中所萃取出來，所以認為柑橘類水果可能含有其他重要成分，效果比維他命 C 為好，後來果然從檸檬皮中成功分離出另一種化合物，他稱之為檸檬素(citrin)，於是把檸檬素名為「維生素 P」。即聖草酚(Eriodictyol)[11]，如 Fig. 1.1 所示，屬於類黃酮類的黃烷酮(flavonone)結構。

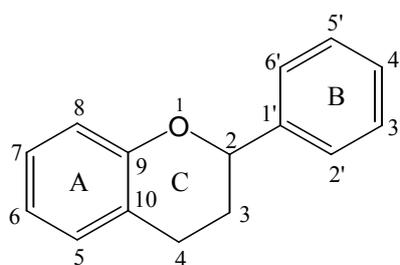


Eriodictyol

**Figure 1.1**、Eriodictyol 之結構

類黃酮名稱源自於拉丁語之”flavus”，乃為黃色之意，為存在植物表皮的一種色素，具有遮斷紫外線功能。1983年 Waiter de Gruyter 將類黃酮物質定義為”自然界中一群含有苯基之有色物質”。屬於多酚化合物(polyphenols)，僅存在於植物體內，含量僅次於纖維素、半纖維素和木質素，分布於植物的皮、根、葉和果中。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、分化與抗菌，吸收紫外線等[12,13]，許多醫學臨床研究發現，類黃酮具有多重醫藥功能，例如：防癌、抗過敏、抗老化、抗發炎、促進新陳代謝及提高免疫力等[14-19]。

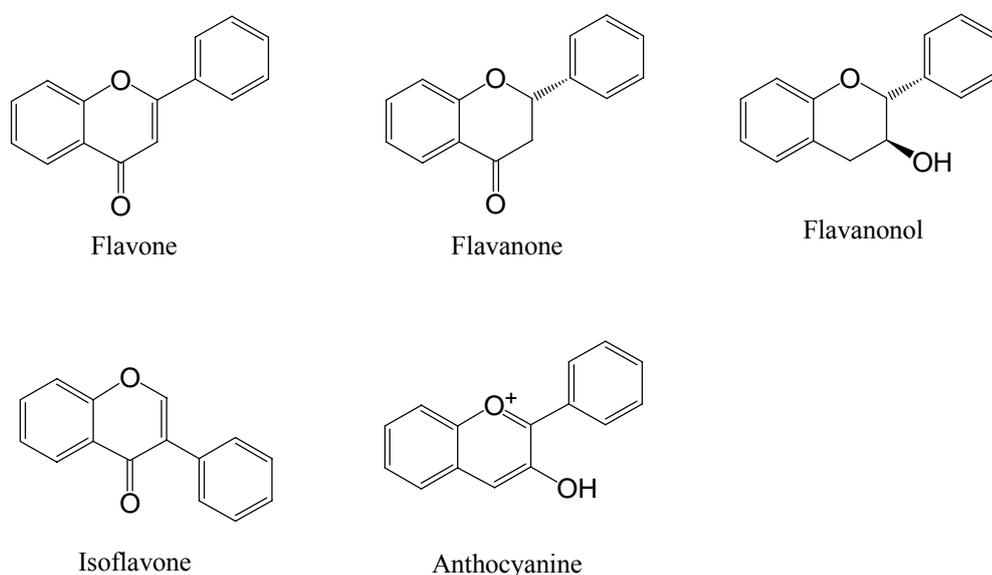
類黃酮的基本結構分別 A、B 和 C 環(2-phenyl-benzo- $\alpha$ -pyranes)，為 C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 型式，其結構 Fig. 1.2 所示：



**Figure 1.2**、類黃酮的基本結構

每個環的碳上均可接上羥基、甲基、醣基等官能基，C 環上的變化繁多，例如在 C<sub>2</sub> 或 C<sub>3</sub> 的位置可接 phenyl 官能基，C<sub>2</sub> 與 C<sub>3</sub> 可以單鍵或雙鍵鍵結，C<sub>3</sub> 上連接醣基、C<sub>4</sub> 上的酮基以及 C 環之開環形式，

因此類黃酮種類十分繁多，目前已有超過 6000 種的天然類黃酮被分離及鑑定，且數目還在持續增加之中[20]。依其結構性分類可區分為五大類：黃酮類(flavones)、黃烷酮類(flavanones)、黃烷醇類(flavanonols)、異黃酮類(isoflavones)以及花青素類(anthocyanine)，如 Fig. 1.3 所示。



**Figure 1.3**、類黃酮衍生物之結構

(1)黃酮類：為類黃酮最基本的結構，具有抗氧化效果的衍生物，如：

芹素(apigenin)、木犀草素(luteolin)、山茶酚(kaempferol)、芸香苷(rutin)、槲皮素(quercetin)等等。

(2)黃烷酮類：C 環之 C<sub>2</sub> 及 C<sub>3</sub> 位置為單鍵，具有抗氧化效果的衍生物，

如：橘皮苷(hesperidin)、taxifoline 等等。

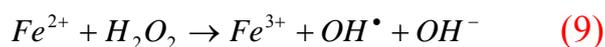
(3)黃烷醇類：C 環之 C<sub>4</sub> 位置之羰基以羥基取代，且 C<sub>2</sub> 及 C<sub>3</sub> 位置雙

鍵變為單鍵，如：兒茶素(catechin)、表兒茶素(epicatechin)、表沒食子兒茶素沒食子酸(epigallocatechin gallate)、表沒食子兒茶素(epigallocatechin)、表兒茶素沒食子酸(epicatechin gallate)等等。

(4)異黃酮類：苯環不是結合於C環的C<sub>2</sub>位置，而是C<sub>3</sub>位置，如：daidzein、daidzin 等等。

(5)花青素類：C環之C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>及C<sub>3</sub>、C<sub>4</sub>位置為雙鍵，且C<sub>3</sub>位置有羥基取代，如：矢車菊色素配質(cyanidin)、花翠配質(delphinidin) 等等。

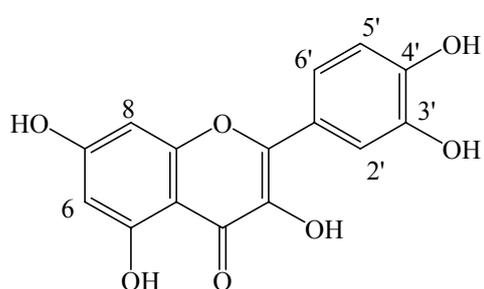
類黃酮的醫藥功能主要來自這類化合物的抗氧化及具有與金屬螯合能力，目前已被發現可與多種金屬離子形成螯合物，例如 Al<sup>3+</sup>可與 quercetin 進行螯合反應，使得 Al<sup>3+</sup>的活性降低並且排出體外，Al<sup>3+</sup>被認為是造成帕金森氏症( Parkinson's disease )及老人癡呆症( Alzheimer's disease )主因[21,22]，Cu<sup>2+</sup>也被報導可與 quercetin、rutin 及 luteolin 進行螯合，防止 Cu<sup>2+</sup>在人體內低密度脂蛋白氧(low density lipoprotein, LDL)的氧化[23]，LDL 為導致心血管疾病及腦血管疾病的主因之一[24]；另外體內 Fe<sup>2+</sup>自由離子與代謝過程產生的過氧化氫會進行 Fenton Reaction，而形成氫氧自由基(OH<sup>•</sup>)，如 eq.(9)所示，為體內氫氧自由基重要來源之一[25,26]，而 Fe<sup>2+</sup>離子與 quercetin 形成螯合物，可抑制 Fenton Reaction 的進行。



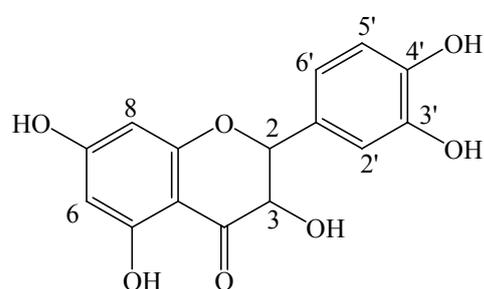
類黃酮的另一種重要生物特性為抗氧化性，此抗氧化能力主要來自類黃酮的多酚性質，此抗氧化性，能夠幫助清除體內自由基 [27]。儘管如此，有關類黃酮抗氧化能力之研究大多仍停留於醫藥功能與食品科學應用方面，對於類黃酮的抗氧化性質，特別是反應機構的探討，資料則相當缺乏。本實驗室近五年開始對類黃酮的化學反應有興趣，特別是探討氧化還原反應，以期進一步了解類黃酮的抗氧化活性。目前已完成 $Ru(NH_3)_5L^{3+}$  ( $L = pzCH_3, pz, isn$ )-flavonoids (catechin, rutin, pyrocatechol)在 $pH = 1 - 7$ 的完整探討[28]，並用Marcus theory 分析動力學結果，我們發現flavonoids 的 intrinsic reactivities ( $k_{ex}$ )遠較維他命C (ascorbic acid) 高了至少三次冪。

在我們開始探討flavonoid的氧化還原反應時，我們主要興趣對象為quercetin，因為quercetin在植物界中分布最廣，容易獲得，且生物功能性大，但因水溶性低，而在非水溶液中，過渡金屬錯合物難溶解，且不穩定，因此一直未做進一步探討，最近我們發現在鹼性溶液中quercetin可完全溶解[29]，但吸收光譜的結果同時發現，quercetin在鹼性溶液中極不穩定，吸收光譜從373 nm迅速紅位移至413 nm[28]，也因此引起我們的興趣，此不穩定究竟是quercetin特有的性

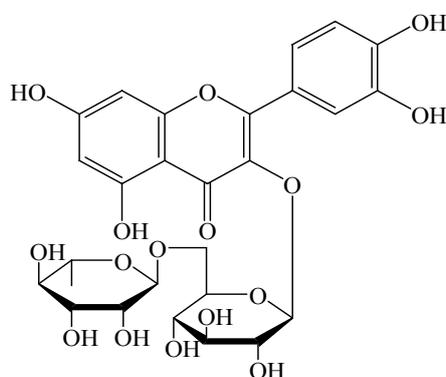
質抑或所有flavonoid化合物的通性，如為quercetin專屬特性，則另一個需要了解的便是此不穩定性為quercetin在鹼性溶液中的內在性質 (intrinsic property)或是對空氣敏感所引起，為了澄清以上的問題，我們將同時探討rutin及(±)-taxifolin在相同條件的氧化還原反應。



quercetin 結構



(±)-taxifolin 結構



rutin 結構

### Scheme III

槲皮素(quercetin)在植物界中為含量最多之類黃酮分子，槲皮素結構為 A 環 resorcinol 的 C<sub>5</sub>、C<sub>7</sub>，B 環 catechol 的 3'、4'，及 C 環的 C<sub>3</sub> 均有 OH 官能基，C<sub>4</sub> 則有一酮基。日常食物如蔬菜、水果、茶及

多種的十字花科蔬菜等，均含槲皮素成分，槲皮素存在的部位則包括植物之種子、核果、花、莖皮及葉片等。近幾年之研究結果指出槲皮素有多項有益人體健康之作用，具有抗氧化、抗過敏、抗腫瘤、抗菌及保護心血管疾病，且另外槲皮素已被證明具有預防老人癡呆症的功能，目前也有許多試驗研究已證實它對人體具保健及治療效果[30-33]。

蘆丁(rutin)，又稱為芸香素，於 19 世紀首次被發現在於蕎麥中[34]，主要存在於蕎麥、茶及蘋果果皮中[35]，具有抗氧化、抗腫瘤及抗菌等藥理功能[36]，也可以保護人體血小板中的脂肪過氧化作用及預防肝中毒，屬於類黃酮糖苷化合物(flavonol glycoside compound)一種[37]。結構上為 A(resorcinol)環及 B 環(catechol)各有兩個羥基，C 環上 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 位置具有共軛雙鍵、C<sub>3</sub> 有一糖基與 C<sub>4</sub> 有一酮基，在水溶液中溶解度遠比槲皮素好。

花旗松素((±)-taxifolin)又名為 dihydroquercetin 屬於黃烷酮類，結構與 quercetin 唯一不同之處在於 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 間為飽和單鍵，因此 A 環與 B 環不共軛。主要來源為柑橘類，具有抗癌、抗菌及保護心血管等抗氧化能力，目前也被廣泛地應用在醫藥及保健食品上[38,39]。

在本論文中，由於 O<sub>2</sub> 在水溶液中溶解度很低( $\sim 1 \times 10^{-3}$  M)，因此我們將以 Co(edta)<sup>-</sup>錯合物作為氧化劑，探討 quercetin、rutin 及

(±)-taxifolin 在  $\text{pH} = 9 - 13$  的氧化還原反應。鈷錯合物在生物體系亦有其重要性，例如維他命  $\text{B}_{12}$  具有鈷(I)金屬中心，可治療惡性貧血 (pernicious anemia)、神經系統等，而鈷-60 也普遍應用於對癌症的放射治療。我們選用以  $\text{Co}(\text{edta})^-$  錯合物作為氧化劑，可避免在鹼性溶液中，可能形成之金屬氫氧化物沉澱，例如  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  錯合物，在還原成  $\text{Co}(\text{II})$  時，配位會迅速解離， $\text{Co}^{2+}$  立即與溶液中  $\text{OH}^-$  離子作用形成  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉澱， $\text{Co}(\text{edta})^{2-}$  在反應過程中維持不變，另外  $\text{Co}(\text{edta})^-$  錯合物氧化還原反應因牽涉 spin change[48]，因此反應速率較為緩慢，得以在鹼性條件下偵測 flavonoids 之反應動力學，大部分取代穩定錯合物由於活性較強，在鹼性條件下因反應過快，而無法偵測，例如  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  錯合物，在  $\text{pH} \geq 7$  時，反應速率已超過 stopped-flow 時間尺度[40-47]。

本研究中，我們將嘗試以  $\text{Co}(\text{edta})^-$  及  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物為氧化劑對 quercetin、rutin 及 (±)-taxifolin 分別在鹼性 ( $\text{pH} = 9 - 13$ ) 及酸性 ( $\text{pH} = 1 - 2$ ) 條件下探討反應動力學，藉動力學結果的比較，以進一步了解 quercetin 反應活性的原因。

## 第二章、實驗

### 一、藥品

中文名稱	英文名稱	化學式	來源
六氨鈦	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
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	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Merck
氯化汞	Mercury(II) chloride	$\text{HgCl}_2$	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
鄰苯二酚	Pyrocatechol	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	Fluka
鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	Aldrich
過氯酸鈉	Sodium perchlorate	$\text{NaClO}_4$	Aldrich

中文名稱	英文名稱	化學式	來源
碘化鉀	Methyl iodide	CH <sub>3</sub> I	Merck
吡嗪	Pyrazine(pz)	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	Fluka
三氟醋酸	Trifluoroacetic acid	CF <sub>3</sub> COOH	RDH
槲黃素	Quercetin dihydrate 98%	C <sub>15</sub> O <sub>7</sub> H <sub>10</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Aldrich
花旗松素	(±)-Taxifolin	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	MP Biomedicals
蘆丁	Rutin	C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O <sub>19</sub>	北京化學公司 (四川大學吳大誠 教授提供)
氯化鈷六水化 合物	Cobaltous Chloride	CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Cathay
乙二胺四乙基 酸鈉	(Ethylenediamine) tetraacetic acid, disodium salt	Na <sub>2</sub> C <sub>10</sub> N <sub>2</sub> H <sub>14</sub>	Cathay
醋酸鉀	Potassium acetate	CH <sub>3</sub> COOK	Merck
過氧化氫	Hydrogen peroxide 30%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30%	Merck

## 二. 藥品的純化與溶液配製

### 蒸餾水系統(deionized doubly distilled water)

先將自來水經過三個活性碳濾心處理顆粒狀雜質後，直接進入 Aries 48547 逆滲透裝置，再通入 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，以及所有的反應均採用二次去離子水。

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

將適量的鋅粒，以 6 M 鹽酸(HCl)清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，即得光亮的鋅汞齊，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。

### 亞鉻溶液的製備( chromous solution )

將 40 克三氯化鉻  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶於 500mL 的 1M 過氯酸水溶液中，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，此時水溶液顏色由綠色轉變成藍色澄清溶液。

## 緩衝溶液配製(buffer solution)

1. pH = 9-11 碳酸根 - 碳酸氫根 ( $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ ) 緩衝溶液  
( carbonate-bicarbonatebuffer )

取碳酸鈉 8.3 克，溶於 400 mL 二度去離子水中，以 HCl 滴定到所需之 pH 值，再以量瓶稀釋到 500 mL 的標線刻度，buffer 溶液  $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.20\text{M}$ 。

### 三、去氧處理

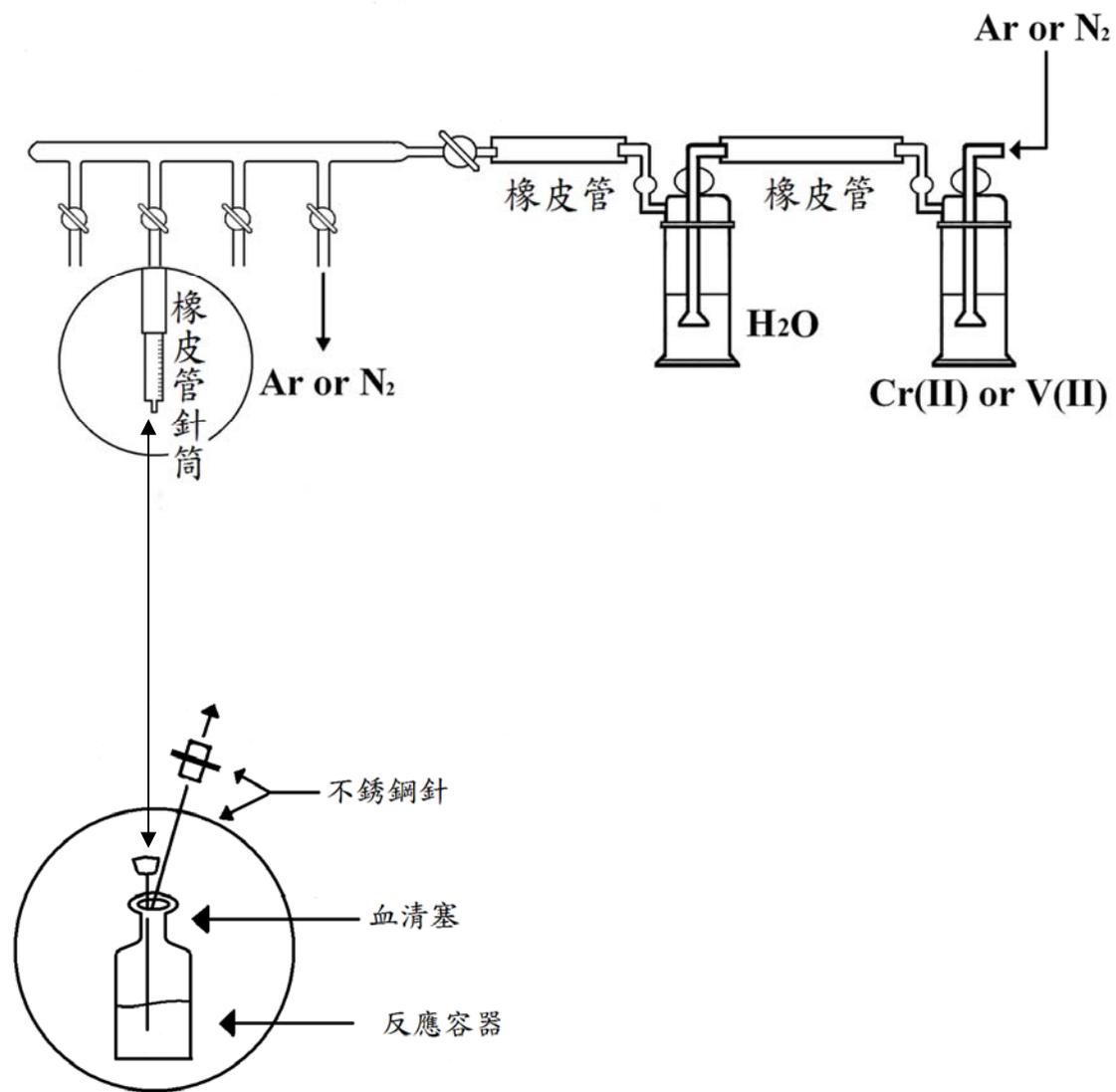
#### 隔氧處理系統

溶液配製前需在隔氧系統中以飽和氫氣或氮氣下先進行除氧的步驟，以防止滲入空氣的干擾。我們所使用的隔氧系統如 Fig. 2.1，鋼瓶中的氫氣，先經過含過量鋅汞齊的 Cr(II)溶液的氣體洗滌瓶，以除去氫氣鋼瓶中殘留的空氣，再經裝有二度水的氣體洗滌瓶，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，氮氣系統(N<sub>2</sub>-line)與氫氣系統(Ar-line)的組合相同，僅以氯化亞鉬取代鉻(II)化合物。

處理過程以針筒及不銹鋼針連結反應溶液，先將溶液置於血清瓶內，瓶口以血清塞塞住；先插入一短鋼針遠離溶液液面，作為氫氣(或氮氣)出口以卸除瓶內壓力，再插入一長鋼針沒入溶液中，為氫氣(或氮氣)入口，通入氣體至少五分鐘，以除去溶液中的溶氧。通入氣體應避免流量過大導致溶液揮發而影響溶液體積，之後加入反應物，如 Fig. 2.2 所示。

使用李可瓶時，先將所有玻璃磨口處均塗凡士林以防空隙，在將之連接於去氧系統下，瓶中四孔磨口先旋至位置上，加入配置好的溶液及鋅汞齊，並持續通入氫氣三十分鐘後，將孔磨口旋轉 90 度，使溶液靠氫氣的壓力注入接收瓶中反應，如 Fig. 2.3 所示。

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



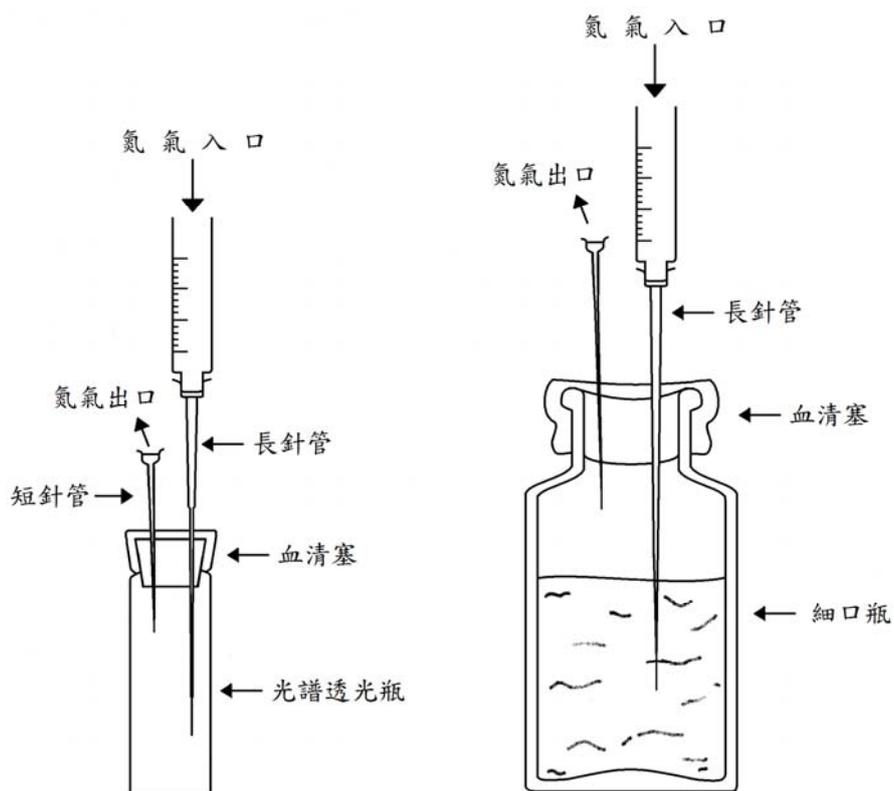
註：Ar-line：Scrubbing towers containing

Cr(II) ion and Zn/Hg amalgam.

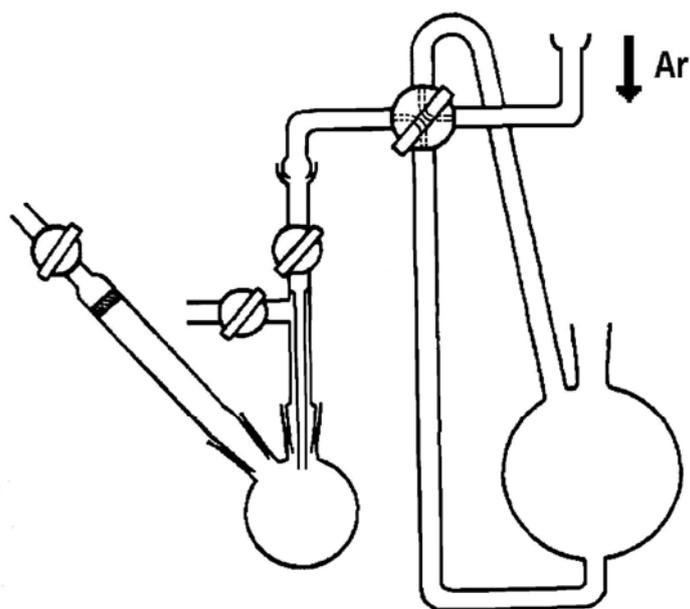
N<sub>2</sub>-line：Scrubbing towers containing

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



**Figure 2.3** 李可瓶(Zwicker flask)示意圖

#### 四、合成

##### 1. $K[Co(edta)] \cdot 2H_2O$ 之合成(edta=ethylenediaminetetraacetato)[48]

取 8.0 克  $CoCl_2 \cdot 2H_2O$  與 20 克  $CH_3COOK$  及 10 克  $Na_2edta$  一起溶於 60 毫升的水中加熱，當溶液接近沸騰時，慢慢的滴入 30 毫升 3%  $H_2O_2$  反應一小時，溶液顏色由深紅色變成紫紅色，冷卻至室溫之後，加入 90 毫升的乙醇，置於冰浴鍋冰浴，可得紫紅色結晶。利用熱水法(約  $50^\circ C$ )做再結晶，以乙醇、乙醚清洗，在置於真空乾燥器中抽乾。產率 12 克，84.6%。

##### 元素分析結果

complex		C%	H%	N%
$K[Co(edta)] \cdot 2H_2O$	理論值	28.4	3.79	6.64
	實驗值	28.2	3.70	6.64

## 2. $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 之合成[49]

將 5 克  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  加入 6 M 鹽酸 100 毫升，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之 60 °C 0.1 M 鹽酸中，趁熱過濾後(~約 300 mL)，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：3.5 g, 71 %。

## 3. *N*-methylpyrazinium iodide 之合成

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

## 4. *N*-methylpyrazinium *p*-Toluenesulfonate 之合成

秤取 2 克 *N*-methylpyrazinium iodide 以最少的二度水溶解，另外取等莫耳 silver(I) *p*-toluenesulfonate，以最少的二度水溶解後，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，最後溶液成透明無色時，移除 AgI 沉澱取濾液，並以旋轉濃縮機將濾液減少(~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%)。

#### 5. 合成 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)(\text{ClO}_4)_3$ [40]

將 80 毫克  $\text{Ag}_2\text{O}$  溶於 5 毫升二度水中，逐滴加入三氟醋酸 (trifluoroacetic acid) 直到  $\text{Ag}_2\text{O}$  完全溶解，再加入 100 毫克  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ，隨即出現白色沉澱，以 60 °C 水浴加熱幫助反應進行。冷卻至室溫移除  $\text{AgCl}$  沉澱後將濾液置於李可瓶母瓶，加入鋅汞齊並持續通入氫氣 10 ~ 15 分鐘，將溶液以氣壓轉移至內含 300 毫克 *N*-methylpyrazinium *p*-toluenesulfonate 之子瓶(此時溶液變紫色)，反應 90 分鐘。先將反應溶液過濾，濾液加入 2 克  $\text{NaClO}_4$ ，持續通入氫氣冰浴至紫色產物析出。低溫下快速將產物過濾，固體依序以少量甲醇及乙醚清洗後減壓抽乾。產率：98 mg, 50 %。

#### 元素分析結果

complex		C%	H%	N%
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)(\text{ClO}_4)_3$	理論值	10.36	3.83	16.93
	實驗值	10.62	3.90	16.44

## 6. 合成 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)(\text{ClO}_4)_4$ [40]

配製 0.5 M Ce(IV) 之 6 M 過氯酸溶液，逐滴滴入 100 毫克二價的  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)(\text{ClO}_4)_3$  化合物中，完全溶解，持續搖晃直到黃色固體沉出，快速將黃色固體過濾收集，以乙醚清洗後減壓抽乾。產率：0.08 g(33 %)。

### 元素分析結果

complex		C%	H%	N%
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)(\text{ClO}_4)_4$	理論值	8.84	3.27	14.44
	實驗值	8.61	3.41	14.54

## 五、分析儀器及方法

### 1. 微量稱重測量

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，測量前視緩衝溶液 pH 值分別以 pH = 1.68、4.01、7.00 或 7.00、10.01、12.45 標準溶液先校正儀器，再使用 SCHOTT instruments pH 計測量溶液之 pH 值。

### 3. 吸收光譜分析測量

以 Hitachi U-2000 或 HP 8453 UV/VIS 光譜儀測量化合物之紫外-可見光區(UV-VIS)吸收光譜，樣品槽(cell)使用 1.0 公分的石英材質樣品槽。消光係數  $\epsilon_{\max}$  可從化合物吸收波峰  $\lambda_{\max}$  的吸收值根據 Beer's law ( $A = \epsilon bc$ )求得。

### 4. $^1\text{H-NMR}$ 測量

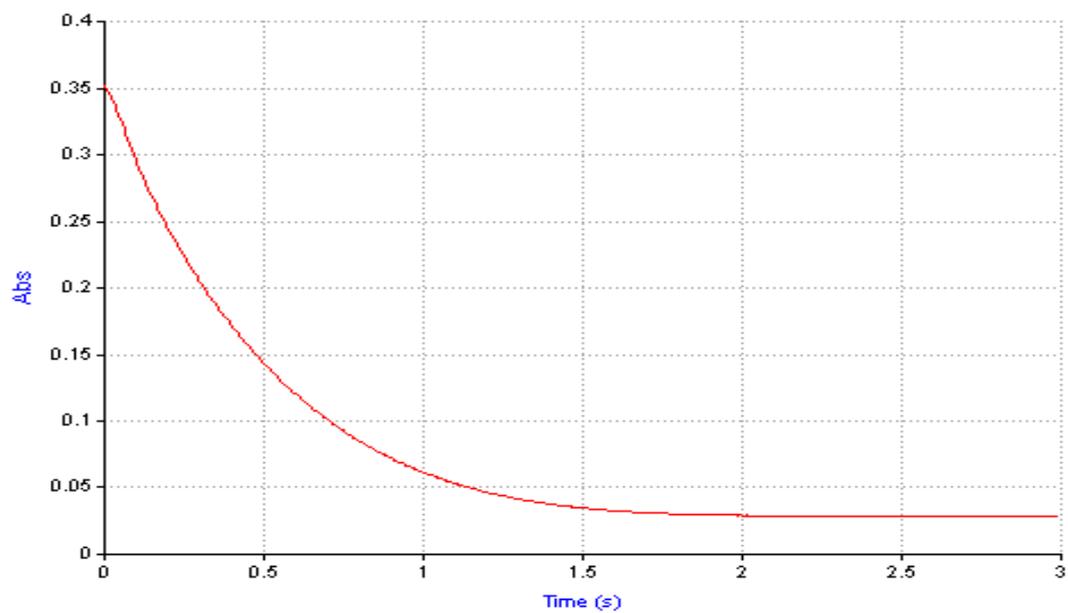
$^1\text{H-NMR}$  光譜之量測乃是使用中興大學貴儀中心 VARIAN INOVA 600 氫核子共振頻率為 600MHz 的高磁場核磁共振儀(High Field NMR)。

## 5. 元素分析

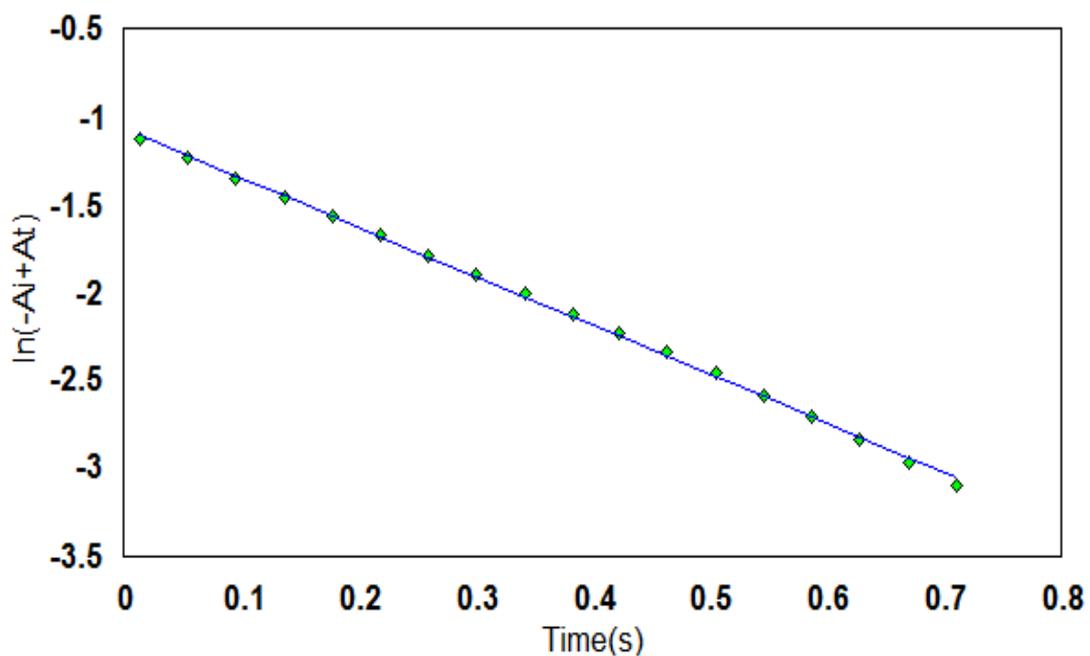
送往中興大學或交通大學貴重儀器中心量測，以 Heraeus CHN-O Rapid 元素分析儀，偵測樣品之 N、C、H 元素的含量百分比。

## 6. 動力學測量

根據反應速率快慢進行反應動力學測量，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)條件下進行，觀測類黃酮吸收峰的訊號變化，並以 Co(III)氧化劑為過量，類黃酮的形成隨時間改變呈現單指數曲線；相對的觀測 Ru(II)吸收峰的訊號變化，並以還原劑為過量，Ru(II)的形成隨時間改變呈現單指數曲線， $\ln | A_{\infty} - A_t |$  對時間(t)變化為線性關係，如 Fig. 2.4 所示。 $k_{\text{obs}}$  可藉由線性最小平方差(linear least-square fit)分析  $\ln | A_{\infty} - A_t |$  對時間(s)之關係圖，從斜率求得。



(a)



(b)

a. [Quercetin] =  $5.00 \times 10^{-5} \text{M}$  , [Co(edta)] =  $2.50 \times 10^{-3} \text{M}$  ,

pH 11.00 ,  $\mu = 0.1 \text{ M (LiClO}_4)$  , T = 25°C

**Figure 2.4** Co(edta)<sup>-</sup> 還原反應圖<sup>a</sup>

(a) A<sub>t</sub> vs 時間

(b) ln | A<sub>∞</sub> - A<sub>t</sub> | vs 時間

## 第三章 結果

### 一、光譜鑑定

Quercetin、rutin、(±)-taxifolin、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{3+/4+}$  及  $\text{Co}(\text{edta})^-$  錯合物之吸收光譜列於 Table 1 中， $\text{Co}(\text{edta})^-$  有兩個吸收峰，皆屬於 d-d 的躍遷，且吸收位置不受 pH 改變的影響 (pH = 9~13) [50]。 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  在紫外區亦有兩個明顯吸收峰，屬於配位本身  $\pi_L \rightarrow \pi_L^*$  電子躍遷，當金屬中心被還原成 Ru(II) 後，在可見光區  $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$  另有一強吸收峰出現，屬於  $d\pi \rightarrow \pi_L^*$  吸收，與文獻值相符[51]。所有類黃酮吸收位置大多於紫外光區，分別由兩個發光團 resorcinol(A 環)及 catechol(B 環)所組成，屬於  $\pi \rightarrow \pi^*$  電子躍遷，其中低波長屬於 A 環，而高波長吸收則由 B 環引起[52]。

在絕氧狀態下，當 quercetin 溶於 0.01 M NaOH 時，吸收光譜相當穩定，在 24 小時內吸收維持不變如 Fig. 3.1(a)，但當溶液暴露於空氣中時，quercetin 之 279 nm 及 429 nm 吸收迅速消失，相對地在 314 nm 及 349 nm 另有新的吸收跟著生成，同時在  $\lambda = 294$  及 382 nm 處有兩個 isosbestic points，如 Fig. 3.1(b)所示，直至最後 314 及 349 nm 吸收完全，光譜不再改變，如 Fig. 3.1(c)，此光譜變化現象顯示，quercetin 的不穩定被空氣氧化所導致。而 isosbestic points 的出現表示此光譜變化乃為單純的氧化反應，並無其他 side reaction 干擾。為了確定此氧

化現象究竟是僅限於對空氣的敏感，抑或 quercetin 本身容易被氧化，我們同時觀測以 Co(edta)<sup>-</sup>錯合物氧化 quercetin，結果發現光譜變化與以 O<sub>2</sub> 之氧化相似，如 Fig. 3.2 所示，顯示兩者氧化機制相同，另外我們也嘗試將 rutin 和 taxifolin 溶液分別與 O<sub>2</sub> 及 Co(edta)<sup>-</sup>錯合物作用，發現即使在飽和 O<sub>2</sub>(1.0×10<sup>-3</sup> M)及過量 Co(edta)<sup>-</sup>錯合物條件下，光譜變化非常緩慢，顯示此現象為 quercetin 所獨有。

Table 1、UV-vis 光譜

Compound	$\lambda_{\max}$ (nm)	$10^{-3}\epsilon_{\max}$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Quercetin <sup>a</sup>	279	21.5
	425	23.7
Rutin <sup>a</sup>	271	25.5
	400	21.4
(±)-taxifolin <sup>a</sup>	243	19.6
	316	23.6
Co(edta) <sup>-a</sup>	382(383) <sup>c</sup>	0.22(0.20) <sup>c</sup>
	533(535) <sup>c</sup>	0.31(0.30) <sup>c</sup>
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (pzCH <sub>3</sub> ) <sup>4+ b</sup>	290	6.50
	385	3.00
Ru(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> (pzCH <sub>3</sub> ) <sup>3+ b</sup>	540	16.0
	270	7.20

a. 0.01 M NaOH, T = 25°C

b. 0.10 M HClO<sub>4</sub>, T = 25°C

c .ref. 54

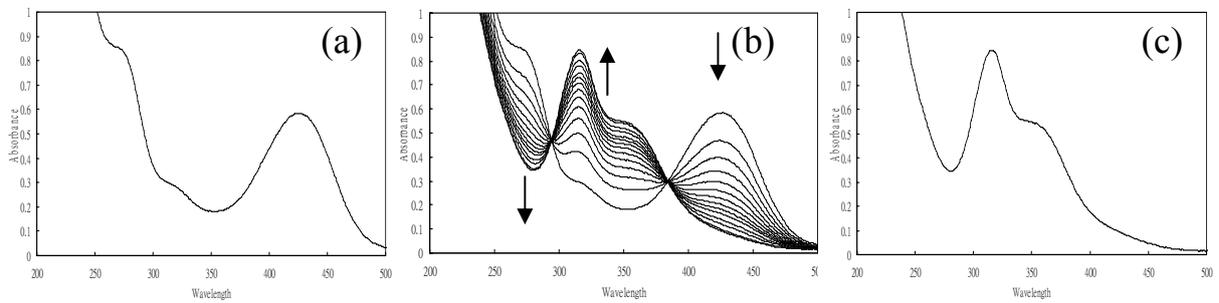


Figure 3.1、(a)quercetin 在絕氧狀態下(b)quercetin 與 O<sub>2</sub> 氧化圖

(c)最後 quercetin 氧化後狀態下，[NaOH] = 0.01 M，

T = 25°C

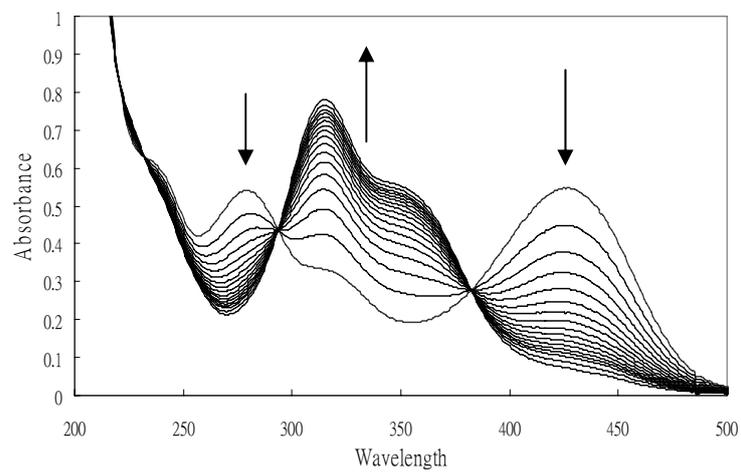


Figure 3.2、quercetin 與 Co(edta)<sup>-</sup>錯合物氧化圖，

[NaOH] = 0.01 M，T = 25°C

## 二、氧化產物鑑定

為了確認類黃酮在鹼性條件下屬於幾個電子氧化，我們將類黃酮濃度固定( $5 \times 10^{-5}$  M)，用不同濃度之  $O_2$  及  $Co(edta)^-$  錯合物滴定，在  $[OH^-] = 0.01$  M， $\mu = 0.10$  M  $LiClO_4$ ， $T = 25^\circ C$  條件下。結果發現當  $[氧化劑]/[X^{2-}] \geq 2$  時， $[X^{2-}]$  吸收完全消失，如 Fig. 3.3 所示，因此可以確定，在鹼性溶液中，類黃酮亦屬雙電子還原反應。

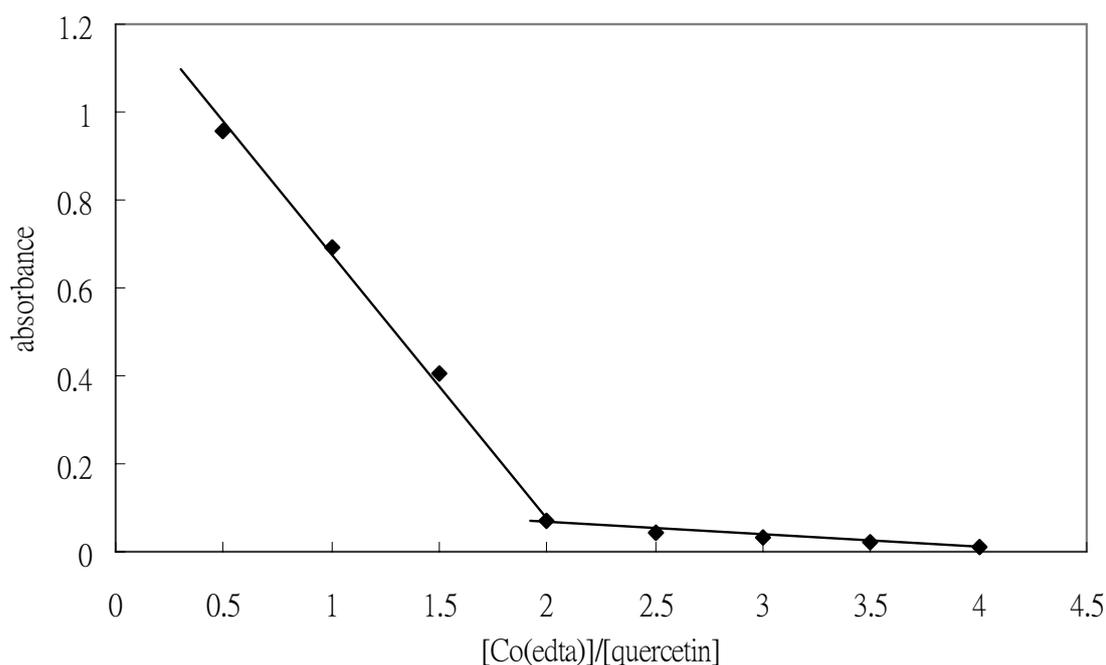
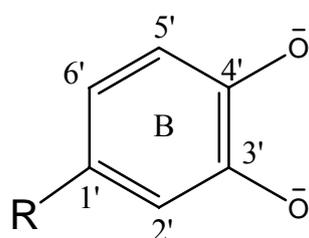


Figure 3.3、quercetin 還原  $Co(edta)^-$  錯合物之化學計量圖<sup>a</sup>

a.  $[quercetin] = 5.0 \times 10^{-5}$  M,  $[OH^-] = 0.01$  M,  $\mu = 0.10$  M  $LiClO_4$ ,  $T = 25^\circ C$

為了確認氧化產物為何，我們亦探討類黃酮及氧化產物的  $^1\text{H-NMR}$  光譜，結果列於 Table 2，從表中得知，氧化產物之 H-2' 和 H-5' 均有 upfield ( $>0.2$  ppm) 位移，H-6' 則往 downfield ( $>0.1$  ppm) 位移，而 H-6 及 H-8(A 環) 則無太大的改變，顯示在鹼性條件下，flavonoids 的氧化位置也在 catechol 環(B 環)，形成 quinone 產物與之前結果一致[28]。



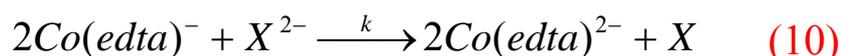
catechol環上氧化

Table 2、 quercetin、rutin 及(±)-taxifolina 氧化前後之  $^1\text{H-NMR}$  訊號<sup>a</sup>

Proton	quercetin		rutin		(±)-taxifolin	
	X <sup>2-</sup>	X	X <sup>2-</sup>	X	X <sup>2-</sup>	X
H-2'	7.64	7.42	7.49	7.22	6.85	6.59
H-5'	6.73	6.53	6.70	6.33	6.75	6.49
H-6'	7.50	7.60	7.45	7.53	6.69	6.83
H-6	5.93	5.95	5.93	5.96	5.22	5.27
H-8	6.13	6.15	6.12	6.14	5.45	5.57

a. 在 NaOD = 0.01 M，in ppm.

根據反應計量及  $^1\text{H-NMR}$  光譜結果，我們可以確定類黃酮的氧化反應可以 eq. (10) 表示， $X^{2-}$  及  $X$  分別為 flavonoids 及其 quinone 氧化產物。



### 三、反應動力學

為了確定 flavonoids 還原反應之速率決定步驟究竟是第幾個電子，我們分別以錯合物及 flavonoids 為限量試劑，探討反應動力學，發現  $\ln(A_i - A_t)$  對時間(s)做圖均呈線性關係，如 Fig. 3.4 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，反應速率式可以 eq.(11)、eq.(12) 表示。eq.(12) 中的 2 為統計參數(statistical factor)，主要是考慮反應為兩個電子的氧化。

$$-\frac{d[X^{2-}]}{dt} = 2k [\text{Co}(\text{edta})^-][X^{2-}] \quad (11)$$

$$k_{obs} = 2k [\text{Co}(\text{edta})^-] \quad (12)$$

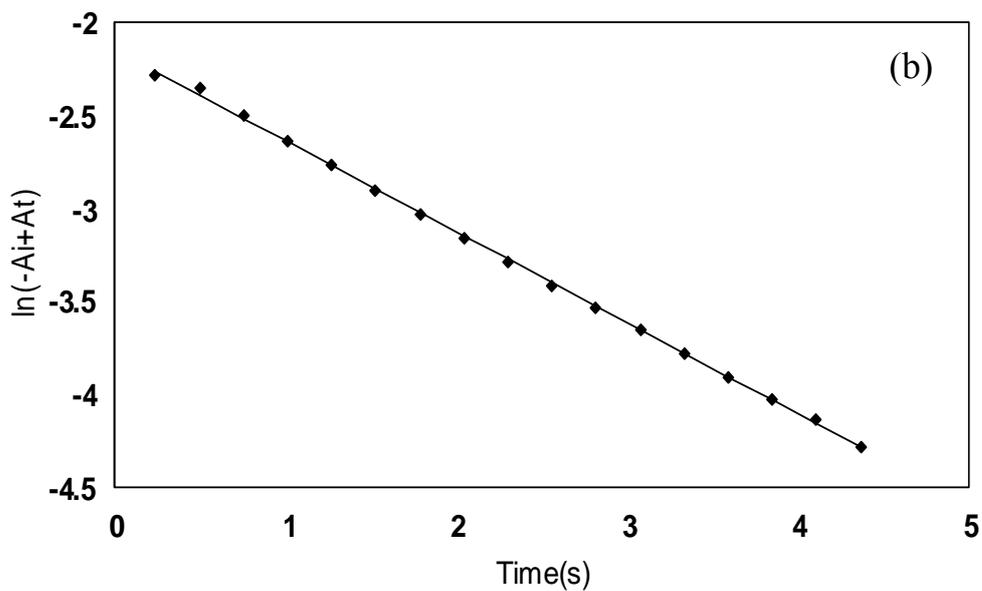
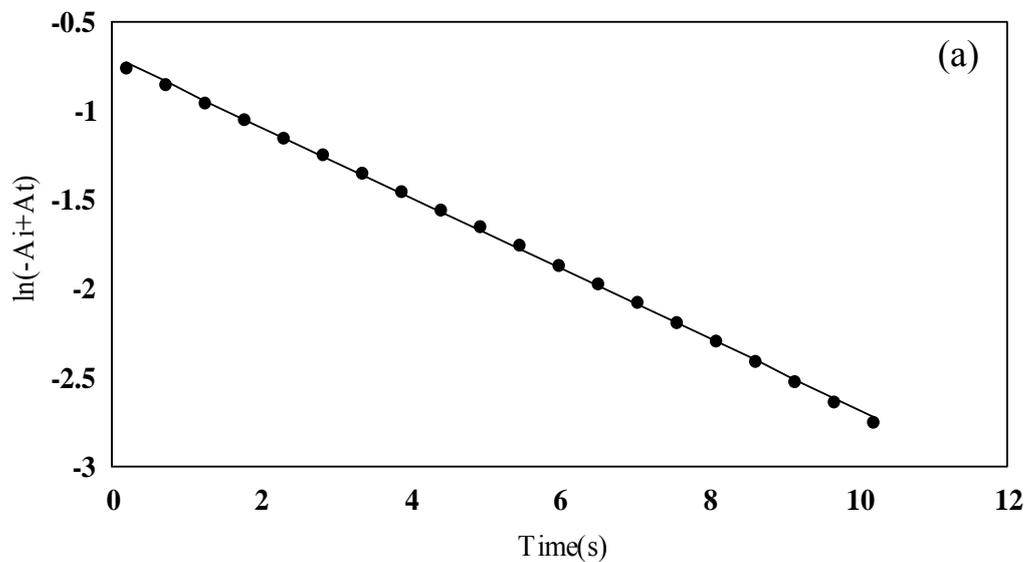


Figure 3.4、quercetin— $[\text{Co}(\text{edta})^-]$ 反應物之  $\ln(A_i - A_t)$  對時間(s)作圖<sup>a</sup>

(a)  $[\text{quercetin}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ,  $[\text{Co}(\text{edta})^-] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$

(b)  $[\text{quercetin}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$  ,  $[\text{Co}(\text{edta})^-] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$

a. 0.01 M NaOH ,  $\mu = 0.10 \text{ M LiClO}_4$  ,  $T = 25^\circ\text{C}$

熱力學及動力學的結果均顯示，在鹼性溶液中，flavonoids 的氧化與在酸性及中性條件下完全相同[28]，因此反應機構可表示如下：



根據此反應機構，k 值可表示成：

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

動力學反應分別在 pH = 9 - 13 或 pH = 1 - 2 條件下量測，在鹼性條件下反應條件控制在  $\mu = 0.10 \text{ LiClO}_4$ ；酸性條件下則  $\mu = 1.0 \text{ HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ，溫度皆控制在  $T = 25^\circ\text{C}$ ，因  $\text{O}_2$  的溶解度低 ( $\leq 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) [53]，所以選擇  $\text{Co(edta)}^-$  及  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物為氧化劑，並且以氧化劑為過量 ( $[\text{complex}] \geq 10[\text{X}^{2-}]$ )，以確定反應在偽一級 (pseudofirst-order) 條件下進行。觀察反應速率常數  $k_{\text{obs}}$  分別列於 Table A1 - A5， $k_{\text{obs}}$  與 [氧化劑] 濃度呈線性關係，如 Fig. 3.5 - 3.9 所示。

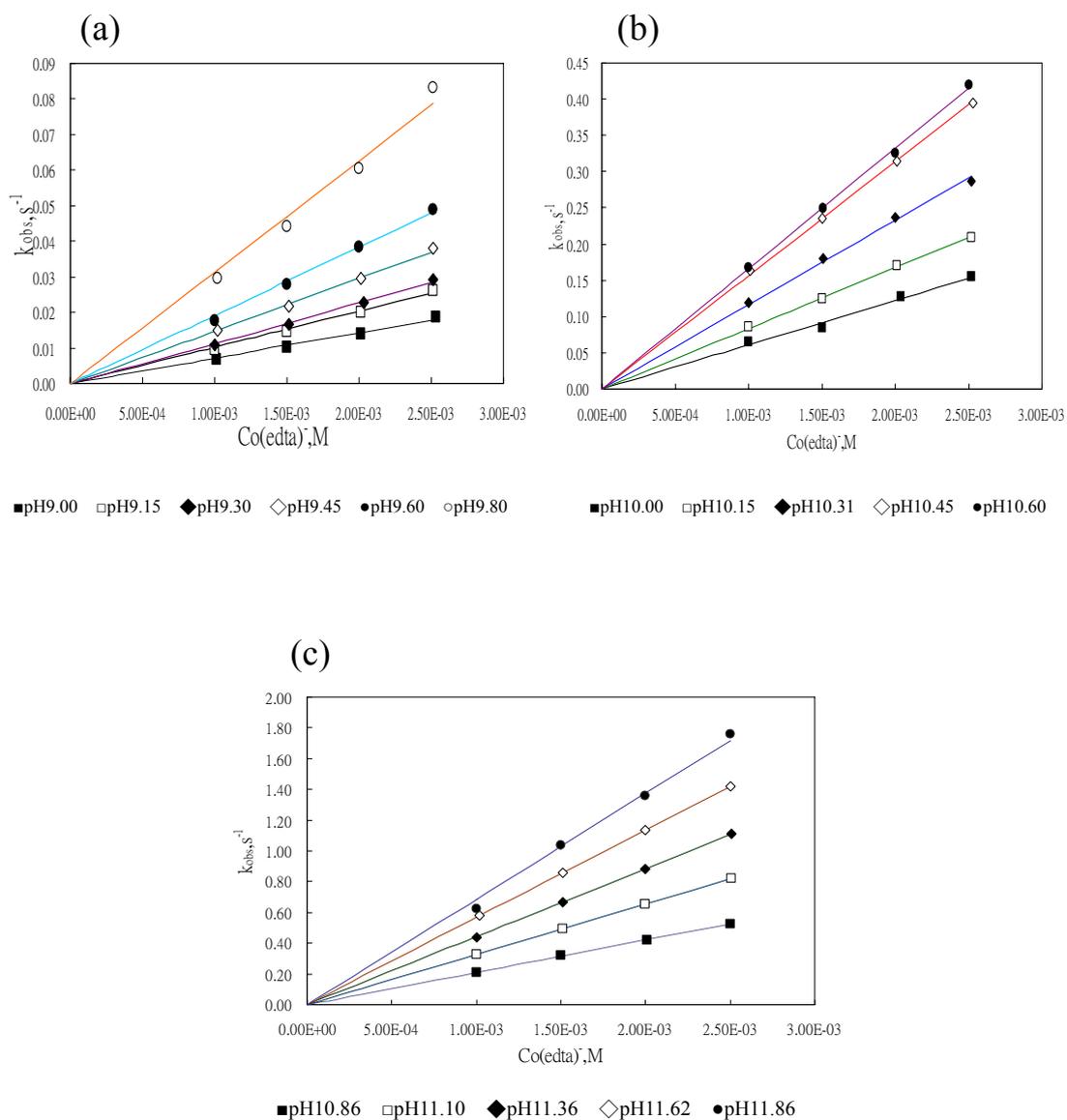
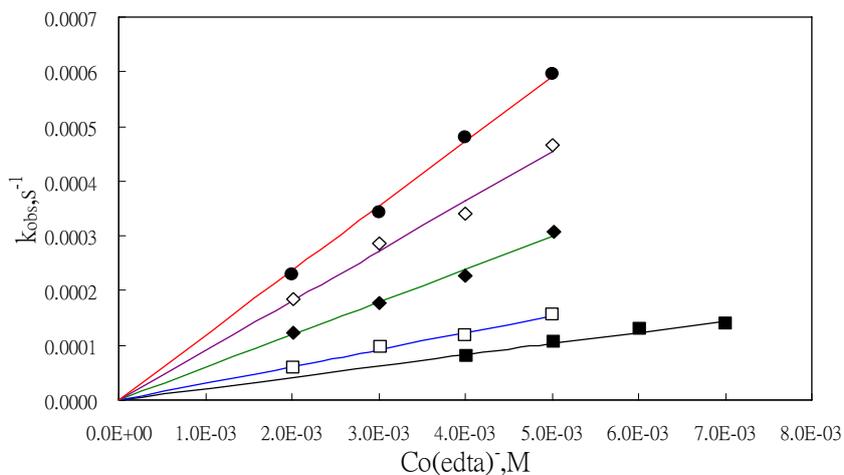
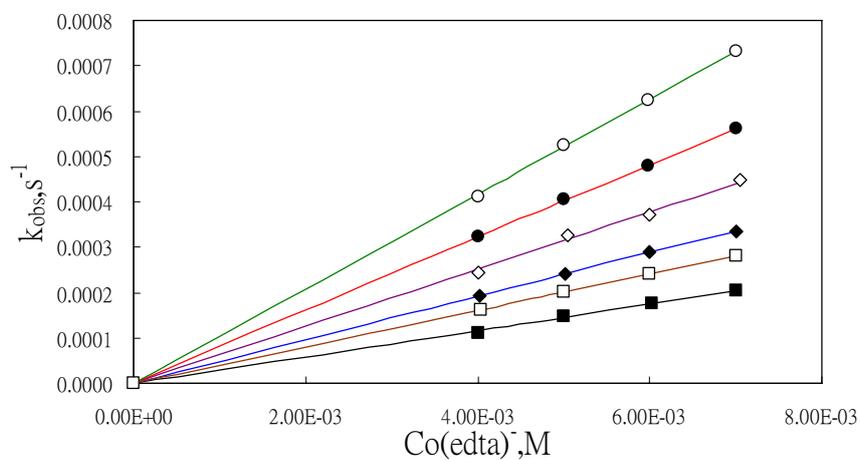


Figure 3.5、pH9.00 - 11.86，quercerin 氧化反應之  $k_{\text{obs}}$  vs.  $[\text{Co}(\text{edta})^-]$  錯合物作圖， $T = 25^\circ\text{C}$ ， $\mu = 0.10 \text{ M LiClO}_4$



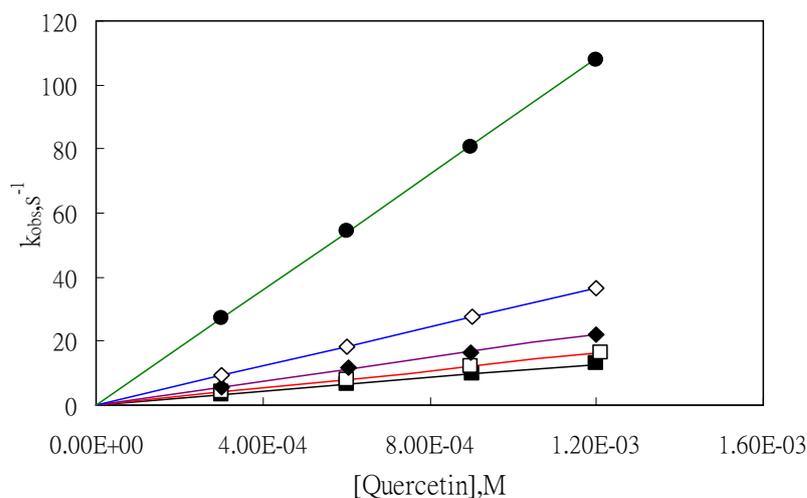
■pH10.01 □pH11.22 ◆pH11.50 ◇pH11.81 ●pH11.99

Figure 3.6、pH10.86 - 11.86，rutin 氧化反應之  $k_{\text{obs}}$  vs.  $[\text{Co}(\text{edta})^-]$  錯合物作圖， $T = 25^\circ\text{C}$ ， $\mu = 0.10 \text{ M LiClO}_4$



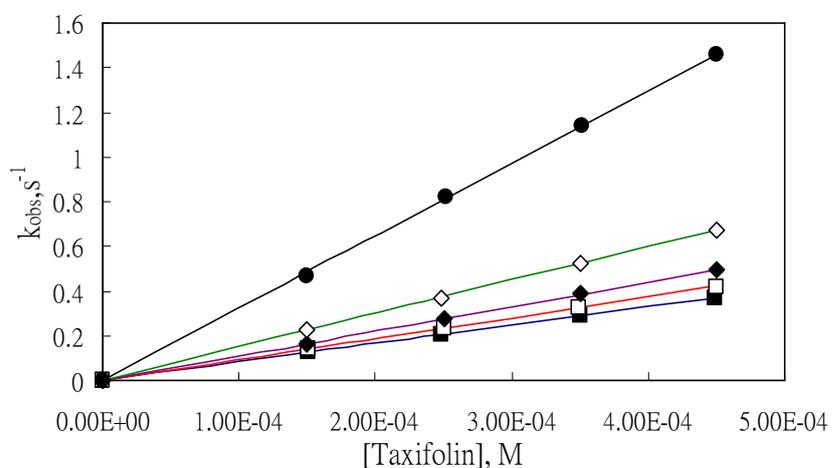
■0.01 M □0.02 M ◆0.03 M ◇0.05 M ●0.07 M ○0.10 M

Figure 3.7、 $[\text{OH}^-] = 0.01\text{-}0.1\text{M}$ ，taxifolin 氧化反應之  $k_{\text{obs}}$  vs.  $[\text{Co}(\text{edta})^-]$  錯合物作圖， $T = 25^\circ\text{C}$ ， $\mu = 0.10 \text{ M LiClO}_4$



■ 0.10 M □ 0.07 M ◆ 0.05 M ◇ 0.03 M ● 0.01 M

Figure 3.8、pH = 1.0 - 2.0,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物還原反應之  $k_{\text{obs}}$  vs. quercetin 作圖,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1.00 \text{ M LiClO}_4$



■ 0.10 M □ 0.07 M ◆ 0.05 M ◇ 0.03 M ● 0.01 M

Figure 3.9、pH = 1.0 - 2.0,  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物還原反應之  $k_{\text{obs}}$  vs. taxifolin 作圖,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\mu = 1.00 \text{ M LiClO}_4$

二級反應速率常數  $k$ , 可以單參數線性最小平方差 (linear least square fits) 法分析  $k_{\text{obs}}$  與  $[\text{Co}(\text{edta})^-]$  圖, 從斜率獲得, 結果列於 Table 3-4。

**Table 3**、pH = 9.0 -13.0，Co(edta)<sup>-</sup>錯合物與 quercetin、rutin 及 taxifolin 還原反應之速率常數 k<sup>a</sup>

quercetin		rutin		taxifolin <sup>b</sup>	
pH	k, M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	pH	k, M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>	pH	k, M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
9.00	(3.57±0.08)	10.01	(1.03±0.02)×10 <sup>-2</sup>	12.00	(1.46±0.10)×10 <sup>-2</sup>
9.15	(5.05±0.07)	10.22	(1.53±0.01)×10 <sup>-2</sup>	12.20	(2.02±0.01)×10 <sup>-2</sup>
9.30	(5.65±0.09)	10.50	(2.98±0.05)×10 <sup>-2</sup>	12.30	(2.40±0.01)×10 <sup>-2</sup>
9.45	(7.40±0.08)	10.81	(4.54±0.10)×10 <sup>-2</sup>	12.50	(3.15±0.03)×10 <sup>-2</sup>
9.60	(9.60±0.02)	10.99	(5.90±0.06)×10 <sup>-2</sup>	12.70	(4.02±0.09)×10 <sup>-2</sup>
9.80	(1.49±0.01)×10	12.00	(1.04±0.02)×10 <sup>-1</sup>	13.00	(5.20±0.02)×10 <sup>-2</sup>
10.00	(3.06±0.05)×10				
10.15	(4.19±0.03)×10				
10.31	(5.80±0.05)×10				
10.45	(7.85±0.01)×10				
10.60	(8.30±0.06)×10				
10.86	(1.06±0.07)×10 <sup>2</sup>				
11.10	(1.63±0.02)×10 <sup>2</sup>				
11.36	(2.21±0.01)×10 <sup>2</sup>				
11.62	(2.84±0.02)×10 <sup>2</sup>				
11.86	(3.44±0.05)×10 <sup>2</sup>				

a.  $\mu = 0.1 \text{ M LiClO}_4$ ，T = 25°C

b.  $[\text{OH}^-] = 0.01 - 0.10 \text{ M}$

**Table 4**、pH = 1.0 - 2.0， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物與 quercetin 及 taxifolin 還原反應之速率常數  $k^a$

quercetin		taxifolin	
$[\text{H}^+], \text{M}$	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+], \text{M}$	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.01	$(4.51 \pm 0.02) \times 10^4$	0.01	$(1.62 \pm 0.08) \times 10^3$
0.03	$(1.52 \pm 0.01) \times 10^4$	0.03	$(7.50 \pm 0.01) \times 10^2$
0.05	$(9.25 \pm 0.01) \times 10^3$	0.05	$(5.50 \pm 0.01) \times 10^2$
0.07	$(6.80 \pm 0.01) \times 10^3$	0.07	$(4.68 \pm 0.03) \times 10^2$
0.10	$(5.35 \pm 0.01) \times 10^3$	0.10	$(4.13 \pm 0.06) \times 10^2$
1.00	$(5.55 \pm 0.01) \times 10^3$		

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

## 1. pH = 9.0 – 13.0

(a) quercetin

(1) pH = 9.0 - 9.8

在此 pH 值範圍(pH = 9.0 - 9.8),  $[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] \gg K_{a1}K_{a2}$ ,

$k_1K_{a1}[H^+] + k_2K_{a1}K_{a2} \gg k_0[H^+]^2$ , 因此 eq. (21) 可簡化為 eq.(22)

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

但當我們 k 與  $1/[H^+]$  作圖時, 發現兩者呈良好線性關係, 如 Fig.

3.10 所示, 因此  $K_{a1}[H^+] \gg [H^+]^2$ , 而 eq.(22) 可進一步簡化為 eq.(23)

$$k = \frac{k_1[H^+] + k_2K_{a2}}{[H^+]} \quad (23)$$

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  $k_1$  值及  $k_2K_{a2}$  值, 分別為  $(1.67 \pm 0.10) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  及  $(2.06 \pm 0.07) \times 10^{-9}$ 。

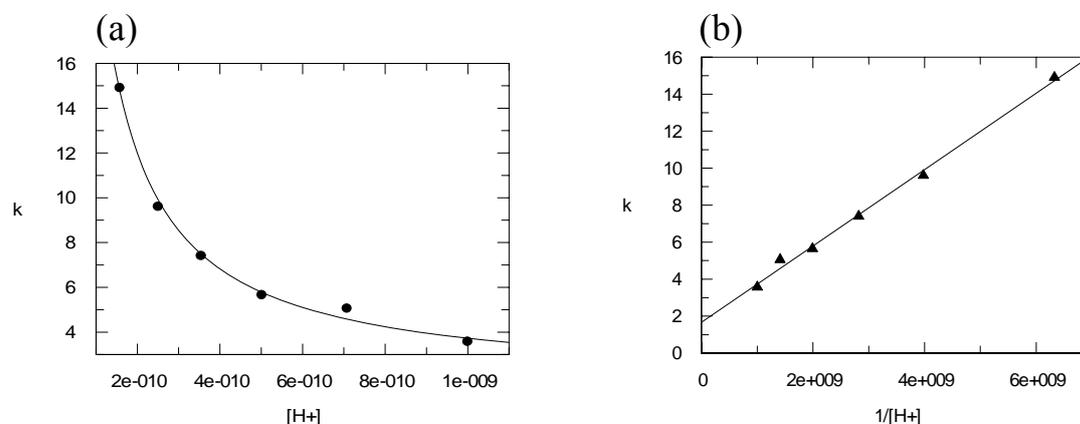


Figure 3.10、pH 9.00 - 9.80,  $\text{Co}(\text{edta})^-$  錯合物與 quercetin 反應之  
(a) k vs.  $[H^+]$  作圖 (b) k vs.  $1/[H^+]$  作圖

(2) pH = 10.86 - 11.86

$k$  vs.  $[H^+]$  關係如 Fig. 3.11(a)，由於在此條件下，除  $k_0[H^+]^2$  可忽略，又因  $[H^+]^2 \ll K_{a1}[H^+] + K_{a1}K_{a2}$ ，因此 eq. (21) 可簡化為 eq. (24)

$$k = \frac{k_1 K_{a1} [H^+] + k_2 K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} [H^+] + K_{a1} K_{a2}} \quad (24)$$

但由於  $1/k$  vs.  $[H^+]$  呈線性關係如 Fig. 3.11(b) 所示。因此可以確定  $k_2 K_{a1} K_{a2} \gg k_1 K_{a1} [H^+]$ ，此 eq. (24) 可在簡化成 eq. (25)，依據 eq. (25)

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

以非線性最小平方差(non-linear least square fit)分析  $k$  vs.  $[H^+]$  數據，求得  $k_2$  及  $pK_{a2}$  值，分別為  $k_2 = (4.6 \pm 0.1) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ， $K_{a2} = (4.05 \pm 0.07) \times 10^{-12}$  ( $pK_{a2} = 11.40$ )。從所得之  $K_{a2}$ ，代入 eq. (23) 及 pH = 9.0 - 9.8 時所得  $k_2 K_{a2}$  值  $((2.06 \pm 0.07) \times 10^{-9})$ ，求得在 pH = 9.0 - 9.8 時  $k_2 = (5.08 \pm 0.07) \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  與在本 pH 範圍內所得  $k_2$  幾乎一致。

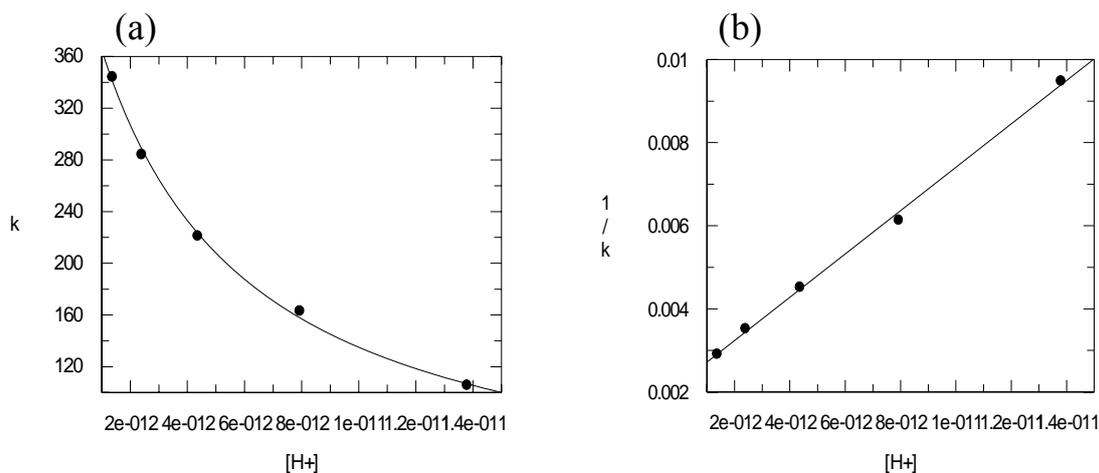


Figure 3.11、pH 10.86 - 11.86，Co(edta)<sup>-</sup>錯合物與 quercetin 反應之  
(a)  $k$  vs.  $[H^+]$  作圖 (b)  $1/k$  vs.  $[H^+]$  作圖

(b) rutin

pH = 10.01 - 10.99

在此 pH 範圍，我們發現  $1/k$  vs.  $[H^+]$  亦呈線性關係，如 Fig. 3.12(b)

所示。因此 rate law 應遵照 eq. (25)，以非線性最小平方差分析  $k$  vs.

$[H^+]$  (如 Fig. 3.12(a))，可得到  $k_2$  及  $pK_{a2}$  值，分別為  $k_2 = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-1}$

$M^{-1}s^{-1}$ ， $K_{a2} = (7.5 \pm 0.1) \times 10^{-12}$  ( $pK_{a2} = 11.12$ )。

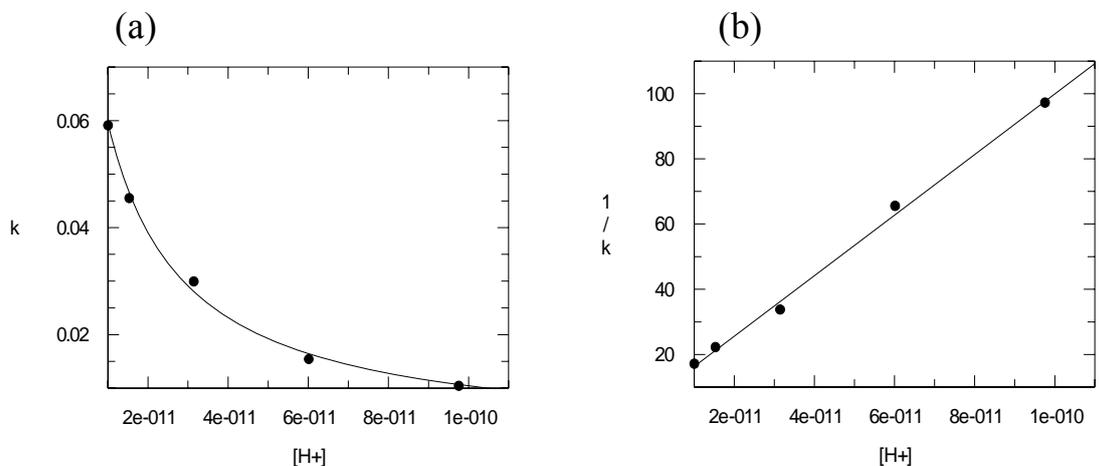


Figure 3.12、pH 10.01 - 10.99，Co(edta)<sup>-</sup>錯合物與 rutin 反應之  
(a)  $k$  vs.  $[H^+]$  作圖 (b)  $1/k$  vs.  $[H^+]$  作圖

(d) taxifolin

$$[\text{OH}^-] = 0.01 - 0.10$$

在此 pH 範圍,  $1/k$  vs.  $[\text{H}^+]$  亦呈良好線性關係, 如 Fig. 3.13(b) 所示。因此 rate law 亦可以 eq. (25) 表示, 依據 eq. (25) 以非線性最小平方差分析  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$  (Fig. 3.13(a)), 可得到  $k_2$  及  $\text{pK}_{a2}$  值, 分別為  $k_2 = (7.35 \pm 0.06) \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $\text{K}_{a2} = (2.41 \pm 0.04) \times 10^{-13}$  ( $\text{pK}_{a2} = 12.62$ )。

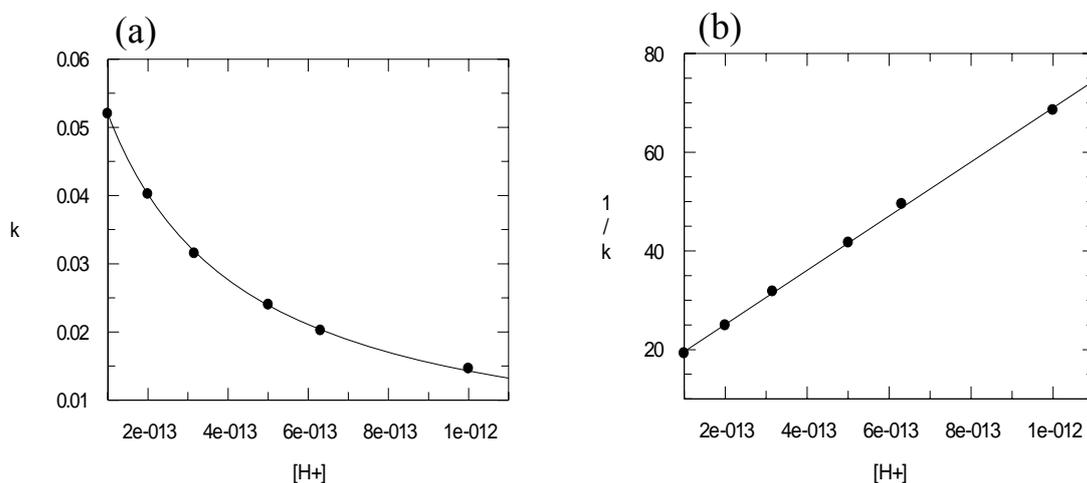


Figure 3.13、 $[\text{OH}^-] = 0.01 - 0.1 \text{ M}$ ,  $\text{Co}(\text{edta})^-$  錯合物與 taxifolin 反應之  
(a)  $k$  vs.  $[\text{H}^+]$  作圖 (b)  $1/k$  vs.  $[\text{H}^+]$  作圖

## 2. pH = 1.0 – 2.0

在此條件下只有  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  錯合物具有足夠的氧化力 ( $E_{1/2} = 0.92 \text{ V}$ [28]) 可以氧化  $[\text{H}_2\text{X}]$ , 動力學測量以 flavonoids 為過量, 觀測  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{pzCH}_3^{3+}$  錯合物 ( $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$ ) 的形成, 在此範圍內,  $[\text{H}^+] \gg \text{K}_{a1}, \text{K}_{a2}$ , eq.(21) 可簡化為 eq.(26)

$$k = \frac{k_o[H^+]^2 + k_1K_{a1}[H^+] + k_2K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \quad (26)$$

但不管 quercetin 或 taxifolin，當我們以  $k$  vs.  $1/[H^+]$  作圖時，發現均呈良好線性關係，如 Fig. 3.14(b)及 3.15(b)所示，因此可以確定  $(k_o[H^+]^2 + k_1K_{a1}[H^+]) \gg k_2K_{a1}K_{a2}$ ，eq.(26)可進一步簡化為 eq.(27)

$$k = \frac{k_o[H^+] + k_1K_{a1}}{[H^+]} \quad (27)$$

利用非線性最小平方差(non-linear least square fit)根據 eq. (27)

分析  $k$  vs.  $[H^+]$ ，可得到  $k_o$  及  $k_1K_{a1}$  值，分別為  $k_o = (3.5 \pm 0.40) \times 10^2$  (quercetin)、 $(2.84 \pm 0.08) \times 10^2$  (taxifolin)  $M^{-1}s^{-1}$ ， $k_1K_{a1} = (4.47 \pm 0.01) \times 10^2$  (quercetin)、 $(1.34 \pm 0.02) \times 10^1$  (taxifolin)。

(a) quercetin

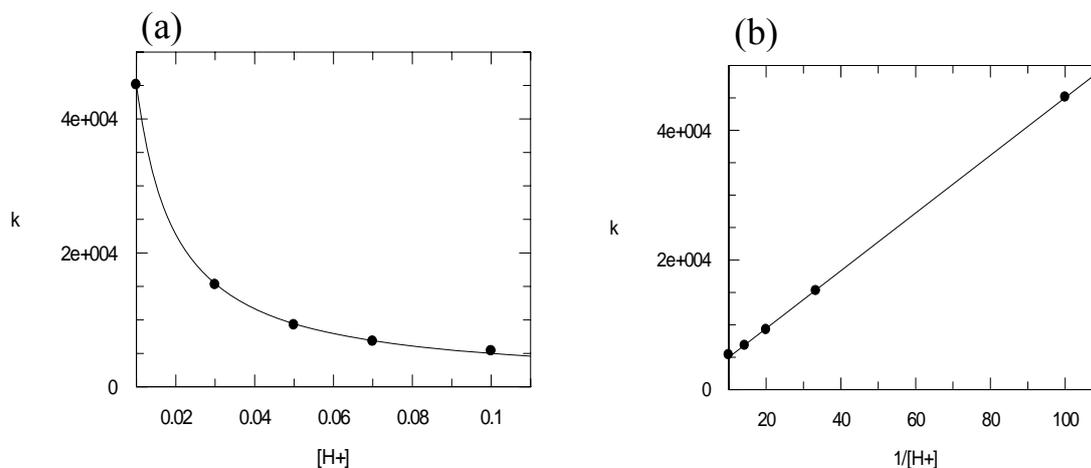


Figure 3.14、pH = 1.0 – 2.0， $Ru(NH_3)_5(pzCH_3)^{4+}$  錯合物與 quercetin 反應之 (a)  $k$  vs.  $[H^+]$  作圖 (b)  $k$  vs.  $1/[H^+]$  作圖

(b) taxifolin

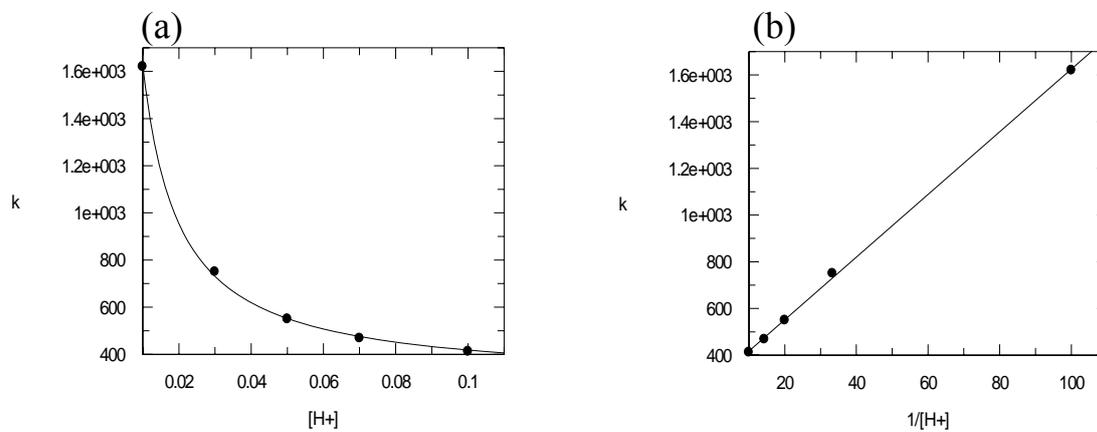


Figure 3.15、pH = 1.0 – 2.0， $Ru(NH_3)_5(pzCH_3)^{4+}$  錯合物與 taxifolin 反應之(a)  $k$  vs.  $[H^+]$ 作圖 (b)  $k$  vs.  $1/[H^+]$ 作圖

## 第四章、討論

flavonoids 的氧化反應速率常數  $k_0$ 、 $k_2$  及  $pK_{a2}$  列於 Table 5，從表

Table 5、 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$ 、 $\text{Co}(\text{edta})^-$  錯合物之還原反應速率常數

flavonoids	$k_0, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_2, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$pK_{a2}$
quercetin	$(3.5 \pm 0.4) \times 10^2$ [a]	$(4.6 \pm 0.1) \times 10^2$ [b]	11.40
rutin	$(3.4 \pm 0.1) \times 10^2$ [c]	$(1.4 \pm 0.1) \times 10^{-1}$ [b]	11.12
taxifolin	$(2.84 \pm 0.08) \times 10^2$ [a]	$(7.35 \pm 0.07) \times 10^{-2}$ [b]	12.62

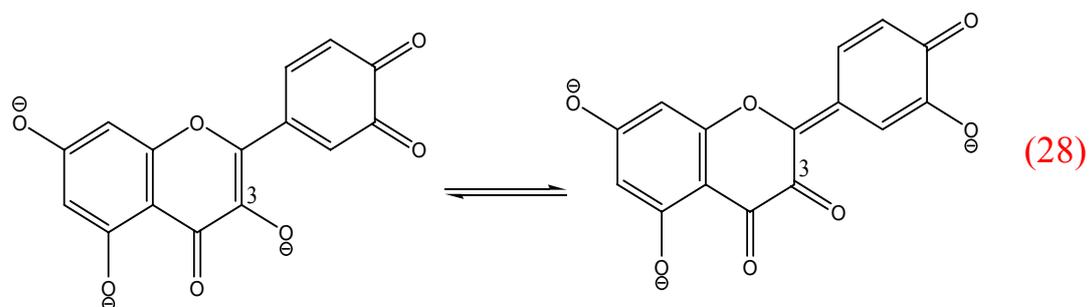
[a] Using  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)^{4+}$  oxidizing agent

[b] Using  $\text{Co}(\text{edta})^-$  oxidizing agent

[c] Reference 28

中得知，quercetin 的  $k_2$  值遠比 rutin 及 taxifolin 大上 3 次冪以上，雖然文獻報導 flavonoids 在鹼性條件下的反應活性，因 catechol 環上之氫氧基均已去質子化而增加，但由於反應速率均在相同條件下偵測，如此大的速率差明顯不是這個原因，由於在鹼性條件下，quercetin  $C_3$  上氫氧基已去質子化，而使 O 上未配位電子對密度增加，且  $C_2$ - $C_3$  間之雙鍵造成 pyrone 環 (C 環) 與 catechol 環 (B 環) 的共軛性，使得  $C_3$  上之氧化的未配位電子對可藉此共軛關係不定域至 catechol 環，大大增加了 catechol 環上的電子密度，而使 quercetin 容易被氧化。另外，氧化產物也可藉著 quinone 在 B 及 C 環上的 tautomerization(eq.

28)而穩定下來，進一步有利 quercetin 的氧化，反觀 rutin，C<sub>3</sub> 上之 OR 基並不能因在鹼性下而解離，因而氧上的電子密度並未因此而增



加，雖然有 B 及 C 環的共軛，但 catechol 上的電子密度並未受到大影響，而 taxifolin 在 C<sub>3</sub> 環上的氫氧基雖然也去質子化，但因 C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> 為單鍵，B 環及 C 環無法形成共軛，而使 C<sub>3</sub> 上 O 的未配位電子對定域在 C<sub>3</sub> 上，無法影響 catechol 環，不僅如此，rutin 及 taxifolin 的氧化產物均無 tautomerization 穩定性。酸性條件下的動力學結果，進一步支持以上論點。在 pH = 1.0 – 2.0 條件下，quercetin 在 C<sub>3</sub> 上 OH 維持質子化狀態，因此未顯著增加 catechol 環上的電子密度，與 rutin 與 taxifolin 相同，因此反應速率應無太大差異，quercetin、rutin 及 taxifolin 之 k<sub>0</sub> 值分別為 3.5×10<sup>2</sup>、3.4×10<sup>2</sup> 及 2.84×10<sup>2</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>，如 Table 8 所示。

本實驗室過去曾探討 flavonoids 與 Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>L<sup>3+</sup> 錯合物的氧化還原動力學，但無法偵測 pH ≥ 7.0 的反應速率，除了 Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>L<sup>3+</sup> 錯合

物在中性溶液中所可能造成的 disproportionation 反應外，主要原因乃是 Ru(III) 錯合物的反應活性太高之緣故，由於  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+/2+}$  與  $\text{Co}(\text{edta})^{-2-}$  之還原電位相當接近，例如  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{isn}^{3+/2+}$  及  $\text{Co}(\text{edta})^{-2-}$  之  $E_{1/2}$  分別為 0.38 及 0.37 V，因此 eq.(17) 之反應能障(平衡常數)對兩系統而言應差不多相同，因此根據 Marcus 理論[41]， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  及  $\text{Co}(\text{edta})^{-}$  之內在活性(intrinsic reactivity)及反應(eq.(17))之電荷效應，應是造成兩系統反應速率差異的因素， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{isn}^{3+/2+}$  與  $\text{Co}(\text{edta})^{-2-}$  之自身氧化還原速率常數( $k_{\text{ex}}$ )分別為  $1.1 \times 10^5$ [41] 及  $3.5 \times 10^{-7} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [55]。此差異可使  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{isn}^{3+}$  錯合物以氧化速率大過  $\text{Co}(\text{edta})^{-}$  錯合物至少  $10^5$  倍，另外  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  與 flavonoids 反應，將兩相反電荷(+3, -2)的反應物拉到一起，在離子對形成步驟將遠較  $\text{Co}(\text{edta})^{-}$  與 flavonoids 的相同電荷(-1, -2)為有利，此因素亦將相當程度提升  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  錯合物的氧化速率。錯合物的穩定性及低反應活性，可使  $\text{Co}(\text{edta})^{-}$  錯合物成為在鹼性溶液中探討 flavonoids 還原反應的良好氧化劑。

## 第五章、結論

1. quercetin、rutin 及(±)-taxifolin 在鹼性溶液中可進行雙電子氧化，形成 quinone 產物。
2. 在酸性條件下，quercetin 在 C<sub>3</sub> 上 OH 沒有去質子化，因此 catechol 環上的電子密度不會增加，所以在 k<sub>0</sub> 值與其它 flavonoids 無太大差異。
3. quercetin 的反應速率常數 k<sub>2</sub> 比 rutin 及 taxifolin 大了 10<sup>3</sup> 倍以上，主要是由於 C<sub>3</sub> 上的羥基去質子化和 pyrone 與 catechol 之間的共振效應的影響。
4. Co(edta)<sup>-</sup> 錯合物的穩定性及低反應活性使其成為鹼性溶液中，探討 flavonoids 氧化反應的良好選擇。

## 第六章、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 Radic. 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] S. Fried, R. D. Kleene, *Notes* 62 (1940) 3258.
- [12] J. B. Harborne, C. A. Williams, *Phytochemistry*, 55 (2000) 481.
- [13] D. P. Ormrod, L. G. Landry, P. L. Conklin, *Physiologia Plantarum*, 93 (1995) 602.
- [14] H. Arima, H. Ashida, G. Danno, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 66 (2002) 1009.
- [15] L. Wang, Y. C. Tu, T. W. Lian, J. T. Hung, J. H. Yen, M. J. Wu, *J. Agric. Food Chem.*, 54 (2006) 9798.
- [16] C. Bosetti, M. Rossi, J. K. McLaughlin, E. Negri, R. Talamini, P. Lagiou, M. Montella, V. Ramazzotti, S. Franceschi, *Cancer Epidemiol Biomarkers Prev*, 16 (2007) 98.
- [17] D. Grassi, C. Lippi, S. Necozione, G. Desideri, C. Ferri, *Am. J. Clin. Nutr.*, 81 (2005) 611.
- [18] S. T. Francis, K. Head, P. G. Morris, I. A. Macdonald, *J. Cardiovasc. Pharmacol.*, 47 (2006) S210-S214.
- [19] D. B. McPhail, R. C. Hartlry, P. T. Gardner, G. G. Duthie, *J. Agric. Food Chem.*, 51 (2003) 1684.
- [20] P. G. Pietta, *J. Nat. Prod.*, 63 (2000) 1035.

- [21] J. P. Cornard, J. C. Merlin, *J. Inorg. Biochem.*, 92 (2002) 19.
- [22] M. Bishnoi, K. Chopra, S. K. Kulkarni, *Fundam. Clin. Pharmacol.*, 21 (2007) 521.
- [23] J. E. Brown, H. Khodr, R. C. Hider, C. A. Rice-Evans, *Biochem. J.*, 330 (1998) 1173.
- [24] J. L. Witztum, D. J. Steinberg, *J. Clin. Invest.*, 88 (1991) 1785.
- [25] I. F. Cheng, K. Breen, *BioMetals*, 13 (2000) 77.
- [26] S. Caillet, H. Yu, S. Lessard, G. Lamouroux, D. Ajdukovic, M. Lacroix, *Food Chem.*, 100 (2007) 542.
- [27] C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, G. Paganga, *Trends Plant Sci.*, 2 (1997) 152.
- [28] J. Sung, K. S. Huang, T. J. Lai, Y. Y. Chen, C. Y. Lin, A. Yeh, D. Wu, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 11361.
- [29] C. S. Yang, J. M. Huang, H. L. Newmark, *Annu. Rev. Nutr.* 21 (2001) 381.
- [30] P. Hollmam, M. Hertog. M. Katan, *Food Chem.* 57 (1996) 43.
- [31] B. Havsteen, *Biochem. Pharmacol.* 32 (1983) 1141.
- [32] M. Chopra, P. E. Fitzsimons, J. J. Strain, D. I. Thurnham, A. N. Howard, *Clin. Chem.* 46 (2000) 1162.
- [33] M. A. Pereira, C. J. Grubbs, L. H. Barnes, H. Li, G. R. Olson, I. Eto, *Carcinogenesis* 17 (1996) 1305.
- [34] J. Tang, J. Guo, J. Yuan, *LWT*, 41 (2006) 1060.
- [35] M. G. Hertog, P. C. Hollman, M. B. Katan, D. Krombout, *Nutr. Cancer*, 20 (1993) 21.
- [36] R. Guo, P. Wei, W. Liu, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 43 (2007) 1580.
- [37] B. D. Oomah, G. Mazza, *J. Agric. Food Chem.*, 44 (1996) 1746.
- [38] P. Janeiro, O. Corduneanu, A. M. O. Brett, *Electroanalysis.*, 17 (2005) 1059.
- [39] P. Trouillas, P. Marsal, D. Siri, R. Lazzaroni, C. Calliste, A. Marfak, J. L. Duroux, *Food Chem.*, 88 (2004) 571.
- [40] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 1086.
- [41] M. J. Akhtar, A. Haim, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 1608.

- [42] H. E. Toma, J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1039.
- [43] U. Furholz, A. Haim, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 3686.
- [44] C. H. Hung, H. Y. Hung, J. Y. Liao, A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2940.
- [45] H. Y. Hung, W. J. Chen, C. C. Yang, A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 1862.
- [46] M. H. Chen, S. Lee, S. Liu, A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 35 (1996) 2627.
- [47] C. N. Chen, M. C. Wu, A. Yeh, Thomas Y. R. Tsai, *Inorg. Chim. Acta*, 267 (1998) 81.
- [48] F. D. Dwyer, E. C. Gyarfás, D. P. Meller, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 371.
- [49] L. H. Vogt, J. L. Katz, S. E. Wiberley, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1157.
- [50] R. Farina, R. G. Wilkins, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 514.
- [51] H. E. Toma, J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 1039.
- [52] A. I. Potapovich, V. A. Kostyuk, *Biochemistry*, 68 (2003) 514.
- [53] A. Seidell, W.F. Linke, “*Solubilities of inorganic Compounds*”, 4th., *van Nostrand, Princeton, N. J.* (1964) 1228.
- [54] 東海大學化學系，黃代莉碩士論文
- [55] Y. A. Im, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3357.

# 附錄一

## (Appendix One)

Table A1、pH = 1.0 – 2.0，Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(pzCH<sub>3</sub>)<sup>4+</sup>錯合物與 quercetin

還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

[H <sup>+</sup> ]	[H <sub>2</sub> X],M	$k_{\text{obs}},\text{S}^{-1}$	[H <sup>+</sup> ]	[H <sub>2</sub> X],M	$k_{\text{obs}},\text{S}^{-1}$
0.01	$3.00 \times 10^{-4}$	27.3	0.07	$3.00 \times 10^{-4}$	4.03
	$6.00 \times 10^{-4}$	54.5		$6.00 \times 10^{-4}$	8.14
	$8.99 \times 10^{-4}$	80.8		$9.00 \times 10^{-4}$	12.2
	$1.20 \times 10^{-3}$	108		$1.21 \times 10^{-3}$	16.4
0.03	$3.00 \times 10^{-4}$	9.20	0.10	$3.02 \times 10^{-4}$	3.21
	$6.00 \times 10^{-4}$	18.2		$6.03 \times 10^{-4}$	6.46
	$9.03 \times 10^{-4}$	27.7		$9.01 \times 10^{-4}$	9.63
	$1.20 \times 10^{-3}$	36.6		$1.20 \times 10^{-3}$	12.9
0.05	$3.01 \times 10^{-4}$	5.61	1.0	$3.01 \times 10^{-4}$	3.36
	$6.04 \times 10^{-4}$	11.6		$6.00 \times 10^{-4}$	6.65
	$8.99 \times 10^{-4}$	16.6		$9.00 \times 10^{-4}$	10.0
	$1.20 \times 10^{-3}$	22.1		$1.20 \times 10^{-3}$	13.4

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

Table A2、pH = 1.0 – 2.0，Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(pzCH<sub>3</sub>)<sup>4+</sup>錯合物與 taxifolin

還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

[H <sup>+</sup> ]	[H <sub>2</sub> X],M	$k_{\text{obs}},\text{S}^{-1}$	[H <sup>+</sup> ]	[H <sub>2</sub> X],M	$k_{\text{obs}},\text{S}^{-1}$
0.01	1.50×10 <sup>-4</sup>	4.68×10 <sup>-1</sup>	0.07	1.51×10 <sup>-4</sup>	1.42×10 <sup>-1</sup>
	2.52×10 <sup>-4</sup>	8.19×10 <sup>-1</sup>		2.50×10 <sup>-4</sup>	2.34×10 <sup>-1</sup>
	3.51×10 <sup>-4</sup>	1.14		3.49×10 <sup>-4</sup>	3.27×10 <sup>-1</sup>
	4.50×10 <sup>-4</sup>	1.46		4.50×10 <sup>-4</sup>	4.21×10 <sup>-1</sup>
0.03	1.50×10 <sup>-4</sup>	2.26×10 <sup>-1</sup>	0.10	1.51×10 <sup>-4</sup>	1.24×10 <sup>-1</sup>
	2.48×10 <sup>-4</sup>	3.71×10 <sup>-1</sup>		2.48×10 <sup>-4</sup>	2.06×10 <sup>-1</sup>
	3.50×10 <sup>-4</sup>	5.27×10 <sup>-1</sup>		3.50×10 <sup>-4</sup>	2.89×10 <sup>-1</sup>
	4.50×10 <sup>-4</sup>	6.75×10 <sup>-1</sup>		4.49×10 <sup>-4</sup>	3.71×10 <sup>-1</sup>
0.05	1.50×10 <sup>-4</sup>	1.64×10 <sup>-1</sup>			
	2.51×10 <sup>-4</sup>	2.76×10 <sup>-1</sup>			
	3.50×10 <sup>-4</sup>	3.86×10 <sup>-1</sup>			
	4.50×10 <sup>-4</sup>	4.94×10 <sup>-1</sup>			

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

Table A3、pH = 9.00-11.86，Co(edta)<sup>-</sup>錯合物與 quercetin 氧化反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	Co(edta) <sup>-</sup> ,M	$k_{\text{obs}},\text{s}^{-1}$	pH	Co(edta) <sup>-</sup> ,M	$k_{\text{obs}},\text{s}^{-1}$
9.00	$1.01 \times 10^{-3}$	$6.82 \times 10^{-3}$	10.0	$1.00 \times 10^{-3}$	$6.52 \times 10^{-2}$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-2}$		$1.50 \times 10^{-3}$	$8.38 \times 10^{-2}$
	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.40 \times 10^{-2}$		$2.04 \times 10^{-3}$	$1.28 \times 10^{-1}$
	$2.53 \times 10^{-3}$	$1.88 \times 10^{-2}$		$2.52 \times 10^{-3}$	$1.55 \times 10^{-1}$
9.15	$1.00 \times 10^{-3}$	$9.51 \times 10^{-3}$	10.15	$1.00 \times 10^{-3}$	$8.64 \times 10^{-2}$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$1.44 \times 10^{-2}$		$1.50 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{-1}$
	$2.01 \times 10^{-3}$	$2.02 \times 10^{-2}$		$2.01 \times 10^{-3}$	$1.70 \times 10^{-1}$
	$2.51 \times 10^{-3}$	$2.60 \times 10^{-2}$		$2.52 \times 10^{-3}$	$2.09 \times 10^{-1}$
9.30	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-2}$	10.31	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.19 \times 10^{-1}$
	$1.51 \times 10^{-3}$	$1.65 \times 10^{-2}$		$1.51 \times 10^{-3}$	$1.80 \times 10^{-1}$
	$2.03 \times 10^{-3}$	$2.29 \times 10^{-2}$		$2.00 \times 10^{-3}$	$2.37 \times 10^{-1}$
	$2.51 \times 10^{-3}$	$2.92 \times 10^{-2}$		$2.52 \times 10^{-3}$	$2.86 \times 10^{-1}$
9.45	$1.02 \times 10^{-3}$	$1.48 \times 10^{-2}$	10.45	$1.01 \times 10^{-3}$	$1.64 \times 10^{-1}$
	$1.51 \times 10^{-3}$	$2.16 \times 10^{-2}$		$1.50 \times 10^{-3}$	$2.35 \times 10^{-1}$
	$2.01 \times 10^{-3}$	$2.95 \times 10^{-2}$		$2.01 \times 10^{-3}$	$3.15 \times 10^{-1}$
	$2.51 \times 10^{-3}$	$3.79 \times 10^{-2}$		$2.53 \times 10^{-3}$	$3.95 \times 10^{-1}$
9.60	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-2}$	10.60	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.67 \times 10^{-1}$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$2.79 \times 10^{-2}$		$1.51 \times 10^{-3}$	$2.49 \times 10^{-1}$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$3.85 \times 10^{-2}$		$2.00 \times 10^{-3}$	$3.26 \times 10^{-1}$
	$2.51 \times 10^{-3}$	$4.88 \times 10^{-2}$		$2.50 \times 10^{-3}$	$4.19 \times 10^{-1}$
9.80	$1.02 \times 10^{-3}$	$2.94 \times 10^{-2}$	10.86	$1.00 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-1}$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$4.42 \times 10^{-2}$		$1.50 \times 10^{-3}$	$3.23 \times 10^{-1}$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$6.03 \times 10^{-2}$		$2.01 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-1}$
	$2.50 \times 10^{-3}$	$7.45 \times 10^{-2}$		$2.50 \times 10^{-3}$	$5.26 \times 10^{-1}$

a.  $\mu = 0.1 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

pH	Co(edta) <sup>-</sup> ,M	k <sub>obs</sub> ,s <sup>-1</sup>	pH	Co(edta) <sup>-</sup> ,M	k <sub>obs</sub> ,s <sup>-1</sup>
11.10	1.00×10 <sup>-3</sup>	3.26×10 <sup>-1</sup>	11.62	1.02×10 <sup>-3</sup>	5.81×10 <sup>-1</sup>
	1.50×10 <sup>-3</sup>	4.96×10 <sup>-1</sup>		1.51×10 <sup>-3</sup>	8.60×10 <sup>-1</sup>
	2.01×10 <sup>-3</sup>	6.53×10 <sup>-1</sup>		2.00×10 <sup>-3</sup>	1.14
	2.50×10 <sup>-3</sup>	8.19×10 <sup>-1</sup>		2.50×10 <sup>-3</sup>	1.42
11.36	1.00×10 <sup>-3</sup>	4.41×10 <sup>-1</sup>	11.86	1.00×10 <sup>-3</sup>	6.22×10 <sup>-1</sup>
	1.51×10 <sup>-3</sup>	6.68×10 <sup>-1</sup>		1.50×10 <sup>-3</sup>	1.04
	2.00×10 <sup>-3</sup>	8.83×10 <sup>-1</sup>		2.00×10 <sup>-3</sup>	1.36
	2.51×10 <sup>-3</sup>	1.11		2.50×10 <sup>-3</sup>	1.76

a.  $\mu = 0.1 \text{ M LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$



Table A4、pH = 10.01-10.99，Co(edta)<sup>-</sup>錯合物與 rutin 氧化反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

pH	Co(edta) <sup>-</sup> ,M	$k_{\text{obs}},\text{s}^{-1}$	pH	Co(edta) <sup>-</sup> ,M	$k_{\text{obs}},\text{s}^{-1}$
10.01	$4.01 \times 10^{-3}$	$8.07 \times 10^{-5}$	10.81	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.84 \times 10^{-4}$
	$5.02 \times 10^{-3}$	$1.06 \times 10^{-4}$		$3.00 \times 10^{-3}$	$2.85 \times 10^{-4}$
	$6.01 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10^{-4}$		$4.00 \times 10^{-3}$	$3.40 \times 10^{-4}$
	$7.00 \times 10^{-3}$	$1.39 \times 10^{-4}$		$5.01 \times 10^{-3}$	$4.65 \times 10^{-4}$
10.22	$2.01 \times 10^{-3}$	$6.03 \times 10^{-5}$	10.99	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.30 \times 10^{-4}$
	$3.02 \times 10^{-3}$	$9.62 \times 10^{-5}$		$3.00 \times 10^{-3}$	$3.42 \times 10^{-4}$
	$4.00 \times 10^{-3}$	$1.18 \times 10^{-4}$		$4.00 \times 10^{-3}$	$4.79 \times 10^{-4}$
	$5.01 \times 10^{-3}$	$1.56 \times 10^{-4}$		$5.01 \times 10^{-3}$	$5.96 \times 10^{-4}$
10.50	$2.01 \times 10^{-3}$	$1.23 \times 10^{-4}$	12.00	$2.00 \times 10^{-3}$	$3.97 \times 10^{-4}$
	$3.01 \times 10^{-3}$	$1.78 \times 10^{-4}$		$3.09 \times 10^{-3}$	$6.04 \times 10^{-4}$
	$4.00 \times 10^{-3}$	$2.27 \times 10^{-4}$		$4.00 \times 10^{-3}$	$8.03 \times 10^{-4}$
	$5.02 \times 10^{-3}$	$3.08 \times 10^{-4}$		$5.01 \times 10^{-3}$	$1.09 \times 10^{-3}$

a.  $\mu = 0.1 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

Table A5、 $[\text{OH}^-] = 0.01\text{-}0.1\text{M}$ ， $\text{Co}(\text{edta})^-$ 錯合物與 taxifolin 氧化

反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

$[\text{OH}^-]$	$\text{Co}(\text{edta})^-$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$	$[\text{OH}^-]$	$\text{Co}(\text{edta})^-$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$
0.01	$4.00 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-4}$	0.05	$4.00 \times 10^{-3}$	$2.44 \times 10^{-4}$
	$5.00 \times 10^{-3}$	$1.48 \times 10^{-4}$		$5.04 \times 10^{-3}$	$3.25 \times 10^{-4}$
	$6.00 \times 10^{-3}$	$1.77 \times 10^{-4}$		$6.00 \times 10^{-3}$	$3.73 \times 10^{-4}$
	$7.01 \times 10^{-3}$	$2.03 \times 10^{-4}$		$7.05 \times 10^{-3}$	$4.47 \times 10^{-4}$
0.02	$4.04 \times 10^{-3}$	$1.63 \times 10^{-4}$	0.07	$4.01 \times 10^{-3}$	$3.22 \times 10^{-4}$
	$5.00 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-4}$		$5.04 \times 10^{-3}$	$4.05 \times 10^{-4}$
	$5.99 \times 10^{-3}$	$2.41 \times 10^{-4}$		$5.98 \times 10^{-3}$	$4.79 \times 10^{-4}$
	$7.00 \times 10^{-3}$	$2.82 \times 10^{-4}$		$7.05 \times 10^{-3}$	$5.62 \times 10^{-4}$
0.03	$4.02 \times 10^{-3}$	$1.93 \times 10^{-4}$	0.10	$4.00 \times 10^{-3}$	$4.12 \times 10^{-4}$
	$5.01 \times 10^{-3}$	$2.41 \times 10^{-4}$		$5.00 \times 10^{-3}$	$5.25 \times 10^{-4}$
	$6.00 \times 10^{-3}$	$2.88 \times 10^{-4}$		$5.98 \times 10^{-3}$	$6.24 \times 10^{-4}$
	$7.00 \times 10^{-3}$	$3.36 \times 10^{-4}$		$7.00 \times 10^{-3}$	$7.33 \times 10^{-4}$

a.  $\mu = 0.1 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ\text{C}$

# 附錄二

## (Appendix Two)