

私立東海大學應用化學研究所碩士論文

原兒茶素與五氰鐵(III)錯合物外圈電子轉移反應之
動力學探討

The Kinetic Studies of the Outer-Sphere Electron
Transfer Reaction between Protocatechuic Acid and
Pentacyanoferrate(III) Complexes



指導教授：葉玉堂 博士

研究生：潘家穎

中華民國九十五年十月

摘要

本文乃探討在 pH 5-9 條件下，原兒茶素與一系列五氰鐵錯合物 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ (L = 4-cyano-pyridine, isonicotinamide, 4,4'-bipyridine, pyridine, pyrazine)之外圈電子轉移反應動力學，反應速率受到溶液 pH 值影響，主要乃由於原兒茶素在不同 pH 條件下分別以 $\text{H}_2\text{cat-COO}^- (k_1)$ 、 $\text{Hcat-COO}^{2-} (k_2)$ 及 $\text{cat-COO}^{3-} (k_3)$ 存在，動力學結果分別為 $k_1 = 1.5 \times 10^2 (\text{cp})$ ， $3.9 \times 10^1 (\text{isn})$ ， $8.0 \times 10^1 (\text{bpy})$ ， $5.4 \times 10^2 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} (\text{pz})$ ； $k_2 = 3.0 \times 10^5 (\text{cp})$ ， $1.2 \times 10^5 (\text{isn})$ ， $1.1 \times 10^5 (\text{bpy})$ ， $3.4 \times 10^4 (\text{py})$ ， $2.9 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} (\text{pz})$ ； $k_3 = 3.2 \times 10^8 (\text{cp})$ ， $1.6 \times 10^8 (\text{isn})$ ， $9.2 \times 10^7 (\text{bpy})$ ， $5.5 \times 10^7 (\text{py})$ ， k_1 、 k_2 及 k_3 值皆符合外圈電子轉移反應之 Marcus 理論值。根據進一步 Marcus 理論分析，發現在不同 pH 條件下之所以有如此大的還原速率差異 $k_1:k_2:k_3 = 1:10^3:10^6$ ，主要乃由原兒茶素在不同型態中與 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之反應能障差異所引起，而與反應物之電荷效應及原兒茶素在不同形態反應活性並無太大關聯。

Abstract

The reductions of $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ (L=4-cyano-pyridine, isonicotinamide, 4,4'-bipyridine, pyridine, pyrazine) complexes by protocatechuic acid have been subjected to a detailed kinetic study in the range of pH 5 – 9. The rate law of the reaction is interpreted as a rate determining reaction between Fe(III) complexes and the protocatechuic acid in the form of $\text{H}_2\text{cat-COO}^- (k_1)$, $\text{Hcat-COO}^{2-} (k_2)$, and $\text{cat-COO}^{3-} (k_3)$, depending on the pH of the solution, follow by a rapid scavenge of the protocatechuic acid radicals by Fe(III) complex. With given K_{a1} , K_{a2} , and K_{a3} , the rate constants are $k_1 = 1.5 \times 10^2$ (cp), 3.9×10^1 (isn), 8.0×10^1 (bpy), and $5.4 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (pz) ; $k_2 = 3.0 \times 10^5$ (cp), 1.2×10^5 (isn), 1.1×10^5 (bpy), 3.4×10^4 (py), and $2.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (pz) ; $k_3 = 3.2 \times 10^8$ (cp), 1.6×10^8 (isn), 9.2×10^7 (bpy), and 5.5×10^7 (py), respectively, at $\mu = 0.10 \text{ M LiClO}_4$, $T = 25^\circ\text{C}$. The kinetic results are compatible with the Marcus theory for out-sphere electron transfer. Moreover, the detailed theoretical analysis indicates that, the tremendously large rate difference with $k_1:k_2:k_3 = 1:10^3:10^6$, arises predominantly from the equilibrium barrier of the different acid forms of the protocatechuic acid, and is rather insensitive to the intrinsic reactivities and the charge effect of the reactants.

總目錄

中文摘要.....	II
英文摘要.....	III
總目錄.....	IV
圖目錄.....	V
表目錄.....	VI
第一章 序論.....	1
第二章 實驗.....	6
一、 主要的藥品來源.....	6
二、 藥品的純化與溶液配製.....	7
三、 合成.....	9
四、 去氧系統.....	15
五、 分析儀器及方法.....	17
第三章 結果.....	21
一、 光譜鑑定.....	21
二、 電化學.....	23
三、 還原反應動力學.....	24
第四章 討論.....	48
一、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之合成.....	48
二、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之光譜吸收.....	48
三、 還原反應動力學.....	49
第五章 結論.....	60
參考文獻.....	61
附錄.....	i-vii

圖目錄

圖一、隔氧處理方法.....	15
圖二、注射器轉移錯合物溶液裝置.....	16
圖三、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 還原反應圖.....	18
圖四、環路伏安儀電池裝製圖.....	20
圖五、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}]^{2-/3-}$ 吸收光譜圖.....	21
圖六、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}]^{2-/3-}$ IR 吸收光譜圖.....	22
圖七、PA 之吸收光譜.....	22
圖八、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-/3-}$ 錯合物之環路伏安圖.....	23
圖九、PA 還原 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物於 pH=5.00 以 $\ln(A - A_t)$ 對時間 作圖.....	26
圖十、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{cp}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖.....	32
圖十一、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isn}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖.....	33
圖十二、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖.....	34
圖十三、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖.....	35
圖十四、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pZH}]$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖.....	36
圖十五、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{cp}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖.....	41
圖十六、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isn}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖.....	42
圖十七、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖.....	43
圖十八、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖.....	44
圖十九、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pZH}]$ 錯合物還原反應之 k 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖.....	45
圖二十、pH6.75—pH7.75， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 $1/k$ 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖.....	46
圖二十一、以 PA 還原 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之 $\log k_n$ 對 $\lg K_n$ 作圖 ($n = 2,3$).....	56

表目錄

表 1、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-/3-}$ 錯合物之電荷轉移吸收光譜.....	21
表 2、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$ 錯合物之還原電位.....	23
表 3、pH 5 - pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{cp}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs}	27
表 4、pH 5 - pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isn}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs}	28
表 5、pH 5 - pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs}	29
表 6、pH 6.75 - pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs}	30
表 7、pH 5 - pH 7.75 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pzH}]$ 錯合物還原反應之 k_{obs}	31
表 8、pH 5 - pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{cp}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k	37
表 9、pH 5 - pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isn}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k	38
表 10、pH 5 - pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k	39
表 11、pH 6.75 - pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k	40
表 12、pH 5 - pH 7.75 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pzH}]$ 錯合物還原反應之 k	40
表 13、反應式(4) 之參數 a、b 值.....	47
表 14、protocatechuic acid 之 pK_a 值及電位值.....	53
表 15、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之還原反應速率常數.....	54
表 16、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 在不同 pH 值下與 PA 反應之平衡常數 K	55

第一章 序論

自由基(free radicals)通常指存在於價殼層(valence shell)含未成對電子之原子、分子或離子，為達穩定的成對電子，自由基通常反應性活潑，且不同自由基具有不同活躍性。人體內亦有許多自由基，主要來源有三方面：生物合成、代謝產物及環境因素。生物合成大多針對人體需求經由體內胺基酸合成，例如一氧化氮為腦神經系統訊息傳遞分子，乃由 L-精胺酸 (arginine)藉一氧化氮合成酶 (nitric oxide synthase, NOS) 與氧作用而成。代謝產物則主要是經由食物攝取，藉由體內生物？在新陳代謝過程中形成，其中以超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)為主。而環境因素則主要是由污染而來，包括空氣、水質、輻射、藥物、防腐劑、農藥等等。

超氧自由基為人體必經代謝過程之產物，反應性非常活潑，容易造成各種慢性疾病，為細胞老化及死亡之元兇¹⁻⁵。超氧自由基之消除，乃靠體內的超氧化物歧化酶 (superoxide dismutase, SOD)，及 catalase^{6,7}。體內三種 SOD 酵素(Cu-SOD、Mn-SOD、Fe-SOD)促使毒性超氧自由基轉變成過氧化氫(H_2O_2)。



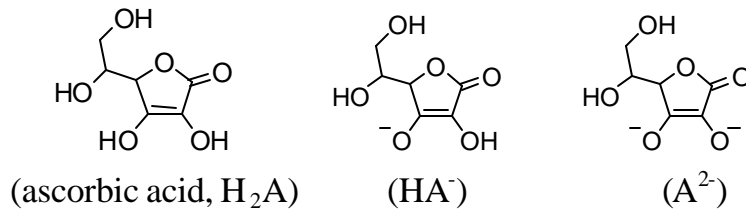
(Haber-Weiss Reaction)

而後再藉 Fe(III)及 Mn(III)-catalase 幫助過氧化氫的代謝。

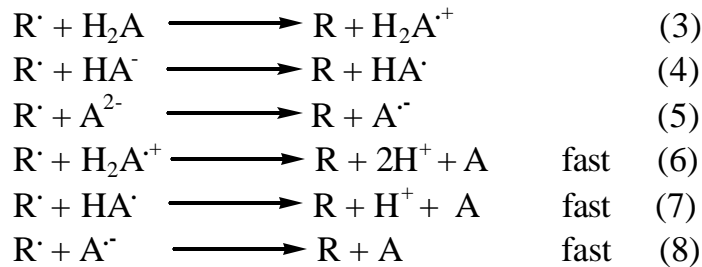


當體內 SOD 缺乏或失去調節功能，為了防止體內自由基造成的困擾，可藉由補充抗氧化物質來彌補，蔬菜、水果為最普遍的抗氧化食物，另外維他命也是常用的抗氧化物。

由於科技發達，加工食品普遍，使得維他命使用量也隨之增加，一般較為熟悉具抗氧化性的維他命為維他命 C 及 E。兩者皆為雙電子之自由基消除劑。維他命 C 結構如下：

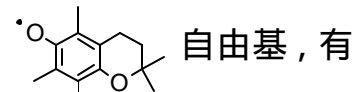


在不同 pH 下，分別以三種型態存在，H₂A、HA⁻、A²⁻，且皆為有效的還原劑，還原反應機構⁸如式(3)-(8)

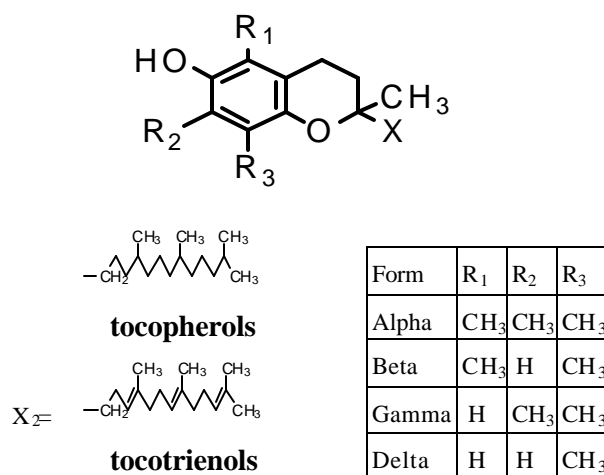


H₂A^{·+}、HA^{·-}、A^{·-}皆為活性極強的分子，會立即與體內自由基作用而消除(式 6-8)，即使體內無自由基，本身亦可結合形成 A₂，加上具有良好的水溶性，因此不會對身體造成傷害。

維他命 E 屬脂溶性維生素，為八種化合物總稱。其結構式如下圖。維他命 E 苯環上之-OH 必需先行去質子化(deprotonation)後方有還原能力，不僅如此，單電子氧化後形成的

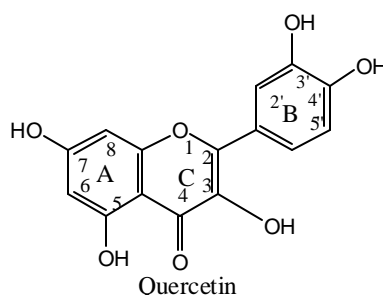


相當程度的穩定性，不易進一? 反應，殘留體內將有害健康，加上為脂溶性，不易代謝，因此維他命 E 不適合過量服用，且最好與維他命 C 並行服用，用以消除所形成的維他命 E 自由基。



X₁=

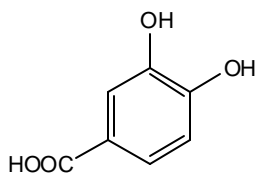
最近在生物系統的研究上，在完成維他命 C 探討後，本實驗室開始轉向類黃酮(flavonoids) 的探討，類黃酮廣泛存在於植物，屬於多酚(polyphenols)天然化合物，目前已有超過 8000 種天然生物類黃酮(bioflavonoids)被分離⁹，類黃酮為含有兩個苯環(A 環及 B 環)結合? 喃(C 環)為主體的化合物，以最常見之槲皮素(quercetin)為例，其結構如下:



類黃酮之所以引起科學家的興趣主要在於具有抗氧化性¹⁰及螯合金屬^{11,12}能力，也因此兩種特性，使得類黃酮具有醫藥應用之潛在功能^{13,14}。

基於本實驗室長期對電子轉移反應的興趣，我們仍從探討類黃酮還原反應開始，藉以了解其抗氧化性，唯初步實驗發現其反應過程相當複雜且發現還原性似乎受 catechol(B 環)很大影響¹⁵⁻¹⁸，為使問題簡化，我們將從探討 catechol 之還原反應開始。

Catechol 及其衍生物亦為具有雙電子還原能力之有機酚類，且其氧化態 quinone 在生物系統中亦扮演著傳遞電子的角色¹⁹⁻²¹，例如植物行光合作用時，用以開啟整個電子傳遞鏈，利用電子載體的氧化還原電位不同傳遞電子。化學系統中，Yamazaki²²等發現 ferro-ferricytochrome c 交換過程 quinol 佔重要的地位，使其能維持平衡。為了解 catechol 之還原能力及反應活性，我們乃決定對 catechol 之還原反應進行探討，在本論文中，我們選用原兒茶素(protocatechuic acid, PA)作為研究的主題。



原兒茶素

(protocatechuic acid)

選擇 PA，除藉以為模擬 flavonoids 的抗氧化性與 B 環關係外，phenolic acids 也是存在植物體內次要於 flavonoids 之重要化合物，具有抗氧化、抗血栓、抗癌症之多種特性^{23,24}。截至目前為止，有關於 PA 研究大多止於一系列酚酸類結構化合物之抗氧化力比較、植物體中含有酚酸類結構化合物之含量比分析以及酚酸類對於生物體內還原過氧化物之觀察等^{15,23-26}，但相關化學活性與反應機制並未深入去探討。

基於本實驗室過去對 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-2-}$ 錯合物研究經驗及所建立的資訊²⁷⁻³⁰，本研究將以一系列 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-2-}$ (L = 4-cyanopyridine(cp); isonicotinamide(isn); 4,4'-bipyridine(bpy); pyridine(py); pyrazine(pz)) 錯合物為氧化劑，探討與 PA 之電子轉移反應動力學，藉所得結果進一步了解反應機構及 PA 活性。

第二章 實驗部份

一、主要的藥品來源

藥品英文名	藥品中文名	藥品化學式	來源
Sodium nitroprusside dihydrate	五氰鐵鈉鹽	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	RDH
Ammonia gas	氨氣	NH_3	大統氣體
Ammonia water (25%)	氨水	NH_4OH	BDH
4,4'-Bipyridine	4,4'-聯吡啶	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	Fluka
Lithium perchlorate	過氯酸鋰	LiClO_4	Aldrich
Sodium persulfate	過氧二硫酸鈉	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Sigma
Pyridine	吡啶	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	Merck
Isonicotinamide	異菸鹼醯胺	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	Merck
Zinc granular	鋅粒	Zn	Merck
Ethanol	乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck
Diethyl ether	乙醚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	Merck
Sodium acetate	醋酸鈉	CH_3COONa	Merck
Acetic acid	醋酸	CH_3COOH	Merck
Tris(hydroxymethyl)-aminomethane	三甲醇硝基甲烷	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Merck
Pyrazine	吡嗪	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	Fluka
4-Cyanopyridine	4-氰基吡啶	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$	Aldrich
Chromium(III) chloride hexahydrate	三氯化鉻	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Mercury(II) chloride	氯化汞	HgCl_2	Merck
MES		$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Sigma
MOPS		$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{NO}_4\text{S}$	Sigma

二、藥品的純化與溶液配製

異菸鹼醯胺(isonicotinamide)的純化

將 10 克的 isonicotinamide 溶於 15 mL 的二次去離子純水，加熱(不超過 60)溶解後，加入一小匙活性碳攪拌，趁熱過濾，將濾液置於冰浴冷卻 2 小時後過濾，以乙醚清洗，可得白色針狀結晶，置於真空乾燥器抽乾三小時左右。

4- 氰基吡啶(4-cyanopyridine)的純化

將 10 克的 4-cyanopyridine 溶於適量的乙醇，加熱(不超過 60)溶解，加入一小匙活性碳攪拌，趁熱過濾，將濾液置於冰浴冷卻 2 小時後過濾，可得白色針狀結晶，置於真空乾燥器抽乾三小時左右。

鋅汞齊(zinc/mercury amalgam)之製備

將適量的鋅粒，以 6M 鹽酸(HCl)洗數分鐘以去除表面氧化物，再以二次去離子純水反覆清洗鋅粒，使表面的鹽酸殘留物完全去除；加入飽和氯化汞溶液(於 0.1M 硫酸溶液中)汞化，即得閃亮的鋅汞齊，再以二次去離子純水清洗鋅汞齊的表面，以 kimwipe 拭紙拭乾，所得的鋅汞齊必須立即使用以免被空氣氧化。

亞鉻溶液(chromous solution)的製備

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

緩衝溶液(buffer solution)的配製

(a) pH=5~5.55 acetate -acetic buffer

將 8.2 g 醋酸钠溶於 200mL 二次去離子純水，以醋酸或鹽酸滴定此溶液達到所需 pH 值，再稀釋此溶液至 250mL，即為 0.4M 之 OAc^-/HOAc buffer，依所需不同濃度而加以稀釋。

- (b) pH=5.75~6.5 MES hydrate buffer
(MES : 2-morpholinoethanesulfonic acid)

將 19.52g MES 溶於 200mL 二次去離子純水，以 NaOH 滴定此溶液達到所需 pH 值，再稀釋此溶液至 250mL，即為 0.4M 之 buffer，依所需不同濃度而加以稀釋。

- (c) pH=6.75~7.75 MOPS buffer
(MOPS : 3-(4-morpholino)propanesulfonic acid)

將 20.926g MOPS 溶於 200mL 二次去離子純水，以 NaOH 滴定此溶液達到所需 pH 值，再稀釋此溶液至 250mL，即為 0.4M 之 buffer，依所需不同濃度而加以稀釋。

- (d) pH=8~8.5 tris buffer
(tris : tris(hydroxy methyl) amimomethane buffer)

取三-(羥基甲基)-胺基甲烷 12.1 克，溶於 200 mL 二次去離子純水中，以 HCl 滴定到所需 pH 值，再以量瓶稀釋到 250 mL 的標線刻度，即為 0.4M 之 tris buffer，依所需不同濃度而加以稀釋。

- (e) pH=9 NH₃/NH₄⁺ buffer

取 3mL 氨水溶液，加入 70ml 二次去離子純水中，以 HCl 滴定到所需 pH 值，再以量瓶稀釋到 100 mL 的標線刻度，即為 0.4M 之 NH₃/NH₄⁺ buffer，依所需不同濃度而加以稀釋。

蒸餾水系統(distilled water system)

自來水經過三個活性碳濾心處理顆粒狀雜質，直接進入 Aries 48547 逆滲透裝置，再通過 Barnstead 離子交換樹脂，純化後得二次去離子純水，本實驗室的合成、緩衝溶液的配製，以及所有反應需要水溶液的均採用二次去離子純水。

三、合成

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之合成³¹

將 10 克(30 mmol)的 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入盛有 40 mL 二度蒸餾水的錐形瓶，置於冰鹽混合浴中冷卻，通以氨氣並隨時控制氨氣流量，使反應溫度不超過 10 °C，15 分鐘後開始有黃色晶體產生，繼續反應直至反應完全，直到有氨氣溢出且反應溫度明顯下降(約 3 小時)，過濾，以乙醇及乙醚清洗數次，得黃色結晶粗產物。

再結晶：

將初產物溶於 25 % 氨水中(約 20mL)，過濾去除雜質，將乙醇逐滴加入濾液中，直到溶液成為混濁狀，置於冰浴中冷卻約兩小時，過濾，以乙醇和乙醚沖洗數次所得淡黃色針狀結晶，置於真空乾燥器中乾燥，放置冰櫃中保存，其產率為(3.37 克)30.7%，產物的純度除元素分析外，可以與? 啉形成之錯合物吸收光譜鑑定。光譜結果顯示 $\lambda_{\text{max}} = 365\text{nm}$ ， $\epsilon_{\text{max}} = 3706 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 與文獻值相符³²。

complex		N%	C%	H%
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	理論值	25.78	18.42	2.79
	實驗值	25.77	18.38	2.47

H₂bpy[Fe(CN)₅cp] · 3H₂O 之合成 (cp = 4-cyanopyridine)

將 0.625 克(6 mmol)的配位基(L=4-cyanopyridine)溶於 7mL 的水中，加入 0.26g(0.8 mmol)的 Na₃[Fe(CN)₅NH₃] · 3H₂O 於避光的環境下反應 1 小時，再以 0.95g(4 mmol)Na₂S₂O₈ 氧化 15min 後加入 0.5mL 濃鹽酸，再加入固體 4,4'-bipyridine 持續攪拌直到溶液混濁後冰浴二小時，過濾收集沉澱物用乙醚清洗。

再結晶：

將粗產物溶於 5ml 熱水，溫度維持在 40-50 °C，趁熱過濾後加入 0.1mL HCl，將濾液置於冰浴冷卻二小時後過濾，用乙醚清洗產物，真空乾燥三小時。產率 0.17g (45.2%)。

Complex		N%	C%	H%
H₂bpy[Fe(CN)₅cp] · 3H₂O	理論值	25.10	50.22	4.01
	實驗值	26.62	51.30	4.01

H₂bpy[Fe(CN)₅isn] · 2H₂O 之合成 (isn = isonicotinamide)

將 0.73 克(6 mmol)的配位基(L=isonicotinamide)溶於 10mL 的水中，加入 0.26g(0.8 mmol)的 Na₃[Fe(CN)₅NH₃] · 3H₂O 於避光的環境下反應 1 小時，再以 0.95g(4 mmol)Na₂S₂O₈ 氧化 15min 後加入 0.5mL 濃鹽酸，再加入固體 4,4'-bipyridine 持續攪拌直到溶液混濁後冰浴二小時，過濾收集沉澱物用乙醇、乙醚清洗。

再結晶：

將粗產物溶於 5ml 熱水，溫度維持在 40-50 °C，趁熱過濾後加入 0.1mL HCl，將濾液置於冰浴冷卻二小時後過濾，用乙醇、乙醚清洗產物，真空乾燥三小時。產率 0.20g(49.7%)。

Complex		N%	C%	H%
H₂bpy[Fe(CN)₅isn] · 2H₂O	理論值	25.10	50.22	4.01
	實驗值	26.43	50.62	4.08

$\text{H}_2\text{bpy}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之合成 (bpy = 4,4'-bipyridine)

將 0.94 克(6 mmol)的配位基(L=4,4'-bipyridine)溶於 10mL 的水中，加入 0.26g(0.8 mmol)的 $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 於避光的環境下反應 1 小時，再加入 0.5ml 氫溴酸(HBr)酸化溶液，之後再用 Br_2 氧化直到溶液呈黃綠色混濁，冰浴二小時，過濾收集沉澱物用乙醇、乙醚清洗。

再結晶：

將粗產物溶於 5mL 熱水，溫度維持在 40-50 ，趁熱過濾後加入 0.1mL HBr，將濾液置於冰浴冷卻二小時後過濾，用乙醇、乙醚清洗產物，真空乾燥三小時。產率 0.178g(40.3%)。

complex		N%	C%	H%
$\text{H}_2\text{bpy}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	理論值	22.74	54.16	4.37
	實驗值	22.73	54.88	4.33

H₂bpy[Fe(CN)₅py]之合成 (py = pyridine)

將 0.48ml(6 mmol)的配位基(L=pyridine)溶於 10mL 的水中,加入 0.26g(0.8 mmol)的 Na₃[Fe(CN)₅NH₃] · 3H₂O 於避光的環境下反應 1 小時,再以 0.95g(4 mmol)Na₂S₂O₈ 氧化 15min 後加入 0.5mL 濃鹽酸,再加入固體 4,4'-bipyridine 持續攪拌直到溶液混濁後冰浴二小時,過濾收集沉澱物用乙醇、乙醚清洗。

再結晶：

將粗產物溶於 5mL 熱水,溫度維持在 40-50 ,趁熱過濾後加入 0.1mL HCl,將濾液置於冰浴冷卻二小時後過濾,用乙醇、乙醚清洗產物,真空乾燥三小時。產率 0.20g(47.3%)。

Complex		N%	C%	H%
H₂bpy[Fe(CN)₅py]	理論值	26.47	56.75	3.58
	實驗值	26.46	58.25	3.58

[Fe(CN)₅pzH]pzH · H₂O 之合成 (pz = pyrazine)

將 0.48 克(6 mmol)的配位基(L=pyrazine)溶於 7mL 的水中，加入 0.26g(0.8 mmol)的 Na₃[Fe(CN)₅NH₃] · 3H₂O 於避光的環境下反應 1 小時，再以 0.95 g (4 mmol)Na₂S₂O₈ 氧化 15min 後加入 0.7mL 濃鹽酸，持續攪拌直到溶液混濁後冰浴二小時，過濾收集沉澱物用乙醚清洗。

再結晶：

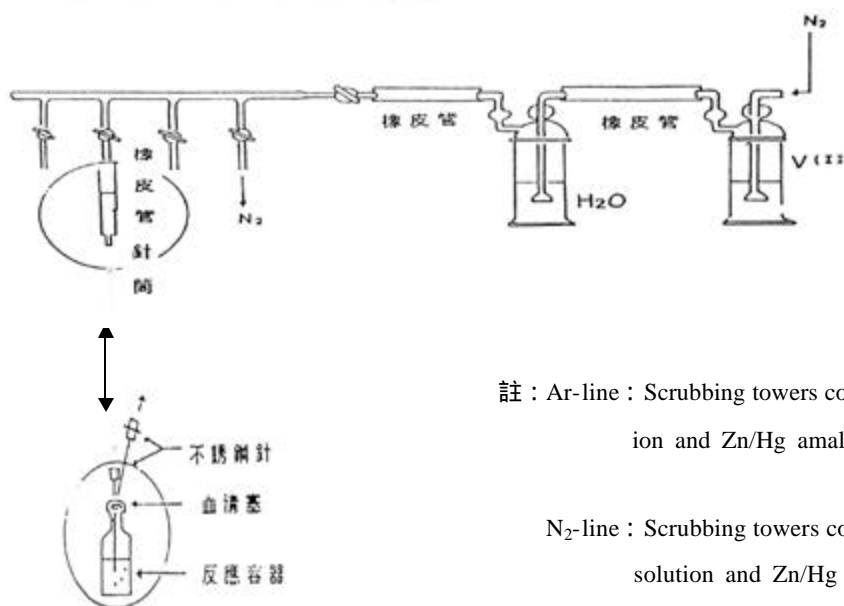
將粗產物溶於 5mL 熱水，溫度維持在 40-50 °C，趁熱過濾後加入 0.1mL HCl，將濾液置於冰浴冷卻二小時後過濾，用乙醚清洗產物，真空乾燥三小時。產率 0.16g (37.3%)。

complex		N%	C%	H%
[Fe(CN) ₅ pzH]pzH · H ₂ O	理論值	34.43	41.05	3.02
	實驗值	34.26	41.30	3.15

四、去氧處理

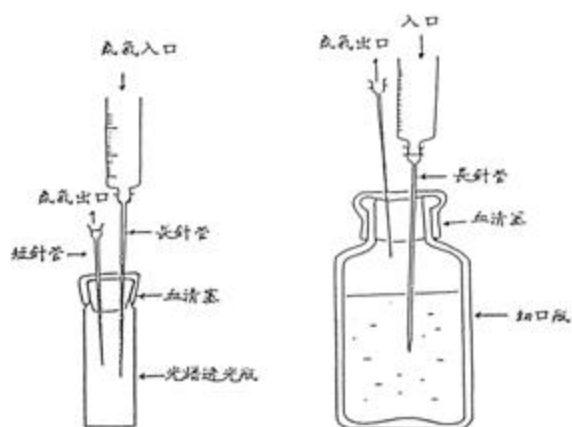
隔氧處理系統

由於 PA 及 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 對空氣敏感，所有溶液的配製包括 PA 及 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 溶液，及反應過程，均需維持在氫氣或氮氣下操作，以防止滲入空氣的干擾，我們所使用的隔氧系統如圖一所示，鋼瓶中的氫氣，先經過含過量鋅汞齊的 Cr(II) 溶液的氣體洗滌瓶，以除去氫氣鋼瓶中少量的空氣，再經裝有二度水的氣體洗滌瓶，以防止含鋅汞齊的溶液直接與空氣接觸而容易被氧化，同時平衡反應瓶內水溶液的含氧量，氮氣系統 (N_2 -line) 與氫氣系統 (Ar-line) 的組合相同，僅以氯化亞鈦取代鉻(II) 化合物。



圖一、隔氧處理方法

處理過程乃以針筒及不銹鋼針連結反應物溶液，如圖二所示，先將溶劑置於血清瓶內，瓶口以血清塞塞住，再將兩根(一長一短)注射鋼針插入，長針沒入溶劑中，為氫氣(或氮氣)入口，短針則遠離液面，為氫氣(或氮氣)出口，通入氫氣至少五分鐘，以除去溶劑中的溶氧，然後加入錯合物。



圖二、注射器轉移錯合物溶液裝置

五、分析儀器及方法

1. 微量秤重測量

三位天平 OHAUS TS 400D

四位天平 PRECISA 125A

五位天平 METTLERAE-42C

2. 酸鹼度測量

使用 Orion 420A pH 儀, 量測之前視緩衝液之 pH 分別以 pH=

4、7 及 10 標準溶液先校正儀器。

3. 吸收光譜分析測量

以 Hitachi U-2000 或 HP 8453 UV/VIS 光譜儀測量錯合物之紫外-可見光區(UV-Vis)吸收光譜, 樣品槽(cell)使用 1.0 公分的石英材質樣品槽。

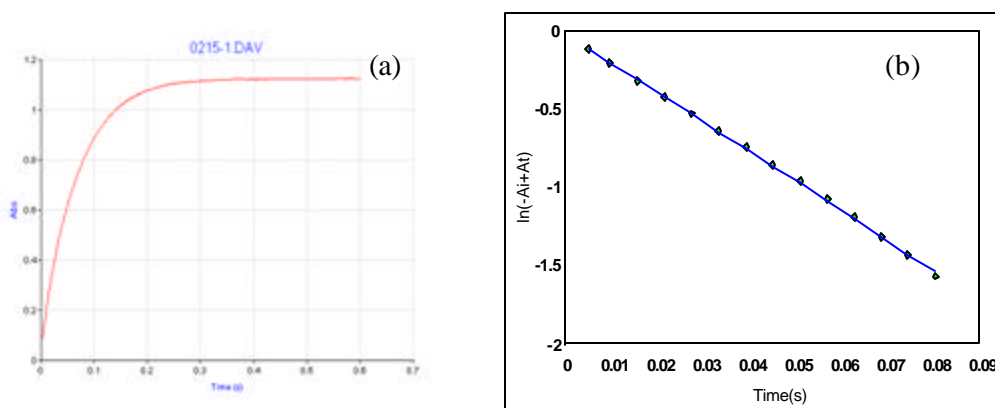
消光係數 e_{\max} 可從錯合物吸收波? 的吸收依 Beer's law($A=bc$)求得。

4. IR 光譜分析測量

使用 FT-IR spectrometer 1725X 儀以及 spectrum V 2.0 軟體, 以 KBr 透明薄片作校正, 將待測化合物混合 KBr 壓片測量, 以穿透率(T%) 10% 以上為標記。

5.動力學測量

反應動力學按照反應速率快慢，分別以 SF-61 DX2 Double Mixing Stopped-Flow Spectrophotometer 或 Hewlett Packard HP 8453 UV-Vis Spectrophotometer 測量，並用 Hotech 63HP 恆溫槽控制反應溫度。反應在偽一級(pseudo first-order reaction)條件下進行，並以 PA 為過量，藉觀測 Fe(II)的形成求得，反應的變化隨時間改變成單指數曲線，且 $\ln |A_i - A_t|$ 對時間變化呈線性關係，如圖三。 k_{obs} 可利用線性最小平方差(linear least-square fit) 分析 $\ln |A_i - A_t|$ 對 t (時間)之關係圖，從斜率求得。



圖三、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 還原反應圖

pH=6, 0.2M MES buffer, $\mu=0.1\text{M}(\text{LiClO}_4)$, $T=25$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{-cp}]^{2-} \cong 2 \times 10^{-4}\text{M}$$

$$[\text{H}_2\text{cat-COOH}] \cong 2 \times 10^{-3}\text{M}$$

(a) A_t vs time

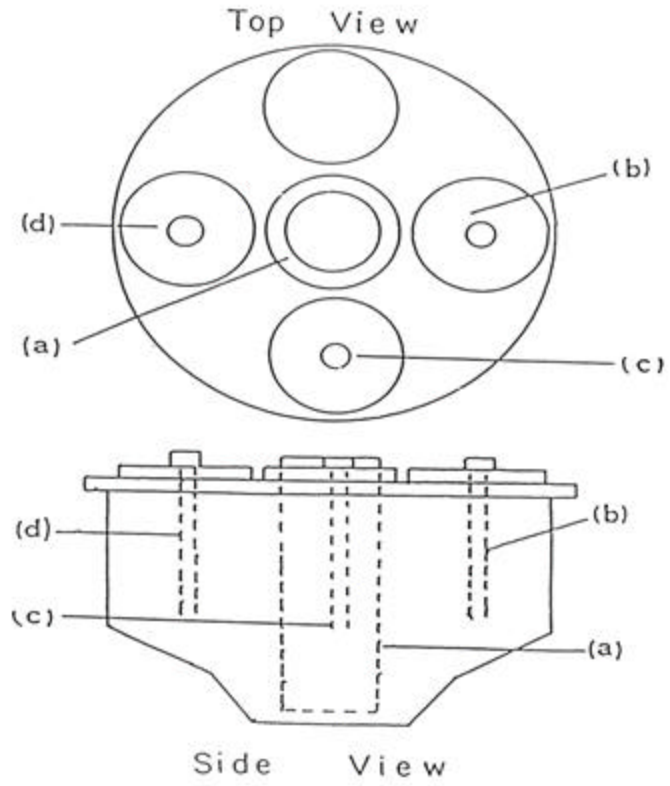
(b) $\ln |A_t - A_i|$ vs time

6.電化學測量

錯合物之還原電位是以 Princeton Applied Research (PAR) Model 273A Potentiostat/Galvanostat 測量，所得結果由與儀器連接之個人電腦 PC 486 DX 利用 PAR Model 270/250 Research Electrochemistry software ver.4.0 記錄存檔，並由 EPSON Stylus 800 Printer 列印所得之循環伏安圖。圖四為實驗所使用之環路伏安電池裝置，以飽和甘汞電極(Saturated calomel electrode, SCE) 作為參考電極(reference electrode)，鉑絲(Platinum wire)作為輔助電極(auxiliary electrode)，用碳電極(carbon paste electrode)做工作電極(working electrode)，電化電池一端接氮氣系統在每次測試前反應溶液必先通以氮氣，以清除電極表面附著物，並重新將溶液混合均勻。

7.元素分析

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



- (a) Working Electrode
- (b) Saturated Calomel Electrode
- (c) Counter Electrode
- (d) N_2 -line

圖四、環路伏安儀電池裝製圖

第三章 結果

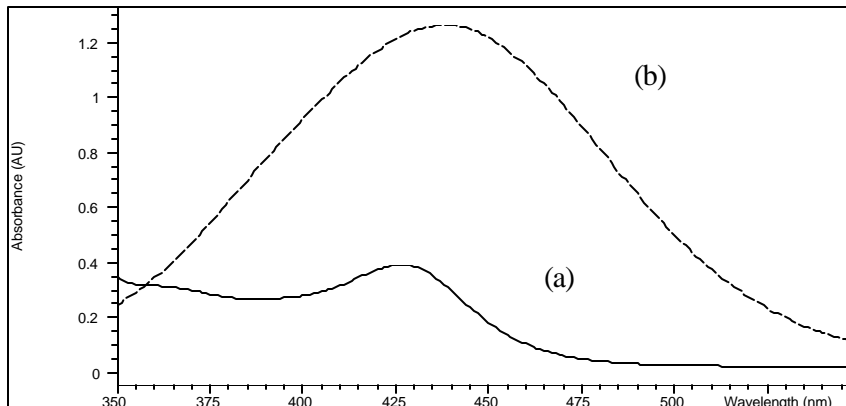
一、光譜鑑定

Fe(CN)₅L²⁻錯合物之 λ_{max} 和 Fe(CN)₅L³⁻錯合物之 λ_{max} 電荷轉移(charge transfer)吸收以及 Fe(CN)₅L²⁻錯合物之 λ_{max} 列於表 1 , 圖五、六為[Fe(CN)₅bpy]^{2-/3-}之 UV-Vis 及 IR 吸收光譜圖。圖七為 protocatechuic acid 吸收光譜(λ_{max})。

表 1、[Fe(CN)₅L]^{2-/3-}錯合物之電荷轉移吸收光譜^a

L	UV-Vis		IR
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(III)
	λ_{max} (nm)	λ_{max} (nm)	λ_{max} (cm ⁻¹) ^b
pz	452(5.06)	420(1.00)	2124
cp	476(6.37)	420(2.33)	2112
isn	438(4.84)	419(1.05)	2122
bpy	438(5.60)	425(1.73)	2118
py	367(3.61)	415(1.16)	2118

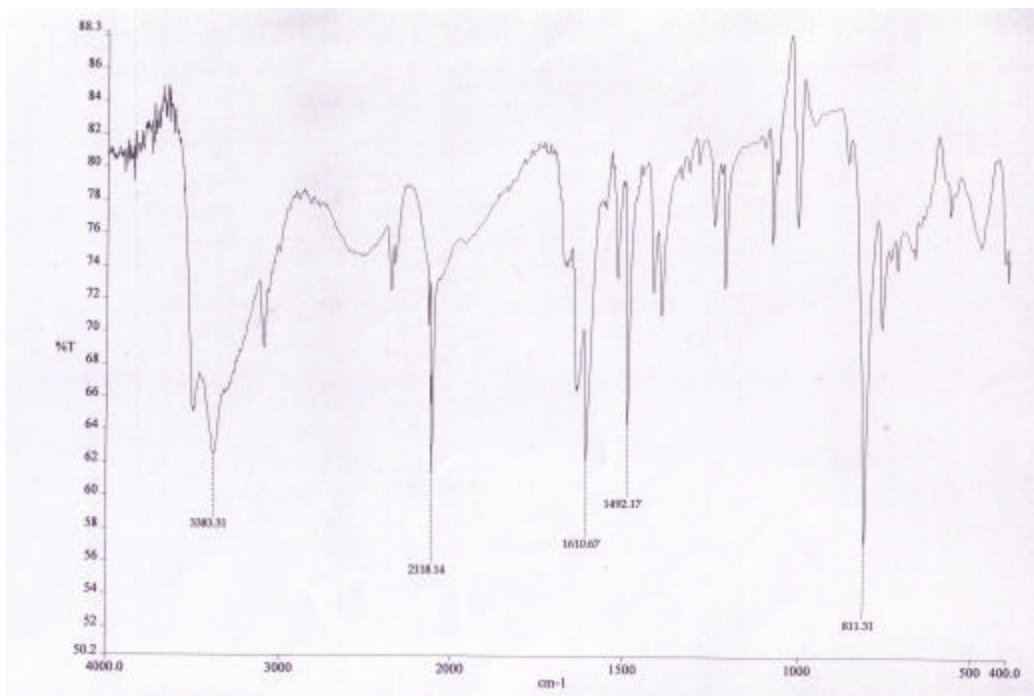
^a. pH 8.00 (tris buffer) , $\mu = 0.1\text{M}$, T=25 . ^b. In KBr pellets.



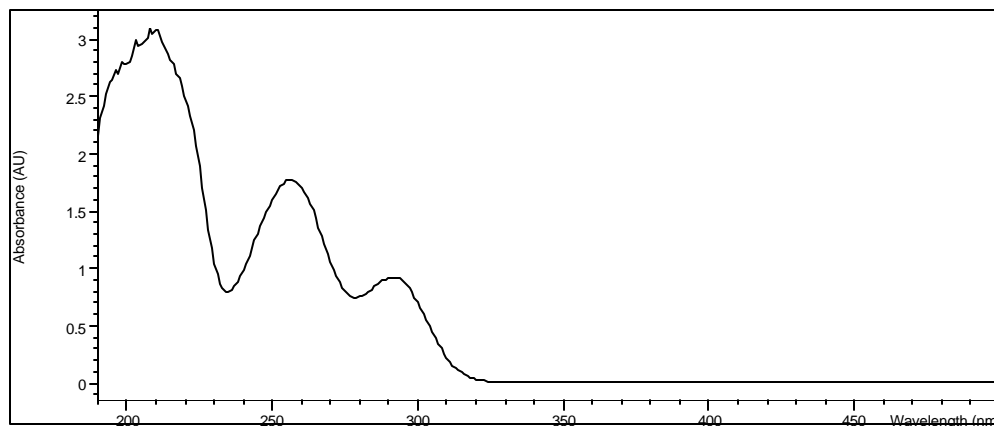
圖五、 [Fe(CN)₅bpy]^{2-/3-}吸收光譜圖

(a) [Fe(CN)₅bpy]²⁻

(b) [Fe(CN)₅bpy]³⁻



圖六、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}]^{2-/3-}$ IR 吸收光譜圖



圖七、PA 之吸收光譜

pH 8.00 (tris buffer), $\mu = 0.1\text{M}$, $T=25$.

$[\text{H}_2\text{cat-COOH}] = 2.00 \times 10^{-4}\text{M}$

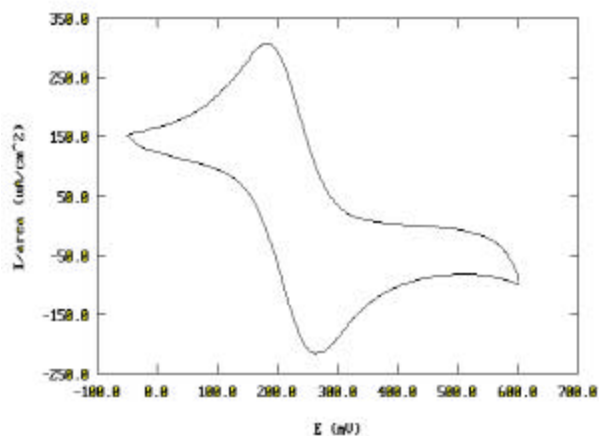
二、電化學

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-/3-}$ (L = pz、cp、isn、bpy、py) 之環路伏安圖，皆同時呈現有氧化還原波，顯示所有錯合物均屬於為單電子可逆氧化還原過程， $E_{1/2}$ 結果列於表 2 中，圖八為 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-/3-}$ 錯合物在 pH 8 下之環路伏安圖。

表 2、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$ 錯合物之還原電位

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-/3-}$	
L	$E_{1/2}$ Volt(vs. NHE) ^a
pz	0.58
cp	0.53
isn	0.50
bpy	0.49
py	0.44

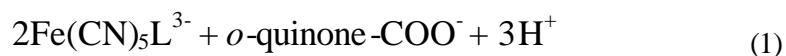
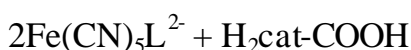
a. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-} = 1.00 \times 10^{-3} \text{M}$, pH 5 & 8 , $\mu = 0.1 \text{M}$, T=25



圖八、在 pH 8 下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-/3-}$ 錯合物之環路伏安圖。

三、還原反應動力學

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-} - \text{H}_2\text{cat-COOH}$ 反應如式(1)所示，我們由動力學的觀測中得知，無論 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物或 PA 為限量試劑， $\ln A_i - A_t$ 對時間作圖皆呈線性關係，如圖九所示，顯示反應對 PA 及 Fe(III)皆為一級，因此可以確定反應速率決定步驟應為單電子的還原過程。反應速率式如式(2)



$$-\frac{d[\text{Fe(III)}]}{dt} = 2 k_{\text{obs}}[\text{Fe(III)}] \quad (2)$$

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_2\text{cat-COOH}] \quad (3)$$

式(2)中之 2 為統計因子(statistical factor)，為考慮兩電子的還原。

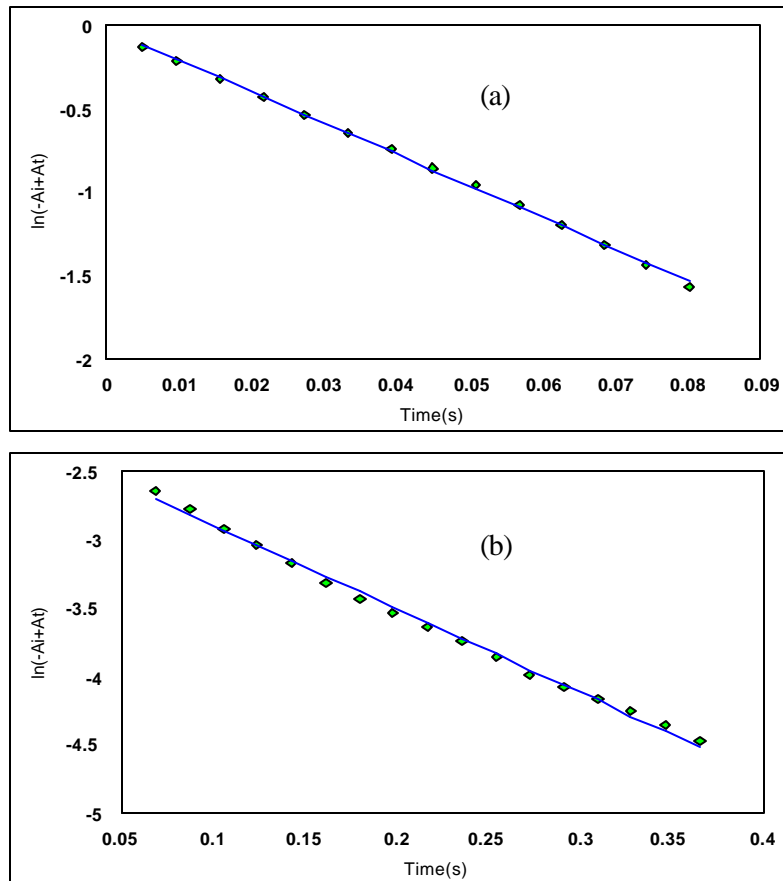
在動力學探討中，因 PA 吸收在近紫外光區(圖七)，不會影響 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$ 的觀察，因此仍以之為過量($[\text{H}_2\text{Cat-COOH}] \geq 10[\text{Fe(III)}]$)，以維持反應在偽一級條件下進行，分別在 pH = 5 ~ 9 範圍下，於 $\mu = 0.1 \text{ M LiClO}_4$ ， $T = 25$ 的條件下，藉觀察 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ 錯合物之形成測量還原反應速率，所得之觀測反應速率常數 k_{obs} 列於表 3-7， k_{obs} 與 $[\text{H}_2\text{cat-COOH}]$ 濃度呈線性關係，如圖十-十四所示，以線性最小平方差(linear-least-squares fit)方法分析 k_{obs} vs $[\text{H}_2\text{cat-COOH}]$ 數據，得不同

pH 值條件下之 k 值，結果列於表 8-12，從表 8-12 得知 k 隨著 $[H^+]$ 濃度增加而遞減但呈非線性關係，如圖十五-十九所示。

當在 pH 6.75 - pH7.75 下， $1/k$ 隨著 $[H^+]$ 濃度增加呈線性關係，如圖二十所示。根據 k 與 $[H^+]$ 的關係在此 pH 範圍內反應速率式可簡化為

$$k = \frac{a}{b + [H^+]} \quad (4)$$

以非線性平方差(non-linear least square fit)分析式(4)的 a 、 b 值列於表 13 中。



圖九、PA 還原 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^2$ 錯合物於 $\text{pH}=5.00$ 以 $\ln A_i - A_t$ 對時間作圖

(a) $[\text{Fe(III)}] = 2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{A}] = 2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$

(b) $[\text{Fe(III)}] = 8.03 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_3\text{A}] = 1.50 \times 10^{-5} \text{ M}$

表 3、pH 5 - pH 9 , [Fe(CN)₅cp]²⁻ 錯合物還原反應之 k_{obs} ^a

pH	[H ₂ cat-COOH], M	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	pH	[H ₂ cat-COOH], M	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	pH	[H ₂ cat-COOH], M	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
5.01	1.50×10 ⁻³	5.80×10 ⁻¹	6.25	1.50×10 ⁻³	7.40	7.75	1.51×10 ⁻³	1.19×10 ²
	2.53×10 ⁻³	9.50×10 ⁻¹		2.46×10 ⁻³	1.15×10 ¹		2.53×10 ⁻³	1.77×10 ²
	3.49×10 ⁻³	1.45		3.47×10 ⁻³	1.76×10 ¹		3.46×10 ⁻³	2.42×10 ²
	4.61×10 ⁻³	1.80		4.56×10 ⁻³	2.42×10 ¹		4.57×10 ⁻³	3.34×10 ²
							5.54×10 ⁻³	3.86×10 ²
5.24	1.50×10 ⁻³	1.04	6.74	1.52×10 ⁻³	1.16×10 ¹			
	2.50×10 ⁻³	1.69		2.51×10 ⁻³	2.10×10 ¹	8.00^b	1.79×10 ⁻⁴	5.43×10 ¹
	3.48×10 ⁻³	2.19		3.50×10 ⁻³	2.60×10 ¹		3.58×10 ⁻⁴	1.09×10 ²
	5.50×10 ⁻³	3.50		4.51×10 ⁻³	3.45×10 ¹			
			5.50×10 ⁻³	4.11×10 ¹	8.24^b	1.84×10 ⁻⁴	9.25×10 ¹	
5.50	1.51×10 ⁻³	1.60					3.69×10 ⁻⁴	1.57×10 ²
	2.5×10 ⁻³	2.80	7.00	1.50×10 ⁻³	2.29×10 ¹			
	4.53×10 ⁻³	5.00		2.52×10 ⁻³	3.80×10 ¹	8.50^b	1.79×10 ⁻⁴	1.36×10 ²
	5.54×10 ⁻³	6.20		3.47×10 ⁻³	5.24×10 ¹		3.80×10 ⁻⁴	2.83×10 ²
			4.50×10 ⁻³	6.95×10 ¹				
5.77	1.51×10 ⁻³	3.00				8.75^b	1.52×10 ⁻⁴	2.28×10 ²
	2.53×10 ⁻³	4.39	7.25	1.52×10 ⁻³	3.43×10 ¹		3.8×10 ⁻⁴	3.87×10 ²
	3.50×10 ⁻³	6.69		2.50×10 ⁻³	6.23×10 ¹			
	4.50×10 ⁻³	8.20		3.47×10 ⁻³	7.75×10 ¹	9.00^b	1.51×10 ⁻⁴	3.32×10 ²
	5.49×10 ⁻³	1.02×10 ¹		4.55×10 ⁻³	9.92×10 ¹		2.55×10 ⁻⁴	6.62×10 ²
			5.49×10 ⁻³	1.31×10 ²				
6.00	1.54×10 ⁻³	4.50						
	2.51×10 ⁻³	7.05	7.50	1.51×10 ⁻³	5.99×10 ¹			
	3.48×10 ⁻³	9.92		2.55×10 ⁻³	1.01×10 ²			
	4.50×10 ⁻³	1.29×10 ¹		3.45×10 ⁻³	1.37×10 ²			
				4.56×10 ⁻³	1.81×10 ²			
			5.48×10 ⁻³	2.18×10 ²				

a. [Fe(CN)₅cp]²⁻ ≅ 1×10⁻⁴ M , μ = 0.1 M(LiClO₄) , T = 25

b. [Fe(CN)₅cp]²⁻ ≅ 1×10⁻⁵ M , μ = 0.1 M(LiClO₄) , T = 25

表 4、pH 5 - pH 9 , [Fe(CN)₅isn]²⁻ 錯合物還原反應之 k_{obs} ^a

pH	[H ₂ cat-COOH], M	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	pH	[H ₂ cat-COOH], M	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	pH	[H ₂ cat-COOH], M	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
5.01	2.50×10 ⁻³	3.51×10 ⁻¹	6.24	1.48×10 ⁻³	3.32	7.75	1.49×10 ⁻³	3.93×10 ¹
	3.52×10 ⁻³	5.22×10 ⁻¹		2.49×10 ⁻³	4.73		2.51×10 ⁻³	6.42×10 ¹
	4.53×10 ⁻³	6.81×10 ⁻¹		3.49×10 ⁻³	6.83		3.51×10 ⁻³	8.65×10 ¹
	5.50×10 ⁻³	8.35×10 ⁻¹					4.51×10 ⁻³	1.05×10 ²
			6.75	1.49×10 ⁻³	4.27		5.48×10 ⁻³	1.35×10 ²
5.26	1.51×10 ⁻³	4.19×10 ⁻¹		2.46×10 ⁻³	6.6			
	3.48×10 ⁻³	8.37×10 ⁻¹		4.48×10 ⁻³	1.27×10 ¹	8.00^b	1.57×10 ⁻⁴	2.70×10 ¹
	4.49×10 ⁻³	1.04		5.48×10 ⁻³	1.44×10 ¹		3.14×10 ⁻⁴	5.34×10 ¹
	5.50×10 ⁻³	1.34						
			6.99	2.53×10 ⁻³	1.25×10 ¹	8.25^b	1.56×10 ⁻⁴	4.29×10 ¹
5.51	1.46×10 ⁻³	6.10×10 ⁻¹		3.53×10 ⁻³	1.90×10 ¹		3.11×10 ⁻⁴	8.44×10 ¹
	2.41×10 ⁻³	1.12		4.3×10 ⁻³	2.20×10 ¹			
	3.50×10 ⁻³	1.44		5.51×10 ⁻³	2.71×10 ¹	8.51^b	1.50×10 ⁻⁴	6.40×10 ¹
	4.51×10 ⁻³	1.96					3.01×10 ⁻⁴	1.29×10 ²
			7.27	1.59×10 ⁻³	2.15×10 ¹			
5.74	1.47×10 ⁻³	1.18		2.55×10 ⁻³	3.13×10 ¹	8.75^b	1.57×10 ⁻⁴	1.10×10 ²
	2.51×10 ⁻³	1.96		4.54×10 ⁻³	5.12×10 ¹		3.14×10 ⁻⁴	2.18×10 ²
	3.50×10 ⁻³	2.56		5.50×10 ⁻³	6.43×10 ¹			
	4.54×10 ⁻³	3.23				9.00^b	1.50×10 ⁻⁴	1.50×10 ²
	5.52×10 ⁻³	4.25	7.49	1.49×10 ⁻³	2.83×10 ¹		3.01×10 ⁻⁴	3.00×10 ²
				2.51×10 ⁻³	3.9×10 ¹			
6.00	1.30×10 ⁻³	2.24		3.49×10 ⁻³	5.47×10 ¹			
	2.43×10 ⁻³	3.22		4.53×10 ⁻³	7.12×10 ¹			
	3.50×10 ⁻³	4.32		5.49×10 ⁻³	8.33×10 ¹			
	4.57×10 ⁻³	5.85						
	5.61×10 ⁻³	7.12						

a. [Fe(CN)₅isn]²⁻ ≅ 1×10⁻⁴ M , μ = 0.1 M(LiClO₄) , T = 25

b. [Fe(CN)₅isn]²⁻ ≅ 1×10⁻⁵ M , μ = 0.1 M(LiClO₄) , T = 25

表 5、pH 5 - pH 9 , [Fe(CN)₅bpy]²⁻ 錯合物還原反應之 k_{obs} ^a

pH	[H ₂ cat-COOH], M	k_{obs} , s ⁻¹	pH	[H ₂ cat-COOH], M	k_{obs} , s ⁻¹	pH	[H ₂ cat-COOH], M	k_{obs} , s ⁻¹		
5.00	1.50×10 ⁻³	3.65×10 ⁻¹	6.25	1.56×10 ⁻³	3.02	7.79	1.47×10 ⁻³	4.92×10 ¹		
	2.53×10 ⁻³	6.30×10 ⁻¹		2.71×10 ⁻³	5.98		2.49×10 ⁻³	6.45×10 ¹		
	3.44×10 ⁻³	8.26×10 ⁻¹		3.54×10 ⁻³	7.31		3.49×10 ⁻³	8.68×10 ¹		
				5.48×10 ⁻³	1.17×10 ¹		4.77×10 ⁻³	1.26×10 ²		
5.21	1.45×10 ⁻³	4.25×10 ⁻¹	6.75	1.52×10 ⁻³	4.07	8.00^b	1.51×10 ⁻⁴	200×10 ¹		
	2.54×10 ⁻³	8.63×10 ⁻¹					2.49×10 ⁻³	6.03	3.02×10 ⁻⁴	392×10 ¹
	3.87×10 ⁻³	1.16					3.67×10 ⁻³	8.30	1.51×10 ⁻⁴	3.08×10 ¹
	4.7×10 ⁻³	1.39					4.51×10 ⁻³	1.00×10 ¹		
	5.48×10 ⁻³	1.61					4.51×10 ⁻³	1.00×10 ¹		
5.50	1.48×10 ⁻³	5.82×10 ⁻¹	7.00	1.54×10 ⁻³	6.63	8.50^b	1.53×10 ⁻⁴	4.84×10 ¹		
	2.56×10 ⁻³	1.29		2.57×10 ⁻³	9.92		3.06×10 ⁻⁴	1.13×10 ²		
	3.67×10 ⁻³	1.70		3.70×10 ⁻³	1.38×10 ¹		1.50×10 ⁻⁴	8.19×10 ¹		
	4.56×10 ⁻³	2.02		4.53×10 ⁻³	1.61×10 ¹					
5.49×10 ⁻³			2.06×10 ¹	8.74 ^b	3.00×10 ⁻⁴	1.8×10 ²				
5.74	1.51×10 ⁻³	1.11	7.27	1.45×10 ⁻³	1.32×10 ¹	9.00^b	1.51×10 ⁻⁴	1.28×10 ²		
	2.44×10 ⁻³	1.65					2.46×10 ⁻³	2.07×10 ¹	3.02×10 ⁻⁴	2.66×10 ²
	3.52×10 ⁻³	2.29					3.55×10 ⁻³	2.79×10 ¹		
	4.55×10 ⁻³	2.93					4.62×10 ⁻³	3.57×10 ¹		
	5.60×10 ⁻³	3.80								
6.00	2.65×10 ⁻³	3.30	7.49	1.47×10 ⁻³	2.23×10 ¹					
	3.49×10 ⁻³	4.29		2.53×10 ⁻³	3.42×10 ¹					
	4.82×10 ⁻³	5.79		3.51×10 ⁻³	4.74×10 ¹					
	5.76×10 ⁻³	6.93		4.48×10 ⁻³	6.14×10 ¹					

a. [Fe(CN)₅bpy]²⁻ ≡ 1×10⁻⁴ M , μ = 0.1 M(LiClO₄) , T = 25

b. [Fe(CN)₅bpy]²⁻ ≡ 1×10⁻⁵ M , μ = 0.1 M(LiClO₄) , T = 25

表 6、pH 6.75 - pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs} ^a

pH	$[\text{H}_2\text{cat-COOH}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	pH	$[\text{H}_2\text{cat-COOH}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
6.76	1.51×10^{-3}	1.28	7.75	1.47×10^{-3}	1.07×10^1
	2.50×10^{-3}	2.16		2.46×10^{-3}	1.70×10^1
	3.50×10^{-3}	3.03		3.50×10^{-3}	2.53×10^1
	4.47×10^{-3}	3.89		5.60×10^{-3}	4.08×10^1
7.01	2.49×10^{-3}	3.26	8.00^b	1.02×10^{-4}	7.40
	3.50×10^{-3}	4.43		2.03×10^{-4}	1.42×10^1
	4.54×10^{-3}	5.81	8.25^b	1.02×10^{-4}	1.63×10^1
	5.47×10^{-3}	6.91		2.03×10^{-4}	2.59×10^1
7.24	1.50×10^{-3}	4.20	8.50^b	3.07×10^{-4}	3.75×10^1
	2.50×10^{-3}	6.00		1.00×10^{-4}	1.99×10^1
	4.53×10^{-3}	1.02×10^1		3.07×10^{-4}	5.21×10^1
	5.57×10^{-3}	1.28×10^1			
7.51	1.54×10^{-3}	7.94	8.75^b	1.01×10^{-4}	3.51×10^1
	2.56×10^{-3}	1.18×10^1		2.02×10^{-4}	6.34×10^1
	3.47×10^{-3}	1.52×10^1	8.99^b	1.01×10^{-4}	5.62×10^1
	4.54×10^{-3}	1.95×10^1		3.07×10^{-4}	1.46×10^2
	5.57×10^{-3}	2.43×10^1			

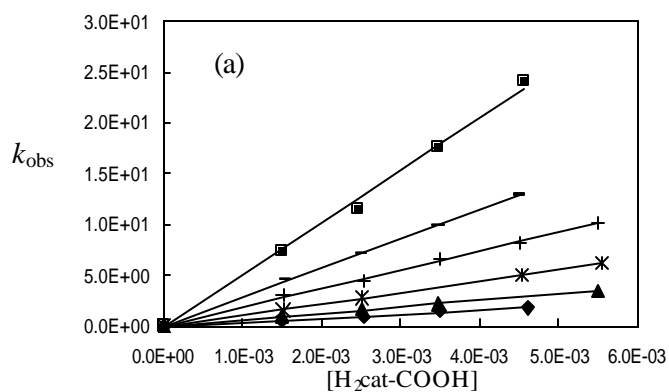
a $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-} \cong 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 0.1 \text{ M}(\text{LiClO}_4)$, T = 25

b $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-} \cong 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\mu = 0.1 \text{ M}(\text{LiClO}_4)$, T = 25

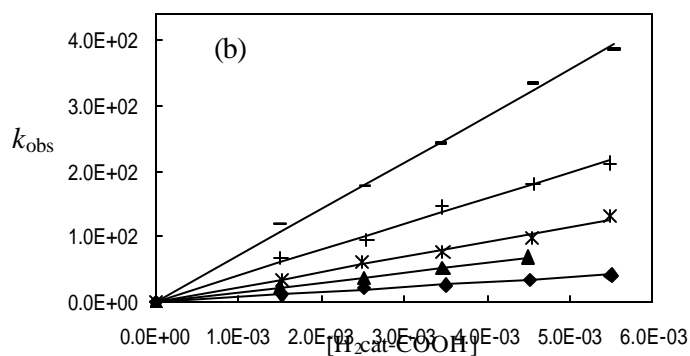
表 7、pH 5.00 - pH 7.75 , [Fe(CN)₅pzH] 錯合物還原反應之 k_{obs} ^a

pH	[H ₂ cat-COOH], M	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	pH	[H ₂ cat-COOH], M	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
5.01	1.54×10 ⁻³	1.70	6.75	1.44×10 ⁻³	1.51×10 ¹
	2.5×10 ⁻³	2.98		3.47×10 ⁻³	3.63×10 ¹
	3.5×10 ⁻³	3.80		4.09×10 ⁻³	4.28×10 ¹
	4.6×10 ⁻³	5.24		4.53×10 ⁻³	4.74×10 ¹
5.24	1.51×10 ⁻³	2.46	7.06	1.52×10 ⁻³	2.49×10 ¹
	2.53×10 ⁻³	4.13		3.43×10 ⁻³	5.60×10 ¹
	3.51×10 ⁻³	5.73		4.52×10 ⁻³	7.38×10 ¹
	4.58×10 ⁻³	7.47		5.50×10 ⁻³	8.98×10 ¹
5.50	2.55×10 ⁻³	6.93	7.31	1.47×10 ⁻³	3.83×10 ¹
	3.48×10 ⁻³	9.41		2.40×10 ⁻³	6.25×10 ¹
	4.5×10 ⁻³	1.08		3.40×10 ⁻³	8.85×10 ¹
	5.49×10 ⁻³	1.43		5.66×10 ⁻³	1.47×10 ²
5.74	1.53×10 ⁻³	5.94	7.58	1.09×10 ⁻³	4.64×10 ¹
	2.51×10 ⁻³	8.04		2.00×10 ⁻³	8.51×10 ¹
	3.49×10 ⁻³	1.16×10 ¹		3.04×10 ⁻³	1.29×10 ²
	5.54×10 ⁻³	1.86×10 ¹		4.01×10 ⁻³	1.71×10 ²
6.00	1.55×10 ⁻³	9.74	7.75	5.04×10 ⁻³	2.15×10 ²
	2.55×10 ⁻³	1.32×10 ¹		1.08×10 ⁻³	6.75×10 ¹
	3.54×10 ⁻³	1.87×10 ¹		2.00×10 ⁻³	1.25×10 ²
	4.55×10 ⁻³	2.32×10 ¹		3.03×10 ⁻³	1.89×10 ²
6.24	1.52×10 ⁻³	1.11×10 ¹		4.06×10 ⁻³	2.54×10 ²
	2.50×10 ⁻³	2.12×10 ¹		5.03×10 ⁻³	3.14×10 ²
	3.48×10 ⁻³	2.9×10 ¹			
	4.49×10 ⁻³	3.75×10 ¹			

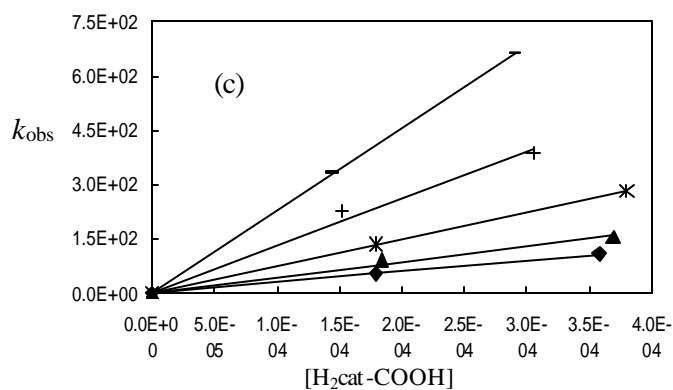
a. [Fe(CN)₅pzH] ≅ 1×10⁻⁴ M , μ = 0.1 M(LiClO₄) , T = 25



pH 5.01 pH5.24 * pH5.50 + pH 5.77 - pH6.00 pH6.25



pH6.75 pH7.00 * pH7.25 + pH 7.50 - pH7.75



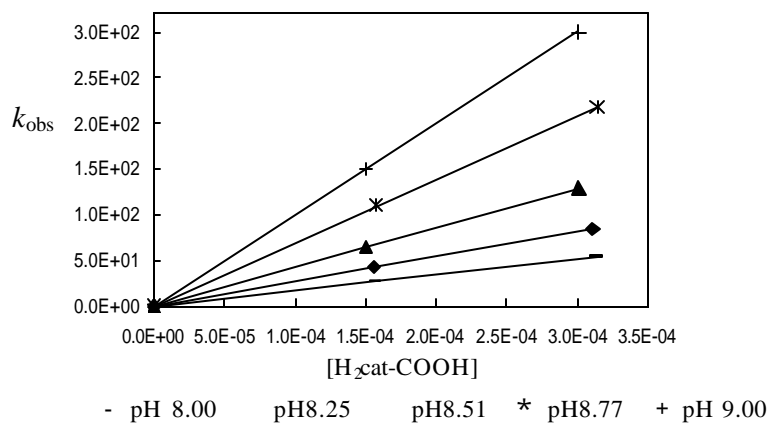
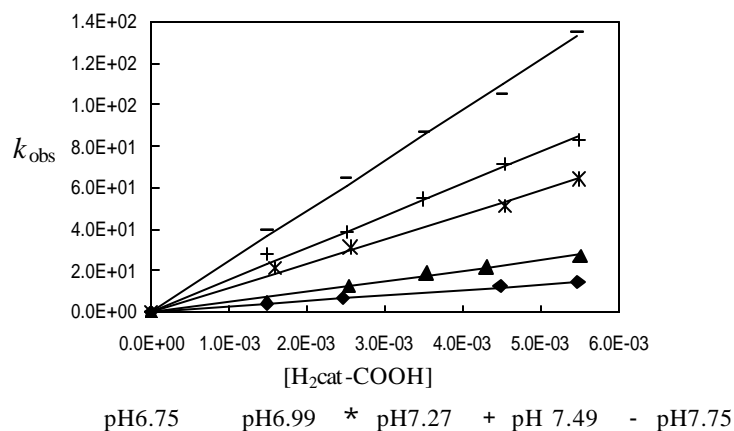
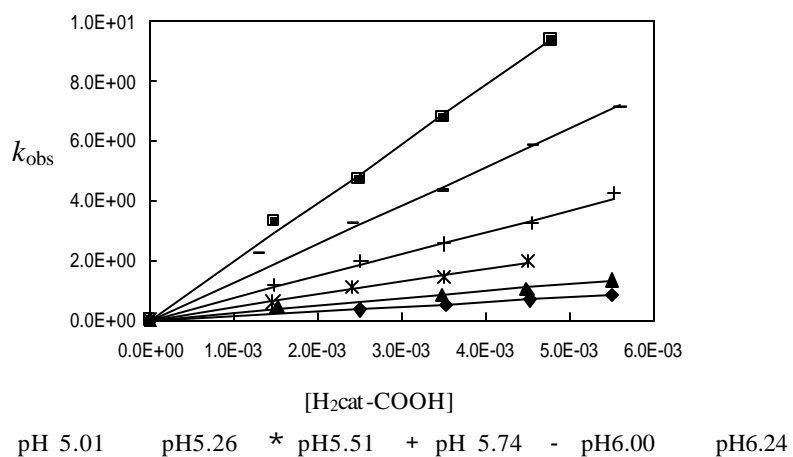
pH 8.00 pH8.24 * pH8.5.0 + pH8.75 - pH9.00

圖十、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{cp}]^2$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖

(a) pH 5 - pH6.25

(b) pH 6.75 - pH7.75

(c) pH 8.00 - pH9.00

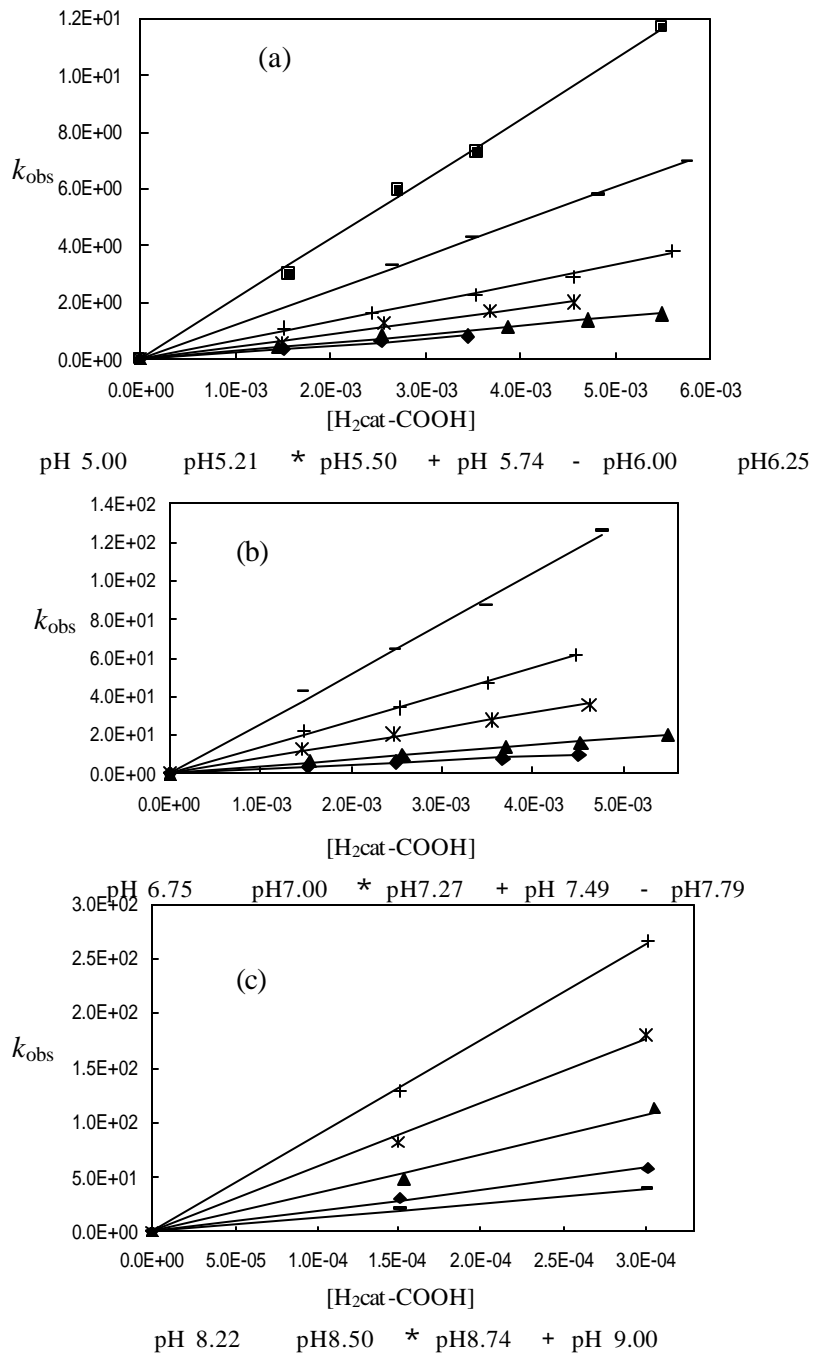


圖十一、不同 pH 值下， $[Fe(CN)_5isn]^2-$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖

(a) pH 5.00- pH6.25

(b) pH 6.75- pH7.75

(c) pH 8.00- pH9.00

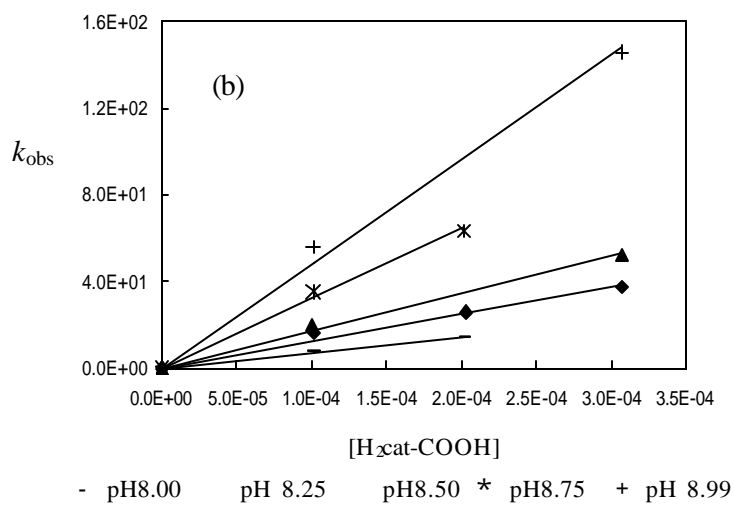
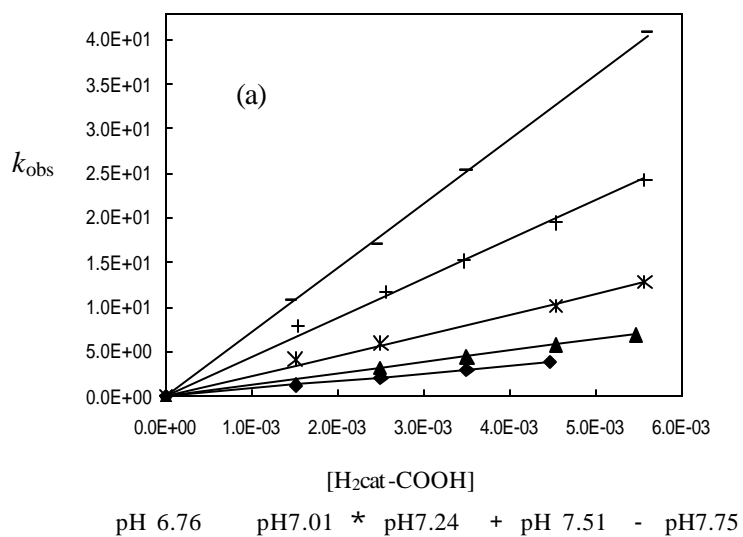


圖十二、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖

(a) pH 5.00 - pH6.25

(b) pH 6.75 - pH7.75

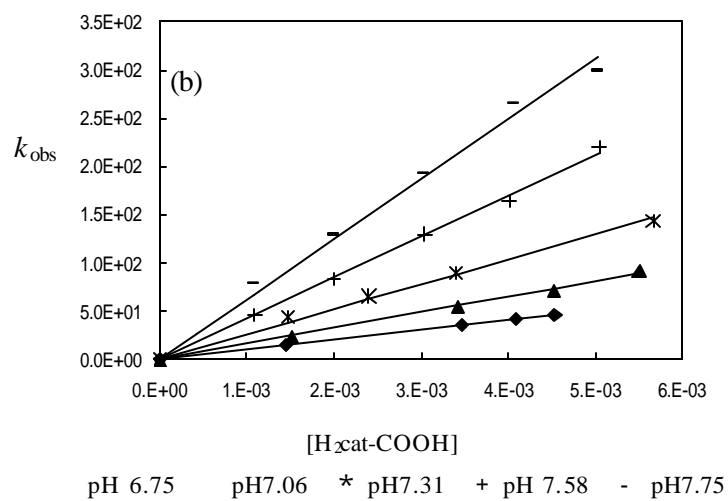
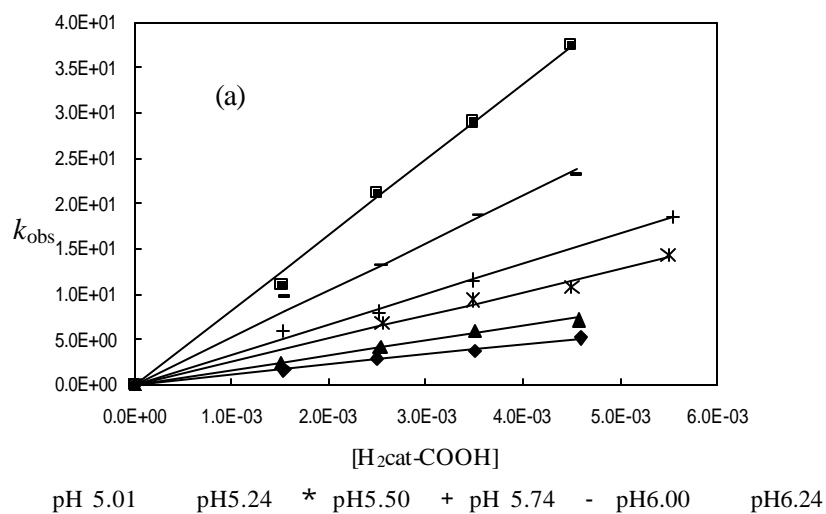
(c) pH 8.00 - pH 9.00



圖十三、不同 pH 值下， $[Fe(CN)_{5py}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖

(a) pH 6.75 – pH7.75

(b) pH 8.00 – pH 9.00



圖十四、不同 pH 值下， $[Fe(CN)_5pzH]^-$ 錯合物還原反應之 k_{obs} 與 PA 濃度線性關係圖

(a) pH 5.00 – pH6.25

(b) pH 6.75 – pH7.75

表 8、pH 5-pH9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{cp}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k^a

pH	$k, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
5.01	3.46×10^2
5.24	5.70×10^2
5.50	1.20×10^3
5.77	1.86×10^3
6.00	2.85×10^3
6.25	5.12×10^3
6.74	7.60×10^3
7.00	1.53×10^4
7.25	2.31×10^4
7.50	3.98×10^4
7.75	6.26×10^4
8.00 ^b	3.04×10^5
8.24 ^b	4.41×10^5
8.50 ^b	7.47×10^5
8.75 ^b	1.31×10^6
9.00 ^b	2.29×10^6

a. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{cp}]^{2-} \cong 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 0.1 \text{ M}(\text{LiClO}_4)$, $T = 25$

b. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{cp}]^{2-} \cong 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\mu = 0.1 \text{ M}(\text{LiClO}_4)$, $T = 25$

表 9、pH 5 -pH 9 , $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isn}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k^a

pH	$k, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
5.01	1.68×10^2
5.26	2.50×10^2
5.51	4.32×10^2
5.74	7.33×10^2
6.00	1.28×10^2
6.24	2.20×10^2
6.75	2.71×10^3
6.99	5.05×10^3
7.27	1.04×10^4
7.49	1.56×10^4
7.75	2.44×10^4
8.00	1.70×10^5
8.25	2.73×10^5
8.51	4.53×10^5
8.75	6.80×10^5
9.00	1.00×10^6

a $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isn}]^{2-} \cong 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 0.1 \text{ M}(\text{LiClO}_4)$, $T = 25$

b $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{isn}]^{2-} \cong 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\mu = 0.1 \text{ M}(\text{LiClO}_4)$, $T = 25$

表 10、pH 5-pH 9 , [Fe(CN)₅bpy]²⁻錯合物還原反應之 k^a

pH	$k, M^{-1} s^{-1}$
5.00	2.73×10^2
5.21	2.99×10^2
5.50	4.65×10^2
5.74	6.66×10^2
6.00	1.21×10^3
6.25	2.12×10^3
6.75	2.29×10^3
7.00	3.72×10^3
7.27	7.93×10^3
7.49	1.37×10^4
7.79	2.63×10^4
8.00 ^b	1.30×10^5
8.22 ^b	1.97×10^5
8.50 ^b	3.59×10^5
8.74 ^b	5.89×10^5
9.00 ^b	8.74×10^5

a. [Fe(CN)₅bpy]²⁻ $\cong 1 \times 10^{-4}$ M , $\mu = 0.1$ M(LiClO₄) , T = 25

b. [Fe(CN)₅bpy]²⁻ $\cong 1 \times 10^{-5}$ M , $\mu = 0.1$ M(LiClO₄) , T = 25

表 11、pH 6.75-pH9 , [Fe(CN)₅py]²⁻錯合物還原反應之 k^a

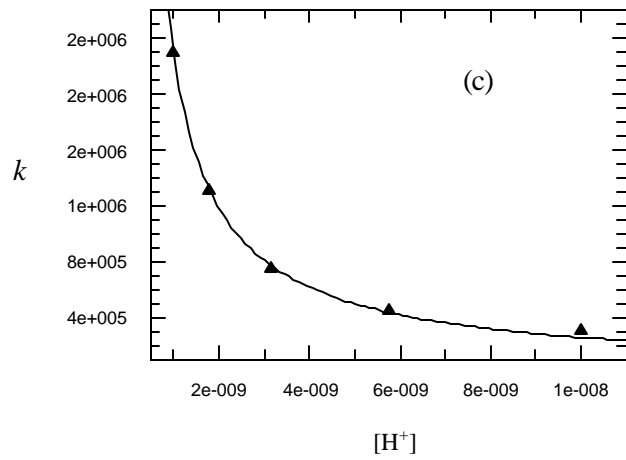
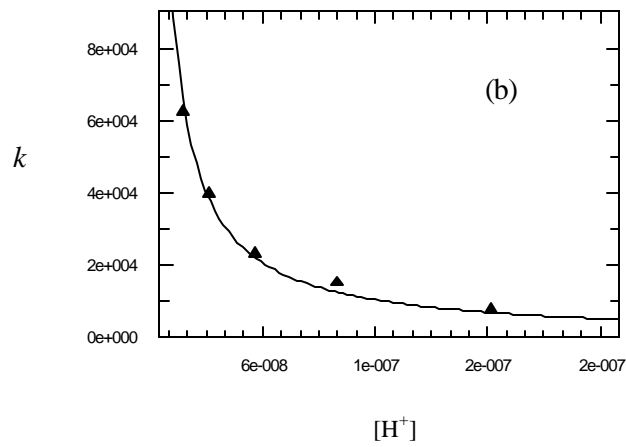
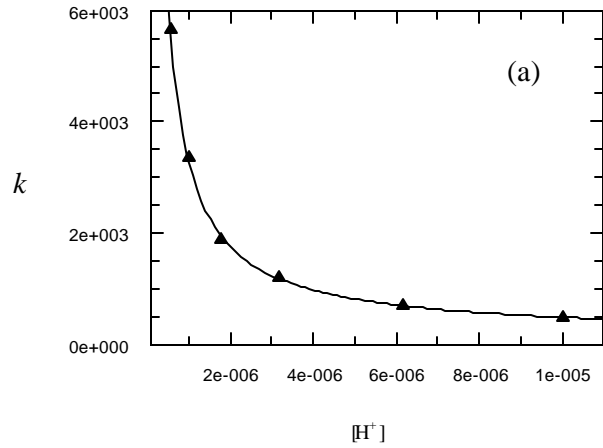
pH	$k, M^{-1} s^{-1}$
6.76	8.67×10^2
7.01	1.28×10^3
7.24	2.31×10^3
7.51	4.39×10^3
7.75	7.23×10^3
8.00	7.05×10^4
8.25	1.26×10^5
8.50	1.26×10^5
8.75	3.21×10^5
8.99	4.83×10^5

a [Fe(CN)₅py]²⁻ $\cong 1 \times 10^{-4}$ M , $\mu = 0.1$ M(LiClO₄) , T = 25
 b [Fe(CN)₅py]²⁻ $\cong 1 \times 10^{-5}$ M , $\mu = 0.1$ M(LiClO₄) , T = 25

表 12、pH 5-pH 7.75 , [Fe(CN)₅pzH] 錯合物還原反應之 k^a

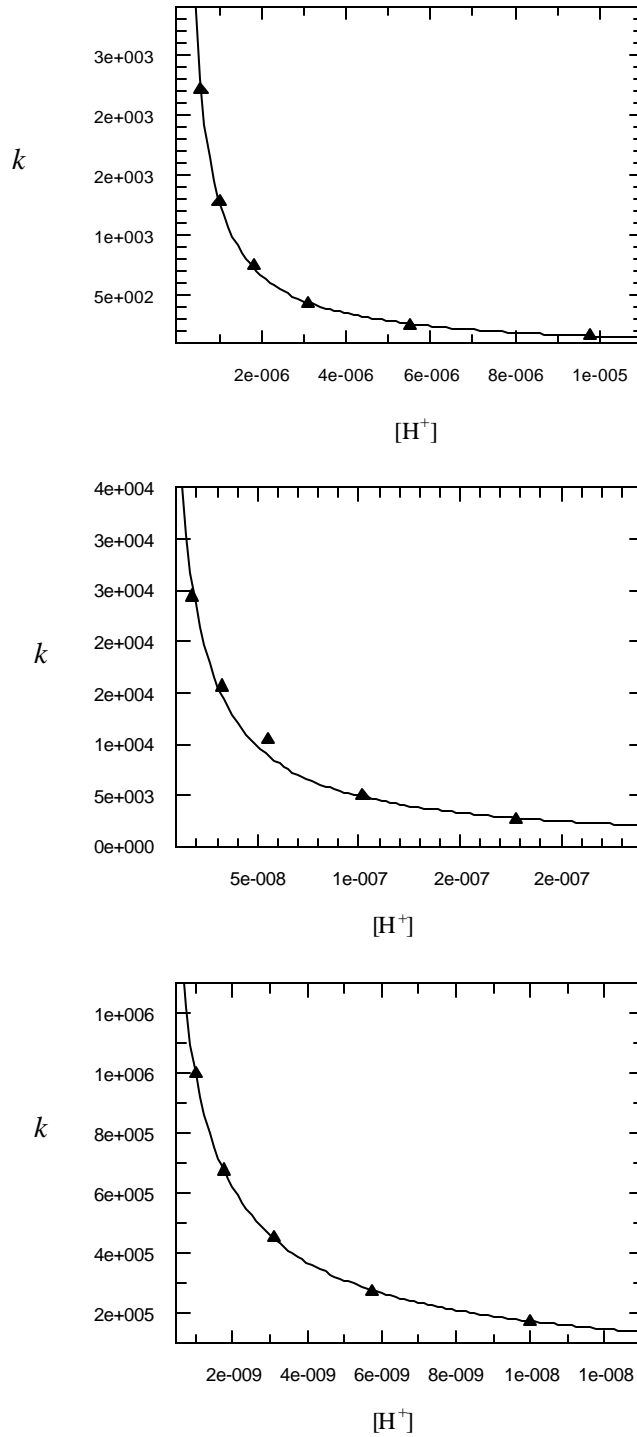
pH	$k, M^{-1} s^{-1}$
5.01	1.13×10^3
5.24	1.63×10^3
5.50	2.27×10^3
5.74	3.35×10^3
6.00	5.23×10^3
6.24	8.31×10^3
6.75	1.05×10^4
7.06	1.62×10^4
7.31	2.60×10^4
7.58	4.26×10^4
7.75	6.25×10^4

a [Fe(CN)₅pzH]⁻ $\cong 1 \times 10^{-4}$ M , $\mu = 0.1$ M(LiClO₄) , T = 25



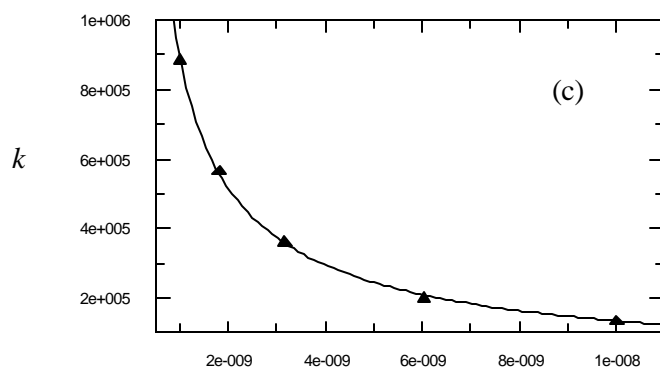
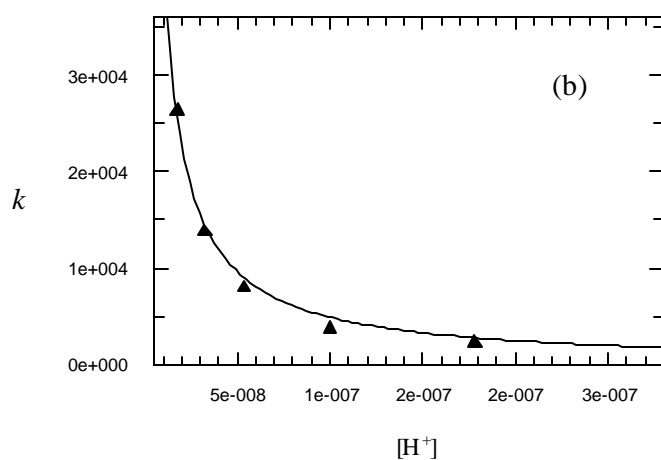
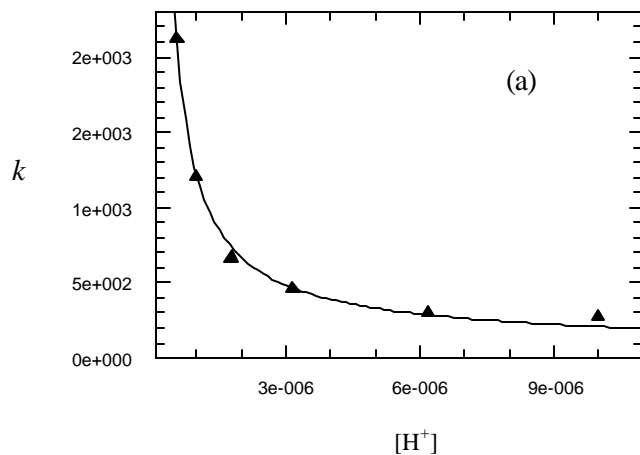
圖十五、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{cp}]^2-$ 錯合物還原反應之 k 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖

- (a) pH 5.00 - pH 6.25
- (b) pH 6.75 - pH 7.75
- (c) pH 8.00 - pH 9.00



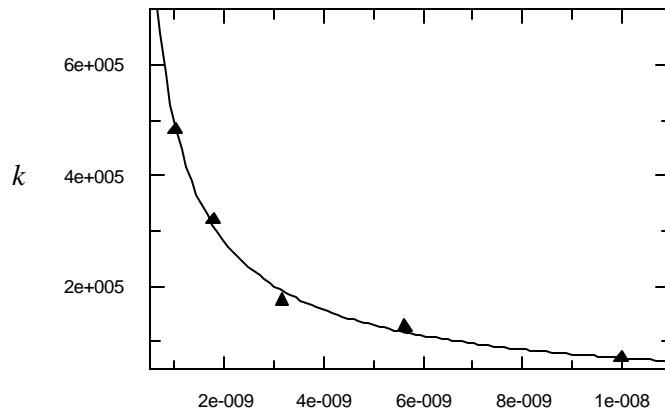
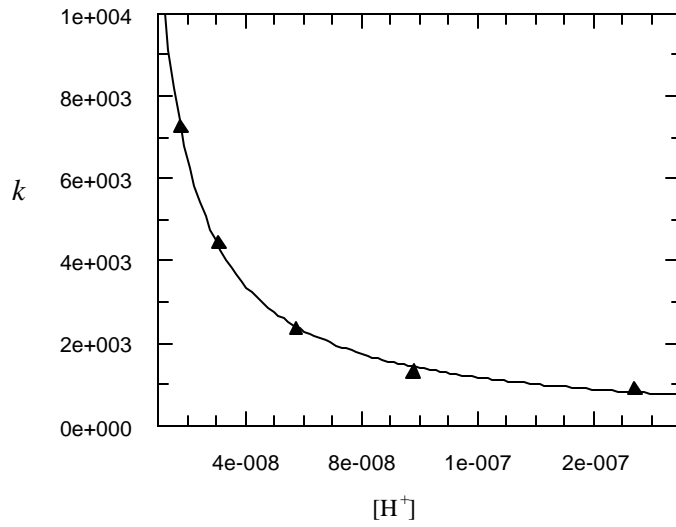
圖十六、不同 pH 值下， $[Fe(CN)_5isn]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k 與 $[H^+]$ 關係圖

- (a) pH 5.00 - pH 6.25
- (b) pH 6.75 - pH 7.75
- (c) pH 8.00 - pH 9.00



圖十七、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{bpy}]^2$ 錯合物還原反應之 k 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖

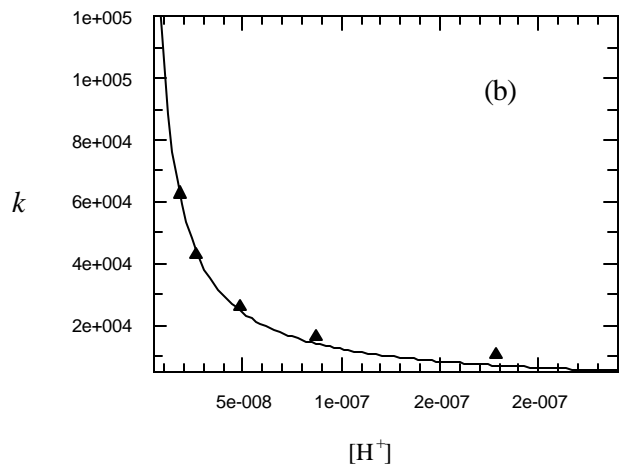
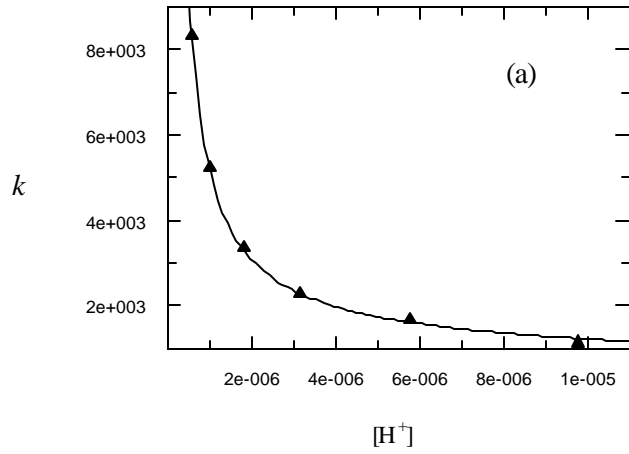
- (a) pH 5.00 - pH 6.25
- (b) pH 6.75 - pH 7.75
- (c) pH 8.00 - pH 9.00



圖十八、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-}$ 錯合物還原反應之 k 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖

(a) pH 6.75 – pH7.75

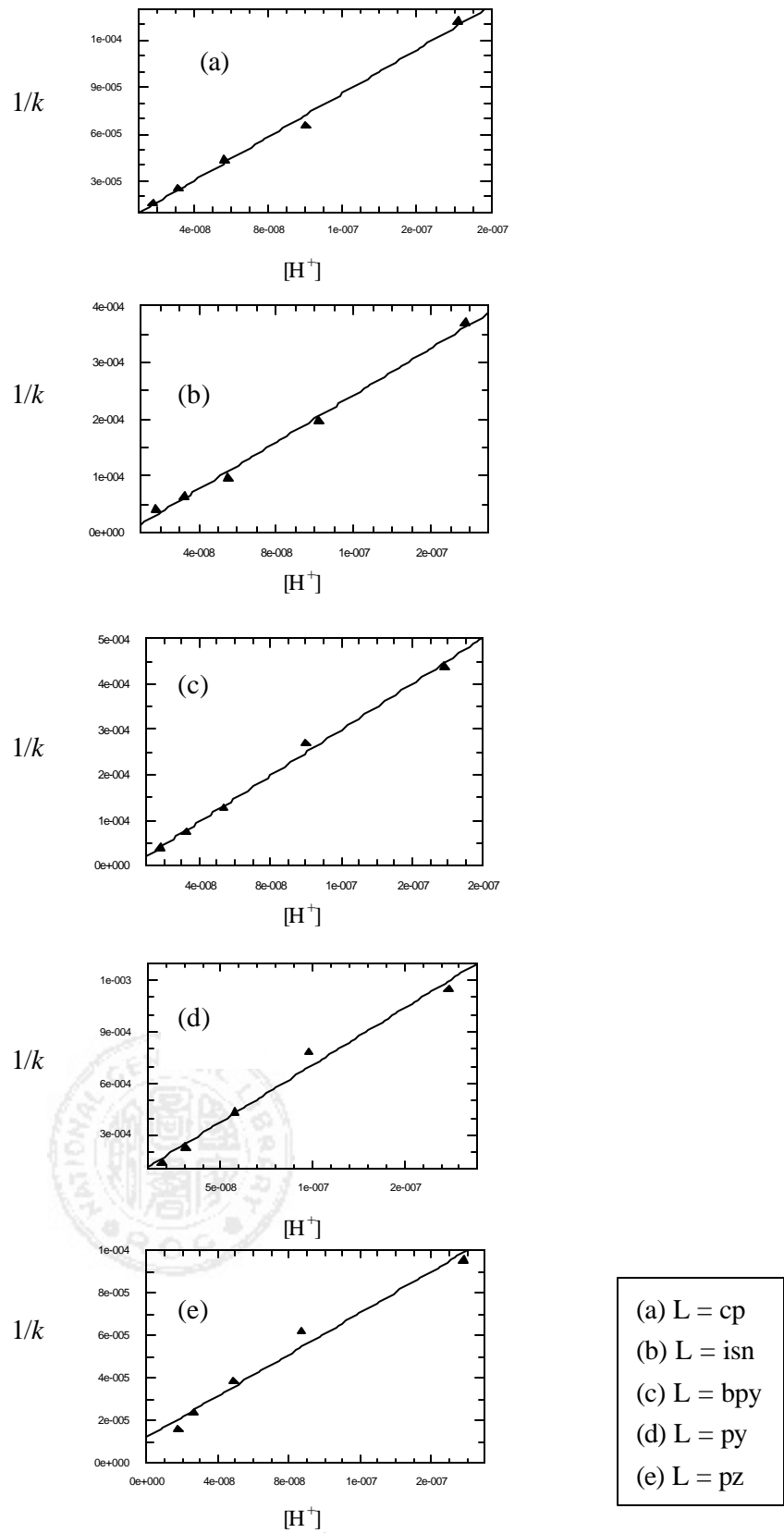
(b) pH 8.00 – pH9.00



圖十九、不同 pH 值下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{pzH}]$ 錯合物還原反應之 k 與 $[\text{H}^+]$ 關係圖

(a) pH 5.00 – pH6.25

(b) pH 6.75 – pH7.75



圖二十、pH6.75—pH7.75, $[Fe(CN)_5L]^2-$ 錯合物還原反應之 $1/k$ 與 $[H^+]$ 關係圖

表 13、反應式(4)之參數 a、b 值

Fe(III)		
L	a	b
cp	$(1.49 \pm 0.06) \times 10^{-3}$	$(3.4 \pm 0.2) \times 10^{-9}$
isn	$(6.72 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	$(2.8 \pm 0.1) \times 10^{-9}$
bpy	$(4.0 \pm 0.1) \times 10^{-4}$	$(1.9 \pm 0.1) \times 10^{-9}$
py	$(2.03 \pm 0.49) \times 10^{-4}$	$(7.1 \pm 0.5) \times 10^{-9}$
pz	$(1.6 \pm 0.1) \times 10^{-3}$	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-8}$

第四章 討論

一、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之合成 (L=cp、 isn、 bpy、 py、 pz)

由於 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物帶負電荷，較難沉澱，特別是再結晶步驟。合成產物雖 N、C、H 元素分析值不十分理想，但結果仍可接受，而且合成產物之溶液經維他命 C 還原，所得 Fe(II) 吸收光譜之 λ_{max} 及 ϵ_{max} 值均與文獻符合^{28,29,33,34}，因此我們相信合成的 Fe(III) 錯合物即使有少量不純物質，亦不會影響反應之觀察。

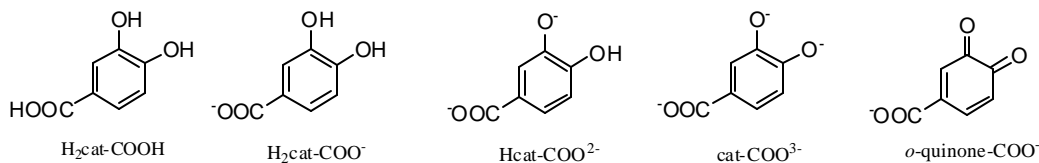
二、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之光譜吸收

所有 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物在可見光區皆有吸收，屬於 CN^- 的 π 電子躍遷至 Fe(III) 的 d 軌域的電子洞 (electronic hole) 之 LMCT 吸收²⁷，吸收在光譜 λ_{max} 415-425nm 範圍，結果列於表 1；當 Fe(III) 還原成 Fe(II) 錯合物時，此吸收迅速消失另在可見光區皆有一強 d \rightarrow π^* $\text{Fe(II)} \rightarrow \text{L}$ 電荷轉移吸收 (MLCT)，其光譜結果亦列於表 1，結果與文獻值相符^{28,29,33,34}。

IR 光譜進一步印證合成產物屬於 Fe(III) 狀態，根據文獻^{8,35-37} Fe(II)-cyanide 拉伸頻率 (stretching frequencies) ν_{CN} 在 2040cm^{-1} 2080cm^{-1} ，而 Fe(III)-cyanide 之則在 $2100-2140\text{cm}^{-1}$ ，而我們所合成之 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之 ν_{CN} 在 $2120 \pm 6\text{cm}^{-1}$ ，明顯屬於 Fe(III) 錯合物。

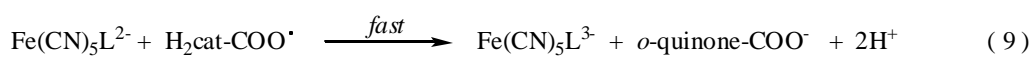
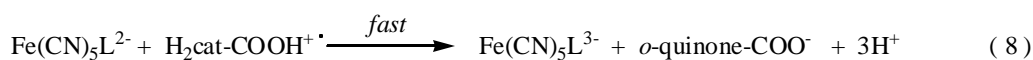
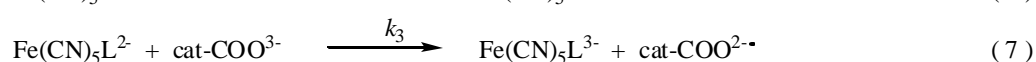
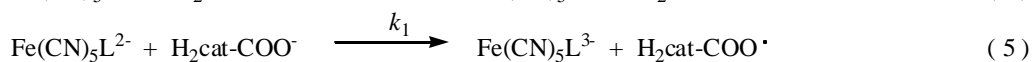
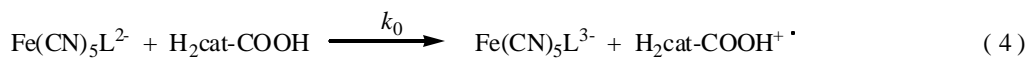
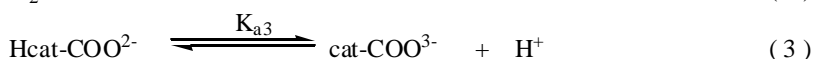
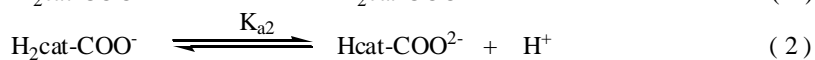
三、還原反應動力學

PA 有三個鹼基位置³⁹, 在不同的 pH 條件下分別以 H₂cat-COOH、H₂cat-COO⁻、Hcat-COO²⁻、cat-COO³⁻ 的型態存在(scheme I), 其 pK_a 值及電位值列於表 14。



scheme I

由於 Fe(CN)₅L^{2-/3-} 為取代反應惰性(substitution inert)之錯合物, 且無額外可供鍵結之位置, 因此與 PA 的反應屬於外圈電子轉移反應, 根據動力學結果, 我們推測反應機構為:



根據此反應機構, 速率常數 k 值應為

$$k = \frac{k_0[\text{H}^+]^3 + k_1K_{a1}[\text{H}^+]^2 + k_2K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + k_3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{[\text{H}^+]^3 + K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}K_{a3}} \quad (12)$$

由於 k 值隨 pH 值改變而有很大的差異，因此我們分別在不同 pH 範圍下討論其反應。

1. pH5-pH6.25

我們曾在低 pH 值 (pH<5) 中嘗試探討反應，但發現一系列 Fe(III) 錯合物反應皆不完全，只達 Fe(II) 理論形成之值的 50-70%，且無法獲得良好的再現性結果，我們猜想可能在 pH<5 酸性條件下，還原產物 Fe(II) 錯合物易受空氣干擾³² 而影響結果，因此我們動力學探討皆在 pH>5 條件下進行

當 pH 5- pH 6.25，由於 $K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] \gg [\text{H}^+]^3$ ， $K_{a1}K_{a2}K_{a3}$ 且 $k_1K_{a1}[\text{H}^+]^2 + k_2K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] \gg k_0[\text{H}^+]^3$ ， $k_3K_{a1}K_{a2}K_{a3}$ ，使式(12)可簡化為式(13)，代入 K_{a1} 、 K_{a2} 值利用非線性最小平方差分析 k vs $[\text{H}^+]$ 數據求得之 k_1 、 k_2 值，列於表 15。

$$k = \frac{k_1K_{a1}[\text{H}^+] + k_2K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a1}} \quad (13)$$

實驗中發現當 L= py，在此條件下觀測 Fe(II) 生成之再現性不好，且吸收不達理論應有最高吸收值(60% 以下)，可能是因為

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{py}]^{2-3-}$ 錯合物氧化還原電位低(0.44 V) , 還原成 Fe(II)過程已經受空氣干擾 , 故無法探討此範圍動力學。

2.pH6.75 – pH7.75

在此範圍下由於 $K_{a1}[\text{H}^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] \gg [\text{H}^+]^3$, $K_{a1}K_{a2}K_{a3}$ 且 $k_2K_{a1}K_{a2}[\text{H}^+] \gg k_0[\text{H}^+]^3$, $k_1K_{a1}[\text{H}^+]^2$, $k_3K_{a1}K_{a2}K_{a3}$, 使式(12)可簡化為式(14) , 若以 $1/k$ 對 $[\text{H}^+]$ 作圖(圖二十)可成線性關係式(15)

$$k = \frac{k_2K_{a2}}{[\text{H}^+] + K_{a2}} \quad (14)$$

$$1/k = \frac{1}{k_2K_{a2}} [\text{H}^+] + \frac{1}{k_2} \quad (15)$$

比較式(4)與(14) , 我們發現在此 pH 範圍內 , 根據反應機構所推導的反應速率式(式 14)與實際觀測(式 4)所得一致 , 從 a、b 值求得 k_2 及 K_{a2} , 根據表 13 , 不同錯合物 $b(=K_{a2})$ 的平均值為 5.24×10^{-9} , 與 K_{a2} 文獻值(2.1×10^{-9})接近 , 我們設 $b=K_{a2}$ 為定值 , 根據式(14)重新分析表 8 12 之 k vs $[\text{H}^+]$ 數據 , 得 k_2 值列於表 15。

3. pH8.00 - pH9.00

在此範圍下由於 $K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+] \gg [H^+]^3, K_{a1}K_{a2}K_{a3}$, 且 $k_2K_{a1}K_{a2}[H^+] + k_3K_{a1}K_{a2}K_{a3} \gg k_0[H^+]^3, k_1K_{a1}[H^+]^2$, 使式(12)可簡化為式(16), 代入 K_{a1}, K_{a2}, K_{a3} , 以非線性最小平方差根據式(16)分析 k vs $[H^+]$ 數據(表 8-12)求得之 k_2, k_3 列於表 15。

$$k = \frac{k_2K_{a1}K_{a2}[H^+] + k_3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{K_{a1}[H^+]^2 + K_{a1}K_{a2}[H^+]} \quad (16)$$

當 $L = pz$ 時, 由於反應速率過快已超過儀器偵測極限, 因此在此範圍無法找到適合條件量測動力學。

根據三個不同範圍內之 rate law 求得之 k_2 彼此之間相當一致, 由於在 pH 6.75 - pH 7.75 範圍 $1/k_2$ vs $[H^+]$ 呈線性圖形, 變數最少關係較為簡單, 所求出之 k_2 值較為可靠, 因此我們選擇此範圍 k_2 值作為式(6)之反應速率常數。

從 protocatechuic acid 與 $Fe(CN)_5L^{2-}$ 錯合物之還原電位我們求得反應(6) (7)之平衡常數 K_2, K_3 , 結果列於表 16, 以 $\log k_n$ 對 $\log K_n$ ($n=2,3$) 作圖, 如圖二十一(a)、(b)所示, 兩者呈線性關係, 斜率分別為斜率分別為 0.41 ± 0.09 及 0.47 ± 0.04 與外圈電子轉移反應的預測值 $0.5^{42,43}$ 相符, 進一步印證反應為外圈電子轉移機構。

表 14、protocatechuic acid 之 pK_a 值及電位值

	pK_a^a
$H_2cat-COOH \rightleftharpoons H_2cat-COO^- + H^+$	4.48
$H_2cat-COO^- \rightleftharpoons Hcat-COO^{2-} + H^+$	8.67
$Hcat-COO^{2-} \rightleftharpoons cat-COO^{3-} + H^+$	11.48
	$E_{1/2}, V$
$H_2cat-COOH^{+\bullet} + e \rightleftharpoons H_2cat-COOH$	1.38 ^b
$H_2cat-COO\bullet + e \rightleftharpoons H_2cat-COO^-$	0.93 ^c
$Hcat-COO^{\bullet-} + e \rightleftharpoons Hcat-COO^{2-}$	0.56 ^d
$cat-COO^{2\bullet-} + e \rightleftharpoons cat-COO^{3-}$	0.119 ^e

^a. Reference 39

^b. Reference 38

^c. 本實驗利用 Marcus 理論求得

^d. 公式 $E_2^0 = E_3^0 + 0.059(pK_{a2} - pK_{r2})$, Reference 40 ; $pK_{r2} = 4.2$, Reference 39

^e. Referenece 41

表 15、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之還原反應速率常數

L	k_1		k_2		k_3		E^0
	Meas	Cal. ^d	Meas	Cal.	Meas	Cal.	
pz	$(5.4 \pm 0.2) \times 10^2$, ^a	4.99×10^2	$(1.0 \pm 0.1) \times 10^6$, ^a $(2.88 \pm 0.02) \times 10^5$, ^b	1.74×10^6		1.11×10^9	0.58
cp	$(1.5 \pm 0.2) \times 10^2$, ^a	1.59×10^2	$(6.41 \pm 0.02) \times 10^5$, ^a $(3.00 \pm 0.02) \times 10^5$, ^b $(6.20 \pm 0.07) \times 10^5$, ^c	7.82×10^5		6.27×10^8	0.53
isn	$(3.9 \pm 0.3) \times 10^1$, ^a	8.63×10^1	$(2.9 \pm 0.3) \times 10^5$, ^a $(1.2 \pm 0.3) \times 10^5$, ^b $(4.64 \pm 0.08) \times 10^5$, ^c	3.57×10^5		5.88×10^8	0.50
bpy	$(8.0 \pm 0.1) \times 10^1$, ^a	8.93×10^1	$(2.57 \pm 0.01) \times 10^5$, ^a $(1.10 \pm 0.02) \times 10^5$, ^b $(3.5 \pm 0.2) \times 10^5$, ^c	2.90×10^5		5.15×10^8	0.48
py			$(3.37 \pm 0.04) \times 10^4$, ^b $(1.8 \pm 0.4) \times 10^5$, ^c	1.01×10^5		2.60×10^8	0.44

^a. calculated according to eq.13

^b. calculated according to eq.14

^c. calculated according to eq.16

^d. $E_1^0 = 0.93\text{V}$, 利用 Marcus Theory 求得 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 錯合物之理論 k_1 值

表 16、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$ 在不同 pH 值下與 PA 反應之平衡常數 K

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-}$		$K_1^{a,b}$	$K_2^{c,d}$	$K_3^{c,e}$
L	E^0, V			
cp	0.53	1.67×10^{-7}	3.11×10^{-1}	9.00×10^6
isn	0.50	5.30×10^{-8}	9.66×10^{-2}	2.8×10^6
bpy	0.49	3.59×10^{-8}	6.54×10^{-2}	1.94×10^6
py	0.44	7.55×10^{-9}	9.32×10^{-3}	2.76×10^5
pz	0.58	1.17×10^{-6}	2.10×10^{-1}	1.96×10^7

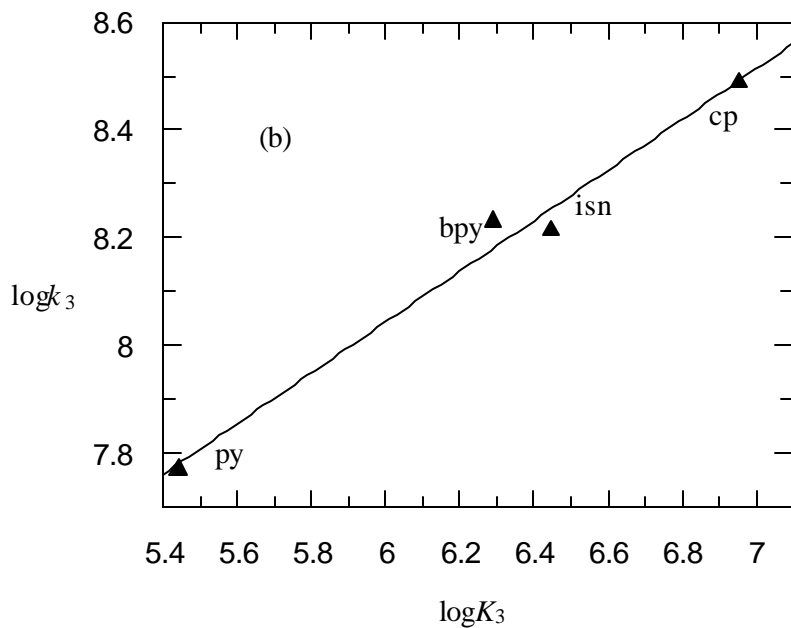
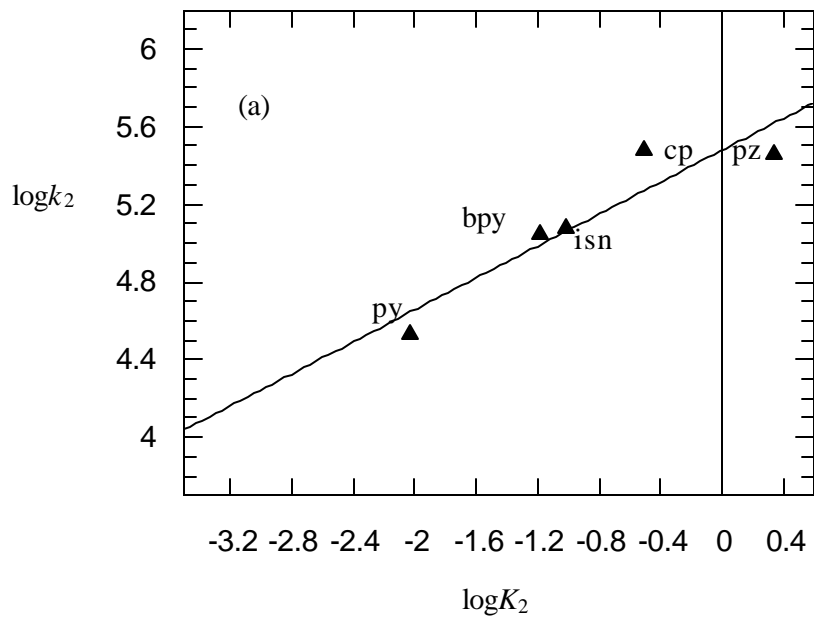
^a 利用 k 實驗值及式(18)求得

^b eq. (5) 之平衡常數

^c 利用 PA 及 Fe(III)錯合物還原電位, 依 Nerst equation 求得

^d eq. (6) 之平衡常數

^e eq. (7) 之平衡常數



圖二十一、以 PA 還原 $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^2$ 錯合物之 $\log k$ 對 $\log K$ 作圖

(a) $\log k_2$ vs $\log K_2$

(b) $\log k_3$ vs $\log K_3$

四、Marcus Theory

根據 Marcus 理論^{42,43}，外圈電子轉移反應(式 17)



反應速率常數為

$$k_{12} = \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}f_{12}}W_{12} \quad (18)$$

$$\ln f_{12} = \frac{[\ln K_{12} + (w_{12} - w_{21})/RT]^2}{4[\ln(k_{11}k_{22})/10^{22} + (w_{11} + w_{22})/RT]} \quad (19)$$

$$W_{12} = \exp [-(w_{12} + w_{21} - w_{11} - w_{22})/2RT] \quad (20)$$

$$w_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{D_s a_{ij} \left(1 + b a_{ij} m^{\frac{1}{2}} \right)} \quad (21)$$

$$b = \left(\frac{8Npe^2}{1000 D_s kT} \right)^{1/2} \quad (22)$$

k_{11} 、 k_{22} 為還原劑及氧化劑之自身電子轉移反應速率常數， w_{11} 、 w_{22} 為相對的 work terms， w_{12} 、 w_{21} 為式(19)反應物及生成物之 work terms， K 為反應平衡常數， a_{ij} 為反應物的原子核間最近距離(distance of closest approach)，通常為反應物的半徑和， z_i 、 z_j 為離子電荷數， e 為電子的電荷， μ 為離子強度， N 為亞佛加厥常數。

$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-\beta}$ -錯合物的自身電子轉移速率 $k_{22} = 7 \times 10^{5,44} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ， $\text{H}_2\text{cat-COO}^-$ 、 Hcat-COO^{2-} 、 cat-COO^{3-} 的自身電子轉移速率常數相似皆為 $k_{11} = 2 \times 10^{6,39} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ， $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{2-\beta}$ 及 $\text{H}_2\text{cat-COOH}$ 半徑分別為

$g_{Fe(III)} = 5.0 \times 10^{-8.44} \text{ cm}$ 、 $g_{H_2cat-COOH} = 5.0 \times 10^{-8.39} \text{ cm}$ ， K 值列於表 17。

利用以上數據，根據式(18)，求得 k_2 及 k_3 值列於表 15，所得結果與實驗值相當吻合，進一步證實我們所推測的反應機構為外圈電子轉移。


對 $[Fe(CN)_5pz]^{2-}$ 錯合物，在 $pH > 8$ 時，根據 Marcus 理論之 k_3 理論值 ($1.11 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 及 k_2 測量值 ($2.88 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)，根據式(16)，當 $[Fe(III)] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、 $[H_2cat-COOH] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，在 $pH 8.00$ 時， $k = 1.15 \times 10^5$ ， $k_{obs} = 6.92 \times 10^1$ ，已超過 stopped-flow 的時間尺度極限，動力學無法觀測，這是我們無法測得反應速率的原因。

另外， $H_2cat-COO$ 還原電位由於缺少資料，無法求得，假設 k_1 質與理論值相符，以 $[Fe(CN)_5cp]^{2-}$ 還原反應之 k_1 值 ($1.5 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 為依據，利用式(18)可求得 K_1 值 $= 1.6 \times 10^{-7}$ ，再從 K_1 進一步求得 $E_1 = 0.93 \text{ V}$ ，以此 E_1 值，利用式(18)求 $[Fe(CN)_5L]^{2-}$ ($L = isn, bpy, pz$) 還原反應之 k_1 計算值結果列於表 15，從表中我們得知理論值亦與實驗值相符。

從表 15 中得知 $[Fe(CN)_5cp]^{2-} - H_2cat-COOH$ 反應系統之 $k_1:k_2:k_3 \cong 1 : 10^3 : 10^6$ ，根據 Marcus 理論(式 18)，影響反應速率因素有三，分別為 work term(W)、平衡能障(K)及反應物本身反應活性(intrinsic reactivities, k_{ex})所影響，其中 W 分別求得為 1.19、1.19 及 1.00 kcal

mole⁻¹，顯示 work term 對反應速率幾乎沒有影響，又因 PA 三種型態 k_{ex} 均相同，反應活性亦無影響，因此反應速率的差異應來自於平衡能障。若將反應平衡常數修正平衡能障的影響，發現將

$$\frac{k_1}{\sqrt{K_1}} : \frac{k_2}{\sqrt{K_2}} : \frac{k_3}{\sqrt{K_3}} = 1 : 3.2 : 0.30, \text{ 與我們期盼一致。}$$

最後，維他命 C、E 及 PA 雖然皆為雙電子還原劑，但維他命 C 及 PA 速率決定步驟皆為第一個電子，因此還原過程不致有自由基中間產物的干擾，而維他命 E 第一個電子還原後，自由基中間體卻有相當程度穩定性，究其原因在於維他命 E 單電子氧化上形成自由基可共振到苯環上 (delocalized) , 得以穩定；而維他命 C 與 PA 單電子氧化後之自由基可藉 keto-enol 型態 (tautomerization)，定域在 enolate 氧上容易被進一步氧化成穩定的 diketo 結構之故。

第五章 結論

1. PA 為雙電子還原劑，速率決定步驟為第一個電子。
2. 還原速率差異 $k_1:k_2:k_3$ 1:10³:10⁶，主要乃由 PA 在不同型態中與 [Fe(CN)₅L]²⁻ 錯合物之反應能障(K)差異所引起。
3. [Fe(CN)₅L]²⁻ 錯合物在 pH 5-6.25 條件下的反應速率 k_1 ，進一步推測 H₂cat-COO⁻/H₂cat-COO⁻ 之還原電位為 0.93V。

參考文獻

1. P. Greenwald, C.K. Clifford and J.A. Milner, *Eur. J. Cancer*, 37, 948(2001)
2. E. Cadenas, A. Boveris, C. I. Ragan and A. O. M. Stoppani, *Arch. Biochem. Biophys.*, 180, 248(1977)
3. F. Visioli, L. Borsani and C. Galli, *Cardiovascular Research*, 47, 419(2000)
4. Y.-H. Wei and H.-C. Lee, *Oxidative Stress and Mtdna Mutation in Aging*, 617
5. B. Halliwell, *Chem. Phys. Lipids*, 44, 327(1987)
6. J. M. McCord and I. Fridovich, *Free Rradic. Biol. Med.*, 5, 363(1988)
7. T. D. H. Bugg, *Tetrahedron*, 59, 7075(2003)
8. L.-M. Lin, M.-H. Lien, A. Yeh, *Int. J. Chem. Kin.*, 37, 126(2005)
9. J. B. Harborne, H. Baxter, *Handbook of Natural Flavonoids(2 Vols)*, wiley, Chichester, 1999
10. K. Beckman and B. Ames. *Physiol. Rev.*, 78, 547(1998)
11. J. P. Cornard and J. C. Merlin, *J. Inorg. Biochem.*, 92, 19(2002)
12. M. T. Fernandez, M. L. Mira, M. H. Floiencio, and K. R. Jennings, *J. Inorg. Biochem.*, 92, 105(2002)
13. B. A.Bohm, *Introduction to Flavonoids*, Harwood, Reading, 1999
14. J. B. Harborne and C. A. Williams, *Phytochemistry*, 55, 481(2000)
15. C. A. Rice-Evans, N. J. Miller and G. Paganga, *Free Radic. Biol. Med.*, 20, 933(1996)
16. C. A. Rice-Evans, N. J. Miller and G. Paganga, *Elsevier Science Ltd*, 2, 152(1997)
17. N. Salah, N. J. Miller, G. Paganga, L. Tijburg, G. P. Bolwell and C. Rice-Evans, *Arch. Biochem. Biophys.*, 322, 339(1995)
18. S. Steenken and P. Neta, *J. Phys. Chem.* 86, 3661(1982)
19. J. Amesz, *Biochim. Biophys. Acta*, 301, 35(1973)
20. P. R. Rich, *Farada Discuss. Chem. Soc.*, 74, 349(1982)
21. P. R. Rich and D. S. Bendall, *Biochim. Biophys. Acta*, 592, 506(1980)
22. I. Yamazaki and T. Ohnishi, *Biochim. Biophys. Acta*, II2, 469(1965)
23. C.-L. Hsu, S.-L. Huang and G.-C. Yen, *J. Agric. Food Chem.* 54, 4191(2006)
24. Z. Sroka, W. Cisowski, *Food Chem. Toxicol.*, 41, 753(2003)
25. H. Hotta, S. Nagano, M. Ueda, Y. Tsujino, J. Koyama, T. Osakai, *Biochim. Biophys. Acta*, 1572, 123(2002)
26. Y. Nakamura, K. Torikai and H. Ohigashi, *Free radic. Biol. Med.*, 30, 967(2001)
27. C. H. Hung, H. Y. Huang, J. Y. Liao and A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 29, 2940(1990)
28. H.-Y. Huang, W.-J. Chen, C.-C. Yang, and A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 30, 1862(1991)

29. M. H. Chen, S. Lee, S. Liu, and A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 35, 2627(1996)
30. C.-N. Chen, M.-C. Wu, A. Yeh, Thomas Y. R. Tsai, *Inorg. Chim. Acta*, 267, 81(1998)
31. G. Brauer. "Handbook of preparative Inorganic Chemistry" vol.2 and ed., Academic Press, New York, N.Y., 9, 1511(1965)
32. A. Yeh and A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 269(1985)
33. J. Phillips and A. Haim, *Inorg. Chem.*, 19, 1616(1980)
34. N. V. Hrepoc and J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 18, 409(1979)
35. H. E. Toma and J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 12, 1039(1973)
36. A. Yeh, A Haim, M. Tanner and A. Ludi, *Inorg. Chim. Acta*, 33, 51(1979)
37. R. Glauser, U. Haser, F. Herren, A. Ludi, P. Roder, E. Schmidt, H. Siegenthaler, F. Wenk, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 8457(1973)
38. J. W. Herbert and D. H. Macartney, *Dalton Trans.* 1931(1986)
39. S. V. Jovanovic, S. Steenken, M. Tomic, B. Marjanovic, and M. G. Simic, *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 4846(1994)
40. D. H. Macartney and N. Sutin, *Inorg. Chim. Acta*, 74, 221(1983)
41. S. Steenken and P. Neta, *J. Phys. Chem.*, 83, 1134(1979)
42. R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phy. Chem.*, 15, 155(1964)
43. R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta.*, 811, 265(1985)
44. H. E. Toma and C. Creutz, *Inorg. Chem.* 16, 545(1977)