

私立東海大學應用化學研究所碩士論文

以密度泛函數理論對對苯酚及其衍生物的  
氧化反應之質子、氫原子及電子轉移反應機  
制之理論研究

Theoretical Study on the Mechanisms of  
Proton, Hydrogen, Electron Transfer of  
*p*-Hydroquinone and Derivatives

指導教授：佘亮博士、劉光華博士

研究生：吳俊賢撰

中華民國一百年六月

# 誌謝

感謝劉光華及佘亮老師在研究上悉心的指導，劉光華老師悉心的教導使我得以一窺計算化學領域的深奧，不時的討論並指點我正確的方向，且佘亮老師於日常生活做人做事的態度方面也讓我十分受教，我相信這會讓我在做人做事方面更謹慎，在此對二位致上最崇高的敬意。並感謝口試委員對論文所提供的建議與指正。

感謝東海化學系的栽培與照顧，感謝國科會的經費支持，也感謝實驗室的同學(正一、偉剛、淑亭、星憲、昇穎、承成)於生活和課業上的幫助，更感謝家人對我繼續深造的支持與鼓勵，讓我得以順利完成學業。

# 摘要

本研究利用 B3LYP/6-31G(d)理論計算方法探討對苯酚類衍生物與氫氧根離子、超氧陰離子進行質子轉移反應，與氧氣、超氧陰離子、 $\cdot\text{OOH}$  及氫氧自由基進行氫原子與電子轉移反應的機制。總共有十二個對苯酚類衍生物，可分為帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物與不帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物，這二種有明顯差異性。帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物和氫氧根離子多數都能進行質子轉移反應，帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物和超氧陰離子則很難進行質子轉移反應，帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物和氧氣進行電子轉移反應比氫原子轉移反應來得容易，帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物和超氧陰離子進行氫原子轉移反應比電子轉移反應來得容易，帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物和  $\cdot\text{OOH}$  及氫氧自由基都能進行氫原子及電子轉移反應。

活化能方面，2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫酸在水溶液中與氧氣進行氫原子轉移反應的活化能比在氣態中高出約7 ~ 18 kcal/mol，2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫酸與氧氣及  $\cdot\text{OOH}$  進行氫原子轉移反應的活化能差異不大，2,5-雙甲氧基氫醌-3-硫酸與氧氣進行氫原子轉移反應的活化能比2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫酸的活化能高。

# Abstract

The reaction mechanisms of proton transfer of *p*-hydroquinone and derivatives with  $\text{OH}^-$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ , hydrogen and electron transfer of *p*-hydroquinone and derivatives with  $\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\cdot\text{OOH}$  and  $\cdot\text{OH}$  are studied by B3LYP/6-31G(d) calculations. We have considered twelve different *p*-hydroquinone derivatives in total, which can be divided into two categories: with and without  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  substituent. These two categories are quite different. The proton transfer reactions of most  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  substituted *p*-hydroquinone derivatives with hydroxyl anion  $\text{OH}^-$  is thermodynamically favorable; whereas those with  $\cdot\text{O}_2^-$  is not. The electron transfer reactions of *p*-hydroquinone derivatives with  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  substituent and  $\text{O}_2$  are easier than their corresponding hydrogen transfer reaction; nevertheless, their hydrogen transfer reactions with  $\cdot\text{O}_2^-$  are easier than corresponding electron transfer reactions. *p*-hydroquinone derivatives with  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  substituent can also make hydrogen and electron transfer reactions with  $\cdot\text{OOH}$  and hydroxyl radical  $\cdot\text{OH}$ .

In aqueous solution, the activation energies of the hydrogen transfer reactions of 2,6-dimethoxyhydroquinone-3-mercaptoacetic acid with  $\text{O}_2$  calculated by PCM model in Gaussian09 are 7 ~ 18 kcal/mol higher than those in gas phase. Their hydrogen transfer reactions with  $\text{O}_2$  and  $\cdot\text{OOH}$  have similar activation energy barriers in gas phase. The activation energies of hydrogen transfer reactions of 2,5-dimethoxyhydroquinone-3-mercaptoacetic acid with the oxygen molecule, are in general higher than those of 2,6-dimethoxyhydroquinone-3-mercaptoacetic acid.

# 目 錄

摘 要.....	I
Abstract.....	II
目 錄.....	III
圖目錄.....	VI
表目錄.....	XI
縮寫表.....	XV
第一章 緒論.....	1
1-1 節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸(DMQ-MA).....	1
1-2 節 Ubiquinone(泛醌).....	5
第二章 理論及計算.....	8
2-1 節 初始法計算 (ab initio calculations).....	8
2-1-1 節 Born-Oppenheimer approximation.....	8
2-2 節 密度泛函數理論( Density Functional Theory ).....	10
2-3 節 使用方法.....	12
2-4 節 基底集合 (Basis sets).....	14
2-4-1 基底函數 (Basis function).....	14
2-4-2 節 分裂基底 (Split basis set).....	16
2-4-3 節 擴散函數 (Diffuse function).....	17

2-4-4 節 極化函數 (Polarized basis set) .....	17
2-5 節 Self-Consistent Reaction Field (SCRF) .....	19
2-5-1 節 Polarizable Continuum model (PCM) .....	19
2-6 節 計算方法 <sup>66-67</sup> .....	22
2-6-1 節 SCF 運算程序 .....	22
2-6-2 節 單點計算 .....	24
2-6-3 節 幾何優選 .....	24
2-6-4 節 簡諧頻率計算 .....	25
2-7 節 過渡態理論 (Transition State Theory) <sup>70</sup> .....	27
第三章 結果與討論 .....	29
3-1 節 十二個對苯酚衍生物質子轉移、氫原子與電子轉移反應的 反應能(0K)、標準反應自由能、標準反應焓之探討 .....	29
3-1-1 節 十二個對苯酚衍生物質子轉移反應的反應能 (0K)、標準反應自由能、標準反應焓之探討 .....	34
3-1-2 節 十二個對苯酚衍生物氫原子與電子轉移反應的反 應能(0K)、標準反應自由能、標準反應焓之探討 .....	43
3-2 節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫酸(DMQ-MA)及 2,6-雙甲氧基 氫醌在水溶液中各反應的反應能(0K)、標準反應自由能、標準反 應焓之探討 .....	67

3-3 節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸(DMQ-MA)及對苯酚衍生物反應活化能與複合物之探討 .....	79
3-3-1 節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸(DMQ-MA)及對苯酚衍生物反應活化能之探討.....	79
3-3-2 節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸(DMQ-MA)及對苯酚衍生物反應複合物之探討.....	95
第四章 結論.....	112
第五章 參考文獻 .....	114
第六章 附錄.....	120
附錄一 DMA-MA 之 X 光單晶繞射圖及鍵長圖 .....	120

# 圖目錄

圖 1- 1 2,6-雙甲氧基苯醌(DMQ)結構圖 .....	1
圖 1- 2 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫酸 (DMQ-MA) 結構圖 .....	2
圖 1- 3 DMQ-MA-Gln-Arg-Ome 結構圖 .....	4
圖 1- 4 DMQ-MA-Pro-Arg-Ome 結構圖 .....	4
圖 2- 5 STO 軌域的數學函數圖形 .....	15
圖 2- 6 GTO 軌域的數學函數圖形 .....	16
圖 2- 7 使用多個 GTO 來模擬 STO .....	16
圖 3- 8 十二個對苯酚衍生物示意圖 .....	29
圖 3- 9 反應式(1)、(2)、(7)、(8)能量示意圖 .....	37
圖 3- 10 反應式(3)、(4)、(9)、(10)能量示意圖 .....	37
圖 3- 11 反應式(5)、(6)、(11)、(12)能量示意圖 .....	38
圖 3- 12 反應式(13)、(20)、(27)、(34)能量示意圖 .....	49
圖 3- 13 反應式(14)、(21)、(28)、(35)能量示意圖 .....	49
圖 3- 14 反應式(15)、(22)、(29)、(36)能量示意圖 .....	50
圖 3- 15 反應式(16)、(23)、(30)、(37)能量示意圖 .....	50
圖 3- 16 反應式(17)、(24)、(31)、(38)能量示意圖 .....	51
圖 3- 17 反應式(18)、(25)、(32)、(39)能量示意圖 .....	51



圖 3-18 反應式(19)、(26)、(33)、(40)能量示意圖 .....	52
圖 3-19 化合物 Q <sub>2</sub> 、Q <sub>3</sub> 反應式(13)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	82
圖 3-20 化合物 Q <sub>2</sub> 反應式(13)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	82
圖 3-21 化合物 Q <sub>2</sub> 反應式(27)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	83
圖 3-22 化合物 Q <sub>2</sub> 在水溶液中反應式(13)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	83
圖 3-23 化合物 Q <sub>2</sub> 、Q <sub>3</sub> 反應式(14)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	84
圖 3-24 化合物 Q <sub>2</sub> 反應式(14)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	84
圖 3-25 化合物 Q <sub>2</sub> 反應式(27)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	85
圖 3-26 化合物 Q <sub>2</sub> 在水溶液中反應式(14)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	85
圖 3-27 化合物 Q <sub>2</sub> 、Q <sub>3</sub> 反應式(17)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	86
圖 3-28 化合物 Q <sub>2</sub> 反應式(17)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	86
圖 3-29 化合物 Q <sub>2</sub> 反應式 (31)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	

.....	87
圖 3- 30 化合物 $Q_2$ 在水溶液中反應式(17)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	87
圖 3- 31 化合物 $Q_2$ 、 $Q_3$ 反應式(18)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	88
圖 3- 32 化合物 $Q_2$ 反應式(18)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	88
圖 3- 33 化合物 $Q_2$ 反應式 (32)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	89
圖 3- 34 化合物 $Q_2$ 在水溶液中反應式(18)氫原子轉移反應活化能示意圖 .....	89
圖 3- 35 化合物 $Q_2$ 反應式(13)、(31)氫原子轉移反應能量示意圖 .....	93
圖 3- 36 化合物 $Q_2$ 反應式(14)、(32)氫原子轉移反應能量示意圖 .....	93
圖 3- 37 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(13)過渡態結構圖 .....	95
圖 3- 38 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(14)過渡態結構圖 .....	95
圖 3- 39 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(17)過渡態結構圖 .....	96
圖 3- 40 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(18)過渡態結構圖 .....	96
圖 3- 41 在氣態中化合物 $Q_3$ 反應式(13)過渡態結構圖 .....	97
圖 3- 42 在氣態中化合物 $Q_3$ 反應式(14)過渡態結構圖 .....	97

圖 3- 43 在氣態中化合物 $Q_3$ 反應式(17)過渡態結構圖.....	98
圖 3- 44 在氣態中化合物 $Q_3$ 反應式(18)過渡態結構圖.....	98
圖 3- 45 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(27)過渡態結構圖.....	99
圖 3- 46 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(28)過渡態結構圖.....	99
圖 3- 47 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(31)過渡態結構圖.....	100
圖 3- 48 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(32)過渡態結構圖.....	100
圖 3- 49 在水溶液中化合物 $Q_2$ 反應式(13)過渡態結構圖....	101
圖 3- 50 在水溶液中化合物 $Q_2$ 反應式(14)過渡態結構圖....	101
圖 3- 51 在水溶液中化合物 $Q_2$ 反應式(17)過渡態結構圖....	102
圖 3- 52 在水溶液中化合物 $Q_2$ 反應式(18)過渡態結構圖....	102
圖 3- 53 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(13)複合產物結構圖....	103
圖 3- 54 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(14)複合產物結構圖....	103
圖 3- 55 在氣態中化合物 $Q_3$ 反應式(13)複合產物結構圖....	104
圖 3- 56 在氣態中化合物 $Q_3$ 反應式(14)複合產物結構圖....	104
圖 3- 57 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(27)複合反應物結構圖	105
圖 3- 58 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(27)複合產物結構圖....	105
圖 3- 59 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(31)複合反應物結構圖	106
圖 3- 60 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(31)複合產物結構圖....	106
圖 3- 61 在氣態中化合物 $Q_2$ 反應式(28)複合反應物結構圖	107

圖 3- 62 在氣態中化合物  $Q_2$  反應式(28)複合產物結構圖...107

圖 3- 63 在氣態中化合物  $Q_2$  反應式(32)複合反應物結構圖 108

圖 3- 64 在氣態中化合物  $Q_2$  反應式(32)複合產物結構圖...108

圖 3- 65 在水溶液中化合物  $Q_2$  反應式(17)複合產物結構圖 109

圖 3- 66 在水溶液中化合物  $Q_2$  反應式(18)複合產物結構圖 109

# 表目錄

表 一	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	34
表 二	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	34
表 三	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	39
表 四	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	39
表 五	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol).....	41
表 六	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol).....	41
表 七	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	43
表 八	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	43
表 九	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	46
表 十	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	46
表 十一	Standard change of reactions in Gibbs free energy	

	calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)	54
表 十二	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)	54
表 十三	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)	57
表 十四	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)	57
表 十五	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)	60
表 十六	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)	60
表 十七	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)	63
表 十八	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)	63
表 十九	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)	67
表 二十	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)	67
表 二十一	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)	67

表 二十二	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol) .....	68
表 二十三	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol) .....	68
表 二十四	Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol) .....	68
表 二十五	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol) .....	70
表 二十六	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol) .....	70
表 二十七	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol) .....	70
表 二十八	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol) .....	70
表 二十九	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol) .....	72
表 三十	Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol) .....	72
表 三十一	Standard change of reactions in enthalpy calculated	

	with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol).....	73
表 三十二	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol).....	73
表 三十三	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol).....	73
表 三十四	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol).....	73
表 三十五	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol).....	75
表 三十六	Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol).....	75
表 三十七	Change of reactions in activation energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	79
表 三十八	Change of reactions in activation energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol) .....	79
表 三十九	Change of reactions in activation energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol).....	80



## 縮寫表

英文縮寫	英文全名
E	Energy
H	Enthalpy
G	Gibbs free energy
AE	Activation energy
Arg (R)	Arginine
CI	Configuration interaction
CGTO	Contracted Gaussian-type orbital
DFT	Density Functional Theory
DNA	Deoxyribonucleic acid
DMQ	2,6-Dimethoxy- <i>p</i> -benzoquinone
DMQ-MA	2,6-Dimethoxyhydroquinone -3-mercaptoacetic acid
EPR (ESR)	Electron Paramagnetic (Spin) Resonance
Gln (Q)	Glutamine
GTO	Gaussian type orbital

GGA	Generalized gradient approximation
HF	Hartree-Fock
HFR	Hartree-Fock-Roothaan
MP2	2nd order Møller-Plesset perturbation method
MO	Molecular orbital
PCM	Polarizable Continuum model
Pro (P)	Proline
RNA	Ribonucleic acid
SAS	Solvent Accessible Surface
SCRF	Self-consistent Reaction Field
SES	Solvent Excluding Surface
STO	Slater type orbital
VDW	Van der Waals Surface

# 第一章 緒論

本研究主要是運用量子理論的計算方法，對對苯酚衍生物的質子轉移反應、氫原子轉移反應、電子轉移反應，與氧氣、超氧陰離子、 $\cdot\text{OOH}$ 、氫氧自由基反應的可能性進行理論研究。

## 1-1節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸(DMQ-MA)

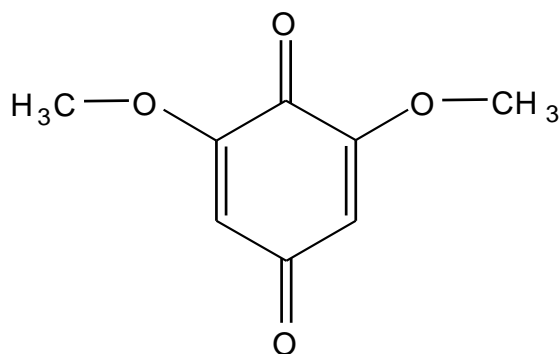
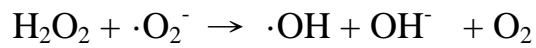
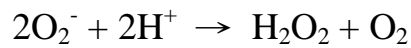
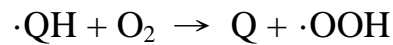
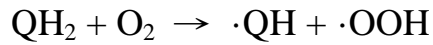


圖 1-1 2,6-雙甲氧基苯醌(DMQ)結構圖

1952 年 D. J. Cosgrove 等人由小麥胚芽中提煉出 2,6-雙甲氧基苯醌 (2,6-Dimethoxy-*p*-benzoquinone, DMQ)<sup>1</sup>；1983 年 R. Pethig 等人將維他命 C (L-ascorbic acid) 與 DMQ 混合，產生維他命 C 與半醌 (semiquinone) 自由基，對 ascites (腹水癌) 的老鼠產生細胞毒性<sup>2-3</sup>。也有其他報告顯示苯醌極易接受電子<sup>4-7</sup>，而形成帶有自由基的半醌或氫醌 (hydroquinone)；此兩者皆可將電子傳給氧氣而形成具有強氧化

力的帶氧物種 (oxygen species)，如超氧陰離子 (superoxide anion) 和過氧化氫 (hydrogen peroxide)。當有亞鐵離子 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) 在的情況下，易催化過氧化氫而產生氫氧自由基 (hydroxyl radical)



$\text{QH}_2$  : Hydroquinone

$\cdot\text{QH}$  : semiquinone

Q : quinone

這些活性氧以及半醌自由基都有破壞生物分子的能力，如切斷 DNA、RNA 或脂質形成過氧化物質 (peroxidation)，破壞細胞膜而造成細胞死亡<sup>7-10</sup>。

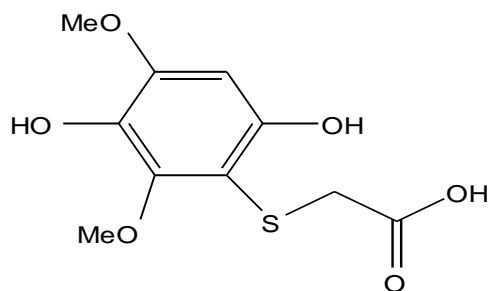


圖 1- 2 2,2,6,6-雙甲氧基氮醌-3-硫醋酸 (DMQ-MA) 結構圖

由於 DMQ 的水溶性不佳，1990 年 L. Sheh 發展出 2,6-雙甲氧基苯醌的衍生物<sup>11</sup>，2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸(2,6-Dimethoxyhydroquinone-3-mercaptoacetic acid, DMQ-MA)，增進了 DMQ 的水溶性，且此 DMQ-MA 的細胞毒性較 DMQ 優越。1992 年則進一步將 DMQ-MA 接上胺基酸衍生物<sup>12-15</sup>。從體外實驗(in vitro)的報告中顯示，對人類肺腺癌細胞株(PC-9)及口腔上皮癌細胞株具有良好的抑制效果<sup>16</sup>。

利用胜肽或放射標識單株抗體 (monoclonal antibody)<sup>17-19</sup> 來攜帶藥物至目標區，用以提高藥物對目標區的功效，並避免傷害周圍的正常細胞，是抗癌藥物的發展趨勢。有些報告指出，癌細胞表面的平均電價與正常細胞表面的平均電價有所不同。1956 年，E. J. Ambrose 提出老鼠腎臟癌細胞表面的負電價密度是正常細胞的兩倍<sup>20</sup>。而 J. N. Mehrishi 於 1970 年的報告中提到帶電價不同的藥物，經由癌細胞表面電價密度的改變，可達到抑制癌細胞生長的作用<sup>21</sup>。

根據以上的理論，利用 Arg(Arginine)側鏈在生理溶液的 pH 值(約 7.4)中帶正電價，而以含有 Arg 的胜肽與 DMA-MA 耦合，不但可加強其水溶性也可用於抗癌試劑研究。

其中苯醌衍生物 DQRO(DMQ-MA-Gln-Arg-OMe)和 DPRO(DMQ-MA-Pro-Arg-OMe)進行 EPR 實驗，探討其自由基的訊號。(DMQ-MA-Gln-Arg-OMe 和 DMQ-MA-Pro-Arg-OMe 由蔡佩如和

吳宜靜學妹合成。)

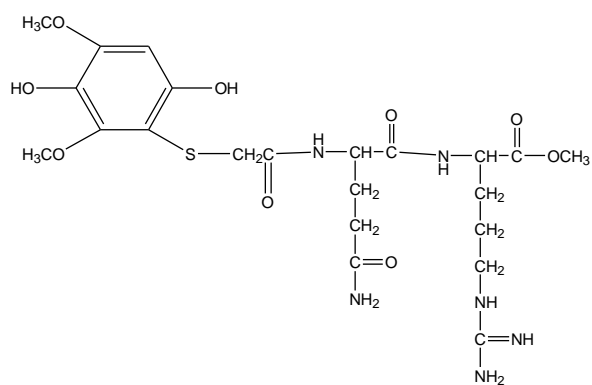


圖 1-3 DMQ-MA-Gln-Arg-Ome 結構圖

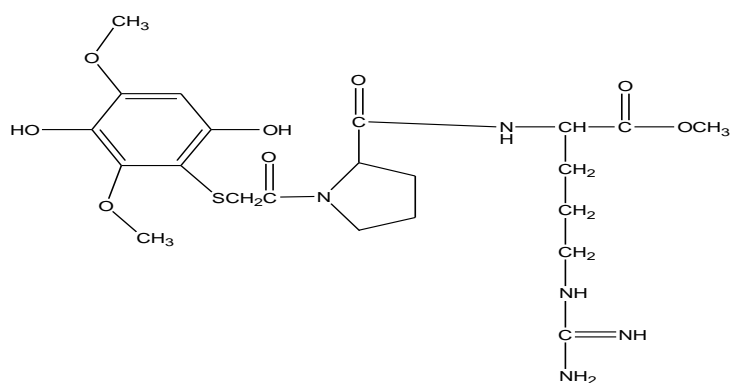


圖 1-4 DMQ-MA-Pro-Arg-Ome 結構圖

## 1-2節 Ubiquinone(泛醌)

泛醌存在於多數真核細胞中，尤其是線粒體。它是呼吸鏈組成之一；其在線粒體內膜上的含量遠遠高於呼吸鏈其他組成的含量，而且脂溶性使它在內膜上具有高度的流動性，特別適合作為一種流動的電子傳遞體。

對生物細胞來說超氧陰離子和氫氧自由基是有害的，因為他們會引起自由基連鎖反應，藉由自由基的產生會導致細胞成分破壞或直接與生物分子發生相互作用<sup>22</sup>。這兩種活性氧是最有可能成為線粒體呼吸作用中所產生的有害副產品<sup>23-24</sup>。有研究報告指出<sup>24-25</sup>，大部分超氧化物的產生是在試管培養的離體線粒體實驗中觀察到的，檢測活性氧所使用的指標是電子傳遞體本身，因此會有假陽性或陰性結果<sup>26-27</sup>。然而，在活體內培養線粒體也有超氧化物的產生<sup>24</sup>。

在生物能不變的線粒體中是觀測不到活性氧的產生<sup>27-28</sup>，但加了能和呼吸鏈的電子傳遞體起反應的化合物後就很明顯<sup>29</sup>，例如，抗黴素 A，其能抑制線粒體的 Q-循環。氧氣單電子還原作用的主要原因可能是其過氧化特性，因此，抗癌藥物的雙氫胺蒽醌和蒽環類化合物，其可替代天然泛醌在氧化還原酵素的醌類還原中心<sup>30-32</sup>。

在生物學上泛醌是重要的輔酶。其特性已經有很多研究，在過去

十幾年已經發展出一些研究醌類特性的實驗和理論。然而，在生物系統上泛醌的作用，特別是泛醌和氧氣之間的相互作用，由於生物體的複雜性和實驗技術的限制，仍然不是很明確。除了作為呼吸作用中眾所皆知的電子和質子介質，泛醌往往被認為是超氧陰離子的來源<sup>33-35</sup>，其能直接破壞細胞或通過質子漏，減少三磷酸腺苷的產生。雖然沒有直接的實驗證據，一些研究人員認為，半醌負離子自由基與氧氣之間可以通過電子轉移發生反應，生成超氧陰離子<sup>36-37</sup>，然而，也有研究顯示泛醌可以作為抗氧化劑清除超氧陰離子<sup>38</sup>。

在生物體系中泛醌的作用是很複雜的，前面提到的研究都沒有一個明確的結果。密度泛函理論 (DFT)<sup>39-45</sup> 已被證實能夠提供準確的分子結構、電子能量和振動頻率，在過去十幾年一些醌類系統的理論研究已經展開，大部分理論研究的重點在醌類的電子特性和電子傳遞作用<sup>46-51</sup>，有一小部分是研究泛醌和氧氣之間的相互作用，特別是醌和氧氣之間電子轉移和氫原子轉移的反應。

本篇則是利用量子理論的計算方法，選取 2,6-雙甲基氫醌-3-硫醋酸 (2,6-Dimethoxyhydroquinone -3-mercaptoacetic acid)，簡稱 DMQ-MA 及對苯酚衍生物，及一連串反應式來探討其反應能  $\Delta E(0K)$ 、標準反應自由能 ( $\Delta G^0$ )、標準反應焓 ( $\Delta H^0$ )，是否能進行反應，反應包含質子、氫原子、電子轉移，與氧氣、超氧陰離子、 $\cdot OOH$ 、



氫氧自由基反應，期望能找其出反應途徑。也試著找出反應的過渡態來說明其反應的可能性。

## 第二章 理論及計算

### 2-1 節 初始法計算 (ab initio calculations)

在解薛丁格方程式(Schrödinger Equation)時，可以使用初始法計算(ab initio calculations)及半經驗方法(semi-empirical method)兩種方式。所謂的初始法是指運算時只使用到原子序及一些基本的常數，而半經驗方法則是摻入實驗的數值將能量算符(Hamiltonian operator)予以簡化。

首先介紹量子力學之基本概念，也就是Born-Oppenheimer approximation如何簡化分子內的原子核運動問題。

#### 2-1-1 節 Born-Oppenheimer approximation

假設原子核與電子均為點質量，並忽略自旋軌域耦合 (spin-orbital coupling) 作用以及其他相對論效應，分子之Hamiltonian 可表示成：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_a \frac{1}{m_a} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_a \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_a Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_a \sum_i \frac{Z_a e^2}{r_{i\beta}} + \sum_j \sum_{i > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

(1) 式中之  $\alpha$ 、 $\beta$  指原子核， $i$ 和 $j$ 代表電子。第一項為原子核的動能運算子；第二項為電子之動能運算子，第三項為原子核與原子核之間的排斥力， $r_{\alpha\beta}$ 為原子核  $\alpha$  (原子序 $Z_\alpha$ )與原子核  $\beta$  (原子序 $Z_\beta$ )之間的距離；第四項為原子核與電子之間的吸引力， $r_{i\alpha}$ 為原子核  $\alpha$ 與電子 $i$ 之

間的距離；最後一項表示電子與電子之間的排斥力， $r_{ij}$ 為電子i與電子j之間的距離。

簡化(1)式之第一步驟即在於將原子核以及電子的運動分開處理。因為一個原子核的質量遠大於一個電子質量，相較之下，電子運動較原子核快許多，顯然可以合理假設當電子運動時，原子核幾乎不動。而電子分布僅與原子核瞬間位置有關，與原子核之運動速度無關。Born-Oppenheimer近似法在於保持原子核固定之條件下所得的Schrödinger方程式，

$$\hat{H}_{ele} \psi_{ele} = E_{ele} \psi_{ele} \quad (2)$$

$E_{ele}$ 是電子的能量，包含了原子核與原子核的排斥力

## 2-2 節 密度泛函理論( Density Functional Theory )

本研究使用的密度泛函理論(DFT)即是屬於初始法中的一種，其乃是針對電子的機率密度( $\rho$ )做運算。以一個含 $n$  個電子的系統來說明，在 $\mathbf{r}$ 空間中的總電子密度是 $\rho(\mathbf{r})$ ，給定其函數 $\rho(\mathbf{r})$ 就能求得該電子密度所對應的能量 $E$ ，此時 $E$  即為電子密度的泛函數，以 $E[\rho]$ 符號表示之，則展開式如下：

$$E[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \int \varphi_i^*(\mathbf{r}_1) \nabla_1^2 \varphi_i(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \sum_{I=1}^N \int \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{I1}} \rho(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{XC}[\rho] \quad (3)$$

第一項為電子的動能，第二項描述電子與原子核之相互吸引，第三項是總電荷分佈在 $\mathbf{r}_1$ 、 $\mathbf{r}_2$  空間中所產生的庫倫作用力，最後一項是系統的交換-相關能量(exchange-correlation energy)。若干年來對其已有許許多多的探討，也發展出許多方法，像是純粹利用電子密度處理的方法稱做local methods，或是利用電子密度梯度的方法(generalized gradient approximation, GGA)，除此之外也有將 DFT 方法及 Hartree-Fock 方法相結合的混合方法(hybrid Density Functional methods)。對於交換-相關能量的獲得方法有幾種不同的近似函數，因此為DFT 誤差的主要來源。DFT 的方法有別於Hartree-Fock 的方

法是不使用波函數，而是用電子的機率密度來做計算。DFT方法的優點是其計算量比傳統考慮電子相關效應的configuration interaction (CI)、Møller-Plesset2(MP2) 方法來得小，更節省時間。但此理論有一較大的缺陷之處，其交換-相關能量是近似泛函數，而且沒有系統的改進方法。

## 2-3 節 使用方法

本研究採用量子化學計算軟體 Gaussian 09<sup>52</sup>，以密度泛函數理論之 B3LYP<sup>53</sup> 泛函數為計算方法。B3LYP 是一種混合交換-相關泛函數，將 Becke 三參數交換泛函數與 LYP 相關泛函數做計算，計算公式如下：

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0.72 \times B88 + 0.08 \times S + 0.81 \times LYP88 + 0.19 \times VWN + 0.2 \times \text{exact exchange energy} \quad (4)$$

其中，B88 是 Becke 1988 交換泛函數<sup>54</sup>，S 是局部自旋交換 (local spin density exchange) 泛函數<sup>55-56</sup>，LYP88 是 Lee、Yang、Parr 1988 相關泛函數<sup>57-59</sup>，VWN 是局部自旋密度 (LSD) 相關泛函數<sup>60</sup>。泛函數 B3LYP 是由 Becke 在 1993 年推導而成<sup>61</sup>，Becke 三參數混合泛函數，原始計算公式如下：

$$A * E_X^{Slater} + (1 - A) * E_X^{HF} + B * \Delta E_X^{Becke} + E_C^{VWN} + C * \Delta E_C^{non-local} \quad (5)$$

利用 LYP 表示非侷域相關能 (non-local correlation energy)，利用 VWN functional III 表示侷域相關能 (local correlation energy)，由於 LYP 本身包含侷域及非侷域項，所以相關泛函數可以表示成

$$C * E_C^{LYP} + (1 - C) * E_C^{VWN} \quad (6)$$

利用 Hatree-Fork 相關泛函數與 DFT 交換-相關泛函數進行混合之後的泛函數，計算所得到的修正能量為 HF 交換能與 DFT 交換

-相關能混合之後的結果。

## 2-4 節 基底集合 (Basis sets)

### 2-4-1 基底函數 (Basis function)

在計算化學中，我們用一組基底函數的線性組合來近似分子軌域 (molecular orbital, MO)  $\phi_i$ ，其數學形式如下

$$\phi_i = \sum_r^N C_{ri} X_r \quad (7)$$

$\chi_r$  為基底函數(basis function)， $C_{ri}$  為係數。一般常用的基底函數有兩種，一種為Slater type orbital (STO)<sup>62</sup>，另一種則是Gaussian type orbital (GTO)<sup>63</sup>，STO 以極座標表示的數學式如下：

$$X_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \phi) = N Y_{l,m}(\theta, \phi) r^{n-1} e^{-\xi r/a_0} \quad (8)$$

STO 函數主要由歸一化常數(normalization constant)  $N$ 、徑項函數  $r^{n-1} e^{-\xi r/a_0}$  與球諧波函數(spherical harmonics)  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  的乘積所組成。其中， $r$  代表的是電子到原子核的距離， $n$  是主量子數(principal quantum number)， $\xi$  與有效核電荷(effective nuclear charge)有關，稱為軌域指數(Orbital Exponent)， $a_0$  為波爾半徑( $a_0 = 0.5291772083 \text{ \AA}$ )， $l$  及  $m$  則分別代表此原子軌域的角動量子數(angular momentum



quantum number)及磁量子數(magnetic quantum number)。此種STO在近核區域及遠核區域，STO 對電荷分佈有很合理及正確的描述，然而此種軌域的雙電子積分較複雜也較困難。

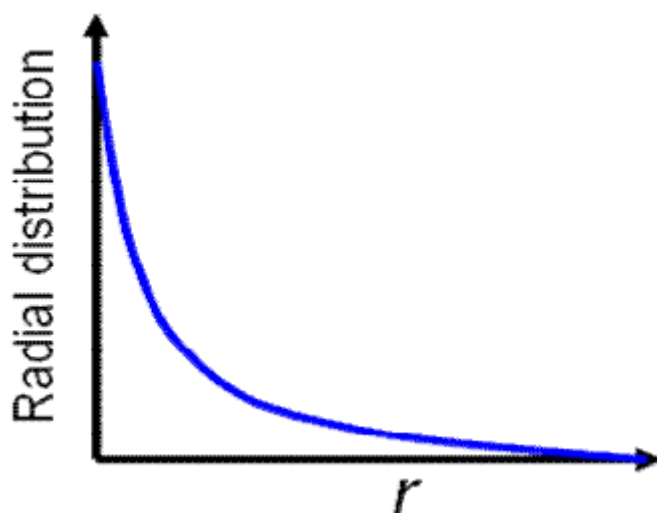


圖 2- 5 STO 軌域的數學函數圖形

簡化此積分的計算，以GTO 取代STO。

GTO 形式為

$$X_{\xi,n,l,m}(r, \theta, \phi) = NY_{l,m}(\theta, \phi)r^{2n-2-l}e^{-\xi r^2} \quad (9)$$

此GTO 的優點是兩函數乘積可為另一GTO，大大簡化了電子積分，但GTO 在近核區域及遠核區域，無法像STO 般合理及正確的描述電子行為。彌補的方式是以數個指數不同的GTO 的線性組合來模擬一個STO 函數。

$$\Psi_{STO} \sim \sum_i c_i \phi_{GTO}(\xi_i) \quad (10)$$

其中  $c_i$  為係數， $\xi_i$  為高斯函數的指數部份，當進行分子軌域計算時，不隨之改變。上述之方程式亦稱為收縮 Gaussian 形式軌域 (contracted Gaussian-type orbital, CGTO)。

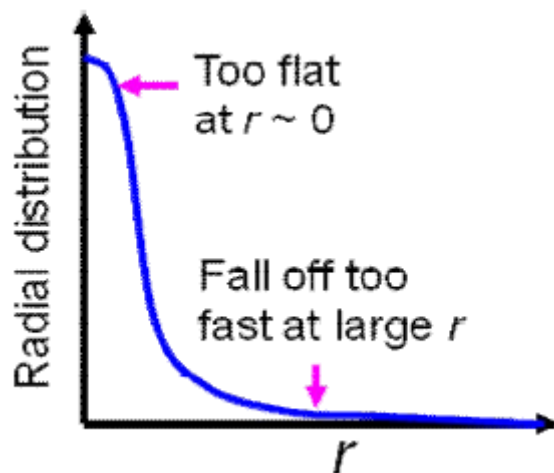


圖 2- 6 GTO 軌域的數學函數圖形

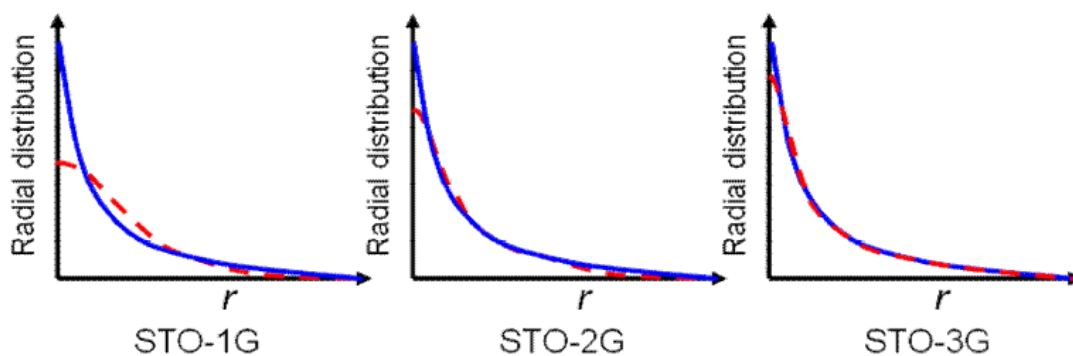


圖 2- 7 使用多個 GTO 來模擬 STO

## 2-4-2 節 分裂基底 (Split basis set)

所謂的分裂基底，以6-31G基底函數為例子，其中6 的意義為在內層原子軌域(inner shell)中，以一個含單一軌域指數 $\zeta$ (single zeta)之Slater 形式的軌域表示一個原子軌域，而此Slater 形式軌域則由6 個CGTO 組合而成，31 的意義為：在價層原子軌域(valence atomic orbital)中，每個原子軌域分裂(split-valence)為二個STO，也就是每個原子軌域有二個軌域指數 $\xi$  (double zeta)，其中一個STO 由3 個CGTO組合而成，另一個STO 是以一個CGTO 表示。

### 2-4-3 節 擴散函數 (Diffuse function)

擴散函數 (diffuse function) 的表示方式為+記號，是與標準的價層軌域函數的大小相比而言，為一個擁有s 軌域型態或p 軌域型態的放大函數。因此，加入擴散函數之後，軌域會擁有更大的空間，可以供給電子佔據。含有擴散函數的基底函數組，對於電子離原子核較遠的系統非常的重要。這些系統包括：含有不成對電子的分子系統，陰離子系統以及含有特定負電荷的分子系統，如激發態系統，含低游離能的系統等等。

### 2-4-4 節 極化函數 (Polarized basis set)

極化性基底函數組(polarized basis set)的特色，是在對每個原子軌域的描述中，加入較其在基態(ground state)所需要，含有較高角動量(angular momentum)的軌域型態。舉例來說，在極化性基底函數組中，對碳原子加上d軌域型態的函數，對過渡金屬則加上f軌域型態的函數。甚至，有些種類的極化性基底函數組，會對氫原子加上p軌域型態的函數。 $(d', p')$ 與 $(d, p)$ 的差別在於d軌域型態函數與p軌域型態函數上的指數項大小不同，指數較大者如N、F、O，具有較小的擴散空間，在具有陰電性強的原子上會採用此種基底函數<sup>64</sup>。

## 2-5 節 Self-Consistent Reaction Field (SCRF)

計算化學在處理溶劑效應時一般分為兩種，第一種為直接考慮溶劑分子與溶質分子進行全電子計算，但是這種方式會造成計算量龐大。第二種方法為將溶劑視為一介質，溶質處在介質裡面，此方法將溶劑視為一整體，而影響溶劑與溶質作用的主要因素為介電常數( $\epsilon$ )。

Self-consistent Reaction Field (SCRF)為Gaussian軟體處理溶劑效應時常用的方法，其中包含了兩種主要模型

(1) Onsager model

(2) Polarizable Continuum model

此兩種模型，溶劑皆視為介質與溶質作用。在此篇論文中我們是使用Polarizable Continuum model (PCM)來處理溶劑效應。

### 2-5-1 節 Polarizable Continuum model (PCM)

PCM 模型<sup>65</sup>與Onsager 模型不同的地方在於，Onsager 模型是假設溶劑存在於球形腔體內，而PCM 模型對於腔體表面的模擬分成三種方式

1. Solvent Excluding Surface (SES)

腔體由球型原子所構成，球與球之間的空隙則自動填補，使

表面趨於平滑。

## 2. Van der Waals Surface (VDW)

腔體由原子的凡德瓦爾半徑所構成，原子與原子之間的空隙則不進行填補。

## 3. Solvent Accessible Surface (SAS)

將溶劑的半徑也考慮進去而描繪出的腔體構形。

PCM 模型將分子在溶液中的自由能分為三項：

$$\Delta G_{sol} = \Delta G_{cavity} + \Delta G_{dispersion} + \Delta G_{elec} \quad (11)$$

$\Delta G_{elec}$  為靜電能， $\Delta G_{dispersion}$  為分子的分散斥力能， $\Delta G_{cavity}$  為腔體的自由能，能量的描述須藉由cavity，而cavity 的能量大小是受凡德瓦爾作用影響，描述方式可藉由下面兩種

$$\begin{aligned} G_{cavity} + \Delta G_{dispersion} &= \gamma SAS + \beta \\ G_{cavity} + \Delta G_{dispersion} &= \sum_i^{atoms} \xi_i S_i \end{aligned} \quad (12)$$

第一種是藉由腔體面積描述，在這裡以SAS 腔體面積為例子，因為溶質假想成cavity，而cavity 與溶劑作用面就是SAS 介面，所以能量大小與作用面積成正比關係，第二種是藉由各原子來描述，利用 $\xi$  常數來表示各個原子的不同，而 $\xi$  常數是藉由實驗方式所取得。而在SCRF方法裡頭靜電能 $\Delta G_{elec}$  的描述為

$$\Delta G_{elec}(\mu) = -\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{\mu^2}{a^3} \left[ 1 - \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \frac{2\alpha}{a^3} \right]^{-1} \quad (13)$$

其中 $\mu$  為偶極矩， $\varepsilon$ 介電常數， $\alpha$ 為分子極化能力，因此可歸納出 $\Delta G_{cavity}$ 與 $\Delta G_{dispersion}$  與腔體面積大小有關， $\Delta G_{elec}$  則與溶劑介電常數與分子極化能力有關。

## 2-6 節 計算方法<sup>66-67</sup>

量子力學需透過電腦程式將數學公式轉換成可在電腦執行之計算，而建立這些電腦程式需考慮兩項因素：一、計算之時間與電算資源必須具有效率。二、為因應各種不同分子之計算，程式必須以可調整方式建構。程式係由兩種邏輯元素 (logic element) 所架構而成，一為程式元素 (program element)，另一為大量儲存元素 (mass storage element)。大量儲存元素是由數個邏輯單元 (logic unit) 所構成，而程式元素中之每一單元均針對特定功能所設計。程式中，各單元間由控制程式 (control program) 所串連，且經由各個不同之大量儲存單元之雙向存取交換資料。

此單元部分主要探討電算過程及相關理論，分為：

- (1) SCF 運算程序
- (2) 單點計算 (single point calculation)
- (3) 幾何優選 (geometry optimization)
- (4) 簡諧頻率計算

### 2-6-1 節 SCF 運算程序

Roothaan 方程式是 Hartree-Fock 分子軌道模型的擴展，有時也稱



為 Hartree-Fock-Roothaan 方程式或簡稱 HFR 方程式。提供近似的方法進行簡單計算。這種方法只需要任意的起始構型，不需要標準正交化。這種方法是 Clemens Roothaan 和 George G. Hall 在 1950 年代早期獨立發展的。所以有時也稱為 Roothaan-Hall 方程式。這種方法能夠簡化一個分子系統自洽場的形式，在簡化形式中，Roothaan 方程式可以寫成：

$$FC = SC \varepsilon \quad (14)$$

其中的 F 被稱為 Fock 矩陣，C 是矩陣的係數，S 是這個方程組的交迭矩陣， $\varepsilon$  是矩陣的軌道能。

欲解 Roothaan 方程式，需經由自洽場 (SCF) 之程序來處理。SCF 之處理程序，首先輸入一特定分子幾何與基礎函數之資料，然後計算所需要之積分， $S_{\mu\nu}$ 、 $H_{uv}^{core}$  與  $\langle uv | \sigma\lambda \rangle$  (雙電子積分)。再來將 S 矩陣做對角線化，得到一轉換矩陣 X，並利用半經驗性分子軌域理論 (semi-empirical molecular orbital calculation) 得到一初始猜測，矩陣 P，而後經由所得之矩陣 P、雙電子積分與  $H^{core}$  產生 Fock 矩陣 F。求得 F 之後，即可進行解 Roothaan 矩陣方程式之步驟，然後得到一新的矩陣 C。而此矩陣 C 於下一步驟中，又重新組合出另一套新的矩陣 P，若當次 (N) 所得之矩陣 P 與前次 (N-1) 所得矩陣 P 之差值已達所設定之標準內，稱之為達到收斂 (convergence) 門檻，然後

即可進入下一步求總能量 $\epsilon_0$ ，倘若差值未達到標準內，則重複前述之步驟，繼續下一輪迴之程序，一直達到所設定之收斂標準。若一直發生無法達到收斂標準，則稱之為SCF 收斂失敗，此時需再以其他方法解決。

## 2-6-2 節 單點計算

此方式的意思為，在ab initio 分子軌域理論計算中，分子幾何結構保持固定不變之計算。於計算開始之際，同樣先指定計算方法及所用之基礎函數，再給予分子幾何結構之資料，稱之為Z 矩陣（z-matrix），然後再指明分子系統之電荷與自旋多重性（spin multiplicity）。而當完成上一單元之SCF 程序，即可繼續完成所設定之幾何結構下的分子總電子能、分子軌域以及軌域能量等等。

## 2-6-3 節 幾何優選

幾何優選動作之目的，在於找尋位能曲面上之駐留點（stationary point）之幾何結構。將分子之起始幾何與基礎函數決定之後，由電腦程式執行，直到一個迴圈（loop），同樣先解SCF 程序，再求總能量

與波函數，接著利用波函數解能量之一次微分，稱為能量梯度 (energy gradient)。而解能量梯度之過程以微分趨近於0 之結構為依歸。而能量梯度之定義為：

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial R} = & \sum_u \sum_v P_{uv} \left( \frac{\partial H_{uv}^{core}}{\partial R} \right) + \frac{1}{2} \sum_u \sum_v \sum_\sigma \sum_\lambda P_{uv} P_{\sigma\lambda} \left( \frac{\partial}{\partial R} \right) (\mu\nu | \sigma\lambda) \\ & + \left( \frac{\partial E^{nr}}{\partial R} \right) - \sum_u \sum_v W_{uv} \left( \frac{\partial S_{uv}}{\partial R} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

其中  $W_{\mu\nu}$  為能量加權密度矩陣 (energy-weighted density matrix)

$P_{\mu\nu}$  為密度矩陣， $S_{\mu\nu}$  為重疊矩陣， $H_{\mu\nu}^{core}$  為core-Hamiltonian 矩陣， $E^{nr}$  為原子核間之排斥位能， $\langle \mu\nu | \sigma\lambda \rangle$  為雙電子積分。

## 2-6-4 節 簡諧頻率計算

簡諧頻率計算對於理論研究計算而言，扮演著檢驗結果的角色。由於幾何優選之計算結果，只代表位能曲面上之駐留點，但是不見得為區域最小值 (local minimum)，也有可能為過渡態 (transition state)，或其他鞍點 (saddle point)，所以利用簡諧頻率計算之結果來判斷，所得到之駐留點是屬於哪一種。簡諧頻率計算可以得到分子所有的振盪模式 (vibration mode) 之頻率值 (線型分子有  $3N-5$  個，非線型有  $3N-6$  個， $N$  為原子數目)、對稱、強度、位移量等等。若為區域最

小值，則其結果為所有頻率值都為正值，但是若發生所有的頻率值有一為負值或稱為虛根，則為過渡態，或其他鞍點，所以藉由簡諧頻率計算，可以幫助化學反應之探針。除了確認狀態之外，簡諧頻率計算亦可以提供許多熱力學或動力學方面的資訊，如：零點振動能（ZPVE）、焓（enthalpy）、動力同位素效應（kinetic isotope effect；KIE）等，並且提供不同溫度之修正。一般利用簡諧振盪頻率（harmonic vibrational frequencies）計算所得到之振盪頻率值，因為以簡諧運動之模式計算，而無考慮到非簡諧部分修正項，所以得到比實際值約高出10%，故由簡諧振盪頻率計算所得之值需乘以一校正係數<sup>68-69</sup>（scaling factor），使得計算與真實的結果相近。

## 2-7 節 過渡態理論 (Transition State Theory) <sup>70</sup>

當一分子或晶體結構被建立後，它必須經過調整修正，將其帶進一穩定幾何結構(即能量最小值)；而過渡態是一駐點，在某一方向(即反應路徑方向)為能量最大值，但在其他方向都是能量最小值。在化學反應過程中，能量會改變，從反應物開始，能量增加直到一最大值，然後下降到產物的能量值，沿反應路徑的最大能量與反應物能量之差，就是我們所謂的活化能，而在此能量最大值的結構，我們稱為過渡態。得到的過渡態結構，是很難去證明是否為真正的過渡態，所以必須對其進行頻率分析；真正的過渡態將只有一個虛頻，且其振動模式應與反應路徑相關，而其他的頻率是正實數；若含有兩個或以上的虛頻，則不是真正的過渡態。

過渡態理論或活化複合物理論<sup>71</sup>提供了一個簡單的形式，經由混合位能曲面重要部分和統計動力學來獲得熱力學速率常數。過渡態理論除了以Born-Oppenheimer 近似法為假設之外，另外還基於三個基本假設：

第一、 假設在相空間裡存在一個將反應物與產物區隔開的介面，而此區隔的介面就落在過渡態，即於一相連於反應物與產物之位能曲面中最低能量路徑之最大值。任一由反應物為起始端之反應路徑

經過此介面，均被假設形成產物。所以通常上述被稱為非在交錯規則 (non-recrossing rule)。

第二、假設反應物與產物之平衡仍保持為波茲曼能量分佈 (Boltzmann energy distribution)。

第三、反應系統的溫度與活化複合物之波茲曼能量分佈有關，而活化複合物之定義為分子組成接近過渡態之超分子 (supermolecular)。

### 第三章 結果與討論

本研究有12個對苯酚衍生物包括DMA-MA，對其進行質子、氫原子、電子轉移反應的反應能(OK)、標準反應自由能、標準反應焓進行探討，為了可以更清楚的表達，將各化合物及反應式標上代號，以下將在提到化合物及反應式時使用代號。

#### 3-1 節 十二個對苯酚衍生物質子轉移、氫原子與電子轉移反應的反應能(OK)、標準反應自由能、標準反應焓之探討

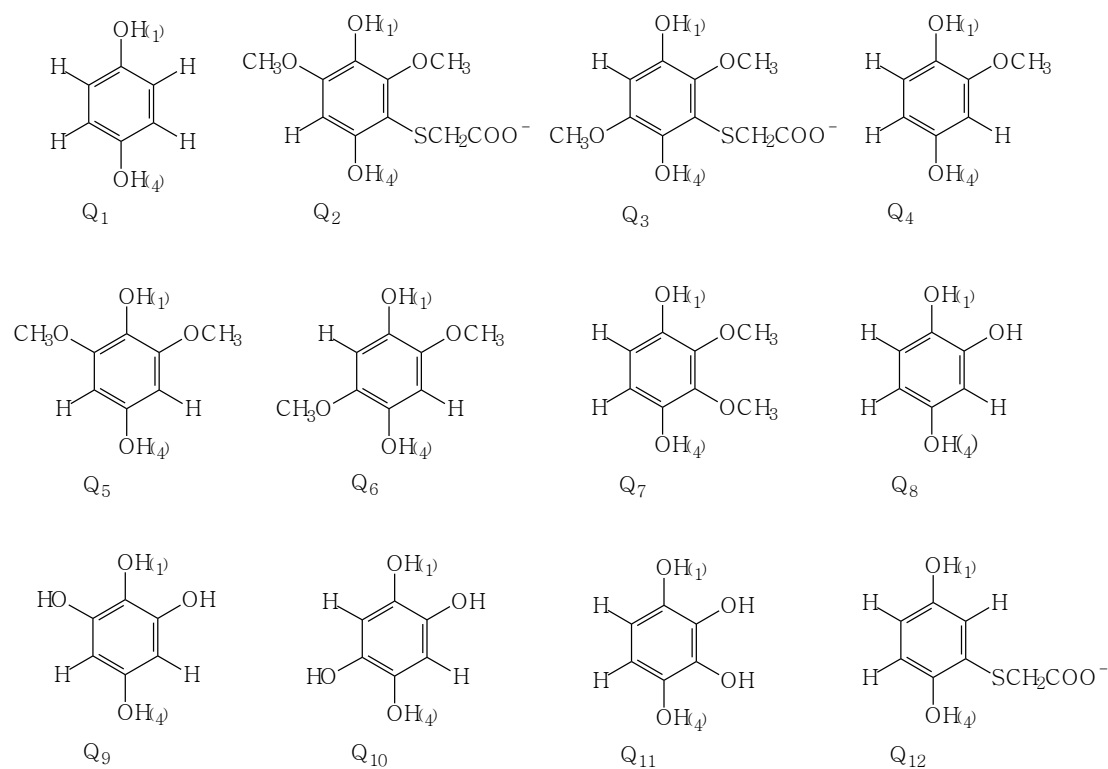


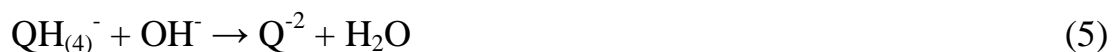
圖 3-8 十二個對苯酚衍生物示意圖

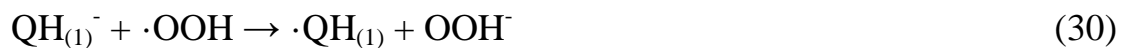
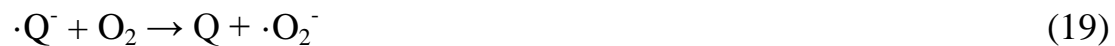
有研究報告<sup>72</sup>，指出對苯酚會跟氧氣反應，形成氫氧自由基及帶自由基的半醌分子，帶自由基的半醌分子再跟氧氣反應，形成醌類分子，報告<sup>71</sup>也指出對苯酚衍生物和氧氣反應為非自發性反應，所以我們從別的方向來探討，如在水溶液中對苯酚衍生物是否會進行質子轉移反應？氫原子轉移反應與電子轉移反應那一邊較易進行？對苯酚衍生物進行質子轉移後是否較易和氧氣反應，氫氧自由基是否會跟對苯酚反應及官能基對反應的影響，利用理論計算來判斷那邊更容易進行反應及官能基的影響。圖3-8是全部的衍生物結構示意圖，Q<sub>1</sub>化合物為最簡單的對苯酚，Q<sub>2</sub>為2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸（DMQ-MA），Q<sub>3</sub>為2,5-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸，Q<sub>4</sub>為2-甲氧基氫醌，Q<sub>5</sub>為2,6-雙甲氧基氫醌，Q<sub>6</sub>為2,5-雙甲氧基氫醌，Q<sub>7</sub>為2,3-雙甲氧基氫醌，Q<sub>8</sub>為2-羥基氫醌，Q<sub>9</sub>為2,6-雙羥基氫醌，Q<sub>10</sub>為2,5-雙羥基氫醌，Q<sub>11</sub>為2,3-雙羥基氫醌，Q<sub>12</sub>為氫醌-3-硫醋酸，其中OH<sub>(1)</sub>及OH<sub>(4)</sub>是為了可以更清楚的直接從反應式中明白跟那個氫原子反應，所以特別標示出來。DMQ-MA的結構是由王正一同學所做的DMQ-MA之X光單晶繞射所得到的結構，特別的地方為硫基上的羰基有解離，這是跟老師討論出來後，所決定使用的。

研究的反應有質子轉移、電子轉移與氫原子轉移，質子轉移分別為和氫氧根離子與超氧陰離子反應，電子轉移與氫原子轉移分別和氧



氣、超氧陰離子、 $\cdot\text{OOH}$ 、氫氧自由基反應其中超氧陰離子與 $\cdot\text{OOH}$ 可從反應中得到，氫氧自由基可從 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解過程中得到，而 $\text{H}_2\text{O}_2$ 也可從反應中得到。以下我們把各反應式標上號碼。以便討論可以更清楚、簡單的表示反應式。







### 3-1-1 節 十二個對苯酚衍生物質子轉移反應的反應能(0K)、標準反應自由能、標準反應焓之探討

表一 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \text{H}_2\text{O}$	-65.57	-32.74	-15.50	-65.25	-59.57	-62.04	-72.61	-82.57	-59.12	-68.02	-78.89	-21.51
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \text{H}_2\text{O}$		-17.43	-12.58	-66.99	-67.98			-68.03	-69.73			-9.97
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$	-93.26	-37.82	-31.74	-91.24	-89.04	-85.78	-88.7	-92.26	-90.95	-103.12	-90.76	-29.03
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$		-33.68	-35.45	-93.39	-88.20			-94.18	-90.22			-34.42
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	35.57	91.21	79.93	31.36	27.73	34.10	28.33	49.31	28.11	19.23	34.03	92
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{2-} + \text{H}_2\text{O}$		75.90	77.00	33.11	36.14			34.76	38.73			80.46

表二 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH}$	-9.9	22.93	40.17	-10.12	-3.90	-6.38	-16.94	-26.9	-3.45	-12.35	-23.22	34.16
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH}$		38.24	43.09	-11.32	-12.30			-12.36	-14.06			45.70
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$	-37.59	17.85	23.93	-35.57	-33.37	-30.11	-33.03	-36.59	-35.28	-47.45	-35.09	26.64
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$		21.99	20.22	-37.72	-32.53			-38.51	-34.55			21.26
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{2-} + \cdot\text{OOH}$	91.25	146.88	135.60	87.57	83.40	89.78	84.01	104.98	83.78	74.9	89.7	147.67
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{2-} + \cdot\text{OOH}$		131.57	132.68	88.78	91.81			90.43	94.40			136.13

表一為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(1)~(6)的反應能  $\Delta E(0K)$ ，反應式(1)、(2)是對苯酚衍生物與氫氧根離子進行質子轉移反應，形成 QH 與  $H_2O$ ，其在氣態中的  $\Delta E(0K)$  為負的，而反應式(3)、(4)則是半醌化合物與氫氧根離子進行質子轉移反應，形成  $\cdot Q$  與  $H_2O$ ，其在氣態中的  $\Delta E(0K)$  為負的。反應式(5)、(6)是解離後帶負電的對苯酚衍生物與氫氧根離子進行質子轉移反應，形成醌類化合物與  $H_2O$ ，其在氣態中的  $\Delta E(0K)$  為正的。帶有  $-SCH_2COO^-$  的對苯酚類化合物 ( $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$ ) 與不帶  $-SCH_2COO^-$  的對苯酚類化合物 ( $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$ ) 的  $\Delta E(0K)$  很明顯不一樣，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(1)、(2)在  $-59.12 \sim -82.57$  kcal/mol 之間，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(3)、(4)在  $-85.78 \sim -103.12$  kcal/mol 之間，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(5)、(6)在  $19.23 \sim 49.31$  kcal/mol 之間。化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(1)、(2)在  $-9.97 \sim -32.74$  kcal/mol 之間，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(3)、(4)在  $-29.03 \sim -37.82$  kcal/mol 之間，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(5)、(6)在  $75.9 \sim 92$  kcal/mol 之間。

表二為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(7)~(12)的  $\Delta E(0K)$ ，反應式(7)、(8)是對苯酚衍生物與超氧陰離子進行質子轉移反應，形成 QH 與  $\cdot OOH$ ，而反應式(9)、(10)則是半醌化合物與超氧陰離子進行質子轉移反應，形成  $\cdot Q$  與  $\cdot OOH$ ，反應式(11)、(12)是解離後的對苯酚衍生

物與超氧陰離子進行質子轉移反應，形成醌類化合物與 $\cdot\text{OOH}$ ，其在氣態中的 $\Delta E(0\text{K})$ 為正的。其帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  的對苯酚類化合物( $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ )與不帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  的對苯酚類化合物( $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$ )的 $\Delta E(0\text{K})$ 很明顯不一樣，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(7)、(8)在  $-3.45 \sim -23.22$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(9)、(10)在  $-30.11 \sim -47.45$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(11)、(12)在  $74.9 \sim 104.98$  kcal/mol 之間。化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  之反應式(7)、(8)在  $22.93 \sim 45.70$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  之反應式(9)、(10)在  $17.85 \sim 26.64$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  之反應式(11)、(12)在  $131.57 \sim 147.67$  kcal/mol 之間。

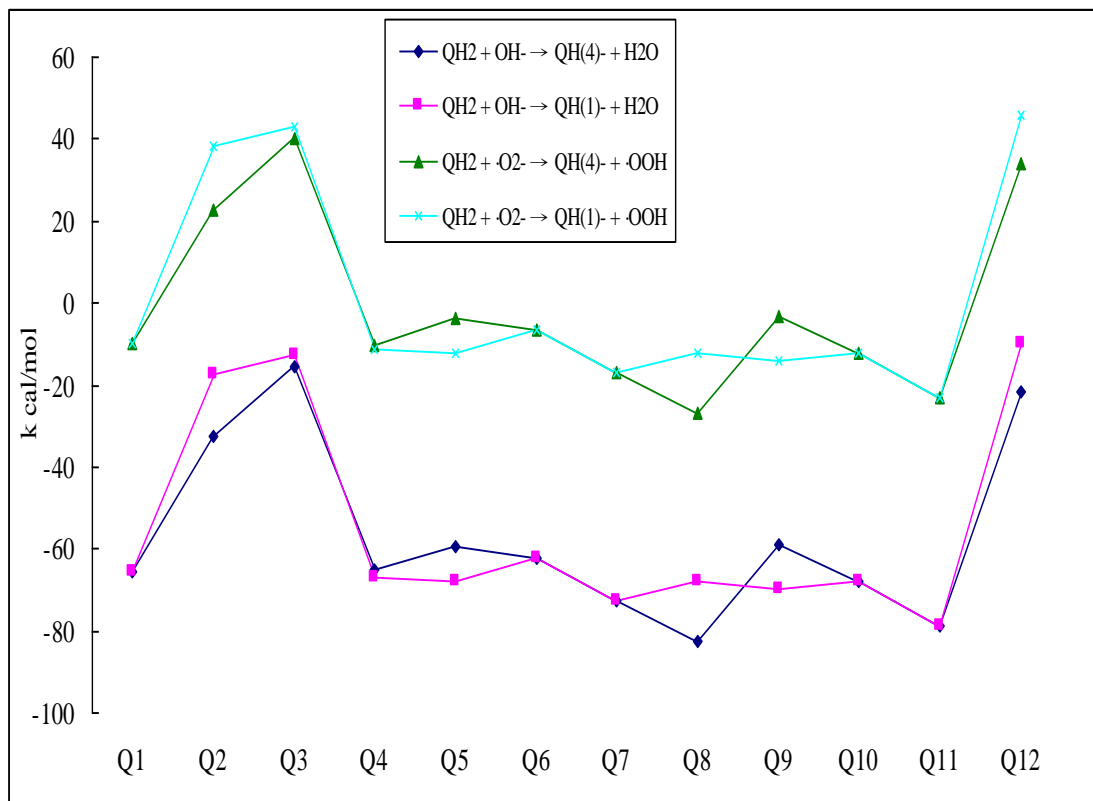


圖 3- 9 反應式(1)、(2)、(7)、(8)能量示意圖

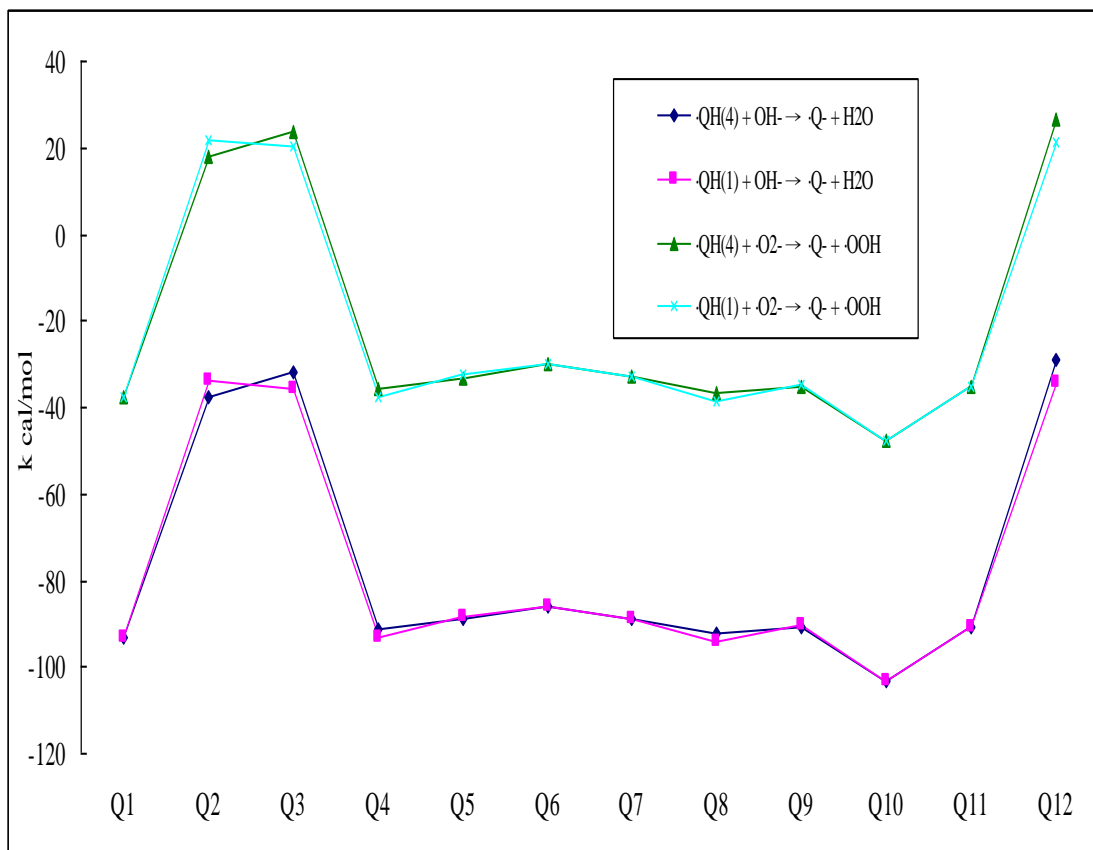


圖 3- 10 反應式(3)、(4)、(9)、(10)能量示意圖

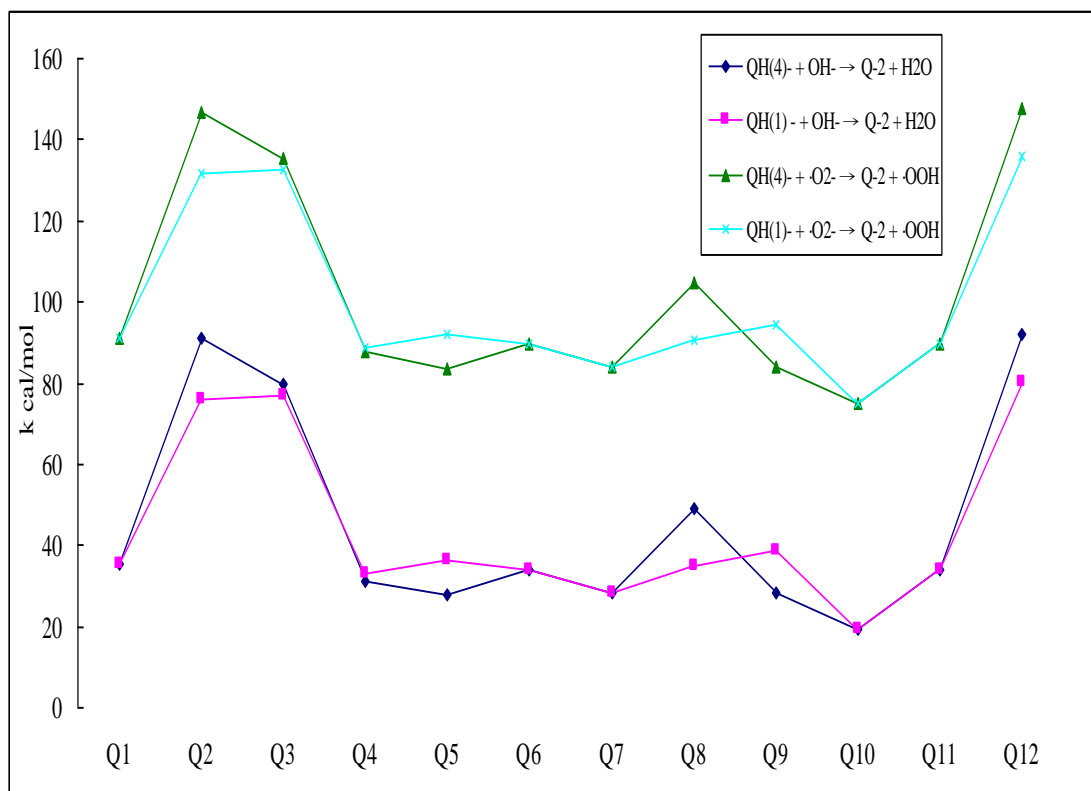


圖 3- 11 反應式(5)、(6)、(11)、(12)能量示意圖

圖 3- 9 為 12 個對苯酚衍生物與氫氧根離子、超氧陰離子進行質子轉移反應的能量示意圖，圖 3- 10 為 12 個半醌化合物與氫氧根離子、超氧陰離子進行質子轉移反應的能量示意圖，圖 3- 11 為帶負電的 12 個對苯酚衍生物與氫氧根離子、超氧陰離子進行質子轉移反應的能量示意圖，由三個圖可以看得出超氧陰離子的能量比氫氧根離子來得高多了，其中帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  的對苯酚類化合物(Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>、Q<sub>12</sub>)比不帶 $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$ 的對苯酚類化合物(Q<sub>1</sub>、Q<sub>4</sub>~Q<sub>11</sub>)的能量來得高出許多。



表 三 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \text{H}_2\text{O}$	-67.11	-31.85	-16.91	-67.25	-62.13	-63.85	-73	-83.27	-61.23	-68.82	-78.99	-22.01
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \text{H}_2\text{O}$		-18.59	-13.13	-68.6	-69.55			-69.68	-71.32			-11.26
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$	-93.59	-37.26	-32.46	-91.69	-89.67	-86.57	-89.57	-92.66	-91.04	-102.63	-91.02	-29.02
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$		-33.68	-35.45	-93.8	-88.94			-94.44	-90.13			-34.24
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	35.31	88.37	78.78	31.09	26.86	31.97	27.11	48.16	28.44	19.20	33.36	90.81
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$		75.11	75	32.43	34.28			34.57	38.52			80.06

表 四 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH}$	-13.40	21.85	36.80	-13.55	-8.42	-10.14	-14.79	-29.56	-7.53	-15.12	-25.28	31.70
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH}$		35.12	40.58	-14.89	-15.84			-15.97	-17.61			42.45
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$	-39.88	16.44	21.24	-37.98	-35.96	-32.86	-35.86	-38.96	-37.33	-48.93	-37.31	24.68
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$		20.36	17.64	-40.09	-35.24			-40.74	-36.43			19.47
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$	89.02	142.08	132.49	84.80	80.57	85.673	80.82	101.87	82.15	72.91	87.07	144.52
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$		128.81	128.71	86.14	87.99			88.28	92.23			133.77

表三為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(1)~(6)的標準反應自由能  $\Delta G^0$ ，結果顯示出反應式(1)~(4)都能自發性和氫氧根離子進行質子轉移反應，形成  $QH$  與  $\cdot Q^-$ ，其在氣態中的  $\Delta G^0$  為負的，而反應式(5)、(6)則是非自發性和氫氧根離子進行質子轉移反應，形成  $Q^{-2}$ ，其在氣態中的  $\Delta G^0$  為正的。帶有  $-SCH_2COO^-$  的對苯酚類化合物( $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$ )與不帶  $-SCH_2COO^-$  的對苯酚類化合物( $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$ )的  $\Delta G^0$  很明顯不一樣。

表四為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(7)~(12)的  $\Delta G^0$ ，顯示出明顯的差異，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(7)~(10)都能自發性地和超氧陰離子進行質子轉移反應，形成  $QH^-$ 、 $\cdot Q^-$ 、 $\cdot OOH$ ，其在氣態中的  $\Delta G^0$  為負的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(7)~(10)則是非自發性和超氧陰離子進行質子轉移反應，形成  $QH^-$ 、 $\cdot Q^-$ 、 $\cdot OOH$ ，其在氣態中的  $\Delta G^0$  是正的。化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(11)、(12)均為非自發性和超氧陰離子進行質子轉移反應，形成  $Q^{-2}$ 、 $\cdot OOH$ ，其在氣態中  $\Delta G^0$  為正的。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(7)~(10)均為自發性反應，而(11)、(12)為非自發性反應，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(7)~(12)則均為非自發性反應。

表 五 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \text{H}_2\text{O}$	-65.82	-32.89	-15.46	-66.12	-60.29	-62.66	-72.71	-82.55	-59.50	-68.07	-78.82	-21.10
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \text{H}_2\text{O}$		-17.32	-12.39	-67.22	-68.15			-68.19	-69.77			-9.92
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$	-92.78	-37.33	-31.54	-90.89	-88.79	-85.72	-88.72	-91.83	-90.54	-102.31	-90.33	-28.35
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$		-63.48	-62.04	-92.99	-88.1			-93.64	-89.74			-33.69
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	35.51	90.86	79.39	31.66	27.37	33.51	27.57	49.02	28.14	19.31	33.85	91.81
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$		75.29	76.32	32.76	35.24			34.66	38.41			80.63

表 六 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH}$	-11.47	21.46	38.89	-11.77	-5.94	-8.31	-18.36	-28.20	-5.15	-13.72	-24.47	33.25
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH}$		37.03	41.96	-12.87	-13.8			-13.84	-15.42			44.43
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$	-38.43	17.01	22.81	-36.54	-34.44	-31.37	-34.37	-37.48	-36.19	-47.96	-35.98	26.00
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$		21.16	19.51	-38.64	-33.75			-39.29	-35.39			20.66
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$	89.86	145.21	133.74	86.01	81.72	87.86	81.92	101.37	82.49	73.66	88.20	146.16
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$		129.64	130.67	87.11	89.59			89.01	92.76			134.98

表五為在氣態中化合物  $Q_1\sim Q_{12}$  之反應式(1)~(6)的標準反應焓  $\Delta H^0$ ，結果顯示出反應式(1)~(4)和氫氧根離子進行質子轉移反應為放熱反應，形成  $QH^-$  與  $\cdot Q^-$ ，其在氣態中的  $\Delta H^0$  為負的，而反應式(5)、(6)則是和氫氧根離子進行質子轉移反應為吸熱反應，形成  $Q^{-2}$ ，其在氣態中的  $\Delta H^0$  為正的。帶有  $-SCH_2COO^-$  的對苯酚類化合物( $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$ )與不帶  $-SCH_2COO^-$  的對苯酚類化合物( $Q_1$ 、 $Q_4\sim Q_{11}$ )的  $\Delta H^0$  很明顯不一樣。

表六為在氣態中化合物  $Q_1\sim Q_{12}$  之反應式(7)~(12)的  $\Delta H^0$ ，顯示出明顯的差異，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4\sim Q_{11}$  之反應式(7)~(10)和超氧陰離子進行質子轉移反應為放熱反應，形成  $QH^-$ 、 $\cdot Q^-$ 、 $\cdot OOH$ ，其在氣態中的  $\Delta H^0$  為負的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(7)~(10)則是和超氧陰離子進行質子轉移反應為吸熱反應，形成  $QH^-$ 、 $\cdot Q^-$ 、 $\cdot OOH$ ，其在氣態中的  $\Delta H^0$  是正的。化合物  $Q_1\sim Q_{12}$  之反應式(11)、(12)均為和超氧陰離子進行質子轉移反應為吸熱反應，形成  $Q^{-2}$ 、 $\cdot OOH$ ，其在氣態中  $\Delta H^0$  為正的。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4\sim Q_{11}$  之反應式(7)~(10)均為放熱反應，而(11)、(12)為吸熱反應，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(7)~(12)則均為吸熱反應。

### 3-1-2 節 十二個對苯酚衍生物氫原子與電子轉移反應的反應能(0K)、標準反應自由能、標準反應焓之探討

表 七 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH}$	31.1	24.13	24.50	26.83	27.99	26.66	25.11	27.43	28.89	27.15	21.86	17.93
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH}$		19.99	28.21	28.99	27.15			29.35	28.17			23.31
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^-$	41	1.2	-15.67	36.95	31.89	35.04	42.05	54.33	32.34	39.5	45.08	-16.23
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^-$		-18.25	-14.88	40.31	39.46			41.71	42.23			-22.39
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	11.72	1.47	1.39	9.43	7.60	9.43	17.12	10.02	9	-0.76	16.16	12.33
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$		5.61	-2.32	7.27	8.44			8.1	9.73			6.95
$\cdot\text{Q} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{O}_2^-$	49.31	-16.38	-16.38	45	40.96	39.54	50.15	46.6	44.28	46.69	51.25	-14.3

表 八 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	25.97	19	19.37	21.7	22.86	23.53	19.98	22.3	23.76	22.02	16.73	12.79
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$		14.86	23.08	23.86	22.02			24.22	23.04			18.18
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2^{-2}$	263.04	223.24	206.36	258.98	253.92	257.08	264.09	276.37	254.38	261.53	267.11	205.8
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2^{-2}$		203.79	207.16	262.35	261.49			263.75	264.27			199.64
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	6.59	-3.66	-3.74	4.3	2.47	4.3	11.98	4.89	3.87	-5.89	11.03	7.2
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$		0.48	-7.45	2.14	3.31			2.96	4.6			1.82
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{O}_2^{-2}$	271.35	205.66	199.5	267.03	263	261.58	272.18	268.64	266.32	268.73	273.29	207.73

表七為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(13)~(19)的 $\Delta E(0K)$ ，反應式(13)、(14)是對苯酚衍生物與氧氣進行氫原子轉移反應，形成半醌化合物與 $\cdot OOH$ ，而反應式(15)、(16)則是解離後帶負電的對苯酚衍生物與氧氣進行電子轉移反應，形成半醌化合物與超氧陰離子，反應式(17)、(18)是半醌化合物與氧氣進行氫原子轉移反應，形成醌類化合物與 $\cdot OOH$ ，反應式(19)是 $\cdot Q$ 與氧氣進行電子轉移反應，形成醌類化合物與超氧陰離子。帶有  $-SCH_2COO^-$  的對苯酚類化合物( $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$ )與不帶  $-SCH_2COO^-$  的對苯酚類化合物( $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$ )的 $\Delta E(0K)$ 很明顯不一樣，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(13)、(14)在 21.86 ~ 31.1 kcal/mol 之間，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(15)、(16)在 31.87 ~ 54.33 kcal/mol 之間，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(17)、(18)在 -0.76 ~ 17.12 kcal/mol 之間，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(19)在 40.96 ~ 51.25 kcal/mol 之間。化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(13)、(14)在 17.93 ~ 28.21 kcal/mol 之間，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(15)、(16)在 -22.39 ~ 1.2 kcal/mol 之間，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(17)、(18)在 -2.32 ~ 12.33 kcal/mol 之間，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  反應式(19)在 -14.3 ~ -16.38 kcal/mol 之間。

表八為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(20)~(26)的 $\Delta E(0K)$ ，反應式(20)、(21)是對苯酚衍生物與超氧陰離子進行氫原子轉移反應，

形成半醌化合物與  $\text{OOH}^-$ ，而反應式(22)、(23)則是解離後帶負電的對苯酚衍生物與超氧陰離子進行電子轉移反應，形成半醌化合物與  $\text{O}_2^{-2}$ ，反應式(24)、(25)是半醌化合物與超氧陰離子進行氫原子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{OOH}^-$ ，反應式(26)是  $\cdot\text{Q}$  與超氧陰離子進行電子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{O}_2^{-2}$ 。帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  的對苯酚類化合物 ( $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ ) 與不帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  的對苯酚類化合物 ( $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$ ) 的  $\Delta E$  (0K) 很明顯不一樣，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(20)、(21)在 16.73 ~ 25.97 kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(22)、(23)在 254.38 ~ 276.37 kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(24)、(25)在 -5.89 ~ 11.98 kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(26)在 261.58 ~ 273.29 kcal/mol 之間。化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  之反應式(20)、(21)在 12.79 ~ 23.08 kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  之反應式(22)、(23)在 199.64 ~ 223.24 kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  之反應式(24)、(25)在 -7.45 ~ 7.2 kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  反應式(26)在 199.5 ~ 207.73 kcal/mol 之間。

表 九 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}_2$	-2.67	-9.63	-9.27	-6.94	-5.78	-5.11	-8.66	-6.34	-4.87	-6.62	-11.91	-15.84
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}_2$		-13.77	-5.56	-4.78	-6.62			-4.41	-5.6			-10.46
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	35.87	-3.93	-20.8	31.82	26.76	29.91	36.92	49.2	27.21	34.37	39.94	-21.36
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$		-23.38	-20.01	35.18	34.33			36.57	37.1			-27.53
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	-22.05	-32.3	-32.37	-24.33	-26.17	-24.33	-16.65	-23.75	-24.76	-34.52	-17.61	-21.44
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$		-28.16	-36.09	-26.5	-25.33			-25.67	-24.04			-26.82
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	44.18	-21.51	-27.67	39.87	35.83	34.41	45.01	41.47	39.15	41.56	46.12	-19.43

表 十 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}$	-35.66	-42.62	-42.26	-39.93	-38.77	-33.1	-41.65	-39.33	-37.86	-39.61	-44.9	-48.83
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}$		-46.76	-38.55	-37.77	-39.61			-37.40	-38.59			-43.45
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^-$	29.91	-9.88	-26.76	25.86	20.8	23.95	30.96	43.25	21.26	28.41	33.99	-27.32
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^-$		-29.34	-25.97	29.23	28.37			30.62	31.14			-33.48
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-55.03	-65.28	-65.36	-57.33	-59.16	-57.32	-49.64	-56.74	-57.75	-67.51	-50.6	-54.42
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$		-61.14	-69.08	-59.48	-58.32			-58.66	-57.03			-59.81
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{OH}^-$	8.22	-27.47	-33.63	33.91	29.88	28.46	39.06	35.52	33.19	35.61	40.16	-25.39



表九為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(27)~(33)的 $\Delta E$  (0K)，反應式(27)、(28)是對苯酚衍生物與  $\cdot\text{OOH}$  進行氫原子轉移反應，形成半醌化合物與過氧化氫，而反應式(29)、(30)則是解離後帶負電的對苯酚衍生物與  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應，形成半醌化合物與  $\text{OOH}^-$ ，反應式(31)、(32)是半醌化合物與  $\cdot\text{OOH}$  進行氫原子轉移反應，形成醌類化合物與過氧化氫，反應式(33)是 $\cdot\text{Q}$ 與  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{OOH}^-$ 。帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  的對苯酚類化合物 ( $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$ )與不帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  的對苯酚類化合物( $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$ )的 $\Delta E$  (0K)很明顯不一樣，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(27)、(28)在-11.91 ~ -2.67 kcal/mol 之間，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(29)、(30)在 26.76~49.2 kcal/mol 之間，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(31)、(32)在-16.65 ~ -34.52 kcal/mol 之間，化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(33)在 34.41 ~ 46.12 kcal/mol 之間。化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(27)、(28)在-15.84 ~ -9.27 kcal/mol 之間，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(29)、(30)在-3.93 ~ -27.53 kcal/mol 之間，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(31)、(32)在-21.44 ~ -36.09 kcal/mol 之間，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  反應式(33)在-27.69 ~ -19.43 kcal/mol 之間。

表十為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(34)~(40)的 $\Delta E$  (0K)，反應式(34)、(35)是對苯酚衍生物與氫氧自由基進行氫原子轉移反應，

形成半醌化合物與  $\text{H}_2\text{O}$ ，而反應式(36)、(37)則是解離後帶負電的對苯酚衍生物與氫氧自由基進行電子轉移反應，形成半醌化合物與氫氧根離子，反應式(38)、(39)是半醌化合物與氫氧自由基進行氫原子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{H}_2\text{O}$ ，反應式(40)是 $\cdot\text{Q}$ 與氫氧自由基進行電子轉移反應，形成醌類化合物與氫氧根離子。帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  的對苯酚類化合物( $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ )與不帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  的對苯酚類化合物( $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$ )的 $\Delta E(0\text{K})$ 很明顯不一樣，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(34)、(35)在  $-44.9 \sim -33.1$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(36)、(37)在  $20.8 \sim 43.25$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(38)、(39)在  $-67.51 \sim -49.64$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$  之反應式(40)在  $8.22 \sim 40.16$  kcal/mol 之間。化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  之反應式(34)、(35)在  $-48.83 \sim -38.55$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  之反應式(36)、(37)在  $-33.48 \sim -9.88$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  之反應式(38)、(39)在  $-69.08 \sim -54.42$  kcal/mol 之間，化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$  反應式(40)在  $-33.63 \sim -25.39$  kcal/mol 之間。

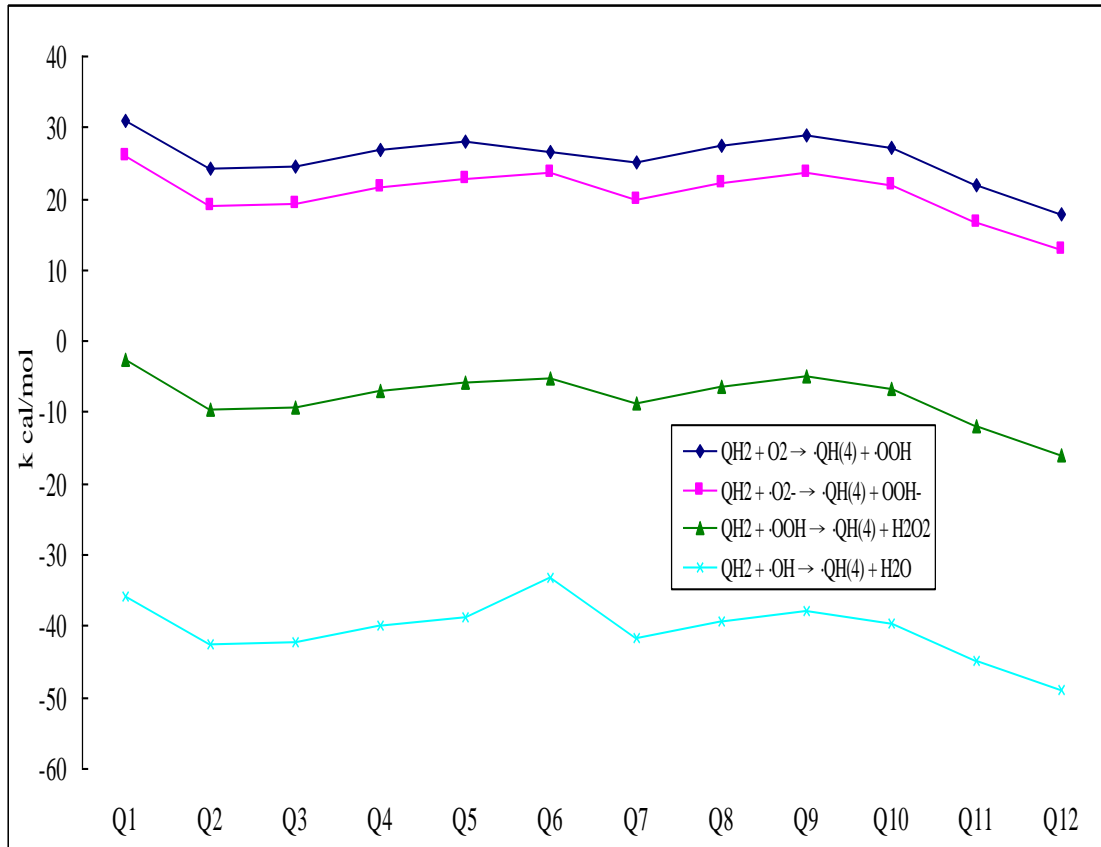


圖 3- 12 反應式(13)、(20)、(27)、(34)能量示意圖

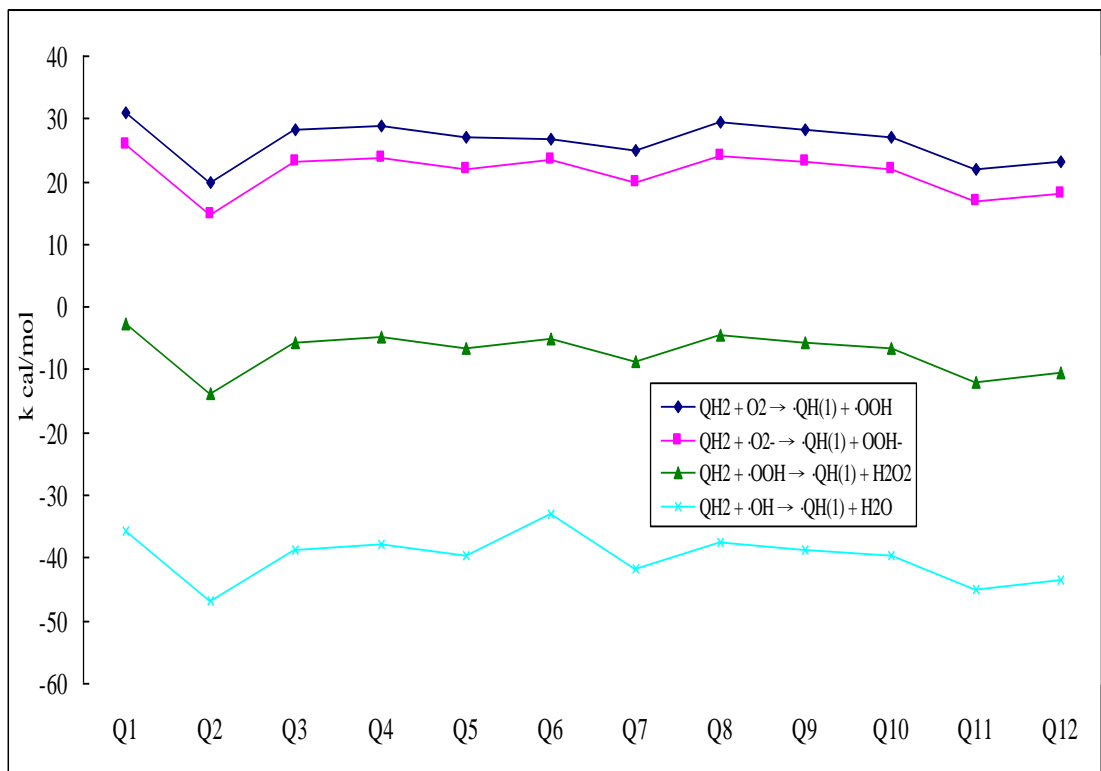


圖 3- 13 反應式(14)、(21)、(28)、(35)能量示意圖

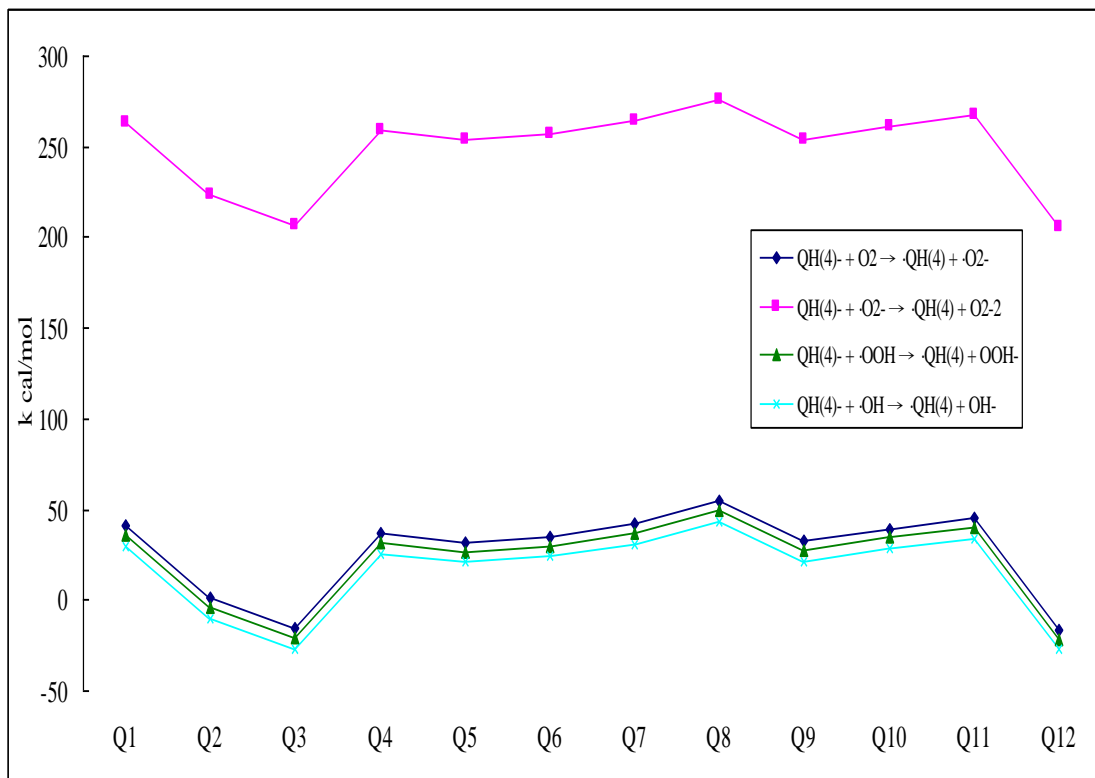


圖 3- 14 反應式(15)、(22)、(29)、(36)能量示意圖

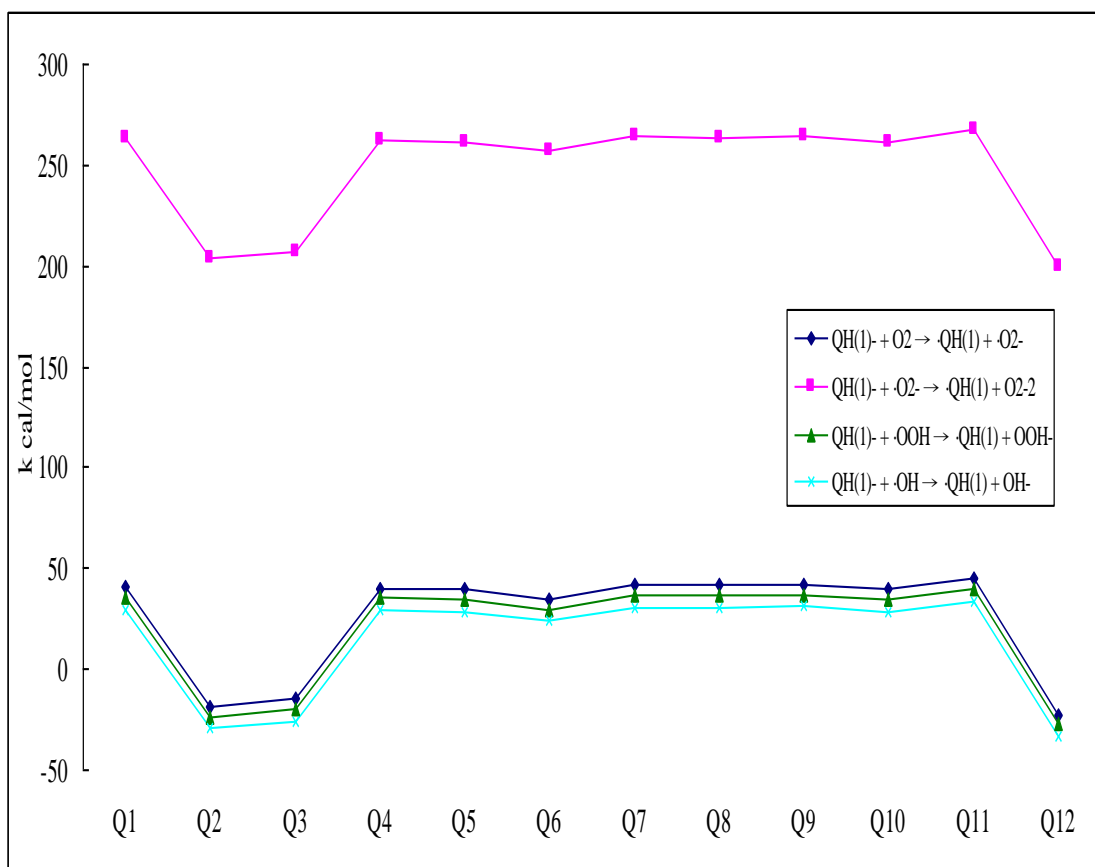


圖 3- 15 反應式(16)、(23)、(30)、(37)能量示意圖

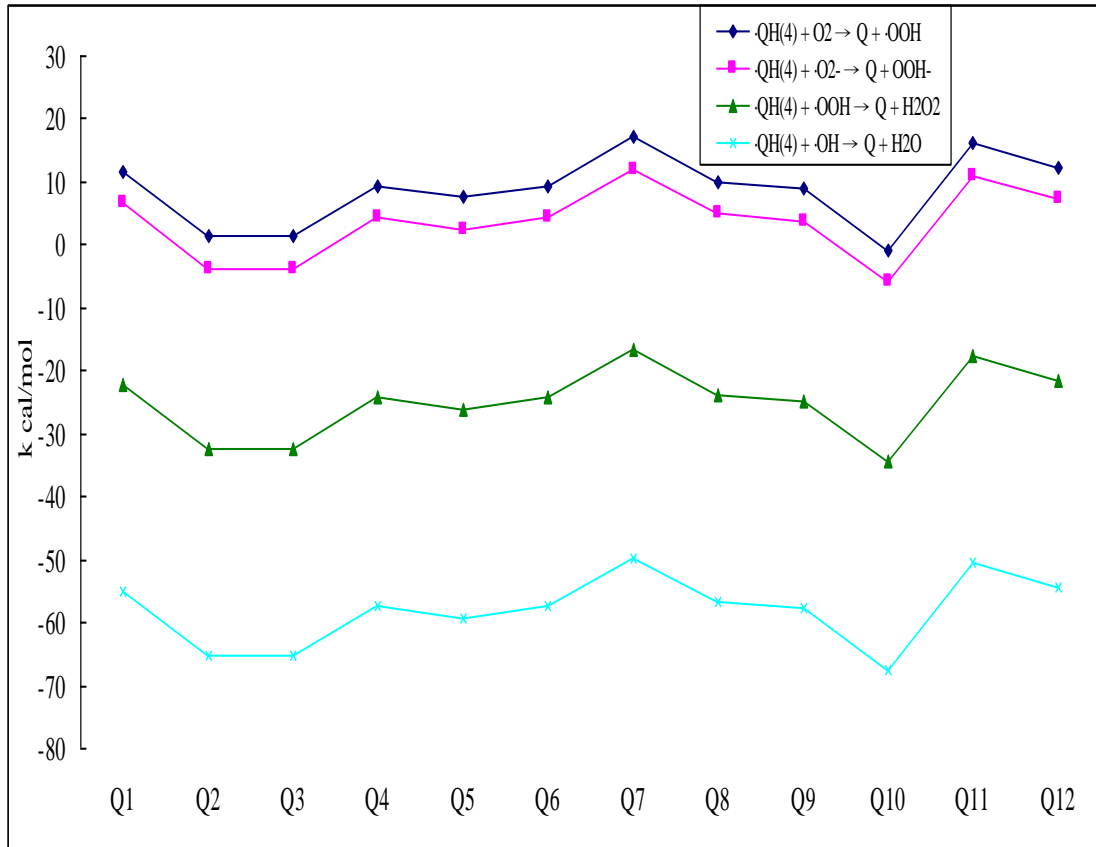


圖 3- 16 反應式(17)、(24)、(31)、(38)能量示意圖

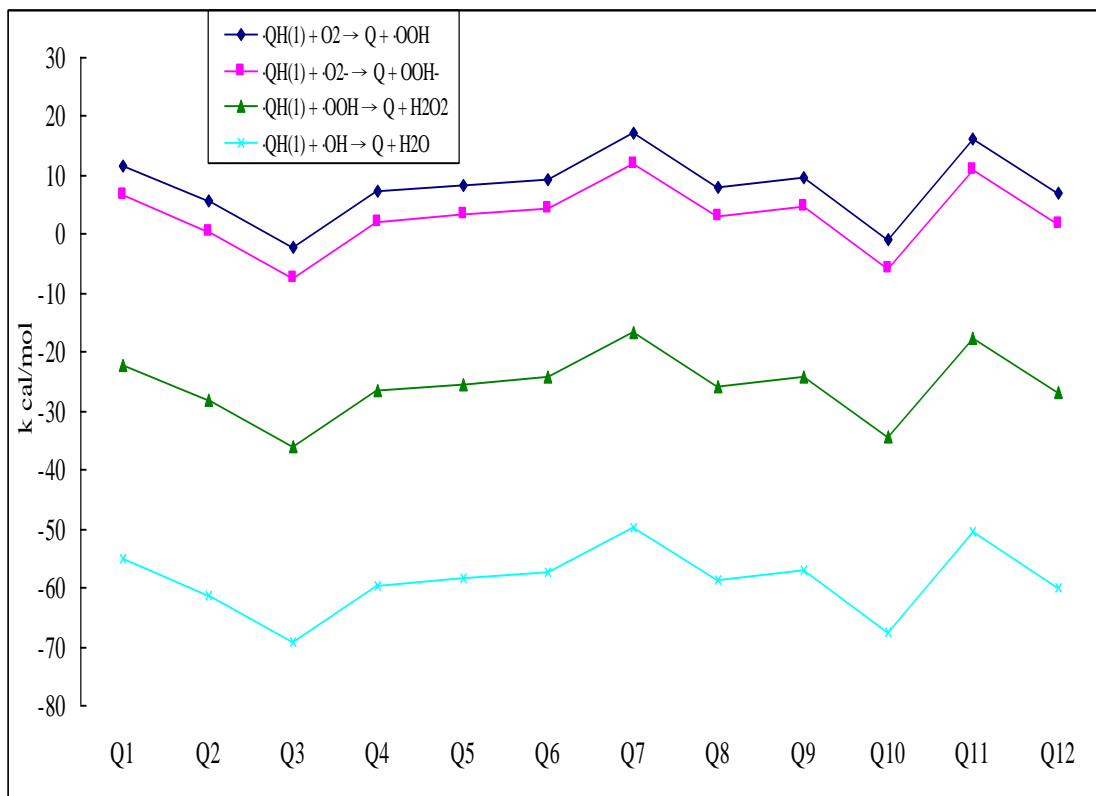


圖 3- 17 反應式(18)、(25)、(32)、(39)能量示意圖

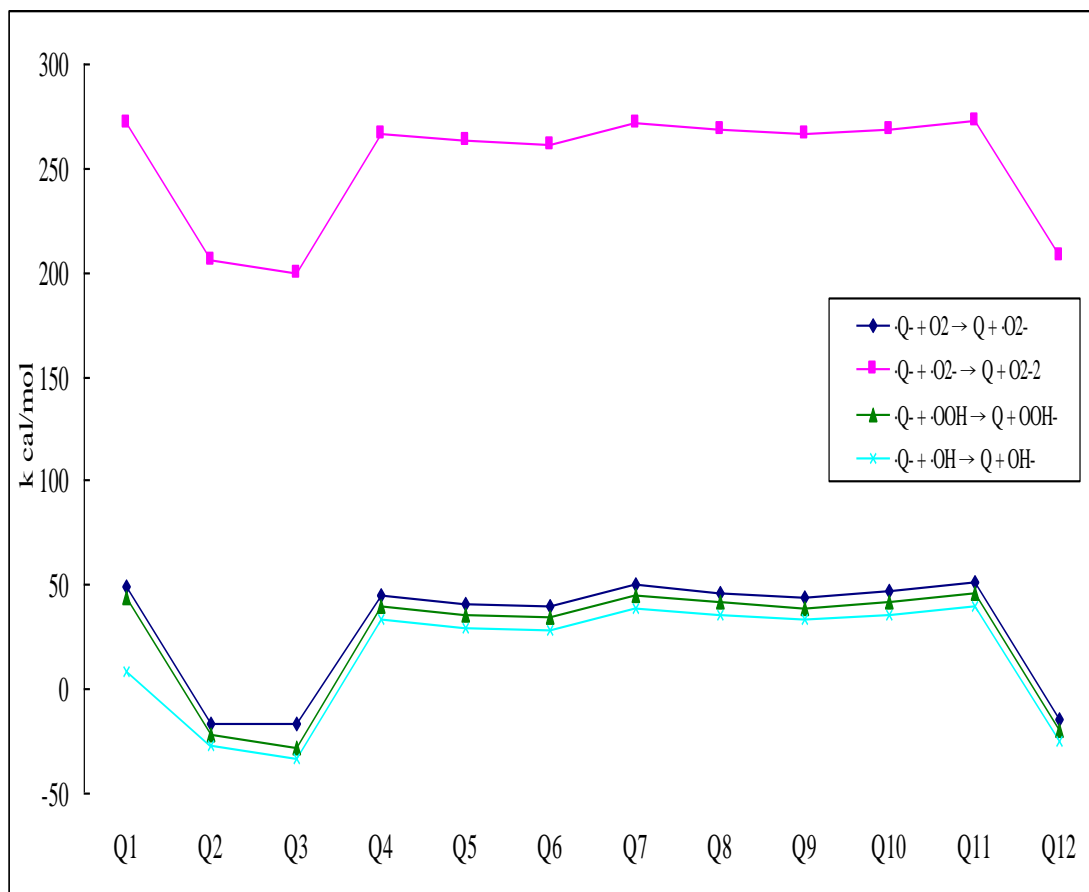


圖 3- 18 反應式(19)、(26)、(33)、(40)能量示意圖

圖 3- 12、13 為 12 個對苯酚衍生物與氧氣、超氧陰離子、·OOH、氫氧自由基進行氫原子轉移反應形成·QH<sub>(1)</sub>、·QH<sub>(4)</sub>的能量示意圖，圖 3- 16、17 為·QH<sub>(1)</sub>、·QH<sub>(4)</sub>與氧氣、超氧陰離子、·OOH、氫氧自由基進行氫原子轉移反應形成醌類化合物的能量示意圖，可以看出氧氣與超氧陰離子的能量比·OOH、氫氧自由基來得高多了。

圖 3- 14、15 為 QH<sub>(1)</sub><sup>-</sup>、QH<sub>(4)</sub><sup>-</sup>與氧氣、超氧陰離子、·OOH、氫氧自由基進行電子轉移反應形成·QH<sub>(1)</sub>、·QH<sub>(4)</sub>的能量示意圖，超氧陰離子的能量明顯比其餘三者來得高，圖 3- 18 為·O<sup>-</sup>與氧氣、超

氧離子、 $\cdot\text{OOH}$ 、氫氧自由基進行電子轉移反應形成 Q 的能量示意圖，超氧離子的能量明顯比其餘三都來得高，由 14、15、18 三個圖可以看出帶 $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$ 的對苯酚類化合物( $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ )比不帶 $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$ 的對苯酚類化合物( $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$ )的能量來得低。

表 十一 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH}$	28.15	21.22	21.42	24.16	25.34	26.06	22.40	24.87	26.53	25.04	19.99	15.10
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH}$		17.31	25.02	26.27	24.62			26.65	25.63			20.32
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^-$	41.55	-0.63	-15.38	37.70	33.76	36.20	41.68	54.44	34.06	40.15	45.27	-16.60
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^-$		-17.81	-15.56	41.16	40.46			42.62	43.24			-22.13
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	10.16	0.84	1.68	7.98	6.31	7.98	14.42	8.56	8.07	-1.18	14.50	10.72
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$		4.76	-1.92	5.88	7.03			6.78	8.98			5.5
$\cdot\text{Q}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{O}_2^-$	50.04	-15.60	-19.56	45.97	42.27	40.85	50.28	47.51	45.40	47.75	51.81	-13.97

表 十二 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	22.82	15.89	16.09	18.83	20.01	20.73	17.07	19.54	21.20	19.71	14.66	9.77
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$		11.98	19.69	20.93	19.29			21.32	20.3			14.99
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2^{-2}$	263.52	221.34	206.59	259.68	255.73	258.17	263.66	276.41	256.04	262.13	267.25	205.37
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2^{-2}$		204.16	206.41	263.13	262.43			264.6	265.22			199.84
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	4.83	-4.49	-3.65	2.65	0.98	2.65	9.09	3.23	2.74	-6.51	9.17	5.39
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$		-0.57	-7.25	0.55	1.7			1.45	3.65			0.17
$\cdot\text{Q}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{O}_2^{-2}$	272.02	206.37	202.41	267.94	264.24	262.82	272.26	269.49	267.38	269.72	273.78	208.01



表十一為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(13)~(19)的 $\Delta G^0$ ，顯示出化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(13)、(14)的 $\Delta G^0$  在 15.1 ~ 28.16 kcal/mol 之間，差距不大，均為非自發性和氧氣進行氫原子轉移反應，形成含自由基的半醌化合物與 $\cdot\text{OOH}$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  是正的，但此 $\Delta G^0$  的能量並非很高，有很大的機會從外界獲得。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(15)、(16)為非自發性和氧氣進行電子轉移反應，形成半醌化合物與超氧陰離子，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為正的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(15)、(16)為自發性和氧氣進行電子轉移反應，形成半醌化合物與超氧陰離子，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為負的。化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(17)、(18)的 $\Delta G^0$  在 -1.92 ~ 14.5 kcal/mol 之間，差距不大，大多數為非自發性和氧氣進行氫原子轉移反應，形成醌類化合物與 $\cdot\text{OOH}$ ，但此 $\Delta G^0$  的能量並非很高，有很大的機會從外界獲得。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(19)均為非自發性和氧氣進行電子轉移反應，形成醌類化合物與超氧陰離子，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為正的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(19)為自發性和氧氣進行電子轉移反應，形成醌類化合物與超氧陰離子，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為負的。

表十二為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(20)~(26)的 $\Delta G^0$ ，顯示出化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(20)、(21)的 $\Delta G^0$  在 9.77 ~ 22.82 kcal/mol 之間，差距不大，均為非自發性和超氧陰離子進行氫原子轉移反應，形

成含自由基的半醌化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  是正的，但此 $\Delta G^0$  的能量並非很高，有很大的機會能從外界獲得。化合物  $\text{Q}_1\sim\text{Q}_{12}$  之反應式(22)、(23)均為非自發性和超氧陰離子進行電子轉移反應，形成半醌化合物與  $\text{O}_2^{-2}$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為正的。化合物  $\text{Q}_1\sim\text{Q}_{12}$  之反應式(24)、(25)的 $\Delta G^0$  在 $-6.51 \sim 9.17 \text{ kcal/mol}$  之間，差距不大，大多數為非自發性和超氧陰離子進行氫原子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，但此 $\Delta G^0$  的能量並非很高，有很大的機會從外界獲得。化合物  $\text{Q}_1\sim\text{Q}_{12}$  之反應式(26)均為非自發性和氧氣進行電子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{O}_2^{-2}$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為正的。

表 十三 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}_2$	-2.92	-9.85	-9.65	-6.91	-5.73	-5.01	-8.67	-6.20	-4.53	-6.03	-11.07	-15.97
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}_2$		-13.76	-6.05	-4.8	-6.45			-4.42	-5.44			-10.75
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	36.22	-5.96	-20.71	32.37	28.43	30.87	36.35	49.11	28.73	34.82	39.94	-21.93
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$		-23.14	-20.89	35.83	35.13			37.29	37.91			-27.46
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	-20.91	-30.23	-29.39	-23.08	-24.76	-23.09	-16.64	-22.51	-22.99	-32.25	-16.57	-20.35
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$		-26.31	-32.99	-25.19	-24.04			-24.29	-22.09			-25.57
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	44.71	-20.93	-24.89	40.64	36.94	35.52	44.95	42.18	40.07	42.42	46.48	-19.30

表 十四 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}$	-36.04	-42.96	-42.77	-40.03	-38.84	-38.12	-41.79	-39.31	-37.65	-39.15	-44.19	-49.09
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}$		-46.88	-39.16	-37.92	-39.57			-37.53	-38.55			-43.87
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^-$	31.07	-11.11	-25.86	27.23	23.28	25.72	31.21	43.96	23.59	29.68	34.79	-27.08
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^-$		-28.29	-26.04	30.68	29.98			32.15	32.76			-32.61
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-54.02	-63.34	-62.50	-56.20	-57.88	-56.20	-49.76	-55.63	-56.11	-65.37	-49.69	-53.47
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$		-59.43	-66.1	-58.31	-57.16			-57.41	-55.21			-58.69
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{OH}^-$	39.57	-26.08	-30.04	35.49	31.79	30.37	39.80	37.04	34.93	37.27	41.33	-24.44

表十三為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(27)~(33)的 $\Delta G^0$ ，顯示出化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(27)、(28)的 $\Delta G^0$  在-15.97 ~ -2.92 kcal/mol 之間，均為自發性和  $\cdot\text{OOH}$  進行氫原子轉移反應，形成含自由基的半醌化合物與過氧化氫，其在氣態中的 $\Delta G^0$  是負的。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(29)、(30)為非自發性和  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應，形成半醌化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為正的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(29)、(30)為自發性和  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應，形成半醌化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為負的。化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(31)、(32)的 $\Delta G^0$  在-32.99 ~ -16.57 kcal/mol 之間，均為自發性和  $\cdot\text{OOH}$  進行氫原子轉移反應，形成醌類化合物與過氧化氫。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(33)均為非自發性和  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為正的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(33)均為自發性和  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為負的。

表十四為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(34)~(40)的 $\Delta G^0$ ，顯示出化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(34)、(35)的 $\Delta G^0$  在-49.09 ~ -36.04 kcal/mol 之間，均為自發性和  $\cdot\text{OH}$  進行氫原子轉移反應，形成含自由基的半醌化合物與  $\text{H}_2\text{O}$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  是負的。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(36)、(37)為非自發性和  $\cdot\text{OH}$  進行電子轉移反應，形成半醌化

合物與  $\text{OH}^-$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$ 為正的，而化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ 之反應式(36)、(37)為自發性和  $\cdot\text{OH}$  進行電子轉移反應，形成半醌化合物與  $\text{OH}^-$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$ 為負的。化合物  $\text{Q}_1\sim\text{Q}_{12}$ 之反應式(38)、(39)的 $\Delta G^0$ 在 $-66.1 \sim -49.69 \text{ kcal/mol}$ 之間，均為自發性和  $\cdot\text{OH}$  進行氫原子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{H}_2\text{O}$ ，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$ 之反應式(40)均為非自發性和  $\cdot\text{OH}$  進行電子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{OH}^-$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$ 為正的，而化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ 之反應式(40)均為自發性和  $\cdot\text{OH}$  進行電子轉移反應，形成醌類化合物與  $\text{OH}^-$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$ 為負的。

表 十五 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH}$	29.85	23.02	23.59	25.73	26.80	27.49	24.14	26.37	27.86	26.04	21.00	16.84
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH}$		18.87	26.89	27.83	26.1			28.18	27.06			22.18
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^-$	41.32	1.56	-15.30	37.50	32.74	35.80	42.49	54.57	33.01	39.75	45.46	-16.41
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^-$		-18.15	-15.06	40.71	39.91			42.02	42.48			-22.26
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	11.52	1.23	1.24	9.27	7.51	9.17	16.52	9.84	8.89	-0.51	15.79	12.03
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$		5.38	-2.06	7.16	8.21			8.03	9.68			6.69
$\cdot\text{Q}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{O}_2^-$	49.95	-15.79	-21.57	45.81	41.96	40.54	50.88	47.32	45.08	47.45	51.76	-13.97

表 十六 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	24.44	17.62	18.18	20.33	21.39	22.08	18.73	20.97	22.45	20.63	15.59	11.43
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$		13.47	21.49	22.43	20.7			22.78	21.66			16.77
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2^{-2}$	263.28	223.53	206.66	259.47	254.70	257.76	264.46	276.54	256.04	261.72	267.43	205.55
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2^{-2}$		203.81	206.9	262.67	261.87			263.99	264.45			199.71
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	6.12	-4.17	-4.16	3.86	2.11	3.76	11.11	4.44	3.49	-5.91	10.38	6.63
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$		-0.03	-7.46	1.76	2.8			2.63	4.28			1.29
$\cdot\text{Q}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{O}_2^{-2}$	271.92	206.18	200.40	267.77	263.92	262.50	272.85	269.29	267.04	269.42	273.73	208.00

表十五為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(13)~(19)的 $\Delta H^0$ ，顯示出化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(13)、(14)的 $\Delta H^0$  在 16.84 ~ 29.85 kcal/mol 之間，均為和氧氣進行氫原子轉移反應為吸熱反應，形成含自由基的半醌化合物與  $\cdot\text{OOH}$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$  是正的。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(15)、(16)為和氧氣進行電子轉移反應為吸熱反應，形成半醌化合物與超氧陰離子，其在氣態中的 $\Delta H^0$  為正的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(15)、(16)大多數為和氧氣電子轉移反應為放熱反應，其中化合物  $Q_2$  之反應式(15)為吸熱反應，形成半醌化合物與超氧陰離子，其在氣態中的 $\Delta G^0$  多數為負的。化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(17)、(18)的 $\Delta H^0$  在 -2.06 ~ 16.52 kcal/mol 之間，大多數和氧氣進行氫原子轉移反應為吸熱反應，其中化合物  $Q_3$  之反應式(18)、化合物  $Q_{10}$  之反應式(17)為放熱反應，形成醌類化合物與  $\cdot\text{OOH}$ 。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(19)和氧氣進行電子轉移反應為吸熱反應，形成醌類化合物與過氧化氫，其在氣態中的 $\Delta H^0$  為正的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(19)和氧氣進行電子轉移反應為放熱反應，形成醌類化合物與過氧化氫，其在氣態中的 $\Delta H^0$  為負的。

表十六為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(20)~(26)的 $\Delta H^0$ ，顯示出化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(20)、(21)的 $\Delta H^0$  在 11.43 ~ 24.44 kcal/mol 之間，差距不大，和超氧陰離子進行氫原子轉移反應均為吸熱反應，

形成含自由基的半醌化合物與  $\text{OOH}^-$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$  是正的，化合物  $\text{Q}_1\sim\text{Q}_{12}$  之反應式(22)、(23)和超氧陰離子進行電子轉移反應為吸熱反應，形成半醌化合物與  $\text{O}_2^{-2}$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$  為正的，化合物  $\text{Q}_1\sim\text{Q}_{12}$  之反應式(24)、(25)的 $\Delta G^0$  在 $-7.46 \sim 11.11 \text{ kcal/mol}$  之間，差距不大，和超氧陰離子進行氫原子轉移反應大多數為吸熱反應，其中化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$  之反應式(24)、(25)及  $\text{Q}_{10}$  之反應式(24)為放熱反應，形成醌類化合物與  $\text{OOH}^-$ ，化合物  $\text{Q}_1\sim\text{Q}_{12}$  之反應式(26)和氧氣進行電子轉移反應為吸熱反應，形成醌類化合物與  $\text{O}_2^{-2}$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$  為正的。



表 十七 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}_2$	-3.33	-10.16	-9.59	-7.44	-6.38	-5.69	-9.04	-6.81	-5.32	-7.14	-12.18	-16.34
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}_2$		-14.3	-6.28	-5.34	-7.08			-5	-6.11			-11
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	35.91	-3.84	-20.71	32.10	27.33	30.39	37.09	49.17	27.6	34.35	40.06	-21.82
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$		-23.56	-20.47	35.3	34.5			36.62	37.08			-27.66
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	-21.66	-31.95	-31.93	-23.91	-25.66	-24.01	-16.66	-23.34	-24.29	-33.69	-17.39	-21.15
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$		-27.8	-35.24	-26.01	-24.97			-25.14	-23.49			-26.49
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	44.55	-21.19	-26.97	40.40	36.55	35.13	45.48	41.92	39.67	42.05	46.36	-19.37

表 十八 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>	Q <sub>5</sub>	Q <sub>6</sub>	Q <sub>7</sub>	Q <sub>8</sub>	Q <sub>9</sub>	Q <sub>10</sub>	Q <sub>11</sub>	Q <sub>12</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}$	-35.28	-42.11	-41.54	-39.40	-38.33	-37.64	-40.99	-38.76	-37.27	-39.09	-44.13	-48.29
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}$		-46.26	-38.24	-37.3	-39.03			-36.95	-38.07			-42.95
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^-$	30.54	-9.22	-26.08	26.72	21.96	25.02	31.71	43.79	1.36	28.97	34.68	-27.19
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^-$		-28.93	-25.85	29.93	29.12			31.24	31.7			-33.04
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-53.61	-63.90	-63.89	-55.86	-57.62	-55.96	-48.62	-55.29	-56.24	-65.64	-49.34	-53.10
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$		-59.75	-67.19	-57.97	-56.92			-57.1	-55.45			-58.44
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{OH}^-$	39.17	-26.57	-32.35	35.03	31.18	29.76	40.10	36.54	34.30	36.67	40.98	-24.75

表十七為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(27)~(33)的 $\Delta H^0$ ，顯示出化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(27)、(28)的 $\Delta H^0$  在-16.34 ~ -3.33 kcal/mol 之間，和  $\cdot\text{OOH}$  進行氫原子轉移反應均為放熱反應，形成含自由基的半醌化合物與過氧化氫，其在氣態中的 $\Delta H^0$  是負的。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(29)、(30)和  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應為吸熱反應，形成半醌化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$  為正的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(29)、(30)  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應為放熱反應，形成半醌化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$  為負的。化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(31)、(32)的 $\Delta G^0$  在-35.24 ~ -16.66 kcal/mol 之間， $\cdot\text{OOH}$  進行氫原子轉移反應均為放熱反應，形成醌類化合物與過氧化氫。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(33)和  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應為吸熱反應，形成醌類化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$  為正的，而化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$  之反應式(33)和  $\cdot\text{OOH}$  進行電子轉移反應為放熱反應，形成醌類化合物與  $\text{OOH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta G^0$  為負的。

表十八為在氣態中化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(34)~(40)的 $\Delta H^0$ ，顯示出化合物  $Q_1 \sim Q_{12}$  之反應式(34)、(35)的 $\Delta G^0$  在-48.29~ -35.28 kcal/mol 之間，均和  $\cdot\text{OH}$  進行氫原子轉移反應均為放熱反應，形成含自由基的半醌化合物與  $\text{H}_2\text{O}$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$  是負的。化合物  $Q_1$ 、 $Q_4 \sim Q_{11}$  之反應式(36)、(37)和  $\cdot\text{OH}$  進行電子轉移反應吸熱反應，形成半醌化

合物與  $\text{OH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$ 為正的，而化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ 之反應式(36)、(37)和  $\cdot\text{OH}$  進行電子轉移反應為放熱反應，形成半醌化合物與  $\text{OH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$ 為負的。化合物  $\text{Q}_1\sim\text{Q}_{12}$ 之反應式(38)、(39)的 $\Delta H^0$ 在 $-67.19 \sim -48.62 \text{ kcal/mol}$ 之間，和  $\cdot\text{OH}$  進行氫原子轉移反應均為放熱反應，形成醌類化合物與  $\text{H}_2\text{O}$ ，化合物  $\text{Q}_1$ 、 $\text{Q}_4\sim\text{Q}_{11}$ 之反應式(40)和  $\cdot\text{OH}$  進行電子轉移反應為吸熱反應，形成醌類化合物與  $\text{OH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$ 為正的，而化合物  $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ 之反應式(40)和  $\cdot\text{OH}$  進行電子轉移反應為放熱反應，形成醌類化合物與  $\text{OH}^\cdot$ ，其在氣態中的 $\Delta H^0$ 為負的。

從帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$ 的對苯酚類化合物( $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ )的 $\Delta H^0$ 來看，質子轉移反應中氫氧根離子的反應式(1)~(4)為放熱反應，反應式(5)、(6)則是吸熱反應，和超氧陰離子的氫原子轉移反應全是吸熱反應，電子與氫原子轉移反應中醌類化合物各別和氧氣、超氧陰離子、 $\cdot\text{OOH}$ 、氫氧自由基反應，和氧氣反應中氫原子轉移反應多數為吸熱反應，電子轉移反應則相反多數為放熱反應，和超氧陰離子反應中氫原子轉移反應中和  $\text{QH}_2$  為吸熱反應和  $\cdot\text{QH}$  為放熱反應，電子轉移反應全為吸熱反應，和  $\cdot\text{OOH}$  反應中氫原子與電子轉移反應均為放熱反應，和氫氧自由基反應中氫原子與電子轉移反應均為放熱反應。

帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$ 的對苯酚類化合物( $\text{Q}_2$ 、 $\text{Q}_3$ 、 $\text{Q}_{12}$ )與不帶

-SCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>的對苯酚類化合物(Q<sub>1</sub>、Q<sub>4</sub>~Q<sub>11</sub>)很明顯地不一樣，從帶有 -SCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>的對苯酚類化合物(Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>、Q<sub>12</sub>)的熱力學角度來看，質子轉移反應中和氫氧根離子的反應式(1)~(4)很容易進行，反應式(5)、(6)則很難發生，而和超氧陰離子的反應式(7)~(10)需吸收能量約 20~40 kcal/mol 才能發生，反應式(11)~(12)則很難發生，氫原子與電子轉移反應中帶有 -SCH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>的對苯酚類化合物(Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub>、Q<sub>12</sub>)，和氧氣反應很明顯的電子轉移反應比氫原子轉移反應來得容易進行，和超氧陰離子反應則是氫原子轉移反應比電子轉移反應來得容易進行，和 ·OOH 及氫氧自由基都能進行氫原子及電子轉移反應。

### 3-2 節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸(DMQ-MA)及2,6-雙甲氧基氫醌在水溶液中各反應的反應能(0K)、標準反應自由能、標準反應焓之探討

為了更好的了解對苯酚分子反應的實際狀況，我們代入溶劑效應，並和氣態比較各反應的反應能(0K)、標準反應自由能、標準反應焓，看是否有什麼差別。

表 十九 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \text{H}_2\text{O}$	-37.40	-115.14
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \text{H}_2\text{O}$	-40.68	-119.39
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$	-55.49	-134.57
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$	-55.15	-137.19
$\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	-24.2	-104.42
$\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	-27.47	-100.17

表 二十 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH}$	8.02	-59.47
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH}$	4.75	-63.72
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$	-10.07	-78.89
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$	-9.73	-81.52
$\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$	21.22	-48.75
$\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$	17.95	-44.5

表 二十一 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH}$	21.47	24.13
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH}$	21.81	26.75
$\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^-$	17.06	83.59
$\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^-$	13.45	90.47
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	5.6	11.04
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	5.93	8.42
$\cdot\text{Q}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{O}_2^-$	15.67	89.94

表 二十二 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	16.02	19
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$	16.36	21.62
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2^{2-}$	94.59	305.63
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2^{2-}$	90.98	312.51
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	0.14	5.91
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	0.48	3.29
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{O}_2^{2-}$	93.19	311.98

表 二十三 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}_2$	-10.24	-9.64
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}_2$	-9.9	-7.01
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	11.61	78.46
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$	8	85.34
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	-26.11	-22.73
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	-25.77	-25.35
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	10.22	84.81

表 二十四 Change of reactions in energy at absolute zero calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}$	-43.17	-42.63
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}$	-42.83	-40
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^-$	-2.15	72.51
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^-$	-5.76	79.38
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-59.04	-55.71
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-59.7	-58.34
$\cdot\text{Q} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{OH}^-$	-3.55	78.85

表十九為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和氫氧根離子進行質子轉移反應的反應能 ΔE(0K)，化合物 Q<sub>2</sub> 的值在 -55.49 ~ -24.2 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>5</sub> 的值在 -100.17 ~ -137.19 kcal/mol 之間，表二十為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 和超氧陰離子進行質子轉移反應，化合物 Q<sub>2</sub> 的值在 -10.07 ~ 21.22 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>5</sub> 的值在 -44.5 ~ -81.52 kcal/mol 之間，

表二十一為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和氧氣進行氫原子與電子轉移反應的 $\Delta E(0K)$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 氫原子轉移反應的值在 5.6 ~ 21.81 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>5</sub> 氫原子轉移反應的值在 8.42 ~ 26.75 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>2</sub> 電子轉移反應的值在 13.45 ~ 17.06 kcal/mol，化合物 Q<sub>5</sub> 電子轉移反應的值在 83.59 ~ 90.47 kcal/mol，表二十二為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和超氧陰離子進行氫原子與電子轉移反應的 $\Delta E(0K)$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 氫原子轉移反應的值在 0.41 ~ 16.36 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>5</sub> 氫原子轉移反應的值在 3.29 ~ 21.62 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>2</sub> 電子轉移反應的值在 90.98 ~ 94.59 kcal/mol，化合物 Q<sub>5</sub> 電子轉移反應的值在 305.63 ~ 312.51 kcal/mol，表二十三為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和·OOH 進行氫原子與電子轉移反應的 $\Delta E(0K)$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 氫原子轉移反應的值在 -26.11 ~ -9.9 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>2</sub> 氫原子轉移反應的值在 -25.35 ~ -7.01 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>2</sub> 電子轉移反應的值在 8 ~ 11.61 kcal/mol，化合物 Q<sub>5</sub> 電子轉移反應的值在 78.46 ~ 85.34 kcal/mol，表二十四為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和氫氧自由基進行氫原子與電子轉移反應的 $\Delta E(0K)$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 氫原子轉移反應的值在 -59.7 ~ -42.83 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>5</sub> 氫原子轉移反應的值在 -58.34 ~ -40 kcal/mol 之間，化合物 Q<sub>2</sub> 電子轉移反應的值在 -5.76 ~ -2.15 kcal/mol，化合物 Q<sub>5</sub> 電子轉移反應的值在 72.51 ~ 79.38 kcal/mol。

表 二十五 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \text{H}_2\text{O}$	-37.96	-116.33
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \text{H}_2\text{O}$	-41.77	-120.41
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$	-102.14	-103.87
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$	-102.77	-106.41
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	23.76	-104.97
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	19.95	-100.9

表 二十六 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH}$	5.76	-62.63
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH}$	1.95	-66.7
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$	-58.42	-81.34
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$	-59.05	-83.88
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$	67.48	-51.26
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$	63.67	-47.19

表 二十七 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH}$	19.1	21.77
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH}$	18.47	24.32
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^-$	16.52	84.41
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^-$	13.34	91.02
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	5.23	9.54
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	4.59	7
$\cdot\text{Q}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{O}_2^-$	63.64	90.88

表 二十八 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	13.64	16.45
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$	13.01	18.99
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2^{-2}$	94.1	306.38
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2^{-2}$	90.92	312.99
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	-0.23	4.21
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	-0.87	1.67
$\cdot\text{Q}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{O}_2^{-2}$	141.23	312.85



表二十五為水溶液中化合物  $Q_2$  及  $Q_5$  和氫氧根離子進行質子轉移反應的標準反應自由能  $\Delta G^0$ ，化合物  $Q_2$  的反應式(1)~(4)為自發性反應，其值為負的，反應式(5)、(6)為非自發性反應，其值為正的，化合物  $Q_5$  的反應式(1)~(6)為自發性反應，其值為負的，表二十六為水溶液中化合物  $Q_2$  及  $Q_5$  和超氧陰離子進行質子轉移反應的  $\Delta G^0$ ，化合物  $Q_2$  的反應式(7)、(8)為非自發性反應，其值為正的，反應式(9)、(10)為自發性反應，其值為負的，反應式(11)、(12)為非自發性反應，其值為正的，化合物  $Q_5$  的反應式(7)~(12)為自發性反應，其值為負的，表二十七為水溶液中化合物  $Q_2$  及  $Q_5$  和氧氣進行氫原子轉移與電子轉移反應的  $\Delta G^0$ ，化合物  $Q_2$  及  $Q_5$  的反應式(13)~(19)為非自發性反應，其值為正的，表二十八為水溶液中化合物  $Q_2$  及  $Q_5$  和超氧陰離子進行氫原子轉移與電子轉移反應的  $\Delta G^0$ ，化合物  $Q_2$  的反應式(20)~(23)為非自發性反應，其值為正的，反應式(24)、(25)為自發性反應，其值為負的，反應式(26)為非自發性反應，其值為正的，化合物  $Q_5$  的反應式(20)~(26)為非自發性反應，其值為正的。

表 二十九 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}_2$	-9.75	-9.29
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}_2$	-10.38	-6.75
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	11.06	79.08
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$	7.88	85.69
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	-23.62	-21.52
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	-24.26	-24.07
$\cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	58.18	85.55

表 三十 Standard change of reactions in Gibbs free energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}$	-43.05	-42.41
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}$	-43.69	-39.87
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^-$	-1.91	73.93
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^-$	-5.09	80.54
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-56.93	-54.64
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-57.56	-57.18
$\cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{OH}^-$	45.21	80.4

表二十九為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和 ·OOH 進行氫原子轉移與電子轉移反應的  $\Delta G^0$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 的反應式(27)、(28)為自發性反應，其值為負的，反應式(29)、(30)為非自發性反應，其值為正的，反應式(31)、(32)為自發性反應，其值為負的，反應式(33)為非自發性反應，其值為正的，表三十為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和氫氧自由基進行氫原子轉移與電子轉移反應的  $\Delta G^0$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 的反應式(34)~(39)為自發性反應，其值為負的，化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 的反應式(40)為非自發性反應，其值為正的。

表 三十一 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \text{H}_2\text{O}$	-37.52	-115.25
$\text{QH}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \text{H}_2\text{O}$	-40.66	-119.25
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$	-103.23	-134.15
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \text{H}_2\text{O}$	-103.08	-136.77
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	24.11	-104.14
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \text{H}_2\text{O}$	20.96	-100.14

表 三十二 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH}$	6.83	-60.9
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH}$	3.69	-60.9
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$	-58.88	-79.80
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH}$	-58.73	-82.42
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$	68.46	-49.79
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q}^{-2} + \cdot\text{OOH}$	65.31	-45.79

表 三十三 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH}$	20.6	23.19
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH}$	20.76	25.8
$\text{QH}_{(4)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^-$	17.07	84.09
$\text{QH}_{(1)}^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^-$	13.77	90.71
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	5.41	10.8
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	5.56	8.19
$\cdot\text{Q}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{O}_2^-$	64.3	90.61

表 三十四 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	15.04	17.79
$\text{QH}_2 + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$	15.2	20.4
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2^{-2}$	94.6	306.06
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2^{-2}$	91.3	312.67
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	-0.15	5.4
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	0	2.79
$\cdot\text{Q}^- + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Q} + \text{O}_2^{-2}$	141.82	312.57

表三十一為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和氫氧根離子進行質子轉移反應的標準反應焓  $\Delta H^0$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 的反應式(1)~(4)為放熱反應，其值為負的，反應式(5)、(6)為吸熱反應，其值為正的，化合物 Q<sub>5</sub> 的反應式(1)~(6)為放熱反應，其值為負的，表三十二為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和超氧陰離子進行質子轉移反應的  $\Delta H^0$ ，反應式(7)、(8)為吸熱反應，其值為正的，反應式(9)、(10)為放熱反應，其值為負的，反應式(11)、(12)為吸熱反應，其值為正的，化合物 Q<sub>5</sub> 的反應式(7)~(12)為放熱反應，其值為負的，表三十三為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和氧氣進行氫原子轉移與電子轉移反應的  $\Delta H^0$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 的反應式(13)~(19)為吸熱反應，其值為正的，化合物 Q<sub>5</sub> 的反應式(13)~(19)為吸熱反應，其值為正的，表三十四為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和超氧陰離子進行氫原子轉移與電子轉移反應的  $\Delta H^0$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 的反應式(20)~(23)為吸熱反應，其值為正的，反應式(24)、(25)為放熱反應，其值為負的，反應式(26)為吸熱反應，其值為正的，化合物 Q<sub>5</sub> 的反應式(20)~(26)為吸熱反應，其值為正的。

表 三十五 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}_2$	-10.05	-9.99
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}_2$	-9.89	-7.37
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OOH}^-$	11.51	78.69
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OOH}^-$	8.21	85.3
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	-25.24	-22.37
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	-25.09	-24.98
$\cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{OOH}^-$	58.73	85.2

表 三十六 Standard change of reactions in enthalpy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>	Q <sub>5</sub>
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}$	-42.49	-41.94
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}$	-42.36	-39.87
$\text{QH}_{(4)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{OH}^-$	-1.67	73.31
$\text{QH}_{(1)}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{OH}^-$	-4.97	79.93
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-57.68	-54.33
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}$	-57.53	-56.94
$\cdot\text{Q}^- + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Q} + \text{OH}^-$	45.55	79.83

表三十五為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和 ·OOH 進行氫原子轉移與電子轉移反應的  $\Delta H^0$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 的反應式(27)、(28)為放熱反應，其值為負的，反應式(29)、(30)為吸熱反應，其值為正的，反應式(31)、(32)為放熱反應，其值為負的，反應式(33)為吸熱反應，其值為正的，表三十六為水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 及 Q<sub>5</sub> 和氫氧自由基進行氫原子轉移與電子轉移反應的  $\Delta H^0$ ，化合物 Q<sub>2</sub> 的反應式(34)~(40)為放熱反應，其值為負的，化合物 Q<sub>5</sub> 的反應式(34)、(35)為放熱反應，其值為負的，反應式(36)、(37)為吸熱反應，其值為正的，反應式(38)、(39)為放熱反應，其值為負的，反應式(40)為吸熱反應，其值為正的。

比較氣態與水溶液中化合物  $Q_2$  各反應式的 $\Delta G^0$ ，從質子轉移反應中來看，化合物  $Q_2$  在氣態與水溶液中與氫氧根離子反應的反應式(1)~(4)一樣都為自發性反應，反應式(5)、(6)都為非自發性反應，而化合物  $Q_2$  與超氧陰離子反應的反應式只有反應式(9)、(10)在氣態中為非自發性反應，在水溶液中為自發性反應，其它的反應式(7)、(8)、(11)、(12)在氣態與水溶液中都為非自發性反應，化合物  $Q_2$  在氣態與水溶液中與氧氣進行氫原子與電子轉移反應中氫原子轉移反應都為非自發性反應，但能量均不高，有很大的機會可以從外界得到，化合物  $Q_2$  在氣態中電子轉移反應為自發性反應，在水溶液中變為非自發性反應，但反應式(15)、(16)的能量不高，有機會可以從外界得到，化合物  $Q_2$  與超氧陰離子進行氫原子轉移與電子轉移反應，在氣態與水溶液中氫原子轉移反應之反應式(20)、(21)為非自發性反應，但能量不高，有機會從外界得到，反應式(24)、(25)為自發性反應，在氣態與水溶液中電子轉移反應之反應式(22)、(23)、(26)均為非自發性反應，化合物  $Q_2$  與  $\cdot OOH$  進行氫原子轉移反應與電子轉移反應在水溶液中電子轉移反應為非自發性反應，氫原子轉移反應則為自發性反應，在氣態中氫原子與電子轉移反應均為自發性反應，化合物  $Q_2$  與氫氧自由基進行氫原子轉移與電子轉移反應，只有在水溶液中電子轉移反應之反應式(40)為非自發性反應，其它的反應在氣態與水溶液中

均為自發性反應。

比較氣態與水溶液中化合物  $Q_5$  各反應式的 $\Delta G^0$ ，從質子轉移反應中來看，化合物  $Q_5$  在氣態與氫氧根離子反應的反應式(1)~(4)為自發性反應，反應式(5)、(6)都為非自發性反應，水溶液中與氫氧根離子反應的反應式(1)~(6)都為自發性反應，而化合物  $Q_5$  與超氧陰離子反應的反應式只有反應式(11)、(12)在氣態中為非自發性反應，在水溶液中為自發性反應，其它的反式(7)、(8)、(11)、(12)在氣態與水溶液中都為自發性反應，化合物  $Q_5$  在氣態與水溶液中與氧氣進行氫原子及電子轉移反應中氫原子轉移反應都為非自發性反應，但能量均不高，有很大的機會可以從外界得到，化合物  $Q_5$  在氣態與水溶液中電子轉移反應為非自發性反應，化合物  $Q_5$  與超氧陰離子進行氫原子轉移與電子轉移反應，在氣態與水溶液中氫原子轉移反應為非自發性反應，但能量不高，有機會從外界得到，在氣態與水溶液中電子轉移反應均為非自發性反應，化合物  $Q_5$  與  $\cdot OOH$  進行氫原子轉移反應與電子轉移反應在氣態與水溶液中電子轉移反應為非自發性反應，氫原子轉移反應則為自發性反應，化合物  $Q_5$  與氫氧自由基進行氫原子轉移與電子轉移反應，只有在氣態與水溶液中氫原子轉移反應為自發性反應，電子轉移反應均為非自發性反應。

在水溶液中化合物  $Q_2$  與氫氧根離子能進行質子轉移反應，比氣

態容易，與超氧陰離子進行質子轉移反應也是比氣態容易，但在水溶液中化合物  $Q_2$  與氧氣較易進行氫原子轉移反應，跟在氣態中較易進行電子轉移反應不一樣，在水溶液中化合物  $Q_2$  與超氧陰離子較易進行氫原子轉移反應，跟氣態一樣，在水溶液中化合物  $Q_2$  與  $\cdot OOH$  較易進行氫原子轉移反應，跟氣態中均能進行不同，在水溶液中化合物  $Q_2$  與氫氧自由基均能進行氫原子與電子轉移反應，只有反應式(40)無法進行，跟氣態均能進行不一樣。



### 3-3 節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸(DMQ-MA)及對苯酚 衍生物反應活化能與複合物之探討

找出化合物 $Q_2$ 、 $Q_3$ 與氧氣，化合物 $Q_2$ 與 $\cdot\text{OOH}$ ，在水溶液中化合物 $Q_2$ 與氧氣進行氫原子轉移反應的活化能，比較之間的差別，並且比較過渡態與複合物結構的差異。電子轉移反應的過渡態以現有的技術來說，很難明確地找出，因其缺少了斷鍵及成鍵，所以我們沒有找出電子轉移反應的過渡態，在找出過渡態時，我們發現了複合物的存在，因此也把複合物提出來討論

#### 3-3-1 節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫醋酸(DMQ-MA)及對苯酚 衍生物反應活化能之探討

表 三十七 Change of reactions in activation energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	$Q_2$	$Q_3$
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH}$	9.34	9.86
$\text{QH}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH}$	1.86	15.48
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	7.47	5.65
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Q} + \cdot\text{OOH}$	1.72	10.05

表 三十八 Change of reactions in activation energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in the gas phase (kcal/mol)

	$Q_2$
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(4)} + \text{H}_2\text{O}_2$	6.96
$\text{QH}_2 + \cdot\text{OOH} \rightarrow \cdot\text{QH}_{(1)} + \text{H}_2\text{O}_2$	2.24
$\cdot\text{QH}_{(4)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	7.56
$\cdot\text{QH}_{(1)} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Q} + \text{H}_2\text{O}_2$	0.69

表 三十九 Change of reactions in activation energy calculated with B3LYP/6-31G(d) in aqueous solution (kcal/mol)

	Q <sub>2</sub>
QH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → ·QH <sub>(4)</sub> + ·OOH	16.89
QH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → ·QH <sub>(1)</sub> + ·OOH	15.59
·QH <sub>(4)</sub> + O <sub>2</sub> → Q + ·OOH	23.87
·QH <sub>(1)</sub> + O <sub>2</sub> → Q + ·OOH	19.88

表三十七為在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 與 Q<sub>3</sub> 之反應式(13)、(14)、(17)、(18)的活化能，即在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 與 Q<sub>3</sub> 與氧氣進行氫原子轉移反應的活化能，其中反應式(13)活化能二者差別不太，約 9 kcal/mol，反應式(13)的活化能相差較多，化合物 Q<sub>2</sub> 為 1.86 kcal/mol，化合物 Q<sub>3</sub> 為 15.38 kcal/mol，反應式(17)活化能差別也不大，在 5~7 kcal/mol 之間，反應式(18)活化能差別較多，化合物 Q<sub>2</sub> 為 1.72 kcal/mol，化合物 Q<sub>3</sub> 為 10.05 kcal/mol。

表三十八為在氣態中之化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(27)、(28)、(31)、(32)的活化能，即在氣態中與 ·OOH 進行氫原子轉移反應的活化能，跟表三十七中的化合物 Q<sub>2</sub> 相比差在與氧氣跟 ·OOH 反應，反應式(13)、(27)活化能相差不多，反應式(27)較低一些，反應式(14)、(28)活化能以反應式(14)較低，反應式(17)、(31)活化能則相差不多約在 7 kcal/mol，反應式(18)、(32)活化能以反應式(32)較低。

表三十九為在水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 之反應式(13)、(14)、(17)、(18)的活化能，即在水溶液化合物 Q<sub>2</sub> 與氧氣進行氫原子轉移反應的

活化能，與表三十七中的化合物  $Q_2$  相比差在氣態與水溶液中，整體比較起來在水溶液中的活化能比氣態都來得高多了，但整體活化能都沒有很高，從這點來看反應進行的可能性很高。

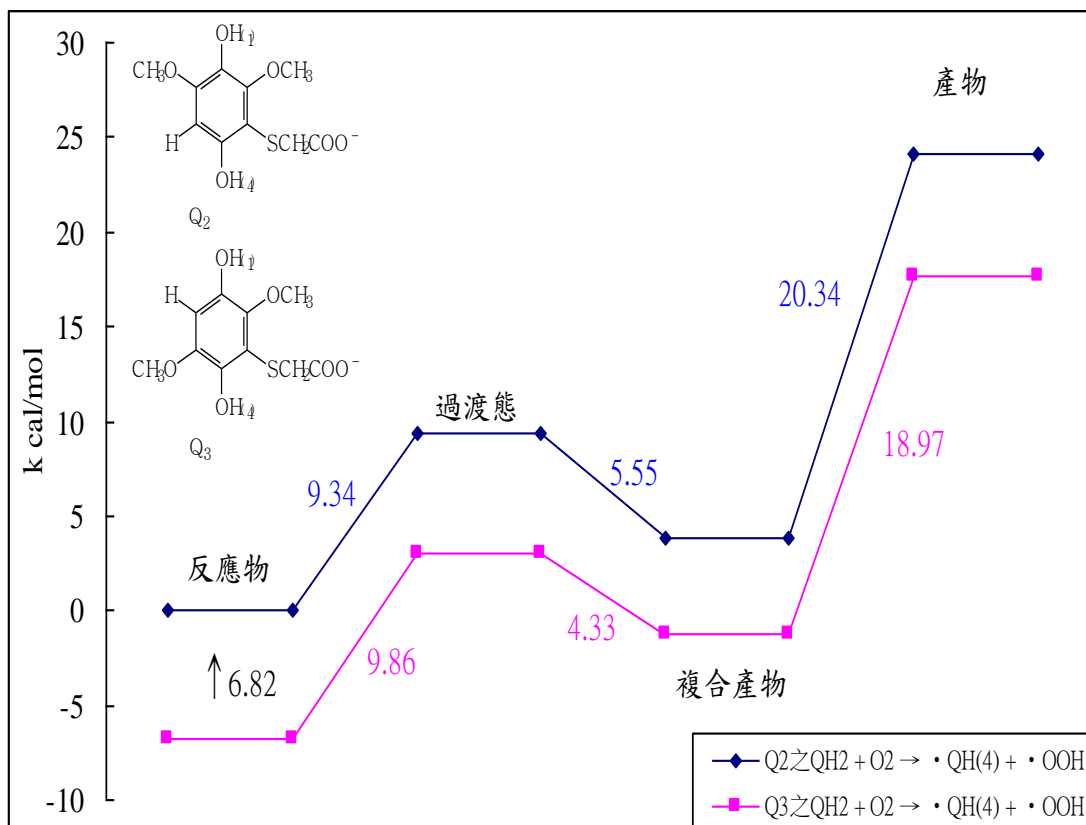


圖 3- 19 化合物 Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub> 反應式(13)氫原子轉移反應活化能示意圖

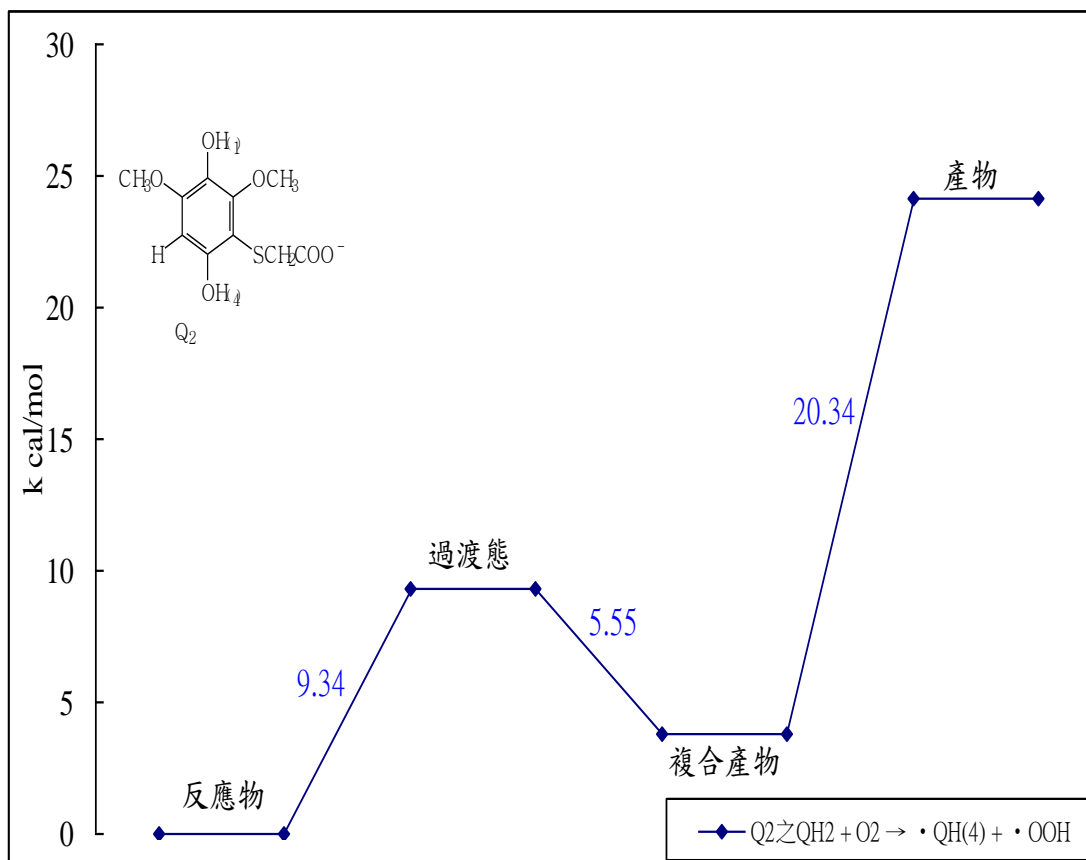


圖 3- 20 化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(13)氫原子轉移反應活化能示意圖

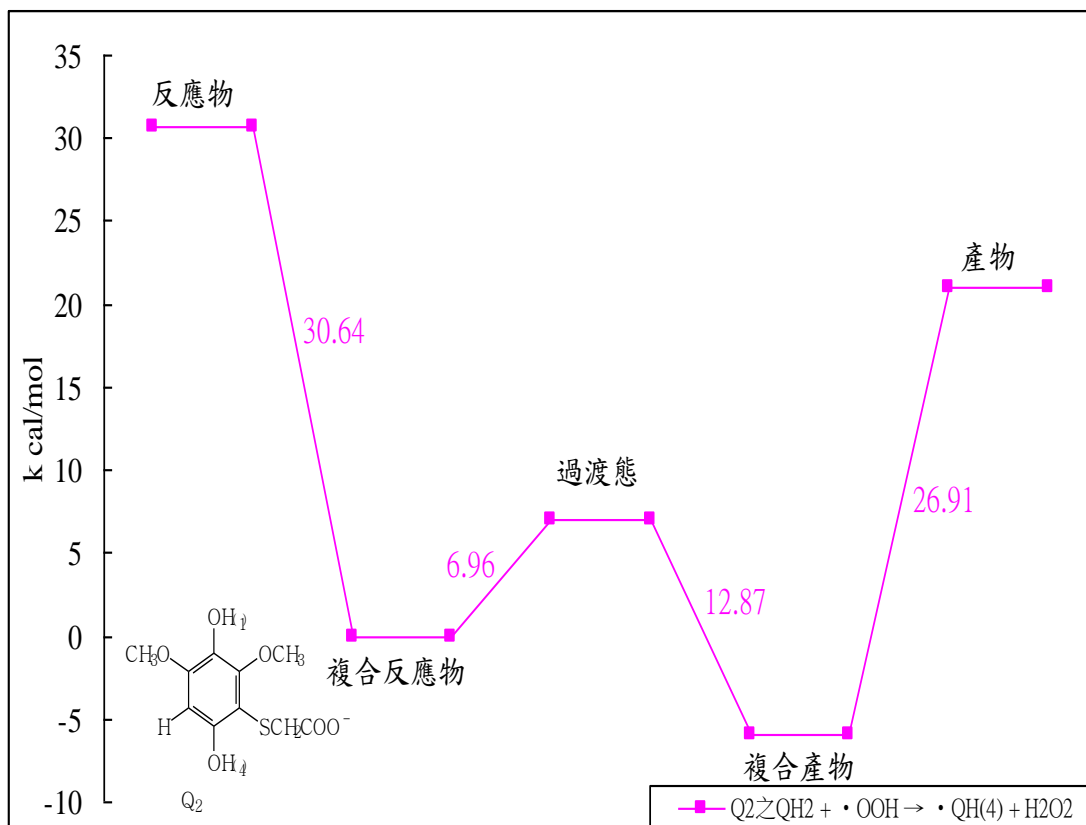


圖 3- 21 化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(27) 氫原子轉移反應活化能示意圖

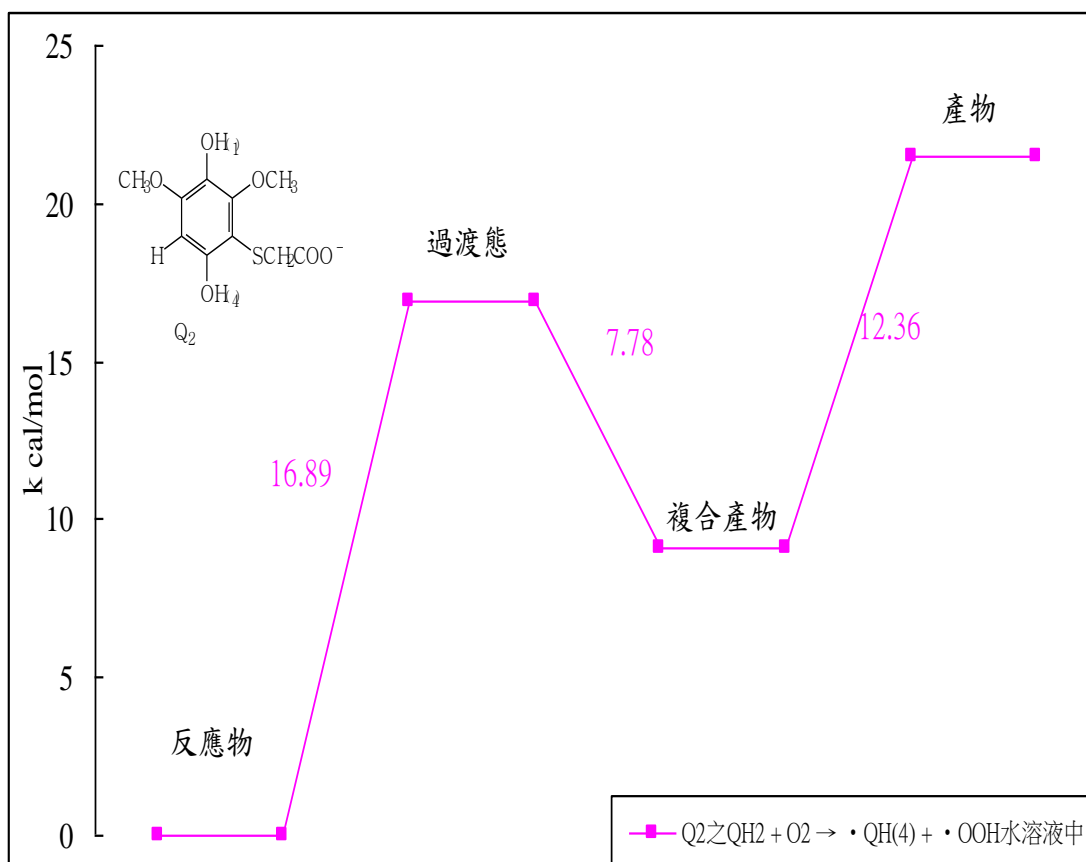


圖 3- 22 化合物 Q<sub>2</sub> 在水溶液中反應式(13) 氫原子轉移反應活化能示意圖

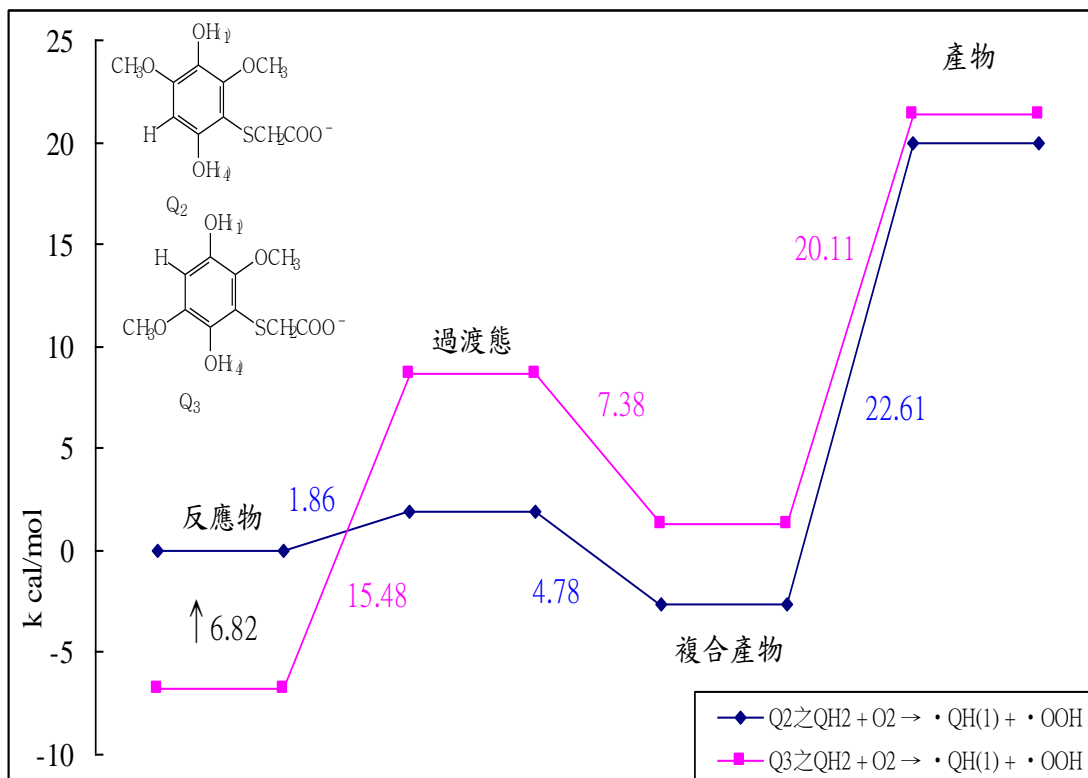


圖 3- 23 化合物 Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub> 反應式(14)氫原子轉移反應活化能示意圖

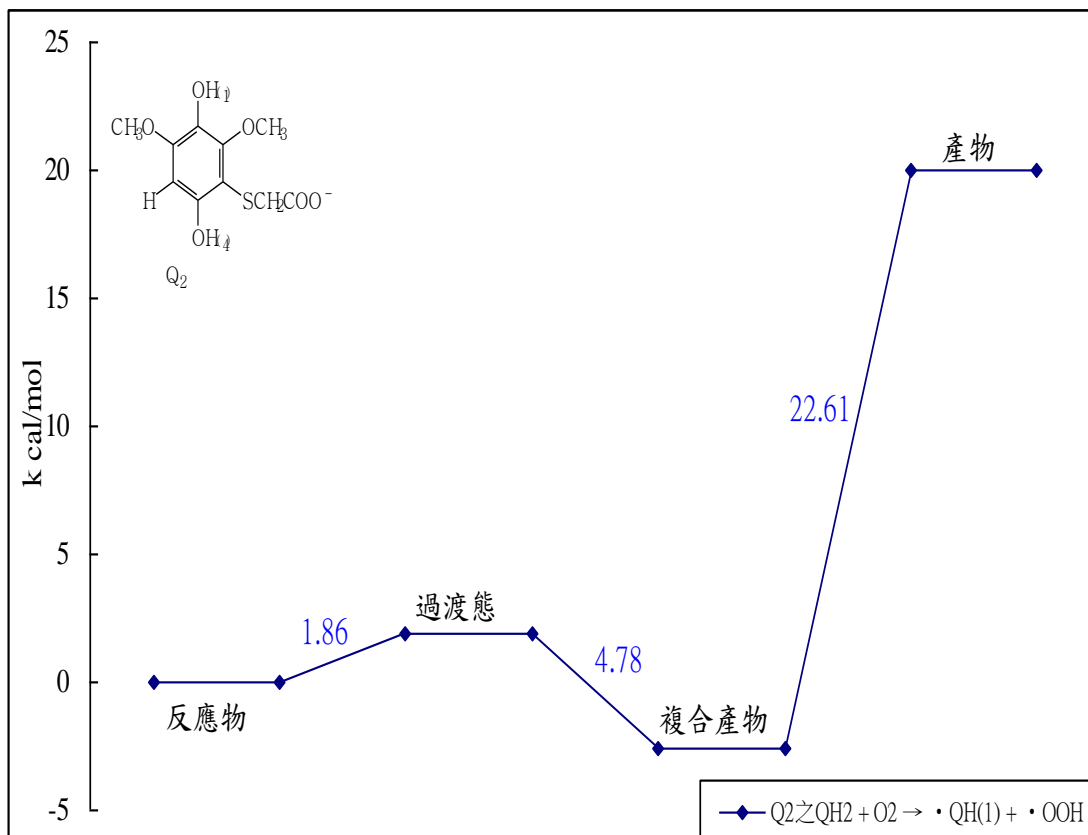


圖 3- 24 化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(14)氫原子轉移反應活化能示意圖

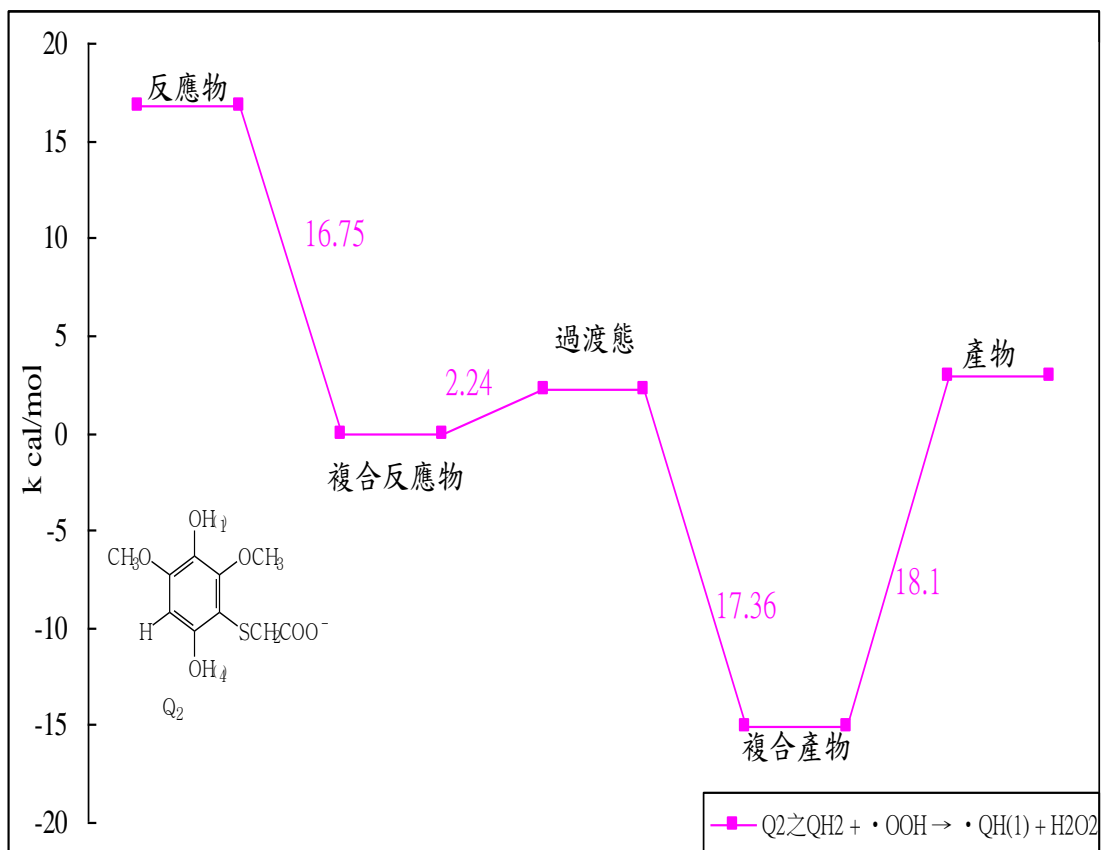


圖 3- 25 化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(27)氫原子轉移反應活化能示意圖

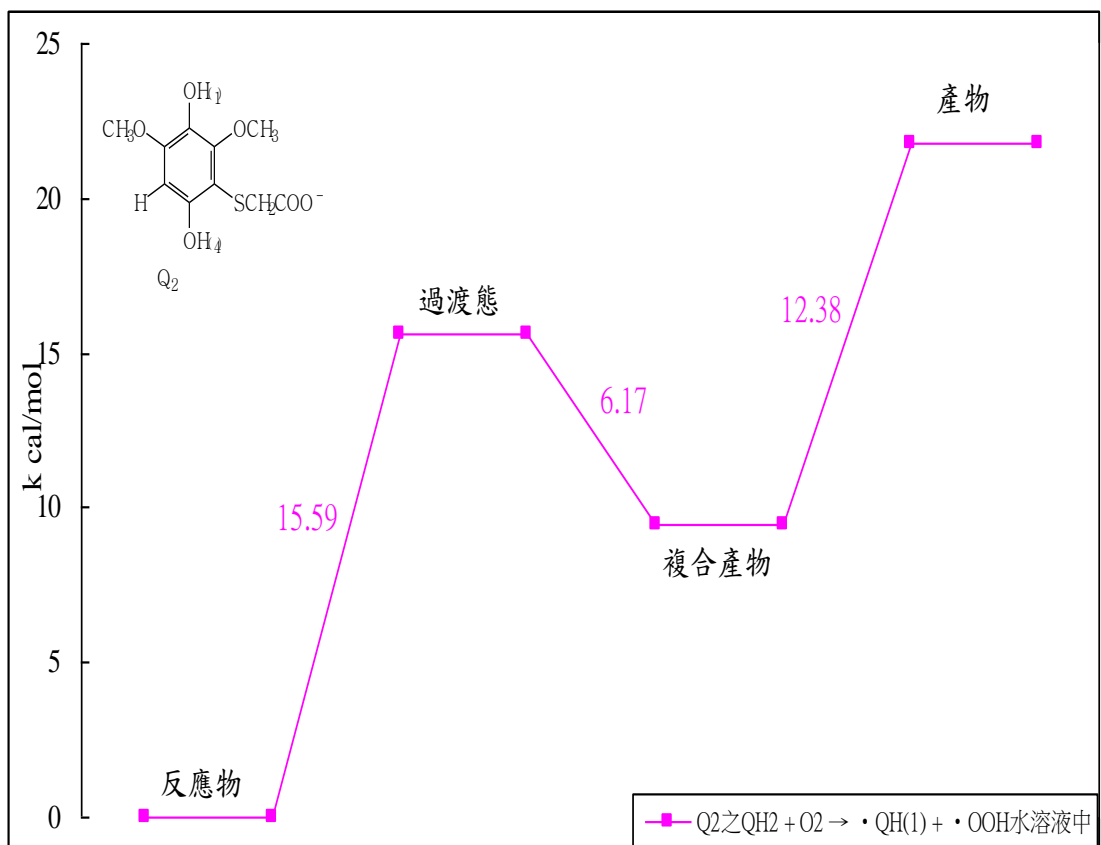


圖 3- 26 化合物 Q<sub>2</sub> 在水溶液中反應式(14)氫原子轉移反應活化能示意圖

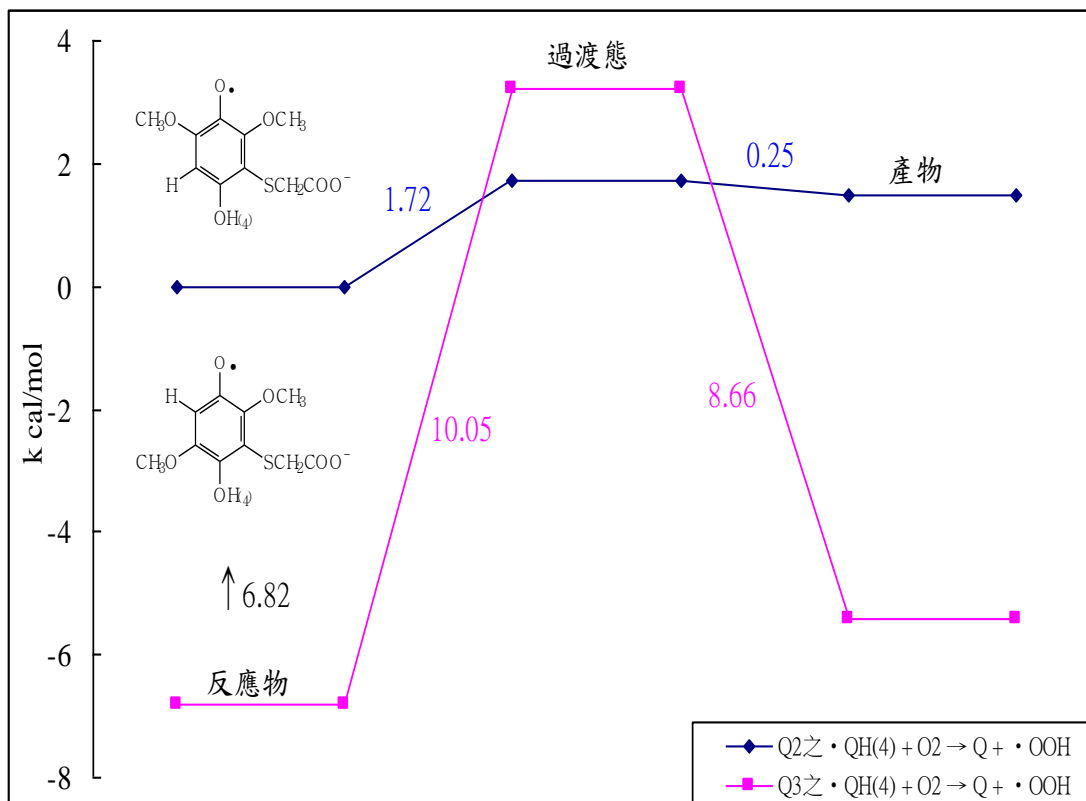


圖 3- 27 化合物 Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub> 反應式(17)氫原子轉移反應活化能示意圖

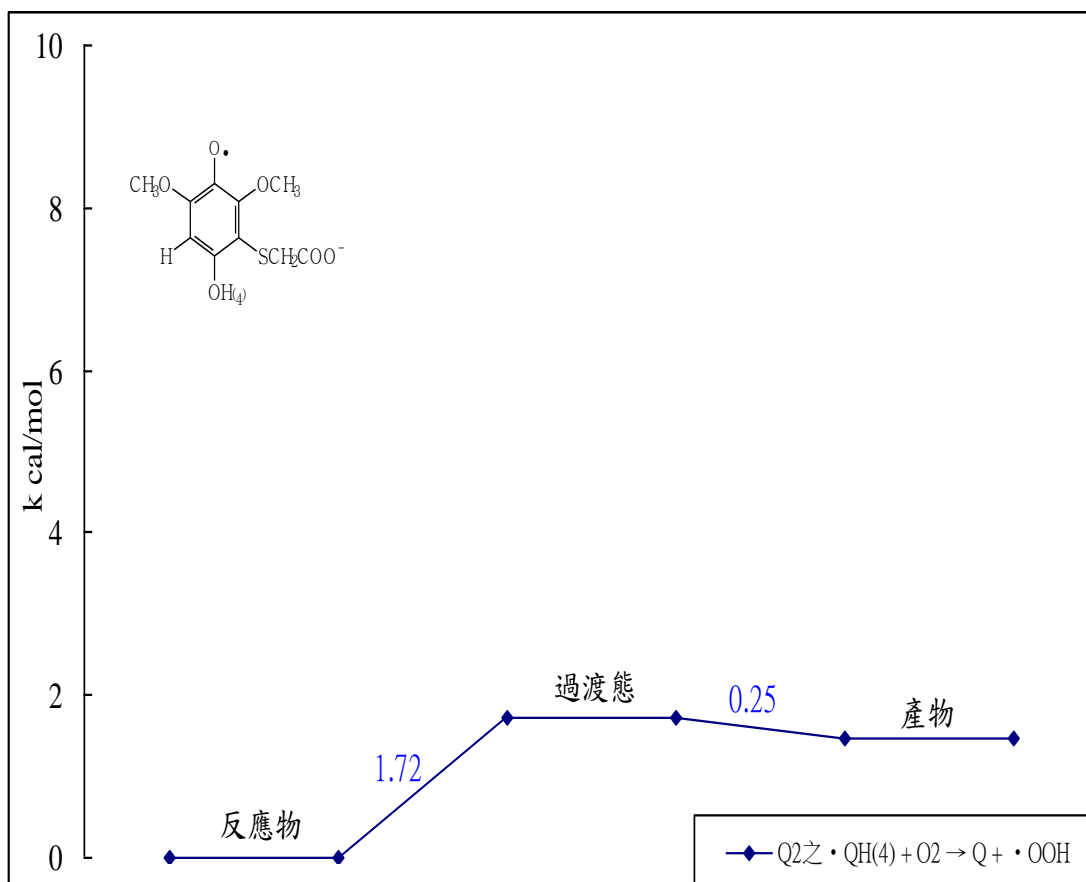


圖 3- 28 化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(17)氫原子轉移反應活化能示意圖



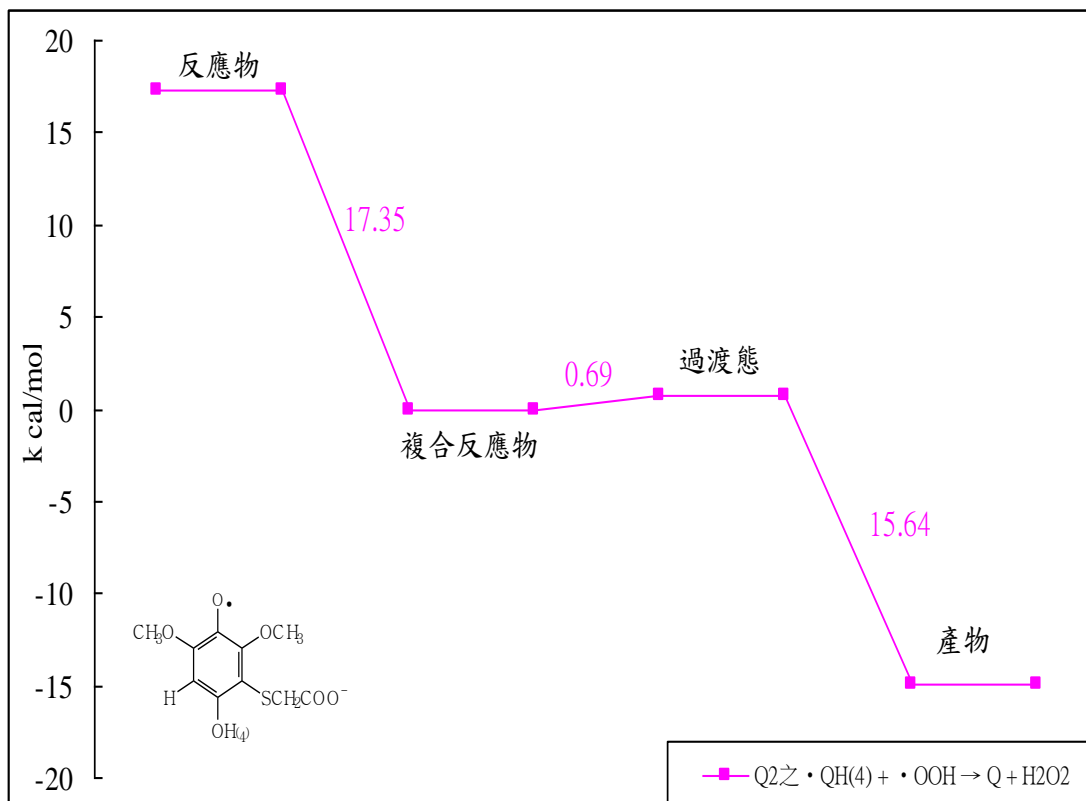


圖 3- 29 化合物 Q<sub>2</sub> 反應式 (31) 氫原子轉移反應活化能示意圖

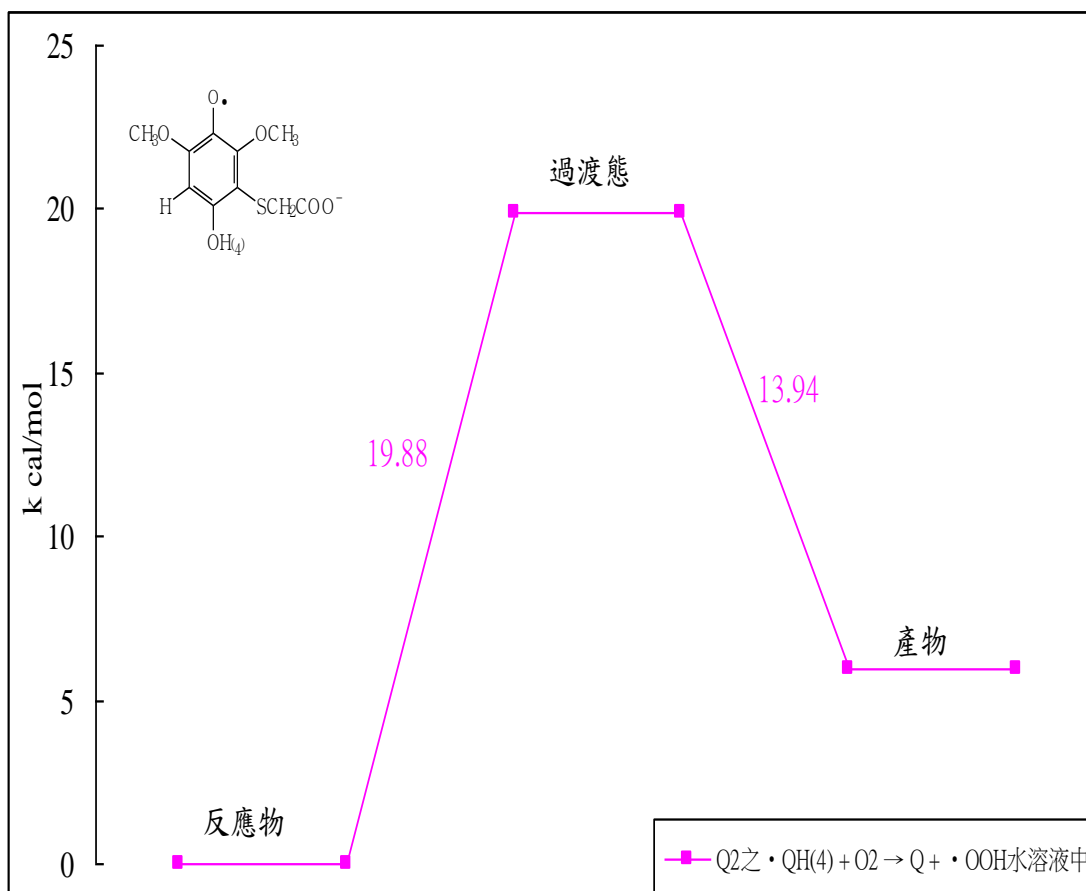


圖 3- 30 化合物 Q<sub>2</sub> 在水溶液中反應式(17)氫原子轉移反應活化能示意圖

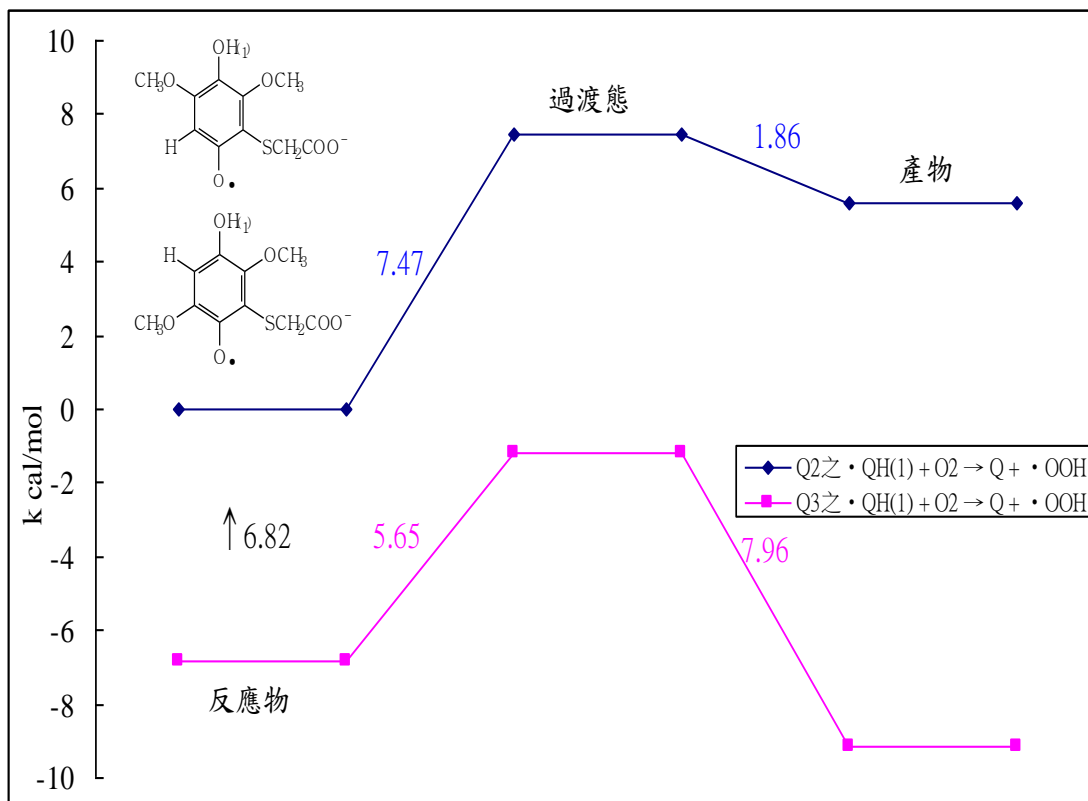


圖 3- 31 化合物 Q<sub>2</sub>、Q<sub>3</sub> 反應式(18)氫原子轉移反應活化能示意圖

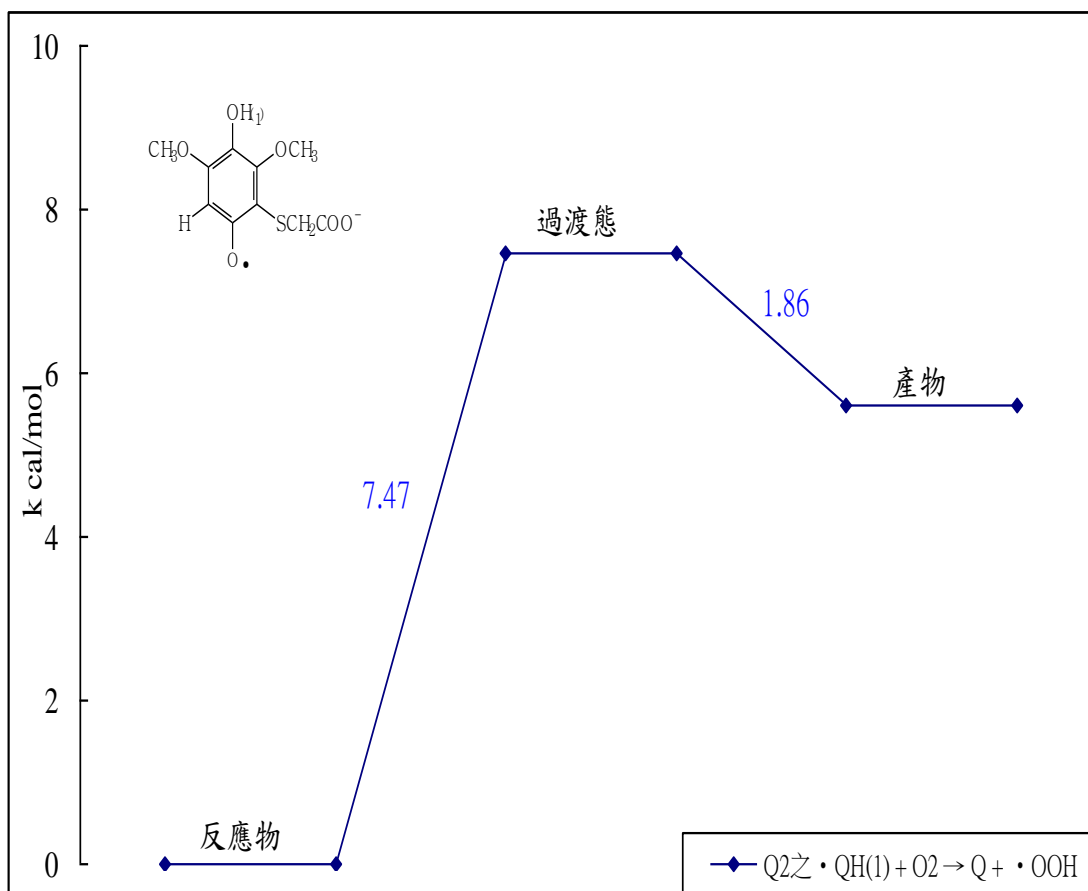


圖 3- 32 化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(18)氫原子轉移反應活化能示意圖

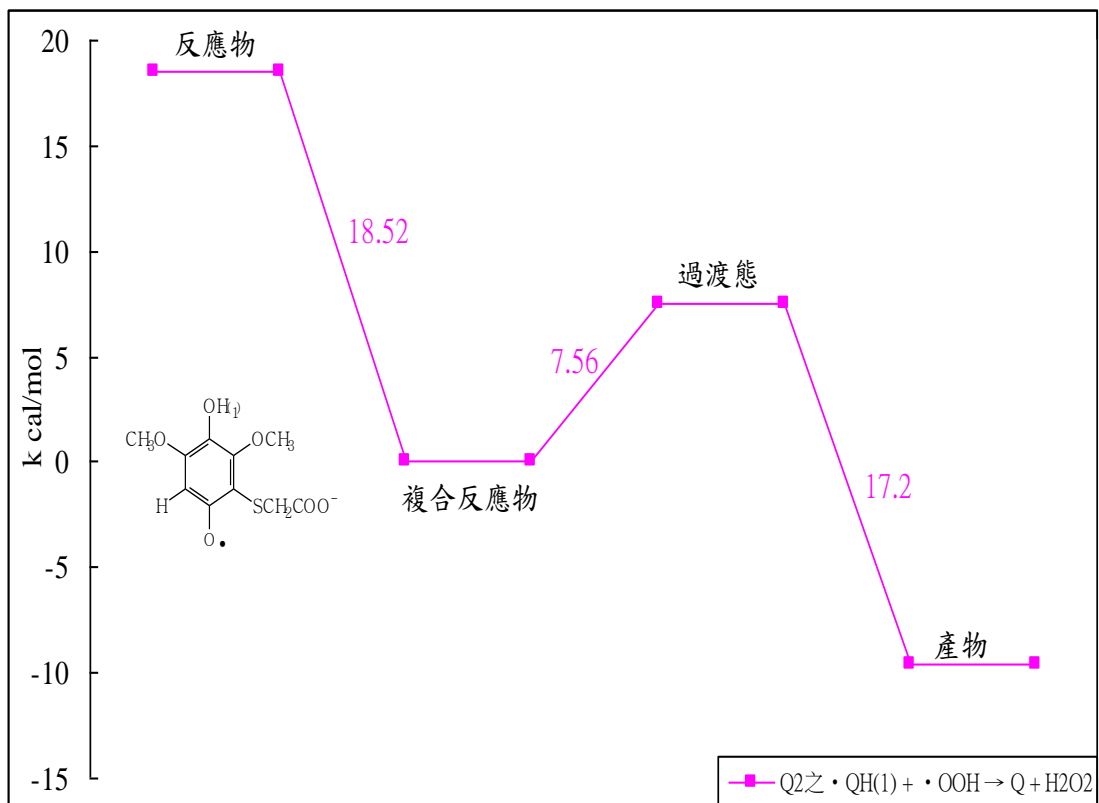


圖 3- 33 化合物 Q<sub>2</sub> 反應式 (32) 氫原子轉移反應活化能示意圖

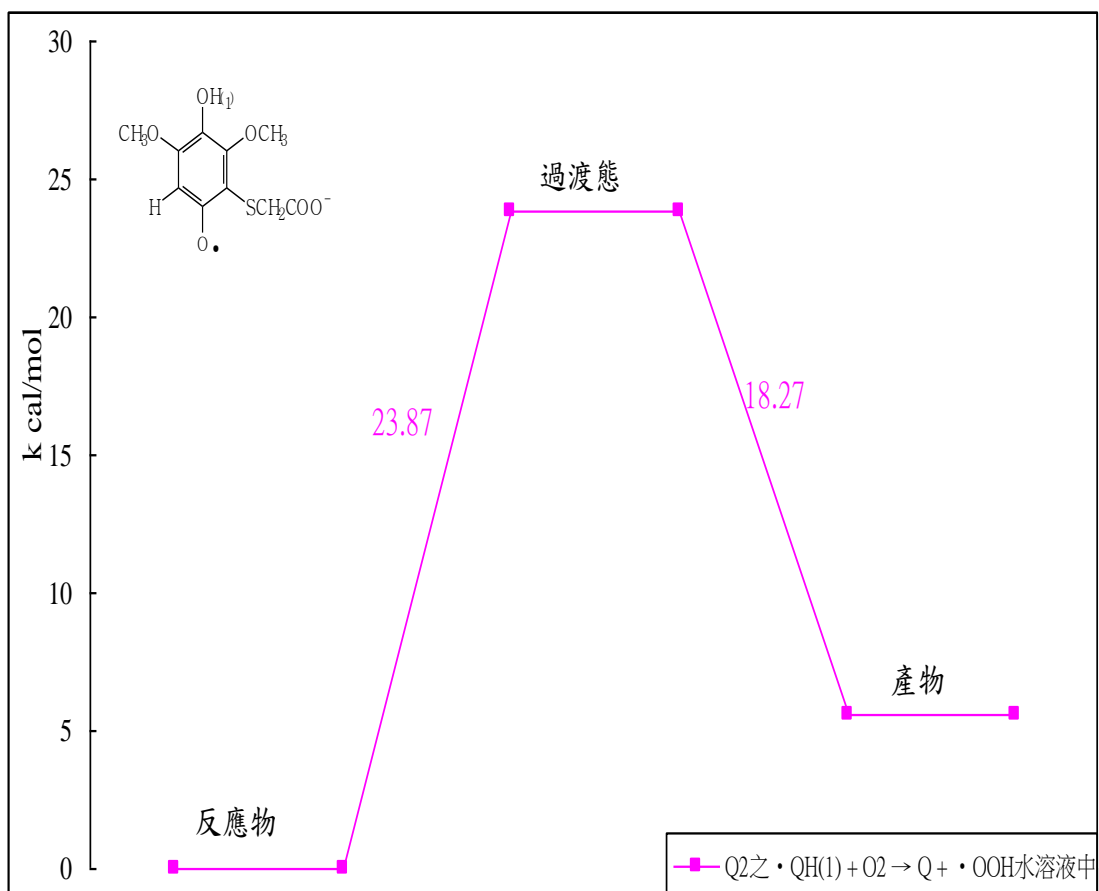


圖 3- 34 化合物 Q<sub>2</sub> 在水溶液中反應式(18)氫原子轉移反應活化能示意圖

圖 3- 19~34 是我們把反應式中反應物或複合反應物的能量當做基準點做出的活化能示意圖，並且把數據標於圖上，分別有複反應物、反應物、過渡態、複合產物、產物，複合物是指理論上當二個分子距離無窮遠時的能量應該是最底的，但有時二個分子彼此間距離夠近時，能量卻比無窮遠時來得更低，我們把此時的結構稱為複合物，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$  反應式(13)、(14)，化合物  $Q_2$  反應式(27)、(28)都有複合產物(Product Complex)，即產物間距離夠近時比無窮時的能量來得低，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$  反應式(17)、(18)，化合物  $Q_2$  反應式(31)、(32)沒有複合產物，化合物  $Q_2$  與  $\cdot OOH$  反應的反應式(27)、(28)、(31)、(32)還多了一個複合反應物(Reactant Complex)，即反應物間距離夠近時比無窮時的能量來得低，其餘的反應式均無複合反應物，由於有些反應式沒有複合反應物，所以沒有複合反應物的反應式請把反應物跟複合反應物當成相同能量。

圖 3- 19 為化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$  反應式(13)活化能示意圖，可以看出化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$  的反應式(13)活化能很接近，其餘的能量也很接近，圖 3-20、21 為化合物  $Q_2$  反應式(13)、(27)活化能示意圖，以反應式(13)的活化能偏高，反應式(27)多了複合反應物，能量差有 30 kcal/mol，圖 3- 22 為在水溶液中化合物  $Q_2$  反應式(13)活化能示意圖，比較圖 3- 20、3- 22，水溶液中的活化能比氣態高出不少，比較圖 3- 19、20、

21、22 在水溶液中的化合物  $Q_2$  反應式(13)活化能最高，與  $\cdot OOH$  反應的反應式(27)活化能最低，我們發現反應式(13)、(27)的產物能量比活化能來得高，不合理，因此我們判斷有複合物的存在。

圖 3- 23 為化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$  反應式(14)活化能示意圖，二者活化能相差不少，圖 3- 24、25 為化合物  $Q_2$  反應式(14)、(28)活化能示意圖，二者活化能很接近、圖 3- 26 為在水溶液中化合物  $Q_2$  反應式(14)活化能示意圖，比較圖 3- 24、3- 26 二者相差不少，比較四個圖，水溶液中的化合物  $Q_2$  與氣態化合物  $Q_3$  的反應式(14)的活化能很接近，化合物  $Q_2$  反應式(28)與化合物  $Q_2$  反應式(14)的活化能較接近。

圖 3- 27 為化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$  反應式(17)活化能示意圖，二者活化能相差不少，圖 3- 28、29 為化合物  $Q_2$  反應式(17)、(31)活化能示意圖，二者活化能很接近、圖 3- 30 為在水溶液中化合物  $Q_2$  反應式(17)活化能示意圖，比較 3- 28、3- 30，二者活化能相差不少，比較四圖，化合物  $Q_2$  反應式(17)、(31)活化能很接近，在水溶液中的化合物  $Q_2$  反應式(17)活化能最高，化合物  $Q_2$  反應式(31)最低。

圖 3- 31 為化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$  反應式(18)活化能示意圖，二者活化能很接近，圖 3- 32、33 為化合物  $Q_2$  反應式(18)、(32)活化能示意圖，二者活化能很接近、圖 3- 34 為在水溶液中化合物  $Q_2$  反應式(18)活化能示意圖，比較圖 3- 32、3- 34，二者活化能相差不少，比較四圖，

在水溶液中的化合物  $Q_2$  反應式(18)活化能最高,化合物  $Q_3$  反應式(18)最低。從複合產物跟產物的差距來看,除了水溶液之外,其餘的能量差距比活化能還大。

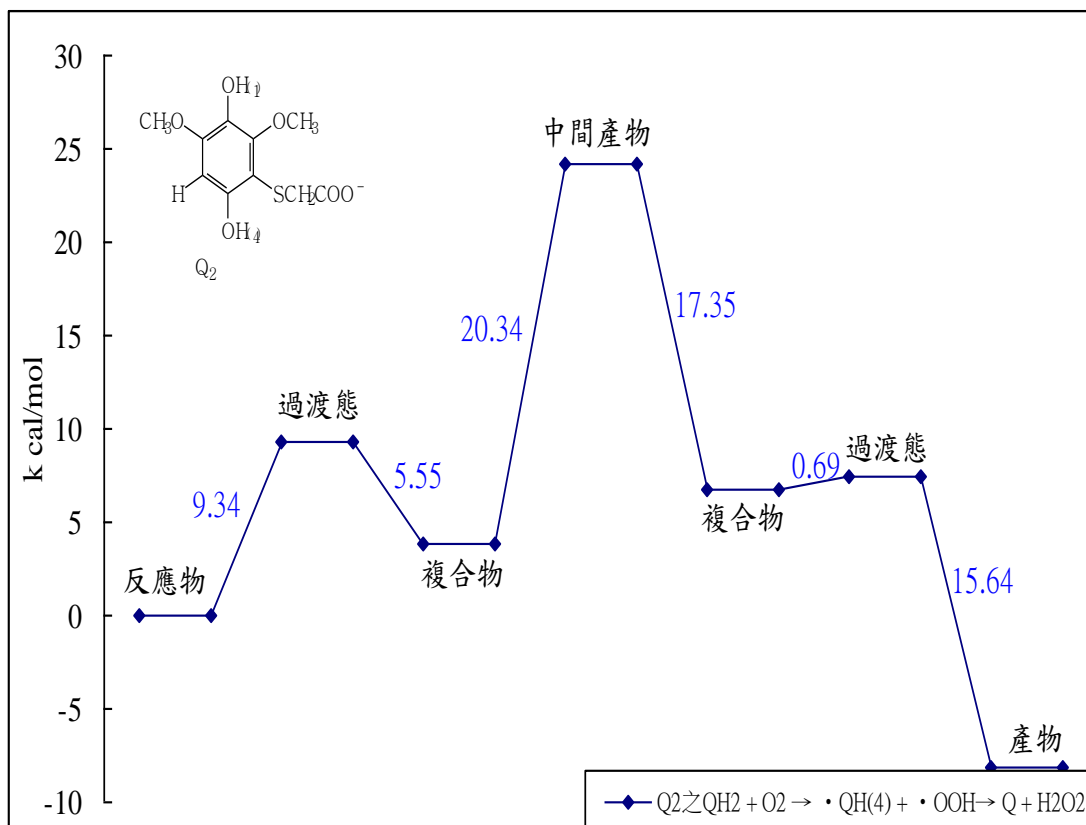


圖 3- 35 化合物  $Q_2$  反應式(13)、(31)氫原子轉移反應能量示意圖

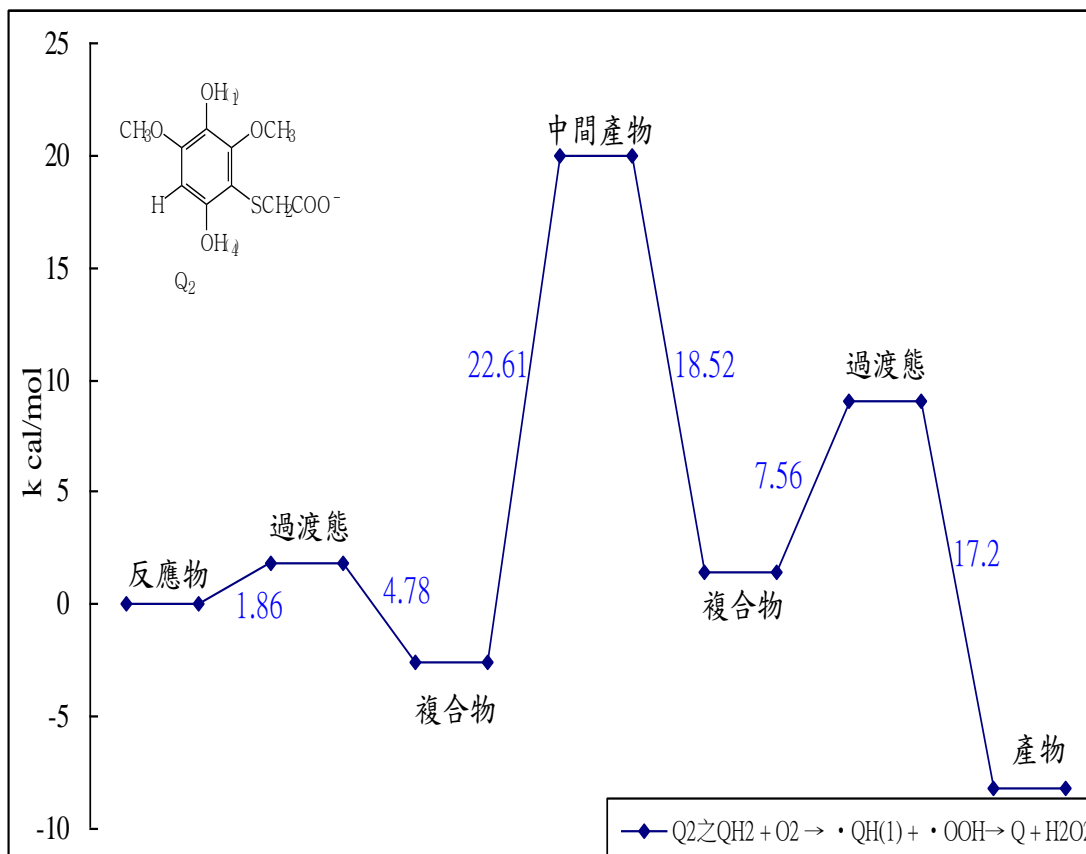


圖 3- 36 化合物  $Q_2$  反應式(14)、(32)氫原子轉移反應能量示意圖

圖 3- 35 前面的複合物是氧氣跟 DMQ-MA 的一號氫反應形成 $\cdot\text{OOH}$ ，所以 $\cdot\text{OOH}$ 是在上面，中間產物是指半醌化合物 $\cdot\text{QH}_{(4)}$ 與 $\cdot\text{OOH}$ 距離無窮遠的能量，後面的複合物是 $\cdot\text{OOH}$ 要與 DMQ-MA 的四號氫反應， $\cdot\text{OOH}$ 是在下面，圖 3- 36 前面的複合物是氧氣跟四號氫反應形成 $\cdot\text{OOH}$ ，所以 $\cdot\text{OOH}$ 是在下面，中間產物是指半醌化合物 $\cdot\text{QH}_{(1)}$ 與 $\cdot\text{OOH}$ 距離無窮遠的能量，後面的複合物是 $\cdot\text{OOH}$ 要與一號氫反應， $\cdot\text{OOH}$ 是在上面，二個圖的中間產物能量均偏高，但活化能都不大，所以這二個反應式是有可能進行的，也有可能是反應機制之一。



### 3-3-2 節 2,6-雙甲氧基氫醌-3-硫酸(DMQQ-MA)及對苯醌 衍生物反應複合物之探討

MOLDEN

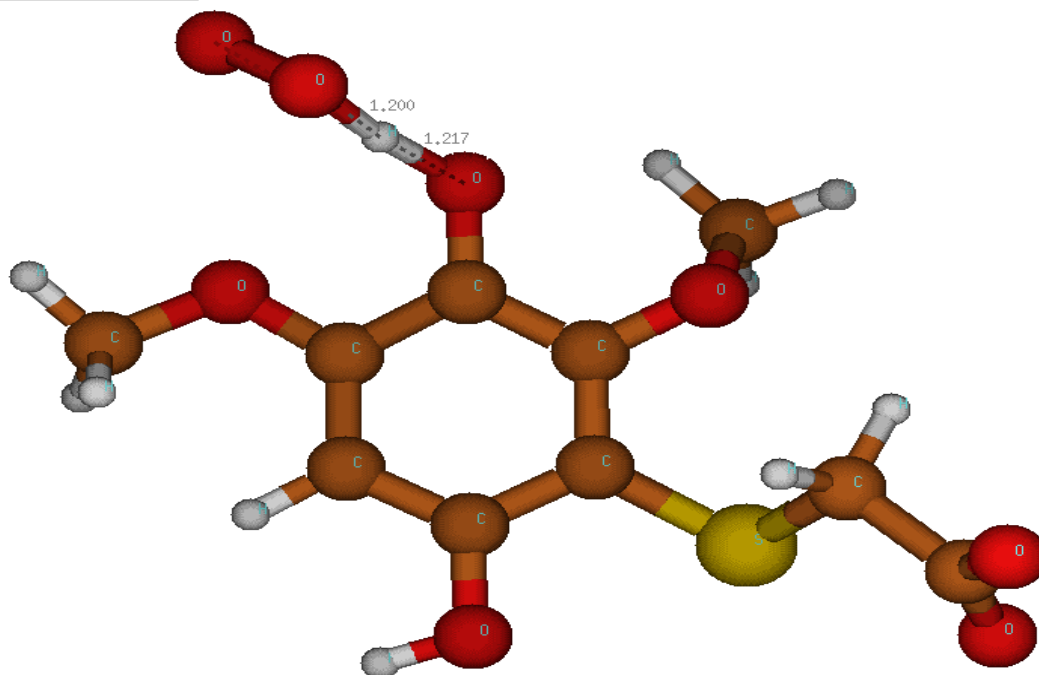


圖 3-37 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(13)過渡態結構圖

MOLDEN

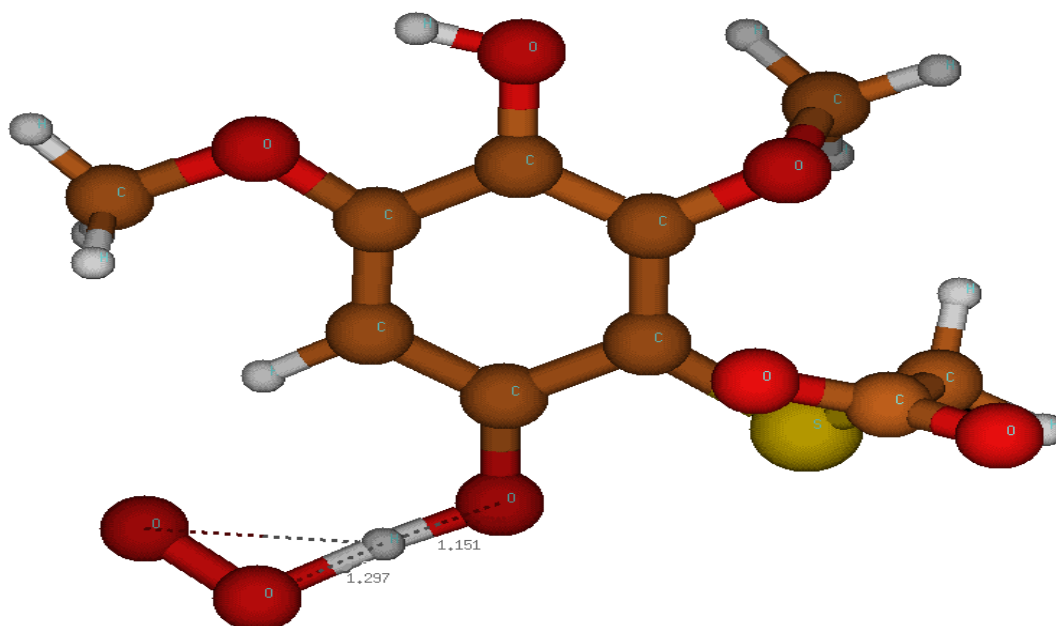


圖 3-38 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(14)過渡態結構圖

**MOLDEN**

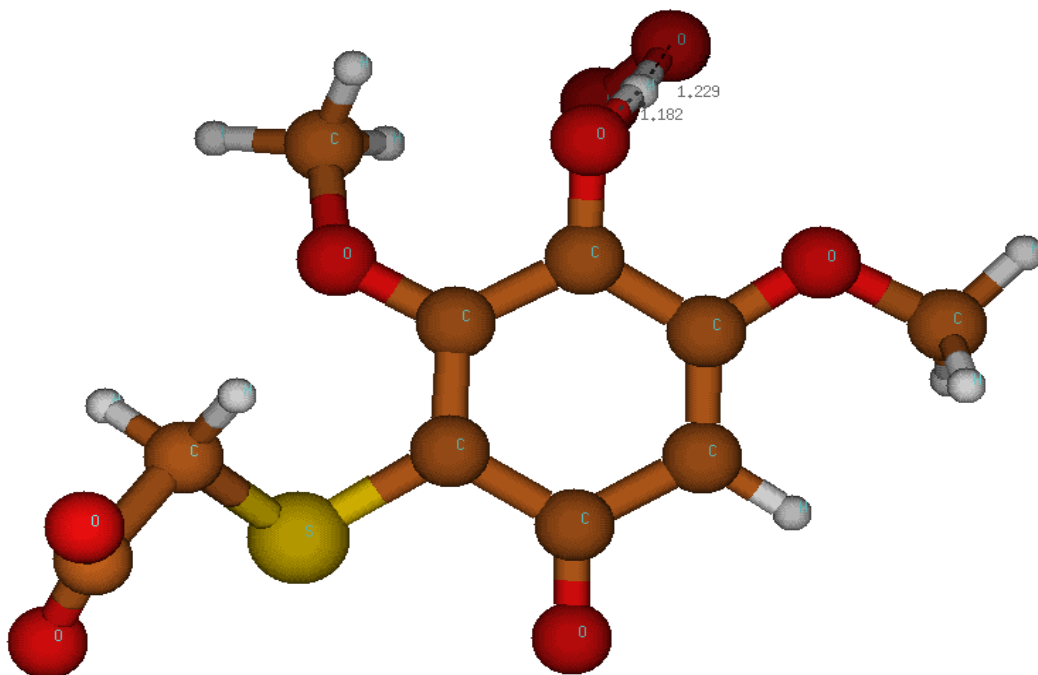


圖 3- 39 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(17)過渡態結構圖

**MOLDEN**

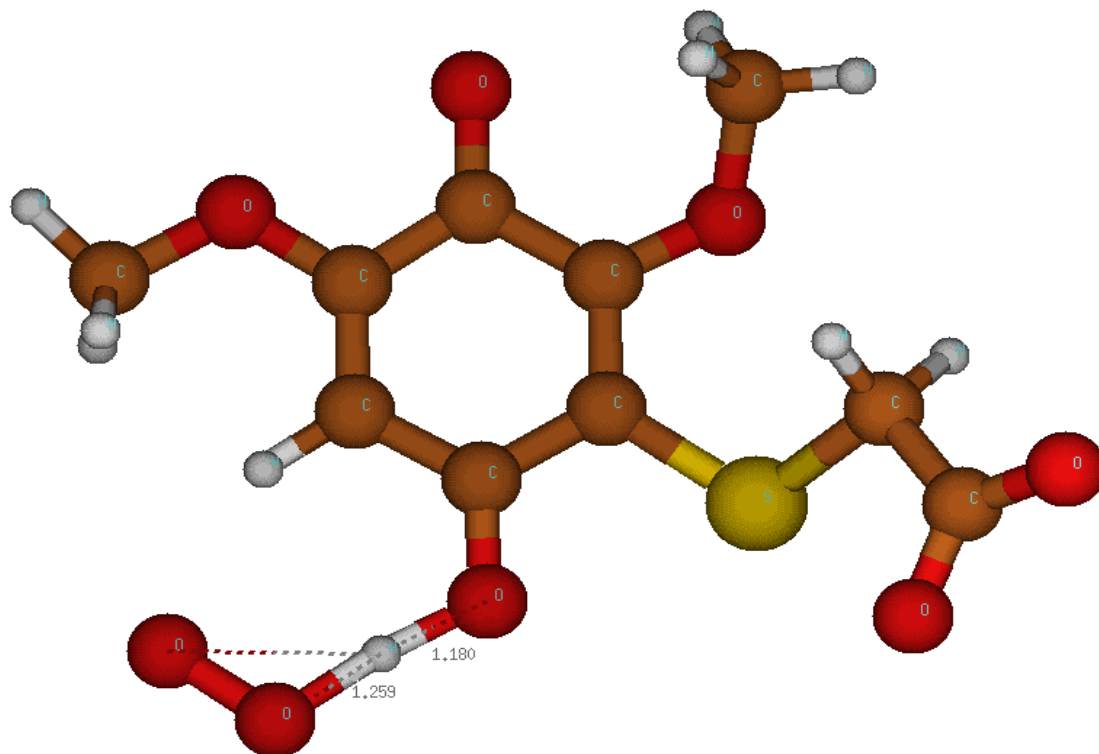


圖 3- 40 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(18)過渡態結構圖

**MOLDEN**

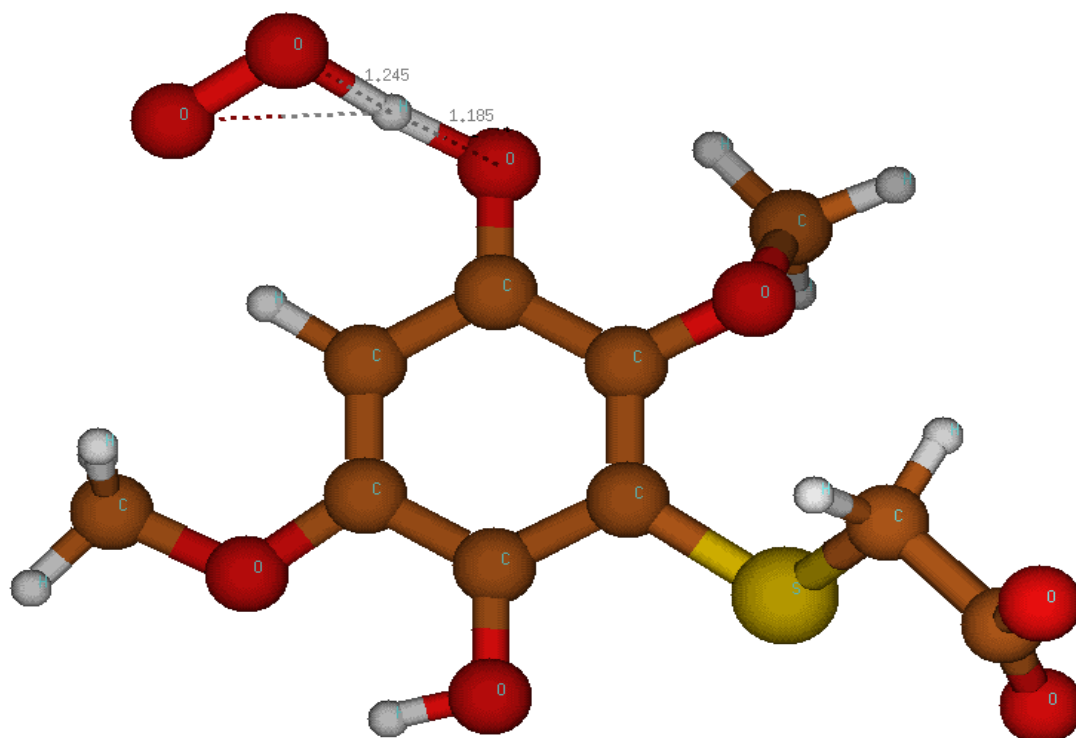


圖 3-41 在氣態中化合物 Q<sub>3</sub> 反應式(13)過渡態結構圖

**MOLDEN**

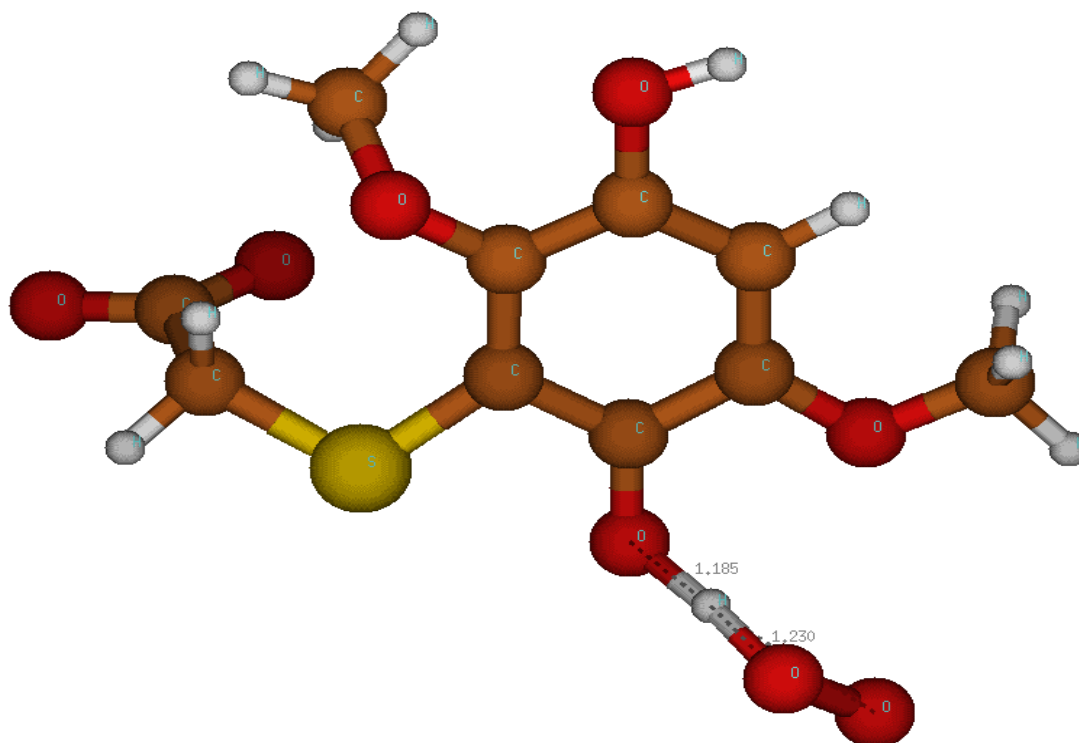


圖 3-42 在氣態中化合物 Q<sub>3</sub> 反應式(14)過渡態結構圖

**MOLDEN**

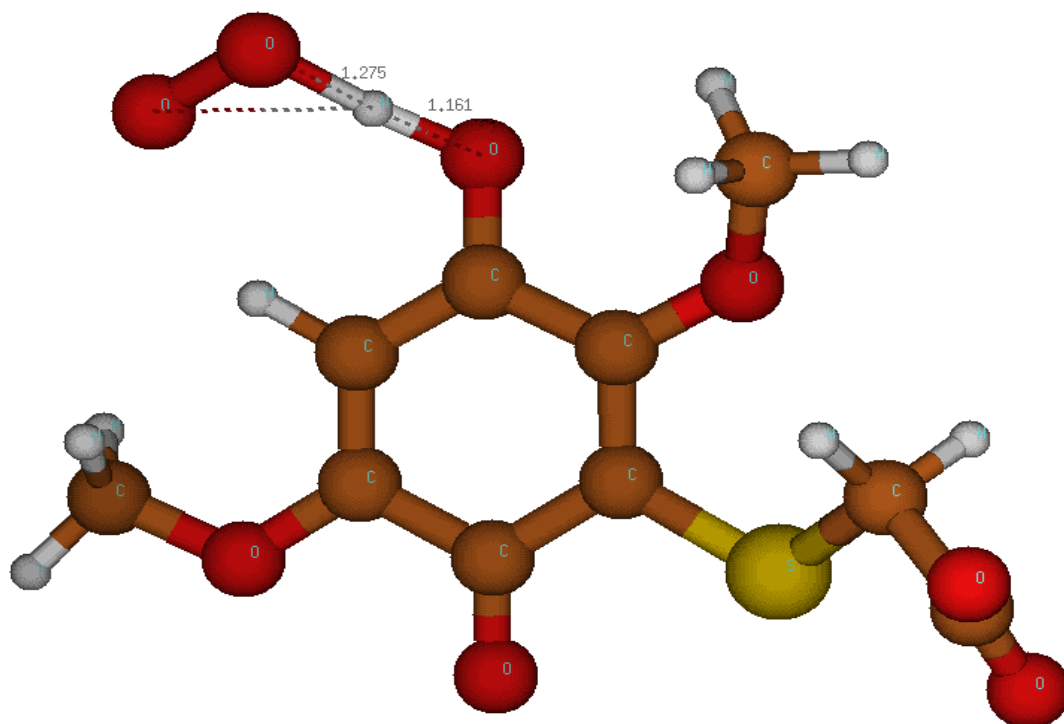


圖 3-43 在氣態中化合物 Q<sub>3</sub> 反應式(17)過渡態結構圖

**MOLDEN**

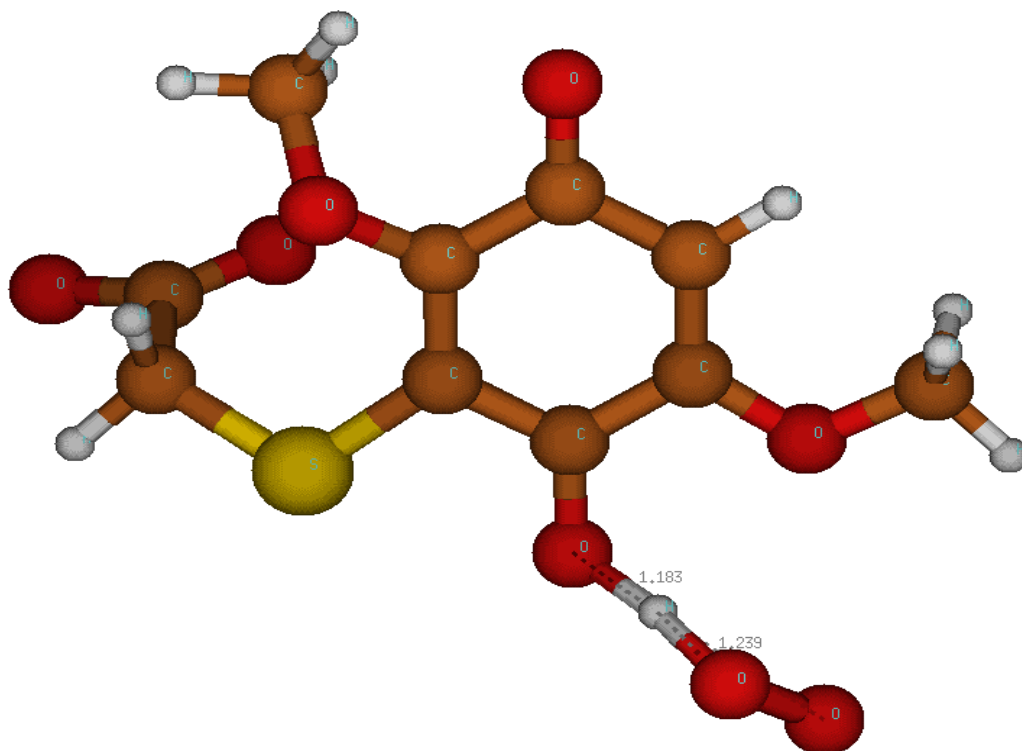


圖 3-44 在氣態中化合物 Q<sub>3</sub> 反應式(18)過渡態結構圖

MOLDEN

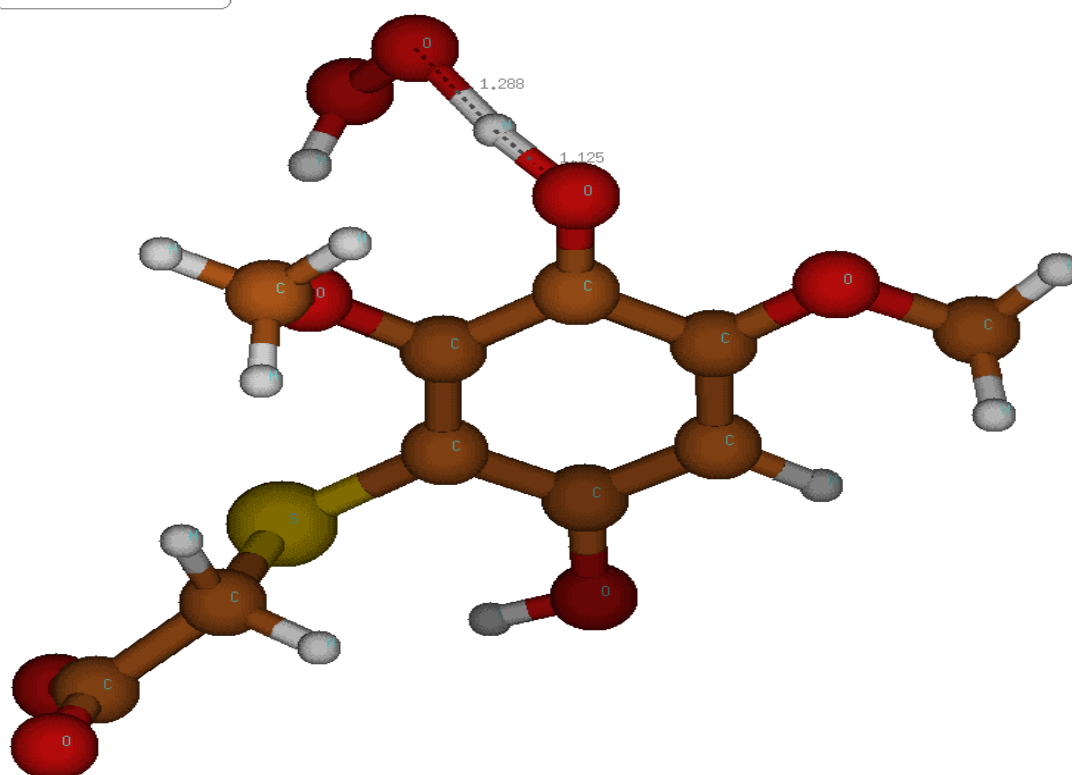


圖 3-45 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(27)過渡態結構圖

MOLDEN

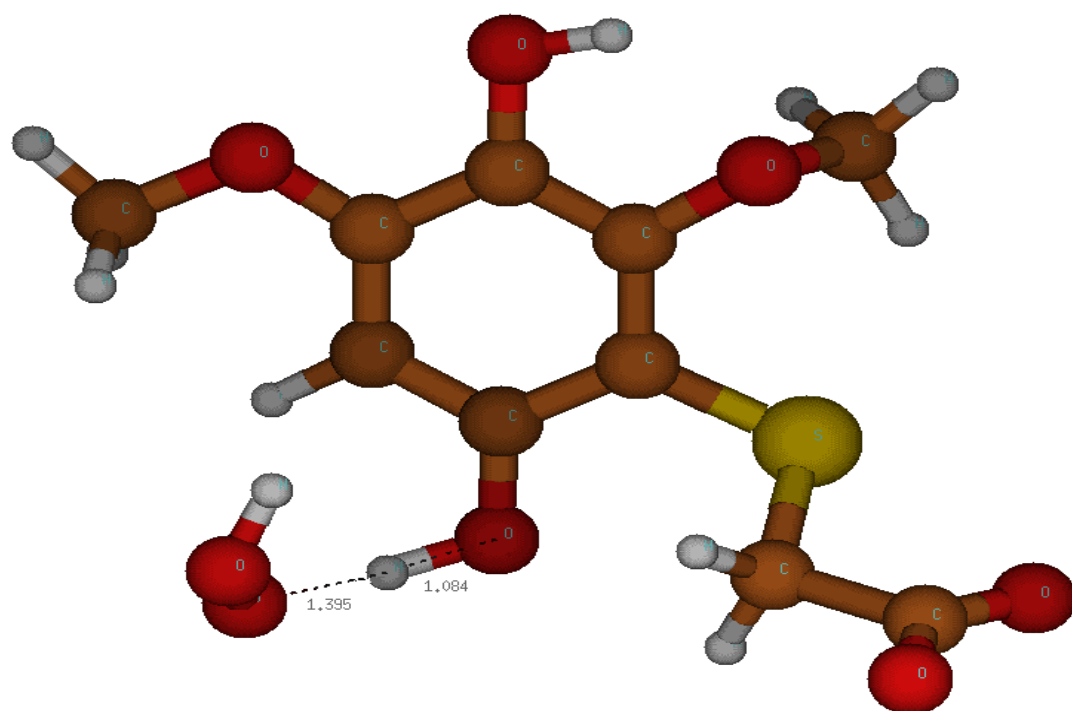


圖 3-46 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(28)過渡態結構圖

**MOLDEN**

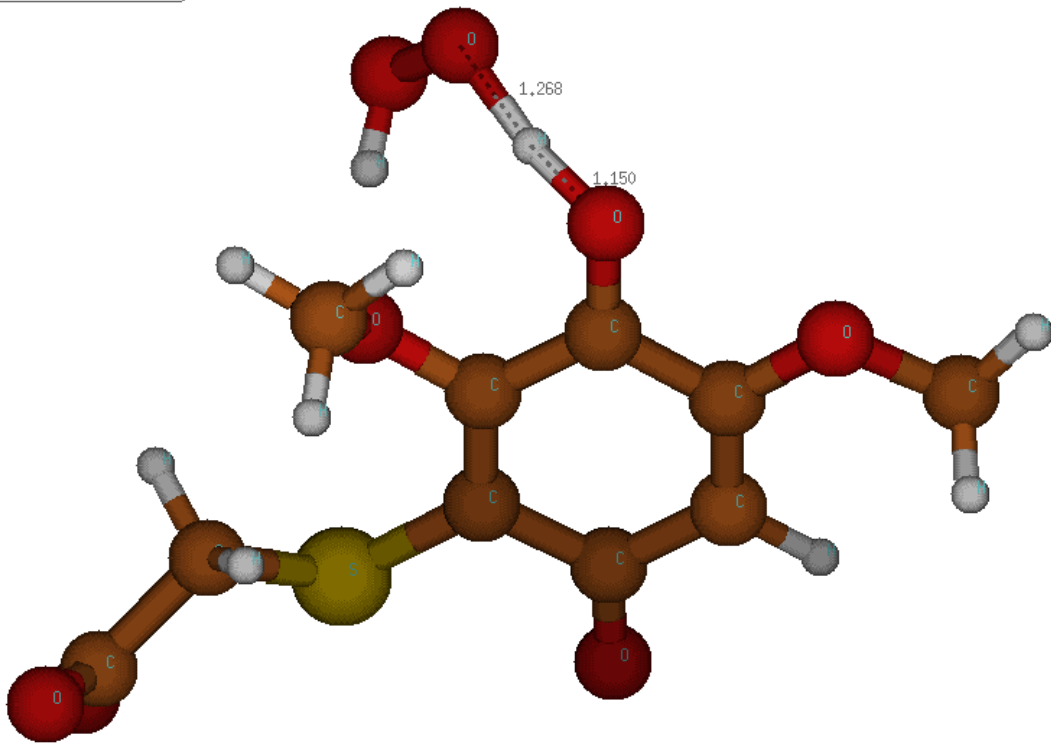


圖 3-47 在氣態中化合物  $Q_2$  反應式(31)過渡態結構圖

**MOLDEN**

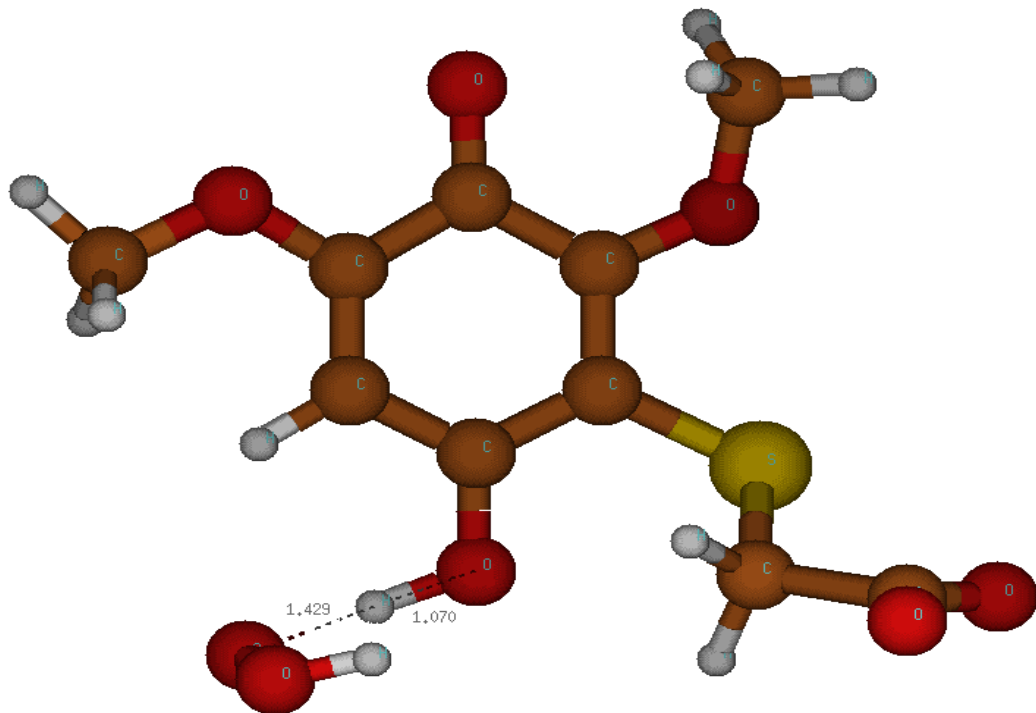


圖 3-48 在氣態中化合物  $Q_2$  反應式(32)過渡態結構圖

**MOLDEN**

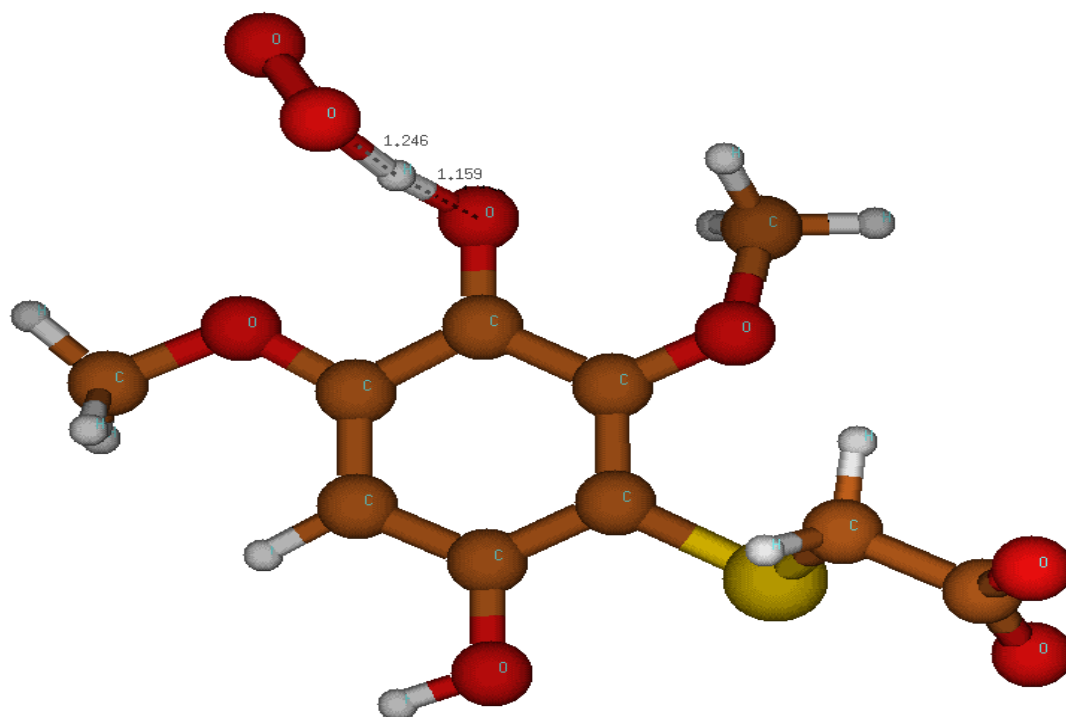


圖 3-49 在水溶液中化合物  $Q_2$  反應式(13)過渡態結構圖

**MOLDEN**

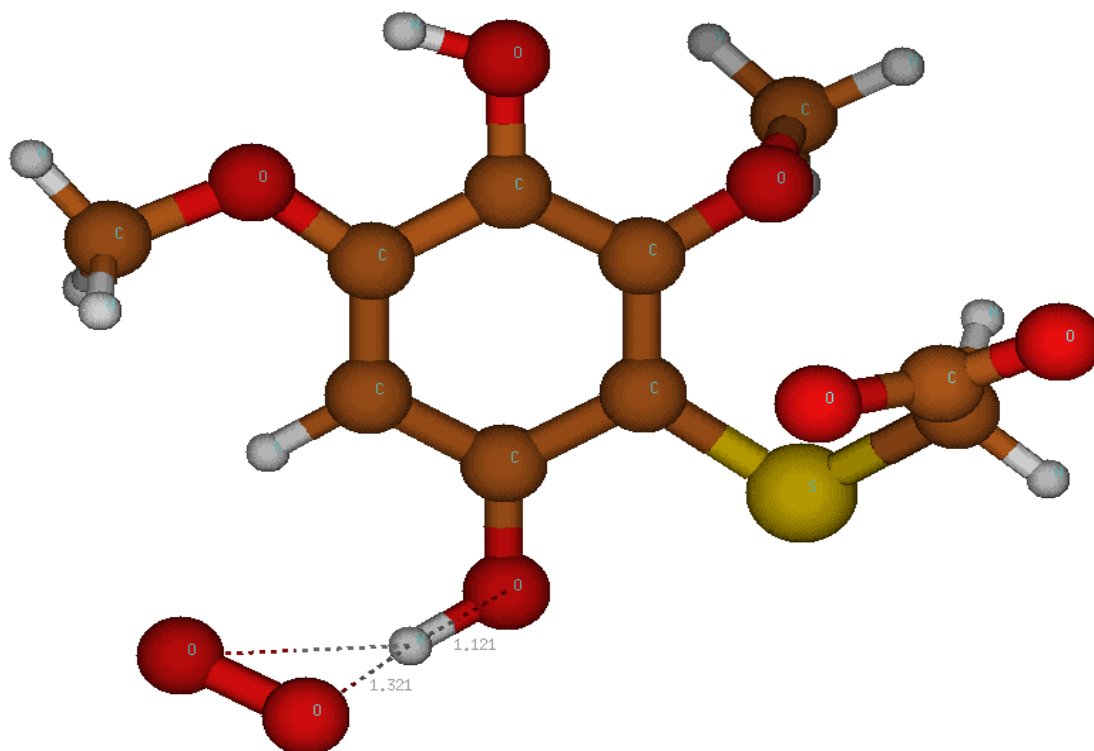


圖 3-50 在水溶液中化合物  $Q_2$  反應式(14)過渡態結構圖

**MOLDEN**

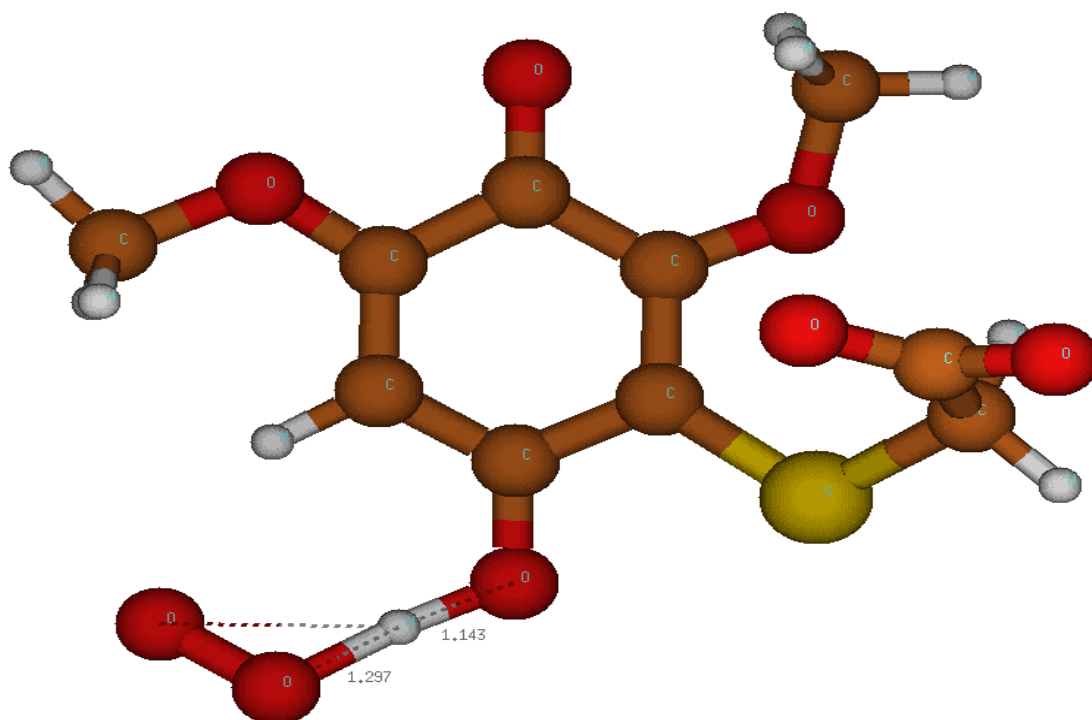


圖 3- 51 在水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(17)過渡態結構圖

**MOLDEN**

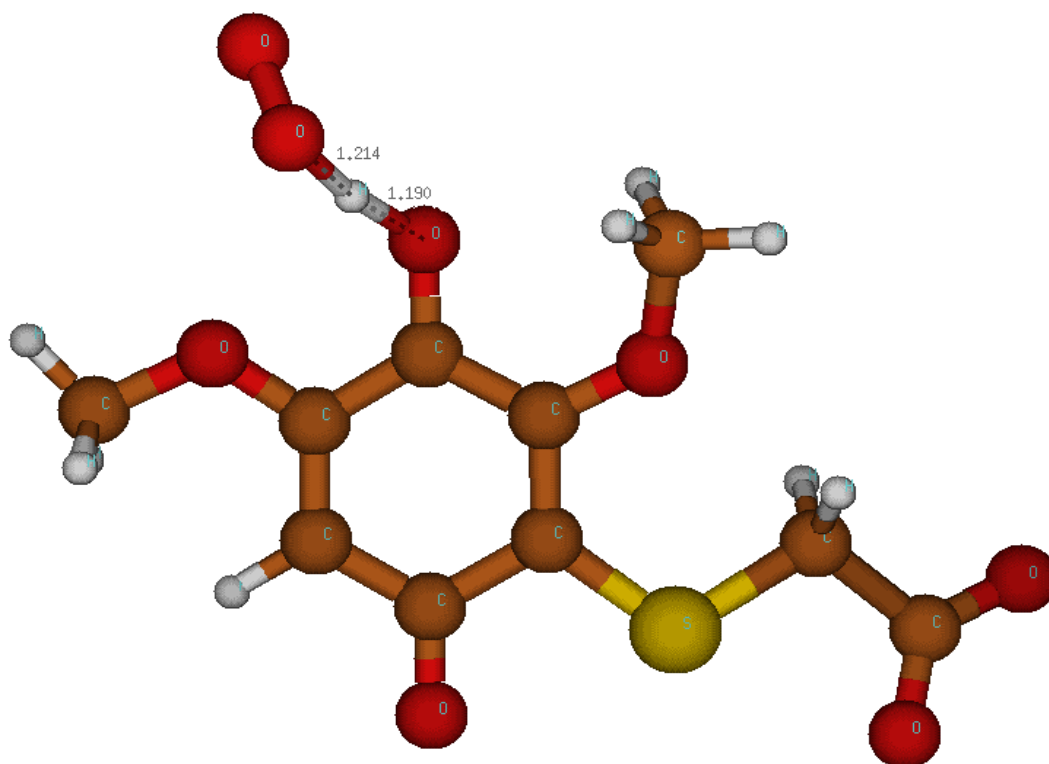


圖 3- 52 在水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(18)過渡態結構圖



MOLDEN

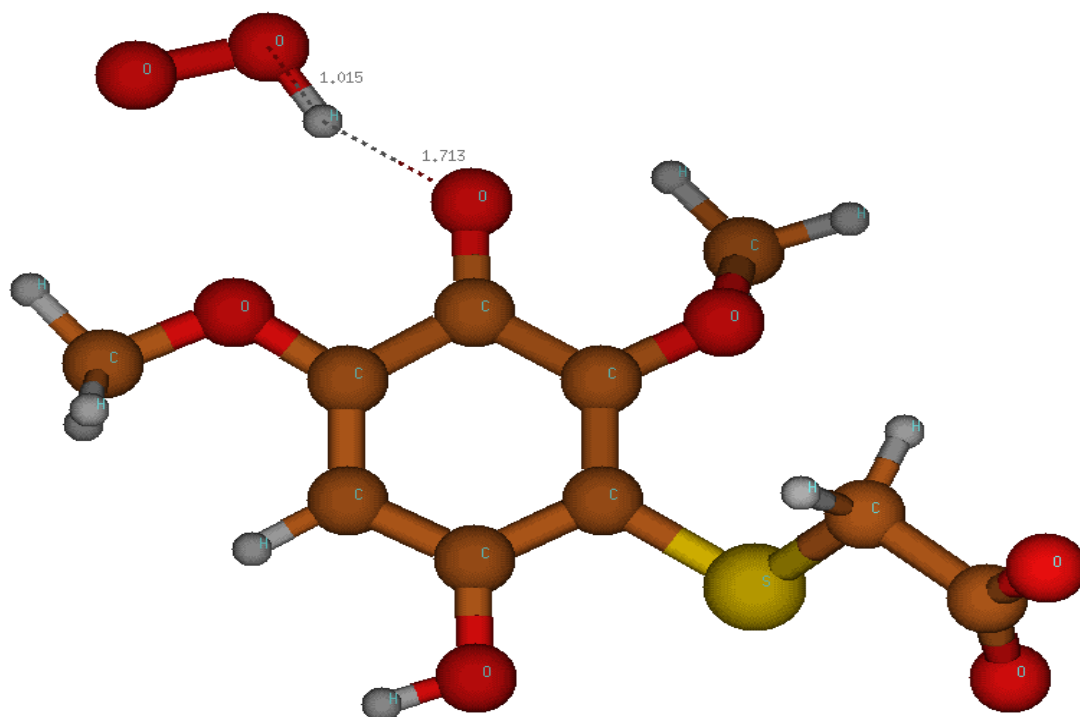


圖 3- 53 在氣態中化合物  $Q_2$  反應式(13)複合產物結構圖

MOLDEN

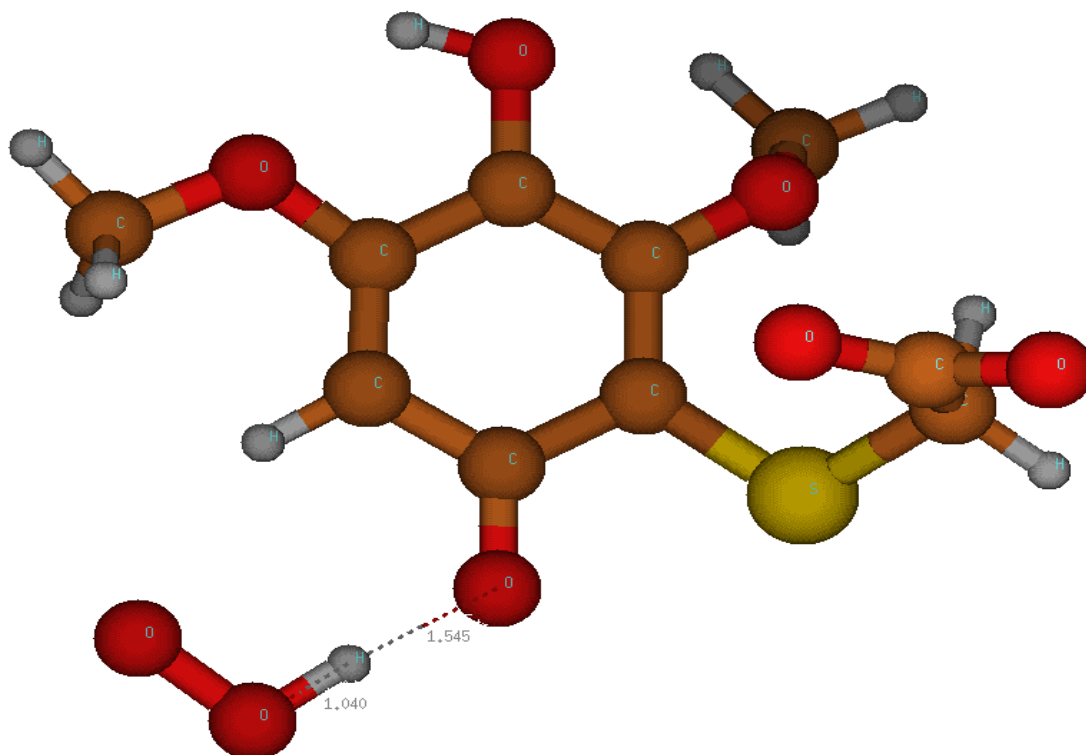


圖 3- 54 在氣態中化合物  $Q_2$  反應式(14)複合產物結構圖

**MOLDEN**

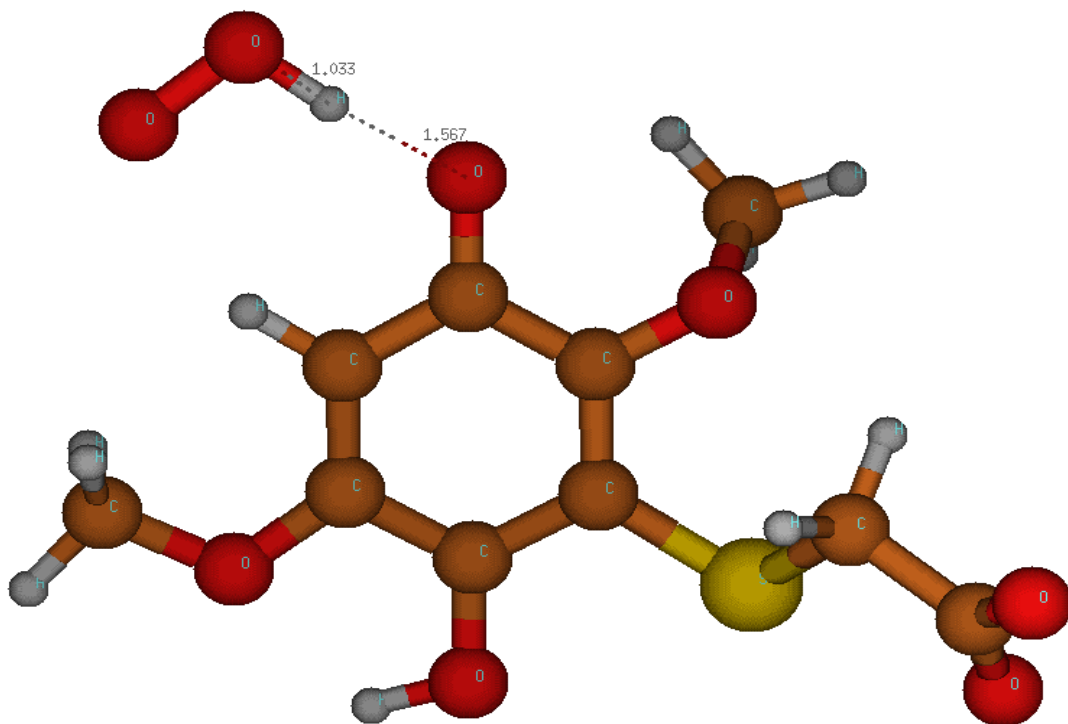


圖 3- 55 在氣態中化合物 Q<sub>3</sub> 反應式(13)複合產物結構圖

**MOLDEN**

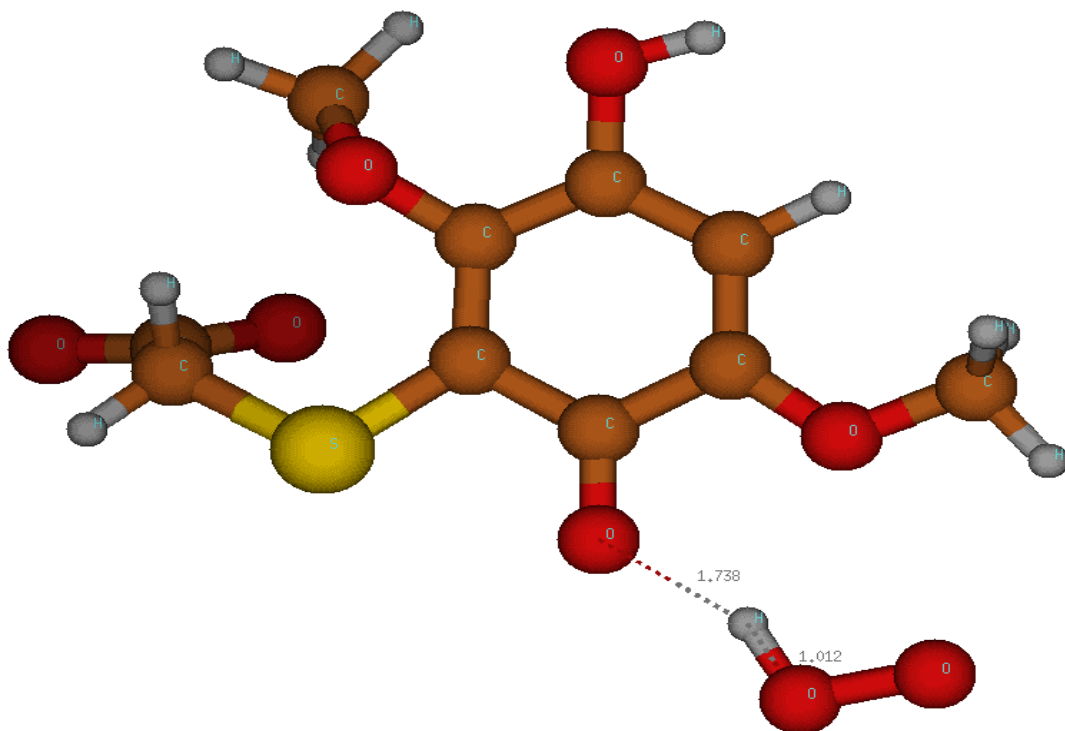


圖 3- 56 在氣態中化合物 Q<sub>3</sub> 反應式(14)複合產物結構圖

**MOLDEN**

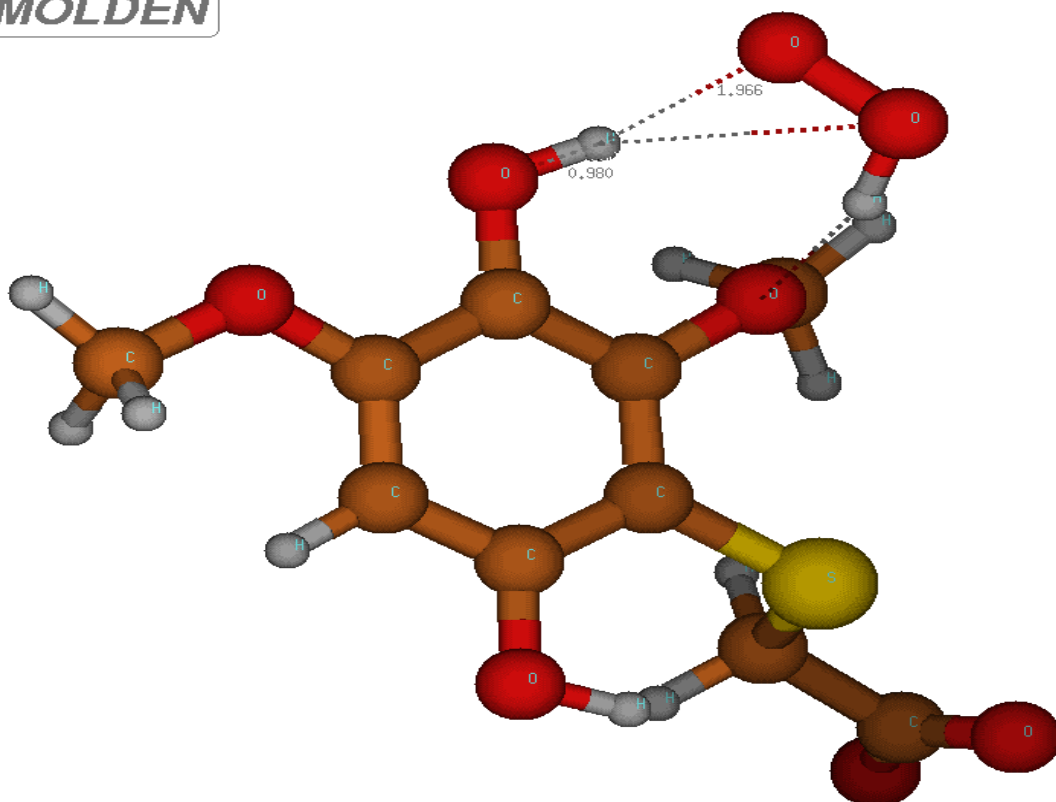


圖 3- 57 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(27)複合反應物結構圖

**MOLDEN**

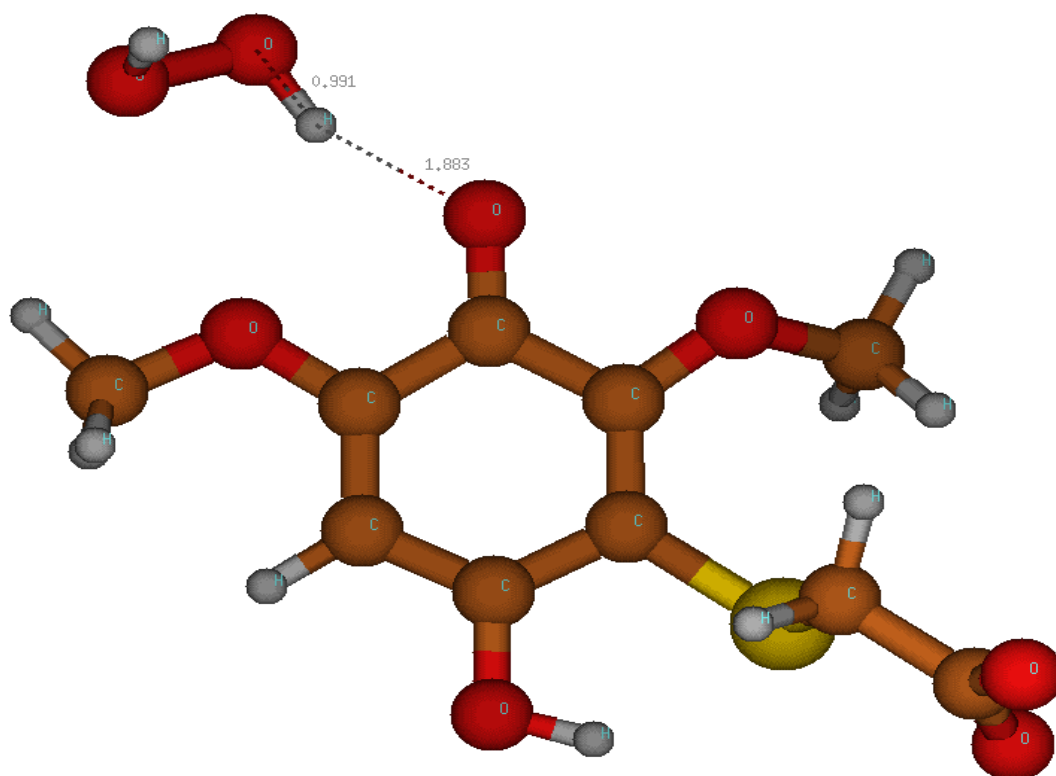


圖 3- 58 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(27)複合產物結構圖

MOLDEN

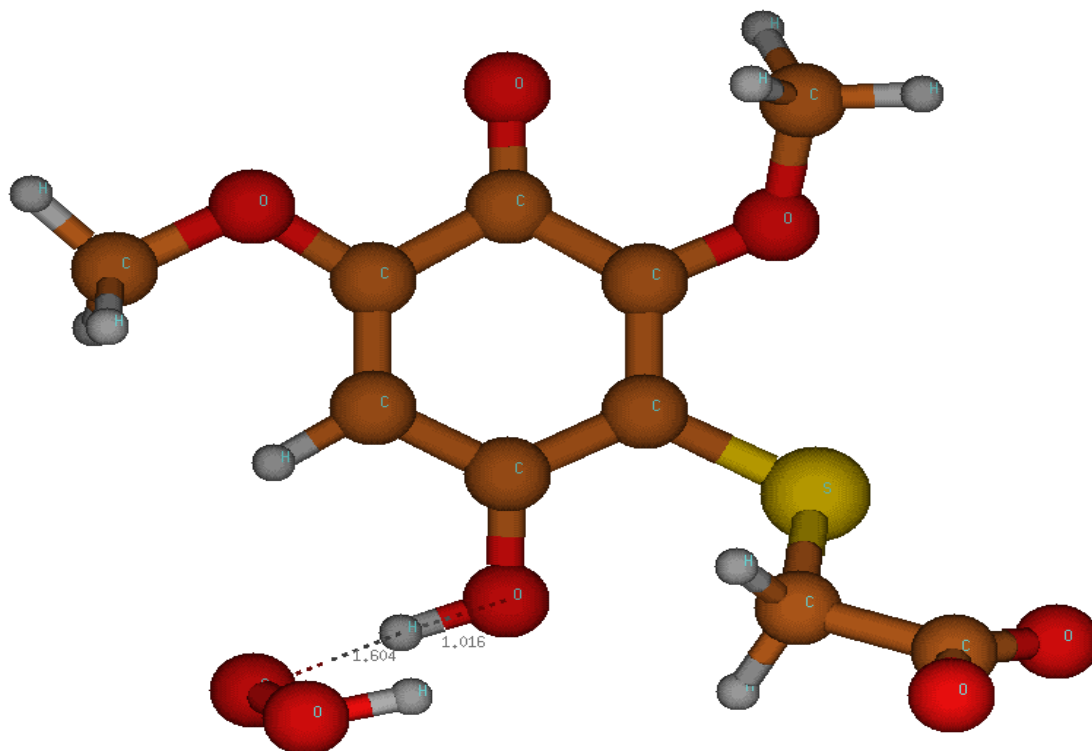


圖 3- 59 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(31)複合反應物結構圖

MOLDEN

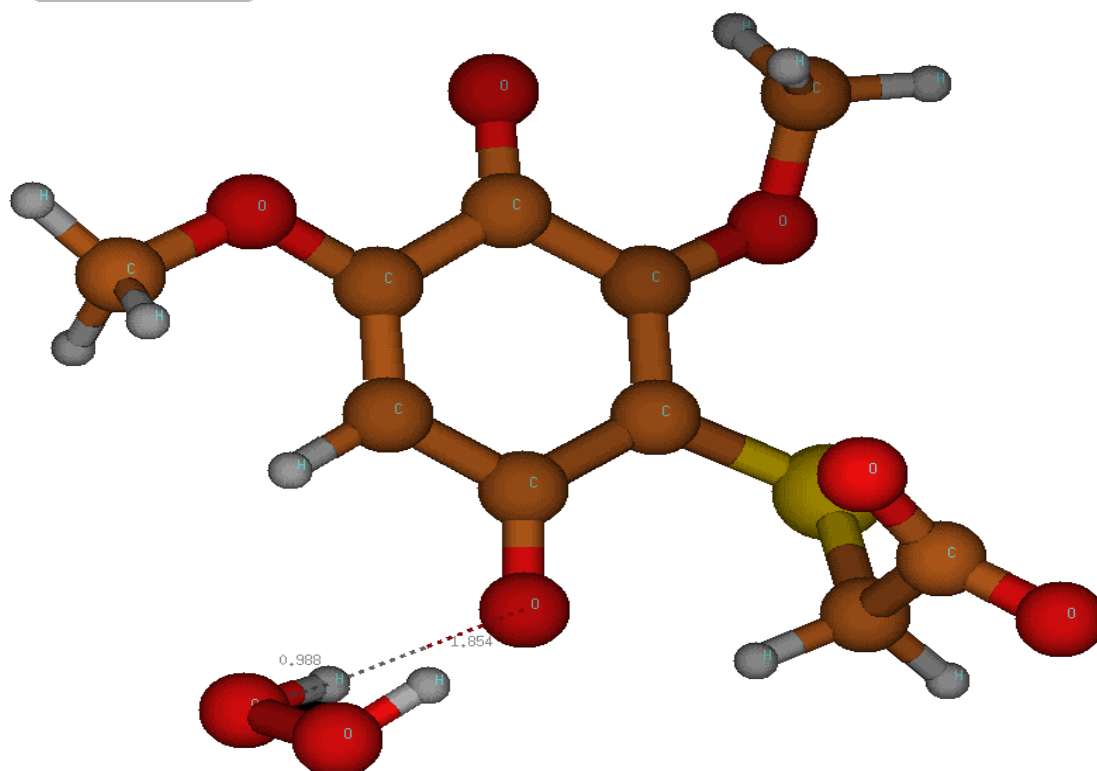


圖 3- 60 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(31)複合產物結構圖

**MOLDEN**

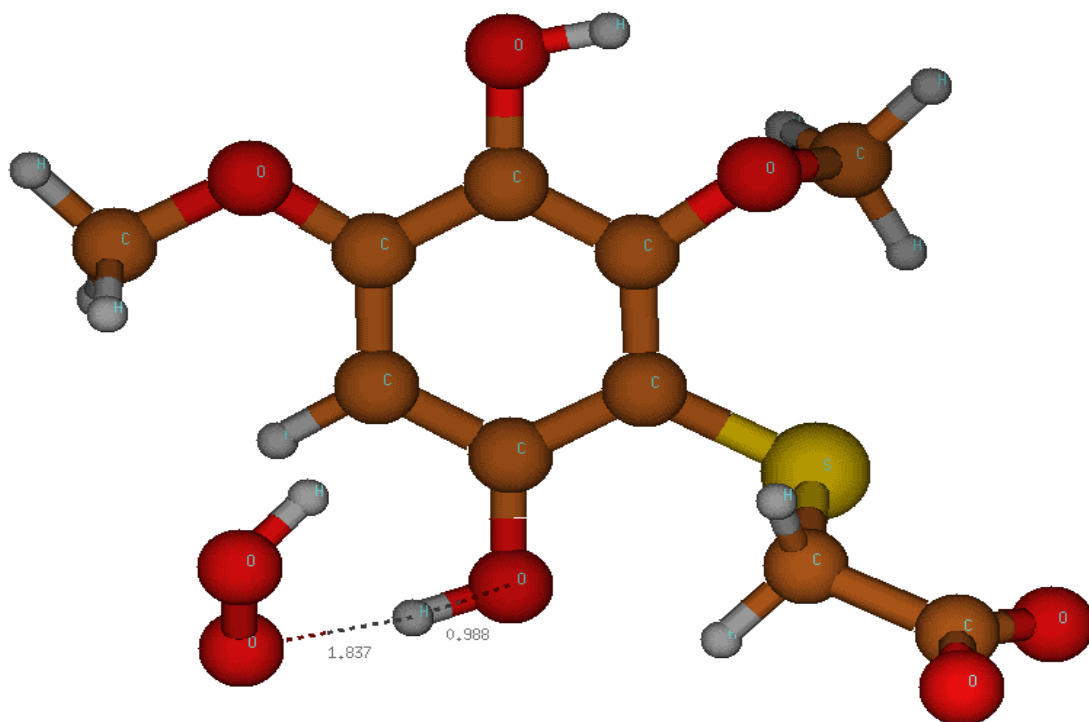


圖 3- 61 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(28)複合反應物結構圖

**MOLDEN**

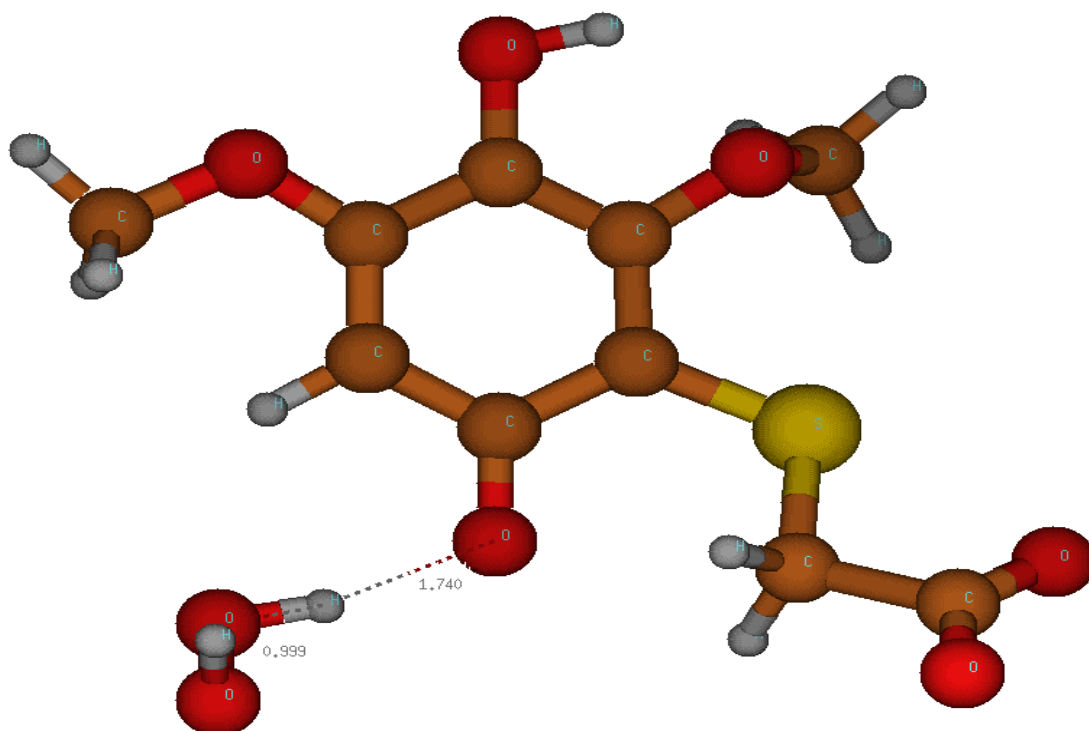


圖 3- 62 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(28)複合產物結構圖

MOLDEN

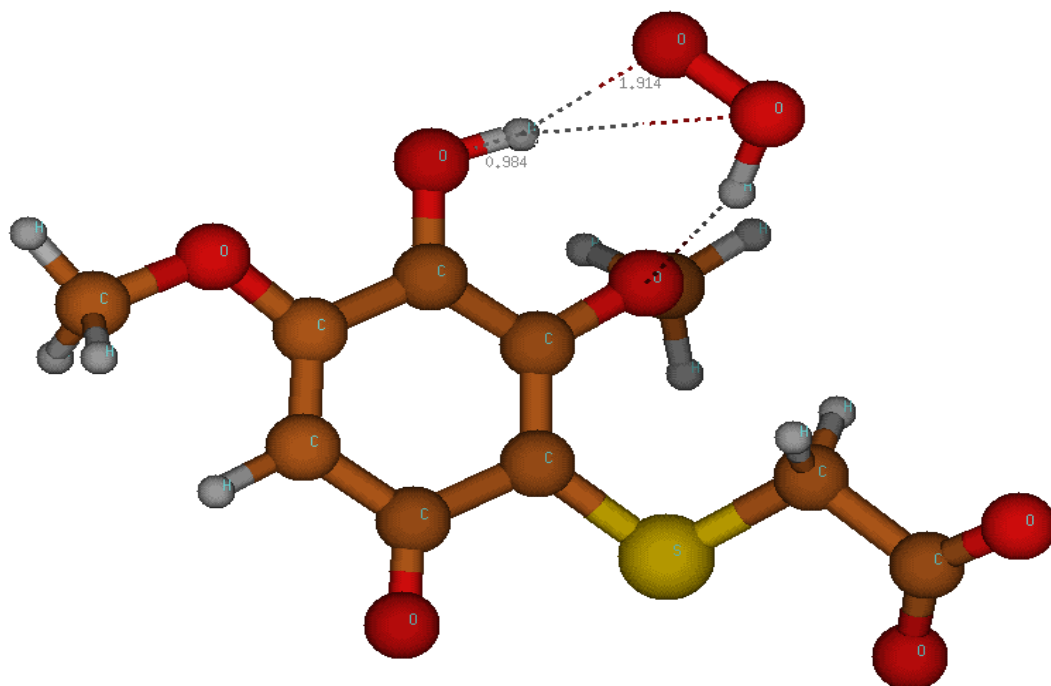


圖 3- 63 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(32)複合反應物結構圖

MOLDEN

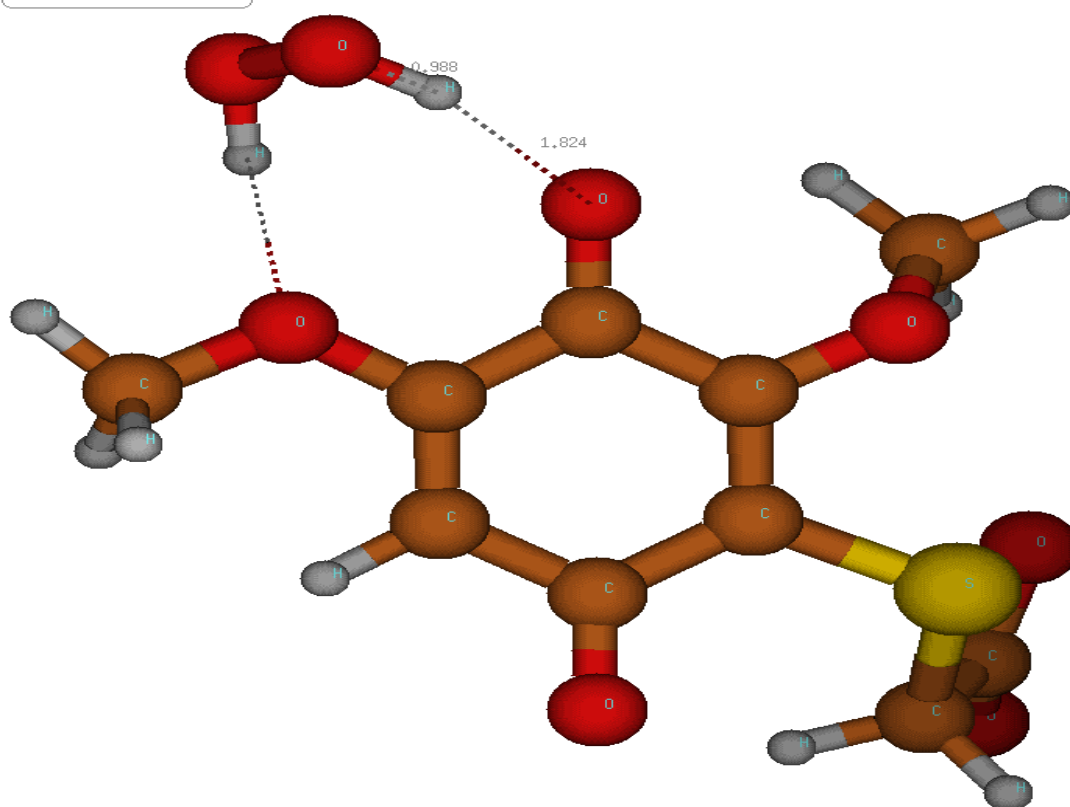


圖 3- 64 在氣態中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(32)複合產物結構圖

MOLDEN

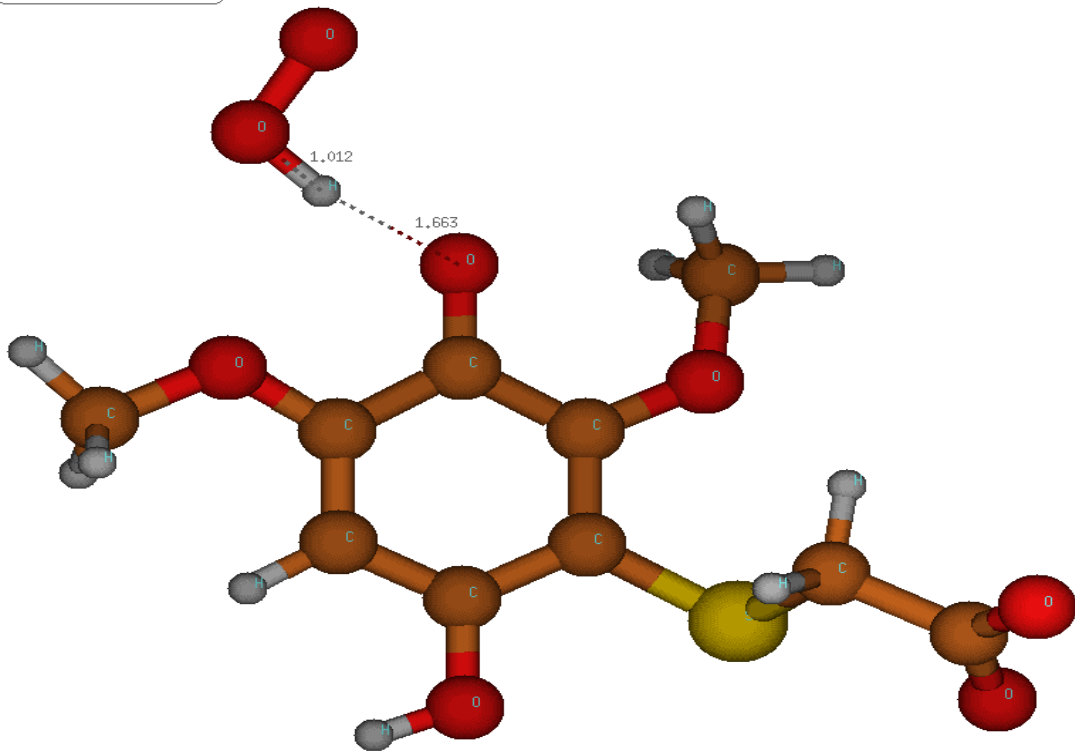


圖 3- 65 在水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(17)複合產物結構圖

MOLDEN

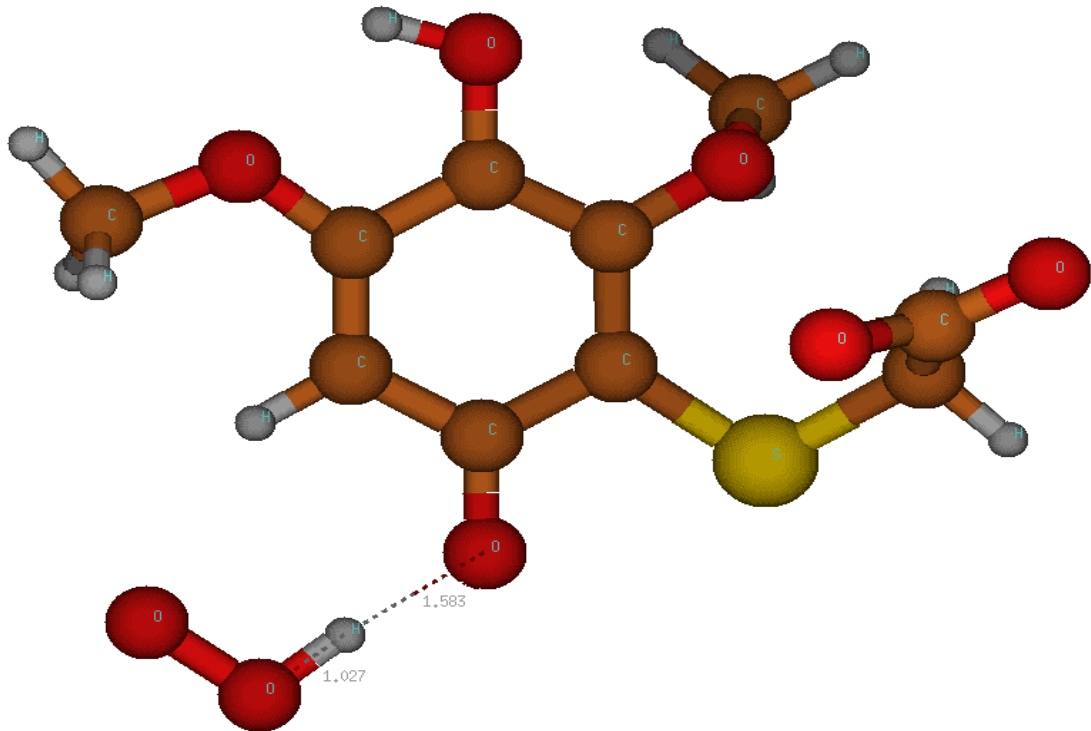


圖 3- 66 在水溶液中化合物 Q<sub>2</sub> 反應式(18)複合產物結構圖

圖3- 37 ~ 40為化合物 $Q_2$ 反應式(13)、(14)、(17)、(18)過渡態的結構圖，氧-氫-氧二個鍵長約在1.151 ~ 1.297 Å之間，圖3- 41 ~ 44為化合物 $Q_3$ 反應式(13)、(14)、(17)、(18)過渡態的結構圖，氧-氫-氧二個鍵長約在1.161 ~ 1.275 Å之間，圖3- 45 ~ 48為化合物 $Q_2$ 反應式(27)、(28)、(31)、(32)過渡態的結構圖，氧-氫-氧二個鍵長約在1.070 ~ 1.429 Å之間，圖3- 49 ~ 52為在水溶液中化合物 $Q_2$ 反應式(13)、(14)、(17)、(18)過渡態的結構圖，氧-氫-氧二個鍵長約在1.321 ~ 1.121 Å之間。

圖3 -53、54為化合物 $Q_2$ 反應式(13)、(14)複合產物的結構圖，二個分子之間距離分別為1.713 Å及1.545 Å，圖3 -55、56為化合物 $Q_3$ 反應式(13)、(14)複合產物的結構圖，二個分子之間距離分別為1.567 Å及1.738 Å。

圖3 -57、58為化合物 $Q_2$ 反應式(27)複合反應物及複合產物的結構圖，二個分子之間距離分別為1.966 Å及1.883 Å，圖3 -59、60為化合物 $Q_2$ 反應式(31)複合反應物及複合產物的結構圖，二個分子之間距離分別為1.604 Å及1.854 Å，圖3 -61、62為化合物 $Q_2$ 反應式(28)複合反應物及複合產物的結構圖，二個分子之間距離分別為1.837 Å及1.740 Å，圖3 -63、64為化合物 $Q_2$ 反應式(32)複合反應物及複合產物的結構圖，二個分子之間距離分別為1.914 Å及1.824 Å。

圖3 -65、66為在水溶液中化合物 $Q_2$ 反應式(17)、(18)複合產物的



結構圖，二個分子之間距離分別為1.663 Å及1.583 Å，從各鍵長來看，複合物的鍵長比過渡態的鍵長多了0.5 Å左右，而複合產物跟產物來看，除了水溶液之外，其餘二者能量差距比活化能還大，很有可能是分子性質造成的差異。

## 第四章 結論

帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物( $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$ )與不帶  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物( $Q_1$ 、 $Q_4\sim Q_{11}$ )的 $\Delta E(0K)$ 、 $\Delta G^0$ 、 $\Delta H^0$  很明顯不一樣。以帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物( $Q_2$ 、 $Q_3$ 、 $Q_{12}$ )來看，和氫氧根離子的質子轉移反應之反應式(1)~(4)很容易進行，反應式(5)、(6)則很難發生，而和超氧陰離子的反應式(7)~(10)需吸收能量約 20~40 kcal/mol 才能發生，反應式(11)~(12)則很難發生，帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物和氧氣進行電子轉移反應比氫原子轉移反應來得容易，帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物和超氧陰離子反應則是氫原子轉移反應比電子轉移反應來得容易進行，帶有  $-\text{SCH}_2\text{COO}^-$  取代基的對苯酚類衍生物和  $\cdot\text{OOH}$  及氫氧自由基都能進行氫原子及電子轉移反應。

在水溶液中化合物  $Q_2$  與氫氧根離子能進行質子轉移反應，比氣態容易，在水溶液中化合物  $Q_2$  與超氧陰離子進行質子轉移反應也是比氣態容易，但在水溶液中化合物  $Q_2$  與氧氣較易進行氫原子轉移反應，跟在氣態中較易進行電子轉移反應不一樣，在水溶液中化合物  $Q_2$  與超氧陰離子較易進行氫原子轉移反應，跟氣態一樣，在水溶液中化合物  $Q_2$  與  $\cdot\text{OOH}$  較易進行氫原子轉移反應，跟氣態中均能進行不同，在水溶液中化合物  $Q_2$  與氫氧自由基均能進行氫原子與電子轉

移反應，只有反應式(40)無法進行，跟氣態均能進行不一樣。

活化能方面，在水溶液中化合物  $Q_2$  進行氫原子轉移反應比在氣態中的活化能來得要高出約 7 ~ 18 kcal/mol，在水溶液中化合物  $Q_2$  與氧氣、 $\cdot\text{OOH}$  反應進行氫原子轉移反應的活化能差異不大，化合物  $Q_2$ 、 $Q_3$  與氧氣進行氫原子轉移反應的活化能，則是化合物  $Q_3$  的活化能來得高。整體來說活化能的能量並不大，化合物  $Q_2$  先與氧氣進行氫原子轉移反應後形成半醌化合物和  $\cdot\text{OOH}$ ，這二者會再進一步進行氫原子轉移反應形成醌類化合物和過氧化氫。

進行氫原子轉移反應時，有些反應的產物距離無窮時的能量比過渡態的能量來得高，有些反應甚至反應物距離無窮時的能量比過渡態的能量來得高，有複合物的現象出現，比較過渡態與複合物的結構差距並不大，複合物的鍵長比過渡態的鍵長多了約 0.5 Å 左右，但從複合產物跟產物的能量差異來看，除了水溶液之外，其餘二者能量差距比活化能還大，很有可能是分子性質造成的差異。

## 第五章 參考文獻

1. D. J. Cosgrove, *Nature* **1952**, 169, 966
2. C. Murger; A. Ellis; K. Woods; J. Randolph; S. Yanovich; D. Gewirtz.  
*Cancer Res.* **1988**, 48, 2404.
3. R. Pethig; Peter R. C.; Gascoyne, J. A. McLaughlin *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **1983**, 80, 129
4. G. Powis *Free Radical Biology & Medicine.* **1989**, 6, 63.
5. J. G. Lewis; W. Stewart; D. O. Adams. *Cancer Res.* **1988**, 48, 4762.
6. Noto. Vincenzo; S. Taper. Henryk; Yi-Hua Jiang; Jaak  
Janssens; Jan Bonte; William De Loecker *Cancer.* **1989**, 63, 901.
7. P. Pellack-Walker; J. L. Blumer *Mol. Pharmacol.* **1986**, 30, 42
8. Y. Sun *Free Radical Biology & Medicine.* **1990**, 8, 583.
9. K. S. Birandra; G. M. Edward *Free Radical Biology & Medicine.* **1990**,  
8, 567.
10. P. Sangeetha; V. N. Das. *Free Radical Biology & Medicine.* **1990**, 8,  
15.
11. L. Sheh. *United States Patent.* **1990**, 978, 783.
12. L. Sheh; C. J. Li; H. Y. Dai; V. Cheng; C. D. Chiang; N. K. Shen; C. Y.  
Yu. *Anti-Cancer Drug Des.* **1992**, 7, 315.
13. L. Sheh; C. J. Li; H. Y. Dai; V. Cheng; C. D. Chiang. *Anti-Cancer  
Drug Des.* **1993**, 8, 237.

14. L. Sheh; C. D. Chiang; S. Chang; V. Lo; R. N. Wong; S. L. Chen.  
*Anti-Cancer Drug Des.* **1998**, *13*, 501.
15. A. Minnock; L. S. Lin; J. Morgan; S. D. Crow; M. J. Waring; L. Sheh,  
L. *Bioconjug. Chem.* **2001**, *12*, 870.
16. 莊名朱，碩士論文，私立東海大學應用化學研究所，**1994**
17. J. P. F. Bai; M. Hu; P. Srbramanian; H. I. Mosberg; G. L. Amidon, *J.*  
*Pharm. Sci.* **1992**, *81(2)*, 113.
18. H. M. Etilinger *Immunol. Today.* **1992**, *13(2)*, 52
19. R. Arnon; B. Schechter; M. Wilchek. *Adv. Exp. Med. Biol.* **1991**,  
*303*, 79.
20. E. J. Ambrose; A. M. James; J. H. B. Lowick. *Nature.* **1956**, *177*, 476.
21. J. N. Mehrishi. *Nature.* **1970**, *228*, 364.
22. B. Halliwell; J. C. C. Gutteridge. *Free radicals in biology and*  
*medicine*; Clarendon Press: Oxford, U.K., **1985**.
23. B. Chance; H. Sies; A. Boveris. *Physiol. Rev.* **1979**, *59*, 527-  
605.
24. H. Nohl; L. Gille; K. Staniek, *Biochem. Pharmacol.* **2005**, *69*,  
719-723.
25. H. Nohl; L. Gille; K. Staniek, *Acta Biochim. Pol.* **2004**, *51*, 223-  
229.
26. S. I. Liochev; I. Fridovich. *Arch. Biochem. Biophys.* **1997**, *337*,  
115-120.

27. K. Staniek; H. Nohl. *Biochim. Biophys. Acta* **2000**, *1460*, 268-275.
28. H. Nohl; K. Stolze. *Free Radical Res. Commun.* **1992**, *18*, 127-137.
29. K. Staniek; H. Nohl. *Biochim. Biophys. Acta* **1999**, *1413*, 70-80.
30. J. H. Doroshov. *Cancer Res.* **1983**, *43*, 460-472.
31. J. H. Doroshov. *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 3068-3074.
32. K. J. A. Davies; J. H. Doroshov, J. H. *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 3060-3067.
33. E. Cadenas; A. Boveris A; C. I. Ragan. *Arch Biochem Biophys* **1977**, *180*, 248
34. H. Nohl. *Free Radical Res Commun.* **1990**, *8*, 307
35. H. Nohl; K. Stolze. *Free Radical Res Commun.* **1992**, *16*, 409
36. M. Brunori; G. Rotilio, *Methods Enzymol.* **1984**, *105*, 22
37. S. H. Liu; X. Jiao; X. Wang; L. Zhang. *Sci China Ser C.***1996**, *39*, 168
38. E. Cadenas; L. Packer. *Handbook of antioxidants.*  
*Dekker, New York.* **1996**
39. J. C. Slater. *Quantum theory of molecules and solids.*  
*McGraw Hill, New York.* **1974**
40. R. G. Parr; W. Yang. *Density functional theory of atoms and molecules.* *Oxford University Press, Oxford.* **1989**
41. P. Hohenberg; W. Kohn. *Phys Rev B.* **1964**, *136*, 864

42. Kohn; L. Sham. *J Phys Rev A*. **1965**, *140*, 1133
43. Lee; W. Yang; RG. Parr. *Phys Rev B*. **1988**, *37*, 587
44. P. J. Devlin; CF. Chablowisk; MJ. Frisch. *J Phys Chem*. **1994**, *98*,  
11623
45. A. D. Becke. *J Chem Phys*. **1993**, *98*, 1372
46. P. J. O'Malley. *J Am Chem Soc*. **1998**, *120*, 5093
47. R. Colle; A. Curioni. *J Am Chem Soc*. **1998**, *120*, 4832
48. S. E. Boesch; A. K. Grafton; R. A. Wheeler. *J Phys Chem A*. **1996**,  
*100*, 10083
49. L. A. Eriksson; F. Himo; P. E. M. Siegbahn; GT. Babcock. *J Phys  
Chem A*. **1997**, *101*, 9496
50. F. Himo F; G. T. Babcock; L. A. Eriksson. *J Phys Chem A*. **1999**, *103*,  
3745
51. M Nonella. *J Phys Chem B*. **1998**, *102*, 4217
- 52 Gaussian 09, Revision **A.2**, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel,  
G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V.  
Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X.  
Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L.  
Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa,  
M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.  
A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd,  
E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J.

Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian, Inc.*, Wallingford CT, **2009**.

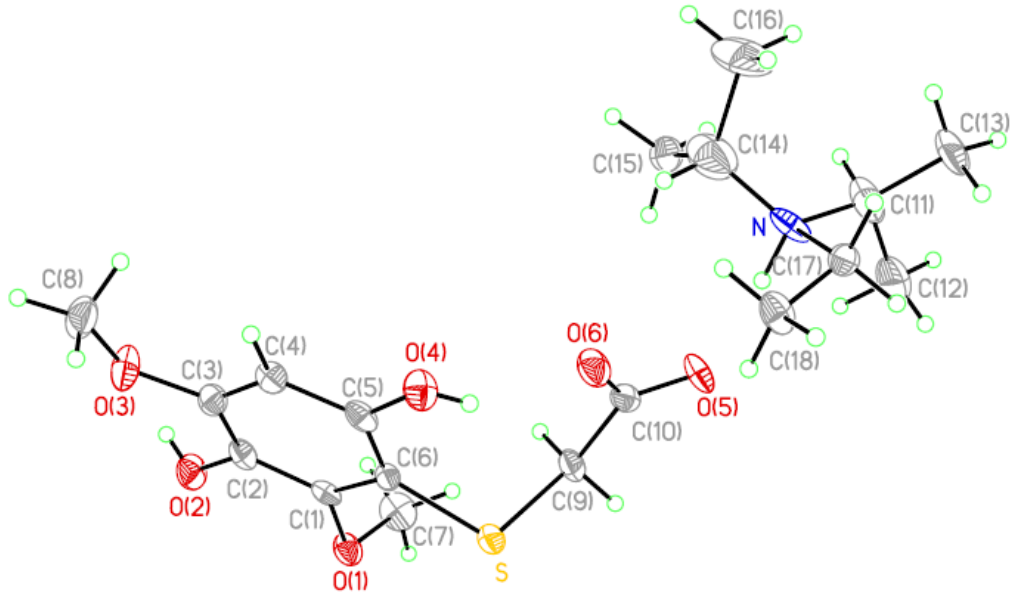
53. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
54. A. D. Becke, *Phys. Rev. B.* **1988**, 38, 3098.
55. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, 864.
56. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A* , **1965**, 140, 1133.
57. J. C. Slater, *Quantum Theory of Molecular and Solids, Vol. 4*, McGraw-Hill, New York, **1974**.
58. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785.
59. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 200 .
60. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
61. A. D. Becke. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
62. J. C. Slater. *Phys. Rev.* **1930**, 36, 57.
63. A. Szabo; N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*  
Macmillan:New York, 1982



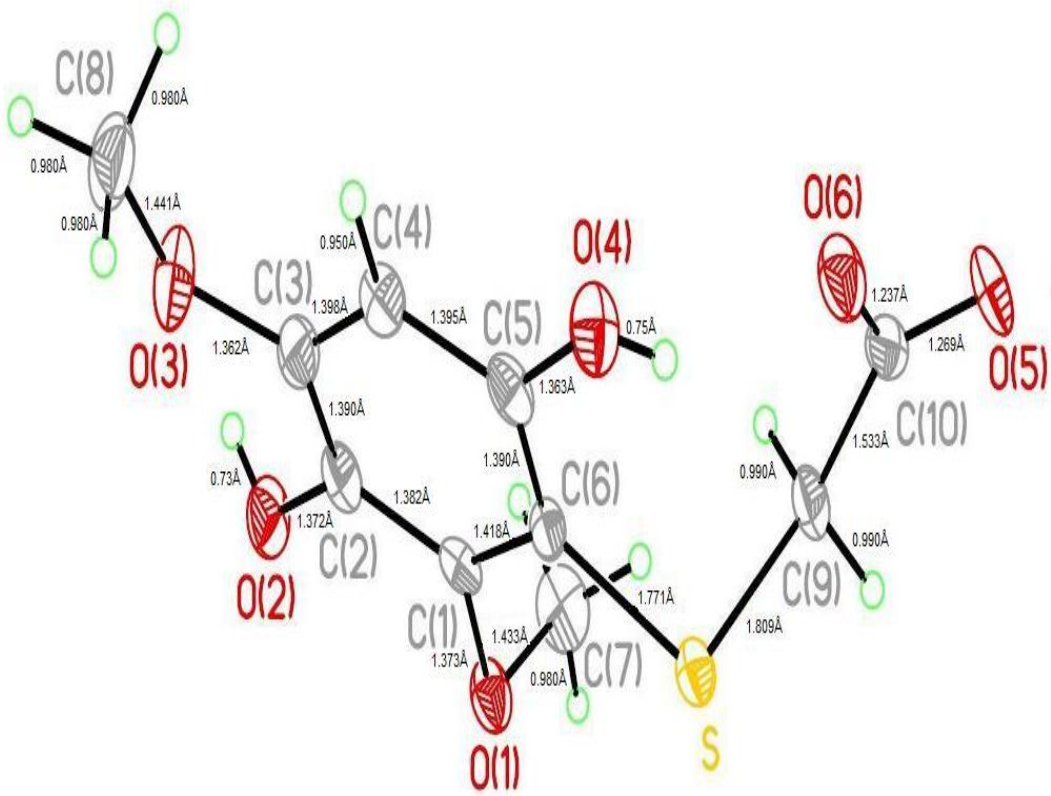
64. A. Petersson; M. A. Al-Laham. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6081.
65. T. Tomasi; M. Persico. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2027.
66. S. Miertus; E. Scrocco; Tomasi. *J. Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
67. W. T. Duncan; R. L. Bell and T. N. Truong, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 1039
68. J. A. Pople, A. P. Scott, M. W. Wong and L. Radom, *Isr. J. Chem.*, **1993**, *33*, 345.
69. A. P. Scott and L. Radom, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 16502.
70. J. S. Winn, “*Physical Chemistry*,” *Harper Collins College Publisher*, **1995**.
71. P. W. Atkins, “*Physical Chemistry*,” *4th edition*, *W. H. Freeman and Company, New York*, **1990**.
72. B. Maciej; L. Adam and Kimihiko Hirao. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3543-3549
73. Y. N. Wang; L. A. Eriksson. *Theor. Chim. Acta* **2001**, *106*, 158-162.

## 第六章 附錄

### 附錄一 DMA-MA 之 X 光單晶繞射圖及鍵長圖



DMQ-MA 之 X 光單晶繞射圖



DMQ-MA 之鍵長圖