

# 第一章 序論

人體新陳代謝過程中因氧化會產生不穩定的自由基(free radicals) ，過量的自由基便會損害 DNA、蛋白質和脂質等重要生物分子，進而影響細胞膜轉運過程，使各組織、器官的功能受損，促進機體老化[1]。人體中有著抵抗氧化的內在能力，例如體內的酵素及微量元素都發揮著防禦氧化侵襲的責任，然而隨著年齡的增加，體內的抗氧化力也逐漸降低，許多疾病的致病機轉都與氧化所帶來的傷害密不可分。因此必須藉由外在抗氧化物的補充，以維持人體的正常功能。

抗氧化物種類繁多，主要來自於天然的植物蔬果例如：維他命 E ( $\alpha$ -tocopherol)、維他命 C (ascorbic acid) 以及類黃酮 (flavonoids) 化合物等[2]。1948 年在檸檬中抽取維生素 C 時意外的發現另一種成分---維生素 P，當時並未特別的注意，而如今研究卻發現原來維生素 P 即為類黃酮[3]。

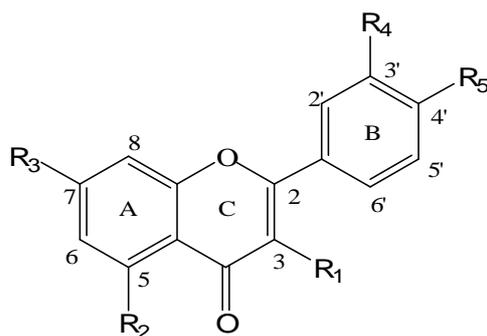
## 一. 類黃酮

類黃酮(Flavonoids)為多酚類植物中最大組成成分，截至目前為止已有8000多種類黃酮被確認[21]。類黃酮存在植物體內的一種抗氧化成分，通常存在於水果、蔬菜、堅果類、種子或茶及酒類中。由於許多類黃酮屬於植物色素，所以才使蔬果具有多種顏色，如深綠、淺綠、

紫色及紅色等。類黃酮物質對植物而言，所扮演的角色為保護作用，如保護植物免於紫外線、昆蟲、菌類、病毒、細菌之侵害、吸引授粉者(pollinator attractor)、植物荷爾蒙調控者、酵素抑制者等作用[4]。類黃酮已被研究一段時間，對於疾病的抵抗有一定的貢獻，可作為結構性殺菌劑或者植物抗毒素[4]，這些乃歸因於類黃酮的生物活性，因此對於類黃酮的活性便是我們研究討論的重點。

類黃酮具有抗氧化能力，可以提供電子給其他物質，這種提供電子的能力，也就是所謂的抗氧化特性。早期類黃酮被發現與維生素C，相同對血管壁的完整性及血管彈性的維持具有一定效力，因此類黃酮素除了抗氧化能力外，還能調節免疫力，對抗病毒、發炎、過敏，對癌症細胞也有抑制效果[9]。

類黃酮的基本的骨架是由 C6-C3-C6 所組成，其中 A 環為 resorcinol 部分，C 環為一雜環 2-或 3-的位置可運載著 phenyl 結構，依黃酮類分類的不同，C 環可為飽和或者不飽和的 3 碳環，接著是 B 環 catechol 部分，每個環之碳位置上均可接上羥基、甲基等官能基，亦可能接上各種糖類，故類黃酮種類十分繁多[5,7,11,18]。類黃酮基本結構如下所示：



## Flavonoids

### C6-C3-C6

compound	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
quercetin	OH	OH	OH	OH	OH
kaempferol	OH	OH	OH	--	OH
luteolin	--	OH	OH	OH	OH
taxifolin <sup>a</sup>	OH	OH	OH	OH	OH
(+) <i>catechin</i> <sup>b</sup>	OH	OH	OH	OH	OH

a. C2與C3之間無雙鍵

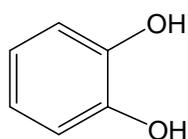
b. C2與C3之間無雙鍵，C-4無keto group

另外由結構變化來區分黃酮類化合物的子類，中央C 圓環一個keto 官能基出現在結構C-4的位置，C-2與C-3 間的雙鍵，都是決定黃酮類類別的主要因素，類黃酮概分為flavones、flavonols、flavanones、flavanonols、isoflavones 及chalcones 等6 類。

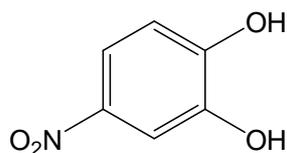
黃酮類化合物的抗氧化行動利用各種方式進行，包括直接捕捉易反應的活性氧[22,23]，或抑制酵素反應過程中自由基產生，抑或與低價金屬離子的螯合作用(Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>)[17,18,19,20]。

類黃酮化合物的抗氧化能力取決於 hydroxyl groups (-OH)的數量與共軛性質所引起環的共振，而許多研究也指出，類黃酮化合物之所以有如此活躍的抗氧化力，主要 B 環 catechol (H<sub>2</sub>Q)部分的影響 [5,24]，catechol 及其衍生物與維他命 C 一樣都是 2 個電子的還原劑，在生物體電子運輸系統中十分重要，在電子轉移的研究中，其中包含過渡金屬離子及其化合物，反應為 2 個單電子的氧化中而形成 *o*-quinone 產物[13]，而反應過程可經由內圈電子轉移，或者外圈電子轉移的機制。

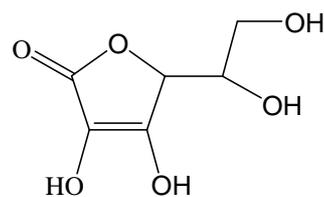
基於本實驗室長期對電子轉移反應的興趣，特別在探討過維他命 C 的還原反應後，我們希望繼續延伸至類黃酮的還原反應，初步實驗發現其反應過程相當複雜，由於類黃酮化合物的抗氧化活性與 B 環的 catechol 部分有著密切關係，因此為了使問題簡化，本論文選擇探討對(+)-catechin 的還原反應，(+)-catechin 唯一還原位置僅為 B 環位置，為進一步了解 A、C 環對還原能力的影響，同時也比較 catechol (H<sub>2</sub>Q)與維他命 C (H<sub>2</sub>A)反應活性差異，我們將同時探討 pyrocatechol、4-nitrocatechol 及維他命 C 的反應。



Pyrocatechol

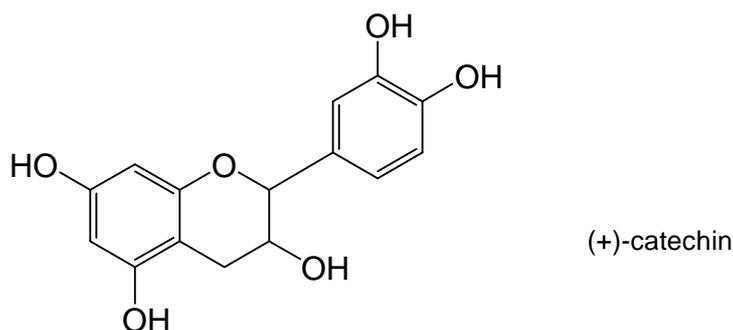


4-nitro catechol



Ascorbic acid

最初被認定具有藥性的類黃酮構造是帶有 Flavon-3-ol 構造的黃烷醇(Flavanol)。或稱兒茶素(catechin)，在茶葉中含量最多，其功能可抗氧化、發炎、抗病毒以及抗癌[13]。結構上的重要特徵為 A 環 resorcinol 與 B 環 catechol 以及 C3 位置有一 OH 官能基的 C 環。



兒茶素(catechin)在抗氧化活性的探討中，因 A 環與 B 環並不共軛，因此環上的 OH 離子性互不影響[14]，且具有水溶性及脂溶性的雙重特點[15.16]，引起許多學者研究的興趣。

我們將以  $[Ru^{III}(NH_3)_5pzCH_3]^{4+}$  錯合物為氧化劑，選用 Ru(III)錯合物，除  $Ru(NH_3)_5L^{3+/2+}$  反應活性強，取代穩定(substitution inert)使反應容易進行，產物分析容易外，乃由於本實驗室過去對 Ru(II)/Ru(III)錯合物已有長期研究經驗，並且建立相當完整的資訊，方便我們探討。

在本文裡我們主要將探討不同酸性條件下的反應動力學，以其了解不同 catechol 型態， $H_2Q$ 、 $HQ^-$  及  $Q^{2-}$  的反應活性，所得結果將以 Marcus 理論分析，以確立反應為外圈電子轉移機構。

## 第二章 實驗部份

### 一、藥品

藥品	化學式	來源
Hexaammineruthenium(III) chloride	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	Strem
L-ascorbic acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Merck
Silver oxide	$\text{Ag}_2\text{O}$	RDH
Lithium perchlorate	$\text{LiClO}_4$	Aldrich
Perchloric acid 69%-72%	$\text{HClO}_4$	J.T.Baker
Zinc, granular	$\text{Zn}$	Merck
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Merck
Diethyl Ether	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$	Merck
Trifluoroacetic acid	$\text{CF}_3\text{COOH}$	RDH
Mercury(II) chloride	$\text{HgCl}_2$	Merck
Silver(I) <i>p</i> -toluenesulfonate 98%	$\text{C}_7\text{H}_7\text{AgO}_3\text{S}$	Alfa
Pyrocatechol	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$	Fluka
4-Nitrocatechol 97%	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4$	Aldrich
(+)-catechin hydrate minimum 98%	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6$	Aldrich
Hydrochloric acid	$\text{HCl}$	聯工
Sodium perchlorate	$\text{NaClO}_4$	Aldrich
Iodomethane	$\text{CH}_3\text{I}$	Merck

## 二、去氧處理

### 1. 隔氧處理系統

由於 Ru(II)/Ru(III)及 catechols 都對空氣十分敏感，所有溶液的配製與反應過程，均需維持在飽和氫氣或氮氣下操作，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，再經裝有二次去離子水的氣體洗滌瓶，以防止含鋅汞齊的溶液直接與空氣接觸而容易被氧化，同時平衡反應瓶內水溶液的含氧，氮氣系統( N<sub>2</sub>-line )與氫氣系統( Ar-line )的組合相同，僅以氯化亞鈮取代鎳(II)化合物。

處理過程乃以針筒及不銹鋼針連結反應物溶液，如圖二所示，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。

### 三、隔氧系統之溶液配製

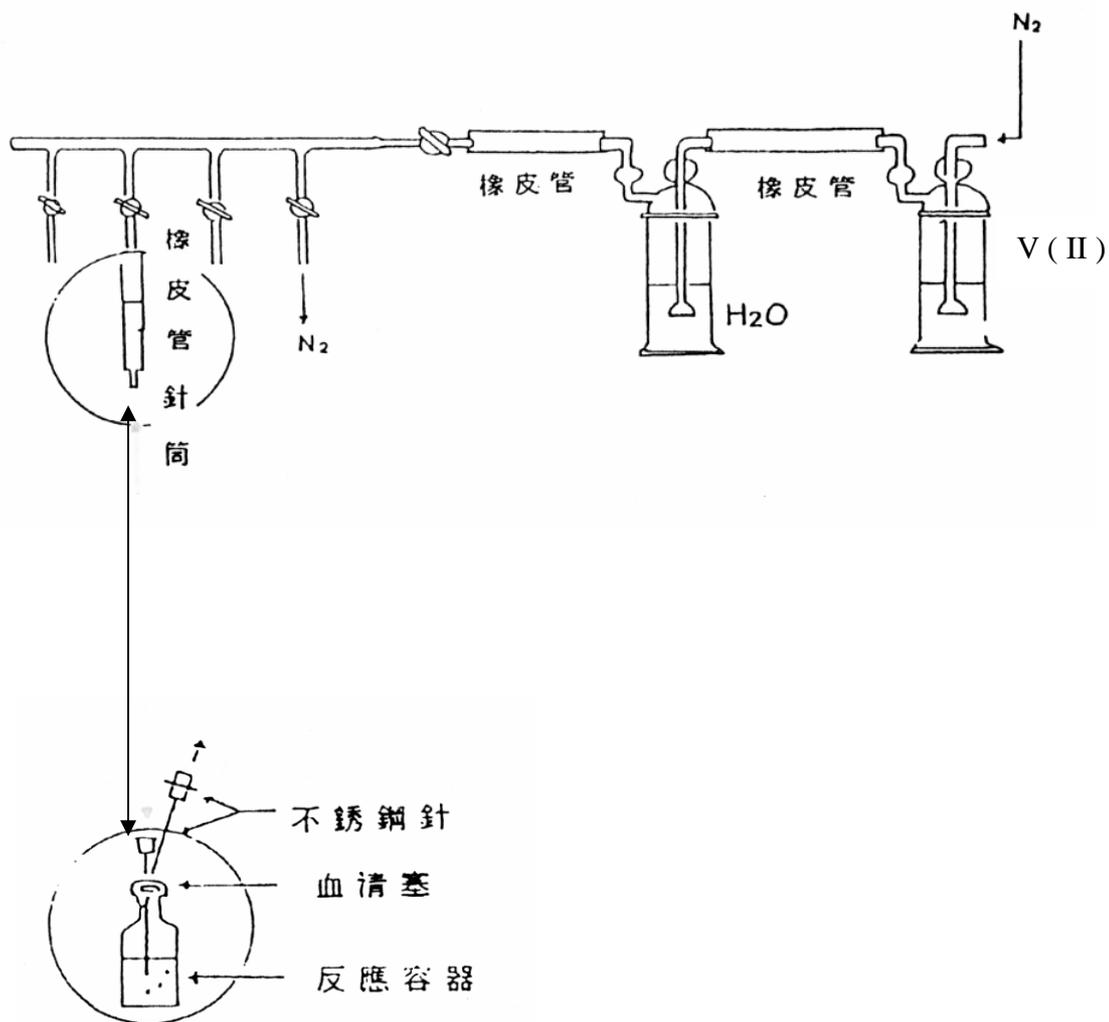
#### 1. 鋅汞齊(zinc/mercury amalgam)之製備

將適量的鋅粒，以 6 M 鹽酸(HCl)清洗數分鐘以去除表面氧化物，再以二次去離子水反覆清洗鋅粒，使表面的鹽酸殘留物完全去除；加入飽和氯化汞溶液(於 0.1 M 硫酸溶液中)汞化，即得閃亮的鋅汞齊，再以二次去離子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。

#### 2. 亞鉻溶液(chromous solution)的製備

將 40 g 三氯化鉻  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶於 500 mL 的 1 M 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。

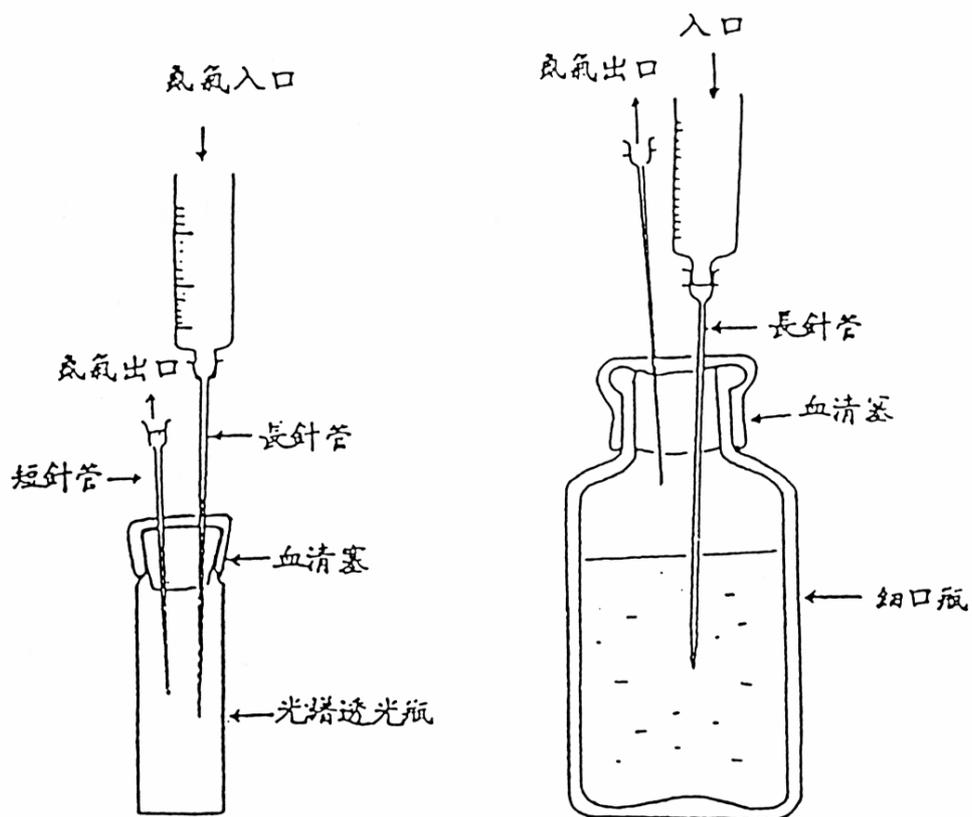
Air-Sensitive Treatment ( N<sub>2</sub>-line or Ar-line )



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

N<sub>2</sub>-line：Scrubbing towers containing VC<sub>12</sub>  
solution and Zn/Hg amalgam.

圖一、隔氧處理方法



圖二、注射器轉移錯合物溶液裝置

## 四、合成

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

秤取 5 g 的  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$  加入 6 M HCl 110 ml，溫度控制在  $110^\circ\text{C}$ ，迴流 4 小時，待回溫後過濾，得到鵝黃色固體，依序用乙醇、乙醚清洗產物，最後真空抽乾。

再結晶：

將  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  以最少量的  $60^\circ\text{C}$  0.1 M HCl 溶解，直至溶液呈淡黃色澄清液體，靜置至室溫，再冰箱中冷卻 24 小時，得到橘色固體，過濾後收集固體，並且用乙醇、乙醚依序清洗數次，最後真空抽乾。

### 2. *N*-methylpyrazinium iodide 之合成

秤取 3.5 克 pyrazine (0.0437 mole) 和 5.68 克(約 2.5 ml)  $\text{CH}_3\text{I}$  (~0.04 mole) 混合溶解後加入少量的  $\text{CHCl}_3$  室溫下進行反應，此時溶液成橘色，反應 2 - 3 天後即有黃色固體沉澱，過濾後收集固體，並用乙醚快速清洗，最後真空抽乾。

### 3. *N*-methylpyrazinium *p*-Toluenesulfonate 合成

秤取 2 克 pyrazinium iodide 以最少量的二度水溶解，另取等莫耳 Silver(I) *p*-toluenesulfonate，以最少量的二度水溶解後，將溶解後的 Silver(I) *p*-toluenesulfonate 逐滴加入

pyrazinium iodide 溶液中，以磁石攪拌混合，最後溶液呈現透明無色時，過濾取濾液，並以旋轉濃縮機抽乾(~5 ml)，再轉至真空抽乾直到白色固體析出，最後送進手套箱乾燥一天。

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

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

秤取 0.079 克  $\text{Ag}_2\text{O}$  溶於 5 ml 二度水中，逐滴加入三氟醋酸 (trifluoroacetic acid) 直到  $\text{Ag}_2\text{O}$  完全溶解，再加入 0.1 克  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  隨即有白色固體沉澱，在  $60^\circ\text{C}$  的水浴中加熱使反應完全，移除  $\text{AgCl}$  沉澱，將濾液加入數顆新鮮的鋅汞齊，通氫氣還原 10 ~ 15 分鐘後，再加入 0.3 克  $N\text{-methylpyrazinium } p\text{-toluenesulfonate}$  (此時溶液變紫色) 反應 90 分鐘。過濾取濾液，再加入 2 ml 飽和的  $\text{NaClO}_4$  溶液，冰浴且持續的通氫氣，直到產物析出。

將溶液過濾，可得到紫色固體，固體用甲醇、乙醚清洗，最後真空抽乾。即可得到二價的  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)](\text{ClO}_4)_3$  產物。配製 0.5 N  $\text{Ce}(\text{IV})$  溶於 6 M 的過氧酸溶液，逐滴滴入二價的  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)](\text{ClO}_4)_3$  化合物中，直到固體全部轉變成黃色，過濾，並用 6 M 過氧酸甲醇清洗，得到黃色固體，最後真空抽乾。

## 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. 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  $\epsilon_{\max}$  可從錯合物吸收波峰的吸收依 Beer's law( $A = \epsilon bc$ )求得。

### 3. 二次去離子水系統(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 Barnstead 純水過濾系統，純化後得二次去離子水，本實驗室的合成、緩衝溶液的配製，以及所有反應需要水溶液的均採用此二次去離子水。

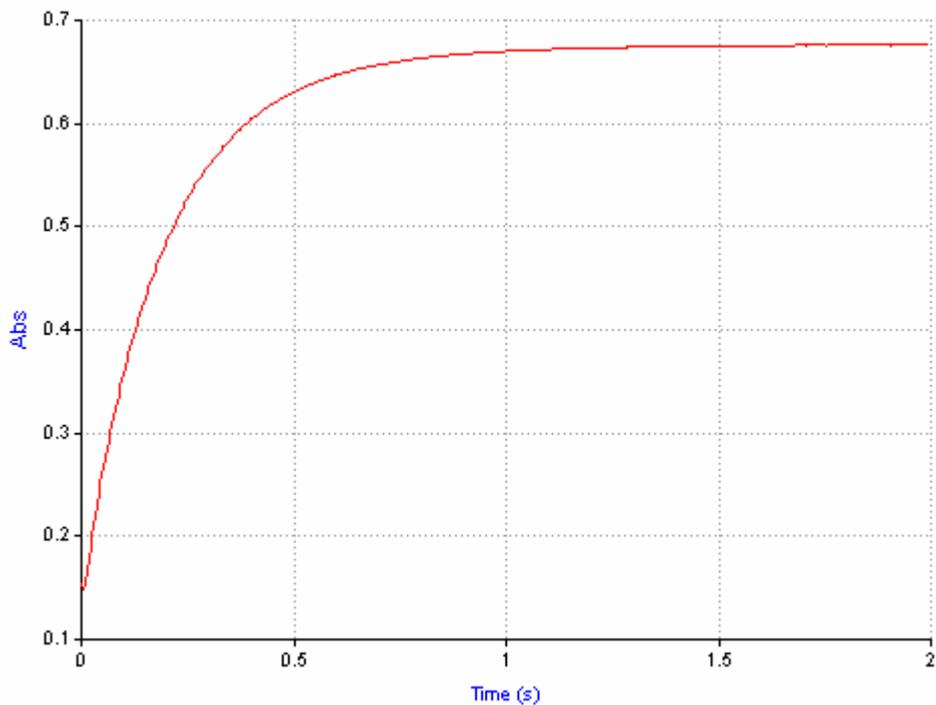
### 4. 動力學測量

反應動力學按照反應速率快慢，分別以 HI-TECH SF-61

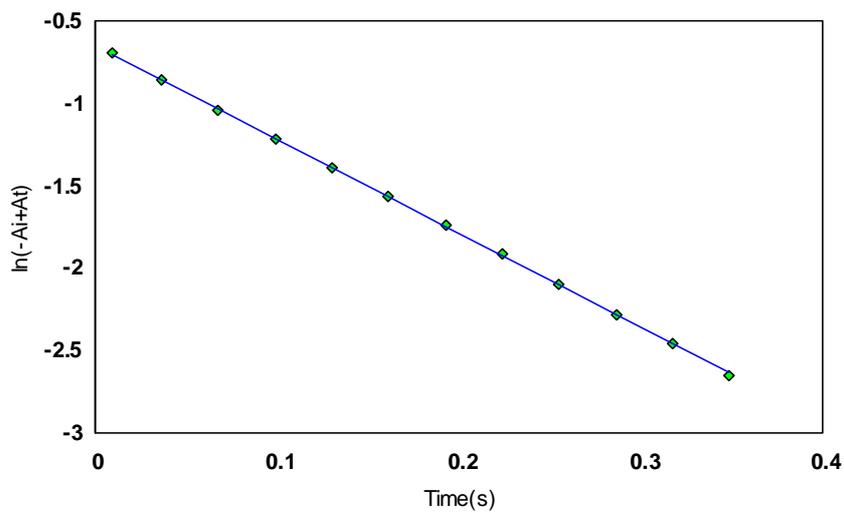
Dx2 Double mixing Stopped-Flow Spectrophotometer 或 Hewlett Packard HP 8453 UV-Vis Spectrophotometer 測量，並用 FIRSTEK 恆溫槽控制反應溫度。反應在偽一級(pseudo first order)條件下進行，並以還原劑為過量，藉觀測 Ru(II)的形成獲得反應的變化隨時間改變成單指數曲線，且  $\ln | A_i - A_t |$  對時間變化呈線性關係，如圖三。 $k_{\text{obs}}$  可利用線性最小平方差( linear least-square fit ) 分析  $\ln | A_i - A_t |$  對  $t$  ( 時間 ) 之關係圖，從斜率求得。

## 5. 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 Princeton Applied Research Model 270/250 Research Electrochemistry software ver.4.0 記錄存檔。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)，用白金電極做工作電極。



(a)



(b)

$[H^+] = 0.01M$  (HClO<sub>4</sub>),  $\mu = 1.0M$  (LiClO<sub>4</sub>),  $T = 25^\circ C$

$[Ru(NH_3)_5(pzCH_3)]^{4+} \cong 5 \times 10^{-5} M$

$[catechin] \cong 2.0 \times 10^{-3} M$

圖三、 $[Ru(NH_3)_5(pzCH_3)]^{4+}$  還原反應圖

(a)  $A_t$  vs 時間

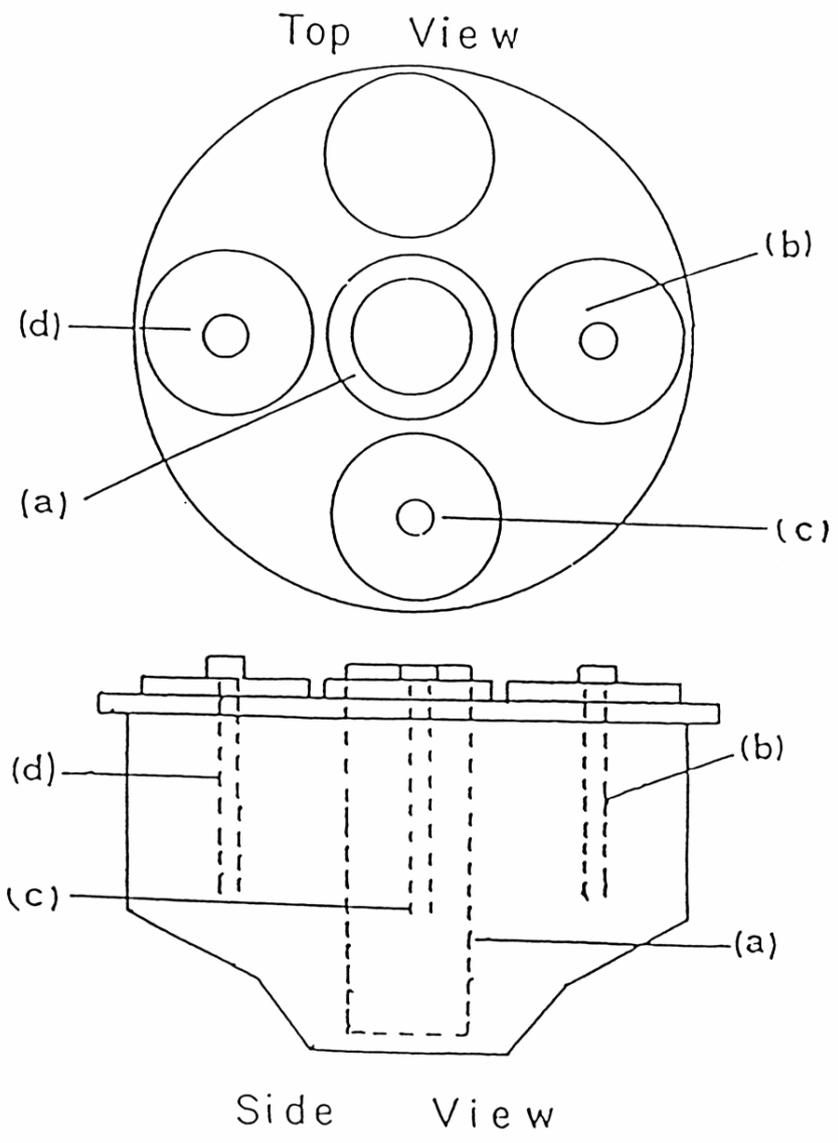
(b)  $\ln |A_t - A_i|$  vs 時間

(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。

## 6. 元素分析

所有化合物均送往中興大學貴重儀器中心，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<sub>2</sub>-line



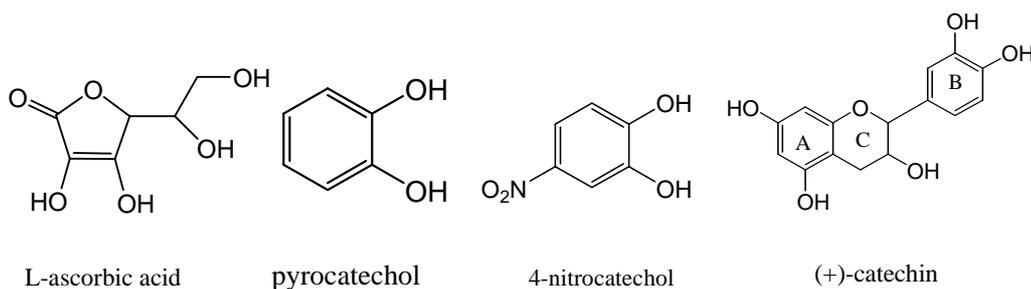
圖四、環路伏安儀電池裝置圖

## 第三章 結果

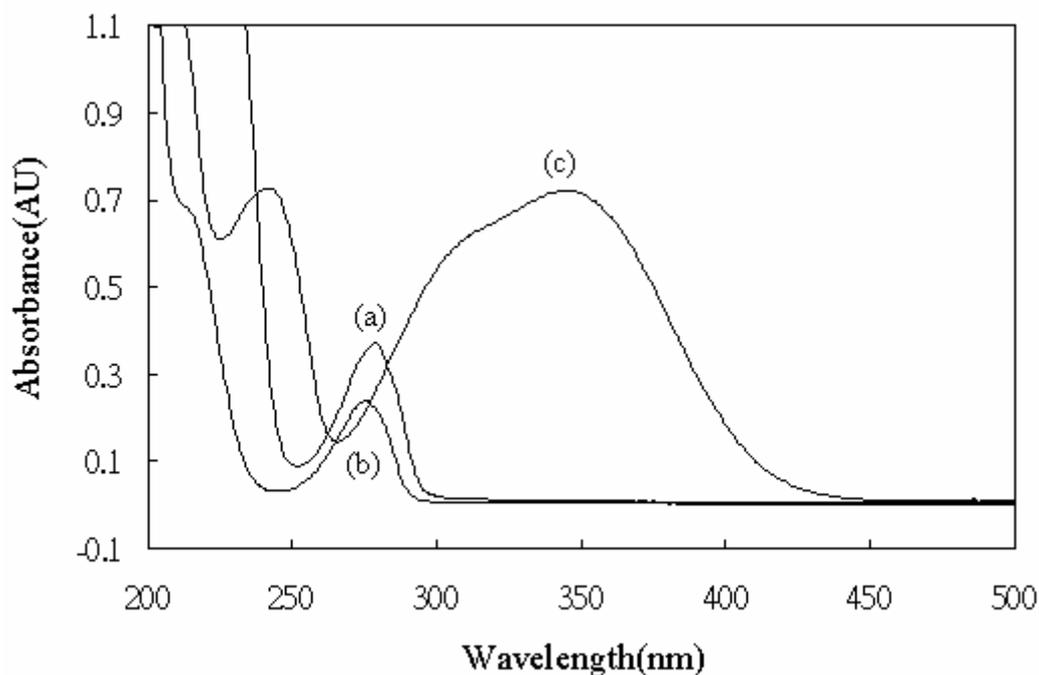
### 一、光譜鑑定

#### (a) 還原劑

本實驗選用 L-ascorbic acid、pyrocatechol、4-nitrocatechol、(+)-catechin 等三種 catechols(hydroquinones)作為還原劑。UV-vis 光譜圖如圖五，吸收光譜資料列於表一。多酚類結構吸收位置主要座落於紫外光區，屬於  $\pi \rightarrow \pi^*$  電子躍遷，相對於 pyrocatechol，4-nitrocatechol 光譜約紅位移 70nm，主要乃因 nitro group 為強拉電子基，使芳香環上  $\pi^*$ 能階穩定化，造成  $\pi \rightarrow \pi^*$  transition energy 降低，且吸收強度增加(即 auxochrome effect [25] )。(+)-catechin 吸收則包含二個 chromophores：resorcinol (A-ring)及 catechol (B-ring)。



圖五、Hydroquinones 吸收光譜圖



(a) (+)-catechin      (b) pyrocatechol      (c) 4-nitrocatechol

([red] =  $1 \times 10^{-4}$  M     $[H^+] = 1.0$  M,  $\mu = 1.0$  M  $LiClO_4$ )

表一、UV-vis 光譜<sup>a</sup>

Compound	$\lambda_{max}$ (nm)	$10^{-3} \epsilon_{max} (M^{-1} cm^{-1})$
Phenol <sup>a</sup>	270	1.45
pyrocatechol	275	2.38
4-nitrocatechol	346	7.21
(+)-catechin	280	3.67
quinones	380	--
$[Ru(NH_3)_5(pzCH_3)]^{3+}$	540	16.0

a. ref [25]

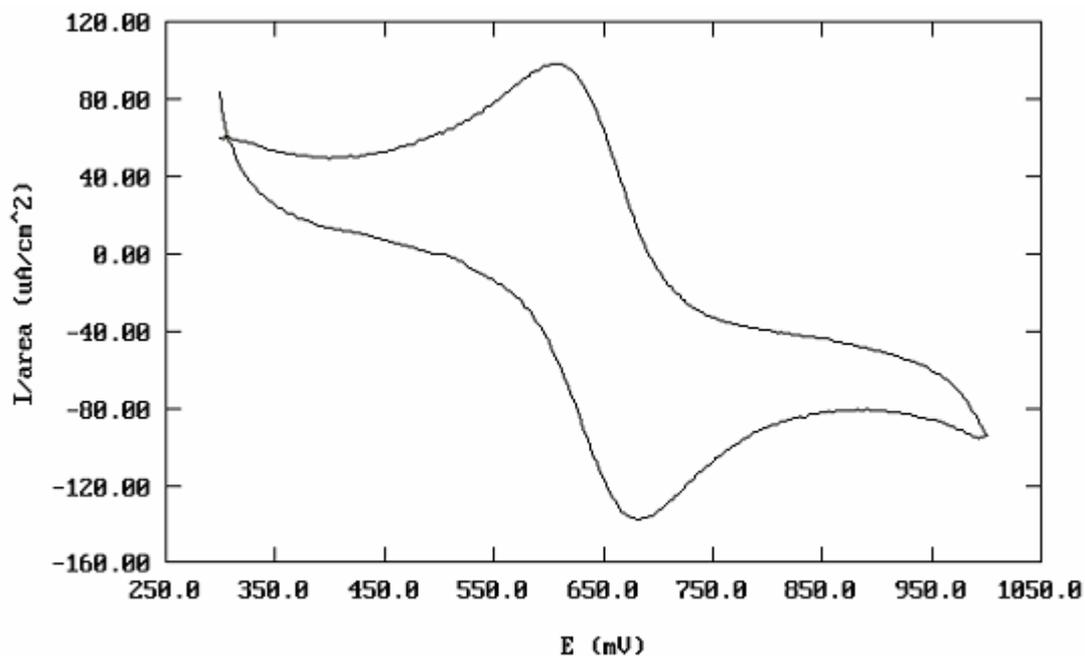
b. 0.1M  $[H^+](HClO_4)$ ,  $\mu = 1.0M(LiClO_4)$ , T=25°C

(b)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+/4+}$  錯合物

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  於可見光區無明顯吸收，但當金屬中心被還原成 Ru(II)後，在  $\lambda_{\text{max}} = 540\text{nm}$  出現一強的吸收峰， $\epsilon_{\text{max}} = 1.60 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  與文獻報導值相似[30]，吸收屬於  $d\pi \rightarrow \pi_L^*$  躍遷， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$  為低自旋  $d^6 / d^5$  電子結構，當與  $\pi$ -acid 配位形成錯合物時，金屬之  $d\pi$  與配位  $\pi_L^*$  形成鍵結，稱之為回饋鍵 ( $\pi$ -backbonding)，當金屬中心為 Ru(II)，由於  $d\pi$  軌域填滿，電子會非定域化(delocalize)至配位上，此躍遷通常在可見光區，電子充分轉移，因此在可見光區有極強的吸收，當 Ru(II)氧化成 Ru(III)時， $d\pi$  上有一電子洞，無法產生 MLCT(metal to ligand charge transfer transition, MLCT)，吸收跟著消失。

## 二、電化學

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+/4+}$  還原電位乃利用循環伏安法(Cyclic Voltammetry) 測量，在  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4$  條件下， $E_{1/2} = 0.89 \text{ V vs NHE}$ ，與文獻值相符[26]，循環伏安圖呈現一組氧化還原波， $\Delta E_p = 79 \text{ mV}$ ，顯示錯合物  $\text{Ru(III) / Ru(II)}$  為單電子可逆反應，如圖六為錯合物循環伏安圖。

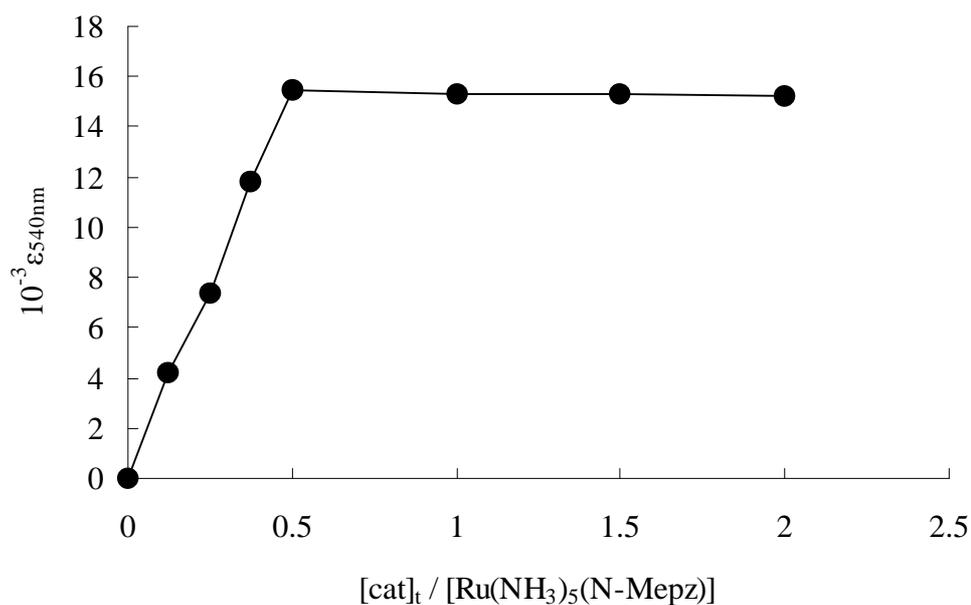


圖六、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+/4+}$  錯合物電位圖 <sup>a</sup>

a.  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$

### 三、計量化學

維他命 C 已被證實屬於雙電子的還原劑[28]，為了確認 hydroquinone 是否也屬兩電子還原，我們以 pyrocatechol、4-nitrocatechol 及 (+)-catechin 分別與  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  錯合物反應，在  $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$ ， $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$   $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  條件下發現在  $[\text{cat}] / [\text{Ru(III)}]$  的比例為 0.5 及以上時， $\epsilon$  值均維持不變，表示此三種還原劑皆為雙電子還原劑，圖七為 pyrocatechol 之還原計量圖。



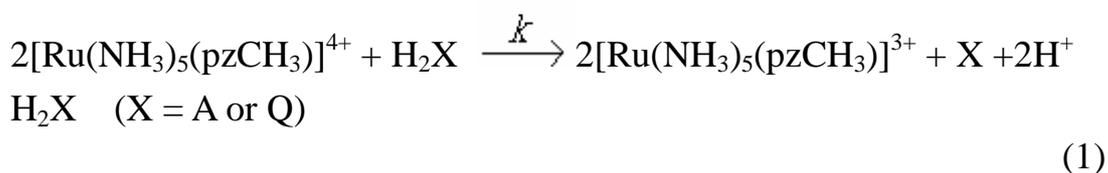
圖七、pyrocatechol 還原  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  的

化學計量關係<sup>a</sup>

a.  $[\text{Ru(III)}] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$ ,  $\mu = 1.0 \text{ M LiClO}_4$   $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 四、動力學

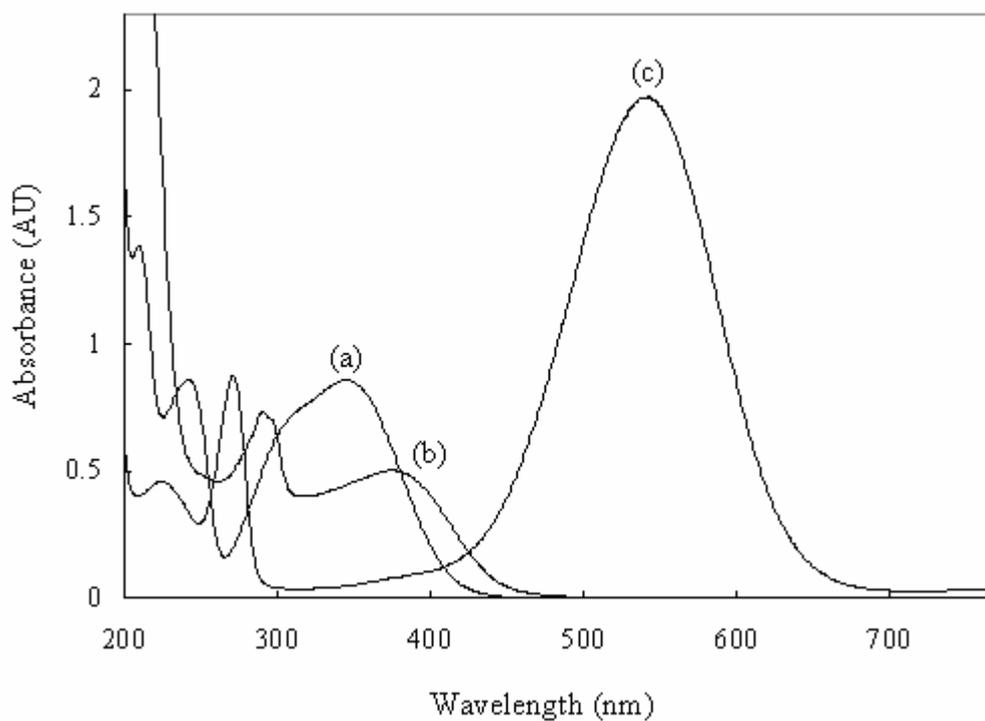
本實驗選擇  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  為氧化劑，除 Ru(II)/ Ru(III) 取代穩定在，反應活性強外，主要乃動力學實驗中所形成  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  錯合物具有很強的光譜吸收，且遠離 ascorbic acid, hydroquinone 及其氧化產物的吸收位置，如圖八所示，容易觀測反應之進行。反應依式(1)進行：



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

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

式(2)中之 2 為統計參數(statistical factor)，乃為考慮兩電子氧化反應，所有動力學探討均維持在  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ，且以還原劑為過量 ( $[\text{H}_2\text{Q}] \geq 10[\text{Ru}(\text{III})]$ ) 以確定反應屬偽一級。維他命 C 已被證實速率決定步驟為單電子還原為維他命 C 自由基，為了確定 hydroquinone 還原反應之速率決定步驟是否亦為單電子還原成 semiquinone 自由基，我們分別以 hydroquinone 及 Ru(III) 錯合物為限量試劑(limiting reagent)，結果發現  $\ln(A_\infty - A_t)$  vs. time (s) 作圖皆成良好線性關係，如圖九所示，印證速率決定步驟確為單電子還原過程。



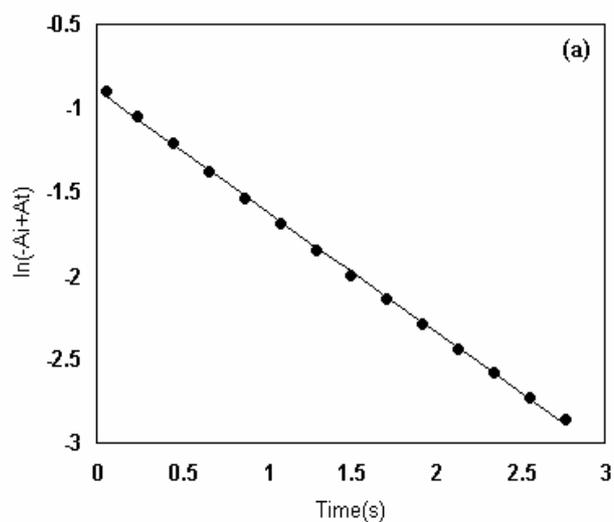
圖八. 反應之吸收光譜圖<sup>a</sup>

(a) free 4-nitrocatechol

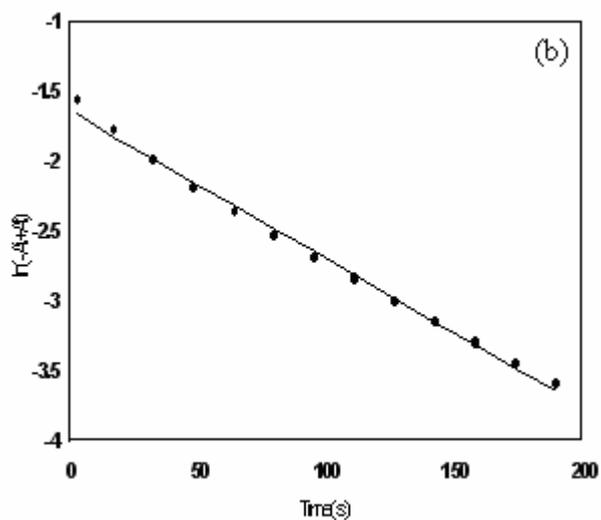
(b) 4-nitroquinone

(c)  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$

(a.  $[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$  ;  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiCO}_4$   $T = 25^\circ\text{C}$  )  
concentration  $\sim 1 \times 10^{-4}$



(a)



(b)

圖九. Pyrocatechol -  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  反應物之

$\ln(A_\infty - A_t)$  對時間作圖

(a)  $[\text{Ru}(\text{III})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{Q}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$

(b)  $[\text{Ru}(\text{III})] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $[\text{H}_2\text{Q}] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$

( $[\text{H}^+] = 0.05 \text{ M HClO}_4$ ,  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

由於ascorbic acid及hydroquinone均對空氣敏感，因此所有溶液均須通以氫氣，以除去空氣，且所有反應均須在絕氧條件下進行。

### 1. *L-Ascorbic acid*

動力學探討中以 L-ascorbic acid 過量以維持反應為 pseudo-first-order。在  $[H^+] = 0.01 - 1.0 \text{ M HClO}_4$ ， $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ \text{C}$  的條件下所得  $k_{\text{obs}}$  列於表二及表三。 $k_{\text{obs}}$  與 L-ascorbic acid 濃度成良好線性關係如圖十所示。以線性最小平方差 (linear least-square fit) 方式分析  $k_{\text{obs}}$  vs.  $[H_2A]$  作圖，從斜率求得不同酸性條件下之  $k$  值，結果列於表四。

$k$  值隨著  $[H^+]$  濃度增加而遞減，但呈非線性關係，若以  $k$  對  $1/[H^+]$  作圖，則呈線性關係，且  $[H^+] = 0.01 \sim 0.09 \text{ M}$  範圍，此直線通過原點，如圖十一及十二所示。根據動力學結果，反應速率式應為

$$k = \frac{a[H^+] + b}{[H^+]} \quad [H^+] = 0.1 \sim 1.0 \text{ M} \quad (4)$$

$$k = \frac{c}{[H^+]} \quad [H^+] = 0.01 \sim 0.09 \text{ M} \quad (5)$$

當  $[H^+] = 0.1 \sim 1.0 \text{ M}$  時，根據式(4)依非線性最小平方差分析  $k$  vs.  $[H^+]$ ，得  $a = (4.9 \pm 0.3) \times 10^2$ 、 $b = (3.01 \pm 0.01) \times 10^3$ 。

當  $[H^+] = 0.01 \sim 0.09 \text{ M}$  時，從  $k$  vs.  $1/[H^+]$  圖中之斜率求得  $c = (3.21 \pm 0.01) \times 10^3$ 。

表二、酸性條件下， $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  錯合物對維他命

C 還原反應之  $k_{\text{obs}}$  <sup>a</sup>

$[\text{H}^+], \text{M}$	$[\text{H}_2\text{A}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+], \text{M}$	$[\text{H}_2\text{A}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
<b>0.01</b>	$1.00 \times 10^{-4}$	$6.47 \times 10$	<b>0.06</b>	$4.00 \times 10^{-4}$	$4.25 \times 10$
	$2.00 \times 10^{-4}$	$1.27 \times 10^2$		$6.00 \times 10^{-4}$	$6.70 \times 10$
	$3.00 \times 10^{-4}$	$1.90 \times 10^2$		$8.00 \times 10^{-4}$	$8.92 \times 10$
	$4.00 \times 10^{-4}$	$2.60 \times 10^2$		$1.00 \times 10^{-3}$	$1.11 \times 10$
<b>0.02</b>	$1.00 \times 10^{-4}$	$3.10 \times 10$	<b>0.07</b>	$4.00 \times 10^{-4}$	$3.65 \times 10$
	$2.00 \times 10^{-4}$	$6.24 \times 10$		$6.00 \times 10^{-4}$	$5.52 \times 10$
	$3.00 \times 10^{-4}$	$9.60 \times 10$		$8.00 \times 10^{-4}$	$7.35 \times 10$
	$4.00 \times 10^{-4}$	$1.27 \times 10^2$		$1.00 \times 10^{-3}$	$9.13 \times 10$
<b>0.03</b>	$4.00 \times 10^{-4}$	$8.79 \times 10$	<b>0.08</b>	$4.00 \times 10^{-4}$	$3.03 \times 10$
	$6.00 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^2$		$6.00 \times 10^{-4}$	$4.79 \times 10$
	$8.00 \times 10^{-4}$	$1.77 \times 10^2$		$8.00 \times 10^{-4}$	$6.40 \times 10$
	$1.00 \times 10^{-3}$	$2.14 \times 10^2$		$1.00 \times 10^{-3}$	$8.05 \times 10$
<b>0.04</b>	$4.00 \times 10^{-4}$	$6.17 \times 10$	<b>0.09</b>	$4.00 \times 10^{-4}$	$2.91 \times 10$
	$6.00 \times 10^{-4}$	$9.51 \times 10$		$6.00 \times 10^{-4}$	$4.30 \times 10$
	$8.00 \times 10^{-4}$	$1.28 \times 10^2$		$8.00 \times 10^{-4}$	$5.62 \times 10$
	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.59 \times 10^2$		$1.00 \times 10^{-3}$	$7.25 \times 10$
<b>0.05</b>	$4.00 \times 10^{-4}$	$5.11 \times 10$			
	$6.00 \times 10^{-4}$	$7.78 \times 10$			
	$8.00 \times 10^{-4}$	$1.05 \times 10^2$			
	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.34 \times 10^2$			

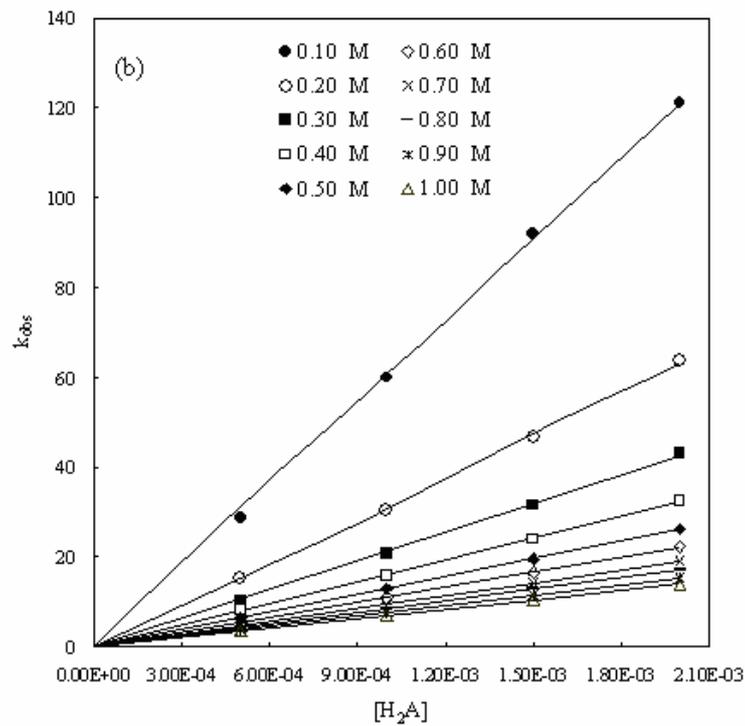
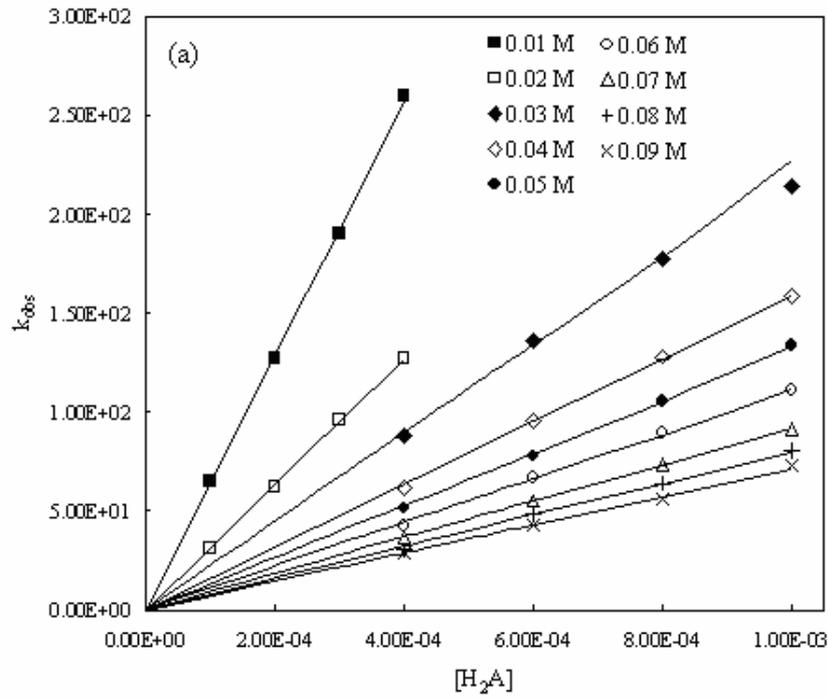
a.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+} \cong 1 \sim 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ,  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$  ,  $T = 25^\circ \text{C}$  (實驗重複三次以上)

表三、酸性條件下， $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  錯合物對維他命 C

還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup> (續上表)

$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{H}_2\text{A}]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{H}_2\text{A}]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$
<b>0.1</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$2.86 \times 10$	<b>0.6</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	5.31
	$1.00 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10$		$1.00 \times 10^{-3}$	$1.09 \times 10$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$9.18 \times 10$		$1.50 \times 10^{-3}$	$1.65 \times 10$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^2$		$2.00 \times 10^{-3}$	$2.22 \times 10$
<b>0.2</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$1.54 \times 10$	<b>0.7</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	4.54
	$1.00 \times 10^{-3}$	$3.03 \times 10$		$1.00 \times 10^{-3}$	9.31
	$1.50 \times 10^{-3}$	$4.67 \times 10$		$1.50 \times 10^{-3}$	$1.42 \times 10$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$6.38 \times 10$		$2.00 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10$
<b>0.3</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$1.03 \times 10$	<b>0.8</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	4.05
	$1.00 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10$		$1.00 \times 10^{-3}$	8.44
	$1.50 \times 10^{-3}$	$3.15 \times 10$		$1.50 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$4.30 \times 10$		$2.00 \times 10^{-3}$	$1.71 \times 10$
<b>0.4</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	8.06	<b>0.9</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	3.68
	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.59 \times 10$		$1.00 \times 10^{-3}$	7.56
	$1.50 \times 10^{-3}$	$2.39 \times 10$		$1.50 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$3.26 \times 10$		$2.00 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10$
<b>0.5</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	6.40	<b>1.0</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	3.41
	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.29 \times 10$		$1.00 \times 10^{-3}$	6.96
	$1.50 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10$		$1.50 \times 10^{-3}$	$1.04 \times 10$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.62 \times 10$		$2.00 \times 10^{-3}$	$1.40 \times 10$

a.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+} \cong 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$  (實驗重複三次以上)



圖十、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  之  $k_{\text{obs}}$  與維他命 C 濃度線性關係圖

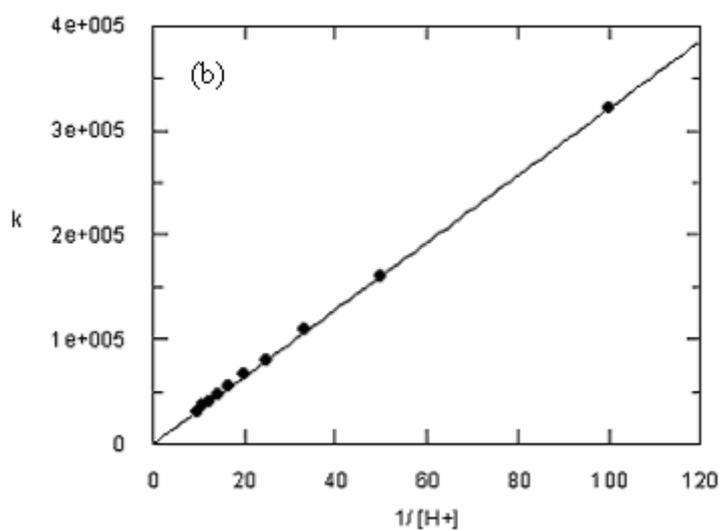
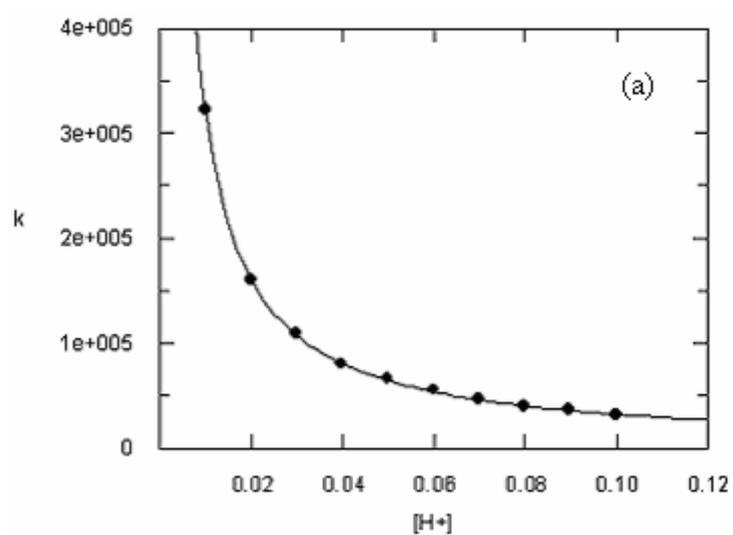
(a)  $[\text{H}^+] = 0.01 \sim 0.10 \text{ M}$  (b)  $[\text{H}^+] = 0.20 \sim 1.0 \text{ M}$

表四、不同酸性下  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  對維他命 C 之還原

速率常數  $k^a$

$[\text{H}^+]$ , M	$k$ , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.01	$(3.21 \pm 0.06) \times 10^5$
0.02	$(1.59 \pm 0.02) \times 10^5$
0.03	$(1.09 \pm 0.02) \times 10^5$
0.04	$(7.95 \pm 0.08) \times 10^4$
0.05	$(6.55 \pm 0.09) \times 10^4$
0.06	$(5.50 \pm 0.08) \times 10^4$
0.07	$(4.58 \pm 0.08) \times 10^4$
0.08	$(4.00 \pm 0.07) \times 10^4$
0.09	$(3.57 \pm 0.06) \times 10^4$
0.10	$(3.03 \pm 0.04) \times 10^4$
0.20	$(1.55 \pm 0.03) \times 10^4$
0.30	$(1.06 \pm 0.02) \times 10^4$
0.40	$(8.05 \pm 0.01) \times 10^3$
0.50	$(6.50 \pm 0.05) \times 10^3$
0.60	$(5.50 \pm 0.06) \times 10^3$
0.70	$(4.74 \pm 0.06) \times 10^3$
0.80	$(4.28 \pm 0.06) \times 10^3$
0.90	$(3.82 \pm 0.04) \times 10^3$
1.00	$(3.49 \pm 0.02) \times 10^3$

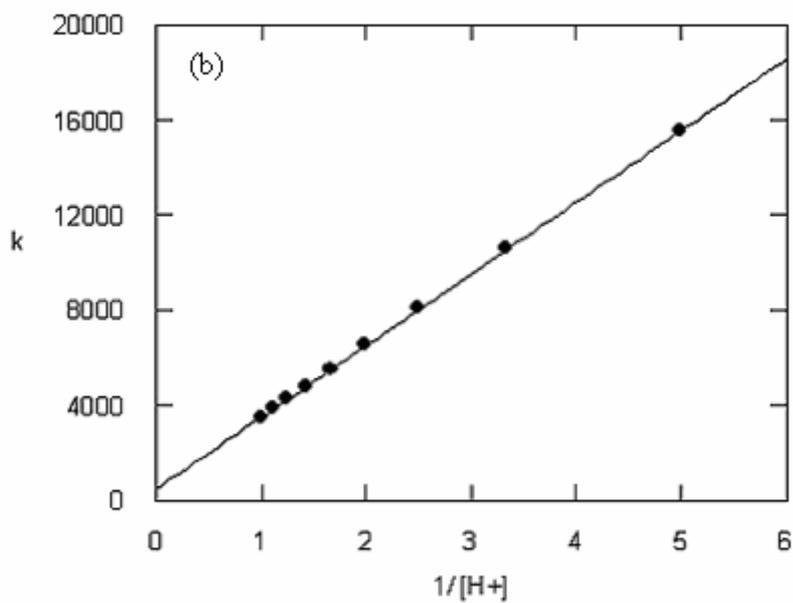
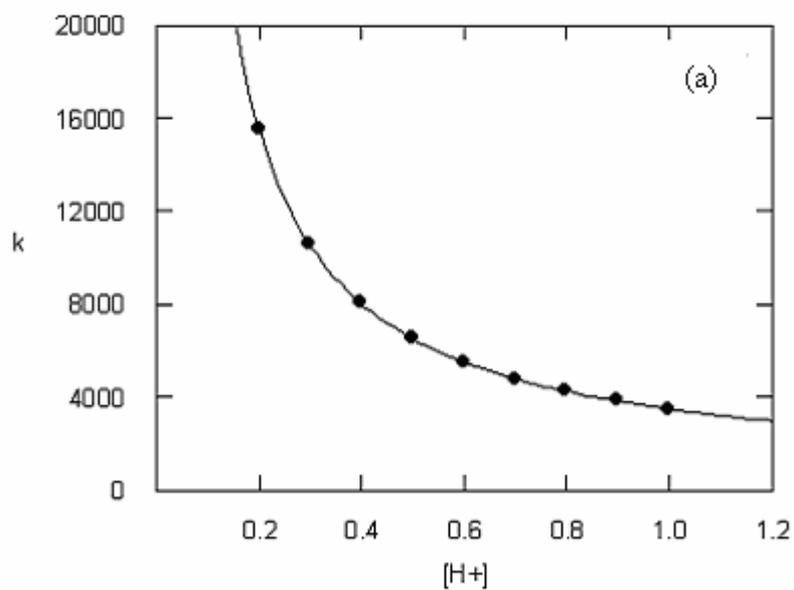
a.  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$



圖十一、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  錯合物對維他命 C 還原之  $k$  與  $[\text{H}^+]$  關係圖

(a)  $k$  vs  $[\text{H}^+]$       (b)  $k$  vs  $\frac{1}{[\text{H}^+]}$

$[\text{H}^+] = 0.01 - 0.10 \text{ M}$  ( $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



圖十二、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  錯合物對維他命 C 還原之  $k$  與  $[\text{H}^+]$  關係圖

(a)  $k$  vs  $[\text{H}^+]$       (b)  $k$  vs  $\frac{1}{[\text{H}^+]}$

$[\text{H}^+] = 0.10 - 1.0 \text{ M}$  ( $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

## 2. pyrocatechol

以 pyrocatechol 為過量，在  $[H^+] = 0.02 \sim 1.0 \text{ M}$ ， $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ， $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  條件下所得  $k_{\text{obs}}$  列於表五、表六， $k_{\text{obs}}$  與 pyrocatechol 濃度呈線性關係，如圖十三及圖十四所示，以線性最小平方差 (linear-least-square fit) 方法分析各  $k_{\text{obs}}$  vs.  $k[\text{H}_2\text{Q}]$  所得數據，從斜率求得  $k$  值，結果列於表七，從表中可得知當  $[H^+] = 0.02 \sim 0.3 \text{ M}$  時， $k$  隨著  $[H^+]$  濃度增加而遞減，但呈非線性關係，如圖十五(a)所示。但當以  $k$  對  $\frac{1}{[H^+]}$  作圖時兩者呈線性關係，如圖十五(b)，因此，反應速率式應與式(4)相同

$$k = \frac{a[H^+] + b}{[H^+]} \quad (6)$$

以非線性最小平方差 (non-linear least square fit) 根據式(6)分析  $k$  vs.  $[H^+]$  數據 可得  $a = (5.88 \pm 0.04) \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  與  $b = (7.8 \pm 0.2)\text{s}^{-1}$  值。表六顯示當  $[H^+] \geq 0.40 \text{ M}$ ， $k$  值幾乎沒有變化。

表五、酸性條件下， $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  錯合物對

pyrocatechol 還原反應之  $k_{\text{obs}}$  <sup>a</sup>

$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{H}_2\text{Q}]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{H}_2\text{Q}]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$
<b>0.02</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	2.48	<b>0.10</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.69
	$2.50 \times 10^{-3}$	5.13		$2.50 \times 10^{-3}$	3.40
	$3.75 \times 10^{-3}$	7.41		$3.75 \times 10^{-3}$	5.18
	$5.00 \times 10^{-3}$	9.77		$5.00 \times 10^{-3}$	6.54
<b>0.03</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	2.11	<b>0.20</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.60
	$2.50 \times 10^{-3}$	4.13		$2.50 \times 10^{-3}$	3.32
	$3.75 \times 10^{-3}$	6.37		$3.75 \times 10^{-3}$	4.65
	$5.00 \times 10^{-3}$	8.46		$5.00 \times 10^{-3}$	6.33
<b>0.05</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.90	<b>0.30</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.60
	$2.50 \times 10^{-3}$	3.64		$2.50 \times 10^{-3}$	3.30
	$3.75 \times 10^{-3}$	5.46		$3.75 \times 10^{-3}$	4.46
	$5.00 \times 10^{-3}$	7.47		$5.00 \times 10^{-3}$	6.17

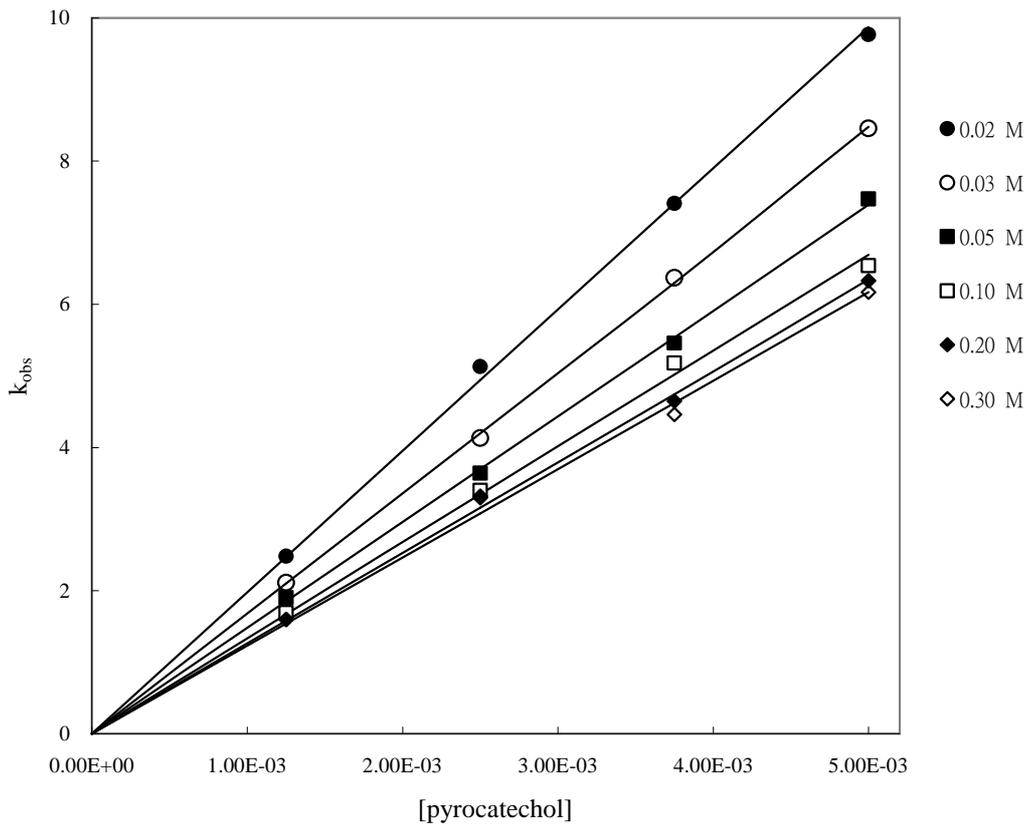
a.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+} \cong 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ,  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$  ,  $T = 25^\circ\text{C}$  (實驗重複三次以上)

表六、酸性條件下， $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  錯合物對

pyrocatechol 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup> (續上表)

$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{H}_2\text{Q}]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{H}_2\text{Q}]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$
<b>0.40</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.63	<b>0.80</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.53
	$2.50 \times 10^{-3}$	3.27		$2.50 \times 10^{-3}$	2.81
	$3.75 \times 10^{-3}$	4.55		$3.75 \times 10^{-3}$	4.75
	$5.00 \times 10^{-3}$	5.74		$5.00 \times 10^{-3}$	5.87
<b>0.50</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.51	<b>0.90</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.60
	$2.50 \times 10^{-3}$	3.14		$2.50 \times 10^{-3}$	2.97
	$3.75 \times 10^{-3}$	4.66		$3.75 \times 10^{-3}$	4.33
	$5.00 \times 10^{-3}$	5.79		$5.00 \times 10^{-3}$	5.99
<b>0.60</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.61	<b>1.00</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.59
	$2.50 \times 10^{-3}$	3.03		$2.50 \times 10^{-3}$	3.02
	$3.75 \times 10^{-3}$	4.56		$3.75 \times 10^{-3}$	4.26
	$5.00 \times 10^{-3}$	5.94		$5.00 \times 10^{-3}$	5.90
<b>0.70</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	1.65			
	$2.50 \times 10^{-3}$	2.91			
	$3.75 \times 10^{-3}$	4.35			
	$5.00 \times 10^{-3}$	5.89			

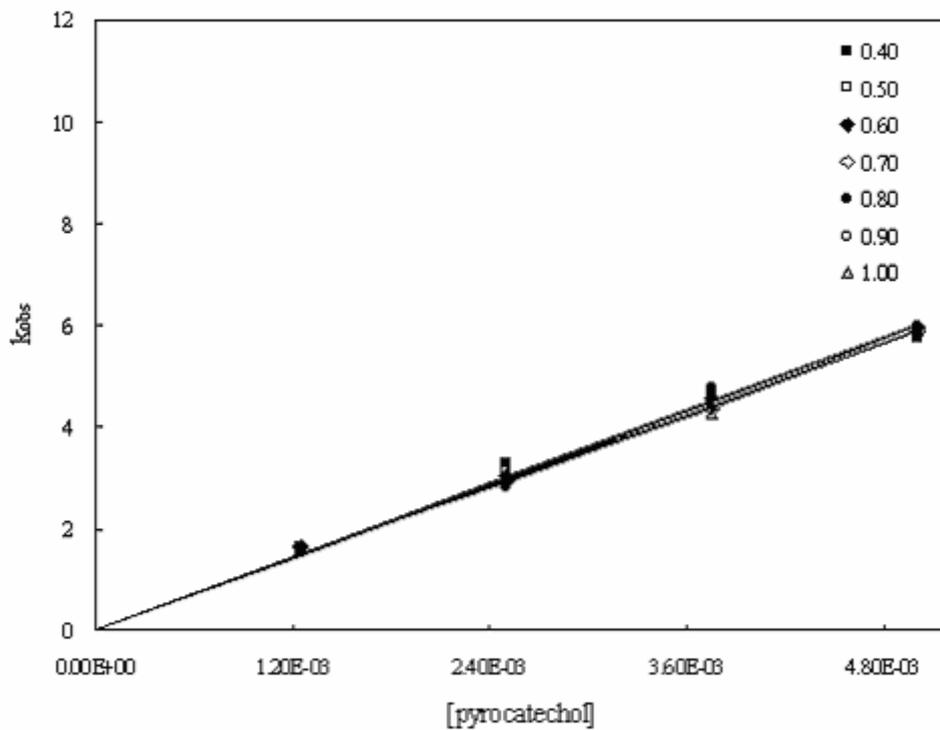
a.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+} \cong 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ,  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$  ,  $T = 25^\circ\text{C}$  (實驗重複三次以上)



圖十三、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  之  $k_{\text{obs}}$  與 pyrocatechol 濃度線

性關係圖<sup>a</sup>

a.  $[\text{H}^+] = 0.02 - 0.3 \text{ M}$   $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )



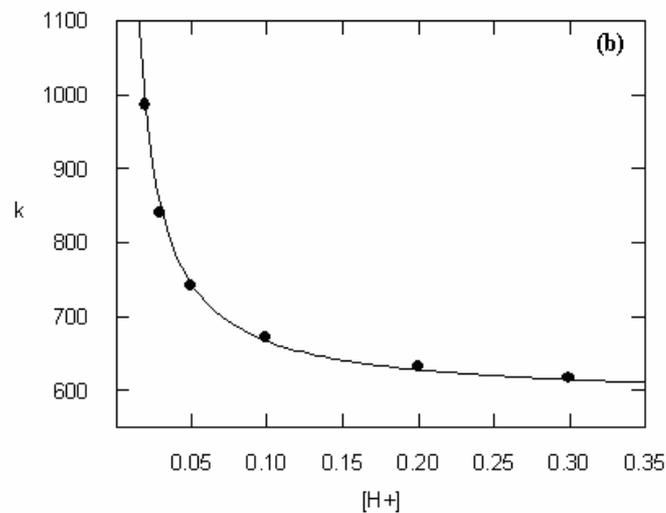
圖十四、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  之  $k_{obs}$  與 pyrocatechol 濃度線性關係圖<sup>a</sup>

a.  $[\text{H}^+] = 0.40 - 1.00 \text{ M}$ ,  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

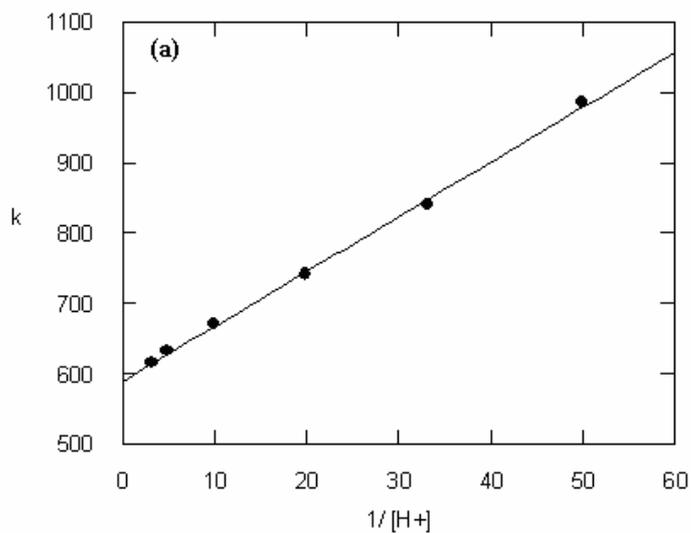
表七、不同酸性下  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  對 pyrocatechol 之  
還原速率常數  $k^a$

$[\text{H}^+], \text{M}$	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.02	$(9.85 \pm 0.02) \times 10^2$
0.03	$(8.40 \pm 0.01) \times 10^2$
0.05	$(7.40 \pm 0.01) \times 10^2$
0.10	$(6.70 \pm 0.02) \times 10^2$
0.20	$(6.30 \pm 0.02) \times 10^2$
0.30	$(6.15 \pm 0.03) \times 10^2$
0.40	$(5.95 \pm 0.03) \times 10^2$
0.50	$(6.00 \pm 0.03) \times 10^2$
0.60	$(6.00 \pm 0.01) \times 10^2$
0.70	$(5.85 \pm 0.02) \times 10^2$
0.80	$(6.00 \pm 0.03) \times 10^2$
0.90	$(5.90 \pm 0.01) \times 10^2$
1.00	$(5.85 \pm 0.02) \times 10^2$

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



( a )



( b )

圖十五、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  錯合物對 pyrocatechol 還原之

**$k$  與  $[\text{H}^+]$  關係圖**

( a )  $k$  vs  $[\text{H}^+]$  作圖 ( $[\text{H}^+] = 0.02 \sim 0.3 \text{ M}$   $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ )

( b )  $k$  vs  $\frac{1}{[\text{H}^+]}$  作圖 ( $[\text{H}^+] = 0.02 \sim 0.3 \text{ M}$   $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ \text{C}$ )

### 3. 4-nitrocatechol

動力學探討中，以 4-nitrocatechol 為過量，在  $[H^+] = 0.01 \sim 0.1 \text{ M}$   $HClO_4$ ， $\mu = 1.0 \text{ M } HClO_4 / LiClO_4$ ， $T = 25^\circ \text{ C}$  條件下，所得之觀測反應速率常數  $k_{\text{obs}}$  列於表八與表九。 $k_{\text{obs}}$  vs. [4-nitrocatechol] 濃度呈線性關係，如圖十六及圖十七，以線性最小平方差(linear least-square fit) 分析  $k_{\text{obs}}$  vs. [4-nitrocatechol]，從斜率求得  $k$  值，列於表十。從表中可得知  $k$  隨著  $[H^+]$  濃度增加而遞減但呈非線性關係，如圖十八(a)及圖十九(a)所示。但當以  $k$  對  $\frac{1}{[H^+]}$  作圖時兩者呈線性關係，且通過原點如圖十八(b)與圖十九(b)，因此反應速率式應與式(5)相同，從  $k$  vs.  $\frac{1}{[H^+]}$  圖中之斜率求得  $c = (2.08 \pm 0.01) \text{ s}^{-1}$  ( $[H^+] = 0.01 \sim 0.1 \text{ M}$ )及  $(2.06 \pm 0.04) \text{ s}^{-1}$  ( $[H^+] = 0.2 \sim 1.0 \text{ M}$ )。

表八、酸性條件下， $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  錯合物對

4-nitrocatechol 還原反應之  $k_{\text{obs}}$  <sup>a</sup>

$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{cat-NO}_2]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{cat-NO}_2]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$
<b>0.01</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$2.27 \times 10^{-1}$	<b>0.06</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$3.69 \times 10^{-2}$
	$1.00 \times 10^{-3}$	$4.78 \times 10^{-1}$		$1.00 \times 10^{-3}$	$6.63 \times 10^{-2}$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$6.11 \times 10^{-1}$		$1.50 \times 10^{-3}$	$9.47 \times 10^{-2}$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$8.08 \times 10^{-1}$		$2.00 \times 10^{-3}$	$1.25 \times 10^{-1}$
<b>0.02</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-1}$	<b>0.07</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$3.10 \times 10^{-2}$
	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.97 \times 10^{-1}$		$1.00 \times 10^{-3}$	$5.51 \times 10^{-2}$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$3.05 \times 10^{-1}$		$1.50 \times 10^{-3}$	$8.33 \times 10^{-2}$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$4.33 \times 10^{-1}$		$2.00 \times 10^{-3}$	$1.16 \times 10^{-1}$
<b>0.03</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$7.38 \times 10^{-2}$	<b>0.08</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$2.50 \times 10^{-2}$
	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-1}$		$1.00 \times 10^{-3}$	$5.12 \times 10^{-2}$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$2.09 \times 10^{-1}$		$1.50 \times 10^{-3}$	$7.60 \times 10^{-2}$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.81 \times 10^{-1}$		$2.00 \times 10^{-3}$	$1.05 \times 10^{-1}$
<b>0.04</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$6.07 \times 10^{-2}$	<b>0.09</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$2.25 \times 10^{-2}$
	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-1}$		$1.00 \times 10^{-3}$	$4.44 \times 10^{-2}$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$1.64 \times 10^{-1}$		$1.50 \times 10^{-3}$	$6.72 \times 10^{-2}$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$2.01 \times 10^{-1}$		$2.00 \times 10^{-3}$	$8.94 \times 10^{-2}$
<b>0.05</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	$4.00 \times 10^{-2}$	<b>0.10</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	$4.81 \times 10^{-2}$
	$1.00 \times 10^{-3}$	$7.95 \times 10^{-2}$		$2.50 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-1}$
	$1.50 \times 10^{-3}$	$1.21 \times 10^{-1}$		$3.75 \times 10^{-3}$	$1.53 \times 10^{-1}$
	$2.00 \times 10^{-3}$	$1.68 \times 10^{-1}$		$5.00 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-1}$

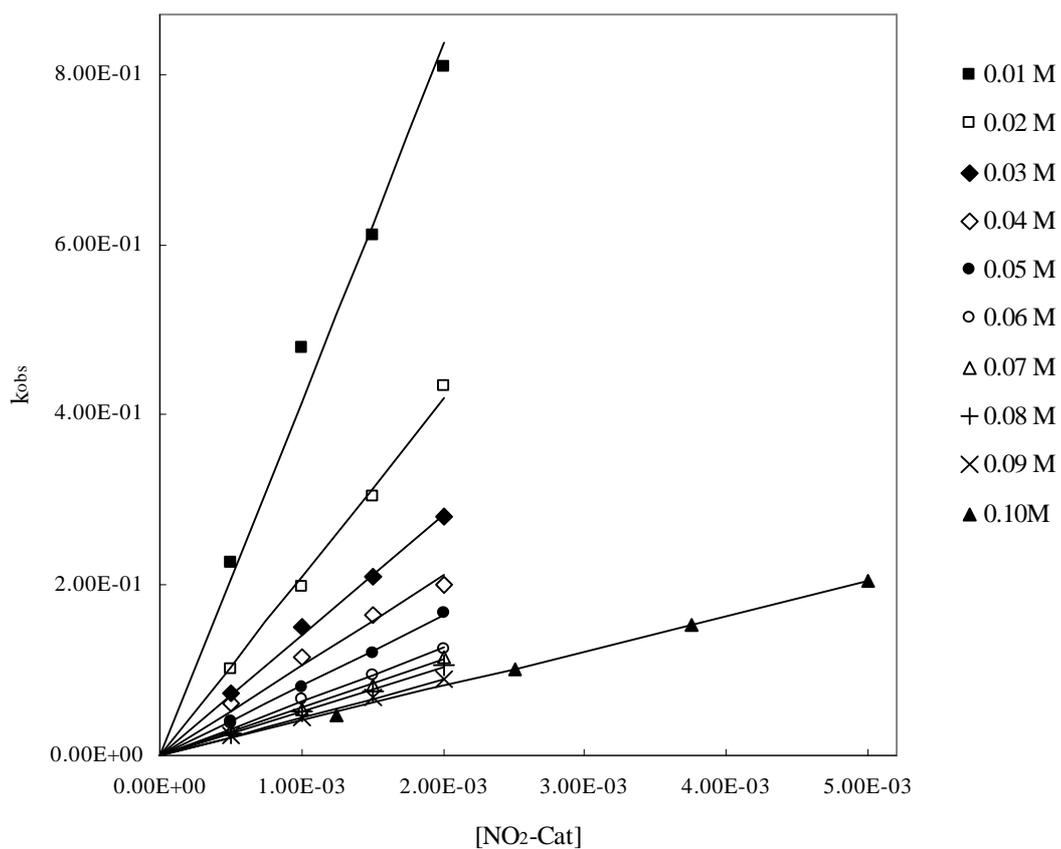
a.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+} \cong 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (實驗重複三次以上)

表九、酸性條件下， $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  錯合物對

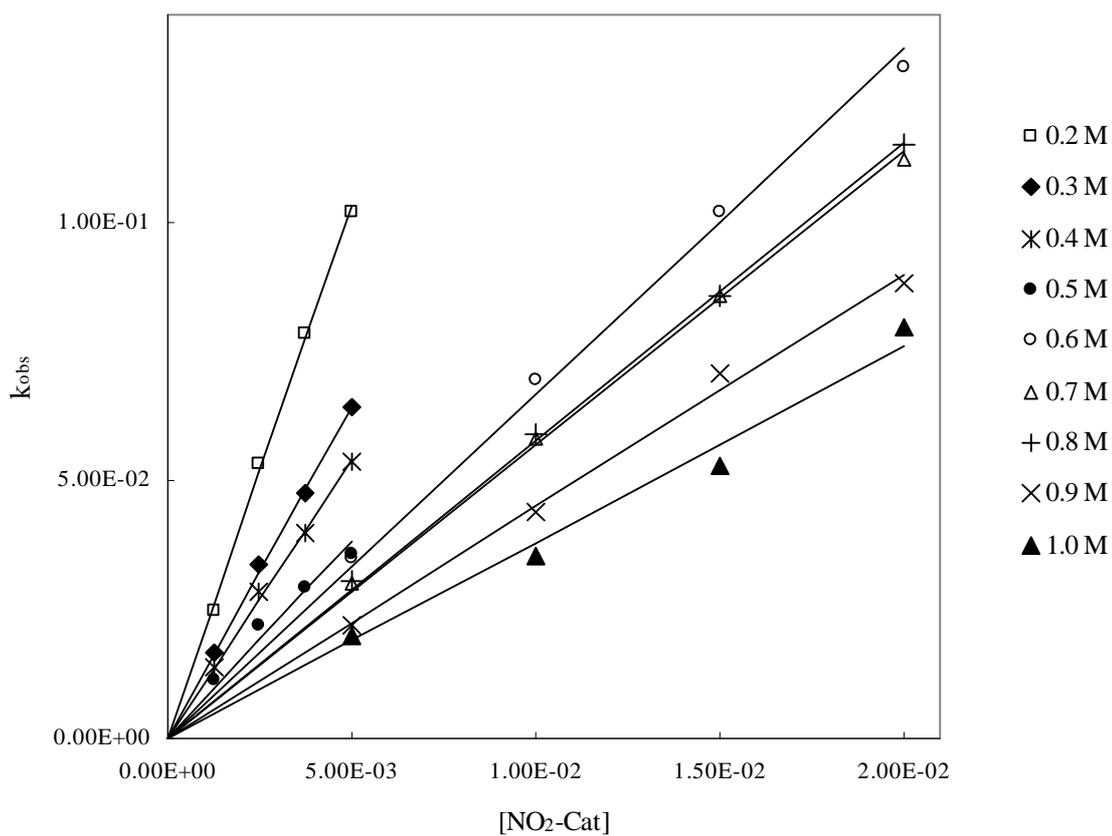
4-nitrocatechol 還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup> (續上表)

$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{cat-NO}_2]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>	$[\text{H}^+]$ , M	$[\text{cat-NO}_2]$ , M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>
<b>0.20</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	$2.46 \times 10^{-2}$	<b>0.70</b>	$5.00 \times 10^{-3}$	$3.00 \times 10^{-2}$
	$2.50 \times 10^{-3}$	$5.30 \times 10^{-2}$		$1.00 \times 10^{-2}$	$5.79 \times 10^{-2}$
	$3.75 \times 10^{-3}$	$7.83 \times 10^{-2}$		$1.50 \times 10^{-2}$	$8.57 \times 10^{-2}$
	$5.00 \times 10^{-3}$	$1.02 \times 10^{-1}$		$2.00 \times 10^{-2}$	$1.12 \times 10^{-1}$
<b>0.30</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.67 \times 10^{-2}$	<b>0.80</b>	$5.00 \times 10^{-3}$	$3.03 \times 10^{-2}$
	$2.50 \times 10^{-3}$	$3.35 \times 10^{-2}$		$1.00 \times 10^{-2}$	$5.87 \times 10^{-2}$
	$3.75 \times 10^{-3}$	$4.75 \times 10^{-2}$		$1.50 \times 10^{-2}$	$8.57 \times 10^{-2}$
	$5.00 \times 10^{-3}$	$6.40 \times 10^{-2}$		$2.00 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-1}$
<b>0.40</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.37 \times 10^{-2}$	<b>0.90</b>	$5.00 \times 10^{-3}$	$2.21 \times 10^{-2}$
	$2.50 \times 10^{-3}$	$2.83 \times 10^{-2}$		$1.00 \times 10^{-2}$	$4.37 \times 10^{-2}$
	$3.75 \times 10^{-3}$	$3.99 \times 10^{-2}$		$1.50 \times 10^{-2}$	$7.08 \times 10^{-2}$
	$5.00 \times 10^{-3}$	$5.34 \times 10^{-2}$		$2.00 \times 10^{-2}$	$8.79 \times 10^{-2}$
<b>0.50</b>	$1.25 \times 10^{-3}$	$1.15 \times 10^{-2}$	<b>1.00</b>	$5.00 \times 10^{-3}$	$2.00 \times 10^{-2}$
	$2.50 \times 10^{-3}$	$2.18 \times 10^{-2}$		$1.00 \times 10^{-2}$	$3.54 \times 10^{-2}$
	$3.75 \times 10^{-3}$	$2.94 \times 10^{-2}$		$1.50 \times 10^{-2}$	$5.29 \times 10^{-2}$
	$5.00 \times 10^{-3}$	$3.57 \times 10^{-2}$		$2.00 \times 10^{-2}$	$7.97 \times 10^{-2}$
<b>0.60</b>	$5.00 \times 10^{-3}$	$3.48 \times 10^{-2}$			
	$1.00 \times 10^{-2}$	$6.95 \times 10^{-2}$			
	$1.50 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-1}$			
	$2.00 \times 10^{-2}$	$1.30 \times 10^{-1}$			

a.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+} \cong 5 \times 10^{-5}$  M,  $\mu = 1.0$  M HClO<sub>4</sub> / LiClO<sub>4</sub>, T = 25°C (實驗重複三次以上)



圖十六、 $[Ru(NH_3)_5(pzCH_3)]^{3+}$  之  $k_{obs}$  與 4-nitrocatechol 濃度  
線性關係圖



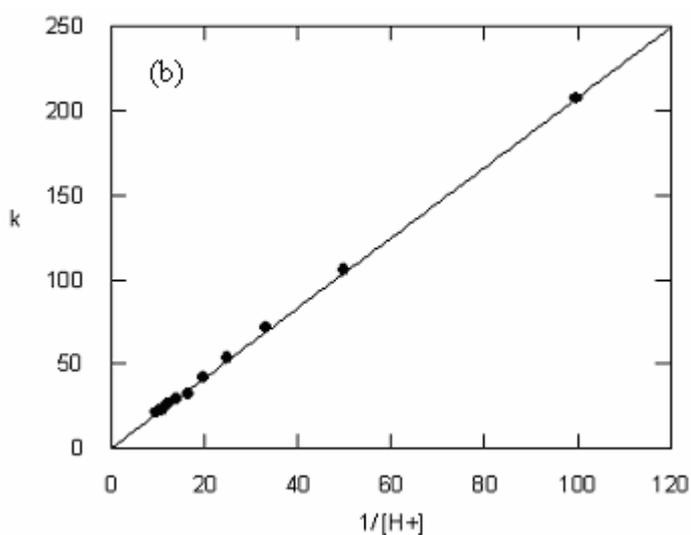
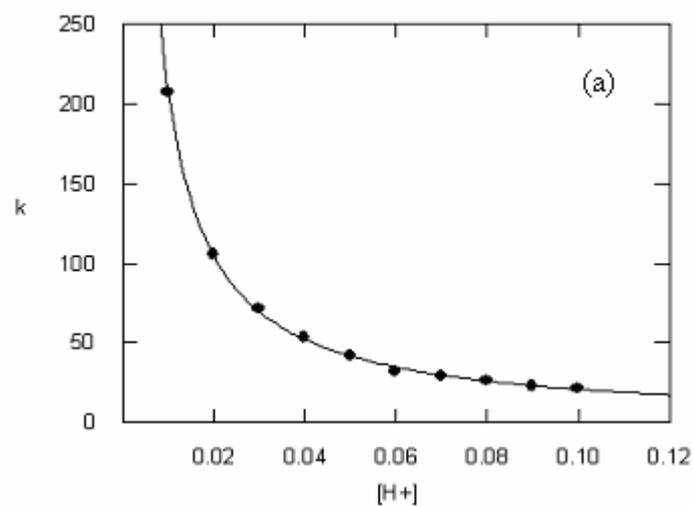
圖十七、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  之  $k_{\text{obs}}$  與 4-nitrocatechol 濃度  
線性關係圖

表十、不同酸性下 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$ 對 4-nitrocatechol

之還原速率常數  $k^a$

$[\text{H}^+], \text{M}$	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.01	$(2.07 \pm 0.15) \times 10^2$
0.02	$(1.05 \pm 0.05) \times 10^2$
0.03	$(7.1 \pm 0.02) \times 10$
0.04	$(5.3 \pm 0.04) \times 10$
0.05	$(4.12 \pm 0.01) \times 10$
0.06	$(3.17 \pm 0.17) \times 10$
0.07	$(2.85 \pm 0.09) \times 10$
0.08	$(2.59 \pm 0.05) \times 10$
0.09	$(2.24 \pm 0.01) \times 10$
0.10	$(2.05 \pm 0.03) \times 10$
0.20	$(1.05 \pm 0.02) \times 10$
0.30	$(6.45 \pm 0.01)$
0.40	$(5.6 \pm 0.10)$
0.50	$(3.8 \pm 0.40)$
0.60	$(3.3 \pm 0.10)$
0.70	$(2.8 \pm 0.10)$
0.80	$(2.9 \pm 0.10)$
0.90	$(2.3 \pm 0.10)$
1.00	$(1.9 \pm 0.10)$

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

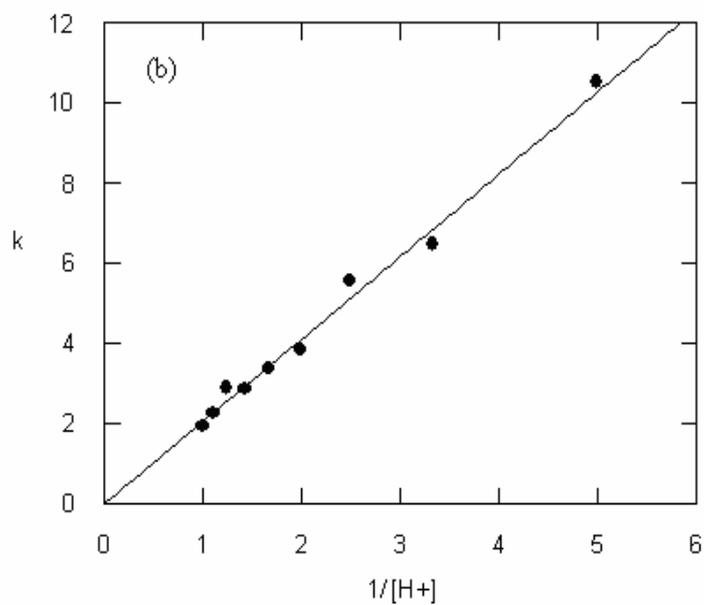
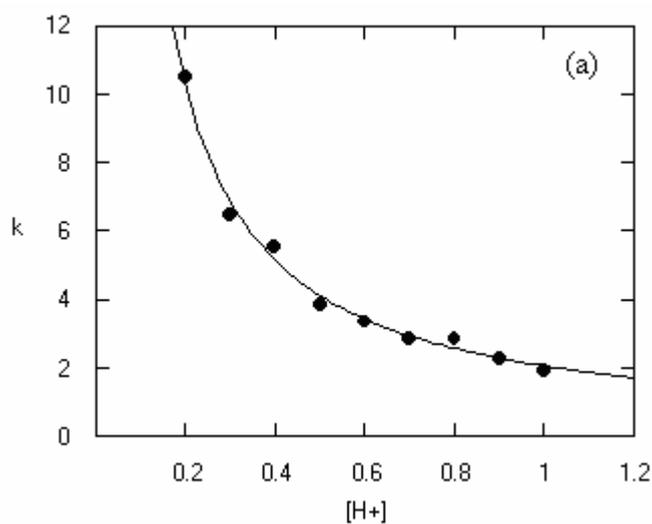


圖十八、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  錯合物對 4-nitrocatechol 還原

之  $k$  與  $[\text{H}^+]$  關係圖

(a)  $k$  vs  $[\text{H}^+]$  作圖  $[\text{H}^+] = 0.01 \sim 0.1 \text{ M}$   $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

(b)  $k$  vs  $\frac{1}{[\text{H}^+]}$  作圖  $[\text{H}^+] = 0.01 \sim 0.1 \text{ M}$   $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$



圖十九、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  錯合物對 4-nitrocatechol 還原

之  $k$  與  $[\text{H}^+]$  關係圖

(a)  $k$  vs  $[\text{H}^+]$  作圖  $[\text{H}^+] = 0.2 \sim 1.0 \text{ M}$   $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

(b)  $k$  vs  $\frac{1}{[\text{H}^+]}$  作圖  $[\text{H}^+] = 0.2 \sim 1.0 \text{ M}$   $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

#### 4. (+)-catechin

以(+)-catechin 作為過量，在 $[H^+] = 0.01 \sim 1.0 \text{ M HClO}_4$ ， $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ， $T = 25^\circ \text{C}$  的條件下所得的  $k_{\text{obs}}$  列於表十一及表十二。從  $k$  vs. [catechin] 作圖中之斜率  $k$  值，結果列於表十三。

從表十三中可得知在 $[H^+] = 0.01 \sim 0.3 \text{ M}$  時  $k$  隨著 $[H^+]$  濃度增加而遞減但呈非線性關係，如圖二十二(a)所示。但當以  $k$  對  $\frac{1}{[H^+]}$  作圖時兩者呈線性關係，如圖二十二(b)。因此，在此 $[H^+]$  濃度範圍內，反應速率式與 pyrocatechol 及 4-nitrocatechol 相同，根據式(4)以非線性最小平方差分析  $k$  vs.  $[H^+]$ ，當 $[H^+] = 0.01 \sim 0.3 \text{ M}$  時，得  $a = (7.58 \pm 0.07) \times 10^2$ 、 $b = (6.31 \pm 0.03) \times 10^2$ ，當 $[H^+] = 0.1 \sim 1.0 \text{ M}$  時，從表十三中同時發現當 $[H^+] \geq 0.40 \text{ M}$ ， $k$  值幾乎沒有變化。

表十一、酸性條件下， $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  錯合物對

(+)-catechin 還原反應之  $k_{\text{obs}}$  <sup>a</sup>

$[\text{H}^+]$ , M	[catechin], M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+]$ , M	[catechin], M	$k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$
<b>0.01</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	1.28	<b>0.1</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.637
	$1.00 \times 10^{-3}$	2.74		$1.00 \times 10^{-3}$	1.40
	$1.50 \times 10^{-3}$	4.12		$1.50 \times 10^{-3}$	2.12
	$2.00 \times 10^{-3}$	5.69		$2.00 \times 10^{-3}$	2.81
<b>0.02</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.973	<b>0.2</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.598
	$1.00 \times 10^{-3}$	2.04		$1.00 \times 10^{-3}$	1.32
	$1.50 \times 10^{-3}$	3.03		$1.50 \times 10^{-3}$	2.08
	$2.00 \times 10^{-3}$	4.32		$2.00 \times 10^{-3}$	2.89
<b>0.03</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.828	<b>0.3</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.552
	$1.00 \times 10^{-3}$	1.78		$1.00 \times 10^{-3}$	1.27
	$1.50 \times 10^{-3}$	2.87		$1.50 \times 10^{-3}$	1.96
	$2.00 \times 10^{-3}$	3.76		$2.00 \times 10^{-3}$	2.70
<b>0.05</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.689			
	$1.00 \times 10^{-3}$	1.53			
	$1.50 \times 10^{-3}$	2.43			
	$2.00 \times 10^{-3}$	3.48			

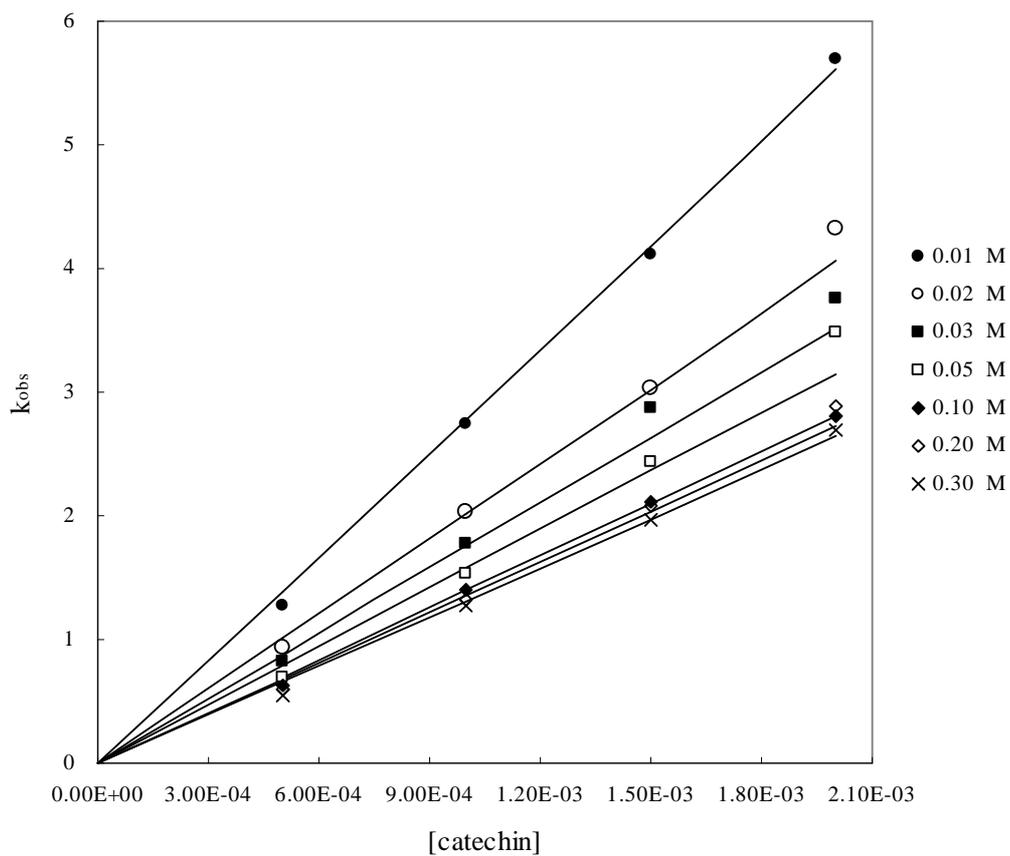
a.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+} \cong 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ,  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  (實驗重複三次以上)

表十二、酸性條件下， $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  錯合物對

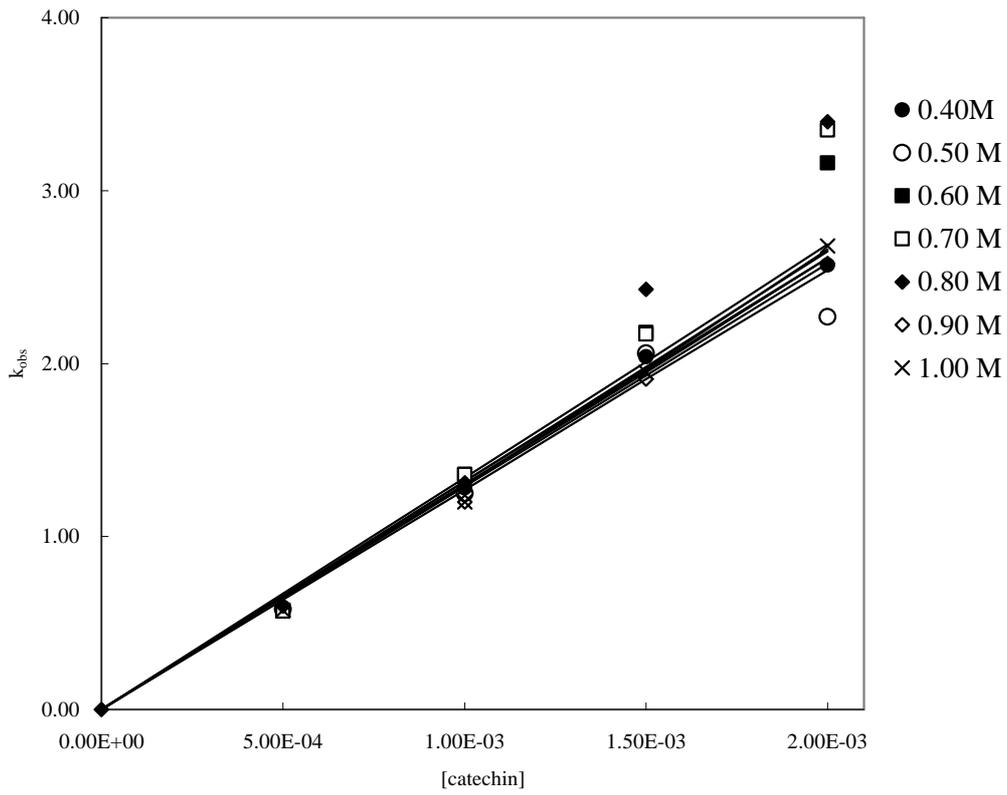
(+)-catechin 還原反應之  $k_{\text{obs}}$  <sup>a</sup>(續上表)

$[\text{H}^+]$ , M	[catechin], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>	$[\text{H}^+]$ , M	[catechin], M	$k_{\text{obs}}$ , s <sup>-1</sup>
<b>0.40</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.59	<b>0.80</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.60
	$1.00 \times 10^{-3}$	1.28		$1.00 \times 10^{-3}$	1.31
	$1.50 \times 10^{-3}$	2.04		$1.50 \times 10^{-3}$	2.43
	$2.00 \times 10^{-3}$	2.57		$2.00 \times 10^{-3}$	3.45
<b>0.50</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.58	<b>0.90</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.60
	$1.00 \times 10^{-3}$	1.25		$1.00 \times 10^{-3}$	1.20
	$1.50 \times 10^{-3}$	2.06		$1.50 \times 10^{-3}$	1.91
	$2.00 \times 10^{-3}$	2.72		$2.00 \times 10^{-3}$	2.58
<b>0.60</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.57	<b>1.00</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.57
	$1.00 \times 10^{-3}$	1.36		$1.00 \times 10^{-3}$	1.20
	$1.50 \times 10^{-3}$	2.18		$1.50 \times 10^{-3}$	1.95
	$2.00 \times 10^{-3}$	3.16		$2.00 \times 10^{-3}$	2.68
<b>0.70</b>	$5.00 \times 10^{-4}$	0.57			
	$1.00 \times 10^{-3}$	1.36			
	$1.50 \times 10^{-3}$	2.17			
	$2.00 \times 10^{-3}$	3.35			

a.  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+} \cong 5 \times 10^{-5} \text{ M}$  ,  $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4$  ,  $T = 25^\circ\text{C}$  (實驗重複三次以上)



圖二十、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  之  $k_{\text{obs}}$  與 (+)-catechin 濃度線性關係圖



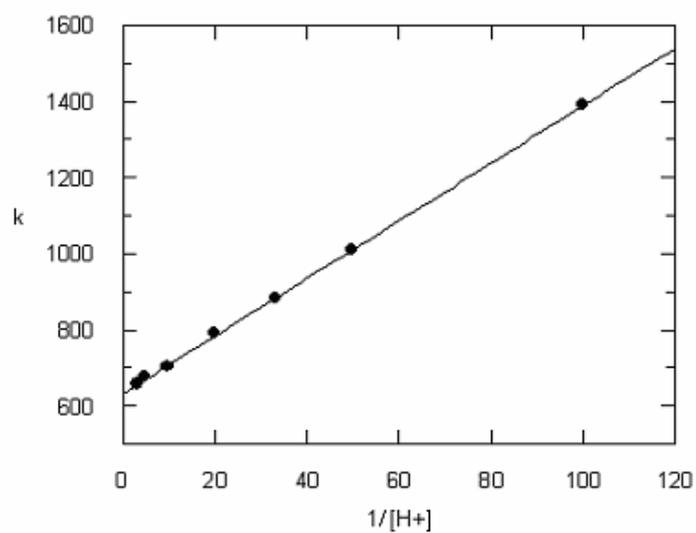
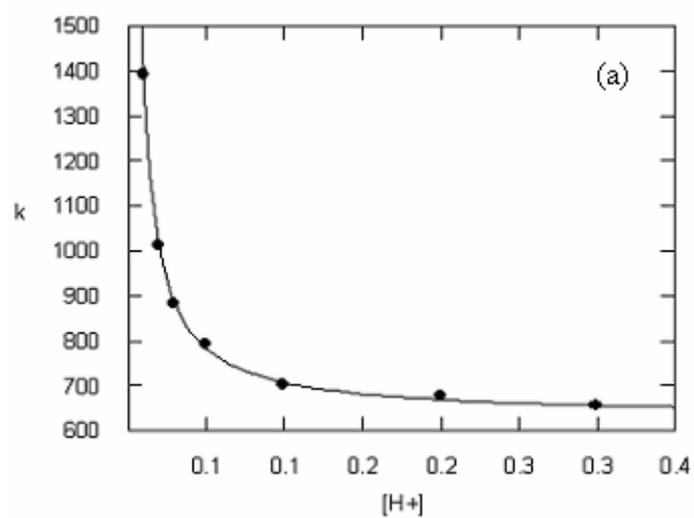
圖二十一、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  之  $k_{\text{obs}}$  與 (+)-catechin 濃度線性關係圖

表十三、不同酸性下 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$ 對(+)-catechin 還

原速率常數  $k^a$

$[\text{H}^+], \text{M}$	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.01	$(1.39 \pm 0.03) \times 10^3$
0.02	$(1.01 \pm 0.02) \times 10^3$
0.03	$(8.80 \pm 0.04) \times 10^2$
0.05	$(7.90 \pm 0.04) \times 10^2$
0.10	$(7.00 \pm 0.01) \times 10^2$
0.20	$(6.75 \pm 0.04) \times 10^2$
0.30	$(6.55 \pm 0.03) \times 10^2$
0.40	$(6.50 \pm 0.02) \times 10^2$
0.50	$(6.60 \pm 0.03) \times 10^2$
0.60	$(6.60 \pm 0.06) \times 10^2$
0.70	$(6.50 \pm 0.02) \times 10^2$
0.80	$(6.45 \pm 0.03) \times 10^2$
0.90	$(6.35 \pm 0.02) \times 10^2$
1.00	$(6.50 \pm 0.03) \times 10^2$

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



(b)

圖二十二、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  錯合物對(+)-catechin 還原之

$k$  與  $[\text{H}^+]$  關係圖

(a)  $k$  vs  $[\text{H}^+]$  作圖  $[\text{H}^+] = 0.01 \sim 0.3 \text{ M}$   $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

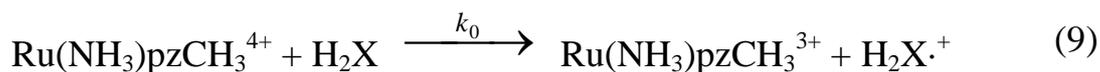
(b)  $k$  vs  $\frac{1}{[\text{H}^+]}$  作圖  $[\text{H}^+] = 0.01 \sim 0.3 \text{ M}$   $\mu = 1.0 \text{ M HClO}_4/\text{LiClO}_4$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

## 第四章 討論

### 一、反應機構探討

由於 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}]^{3+}$ 為取代反應惰性(substitution inert)之錯合物，也沒有額外可供鍵結的位置，因此與 catechol 的反應屬於外圈電子轉移反應，根據所得動力學結果，我們推測反應機構為：

#### *Mechanism*



根據此反應機構， $k$ 值應為

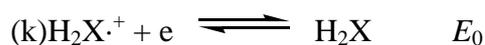
$$k = \frac{k_0[\text{H}^+]^2 + k_1K_{a1}[\text{H}^+] + k_2K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}} \quad (15)$$

ascorbic acid 及 hydroquinone 的  $\text{p}K_{a1}$ 、 $\text{p}K_{a2}$  及其他熱力學參數列於表十四。

表十四、H<sub>2</sub>A 及 H<sub>2</sub>Q 之相關熱力學參數

Parameters	H <sub>2</sub> A	H <sub>2</sub> Q		
		pyrocatechol	4-nitrocatechol	(+)-catechin
pK <sub>a1</sub>	3.95 <sup>a</sup>	9.23 <sup>e</sup>	6.69 <sup>c</sup>	8.79 <sup>h,j</sup>
pK <sub>a2</sub>	11.24 <sup>a</sup>	13.05 <sup>e</sup>	10.85 <sup>c</sup>	11.18 <sup>h</sup>
E <sub>0</sub> (V) <sup>k</sup>	0.96 <sup>b</sup>	1.12 <sup>d</sup>	1.46 <sup>c</sup>	1.17 <sup>j</sup>
E <sub>1</sub> (V) <sup>l</sup>	0.70 <sup>a</sup>	0.52 <sup>j</sup>	0.94 <sup>c</sup>	0.59 <sup>i</sup>
E <sub>2</sub> (V) <sup>m</sup>	0.015 <sup>a,f</sup>	0.043 <sup>f</sup>	--	0.079 <sup>g</sup>

a. ref 27, b. ref 28, c. ref 29, d. ref 30, e. ref 31, f. ref 32, g. ref 33, h. ref 34, i. 4'-OH, l, 3'-OH



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

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

Ref (32) and (33)

E<sub>2</sub> 於 pH = 13.5 下實際測得

## 1. ascorbic acid

從表十四L-ascorbic acid之 $pK_a$ 值，得知 $K_{a1}$ 與 $K_{a2}$ 分別為 $1.12 \times 10^{-4}$ 及 $5.75 \times 10^{-12}$ ，此時在 $[H^+] = 0.01 \sim 1.0$  M範圍， $[H^+]^2 \gg K_{a1}[H^+] \gg K_{a1}K_{a2}$ ，因此，式(15)可被簡化為

$$k = \frac{k_0[H^+]^2 + k_1K_{a1}[H^+] + k_2K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \quad (16)$$

由於 $k$  vs.  $1/[H^+]$ 呈線性關係，顯示 $(k_0[H^+]^2 + k_1K_{a1}[H^+]) \gg k_2K_{a1}K_{a2}$ ，式(16)可再進一步簡化為：

$$k = \frac{k_0[H^+] + k_1K_{a1}}{[H^+]} \quad (17)$$

$$k = \frac{a[H^+] + b}{[H^+]} \quad (18)$$

比較式(4)及(17)，得知  $a = k_0$ ， $b = k_1K_{a1}$ ，當 $[H^+] = 0.1 \sim 1.0$  M時，從所得  $a$ 、 $b$  值，可求得  $k_0$  及  $k_1$ ，結果列於表十五。當 $[H^+] = 0.01 \sim 0.09$  M時，由於  $k$  vs.  $1/[H^+]$ 圖通過原點，因此在此條件下  $k_0[H^+]$ 可忽略，而  $c = b = k_1K_{a1}$ ，從  $c$  值求得  $k_1$  值，亦列於表十五。

## 2. Pyrocatechol

Pyrocatechol 之  $K_{a1}$  與  $K_{a2}$  分別為  $5.89 \times 10^{-10}$  及  $8.91 \times 10^{-14}$ ，當 $[H^+] = 0.02 \sim 0.3$  M， $[H^+]^2 \gg K_{a1}[H^+] \gg K_{a1}K_{a2}$ ，因此式(16)同維他命 C 一樣可簡化為式(17)，從  $a$ 、 $b$  值可求得  $k_0$  及  $k_1$ ，結果列於表十五。

當 $[H^+] \geq 0.4 \text{ M}$ 時，以所得之 $k_0$ 及 $k_1$ 值，我們發現 $k_0[H^+] \gg k_1K_{a1}$ ，因此 $k$ 可進一步簡化為 $k \sim k_0$ ，取此範圍 $k$ 之平均值，得 $k_0 = (5.9 \pm 0.01) \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，與根據式(4)分析所得之 $k_0$ 值一致。

### 3. 4-Nitrocatechol

4-Nitrocatechol之 $K_{a1}$ 與 $K_{a2}$ 分別為 $2.04 \times 10^{-7}$ 及 $1.42 \times 10^{-11}$ ，遠大於其他catechols之 $K_a$ 值，此乃由於 $\text{NO}_2$ 為強拉電子基，降低-OH上氧之電子密度，而使酸性增加，儘管如此在 $[H^+] = 0.01 \sim 1.0 \text{ M}$ 條件下， $[H^+]^2 \gg K_{a1}[H^+] \gg K_{a1}K_{a2}$ 仍然適用，因此，動力學行為與ascorbic acid及pyrocatechol相同，但由於 $k$  vs.  $1/[H^+]$ 線性作圖通過原點，因此 $k_0[H^+]$ 可忽略， $k$ 值為

$$k = \frac{k_1K_{a1}}{[H^+]} \quad (19)$$

與ascorbic acid在 $[H^+] = 0.01 \sim 0.09 \text{ M}$ 之情況相同，從 $c$ 值求得 $k_1$ 值，列於表十五。

#### 4. (+)-catechin

由於(+)-catechin 動力學行為及結果與 pyrocatechol 極為相似，於本實驗條件下( $[H^+] = 0.01 \sim 0.3 \text{ M}$ )， $[H^+]^2 \gg K_{a1}[H^+]$ 且 $[H^+]^2 \gg K_{a1}K_{a2}$ ，因此式(16)最終被簡化成式(17)，而在此範圍內當，從 a、b 值可求得  $k_0$  及  $k_1$  值，結果列於表十五。以此  $k_0$  及  $k_1$  值，當  $[H^+] \geq 0.4 \text{ M}$  時， $k_0[H^+] \gg k_1K_{a1}$ ，因此  $k \sim k_0$  取此範圍  $k$  之平均值得  $k_0 = (6.4 \pm 0.17) \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，與式(18)所得結果一致。

表十五、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{3+}$  錯合物之還原反應速率常數<sup>a</sup>

Reductant	$k_0, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$K^f$	$k_0^{\text{corr g}}$	$k_1, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$K^f$	$k_1^{\text{corr g}}$
Ascorbic acid	$(4.9 \pm 0.3) \times 10^2{}^b$	0.065	$1.9 \times 10^3$	$(2.69 \pm 0.01) \times 10^7{}^b$ $(2.87 \pm 0.01) \times 10^7{}^c$	$1.66 \times 10^3$	$6.8 \times 10^5$
Pyrocatechol	$(5.88 \pm 0.04) \times 10^2{}^b$	$1.26 \times 10^{-4}$	$5.4 \times 10^4$	$(1.32 \pm 0.04) \times 10^{10}{}^b$	$1.87 \times 10^6$	$9.3 \times 10^6$
4-nitrocatechol	---	---	---	$(1.02 \pm 0.01) \times 10^7{}^d$ $(1.01 \pm 0.01) \times 10^7{}^e$	0.14	$2.7 \times 10^7$
(+)-catechin	$(6.31 \pm 0.03) \times 10^2{}^b$	$1.8 \times 10^{-5}$	$1.5 \times 10^5$	$(4.68 \pm 0.04) \times 10^9{}^b$	$1.22 \times 10^5$	$1.3 \times 10^7$

a.  $\mu = 1 \text{ M HClO}_4 / \text{LiClO}_4, T = 25^\circ\text{C}$

b. 根據式(4)

c. 根據式(5)

d. 式(5),  $[\text{H}^+] = 0.01 - 0.1 \text{ M}$

e. 式(5),  $[\text{H}^+] = 0.20 - 1.0 \text{ M}$

f. 平衡常數,  $K = 10^{\Delta E/0.059}$

g.  $k^{\text{corr}} = \frac{k}{\sqrt{K}}$

## 二、反應活性比較 (Compaision of Reactivities)

從表十五可看出，當還原劑為雙質子酸時，還原反應速率常數  $k_0$  並無太大差異，而  $k_1$  則有明顯的不同，相差可高達 3 次冪，然而此結果並無完全反應還原劑之反應活性差異，為要確實了解還原劑的活性，特別是 ascorbic acid 及 hydroquinones 之還原活性差異，反應速率常數必須修正非活化純因素，亦即反應能障及反應物電荷效應的影響，為此反應速率常數需除以  $Q_{IP}$ ，離子對形成常數，及  $\sqrt{K}$ 。

$K$  為式(9)及(10)之平衡常數[36-37]， $K$  可由反應物之還原電位求得，結果列於表十五，藉由式(20)~(22)求得

$$Q_{IP} = \frac{4\pi Na^3}{3000} \exp\left(\frac{-w_{ij}}{RT}\right) \quad (20)$$

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

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

其中  $z_i, z_j$  為反應物的電荷， $D$  為水的介電常數， $a_{ij}$  為反應物間之最短距離(closes approach distance)，通常為反應物的半徑和， $\mu$  為離子強度， $k$  為 Boltzmann 常數。

由於  $Q_{IP}$  主要影響因素為電荷效應[36]，而在本系統中，電荷效應皆相同(  $k_0$  : +4, 0 ;  $k_1$  : +4, -1 )，因此  $Q_{IP}$  的影響可以忽略，亦

即  $k^{\text{corr}}$  可簡化為  $k^{\text{corr}} = k/\sqrt{K}$ ，修正後之  $k^{\text{corr}}$  亦列於表十五。

從表中我們看出，對 hydroquinones (catechols) 而言，不管是  $\text{H}_2\text{A}$  或  $\text{HA}^-$  型態，反應活性均極相似，相差不超過三倍，但相對於 ascorbic acid，hydroquinones 之反應活性至少大了一次冪，顯示 hydroquinones 為遠較 ascorbic acid 有效之抗氧化劑。

### 三、Marcus Theory

對外圈電子轉移反應，根據 Marcus 理論[38-39]，氧化還原反應式(23)



外圈電子轉移反應速率常數為

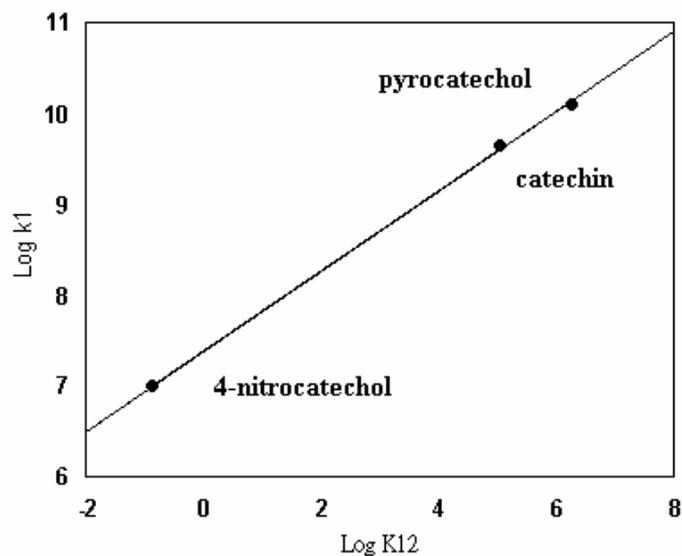
$$k_{12} = \sqrt{k_{11}k_{22}K_{12}f_{12}W_{12}} \quad (24)$$

$$\ln f_{12} = \frac{[\ln K_{12} + (w_{12} - w_{21})/RT]^2}{4[\ln(k_{11}k_{22})/10^{22} + (w_{11} + w_{22})/RT]} \quad (25)$$

$$W_{12} = \exp[-(w_{12} + w_{21} - w_{11} - w_{22})/2RT] \quad (26)$$

$k_{11}$ 、 $k_{22}$  為氧化劑及還原劑之自身電子轉移反應速率常數，根據式(24)，若  $\log k_{12}$  與  $\log K_{12}$  應成線性關係，斜率為 0.50，本系統中  $\log k_{12}$  與  $\log K$  成線性關係，如圖二十三，斜率為 0.44，符合 Marcus 理論，

進一步印証反應確為外圈電子轉移機構。



圖二十三. 還原劑之  $\log k_1$  對  $\log K_{12}$  作圖

根據式(24)， $W_{12}$  (電荷效應)及  $K_{12}$ (平衡能障)影響之前已考慮過， $f_{12}$  在本系統中(0.76 ~ 0.91)並無大差異，而氧化劑皆為  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_2\text{pzCH}_3^{4+}$ ， $k_{11}$  皆相同，再修正非活化因素，及  $\text{Ru}(\text{III})$ 之活性後， $k_{12}^{\text{corr}}(\text{catechol}) / k_{12}^{\text{corr}}(\text{ascorbic acid}) \cong \sqrt{\frac{k_{22}(\text{catechol})}{k_{22}(\text{ascorbic acid})}} \cong 10$ ，因此 catechol 之  $k_{ex}$  應較 ascorbic acid 大 2 次冪以上。

## 第五章 結論

1. 由反應機構的探討，維他命 C 的型態與 hydroquinones 和極為相似，在酸性條件下， $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  對所有還原劑進行反應，所得到的反應行為相同。
2. 經由修正平衡能障 ( $k^{\text{corr}} = k / \sqrt{K_{12}}$ ) 後，catechol 衍生物的 reactivity 較 L-ascorbic acid 大了一次冪以上。
3. 計算結果得知 catechol 的自身氧化還原速率  $k_{22}$  與 L-ascorbic acid 相差兩次冪。
4. 以  $\log k_1$  對  $\log K_{12}$  作圖，結果呈良好線性，斜率為 0.44，符合 Marcus Theory 斜率 0.5 要求，証實  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{pzCH}_3)]^{4+}$  確為外圈電子轉移機構。
5. 由實驗結果得知 catechol 的抗氧化力比維他命 C 好。

## 參考文獻

- [1] B. Halliwell, J.M. Gutteridge, *Methods Enzymol.* 186 (1987), 1-85.
- [2] J. V. Formica and W. Regelsont, *Review, Fd Chem. Toxic.* Vol. 33, No. 12, (1995), 1061-1080,
- [3] M. Tamba, A. Torreggiani, *Radiation Physics and Chemistry* 71, (2004) 21–25.
- [4] J. B. Harborne , C. A. Williams, *Advances in Flavonoid research since 1992, Phytochemistry Review* 55 (2000) 481-504.
- [5] C. A. Rice-Evans, N. J. Miller, and G. Paganga, *Free Radical Biology & Medicine*, Vol. 20, (1996) No. 7, pp. 933-956,
- [6] C. C. Olivé , P. Hapiot, J. Pinson and C. Rolando., *J. Am. Chem. Soc.* 124, (2002), 14027-14038.
- [7] I. Erlund., *Nutrition Research* 24 (2004) 851–874.
- [8] H. Taube, *Surv. Prog. Chem.*,(1973), 6, 1
- [9] P.C. Hollman, M.B. Katan., *Biomed. Pharmacother.* 51, 305-310.
- [10] J.B. Harborne, *Phytochemistry*, 4, 107-120.
- [11] F. Shahidi, P. Wanasundara, C. Hong., *American Chemical Society*, Washington DC, pp. 214-222.
- [12] C. A Williams, J. B. Harborne., *London* Chapman & Hall; (1994) pp. 337- 85.
- [13] P. Janeiro, A. M. Oliveira Brett., *Analytica Chimica Acta* 518 (2004) 109-115.
- [14] N.P. Slabbert, *Tetrahedron* 33 (1977), 821.

- [15] J. F. Diehl, 1995. Safety of Irradiated Foods. Marcel Dekker Inc.,  
New York
- [16] C.A. Rice-Evans, N.J. Miller, G. Paganga, Biol.Med. 20 (1996)  
933-956.
- [17] Y. Masataka, K. Murakami, Anal. Biochem. 257 (1998) 40–44.
- [18] W. Deng, X. Fang, J.Wu, Radiat. Phys. Chem. 50 (1997) 271–276.
- [19] J.E. Brown, H. Khodr, R.C. Hider, C.A. Rice-Evans, Biochem. J.  
330 (1998) 1173–1178
- [20] M. Thompson, C.R. Williams, G.E. Elliot, Anal. Chim. Acta 85  
(1976) 375–381.
- [21] J. B. Harborne, C. A. Williams, Phytochemistry 55, (2000) 481-504.
- [22] L.G. Korkina, I. B. Afanas'ev., 1997. Antioxidants in Disease  
Mechanisms and Therapy, Vol. 38. Academic Press, New York.
- [23] A. Pannola, C. Rice-evans, B. Halliwell, S. Singh, Biochem.  
Biophys. Res. Commun. 232, (1997) 164-168.
- [24] S.V. Jovanovic, S. Steenken, M. Tosic, B. Marjanovic, M. G. Simic,  
J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 4846.
- [25] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman., Principles of Instrumental  
Analysis
- [26] H. E. Toma and J. M. Malin., Inorg Chem, 12, 1039 (1973).
- [27] D. H. Macartney and N. Sutin., Inorg Chim Acta, 74 (1983)  
221-228.
- [28] L. M. Lin, M. H. Lien and A. Yeh., Int. J. Chem. Kin. 37 (2005) 126 –

- [29] J. W. Herbert and D. H. Macartney., J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1986) 1931.
- [30] J. M. Hoddenbagh and D. H. Macartney., J. Chem. Soc. Dalton Trans. 615 (1990)
- [31] C. A. Tyson and A. E. Martell., J. Am. Chem. Soc. (1968) 3379.
- [32] S. Steenken and P. Neta., J. Phys. Chem., 83, (1979) 1134-1137.
- [33] S. Steenken and P. Neta., J. Phys. Chem., 86, (1982) 3661-3667.
- [34] N. P. Slabbert., Tetrahedron. 33, (1977) 821-824.
- [35] M. J. Akhtar and A. Haim, Inorg. Chem. 27, (1988) 1608-1610.
- [36] M. H. Chen, S. Lee, S. Liu, and A. Yeh, Inorg. Chem., 35, (1996) 2627
- [37] A. Haim, Adr. Chem. Ser.253, (1997) 239.
- [38] R. A. Marcus, Ann. Rev. Phys. Chem., 15, (1964) 155.
- [39] R. A. Marcus and N. Sutin, Biochim. Biophys. Acta., 811, (1985) 265.