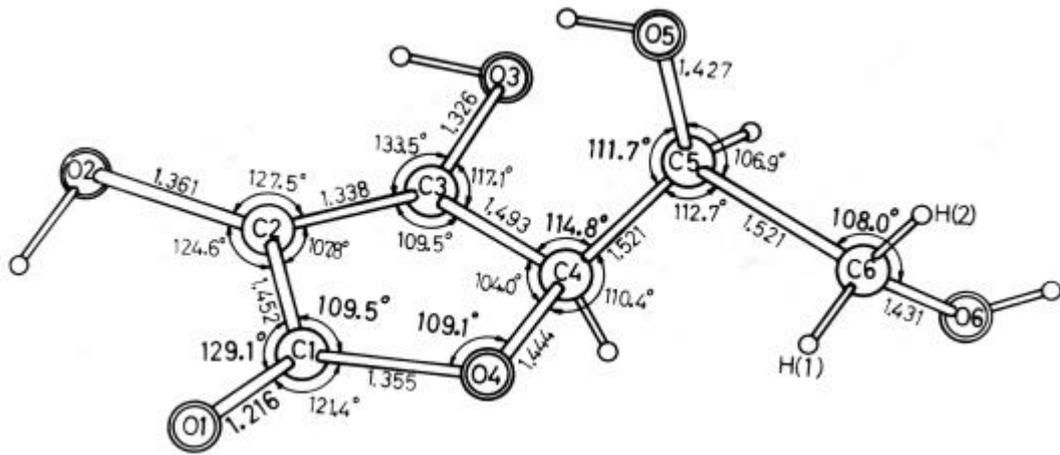


## 第一章 序論

人類對抗壞血酸(ascorbic acid)的認識可追溯至十六世紀末，當時西方海軍及船員執勤期間，因為在海上的飲食只有五穀及肉類，缺乏蔬果，常發生有牙齦出血、皮膚出現紫斑、瘀青等現象，當時被診斷為壞血病的症狀，且發現這類的狀況可以用檸檬汁來治療，只是為什麼檸檬汁有此醫治功能，則不得而知，直至 1920 年代初期，Zilva 才從檸檬汁中分離出可治療壞血病症狀的成分化合物<sup>1-3</sup>，只是此化合物非常不穩定，對氧氣相當敏感，一直無法瞭解其結構，為了瞭解其成分特性，King 以及他的學生<sup>4</sup>，仔細的分析所分餾出來每種成分的化合物、在水溶液中很小心地控制 pH 值、以及盡可能的避免所得化合物與銅或者與空氣接觸，終於確定了分子量以及一些重要性質<sup>5,6</sup>。但由於當時的分析儀器並不夠精密，在結構的判別仍有其困難性，只能推測結構可能是類似 hexuronic acid 的結構。1933 由 Szent-Györgyi<sup>7</sup> 發現從紅椒( paprikas )提煉大量此化合物的方法。同時，他們將此化合物命名為 ascorbic acid , ascorbic 是拉丁語，解作沒有壞血的意思<sup>8</sup>。很遺憾的是仍無法決定抗壞血酸正確的結構，主要乃抗壞血酸對氧非常的敏感，容易被氧化而破壞，儘管如此，還是能夠確定是一個簡單且小的分子，包含了 20 個原子( C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> )，同時也探討一些化學性質，幫助後來建立 ascorbic acid 的合成方法<sup>9</sup>。1964 年 Hvoslef<sup>10,11</sup> 利用

x-ray 解析，進一步的得到其立體結構，如圖一所示，同時也證實 King 所分離出類似 hexuronic acid 的化合物事實上就是 ascorbic acid。而到目前為止，抗壞血酸酮基有酸性特性， $\gamma$ -lactone ring 異常的穩定，還原能力強，以及與生物體作用後有對掌性異構物之分，一直是生物及化學家興趣的焦點。

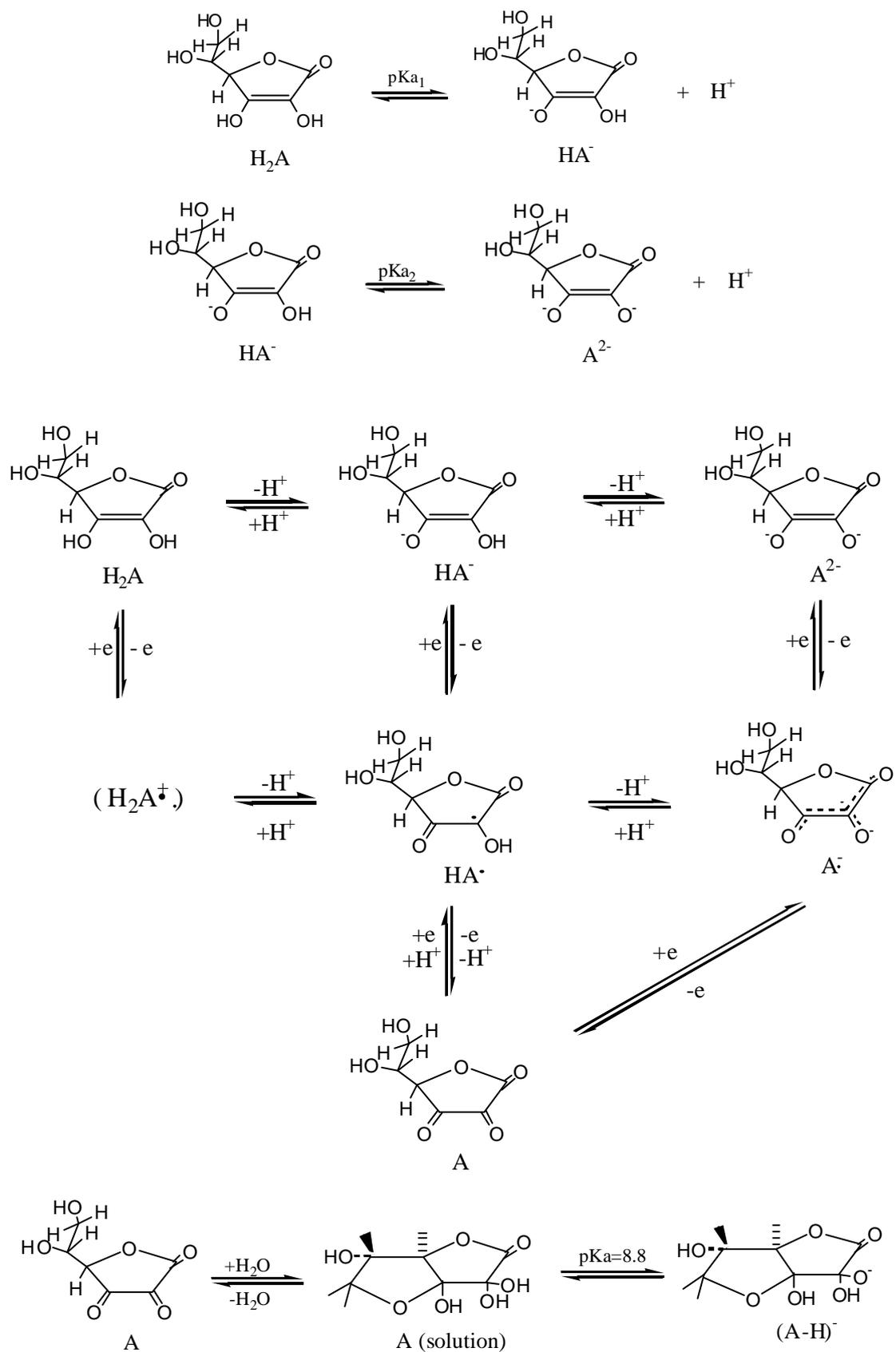
抗壞血酸今日已被廣泛使用，被歸類為維他命的一種，即眾所皆知的維他命 C，維他命 C 已經成為最受歡迎也最神奇的維他命，主要是因為已被醫學界證實，為一種抗氧化極強的物質，不僅可以對抗壞血病<sup>12</sup>，對於人體長期由於暴露在不良的環境中所產生的自由基，例如長期曝曬陽光下受紫外線照射以及在我們生存的含氧環境下之正常食物代謝。自由基會破壞皮膚裡面的膠原蛋白、纖維母細胞、醣蛋白、細胞膜以及細胞核的成分。這些改變會使結締組織分解、老化、且產生皺紋，且可能導致癌症，特別是皮膚癌。維他命 C 可藉快速還原消除這些自由基，因此它可以保護皮膚，中和自由基離子，避免因曝曬陽光所產生的劇烈反應，因而損害皮膚及其成分。由於人體不能自行合成維他命 C，必須由食物中攝取，又是屬於水溶性維他命，多餘的也身體無法貯存，會被排出體外，一旦缺乏就會產生壞血病的症狀，嚴重的還會因為皮下出血而死亡，因此需要經常性的補充，這就是我們需經常服用維他命 C 的理由。



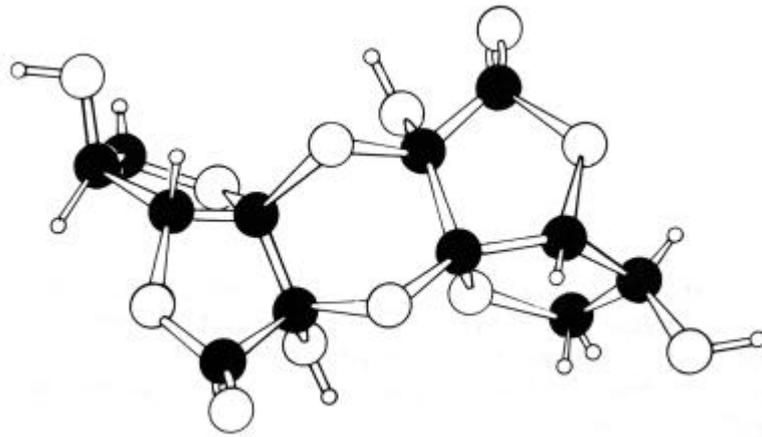
圖一、維他命 C 分子結構圖

在化學系統中，維他命 C 也是一個廣泛且常用的還原劑，就是因為它的反應速率快，且濃度容易控制。維他命 C 為雙質子酸<sup>13</sup>，在不同的酸性條件下，分別以  $H_2A$ ， $HA^-$  及  $A^{2-}$  型態存在，如 scheme I 所示<sup>14</sup>。每種型態均具有兩電子的還原能力<sup>15</sup>，而以  $H_2A^+$ 、 $HA$ 、 $A^-$  為中間體( intermediate )。其中  $H_2A^+$  因  $pK_a < 0$ ，會立即解離為  $H^+ + HA$ 。 $A^-$  為較穩定的自由基，pH 在 0 - 13<sup>16</sup> 時，依然可以存在，不過 pH < 0 時<sup>17</sup>，有質子化的現象，形成  $HA$ 。除此之外，Hvoslef<sup>18</sup> 和 Albers<sup>19</sup> 發現維他命 C 氧化的最後產物為去氫抗壞血酸 A(dehydroascorbic acid)，如 Scheme I 所示。於惰性溶液(inert solvents) 中如 dimethylformamide 或 dimethyl sulfoxide，A 會形成穩定的二聚物<sup>20</sup>，再低溫時，此二聚物具對稱性( symmetric dimer )。但當溫度逐漸升高時，其會逐漸的改變成非對稱性二聚物( unsymmetric dimer )，如圖二所示。而在水溶液中，A 亦會聚合成二聚物，但結構不穩定，分離時又以 A 型態析出，Pfielstucker<sup>21</sup> 發現，當  $pK_a \approx 8.8$  時會有去質子的現象，如 scheme I 所示。

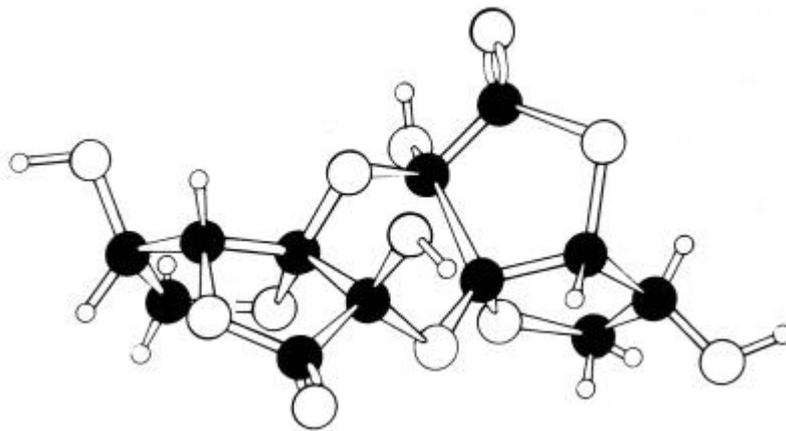
有關於維他命 C 與金屬錯合物的反應機制，內圈電子轉移機制( inner-sphere electron transfer)與外圈電子轉移機制( outer-sphere electron transfer )均有文獻報導。維他命 C 是一個還原力強的兩個電子還原劑，當與鐵( III )離子( ferric ion )反應時，會與鐵離子螯合



**Scheme I**



( a )



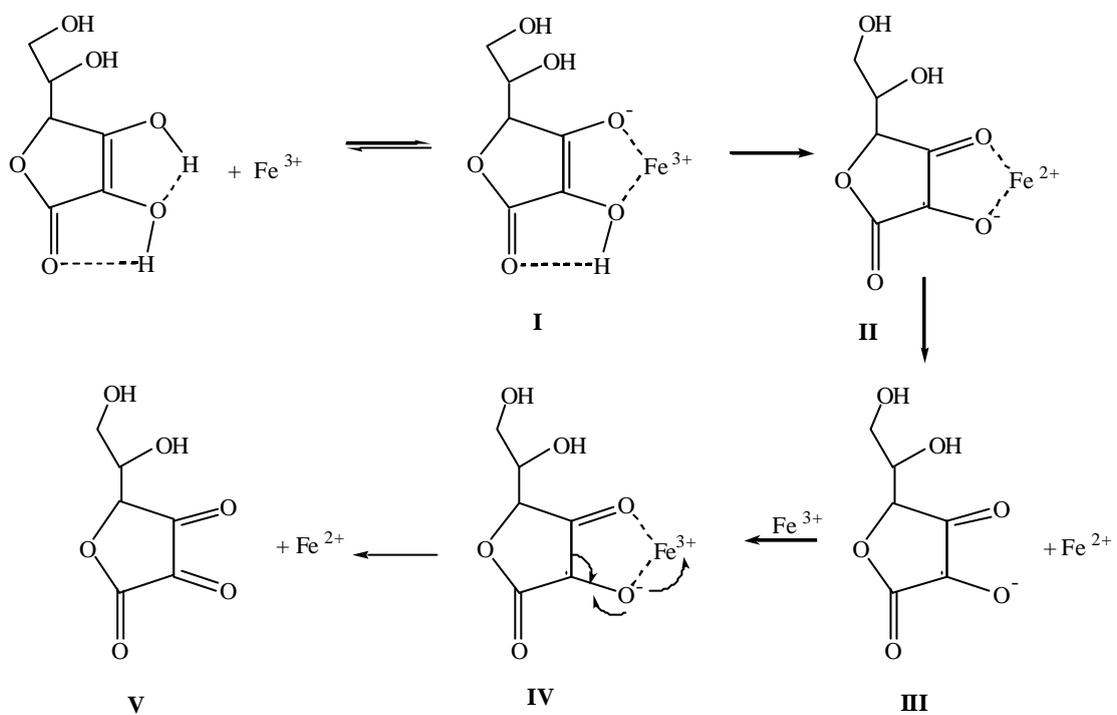
( b )

圖二、Dehydroascorbic acid 於惰性溶液中之結構改變

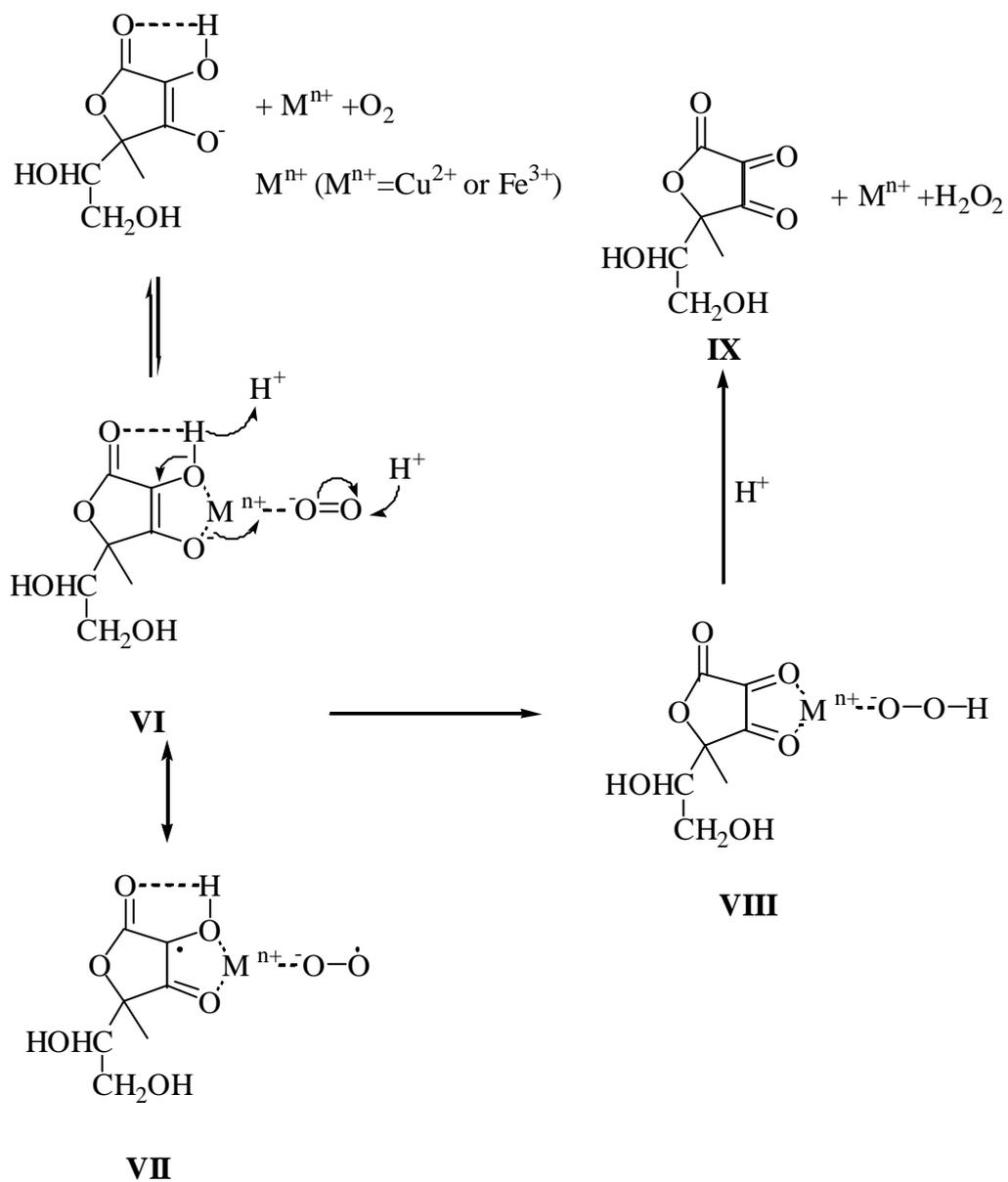
(a) 低溫 (b) 高溫

(chelates) 形成錯合物，如 scheme II 所示<sup>22</sup>，第一個反應步驟為 H<sub>2</sub>A 先掉一個 H<sup>+</sup>，再與 Fe(III) 形成螯合錯合物中間體，其結構為 I，電子迅速藉由分子內進行電子的轉移，將 Fe(III) 還原成 Fe(II)。而形成 II，B 隨即解離形成 III 及 Fe<sup>2+</sup>，III 再與第二個 Fe(III) 形成螯合錯合物中間體 IV，電子再次經由分子內電子的傳遞，形成最後的產物為 V。即 Scheme I 中之 A。另外 Cu(II) 離子同樣也可藉與維他命 C 形成螯合錯合物，藉分子內電子傳遞進行氧化還原反應<sup>23</sup>，機構與 Fe(III) 的反應相似，唯反應的速率比較慢，主要的原因乃受反應中間物的穩定性以及立體效應的影響。除了與維他命 C 直接內圈電子轉移反應外，Cu(II) 及 Fe(III) 還可以扮演催化劑的角色，使維他命 C 自然被空氣氧化為去氫抗壞血酸(dehydroascorbic acid)，如 Scheme III 所示<sup>22,24</sup>，雖然金屬離子與 O<sub>2</sub> 的鍵結相當的弱，不過 Hamilton<sup>25</sup> 發現可藉共振效應會使中間物穩定(如 VI, VII)，藉由此中間物將兩電子傳遞至 O<sub>2</sub> 上(如 VIII)，形成最後產物 IX，而 O<sub>2</sub> 被還原成過氧化氫(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)，金屬離子維持不變。

截至目前為止，大部分維他命 C 與金屬錯合物離子的氧化還原反應，多屬於外圈電子轉移機構<sup>26-30</sup>，根據此機構，在反應前後過程並沒有改變，電子直接由一錯合物配位圈(coordination sphere) 傳至另一錯合物配位圈，反應物首先形成離子對，為極快速之步驟，屬於擴



**Scheme II**



**Scheme III**

散控制(diffusion controlled)時間尺度，然後在離子對狀態下進行電子傳遞之後，離子對再度解離形成最後產物，反應過程可以式(1)至式(3)表示



根據此機構，反應速率式為

$$-\frac{d[ML_n^{m+}]}{dt} = k_{obs}[red] \quad (4)$$

$$k_{obs} = \frac{k_{et}Q_{IP}[red]}{1 + Q_{IP}[red]} \quad (5)$$

當  $1 \gg Q_{IP}[red]$ ，亦即大部分系統的情況，式(5)可簡化為

$$k_{obs} = k_{ox}[red] \quad k_{ox} = k_{et}Q_{IP} \quad (6)$$

所有 ascorbic acid 之外圈電子轉移還原反應之反應速率，均受溶液 pH 值之控制，且均屬於絕熱(adiabatic)反應系統，而大部分的動力學結果都可以單電子還原之理論模型分析，因此一般均認為反應過程速率決定步驟應屬於單電子還原。

我們過去在研究鈦氨系統或者鐵氰系統時，也經常使用維他命 C 作為還原劑，即使錯合物在還原態  $M(II)$  ( $M = Ru(NH_3)_5L^{2+}$ ,  $Fe(CN)_5L^{3-}$ )，溶液中也常加入維他命 C，以防止空氣對錯合物之干

擾。儘管如此，維他命 C 雖為本實驗常用的試劑，大部分情況的使用皆為過量，並未控制濃度，更從未進一步去探討反應速率，Haim 等人曾以維他命 C 為還原劑探討  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  錯合物之還原反應動力學<sup>31</sup>，由於  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$  許多熱力學及動力學性質均與  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$  系統極為相似<sup>32~35</sup>，引起我們對  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-} - \text{H}_2\text{A}$  反應系統的興趣，本論文將報導我們探討結果，並以 Marcus theory 理論分析所得結果所得動力學數據，同時與  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$  系統所得結果作比較。

## 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		$\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	RDH
Ammonia gas	氨氣	$\text{NH}_3$	大統氣體
Ammonia water (35%)	氨水	$\text{NH}_4\text{OH}$	BDH
L-Ascorbic acid	維他命 C	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Merck
Potassium hexacyanoferrate(III)	六氰鐵(III)鉀鹽	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Merck
4,4'-Bipyridine	4,4'-聯 啉	$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$	Fluka
Lithium perchlorate	過氯酸鋰	$\text{LiClO}_4$	Aldrich

---

Perchloric acid	過氯酸	$\text{HClO}_4$	Merck
Pyridine	吡啶	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	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	$\text{CH}_3\text{COONa}$	Merck
Acetic acid	醋酸	$\text{CH}_3\text{COOH}$	Merck
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	$\text{HgCl}_2$	Merck

---

## 二、藥品的純化與溶液配製

### 1. 4,4'-聯吡啶(4,4'-bipyridine)的純化

將 2-3 克的 4,4'-bipyridine 加入 10 mL 的二度水,加熱(不超過 50 )溶解後,靜置約 3-5 分鐘後即形成針狀結晶析出,冷卻過濾並以 10% 乙醇沖洗(勿攪拌,以免溶化),可得白色針狀結晶,置於真空乾燥器抽乾三小時左右。

### 2. 鋅汞齊(zinc/mercury amalgam)之製備

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

### 3. 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。

#### 4. 緩衝溶液(buffer solution)的配製

##### (a) pH=4 醋酸根/醋酸緩衝溶液(acetate-acetic buffer)

將 13.6g 醋酸鈉溶於 400mL 二度水，以醋酸或鹽酸滴定此溶液達到 pH=4, 再稀釋此溶液至 500mL, 即為 0.2M pH=4 之  $\text{OAc}^-/\text{HOAc}$  buffer，依所需不同濃度而加以稀釋。

##### (b) pH=5.5 醋酸根/醋酸緩衝溶液(acetate-acetic buffer)

將 13.6g 醋酸鈉溶於 400mL 二度水，以醋酸或鹽酸滴定此溶液達到 pH=5, 再稀釋此溶液至 500mL, 即為 0.2M pH=5.5 之  $\text{OAc}^-/\text{HOAc}$  buffer，依所需不同濃度而加以稀釋。

##### (c) pH=8 三-(羥基甲基)-胺基甲烷緩衝溶液( tris(hydroxy methyl) amimomethane buffer ; tris buffer )

取三-(羥基甲基)-胺基甲烷 12.1 克，溶於 400 mL 二度去離子水中，以 HCl 滴定到 pH=8，再以量瓶稀釋到 500 mL 的標線刻度，即為 0.2M pH=8 之 tris buffer，依所需不同濃度而加

以稀釋。

(d) pH=9 碳酸根-碳酸氫根緩衝溶液( carbonate-bicarbonate buffer )

取碳酸鈉 8.3 克，溶於 400 mL 二度去離子水中，以 HCl 滴定到 pH=9, 再以量瓶稀釋到 500 mL 的標線刻度, 即為 0.2M pH=9 之  $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$  buffer，依所需不同濃度而加以稀釋。

## 5. 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 CHRIST CMINITIL P-12 離子交換樹脂，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二度去離子水。

### 三、 合成

#### 1. $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之合成<sup>36</sup>

將 5 克的  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入盛有 20ml 二度蒸餾水的錐形瓶，置於冰鹽混合浴中冷卻，通以飽和氨氣並隨時控制氨氣流量，使反應溫度不超過  $0^\circ\text{C}$ ，15 分鐘後開始有黃色晶體產生，繼續反應直至反應完全(約 3 小時)，直到有氨氣溢出且反應溫度明顯下降，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 28-32% 氨水中，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 (1.08 克) 19.6%，產物的純度可以與

吡啶形成之錯合物吸收光譜鑑定。光譜結果顯示  $\lambda_{\text{max}}=362\text{nm}$ ， $\epsilon_{\text{max}}=3780 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  與文獻值相符<sup>37</sup>。

#### 2. $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]$ 之合成<sup>38</sup>

將 1.67g 4,4'-Bipyridine 溶入 55ml 的水中，加入 0.35g 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 40 min 後過濾，將濾液以  $\text{Br}_2(\text{g})$  氧化，直至溶液會由深紫色轉變為淡黃色，且有黃綠色沉

澱物，冰浴二小時後，過濾收集沉澱物用乙醇、乙醚清洗。

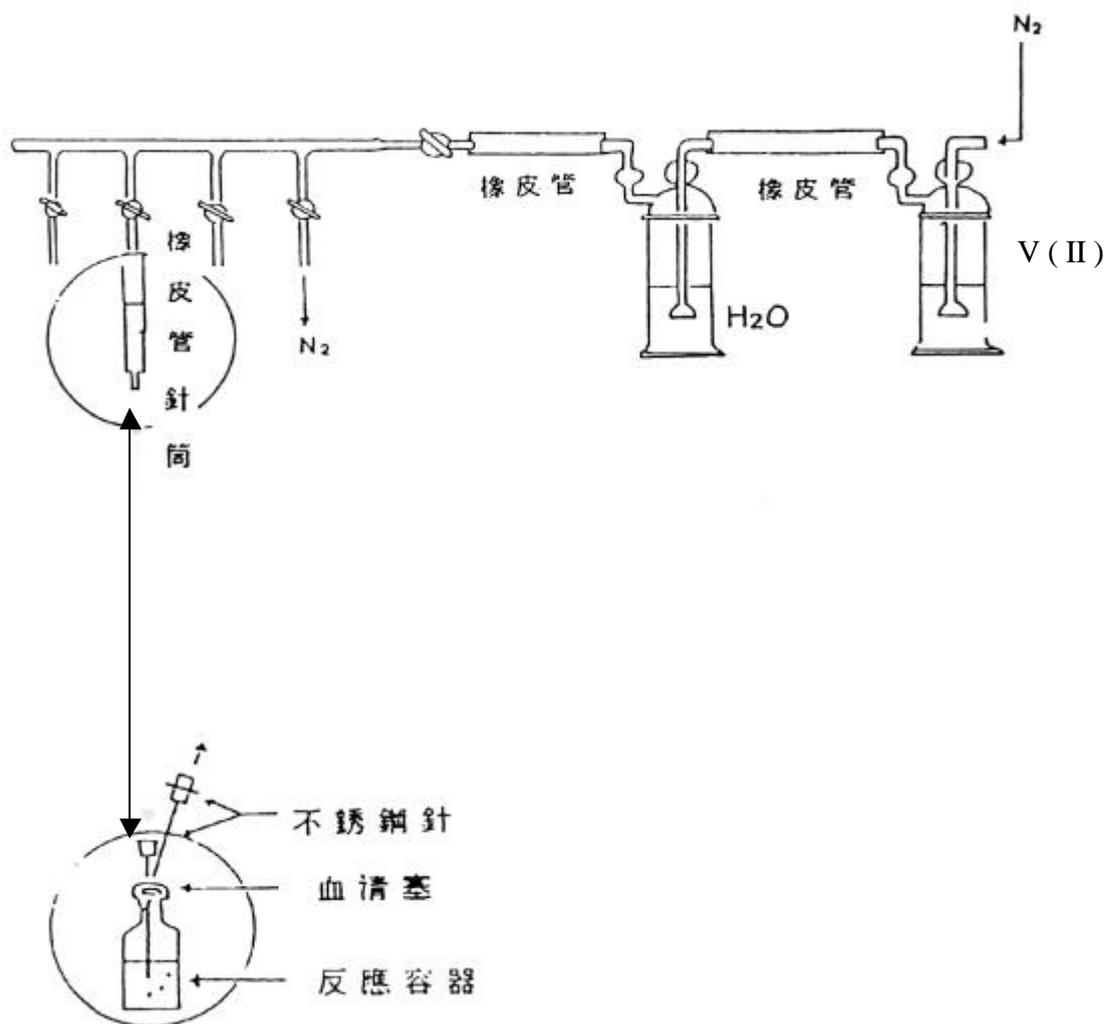
**再結晶** 將粗產物溶於 70ml 熱水，溫度維持在 $\leq 40$ ，趁熱過濾不純物，將濾液置於冰浴冷卻二小時後，過濾，用乙醇、乙醚清洗產物，真空乾燥三小時，產率 (0.14 克) 26%。元素分析計算值所得 ( $\text{FeC}_{25}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{O}_3$ ) 為 %C : 53.16、%N : 22.74、%H : 4.36。實驗所測得結果，%C : 52.42、%N : 22.05、%H : 4.70。

#### 四、 去氧處理

##### 1. 隔氧處理系統

由於維他命 C ( L-ascorbic acid ) 對空氣十分敏感，所有溶液的配製包括 Fe(III) 及維他命 C 溶液與反應過程，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三所示，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量，氮氣系統 (  $\text{N}_2$ -line ) 與氫氣系統 ( Ar-line ) 的組合相同，僅以氯化亞

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



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

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

圖三、隔氧處理方法

釩取代鉻(II)化合物。

處理過程乃以針筒及不銹鋼針連結反應物溶液，如圖四所示，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。

## 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

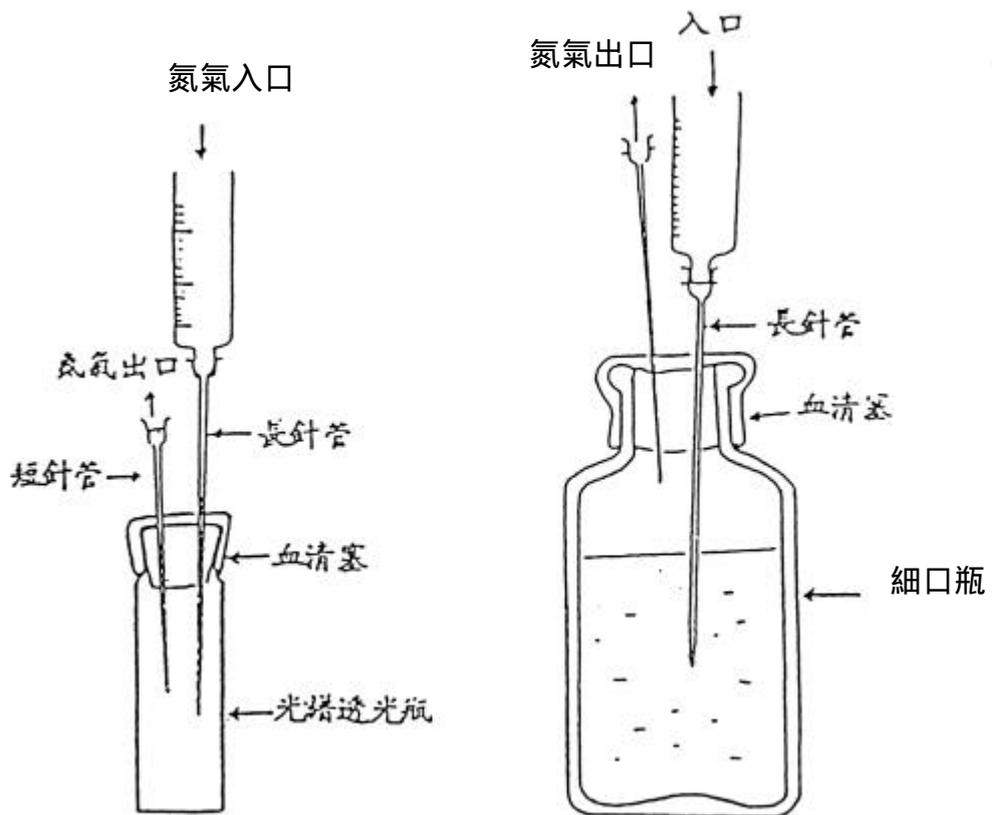
### 2. 酸鹼度測量

使用 Orion 420A pH 儀，量測之前視緩衝液之 pH，分別以 pH=7、4 或 pH=7、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



圖四、注射器轉移錯合物溶液裝置

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。

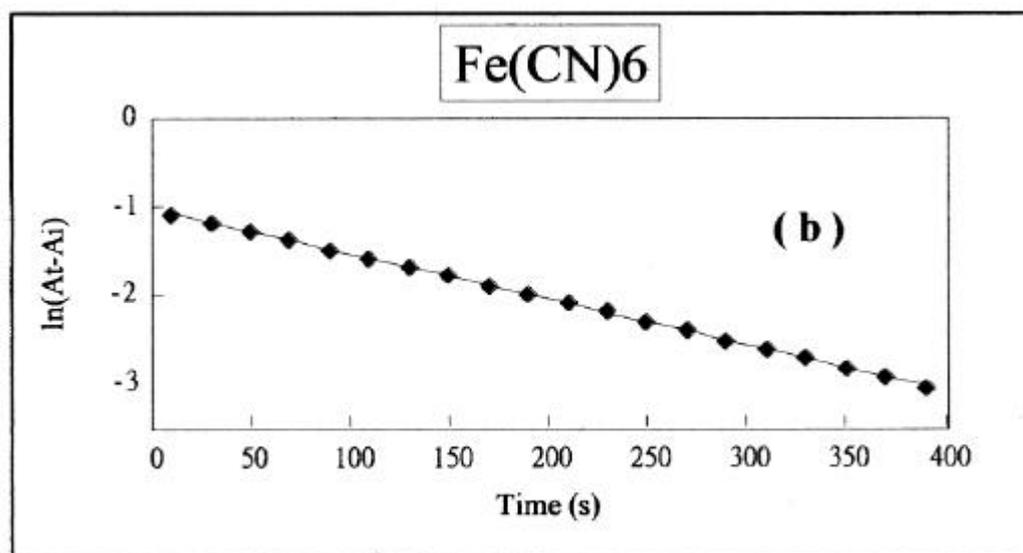
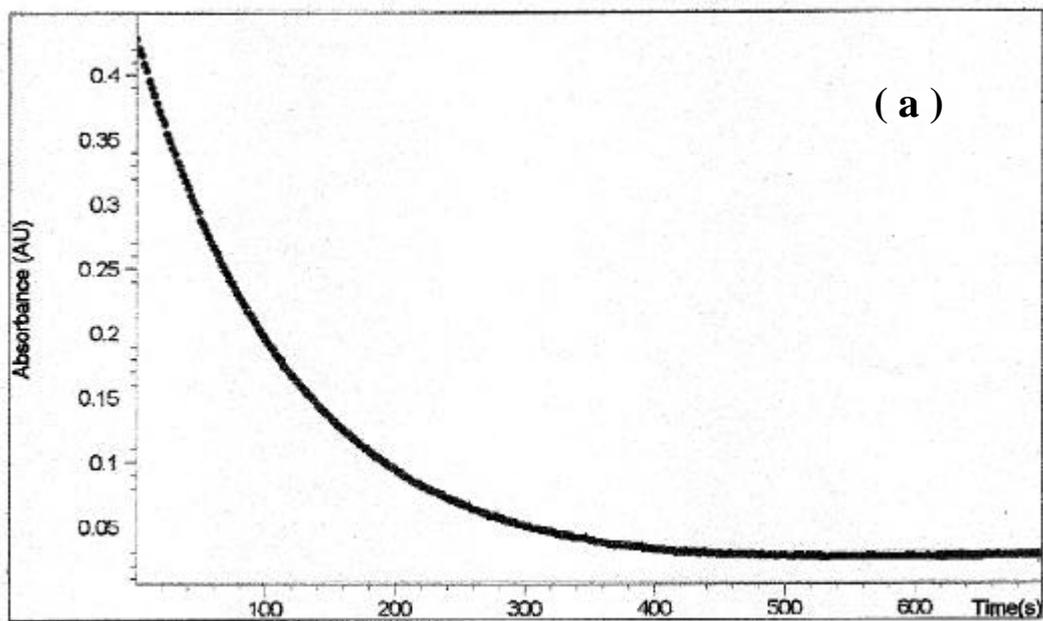
消光係數  $\epsilon_{\max}$  可從錯合物吸收 Beer's law ( $A = \epsilon bc$ ) 求得。

#### 4. 動力學測量

反應動力學按照反應速率快慢，分別以 Photo RA 401 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。反應在偽一級條件下進行，並以 ascorbic acid 為過量，藉觀測 Fe(III) 的消失 ( $L = CN$ ) 或 Fe(II) 的形成 ( $L = 4,4'$ -bpy)，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，如圖五。 $K_{obs}$  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。

#### 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



$[H^+] = 0.1M (HClO_4)$  ,  $\mu = 0.5M (LiClO_4)$  ,  $T = 25$

$[Fe(CN)_6^{3-}] \approx 5 \times 10^{-4}M$

$[H_2A] \approx 5 \times 10^{-3}M$

圖五、 $Fe(CN)_6^{3-}$  還原反應圖

(a)  $A_t$  vs 時間

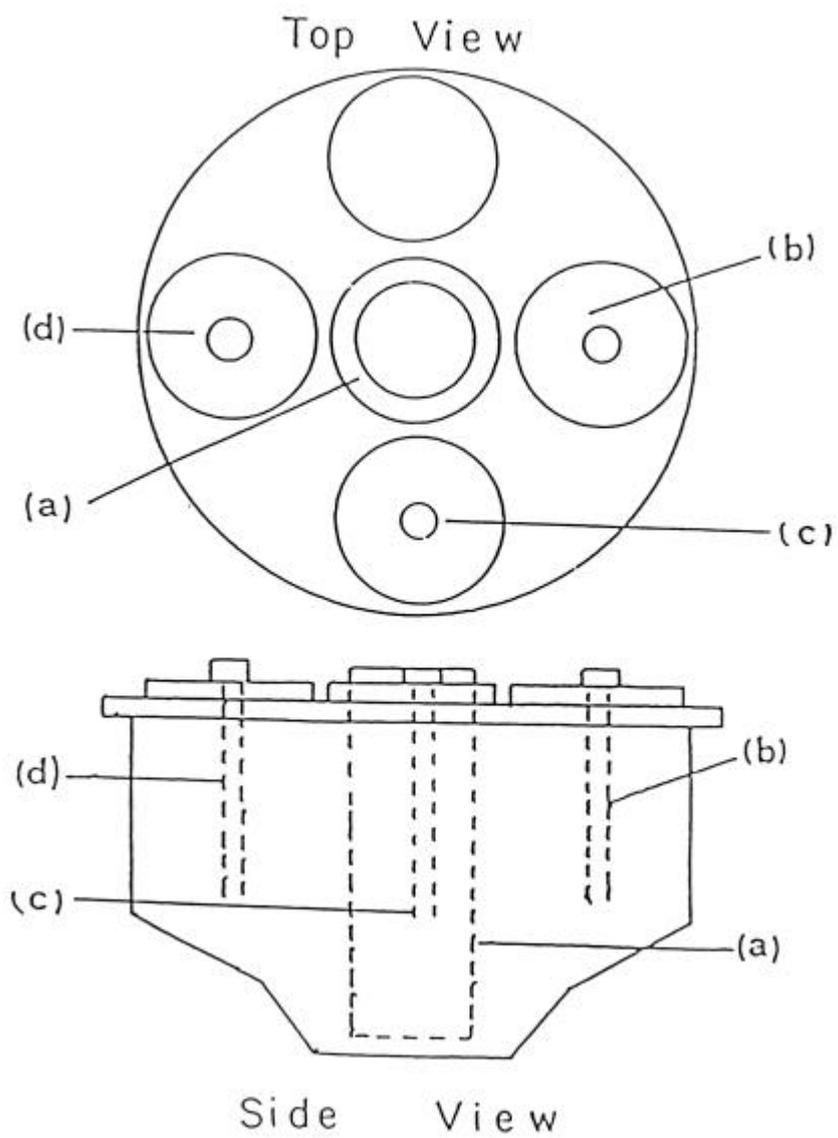
(b)  $\ln |A_t - A_i|$  vs 時間

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，並由 EPSON Stylus 800 Printer 列印所得之循環伏安圖。圖六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。

## 6. 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<sub>2</sub>-line



圖五、環路伏安儀電池裝置圖

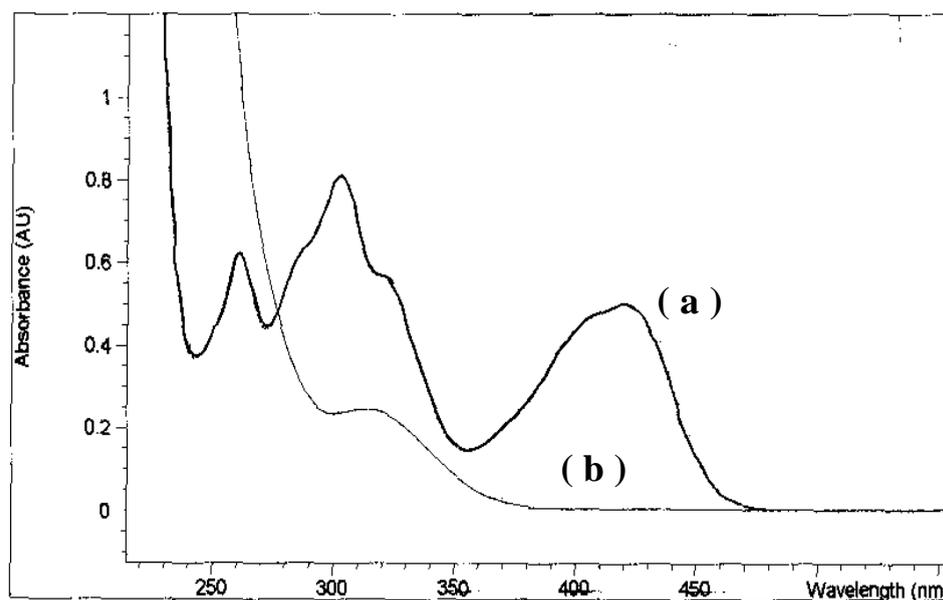
### 第三章 結果

#### 一、光譜鑑定

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$  ( $\text{L} = \text{CN}^-$ , 4,4'-bpy)錯合物在可見光區(UV-Vis)皆有明顯的吸收，當  $\text{L} = \text{CN}^-$ 時，由圖七我們可以發現， $\text{Fe}(\text{III})$ 在光譜上有三個吸收，分別在  $\lambda = 261$ 、 $303$ 、 $420\text{nm}$ ，與文獻報告值相符<sup>39</sup>，其中  $\lambda = 261\text{nm}$  為配位基的吸收， $\lambda = 303\text{nm}$  為 d-d band 的吸收， $\lambda = 420\text{nm}$  下有  $\text{CN} \longrightarrow \text{d}$  的吸收，當還原成  $\text{Fe}(\text{II})$ 時波長在  $\lambda = 313\text{nm}$  有一微小的肩形吸收屬於 d-d 躍遷，由於  $\text{d} \longrightarrow \text{CN}$  能量太高無法從光譜上觀察得到， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  錯合物的吸收光譜不受 pH 的改變影響( $\text{pH} = 4\sim 9$ )。

當  $\text{L} = 4,4'$ -聯吡啶時，由於配位為含氮-芳香雜環， $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{3-}$  錯合物在可見光區有一極強的  $\text{Fe}(\text{II}) \longrightarrow \text{bpy}$  電荷轉移吸收，且由於錯合物有一未鍵結之吡啶基可供質子化，而  $\text{H}^+$  又有很強的拉電子效應，因此在酸性溶液中錯合物配位子的質子化，導致  $\text{bpy}$  能量降低<sup>40</sup>，而使吸收波長較未質子化情況為大， $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpyH})]^{2-}$  ( $[\text{H}^+] = 0.01\text{M}$ ) 及  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{3-}$  ( $\text{pH} = 8$ ) 吸收波長分別在  $477$  及  $437\text{nm}$ ，如圖八所示， $\text{pH} = 8$  之光譜結果與文獻值相符<sup>41</sup>， $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$  錯合物由於缺少 MLCT 吸收，因此只

在  $\lambda_{\max}=426\text{nm}$  有一  $\text{bpy}$  吸收，與  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  錯合物相似， $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{L}^{2-/3-}$



$[\text{H}^+]=0.1\text{M HClO}_4$  ,  $\mu =0.5\text{M LiClO}_4$  ,  $T=25$

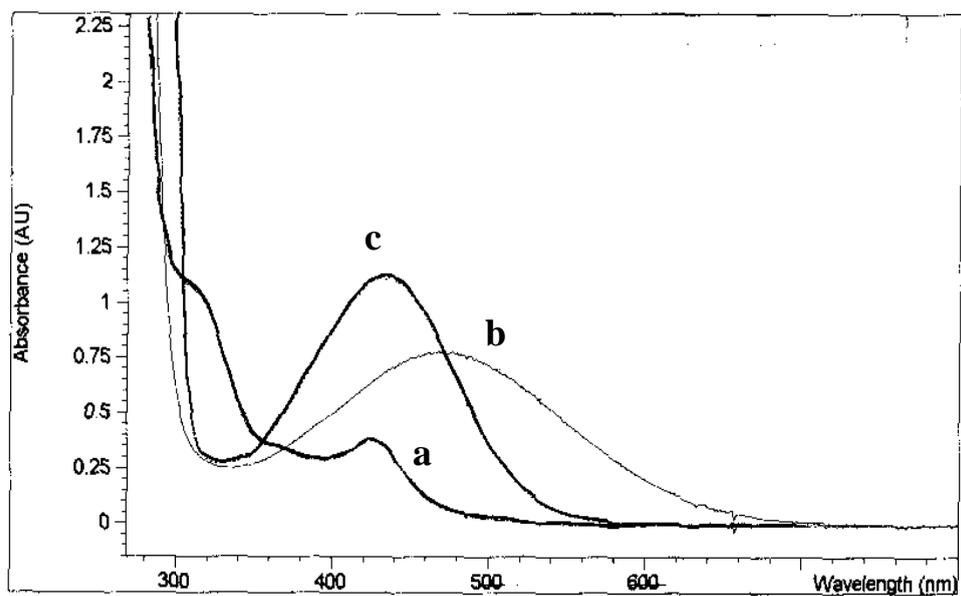
$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]=5.28\times 10^{-4}\text{M}$

$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]=6.86\times 10^{-4}\text{M}$

圖七、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 吸收光譜圖

(a)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$

(b)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$



$\mu = 0.5\text{M LiClO}_4$  ,  $T=25$   
 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})^{2-}] \cong 2 \times 10^{-4}\text{M}$

圖八、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$  吸收光譜圖

- a.  $[\text{H}^+] = 0.01\text{M } [\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$
- b.  $[\text{H}^+] = 0.01\text{M } [\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpyH})]^{2-}$
- c.  $\text{pH} = 8.00$  (tris buffer)  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{3-}$

表一、單核錯合物的 UV-vis 光譜 <sup>a</sup>

Complex	max	$10^{-3} \text{ max}(M^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	261 <sup>b</sup>	1.18
	303 <sup>b</sup>	1.53
	420 <sup>b</sup>	0.94
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	313 <sup>b</sup>	0.36
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$	426 <sup>c</sup>	1.73
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{3-}$	477 <sup>c</sup>	3.59
	437(437) <sup>d</sup>	5.46(5.80)

a.  $\mu = 0.5 \text{ M}$ ,  $T = 25$  括弧內為文獻值

b.  $[\text{HClO}_4] = 0.10 \text{ M}$

c.  $[\text{HClO}_4] = 0.01 \text{ M}$

d.  $\text{pH} = 8.00$  (tris buffer)

錯合物光譜結果皆列於表一。

## 二、 還原反應動力學

在動力學探討中，維他命 C 雖對空氣敏感，但因在可見光區無吸收，不會影響反應的觀察，因此我們還是以之為過量 ( $[H_2A] \geq 10[Fe(III)]$ )，以維持反應在擬一級條件下進行。分別在  $[H^+] = 0.01 \sim 0.10M$  ( $HClO_4$ )，以及  $pH = 4 \sim 9$  範圍下，於  $\mu = 0.5M LiClO_4$ ， $T = 25$  的條件下進行還原反應的測量。

### A、 $Fe(CN)_6^{3-}$

#### 1. $[H^+] = 0.01 \sim 0.10M$ ( $HClO_4$ )

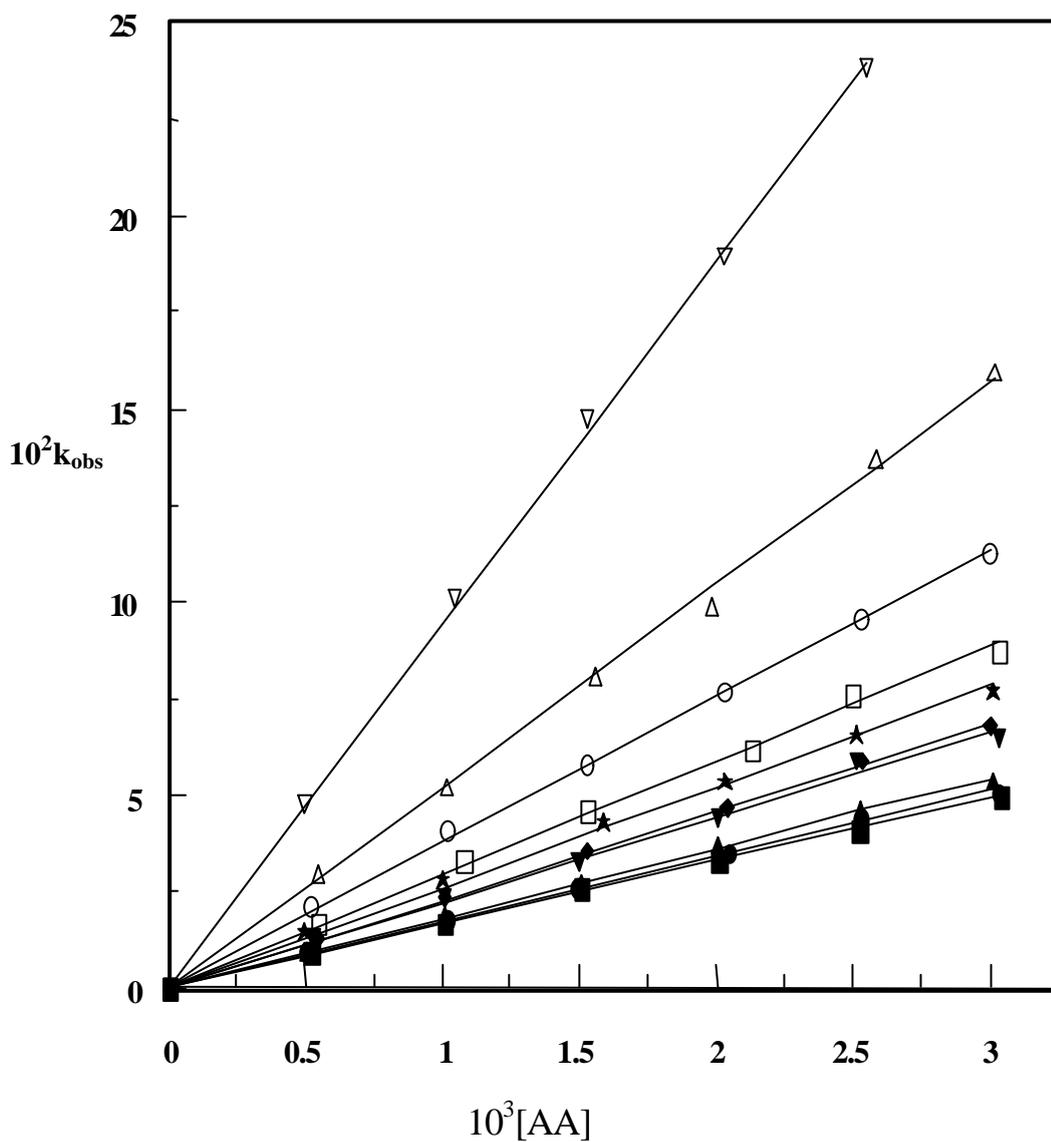
$Fe(CN)_6^{3-}$  錯合物還原反應速率，藉觀測  $\lambda_{max} = 420nm$  的消失測量，於不同酸濃度下所得之觀測反應速率常數  $k_{obs}$  列於表二， $k_{obs}$  與維他命 C 濃度呈線性關係，如圖九所示，以線性最小平方差 (linear-least-squares fit) 方法分析  $k_{obs} = k[AA]$ ，得不同酸性條件下之  $k$  值，結果列於表三，從表三得知  $k$  隨著  $[H^+]$  濃度增加而遞減但呈非線性關係，如圖十(a)所示。但當以  $k$  對  $\frac{1}{[H^+]}$  作圖時兩者呈線性關係，

如圖十(b)所示，根據  $k$  與  $[H^+]$  的關係，反應速率式應為

表二、酸性條件下， $Fe(CN)_6^{3-}$  錯合物還原反應之  $k_{obs}$ <sup>a</sup>

$[H^+]$ , M	$10^3[AA]$ , M	$10^2k_{obs}$ , s <sup>-1</sup>	$[H^+]$ , M	$10^3[AA]$ , M	$10^2k_{obs}$ , s <sup>-1</sup>
<b>0.01</b>	0.50	4.79±0.01	<b>0.06</b>	0.55	1.30±0.01
	1.05	10.1±0.1		1.01	2.38±0.01
	1.53	14.8±0.1		1.53	3.56±0.01
	2.03	18.9±0.1		2.04	4.72±0.01
	2.55	23.8±0.1		2.54	5.89±0.01
			3.00	6.81±0.01	
<b>0.02</b>	0.54	2.99±0.01	<b>0.07</b>	0.53	1.29±0.01
	1.02	5.22±0.01		1.01	2.34±0.01
	1.56	8.07±0.02		1.50	3.26±0.01
	1.99	9.88±0.02		2.01	4.38±0.01
	2.58	13.7±0.1		2.51	5.87±0.01
	3.02	16.0±0.1		3.03	6.49±0.02
<b>0.03</b>	0.52	2.13±0.01	<b>0.08</b>	0.51	0.955±0.003
	1.02	4.08±0.01		1.01	1.95±0.01
	1.53	5.83±0.02		1.51	2.77±0.01
	2.03	7.66±0.02		2.01	3.68±0.01
	2.53	9.61±0.02		2.53	4.61±0.01
	3.00	11.3±0.1		3.01	5.33±0.01
<b>0.04</b>	0.54	1.70±0.01	<b>0.09</b>	0.51	0.947±0.004
	1.08	3.31±0.01		1.02	1.73±0.01
	1.53	4.62±0.01		1.50	2.59±0.01
	2.13	6.18±0.01		2.05	3.52±0.01
	2.50	7.62±0.01		2.53	4.40±0.01
	3.03	8.73±0.01		3.03	5.10±0.01
<b>0.05</b>	0.50	1.45±0.01	<b>0.10</b>	0.53	0.902±0.005
	1.00	2.80±0.01		1.01	1.67±0.01
	1.59	4.29±0.02		1.51	2.55±0.01
	2.03	5.39±0.02		2.01	3.33±0.01
	2.51	6.60±0.02		2.52	4.12±0.01
	3.01	7.66±0.02		3.04	4.98±0.01

a.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \cong 5 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $\mu = 0.5 \text{M}(\text{LiClO}_4)$ ,  $T=25$



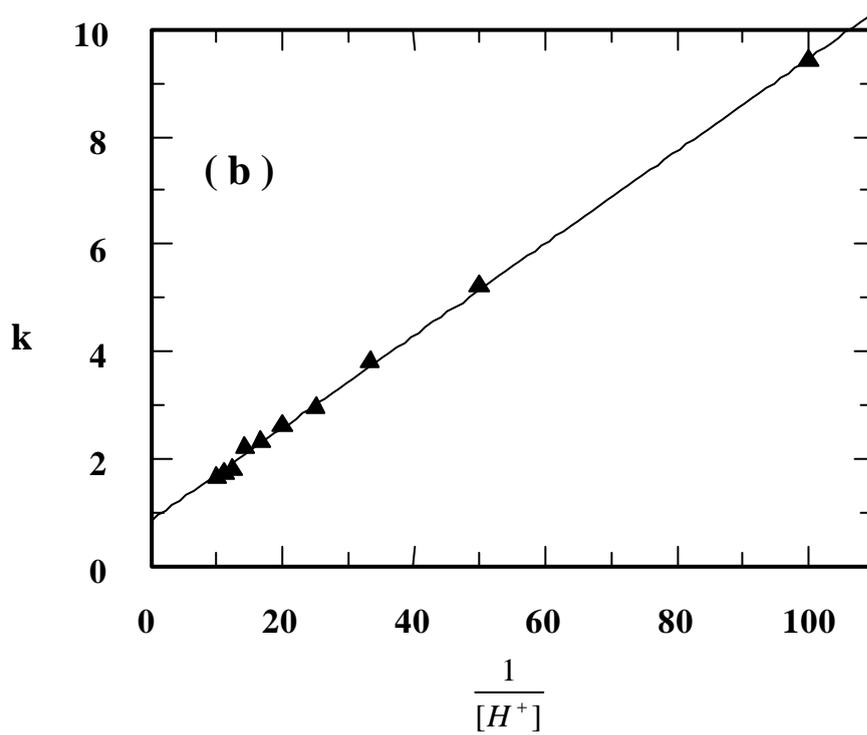
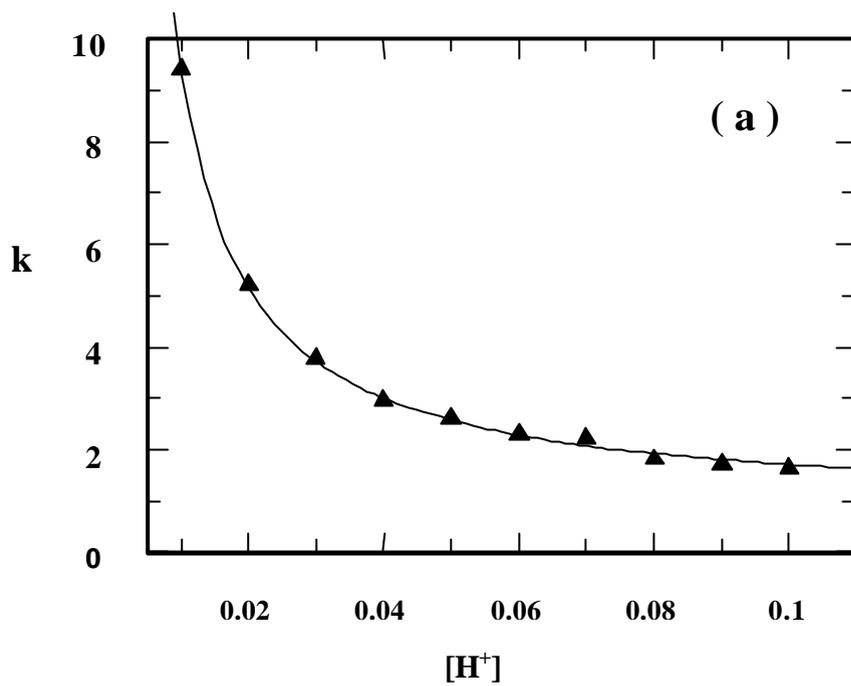
1. 0.10M 2. 0.09M 3. 0.08M 4. 0.07M 5. 0.06M  
 6. 0.05M 7. 0.04M 8. 0.03M 9. 0.02M 10. 0.01M

圖九、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 之  $k_{\text{obs}}$  與維他命 C 濃度線性關係圖

表三、不同酸性下  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  之還原速率常數  $k^a$

$[\text{H}^+]$ , M	$k$ , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.01	9.41±0.06
0.02	5.22±0.05
0.03	3.79±0.02
0.04	2.96±0.03
0.05	2.62±0.03
0.06	2.30±0.01
0.07	2.22±0.04
0.08	1.81±0.02
0.09	1.71±0.01
0.10	1.65±0.01

a.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}] \cong 5 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $\mu = 0.5 \text{M}(\text{LiClO}_4)$ ,  $T=25$



圖十、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  錯合物還原之  $k$  與  $[\text{H}^+]$  關係圖

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

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

$$k = \frac{a[H^+] + b}{[H^+]} \quad (7)$$

以非線性平方差 ( non-linear least square fit ) 分析 eq (7) 得  $a=0.845\pm 0.042$ 、 $b=0.086\pm 0.001$ 。

2. pH = 4~9

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  之吸收光譜不受 pH 的改變影響，還原反應動力學亦藉觀測  $\lambda_{\text{max}}=420\text{nm}$  的消失求得，所得不同 [AA] 濃度下還原反應之  $k_{\text{obs}}$  列於表四，當於 pH=3.99 及 pH=5.49 時， $k_{\text{obs}}$  對 [AA] 濃度作圖呈線性關係，如圖十一所示，以線性最小平方差方法分析  $k_{\text{obs}}=k[\text{AA}]$ ，從斜率求得 k 值，列於表五。然而在 pH=8.02 與 pH=8.95 時， $k_{\text{obs}}$  與 [AA] 濃度呈非線性關係，如圖十二(a)所示，但  $\frac{1}{k_{\text{obs}}}$  vs  $\frac{1}{[\text{AA}]}$  則呈線性關係，如圖十二(b)所示，根據此結果  $k_{\text{obs}}$  應以式(5)表示，利用非線性平方差法，依式(5)分析，分別求得  $k_{\text{et}}$  及  $Q_{\text{IP}}$ 。結果亦列於表五。

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{et}} Q_{\text{IP}} [\text{red}]}{1 + Q_{\text{IP}} [\text{red}]} \quad (5)$$

## B、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$

1.  $[H^+] = 0.01\sim 0.10\text{M}$  ( $\text{HClO}_4$ )

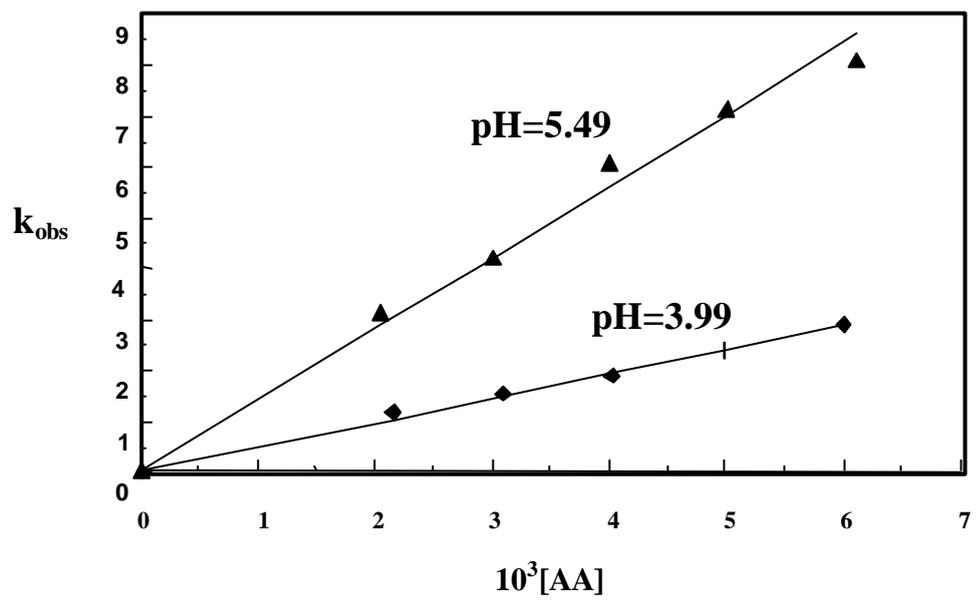
[Fe(CN)<sub>5</sub>(4,4'-bpy)]<sup>2-</sup> 錯合物還原反應速率，由於有質子化的現象

表四、於 pH 下，不同 ascorbic acid 濃度下之 Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup> 還原

反應觀測速率常數  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

	$10^3[\text{AA}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
<b>pH = 3.99</b>	2.17	1.17±0.01
	3.11	1.56±0.01
	4.04	1.91±0.01
	5.00	2.39±0.01
	6.01	2.89±0.01
<b>pH = 5.49</b>	2.05	3.18±0.03
	3.01	4.21±0.02
	4.00	6.11±0.04
	5.01	7.16±0.05
	6.12	8.14±0.02
<b>pH = 8.02</b>	1.02	21.5±0.1
	1.54	30.8±0.5
	2.00	36.7±0.5
	2.58	43.4±0.6
	3.01	48.6±0.7
<b>pH = 8.95</b>	1.05	116±1
	1.53	159±2
	2.04	194±3
	2.56	221±2

a. [Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>]<sub>0</sub>≅5×10<sup>-4</sup>M, μ=0.5M(LiClO<sub>4</sub>), T=25



圖十一、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 於 pH=3.99 及 5.49 ,  $k_{obs}$  與維他命 C 濃度

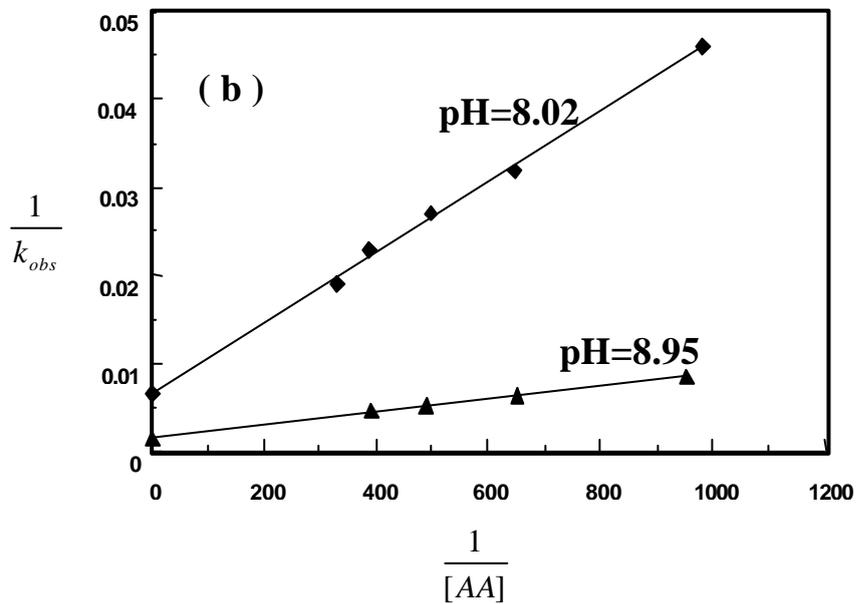
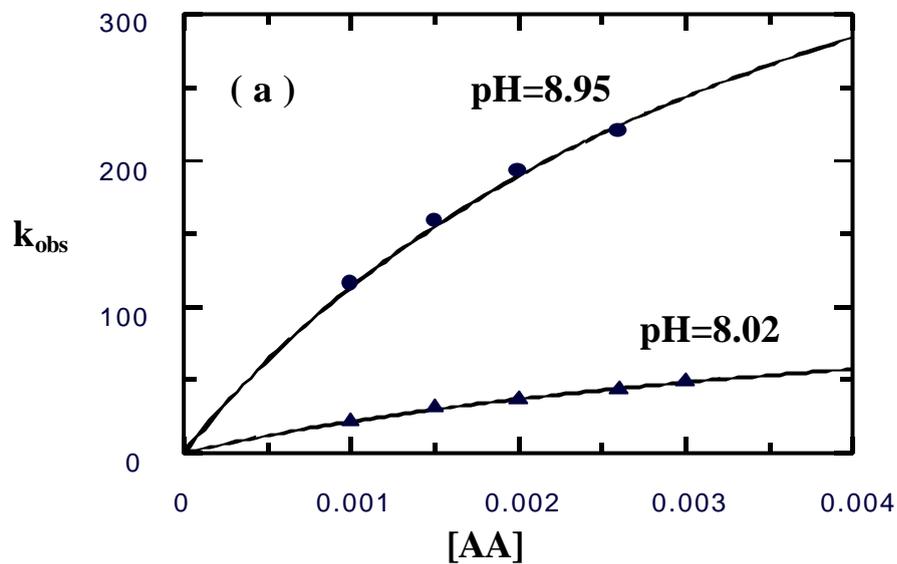
線性關係圖

表五、不同 pH 下， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  之還原速率常數

pH	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	$k_{\text{et}}, \text{s}^{-1}$	$Q_{\text{IP}}, \text{M}^{-1}$
3.99	$(4.83 \pm 0.07) \times 10^2$ <sup>a</sup>		
5.49	$(1.41 \pm 0.03) \times 10^3$ <sup>a</sup>		
8.02	$(2.58 \pm 0.07) \times 10^4$ <sup>b</sup>	$(1.29 \pm 0.03) \times 10^2$	$(2.00 \pm 0.17) \times 10^2$
8.95	$(1.42 \pm 0.05) \times 10^5$ <sup>b</sup>	$(5.75 \pm 0.20) \times 10^2$	$(2.47 \pm 0.03) \times 10^2$

a.  $k_{\text{obs}} = k[\text{AA}]$

b.  $k = k_{\text{et}} Q_{\text{IP}}$



圖十二、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  於 pH=8.02 及 8.95 ,  $k_{obs}$  與維他命 C 濃度

非線性關係圖

(a)  $k_{obs}$  vs [AA]

$$(b) \quad \frac{1}{k_{obs}} \text{ vs } \frac{1}{[AA]}$$

產生，因此藉觀測  $\lambda_{max}=513\text{nm}$  的生成測量不同[AA]濃度下還原反應之  $k_{obs}$  列於表六， $k_{obs}$  與[AA]濃度呈線性關係，如圖十三所示，以線性最小平方差方法分析  $k_{obs}=k[AA]$ ，得不同酸性條件下之  $k$  值，結果列於表七， $k$  值與 $[H^+]$ 的關係為非線性關係與  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  錯合物的情況相同，如圖十四所示，以非線性最小平方差分析式(7)，得  $a=5.02\pm 0.38$ 、 $b=1.60\pm 0.01$ 。

## 2. pH=4.00、 5.50

$[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$  之吸收光譜會受 pH 的改變影響，因此還原反應動力學必須先測量其吸收光譜，在不同[AA]濃度下還原反應之  $k_{obs}$  列於表八， $k_{obs}$  與[AA]濃度呈線性關係，如圖十五所示，以線性最小平方差方法分析  $k_{obs}=k[AA]$ ，分別可求得之  $k$  值亦列於表八。

## 三、電化學

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-/3-}$  (L=CN、 4,4'-bpy)之環路伏安圖，皆同時呈現有氧化還原波，如圖十六、十七所示，顯示所有錯合物均屬於單電子可逆氧化還原過程， $E_{1/2}$  結果列於表九。

表六、酸性條件下， $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$  錯合物還原反應之  $k_{\text{obs}}$ <sup>a</sup>

$[\text{H}^+]$ , M	$10^3[\text{AA}]$ , M	$10^2k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$	$[\text{H}^+]$ , M	$10^3[\text{AA}]$ , M	$10^2k_{\text{obs}}$ , $\text{s}^{-1}$
<b>0.01</b>	1.14	19.5±0.1	<b>0.06</b>	2.14	7.84±0.10
	2.13	35.6±0.1		3.05	9.74±0.08
	3.06	49.3±0.1		4.10	13.8±0.1
	4.21	69.6±0.1		5.08	16.7±0.1
	5.04	83.2±0.2			
<b>0.02</b>	1.12	10.5±0.1	<b>0.07</b>	1.12	3.83±0.03
	2.08	18.0±0.1		2.04	5.99±0.05
	3.05	25.8±0.1		3.06	8.64±0.05
	4.08	34.2±0.1		4.07	10.8±0.1
	5.07	43.2±0.1		5.18	13.6±0.1
<b>0.03</b>	1.08	7.21±0.08	<b>0.08</b>	1.03	2.97±0.05
	2.06	11.9±0.1		2.12	5.39±0.05
	3.07	18.8±0.1		3.13	7.41±0.0
	4.01	23.5±0.1		4.13	10.3±0.1
	4.98	29.1±0.1		5.36	13.0±0.1
<b>0.04</b>	1.12	5.90±0.08	<b>0.09</b>	1.00	2.80±0.04
	2.01	9.90±0.09		2.01	5.04±0.06
	3.06	14.3±0.1		3.03	6.89±0.05
	4.08	18.7±0.1		4.05	8.94±0.05
	5.08	22.5±0.1		5.05	10.5±0.1
<b>0.05</b>	1.01	4.67±0.09	<b>0.10</b>	1.03	2.43±0.04
	2.15	8.34±0.07		2.01	4.49±0.05
	3.27	12.4±0.1		3.04	6.28±0.04
	4.03	14.9±0.1		4.24	8.58±0.08

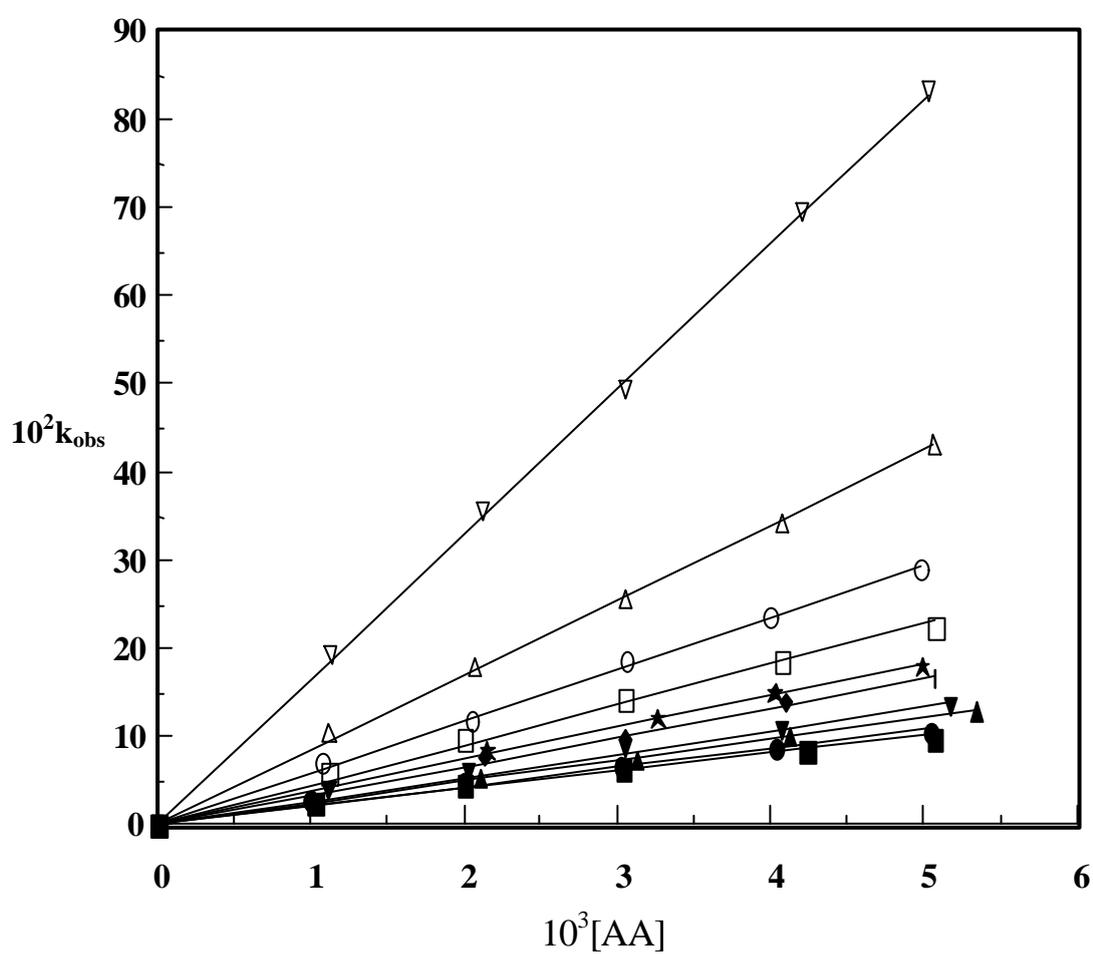
5.00

18.2±0.1

5.07

9.75±0.09

a.  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})^{2-}] \cong 1 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $\mu = 0.5 \text{M}(\text{LiClO}_4)$ ,  $T = 25$



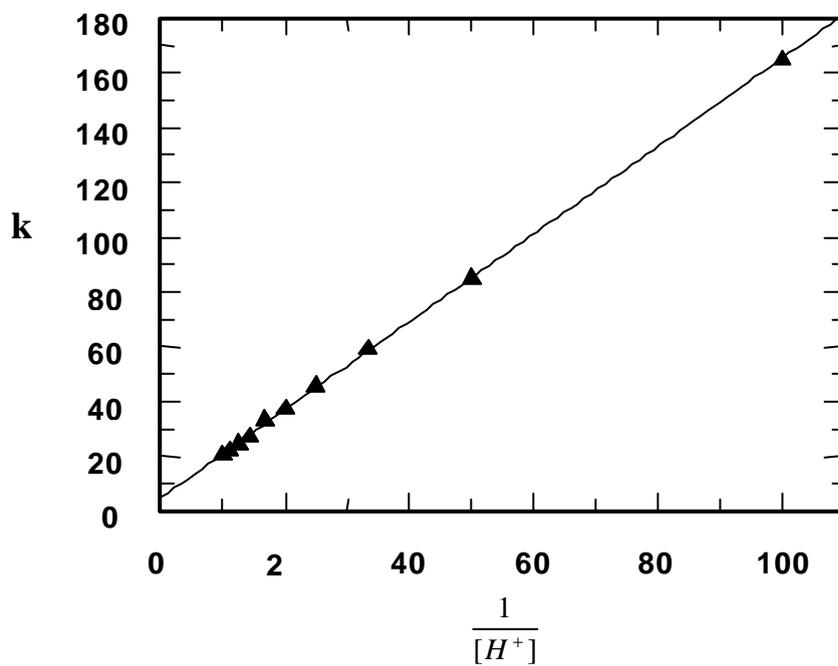
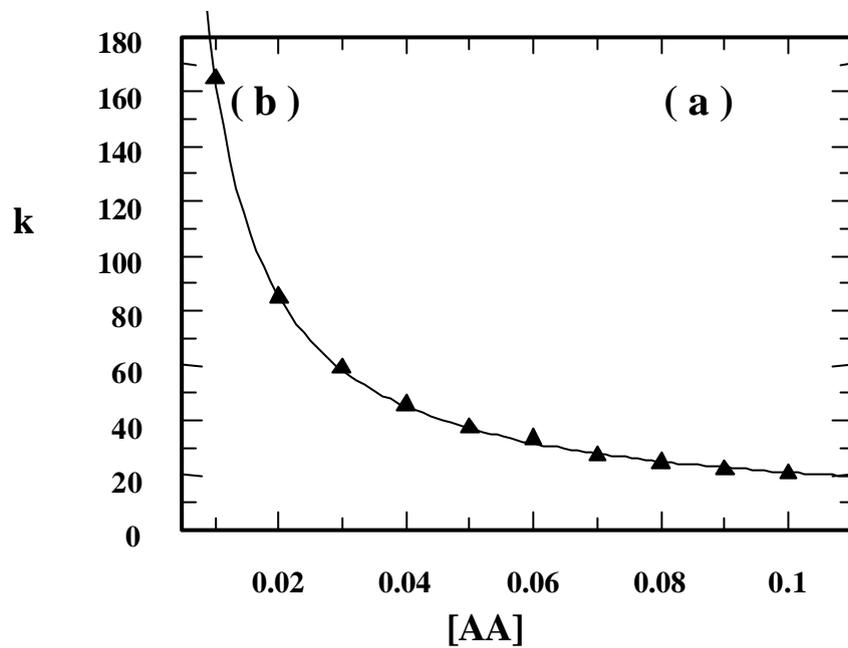
1. 0.10M 2. 0.09M 3. 0.08M 4. 0.07M 5. 0.06M  
6. 0.05M 7. 0.04M 8. 0.03M 9. 0.02M 10. 0.01M

圖十三、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$ 之  $k_{\text{obs}}$  與維他命 C 濃度線性關係圖

表七、不同酸性下  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$  之還原速率常數  $k$

$[\text{H}^+]$ , M	$k$ , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.01	164.8±0.8
0.02	85.26±0.67
0.03	59.10±0.67
0.04	45.66±0.80
0.05	37.08±0.36
0.06	33.27±0.58
0.07	27.04±0.65
0.08	24.50±0.35
0.09	21.95±0.63
0.10	20.72±0.43

a.  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})^{2-}] \cong 1 \times 10^{-4} \text{M}$ ,  $\mu = 0.5 \text{M}(\text{LiClO}_4)$ ,  $T = 25$



圖十四、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$  錯合物還原之  $k$  與  $[\text{H}^+]$  關係圖

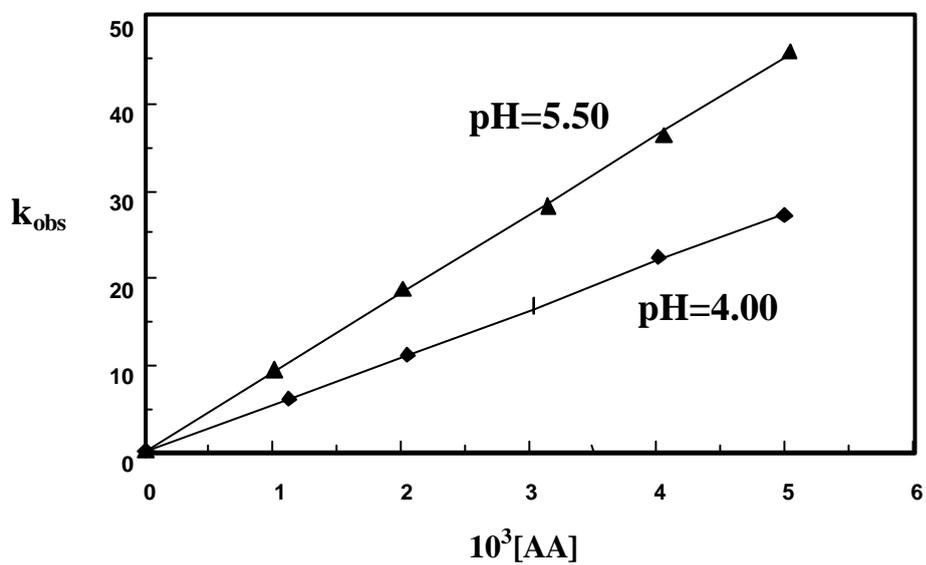
(a)  $k$  vs  $[\text{H}^+]$

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

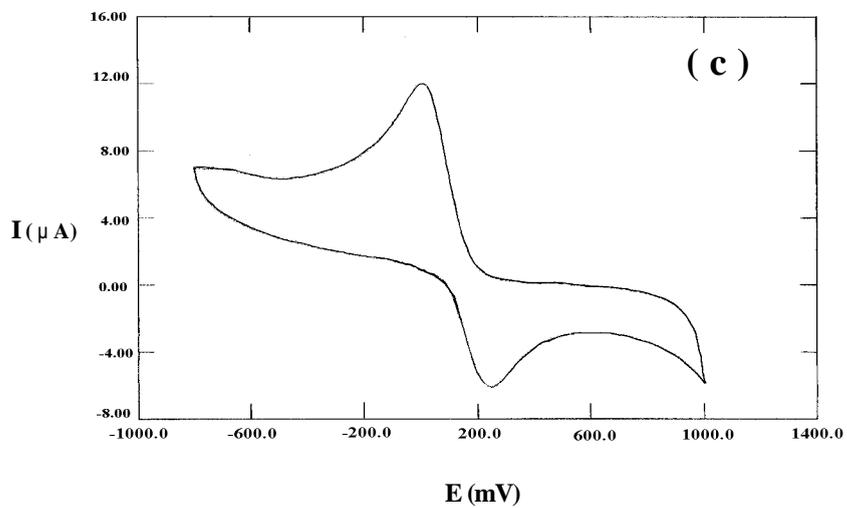
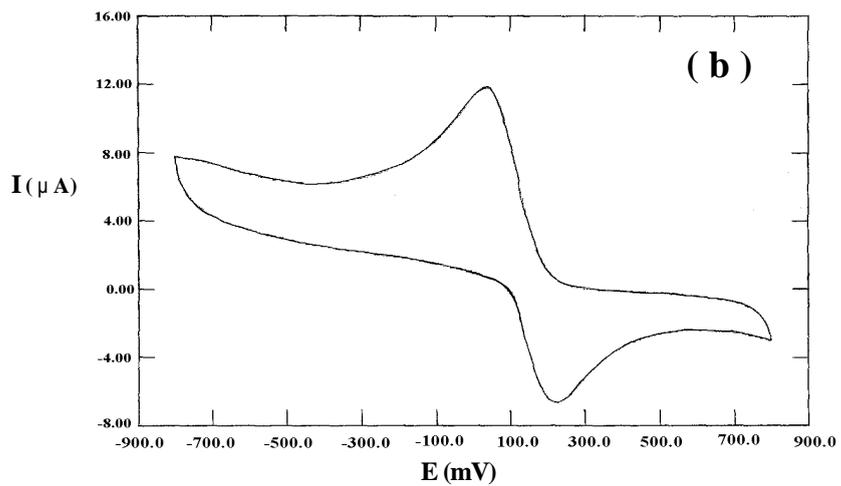
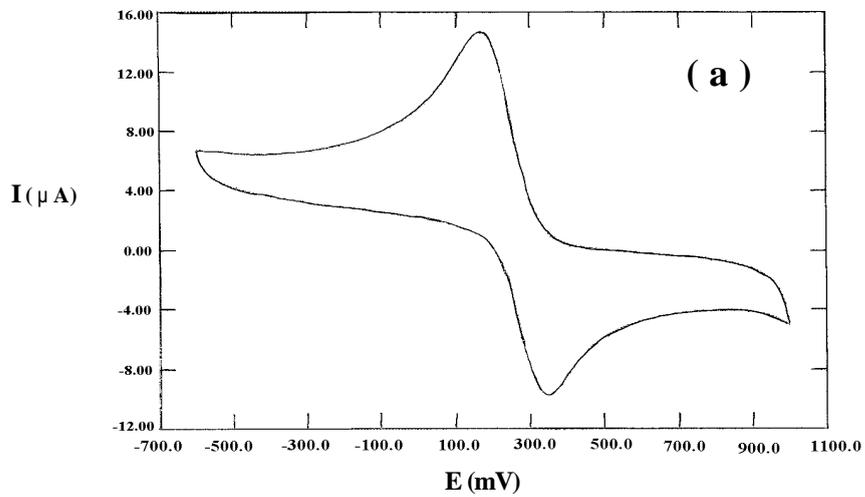
表八、於 pH 下，不同維他命 C 濃度下  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$  之還原反應觀測速率常數  $k_{\text{obs}}$  及  $k^a$

	$10^3[\text{AA}], \text{M}$	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	$k, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
<b>pH = 4.00</b>	1.13	$6.05 \pm 0.01$	$(5.45 \pm 0.03) \times 10^3$
	2.06	$11.0 \pm 0.1$	
	3.03	$16.8 \pm 0.1$	
	4.02	$22.2 \pm 0.1$	
	5.01	$27.0 \pm 0.1$	
<b>pH = 5.50</b>	1.01	$9.37 \pm 0.02$	$(9.06 \pm 0.04) \times 10^3$
	2.02	$18.7 \pm 0.1$	
	3.15	$28.3 \pm 0.1$	
	4.07	$36.5 \pm 0.1$	
	5.05	$46.0 \pm 0.1$	

a.  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-} \cong 1 \times 10^{-4} \text{M}$  ,  $\mu = 0.5 \text{M}(\text{LiClO}_4)$  ,  $T=25$

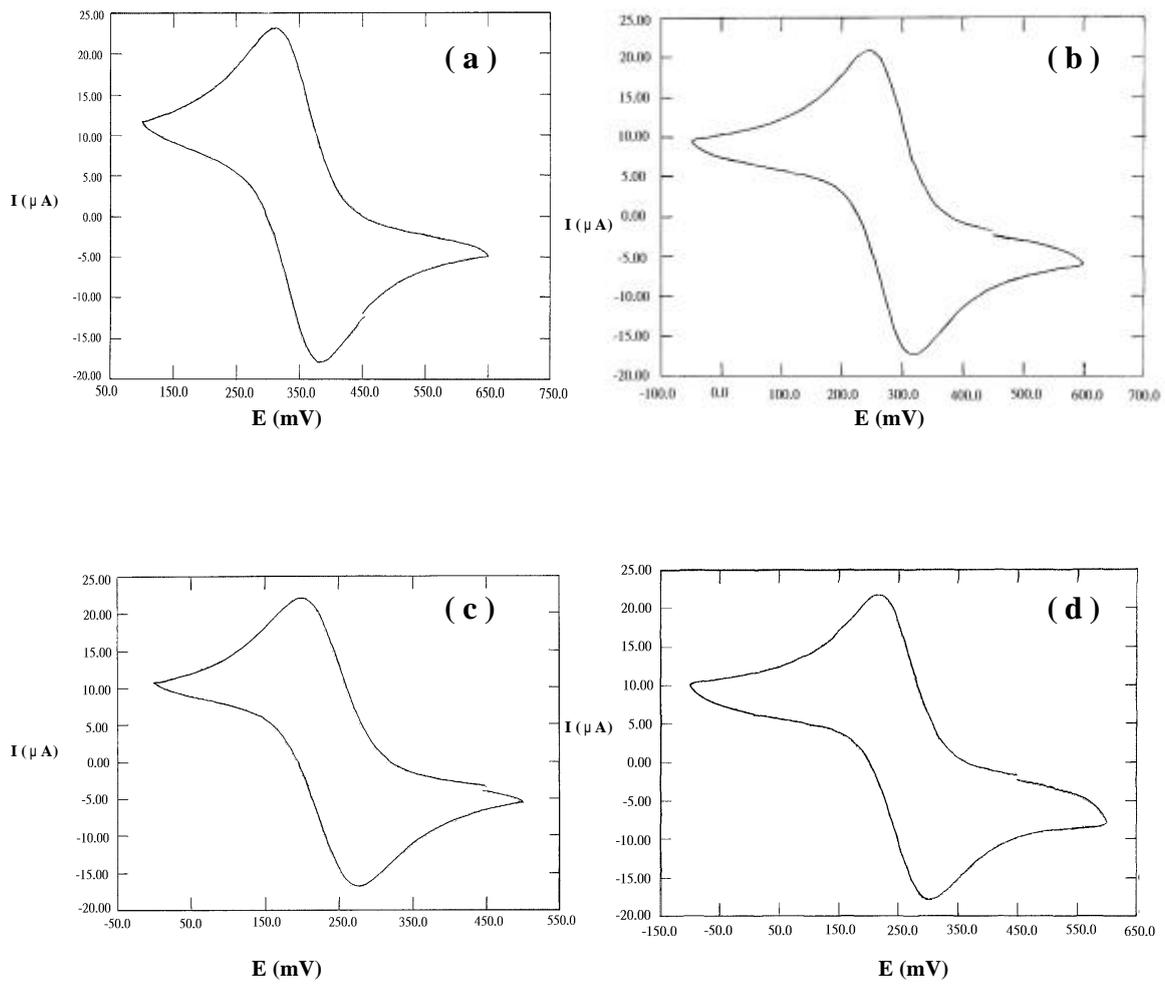


圖十五、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$ 於 pH=4.00 及 5.50 ,  $k_{obs}$  與維他命 C 濃度線性關係圖



### 圖十六、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 錯合物的環路伏安圖

( a ) pH=1.00 , ( b ) pH=4.00 , ( c ) pH=8.00 , 掃瞄時間：100(mV/sec)



### 圖十七、 $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$ 錯合物的環路伏安圖

(a) pH=1.00 , (b) pH=4.00 , (c) pH=5.50 (d) pH=8.00 , 掃瞄時間：150(mV/sec)

表九、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$  錯合物之還原電位

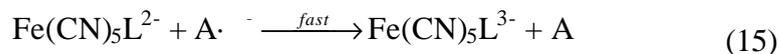
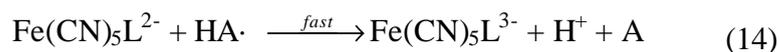
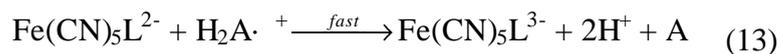
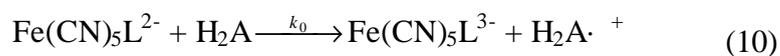
Complex	pH	$E_{1/2}$ Volt(vs. NHE)
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	1.00	0.50
	4.00	0.37
	8.00	0.37
$[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-/3-}$	1.00	0.59
	4.00	0.50
	5.50	0.50
	8.00	0.50

## 第四章 討論

### 一、 還原反應動力學

如前所述，維他命 C 為雙質子酸，隨溶液中 pH 的改變而以不同型式存在，而且所有熱力學及動力學性質，也隨不同形式的酸而有顯著的差異，維他命 C 在不同型式之熱力學及動力學參數列於表十。

由於  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$  對取代反應為惰性之錯合物，也沒有額外可供鍵結的位置，因此與維他命 C 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



根據此反應機構，反應速率式為

表十、Ascorbic acid 之熱力學及動力學參數

	pK
$\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{H}^+$	4.08 <sup>42</sup>
$\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$	11.34 <sup>43</sup>
	$E_{1/2}, \text{V}^{28}$
$\text{H}_2\text{A}^{\cdot+} + e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}$	1.17
$\text{HA}^{\cdot} + e \rightleftharpoons \text{HA}^-$	0.71
$\text{A}^{\cdot-} + e \rightleftharpoons \text{A}^{2-}$	0.015
	$k_{\text{ex}}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1} \text{ }^{28,31}$
$\text{H}_2\text{A} + \text{H}_2\text{A}^{\cdot+} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^{\cdot+} + \text{H}_2\text{A}$	$2.0 \times 10^3$
$\text{HA}^- + \text{HA}^{\cdot} \rightleftharpoons \text{HA}^{\cdot} + \text{HA}^-$	$1.0 \times 10^6$
$\text{A}^{2-} + \text{A}^{\cdot-} \rightleftharpoons \text{A}^{\cdot-} + \text{A}^{2-}$	$2.0 \times 10^5$

$$-\frac{d[Fe(III)]}{dt} = k_{obs}[Fe(III)] \quad (16)$$

$$k_{obs} = 2k[H_2A] \quad (17)$$

$$k = \frac{k_0[H^+]^2 + k_1Ka_1[H^+] + k_2Ka_1Ka_2}{[H^+]^2 + Ka_1[H^+] + Ka_1Ka_2} \quad (18)$$

由式(17)中之 2 為統計因子( statistical factor ) , 乃為考慮兩電子的還原。

## 1. pH 1~2



從表十中之  $Ka_1$  ,  $Ka_2$  得 , 在此範圍  $[H^+] \gg Ka_1$ 、  $Ka_2$  , 式(18)可簡化為

$$k = \frac{k_0[H^+] + k_1Ka_1}{[H^+]} \quad (19)$$

從非線性最小平方差分析式(7)所得 a、 b 值 , 並帶入  $Ka_1=8.32 \times 10^{-5}$  得  $k_0$  及  $k_1$  值列於表十一

## 2. pH 4~6

表十顯示  $k_0[H^+]^2 + k_2Ka_1Ka_2 \ll k_1Ka_1Ka_2$  , 且  $Ka_1Ka_2 \ll [H^+]^2 + Ka_1[H^+]$  ,

因此式(18)可簡化為

$$k = \frac{k_1Ka_1[H^+]}{[H^+] + Ka_1} \quad (20)$$

$Ka_1$  及表五、表八中 pH=4.00 及 5.00 之 k 值 , 求得  $k_1$  值 , 當 L=CN 時 , 分別為  $(5.38 \pm 0.08) \times 10^2$  及  $(7.3 \pm 0.2) \times 10^2 M^{-1} s^{-1}$  , 兩者相當接近 , 當

L=4,4'-bpy 時，應可同時代表在此條件下之  $k_1$  值，取其平均值結果亦列於表十一。

表十一、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$  錯合物之還原反應速率常數 <sup>a</sup>

ligand	$k_0, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$		$k_1, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$		$k_2, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	
	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.
CN <sup>-</sup>	0.42 ± 0.02 <sup>b</sup>		$(5.2 \pm 0.1) \times 10^2$ <sup>b</sup>	$1.95 \times 10^3$	$(9.62 \pm 0.06) \times 10^3$ <sup>d</sup>	$2.29 \times 10^7$
			$(6.4 \pm 0.1) \times 10^2$ <sup>c</sup>	$1.72 \times 10^2$		
4,4'-bpy	2.52 ± 0.2 <sup>b</sup>	4.81 <sup>e</sup>	$(9.62 \pm 0.06) \times 10^3$ <sup>b</sup>	$5.93 \times 10^4$		$6.4 \times 10^8$
			$(5.37 \pm 0.03) \times 10^3$ <sup>c</sup>	$1.13 \times 10^4$		

a.  $\mu = 0.5\text{M}$  ( $\text{LiClO}_4$ ) , T=25

b.  $[\text{H}^+] = 0.01 \sim 0.1\text{M}$

c. pH=4.00 及 pH=5.50 所得  $k_1$  之平均值

d. pH=8.00 及 pH=9.00 所得  $k_2$  之平均值

e. 以  $E_{1/2}(\text{H}_2\text{A}^+/\text{H}_2\text{A}) = 1.01\text{V}$  計算

### 3. pH 8~9

$k_0[H^+]^2 \ll k_1Ka_1[H^+] + k_2Ka_1Ka_2$ , 且  $Ka_1[H^+] \ll [H^+]^2 + Ka_1Ka_2$ , 此時式(18)

可簡化為

$$k = k_1 + \frac{k_2Ka_2}{[H^+]} \quad (21)$$

從表五我們發現, 在此條件下,  $k$  較  $k_1$  值大上兩次幕以上, 因此式(21)

中之  $k_1$  可以忽略, 如式(22)表示

$$k = \frac{k_2Ka_2}{[H^+]} \quad (22)$$

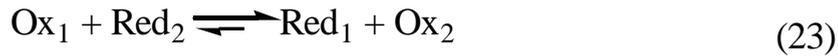
代入表五中 pH=8.02 及 8.95 之  $k$  值, 求得  $k_2$  值分別為  $(2.52 \pm 0.07) \times 10^7$  及  $(1.54 \pm 0.06) \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$ , 取平均值結果亦列於表十一。

從表十一, 我們發現  $Fe(CN)_6^{3-}$  錯合物在 pH=3.99 及 5.49 時還原所得  $k_1$  值與  $[H^+] = 0.01 \sim 0.10 M$  時所得結果相當一致, 其間些微的差距主要乃 pH 測量之誤差所導致, pH=8.02 及 8.95 時還原所得之  $k_2$  亦皆一致, 但  $[Fe(CN)_5(4,4'-bpy)]^{2-}$  在 pH=4.00 及 5.50 時所得之  $k_1$  值則與酸性條件下所得結果有相當大的出入, 主要原因乃在,  $[H^+] \geq 0.01 M$  時, Fe(III)錯合物以  $[Fe(CN)_5(4,4'-bpyH)]^-$  形式存在, 而當 pH  $\geq 4.85$  時, 則為  $[Fe(CN)_5(4,4'-bpy)]^{2-}$  形式, 因此所得結果無法比較, 另外在 pH=8.00 與 9.00, 反應速率相當快, 無法在實驗上求得。

## 二、Marcus Theory

由於  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-} - \text{H}_2\text{A}$  系統屬外圈電子轉移反應，而外圈電子轉移反應的特色，便是結果可以 Marcus 理論加以印證或修正。

根據 Marcus 理論<sup>44,45</sup>，氧化還原反應(式(23))



外圈電子轉移反應速率常數為

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

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

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

$$w_{ij} = \frac{z_i z_j e^2}{D_s a_{ij} \left(1 + \mathbf{b} a_{ij} \mathbf{m}^2\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (27)$$

$$\mathbf{b} = \left(\frac{8N\mathbf{p}e^2}{1000D_s kT}\right)^{1/2} \quad (28)$$

$k_{11}$ 、 $k_{22}$  為氧化劑及還原劑之自身電子轉移反應速率常數， $w_{11}$ 、 $w_{22}$  為相對的 work terms， $w_{12}$ 、 $w_{21}$  為式(23)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(closes approach distance) , 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 ,  $\mu$  為離子強度 ,  $N$  為亞佛加厥常數。

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-/3-}$  錯合物的自身電子轉移速率( $k_{22}$ )分別為  $9.6 \times 10^3 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (  $\text{L}=\text{CN}^-$  )、  $4.0 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (  $\text{L}=4,4'\text{-bpy}$  ) , 半徑  $g_{\text{H}_2\text{A}} = 3.5 \times 10^{-8} \text{cm}$ 、  $g_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}} = 4.5 \times 10^{-8} \text{cm}$ 、  $g_{\text{Fe}(\text{CN})_5,4,4'\text{-bpy}^{2-}} = 5.0 \times 10^{-8} \text{cm}$  , 而  $K_{12}$  可由在不同 pH 條件下  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-/3-}$  (表九) 及  $\text{H}_2\text{A}$ (表十)之還原電位依 Nerst 方程式求得 , 在水溶液中 25 條件下 , Nerst 方程式可以式(28)表示

$$\Delta E = E_{1/2}^{\text{Ox}} - E_{1/2}^{\text{red}} = 0.0591 \times \log K_{12} \quad (29)$$

根據以上數據 , 我們可以 Marcus 理論分析  $\text{H}_2\text{A}$  還原反應  $k_0$ 、  $k_1$  及  $k_2$  值。

## 1. pH 1~2

$k_0$  為式(10)之反應速率常數 ,  $\text{H}_2\text{A}$  為酸性溶液中 , 如表九所示 , 當  $\text{L}=\text{CN}$ 時 ,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 之還原電位在酸性溶液中較中性溶液高出 0.13V , 此差距乃是由於  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 質子化之故 , 導致還原後  $\text{Fe}(\text{II})$ 氧化狀態因 MLCT 回饋鍵結能增加而較未質子化錯合物為穩定之故 , 事實上 ,  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ 錯合物  $\text{CN}$ 質子化之  $\text{pK}_a$  均在 1.9~2.6 之間<sup>46</sup> ,  $\text{Fe}(\text{III})$  則將更小 , 因此在酸性溶液中鐵氰錯合物以  $\text{HFe}(\text{CN})_6^{2-}/\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-}$ 形式存在 , 從錯合物及 ascorbic acid 之半徑、

電荷利用式 (25)~(27) 求得  $W_{12}=3.45 \text{ kcal mole}^{-1}$ ，從表九及十  $E_{1/2}(\text{HFe}(\text{CN})_6^{2-}/\text{HFe}(\text{CN})_6^{3-})$  及  $E_{1/2}(\text{H}_2\text{A}^+/\text{H}_2\text{A})$  求得  $K_{12}=4.41 \times 10^{-9}$ ，將以上所得數據代入式(23)、(24)得  $f_{12}=7.37 \times 10^{-3}$ ， $k_0=2.73 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ， $k_1=1.95 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ， $k_1$  較實驗值 ( $5.15 \times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) 大 3.8 倍，尚稱合理，但  $k_0$  則較實驗值小了兩次冪，如此大的差異我們認為可能是  $\text{H}_2\text{A}^+/\text{H}_2\text{A}$  還原電位差異所引起，表十所列  $\text{H}_2\text{A}^+/\text{H}_2\text{A}$  還原電位乃以間接方法從 hydroquinone 的解離常數<sup>47</sup> 推測而得的，可能不是很準確，Kimura 等<sup>28</sup> 曾探討在酸性溶液中  $\text{H}_2\text{A}$  還原  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$  之反應動力學得  $k_0=1.7 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，但若以  $E_{1/2}(\text{H}_2\text{A}^+/\text{H}_2\text{A})=1.17\text{V}$ ，則 Marcus 理論計算值為  $2.0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，相差一次冪之多，若以我們測得的  $k_0(0.42 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})$  代入 Marcus 處理，則求得  $\text{H}_2\text{A}^+/\text{H}_2\text{A}$  之還原電位為 1.01V，再以此值嘗試  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} - \text{H}_2\text{A}$  系統之 Marcus 理論計算值，得  $k_0=4.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，與實驗值頗為一致，因此我們相信，以  $E_{1/2}=1.01\text{V}$  較能代表  $\text{H}_2\text{A}^+/\text{H}_2\text{A}$  還原電位實際值。當  $L=4,4'\text{-bpy}$  時，由於 4,4'-bpy 配位遠較 CN 容易質子化<sup>37</sup>，且質子化後產物具有相當強的拉電子能力，而使 CN 配位不易質子化，因此酸性溶液中，Fe(III) 以  $\text{Fe}(\text{CN})_5,4'\text{-bpyH}$  狀態存在，依與  $L=\text{CN}$  相同方法，求得 Marcus 理論值  $k_0=4.81 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、 $k_1=5.93 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  其中  $k_0$  與實驗值相當接近，但  $k_1$  則較實驗值 ( $9.62 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) 大了~6 倍，差異相當大，但因在一次冪

內，仍可接受。

## 2. pH=4.0 , 5.50

在此 pH 條件下當 L=CN時，鐵氰錯合物以  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  狀態存在，可從電化學結果進一步印證( $E_{1/2}=0.37\text{V}$ )，在這種情況下，如前法求得 Marcus 理論計算值  $k_1=1.7\times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，亦與實驗值  $(6.4\pm 0.1)\times 10^2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  尚稱一致，當 L=4,4'-bpy 時，由於 pH=5.5 及 8 之還原電位均為 0.50V，因此錯合物均以  $[\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})]^{2-}$  形式存在，依同樣方法求得  $k_1$  之 Marcus 理論計算值為  $k_1=1.13\times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，與實驗值  $(5.37\pm 0.03)\times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  亦 相 合

## 3. pH=8.02 , 8.95

如式(22)所示，在此條件只有  $k_2$  影響反應速率式，因此還原反應應以式(12)為主，L=CN 求得  $k_2$  之 Marcus 理論值為  $2.29\times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，與實驗平均值幾乎相同。當 L=4,4'-bpy 時，同樣可求得  $k_2$  之 Marcus 理論值為  $6.4\times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，以此值代入式(22)求得  $k=2.9\times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，當  $[\text{H}_2\text{A}]=1.0\times 10^{-3}\text{M}$  亦即在本實驗中最低之  $\text{H}_2\text{A}$  濃度， $k_{\text{obs}}=k_2[\text{H}_2\text{A}]=2.9\times 10^2 \text{ s}^{-1}$  或  $t_{1/2}=2.4\times 10^{-3}$  秒，已超越 stopped-flow 的時間尺度，這也是我們無法測得 pH=8 時的反應速率的原因。

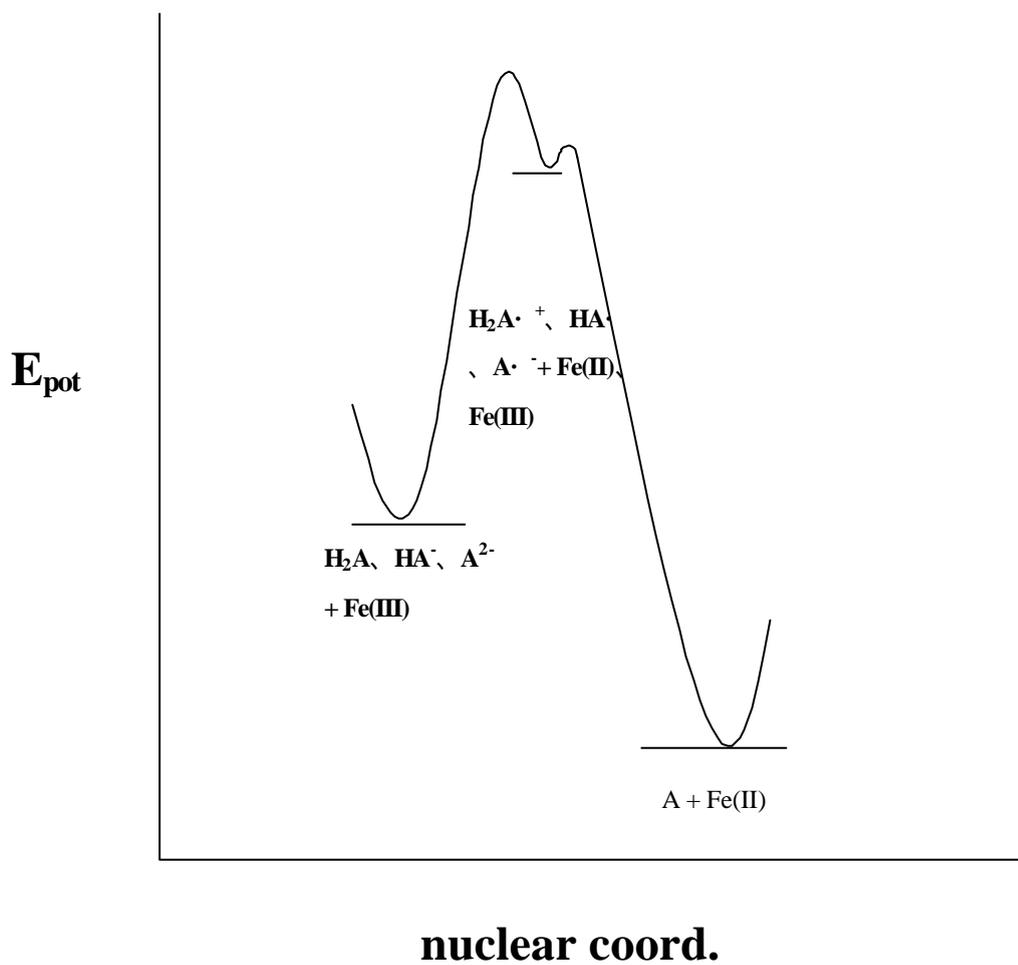
從以上分析，可以印證在不同 pH 條件下，我們所得的動力學結果與 Marcus 理論有相當的一致性，也進一步證實我們所推測的反應機構。

從表十一中，發現維他命 C 與  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$  錯合物之電子轉移反應速率受溶液之 pH 影響極大，以  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} - \text{H}_2\text{A}$  反應系統為例， $k_0 : k_1 : k_2 \cong 1 : 10^3 : 10^8$ 。根據 Marcus 理論(式(24))，我們得知影響反應速率因素有三，分別為 work term ( $W_{12}$ )，equilibrium barrier ( $K_{12}$ )及  $\text{H}_2\text{A}$  不同型式之 intrinsic reactivity ( $k_{ex}$ )，其中， $W_{12}$  分別求得為 3.45、2.91 及 1.44 kcal mole<sup>-1</sup>，或~2.4 : 2 : 1，明顯 work term 對反應速率的影響並不大，甚至還稍微有利於  $\text{H}_2\text{A}$  型態的反應，可見反應差異來自於 equilibrium barrier ( $K_{12}$ )及  $\text{H}_2\text{A}$  不同型式之 intrinsic reactivity ( $k_{ex}$ )， $\sqrt{k_{ex}K}$  分別為  $2.1 \times 10^{-3}$ 、1.0 及  $3.8 \times 10^5$ ，或~1 :  $10^3$  :  $10^8$ ，與  $k_0 : k_1 : k_2$  比相同。

Haim 等人<sup>31</sup>亦曾探討 $[\text{H}^+] = 0.01 \sim 0.10\text{M}$  條件下， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+} - \text{H}_2\text{A}$  系統的電子轉移反應，結果發現即使在酸性條件，仍然無法求得  $k_0$  值，換句話說，在酸性溶液中  $\text{HA}^-$  仍主導整個還原反應，我們亦可從 Marcus 理論探討其原因，以  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}$  為例， $g_{Ru} = 4.0 \times 10^{-8} \text{cm}^{48}$ ，

$k_{ex}^{Ru}=4.7\times 10^5 M^{-1} s^{-1}$ <sup>49</sup> ,  $E_{1/2}^{Ru}=0.32V$ <sup>50</sup> , 根據這些資料, 我們求得  $k_0$  及  $k_1$  分別為  $3.0\times 10^{-2}$  及  $3.8\times 10^2 M^{-1} s^{-1}$  , 根據此結果, 即使在  $[H^+]=0.10M$  ,  $\frac{k_1 K a_1}{k_0 [H^+]} \cong 11$  , 因此式(19)可簡化為  $k = \frac{k_1 K a_1}{[H^+]}$  ,  $k_0$  的影響幾乎可忽略。

另一有趣的現象, 也是我們在執行本論文研究才發現, 即從表十得知  $H_2A$ 、 $HA^-$ 、 $A^{2-}$ 之還原電位分別為 1.17、0.71、0.015V, 其中除  $A^{2-}$ 確構成良好的還原劑條件外, 以一般化合物而言, 似  $H_2A$  及  $HA^-$  如此高的還原電位, 幾已構成良好的氧化劑條件, 而  $H_2A$  及  $HA^-$  卻均為相當良好且常用之還原劑, 從我們探討結果, 我們認為最可能的原因, 除以維他命 C 為氧化劑無法獲得穩定之還原產物外, 最重要的乃是維他命 C 之氧化中間產物, 即單電子氧化之產物, 均為非常不穩定的自由基型態, 極易被進一步氧化成穩定的去氫抗壞血酸 (dehydroascorbic acid)之最後產物。 $H_2A$  還原反應位能圖如圖十八所示, 此獨特現象構成了極大的驅動力(driving force), 促使  $H_2A$  及  $HA^-$  反成良好的還原劑。



圖十八、 $\text{H}_2\text{A}$  還原反應位能圖

## 第五章 結論

- 1、 維他命 C 對  $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$  ( $\text{L}=\text{CN}^-$ , 4,4'-bpy) 還原反應隨溶液 pH 的增加而有明顯的增快,  $k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 10^3 : 10^8$ 。
- 2、 還原反應的差異主要導因於維他命 C 之 equilibrium barrier ( $K_{12}$ ) 及維他命 C 在不同型態中反應活性( $k_{ex}$ )。
- 3  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  在酸性溶液中的反應速率常數  $k_0$ , 進一步推測  $\text{H}_2\text{A}^+/\text{H}_2\text{A}$  之還原電位為 1.01V

## 參考文獻

1. S. S. Zilva, *Biochem. J.*, 18, 182 (1924)
2. S. S. Zilva, *Biochem. J.*, 18, 632 (1924)
3. S. S. Zilva, *Biochem. J.*, 23, 1199 (1929)
4. C. G. King, *Proc. Nutrit. Soc.*, 12, 219 (1953)
5. H. L. Sipple and C. G. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52, 470 (1930)
6. D. P. Grettie and C. G. King, *J. boil. Chem.*, 84, 771 (1929)
7. J. L. Svirbely, and A. Szent-Györgyi, *Biochem. J.*, 27, 279 (1933)
8. A. Szent-Györgyi and W. N. Haworth, *Nature, Lond.*, 24, 131 (1933)
9. W. N. Haworth, E. L. Hirst, J. K. N. Jones, and F. J. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1192 (1934)
10. J. Hvoslef, *Acta Chem. Scand.*, 18, 841 (1964)
11. J. Hvoslef, *Acta Crystallogr., Sect. B* 24, 23 (1968)
12. D. L. Sorby, *J. Pharm. Sci.*, 58, 788 (1966)
13. P. A. Seib and B. M. Tolbert, *Ascorbic Acid : Chemistry, Metabolism, and Uses ; American Chemical Society : Washington, D.C. 1982.*
14. D. M. Bryan, S. D. Pell, R. Kumar, M. J. Clarke, V. Rodriguez, M. Sherban and J. Charkoudian, *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1498 (1988)
15. L. Michaelis, *J. Biol. Chem.*, 96, 703 (1932)

16. K. M. Laeoff, R. W. Fessenden and R. H. Schuler, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 9062 (1972)
17. A. E. Martell, R. M. Smith, "Critical Stability Constants" ; Plenum Press : New York, 3, 264 (1979)
18. J. Hovslef, *Acta Crystallogr., Sect. B* 28, 916 (1972)
19. H. Albers, E. Müller, and H. Dietz, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., 334, 243 (1963)
20. J. Hvoslef and B. Pedersen, *Acta Chem. Scand., Ser. B* 33, 503 (1979)
21. K. Pfielstucker, F. Marx and M. Bockisch, *Carbohydr. Res.*, 45, 269 (1975)
22. M. M. Taqui Khan and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4176 (1967)
23. M. M. Taqui Khan and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7104 (1967)
24. A. O. Dekker and R. G. Dickinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 2165 (1940)
25. G. A. Hamilton, *Adv. Enzymol. Delat. Subj. Biochem.*, 32, 55 (1969)
26. U. S. Mehrotra, M. C. Agrawal and S. P. Mushran, *J. Phy. Chem.*, 75, 1996 (1969)
27. E. Pelizzetti, E. Mentasti and E. Pramauro, *Inorg. Chem.*, 17, 1181 (1978)
28. D. H. Macartney and N. Sutin, *Inorg. Chim. Acta.*, 74, 221 (1983)
29. E. Pelizzetti, E. Mentasti and E. Pramauro, *Inorg. Chem.*, 15, 1898 (1976)
30. S. K. Saha, M. C. Ghosh and E. S. Gould, *Inorg. Chem.*, 31, 5439

- (1992)
31. M. J. Akhtar and A. Haim, *Inorg. Chem.*, 27, 1608 (1988)
32. P. C. Ford, De F. Rudd, G. Gaunder and H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 1197 (1968)
33. R. E. Shepherd and H. Taube, *Inorg. Chem.*, 12, 1392 (1973)
34. H. E. Toma and J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 12, 1039 (1973)
35. H. E. Toma and J. M. Malin, *Inorg. Chem.*, 12, 2080 (1973)
36. G. Brauer, “*Handbook of preparative Inorganic Chemistry*” Vol. 2, and ed., Academic Press, New York, N. Y., 9, 1511 (1965)
37. A. Yeh and A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 269 (1985)
38. J. Phillips, A. Haim, *Inorg. Chem.*, 19, 1616 (1980)
39. D. A. Dows, W. K. Wilmarth and A. Haim, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 21, 33 (1961)
40. G. W. Franco and H. Taube, *Inorg. Chem.*, 17, 571 (1978)
41. M. L. Chen and A. Yeh, *J. Chin. Chem. Soc.*, 48, 849 (2001)
42. M. Kimura, M. Yamamoto, and S. Yamabe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 423 (1982)
43. N. H. Williams and J. K. Yandell, *Aus. J. Chem.*, 35, 1133 (1982)
44. R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 15, 155 (1964)
45. R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta.*, 811, 265 (1985)
46. J. M. Malin and R. C. Koch, *Inorg. Chem.*, 17, 752 (1978)
47. E. Pelizzetti, E. Mentasti and E. Baiocchi, *J. Phys. Chem.*, 81, 2979 (1976)
48. M. H. Chen, S. Lee, S. Liu and A. Yeh, *Inorg. Chem.*, 35, 2627 (1996)
49. G. M. Brown, H. J. Krentzien, M. Abe and H. Taube, *Inorg. Chem.*, 18, 409 (1979)

50. U. Fürholz and A. Haim, *J. Phys. Chem.*, 90, 3686 (1986)