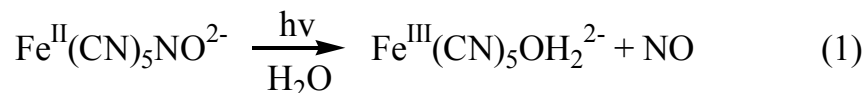


一、引言

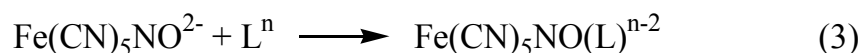
近幾十年來，過渡金屬與生物分子所形成之錯合物方面的探討，隨著生物無機的蓬勃發展，已發展成一引人注目的研究領域¹，亞硝醯五氰鐵(II)錯合物， $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ ，在化學史上不同時期都曾引起化學家們的研究興趣²。1910~1930 年間，義大利化學家 scagliarini 及 cambi 基本上主導了這方面研究，他們利用 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與不同鹼反應合成並鑑定不少新的化合物³⁻⁵。

在七十年代，Dorza 與 Beck 將 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 應用到生物系統上⁶，以探討核鹼 (nucleic base) 與 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 所進行的硝化反應，引起化學家的注意，之後 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與核酸反應才再度引起興趣，主要發現 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與血中 H5 oxyhemoglobin 結合形成 Methemoglobin 會自動分解出 Nitric oxide 及 Cyanide，Nitric oxide 會造成血壓下降。可以使用為外科手術的低血壓藥劑，及對突發性高血壓患者時，用作為改善心肌梗塞並提高心臟功能等⁷。其中探討較為深入為 Van Eldik 等，利用光譜方法研究錯合物 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與 L {L：嘌呤(purine)、嘧啶核鹼(pyrimidine nucleic bases)、核甘(nucleosides)、和 5'-單核甘酸(5'-mononucleotides)} 反應⁸，pH > 8 條件下照光，發現 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物會同時氧化與解離，中間產物為 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{OH}_2^{2-}$ ，而同樣在光照

下，再與 L 繼續作用形成 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{2-}$ 錯合物，皆為取代反應，反應式如(1)、(2)所示：



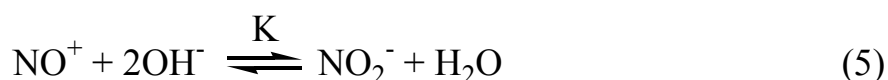
此外 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物另一有趣的現象在於加成反應上，如式(3)所示：



其中在右邊的 $(\text{NO})(\text{L})$ 處表示，L 可能經由 N 或 O 鍵結，在加成反應探討中以 $\text{L} = \text{OH}^-$ 作的最仔細，Cambi 和 Szegãö 最早以光譜方法⁹ 觀測 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物在鹼性溶液中的穩定性，結果發現錯合物與 OH^- 作用，形成 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}$ 產物，如式(4)：



之後其他實驗室分別就此反應進一步探討反應平衡常數¹⁰⁻¹²，結果雖然不完全相同，但彼此相當接近，其中以 Swinehart 結果最為完整¹²，所得平衡常數為 $K = 1.56 \times 10^6 \text{ M}^{-2}$ (25°C ， 1.0M NaCl)， ΔH° 及 ΔS° 分別為 $-16.2 \text{ kcal-mole}^{-1}$ 及 -26.1 eu 。他們發現的結果所以與其他實驗室不同，主要是受電解質性質及離子強度不同因素影響，另外，Swinehart 比較式(4)與 $\text{NO}^+ - \text{OH}^-$ 系統²，式(5)：



結果發現式(5)平衡常數為 $2.3 \times 10^{31} \text{ M}^{-2}$ (20°C)²，較式(4)的 K 值相差大了 25 次幕，可見在 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物中，由於 $\text{Fe}(\text{II}) \rightarrow \text{NO}^+$ 之回饋鍵結減低了 NO^+ 上 N 之親電子性，而使 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物提供低酸性溶液中探討 NO^+ 性質的機會，但式(5)平衡常數太大， NO_2^- 必須在極高的 $[\text{H}^+]$ 濃度，方能形成足夠偵測的 NO^+ 濃度。

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}$ 錯合物在水溶液中並不穩定，形成之後將會繼續進行解離反應，如式(6)所示：



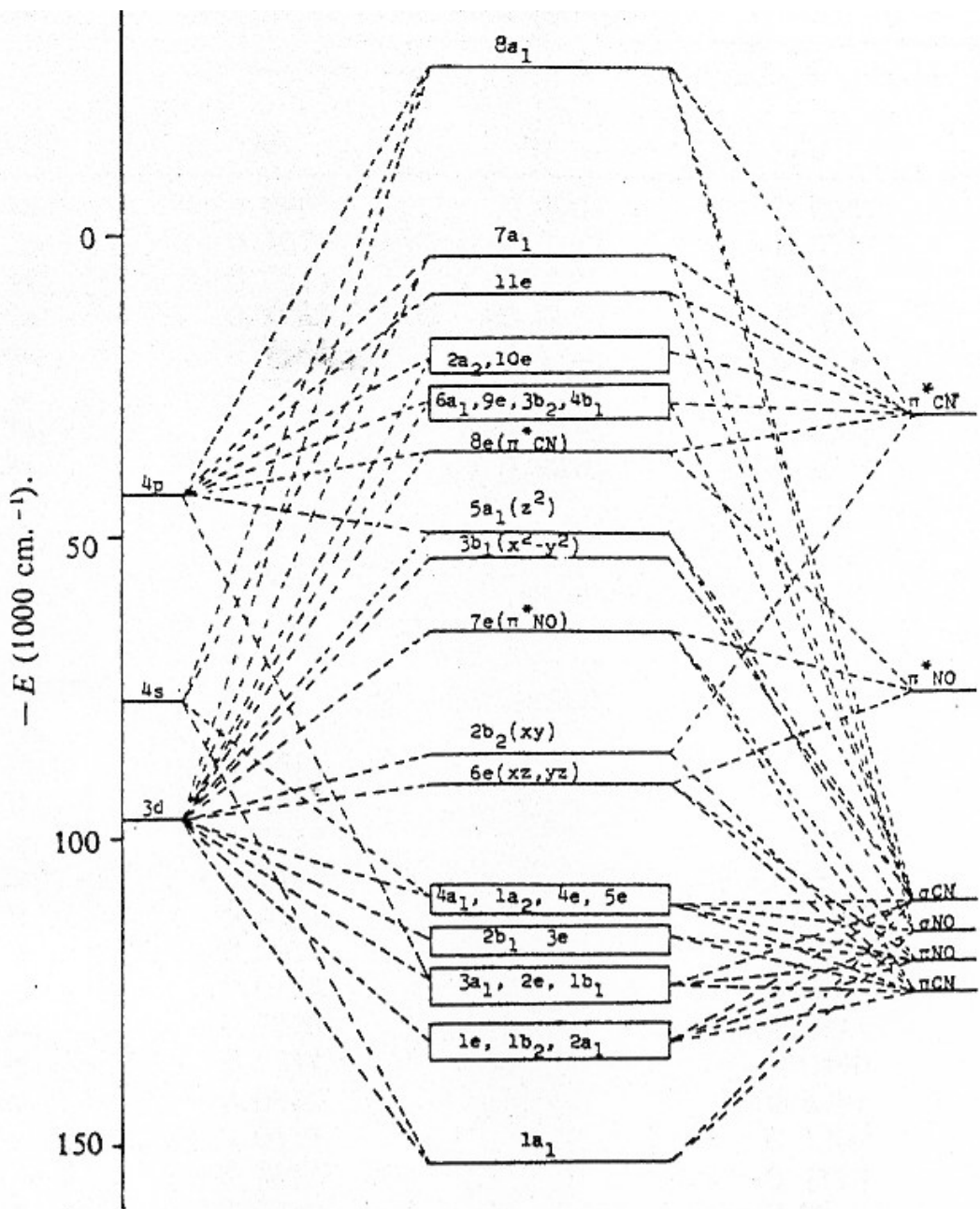
式(6)平衡常數為 $3.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2}$ 。在 ^{18}O 同位素實驗¹³ 及 IR 光譜結果¹⁴ 均顯示 NO_2^- 乃透過 N 與 $\text{Fe}(\text{II})$ 鍵結，顯示式(4)反應中 OH^- 直接接於 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 上之 N，此乃反應速率決定步驟。

由於 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物的光譜及化學性質主要深受 NO^+ 配位之影響，所以其錯合物的電子結構及晶體構造也特別被重視。在 1963 年， $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶體結構已被鑑定出來¹⁶，屬斜方晶體(Orthorhombic)， P_{mmm} 空間群。而 $\text{Fe}-\text{N}$ 的鍵距為 $1.63 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ，在這相當短的 $\text{Fe}-\text{N}$ 鍵裡面，顯示具有相當程度之三鍵特性。 $\text{N}-\text{O}$ 鍵距為 $1.13 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ；五個 $\text{C}-\text{N}$ 的鍵距 $1.16 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ； $\text{Fe}-\text{C}$ 的鍵距

為 $1.90 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ，這表示位在 axial 上的一個 CN 與位在 equatorial 上的四個 CN，在結構上難以分辨。N—Fe—C equatorial 的鍵角為 96° ；Fe—N—O axial 的鍵角為 $178.3 \pm 1.3^\circ$ ，幾乎成一直線，相較於 Fe—C，Fe—N 顯得極短的鍵距，顯示此應為 $\text{Fe} \equiv \text{NO}$ 的電子結構。此三鍵是由一個空的金屬 $d\sigma$ 軌域和 N 的孤對電子對形成 σ 鍵，設 Fe—N—O 為 Z 軸，則 $d\sigma$ 主要來自於 d_z^2 ，另有兩個 π 鍵則是利用 π_{NO}^* 軌域和填滿電子金屬離子的 $d\pi$ 軌域作用形成 $\text{Fe} \equiv \text{NO}$ 性質的鍵結，根據此電子結構可預測 Fe—N—O 鍵角應為 180° ，與從晶體結構所得到的結果一致。

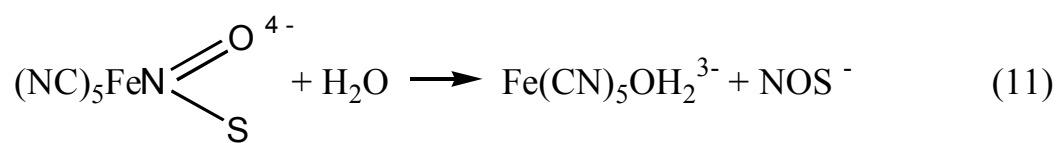
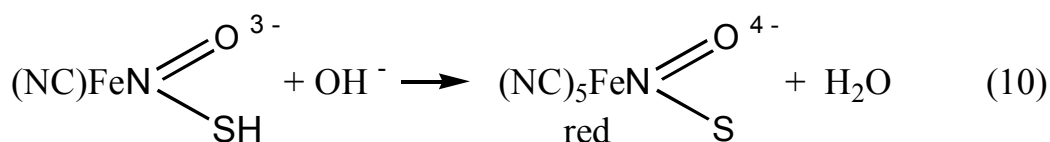
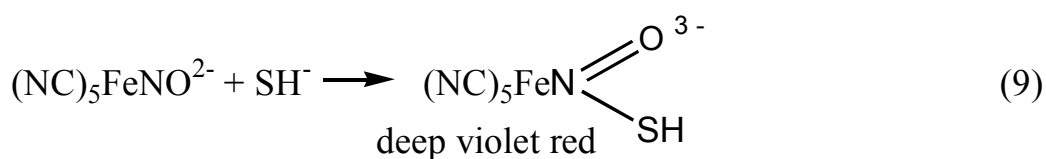
雖然有不少文獻中報導 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 在吸收光譜的結果，但對光譜的解釋並不明確¹⁷⁻²⁹，有相當大的爭論，而最主要的爭論在於軌域能階 (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 、 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 π_{NO}^*) 的順序上。Manoharan 和 Gray 針對 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 利用 SCCM—MO (Self-Consistent Charge and Configuration) 計算³⁰，圖一為所得分子軌域圖，兩個基態的最高填滿分子軌域(HOMO)為 $6e$ 和 $2b_2$ ， $(6e)^4(2b_2)^2$ ， $6e$ 軌域主要為 d_{xz} 和 d_{yz} ，其中含有 24.8% 是來自於 π_{NO}^* 軌域，有少部份是來自於 π_{CN} 、 π_{CN}^* 和 σ_{CN} ； $2b_2$ 有 84.5% 為 d_{xy} ，13.9% 的 π_{CN} 和 1.6% 的 π_{CN}^* 。最低未填滿分子軌域(LUMO) $7e$ ，包含有 72.5% 的 π_{NO}^* 和少數 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{xz} 、 σ_{CN} 、 π_{CN} 、 π_{CN}^* 軌域的貢獻。下兩個高分子軌域的主要貢獻來自 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 軌

域。因此，對於 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 的軌域能階順序應為 d_{xz} 、 $d_{yz} < d_{xy} < \pi_{\text{NO}}^*$
 $< d_{x^2-y^2} < d_{z^2}$ ，從 SCCC – MO 計算結果得知 $\text{Fe} \equiv \text{NO}$ 上的 π 鍵主要來
自於 d_{xz} 及 $d_{yz}(6e)$ 與 $\pi_{\text{NO}}^*(7e)$ 之金屬至配位回饋鍵結(back-bonding)。
 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物在 $\lambda = 200 \text{ nm}$ 有一強烈吸收，屬於 $2b_2(d_{xy}) \rightarrow$
 $8e(\pi_{\text{CN}}^*)$ 之吸收，另在 $\lambda = 394 \text{ nm}$ 處有一肩形吸收，則為 $6e \rightarrow 7e$ 之
MLCT 吸收。

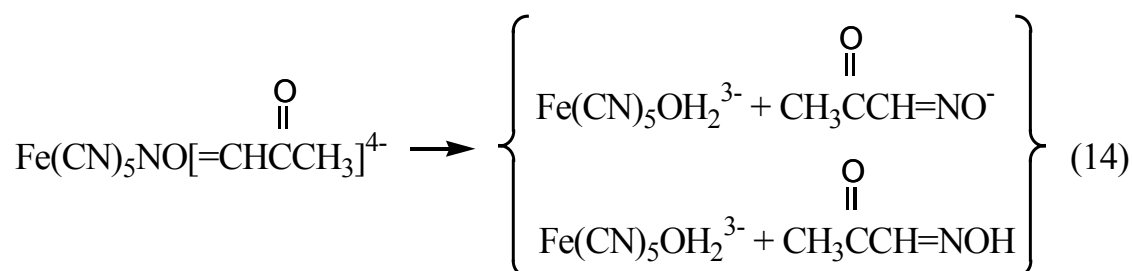
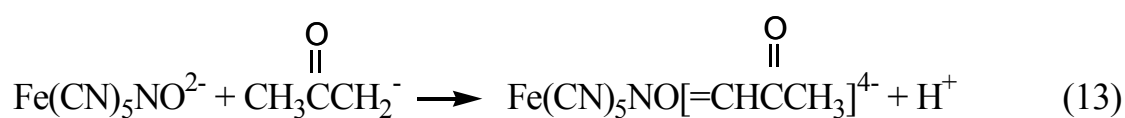
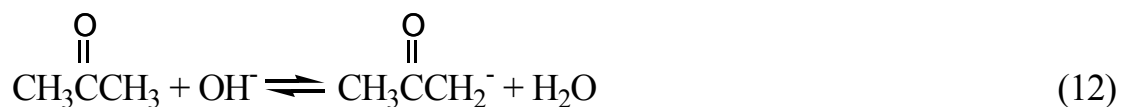


圖一、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 的分子軌域能階圖

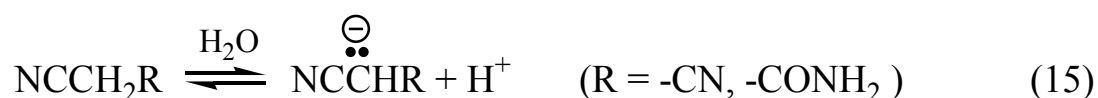
後來 Swinehart 嘗試以 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物與過量的 H_2S 作用³¹，發現溶液會變紫紅色，然後紫紅色逐漸轉為紅色，此紅色溶液可以維持一段時間的穩定，最後顏色逐漸消失，並有沉澱產生。根據所觀察的結果，Swinehart 推測反應機構為：



Swinehart 接著又將反應延伸至有機酮³²，以丙酮嘗試，發現在鹼性條件下，與 H_2S 反應相似，溶液也會變成紅色，只是較 $\text{L} = \text{H}_2\text{S}$ 為慢。中間紅色產物為 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}[\text{=CHC}(\text{=O})\text{CH}_3]^{4-}$ ，反應機構幾乎與 H_2S 情況完全一致，反應式如下：



由過去文獻報告，可發現 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物為一個很好的硝化試劑 (nitrosating agent)， NO^+ 配位上的 N 有很強的親電子性，即使很弱的親核分子也可以接上，像丙酮如此弱親核性都可與 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 進行加成反應，可惜的是，過去有關這方面的熱力學及動力學雖有報導，但並不完整，以致在機構上的了解，卻不夠深入，最近在我們探討 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$ ($\text{L} : \text{NCCH}_2\text{CN}, \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$) 錯合物氧化反應中，我們發現 L 中之 $-\text{CH}_2-$ 基在水溶液中，氫離子易於和水中質子進行交換，如式(15)、(16)所示：



二者氫離子交換速率皆已超過 $^1\text{H-NMR}$ 之時間尺度³³，因此我們認為將會是很好的模型，用以探討 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物硝化加成反應之反應機構。本文就 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與 L ($\text{L} : \text{NCCH}_2\text{CN}, \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$) 之反應動力學，來探討硝化加成反應之可能反應機構。

二、實驗部份

1. 主要藥品

英文名	中文名	化學式	來源
Sodium hydroxide	氫氧化鈉	NaOH	Merck
Sodium chloride	氯化鈉	NaCl	Merck
Sodium perchlorate	過氯酸鈉	NaClO ₄	Merck
Nitroprusside	五氰鐵鈉鹽	Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO] · 2H ₂ O	Merck
Malononitrile	丙二腈	NCCH ₂ CN	Merck
Cyanoacetamide	氰基乙醯胺	NCCH ₂ CONH ₂	Merck
Hydrochloric acid	鹽酸	HCl, 37%	Merck
Zinc, granular	鋅粒	Zn	Merck
Mercuric chloride	氯化汞	HgCl ₂	Merck
Deuterium oxide	重水	D ₂ O	Merck

2. 溶液之配製

(1) 亞鉻溶液的配製

將 24g $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (Hexaquo chromium(III) chloride, Merck) 溶於 300 ml, 0.1 M 的 HClO_4 的溶液中，加入數克鋅汞齊，並不斷通以氫氣，直到所有鉻離子 $\text{Cr}(\text{III})$ 完全還原成 $\text{Cr}(\text{II})$ 為止，此時溶液會由深綠色變成鮮藍色。此溶液目的在抓取氫氣中所含少量的氧氣。

(2) 鋅汞齊(Zinc/mercury amalgam)

將鋅粒以 6M 鹽酸浸洗數次，以去除表面的氧化物，再加入氯化汞飽和溶液(含 0.1 M 硫酸溶液)汞化，即可得到閃亮的鋅汞齊，以二度水與酒精洗後，再以 Kimwipe 拭鏡紙拭乾，所製得的鋅汞齊必須立即使用，以防被空氣氧化。

3. 蒸餾水系統

自來水經由三隻活性碳過濾脫色處理，並經由離子交換樹脂處理，以 Christ Ministil P-12 作去離子純化，然後直接通入 Aries Osmonic 反滲透裝置，再純化得二次去離子水。本實驗室之加成反應製備緩衝溶液及金屬錯合物溶液的配製，均採用此二次去離子水。

4. $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物溶液之製備

所有五氰鐵二價錯合物溶液均以適量的 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 直接加入含離子強度(Ionic strength)的水溶液中($\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$)，此為金屬錯合物水溶液瓶(Metal 瓶)；於適當濃度的配位基溶液，其濃度至少為 $\text{Fe}(\text{II})$ 之濃度的十倍以上，再加入適當的 NaOH 濃度以控制不同 pH 值之條件，此瓶溶液為配位水溶液瓶(Ligand 瓶)。然後從 Metal 瓶與 Ligand 瓶吸取等比例的量，直接打入儀器中混合反應，以進行光譜及動力學之測量。

因 $\text{Fe}(\text{II})$ 對空氣敏感，故在配製過程中需在去氧的氮氣系統下進行，先將尚未加入 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 Metal 溶液瓶與配製好的 Ligand 溶液瓶通以氮氣十分鐘，才再加入 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 於 Metal 瓶，繼續在氮氣下作用 3~5 分鐘，最後以去氧法取等比例的量打入儀器中，以確保空氣完全去除且反應完全。反應過程均在暗處進行，以防止錯合物溶液可能發生的光解反應(Photolysis reaction)。

5. 去氧處理

由於 $\text{Fe}(\text{II})$ 錯合物對空氣中之氧非常敏感，所有錯合物溶液之配製與反應過程，均需維持在飽和氮氣下操作，氮氣系統如圖二，本系

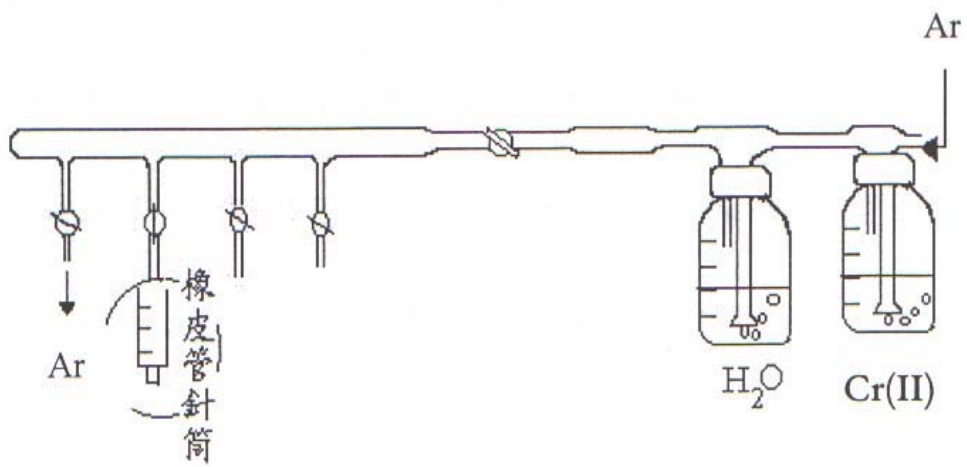
統去氧方法分有二種：

(1) 隔氧處理系統

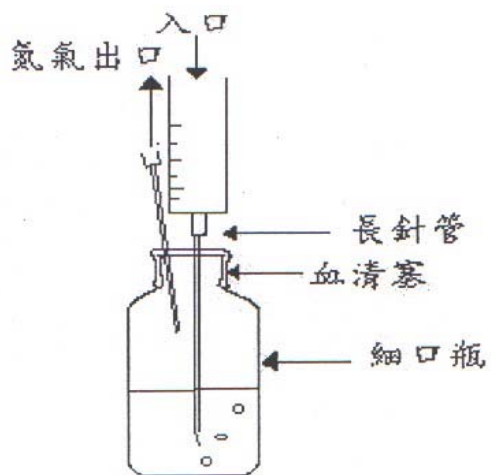
如圖三所示，主要由鋼瓶內氫氣，跟兩組氣體抓取瓶(Scrubbing tower)，和一支密閉玻璃管及數條氣泡管(Universal bubble tubing)所組成。氫氣經由二組洗滌瓶作除氧處理，其中一組洗滌瓶裝有亞鉻(II)溶液及數克鋅汞齊，用以去除氫氣中的所含少量的氧氣；另一組洗滌瓶裝有二次去離子水，以防止亞鉻(II)溶液與鋅汞齊直接與空氣接觸而被氧化，並用以平衡反應瓶內之水氣含量。

(2) 注射器轉移法

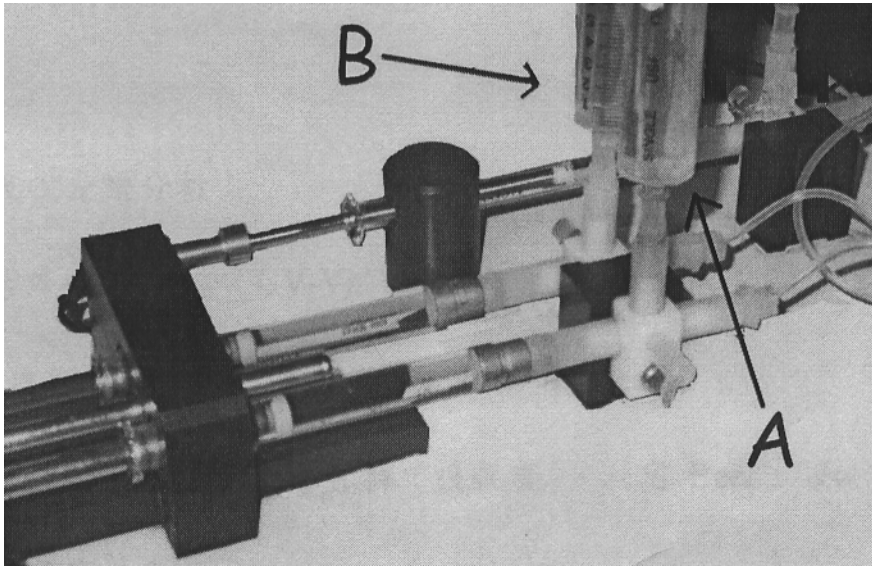
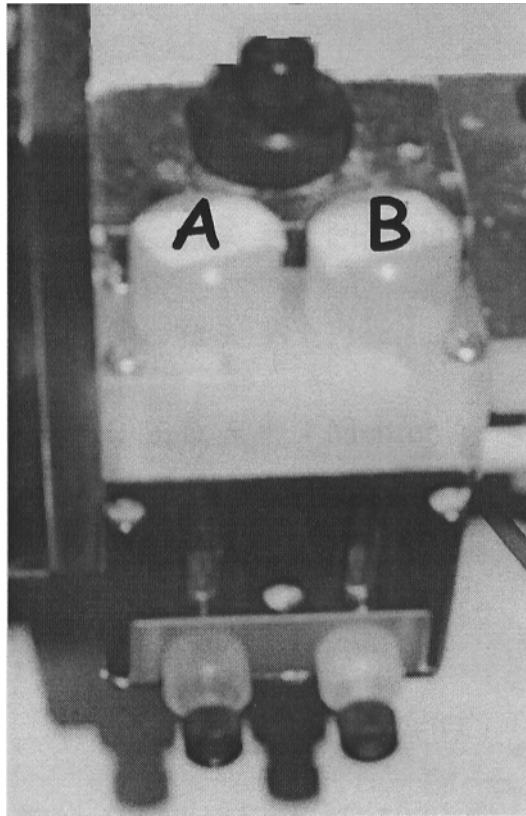
錯合物取測時，可利用注射轉移法來達到隔氧目的。如圖三，先將配製好溶液之兩組血清瓶，瓶口蓋以血清塞(Serum cap)，並插入一長一短的不銹鋼針(Stainless-steel needle)，其中一長針沒入液中為氫氣入口，而另一短針則懸於液面上，為氫氣出口。再將整組玻璃導管製成的隔氧系統，以針筒銜接於血清塞上之長針，通以氫氣。另取二支針筒及二支長針銜接好後，分別插入 Metal 瓶及 Ligand 瓶內，吸取適量溶液於針筒內，拔掉長針，將針筒安置或打入於截流儀器裝置(stopped-flow)上，如圖四 A、B 處(A 處為 Metal 瓶溶液入口，B 處為 Ligand 瓶溶液入口)。



圖二、氮氣系統(N₂-line)



圖三、注射器轉移錯合物之裝置



圖四、儀器注射口裝置圖

6. 分析儀器與方法

(1) 微量稱量：

- a. 三位天平：Chausts 400D
- b. 四位天平：Precisa 125A
- c. 五位天平：Mettler AE240

(2) 酸鹼測量：

- a. Orion 420A pH-meter，以玻璃電極 Orion 91-57 為指示電極。
- b. Cyber Scan pH 1000 桌上型 pH / °C / mV 酸鹼度計。

每次測量前，均採用 Merck 之 pH = 4、7、10 的標準溶液校正。

(3) 吸收光譜分析：

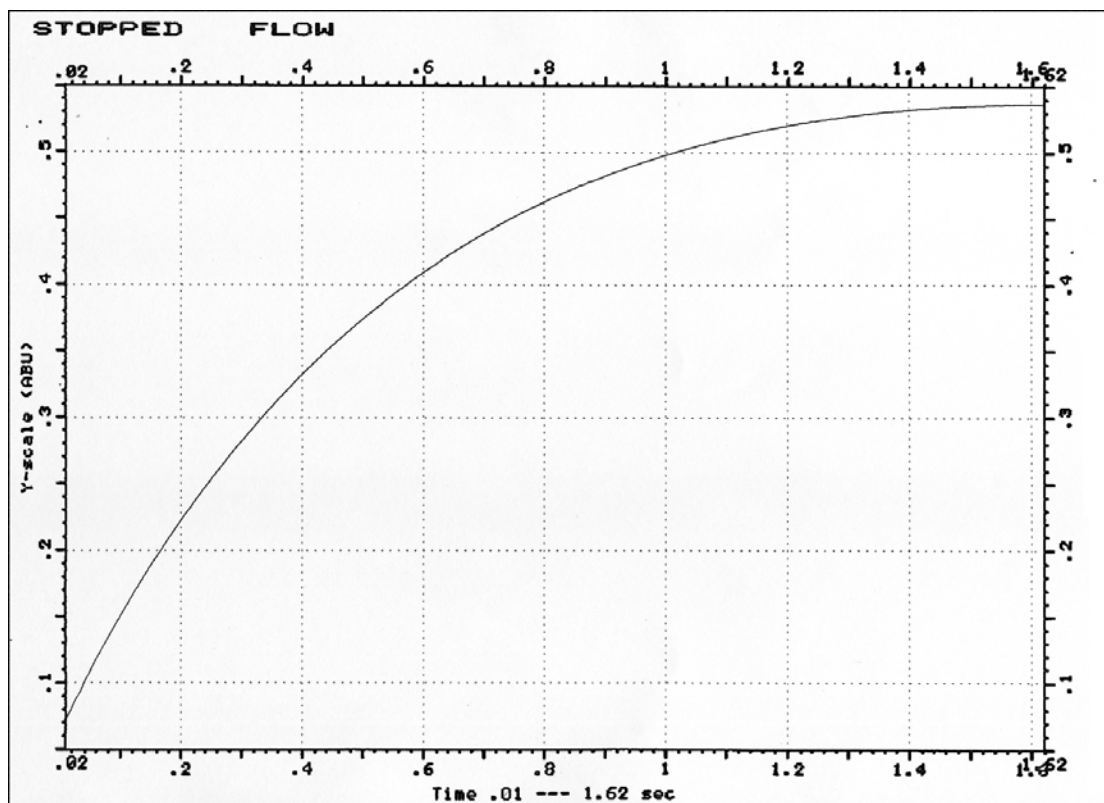
紫外-可見光(UV-vis)光譜以 Hewlett-Parckard HP 8453 光譜儀進行測量，且使用 1 cm 光徑的石英 cell。對於所有錯合物光譜資料(吸收度)，利用 Beer's law ($A = \epsilon bc$)，求得消光係數， ϵ_{\max} 。

7. 動力學測量

使用 Photal RA 401 Stopped Flow Spectrophotometer 來測量，所得之結果直接輸入與儀器連線的 NEC-9801 VX 微電腦進行處理，並由 Photal MC-920 繪圖機畫出吸收度與時間關係圖，如圖五所示，反應溫度以 Hotech Model 631-P 恆溫槽控制。

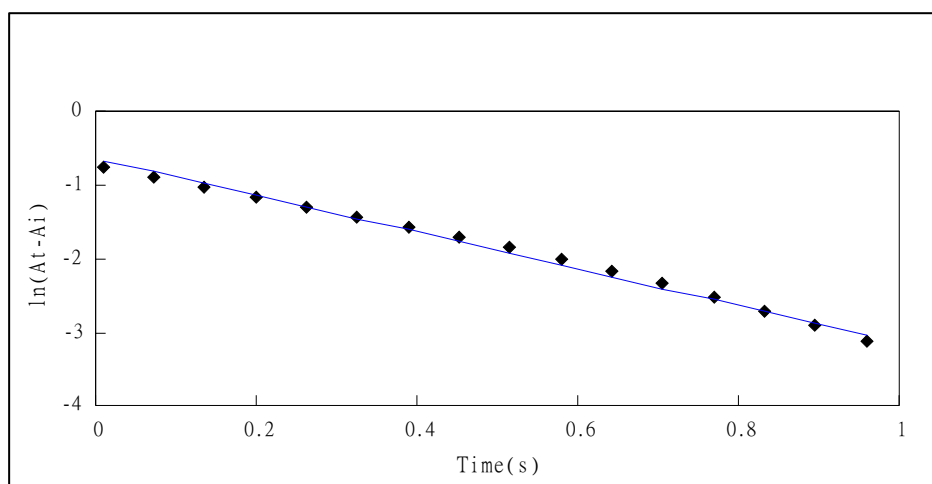
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}-\text{L}$ (L : NCCH_2CN 、 $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$) 的反應動力學，於以 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與 L 在適當 $[\text{OH}^-]$ 濃度中直接混合量測，離子強度維持在 $\mu = 1.0 \text{ M}$ (NaCl)，錯合物濃度在金屬錯合物溶液部份維持在 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ ，反應之 pH、離子強度均控制在配位溶液部份，因本實驗都在高 $[\text{OH}^-]$ 濃度條件下進行反應，故直接在 NaOH 溶液中進行。

反應的變化由 HP8453 UV-vis Spectrophotometer 模擬產物吸收峰的形成來獲得。所有反應過程以配位 L 為過量，使其在偽一級條件下進行，反應隨時間的變化而呈現單指數關係， $\ln |A_t - A_i|$ 與時間呈現良好線性關係，如圖六所示。偽一級反應觀測速率常數 k_{obs} ，可利用 Lotus 1-2-3 Release linear regression 與 Graphics Program 軟體以線性最小平方差 (linear least-square fit) 來分析，從 $\ln |A_t - A_i|$ 對時間作圖之斜率中求得。



圖五、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ — $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 之生成反應圖^a

a. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NCCH}_2\text{CONH}_2] = 2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$,
 $[\text{OH}^-] = 0.05 \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{obs}} = 490 \text{ nm}$



圖六、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ — $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 之 time v.s $\ln |A_t - A_i|$ 圖^a

a. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NCCH}_2\text{CONH}_2] = 2.00 \times 10^{-3} \text{ M}$,
 $[\text{OH}^-] = 0.05 \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$

三、結果

1、pK_a 值測量

雖然 NCCH₂CN 之 pK_a 值已有文獻報導³⁴，但都不夠準確。由於我們 Fe(CN)₅NO²⁻ - NCCH₂R 的反應對溶液 pH 值相當敏感，因此需要求得準確的 pK_a 值，可利用下式來求得 pK_a 值：



配製 [HA] = 0.01 M (HA = NCCH₂CN、NCCH₂CONH₂)，取 450.0 ml 於錐形瓶中，每次以 1.0 ml 的 [OH⁻] = 2.0 M 滴定，測量每次滴定之 pH 值，並分別求出 [HA] 及 [A⁻] 值，由式(16)可得 pK_a 值：

$$\text{pK}_a = \text{pH} + \log \left\{ \frac{[\text{HA}] - [\text{H}^+]}{[\text{A}^-] + [\text{H}^+]} \right\} \quad (17)$$

其中 [H⁺] = 10 e^{-pH}

$$[\text{A}^-] = ([\text{OH}^-] \text{滴入量} \times [\text{OH}^-] \text{濃度}) / (\text{滴入量} + 450.0 \text{ ml})$$

$$[\text{HA}] = ([\text{HA}]_0 - [\text{A}^-])$$

得到結果列於表一與表二，所得之 pK_a 值加以平均後求得 NCCH₂CN 與 NCCH₂CONH₂ 之 pK_a 分別為 11.15 及 11.80，其中 NCCH₂CN 之 pK_a 值跟文獻值 pK_a = 11~12 相等。

表一、NCCH₂CN 之 pK_a 測量^a

[OH ⁻] (ml)	pH	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	$\frac{([HA] - [H^+])}{([A^-] + [H^+])}$	log of column	pK _a
0.0	5.83						
1.0	9.26	9.35×10 ⁻³	4.65×10 ⁻⁴	6.92×10 ⁻¹⁰	20.10	1.30	10.56
2.0	9.61	8.89×10 ⁻³	9.28×10 ⁻⁴	3.16×10 ⁻¹⁰	9.57	0.98	10.59
3.0	9.95	8.43×10 ⁻³	1.39×10 ⁻³	1.51×10 ⁻¹⁰	6.06	0.78	10.73
4.0	10.29	7.97×10 ⁻³	1.85×10 ⁻³	5.13×10 ⁻¹¹	4.31	0.63	10.92
5.0	10.46	7.51×10 ⁻³	2.31×10 ⁻³	3.47×10 ⁻¹¹	3.26	0.51	10.97
6.0	10.59	7.06×10 ⁻³	2.76×10 ⁻³	2.57×10 ⁻¹¹	2.56	0.41	11.00
7.0	10.78	6.60×10 ⁻³	3.21×10 ⁻³	1.66×10 ⁻¹¹	2.05	0.31	11.09
8.0	10.92	6.15×10 ⁻³	3.67×10 ⁻³	1.20×10 ⁻¹¹	1.68	0.22	11.14
9.0	11.02	5.70×10 ⁻³	4.11×10 ⁻³	9.55×10 ⁻¹²	1.39	0.14	11.16
10.0	11.14	5.26×10 ⁻³	4.56×10 ⁻³	7.24×10 ⁻¹²	1.15	0.06	11.20
11.0	11.28	4.81×10 ⁻³	5.01×10 ⁻³	5.25×10 ⁻¹²	0.96	-0.02	11.26
12.0	11.35	4.37×10 ⁻³	5.45×10 ⁻³	4.47×10 ⁻¹²	0.80	-0.10	11.25
13.0	11.39	3.93×10 ⁻³	5.89×10 ⁻³	4.07×10 ⁻¹²	0.67	-0.18	11.21
14.0	11.48	3.49×10 ⁻³	6.33×10 ⁻³	3.31×10 ⁻¹²	0.55	-0.26	11.22
15.0	11.56	3.05×10 ⁻³	6.77×10 ⁻³	2.75×10 ⁻¹²	0.45	-0.35	11.21
16.0	11.64	2.61×10 ⁻³	7.20×10 ⁻³	2.29×10 ⁻¹²	0.36	-0.44	11.20
17.0	11.69	2.18×10 ⁻³	7.64×10 ⁻³	2.04×10 ⁻¹²	0.29	-0.54	11.15
18.0	11.75	1.75×10 ⁻³	8.07×10 ⁻³	1.78×10 ⁻¹²	0.22	-0.66	11.09
19.0	11.81	1.32×10 ⁻³	8.50×10 ⁻³	1.55×10 ⁻¹²	0.15	-0.81	11.00
20.0	11.85	8.88×10 ⁻⁴	8.93×10 ⁻³	1.41×10 ⁻¹²	0.10	-1.00	10.85

a. [OH⁻] = 2.0 M ; [NCCH₂CN] = 0.01 M

表二、NCCH₂CONH₂之 pK_a 測量^a

[OH ⁻] (ml)	pH	[HA]	[A ⁻]	[H ⁺]	$\frac{([HA] - [H^+])}{([A^-] + [H^+])}$	log of column	pK _a
0.0	6.33						
1.0	10.53	9.54×10 ⁻³	4.66×10 ⁻⁴	2.95×10 ⁻¹¹	20.49	1.31	11.84
2.0	10.88	9.08×10 ⁻³	9.29×10 ⁻⁴	1.32×10 ⁻¹¹	9.77	0.99	11.87
3.0	11.06	8.61×10 ⁻³	1.39×10 ⁻³	8.71×10 ⁻¹²	6.19	0.79	11.85
4.0	11.20	8.16×10 ⁻³	1.85×10 ⁻³	6.31×10 ⁻¹²	4.41	0.64	11.84
5.0	11.30	7.70×10 ⁻³	2.31×10 ⁻³	5.01×10 ⁻¹²	3.34	0.52	11.82
6.0	11.38	7.24×10 ⁻³	2.76×10 ⁻³	4.17×10 ⁻¹²	2.62	0.42	11.80
7.0	11.45	6.79×10 ⁻³	3.22×10 ⁻³	3.55×10 ⁻¹²	2.11	0.32	11.77
8.0	11.50	6.34×10 ⁻³	3.67×10 ⁻³	3.16×10 ⁻¹²	1.73	0.24	11.74
9.0	11.54	5.89×10 ⁻³	4.12×10 ⁻³	2.88×10 ⁻¹²	1.43	0.16	11.70
10.0	11.58	5.44×10 ⁻³	4.57×10 ⁻³	2.63×10 ⁻¹²	1.19	0.08	11.66
11.0	11.62	4.99×10 ⁻³	5.01×10 ⁻³	2.40×10 ⁻¹²	1.00	0.00	11.62
12.0	11.66	4.55×10 ⁻³	5.46×10 ⁻³	2.19×10 ⁻¹²	0.83	-0.08	11.58
13.0	11.70	4.11×10 ⁻³	5.90×10 ⁻³	2.00×10 ⁻¹²	0.70	-0.16	11.54
14.0	11.72	3.67×10 ⁻³	6.34×10 ⁻³	1.91×10 ⁻¹²	0.58	-0.24	11.48
15.0	11.75	3.23×10 ⁻³	6.78×10 ⁻³	1.78×10 ⁻¹²	0.48	-0.32	11.43
16.0	11.78	2.79×10 ⁻³	7.21×10 ⁻³	1.66×10 ⁻¹²	0.39	-0.41	11.37
17.0	11.80	2.36×10 ⁻³	7.65×10 ⁻³	1.58×10 ⁻¹²	0.31	-0.51	11.29
18.0	11.82	1.93×10 ⁻³	8.08×10 ⁻³	1.51×10 ⁻¹²	0.24	-0.62	11.20
19.0	11.84	1.50×10 ⁻³	8.51×10 ⁻³	1.45×10 ⁻¹²	0.18	-0.75	11.09
20.0	11.85	1.07×10 ⁻³	8.94×10 ⁻³	1.41×10 ⁻¹²	0.12	-0.92	10.93

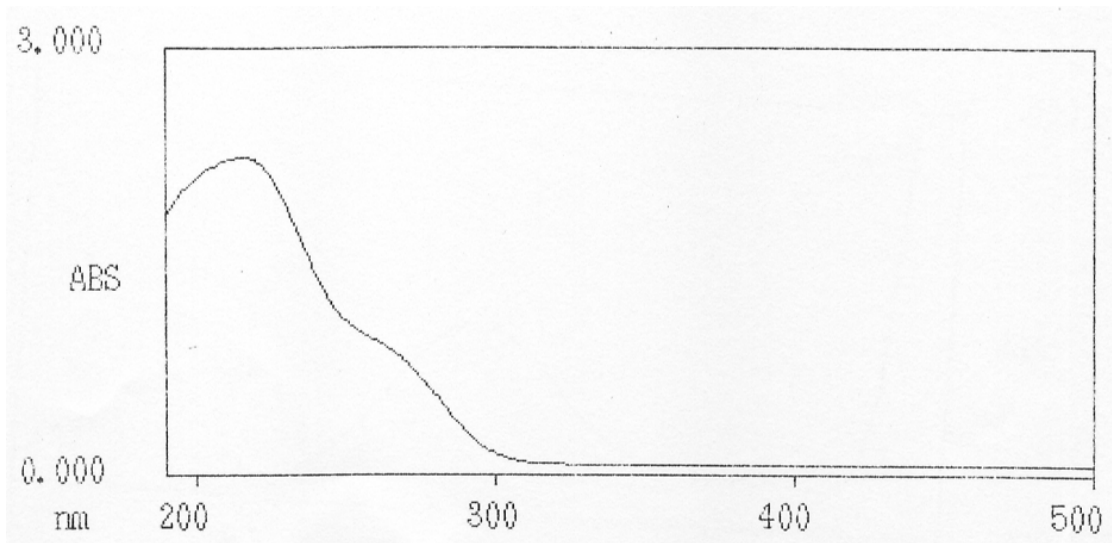
a. [OH⁻] = 2.0 M ; [NCCH₂CONH₂] = 0.01 M

2、電子吸收光譜

(1) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{OH}^-$

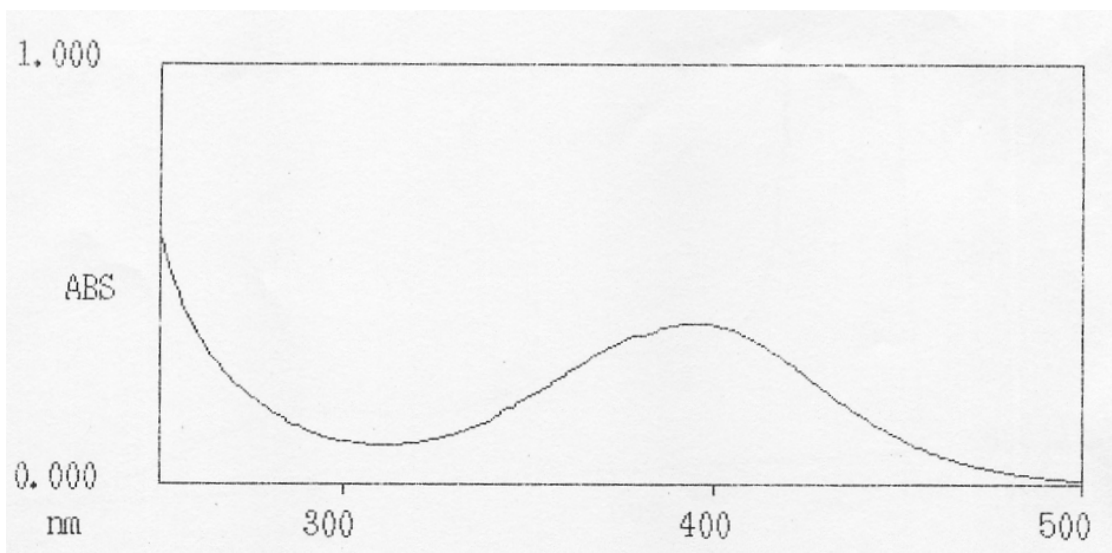
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物在酸性或中性溶液時，吸收光譜相當一致，而且很穩定，如圖七所示，與文獻報告的光譜圖相符，吸收光譜顯示 $\lambda_{\text{max}} = 216 \text{ nm}$ 有一吸收峰 ($\epsilon_{\text{max}} = 5.58 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 屬於 $d_{xy} \rightarrow \pi^*_{\text{CN}}$ 之 MLCT 吸收，另外在 $\lambda_{\text{max}} = 267 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 2.13 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 有一肩形吸收，屬於 $d_{xz}, d_{yz} \rightarrow \pi^*_{\text{NO}}$ 之 MLCT 吸收。

當 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 溶於鹼性溶液時， $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 之吸收會迅速消失，而在 $\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$ 處會有新的吸收波峰相對生成，根據文獻此波峰為 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}$ 之吸收，且該收到達最大值時，可維持一定時間 (0.1M $[\text{OH}^-]$ 時可達 20 秒) 的穩定，然後逐漸消失，當吸收為最大值時，求得 $\epsilon_{\text{max}} = 2.58 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ，如圖八所示。



圖七、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^-$ 之吸收光譜圖^a

a. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^-] = 4.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$



圖八、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}$ 之吸收光譜圖^a

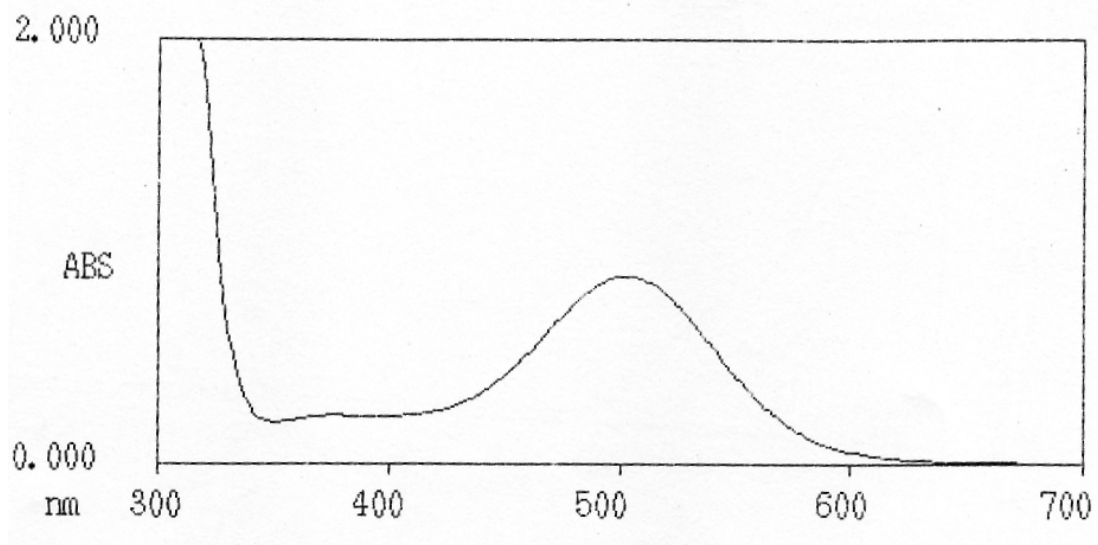
a. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}] = 2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{OH}^-] = 0.1 \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$

(2) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CN}$

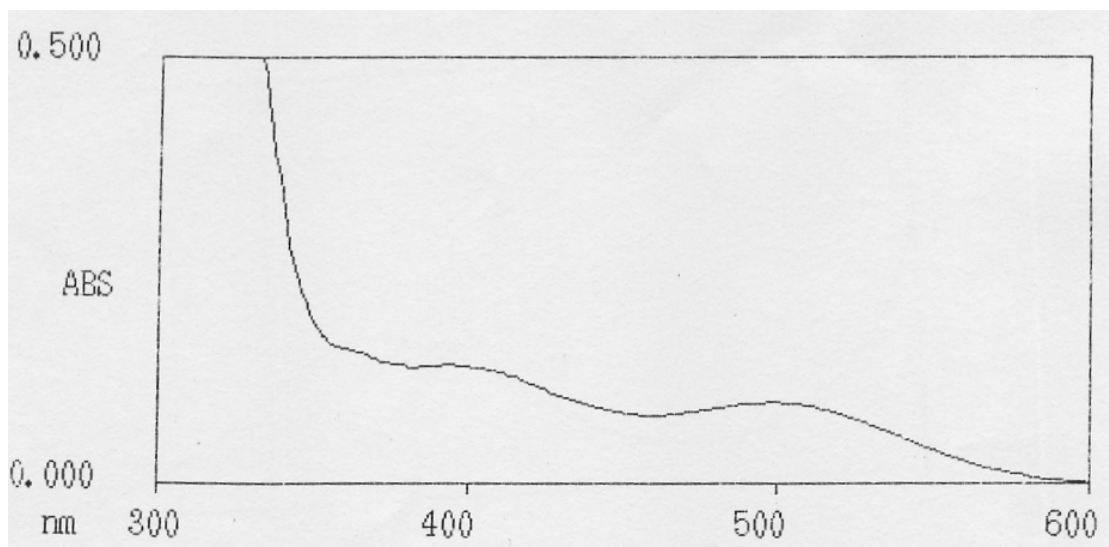
$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與 NCCH_2CN 在 $\text{pH} \leq 8$ 混合時，UV-Vis 光譜仍維持與 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物一樣在 300 ~ 600 nm 之間沒有明顯的吸收峰，當 $\text{pH} \geq 9.0$ 時，在 $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ 處可見有一吸收峰逐漸形成，如圖九(a)所示，該吸收波峰為 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CN}$ 反應後所形成錯合物吸收位置。當此吸收到達最大值時 ($\epsilon_{\text{max}} = 5.29 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，可維持一小段時間，然後再度消失與 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{OH}$ 系統相似，只是消失速度較為快，在 $\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$ 處生成吸收峰，隨時間逐漸增強，如圖九(b)。當 pH 值升高時，其吸收峰隨著明顯，反應速率也增快，但相對地形成的產物也較為不穩定。

(3) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$

$\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 與 NCCH_2CN 同屬 NCCH_2R 類型，而 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與 $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 於中性 ($\text{pH} \leq 8.0$) 下沒有任何吸收變化，甚至在鹼性條件下，如果 $[\text{OH}^-]$ 濃度不夠高，雖然有反應吸收峰生成，但吸收變化相當很小。當 $[\text{OH}^-]$ 濃度增加時，在 $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ 處才呈現有較大吸收變化，但形成的產物會很不穩定，而繼續反應很快解離消失。在 $\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$ 處亦有較強吸收峰生成，明顯地為 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}$ 之吸收，如圖十(a)所示。此外，可以發現 $\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$ 處生成吸收峰隨時間逐漸增強，而 $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ 處會相對減弱，如圖十(b)所示。



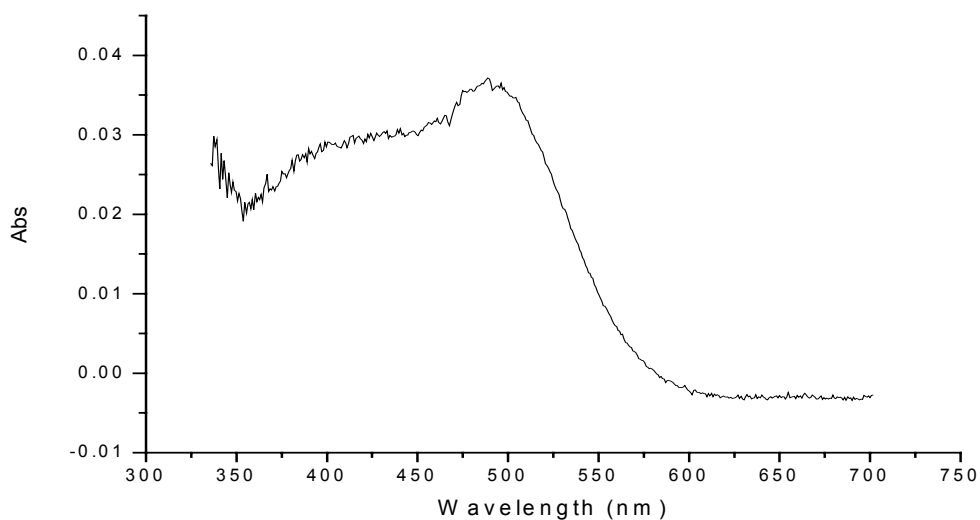
(a)



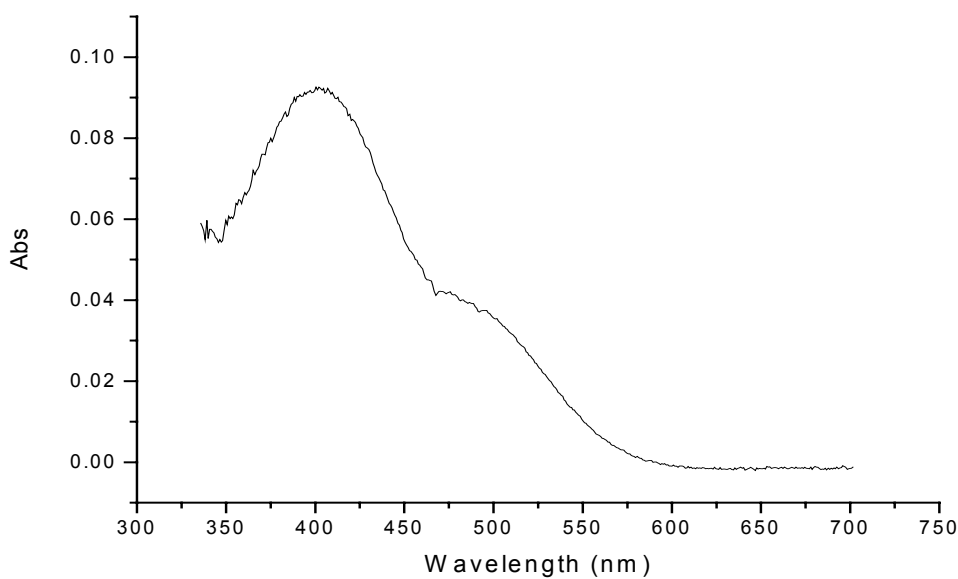
(b)

圖九、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CN}$ 的吸收光譜圖

- (a) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NCCH}_2\text{CN}] = 1.00 \times 10^{-2} \text{ M}$,
 $[\text{OH}^-] = 0.03 \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$
 (b) 為(a)過一段時間後, 在 $\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$ 會上升與 505 nm 會下降的波峰變化趨勢圖。



(a)



(b)

圖十、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 之吸收光譜圖

(a) $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NCCH}_2\text{CONH}_2] = 5.00 \times 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} = 9.1$ ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ buffer), $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$

(b) (a)過一段時間後，在 $\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$ 會上升與 490 nm 會下降的波峰變化趨勢圖。

3、動力學

(1) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{OH}^-$ 反應

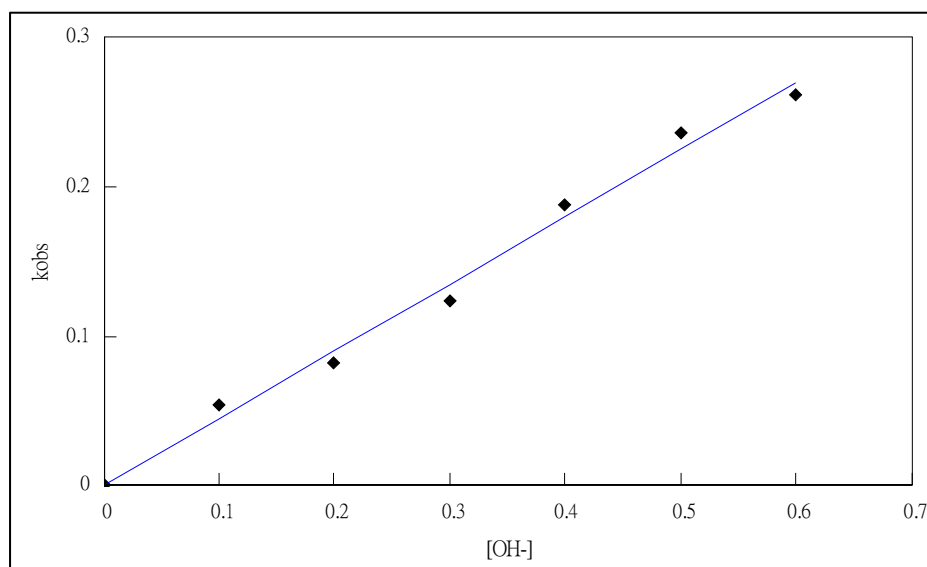
雖然 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{OH}^-$ 反應動力學過去已有完整探討¹²，但由於反應條件不太相同，且本實驗和其它配位之反應皆都在鹼性條件下進行，互相形成競爭關係。因此 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{OH}^-$ 反應將會影響反應速率之觀察，所以必需確定其反應速率常數，以了解在不同 $[\text{OH}^-]$ 濃度對其它配位加成反應的影響。

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物與 OH^- 反應乃藉模擬 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2^{4-}$ 吸收波峰 ($\lambda_{\text{max}} = 399 \text{ nm}$) 之形成來觀察，反應速率隨 $[\text{OH}^-]$ 濃度增加而增快，當 $[\text{OH}^-] = 0.10 \sim 0.60 \text{ M}$ 時 k_{obs} 列於表三。 k_{obs} 與 $[\text{OH}^-]$ 濃度呈線性關係，如圖十一所示。以單參數最小線性平方差依 $k_{\text{obs}} = k[\text{OH}^-]$ 所得數據，從斜率得 $k = (4.50 \pm 0.09) \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，與文獻結果 (0.55 s^{-1}) 接近。

表三、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與 OH^- 反應之 k_{obs} 值^a

$[\text{OH}^-], (\text{M})$	$k_{\text{obs}}, (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
0.1	0.0544
0.2	0.0829
0.3	0.1244
0.4	0.1883
0.5	0.2362
0.6	0.2614

a. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 4.00 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$



圖十一、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ — OH^- 反應速率常數 k_{obs} v.s $[\text{OH}^-]$ 作圖^b

b. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$

(2) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CN}$ 反應

反應藉由在 $\text{pH} \geq 11$ 條件下模擬 $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ 的形成來觀察，表四為 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與 NCCH_2CN 反應之觀測速率常數(k_{obs})值。由表五可知，當 $[\text{NCCH}_2\text{CN}]$ 濃度增加時， k_{obs} 會隨之增加，以 k_{obs} v.s $[\text{NCCH}_2\text{CN}]$ 作圖，如圖十二，均呈現線性關係，以單參數最小平方差分析所得之 k 值列於表五。從表五得知 k 值隨 pH 不同而改變，當 pH 增加時， k 值亦變大，以 k 對 $[\text{OH}^-]$ 作圖，該二者呈非線性關係，如圖十三中(a)所示，但以 $1/k$ 對 $1/[\text{OH}^-]$ 作圖時，則會發現有良好線性關係，如圖十三中(b)。因此 k 與 $[\text{OH}^-]$ 關係應為

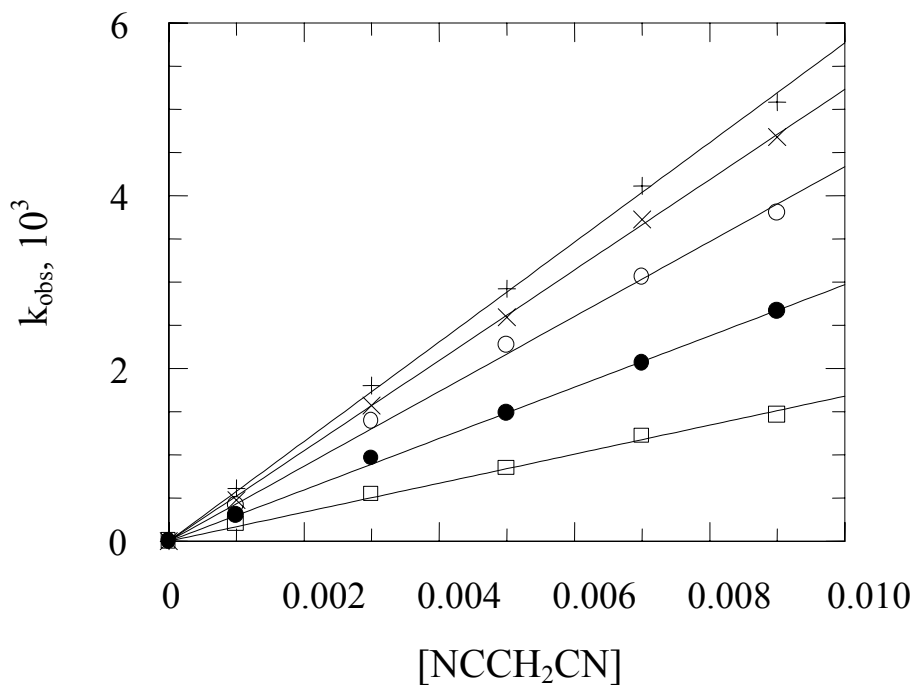
$$k = \frac{a [\text{OH}^-]}{1 + b [\text{OH}^-]} \quad (18)$$

以非線性最小平方差(non-linear least square fit)方法分析所得數據，結果得到 $a = (2.52 \pm 0.10) \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ； $b = (44.0 \pm 1.8) \text{ M}^{-1}$ 。

表四、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ — NCCH_2CN 反應速率 k_{obs} 值^a

pH	NCCH_2CN	k_{obs}
12.57	1.00×10^{-3}	6.13
	3.00×10^{-3}	18.0
	5.00×10^{-3}	29.2
	7.00×10^{-3}	41.1
	9.00×10^{-3}	50.9
12.45	1.00×10^{-3}	4.76
	3.00×10^{-3}	15.7
	5.00×10^{-3}	25.9
	7.00×10^{-3}	37.3
	9.00×10^{-3}	46.8
12.32	1.00×10^{-3}	4.20
	3.00×10^{-3}	13.9
	5.00×10^{-3}	22.7
	7.00×10^{-3}	30.6
	9.00×10^{-3}	38.0
12.09	1.00×10^{-3}	3.00
	3.00×10^{-3}	9.65
	5.00×10^{-3}	14.9
	7.00×10^{-3}	20.6
	9.00×10^{-3}	26.7
11.71	1.00×10^{-3}	1.97
	3.00×10^{-3}	5.48
	5.00×10^{-3}	8.48
	7.00×10^{-3}	12.1
	9.00×10^{-3}	14.6

a. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$



圖十二、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CN}$ 反應之

k_{obs} v.s $[\text{NCCH}_2\text{CN}]$

+ : pH = 12.57

● : pH = 12.09

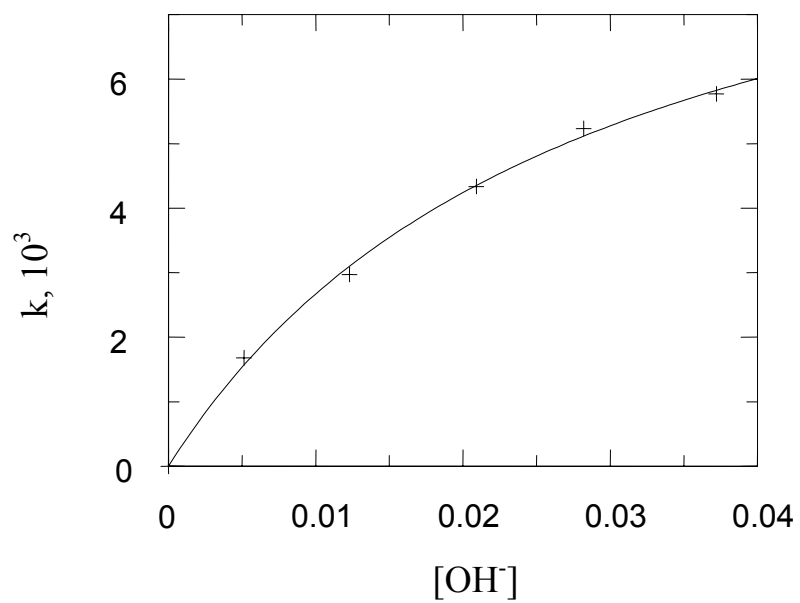
× : pH = 12.45

□ : pH = 11.71

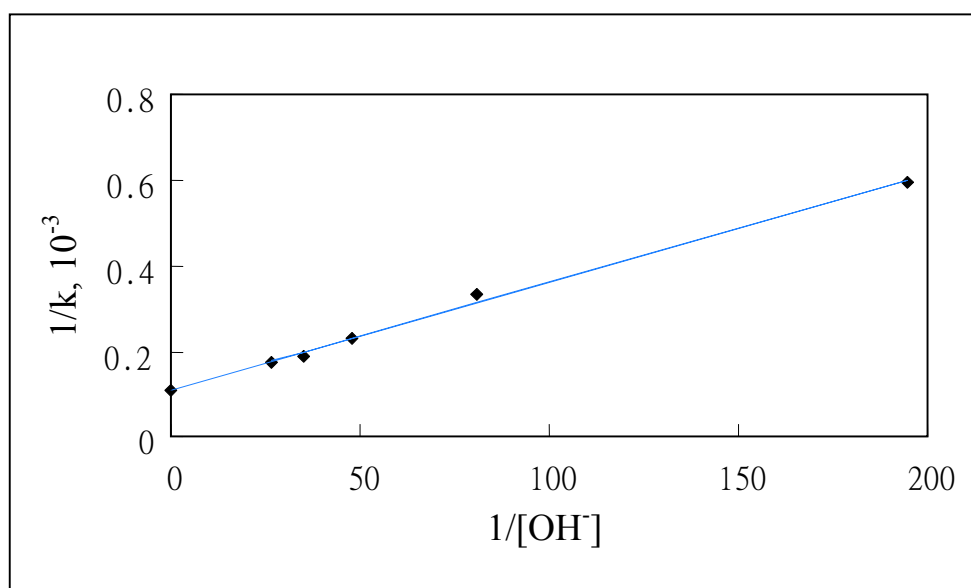
○ : pH = 12.32

表五、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ — NCCH_2CN 反應在不同 pH 下之 k 值

pH	$k, (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
12.57	$(5.77 \pm 0.06) \times 10^3$
12.45	$(5.23 \pm 0.03) \times 10^3$
12.32	$(4.34 \pm 0.04) \times 10^3$
12.09	$(2.97 \pm 0.03) \times 10^3$
11.71	$(1.68 \pm 0.03) \times 10^3$



(a)



(b)

圖十三、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ — NCCH_2CN 之反應圖

(a) $[\text{OH}^-]$ v.s k

(b) $1/[\text{OH}^-]$ v.s $1/k$

(3) $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 反應

表七 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 反應之觀測速率常數，乃藉模擬 $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$ 的形成來觀察，反應速率隨 $[\text{OH}^-]$ 濃度增加而增快。由於在鹼性條件下進行， $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{OH}^-$ 反應也會影響反應速率之觀測，但因為 $k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$ 遠小於 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 反應之觀測速率常數 k_{obs} ，二者相差約二次幕，故可忽略 $k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]$ 使其通過原點作圖，如圖十四所示，是為 k_{obs} v.s $[\text{NCCH}_2\text{CONH}_2]$ 圖，與 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CN}$ 系統相似，都呈線性關係，以單參數最小平方差分析所得之 k 值列於表八。

從表八得知 k 值隨 $[\text{OH}^-]$ 濃度不同而改變，當 $[\text{OH}^-]$ 濃度增加時， k 值亦變大，但二者呈非線性關係，如圖十五中(a)所示，但若以 $1/k$ 對 $1/[\text{OH}^-]$ 作圖，則有良好線性關係，如圖十五中(b)，因此我們認為 k 與 $[\text{OH}^-]$ 關係應為：

$$k = \frac{a [\text{OH}^-]}{1 + b [\text{OH}^-]} \quad (19)$$

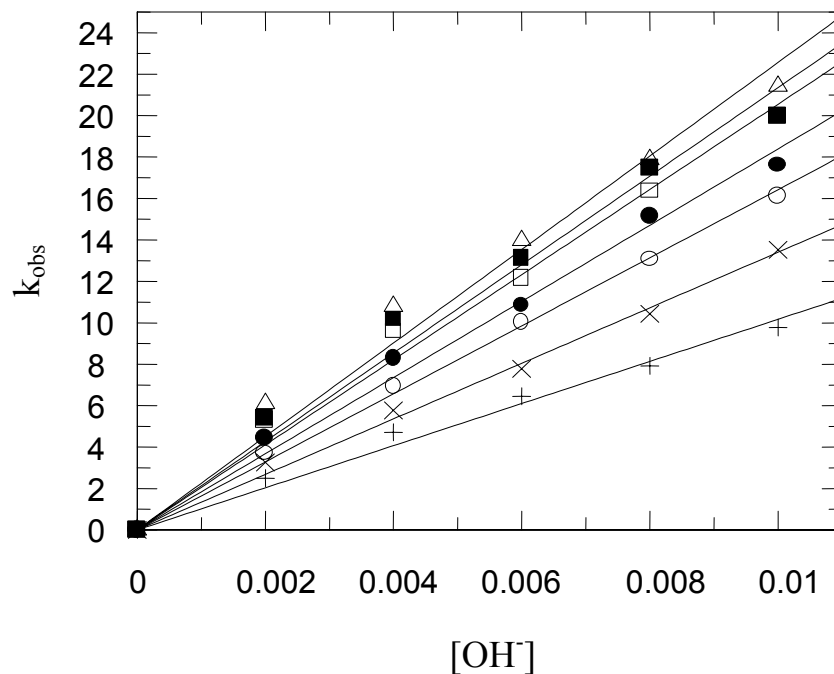
以非線性最小平方差(non-linear least square fit)方法分析所得數據，結果得到 $a = (3.28 \pm 0.20) \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ； $b = (1.12 \pm 0.10) \times 10 \text{ M}^{-1}$ 。

表六、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 反應之 k_{obs} 值^a

[OH ⁻]	[L], (M)	k_{obs} , (s ⁻¹)
0.05	2.00×10^{-3}	2.50
	4.00×10^{-3}	4.71
	6.00×10^{-3}	6.45
	8.00×10^{-3}	7.92
	1.00×10^{-2}	9.78
0.08	2.00×10^{-3}	3.26
	4.00×10^{-3}	5.77
	6.00×10^{-3}	7.78
	8.00×10^{-3}	10.4
	1.00×10^{-2}	13.5
0.10	2.00×10^{-3}	3.71
	4.00×10^{-3}	6.96
	6.00×10^{-3}	10.0
	8.00×10^{-3}	13.1
	1.00×10^{-2}	16.1
0.15	2.00×10^{-3}	4.43
	4.00×10^{-3}	8.30
	6.00×10^{-3}	10.9
	8.00×10^{-3}	15.2
	1.00×10^{-2}	17.6
0.20	2.00×10^{-3}	5.31
	4.00×10^{-3}	9.61
	6.00×10^{-3}	12.2
	8.00×10^{-3}	16.3
	1.00×10^{-2}	19.9
0.25	2.00×10^{-3}	5.41
	4.00×10^{-3}	10.2
	6.00×10^{-3}	13.1
	8.00×10^{-3}	17.5
	1.00×10^{-2}	20.0

0.3	2.00×10^{-3}	6.11
	4.00×10^{-3}	10.8
	6.00×10^{-3}	14.0
	8.00×10^{-3}	17.9
	1.00×10^{-2}	21.4

a. $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}] = 2 \times 10^{-4} \text{ M}$, $\mu = 1.0 \text{ M NaCl}$, $T = 25^\circ\text{C}$

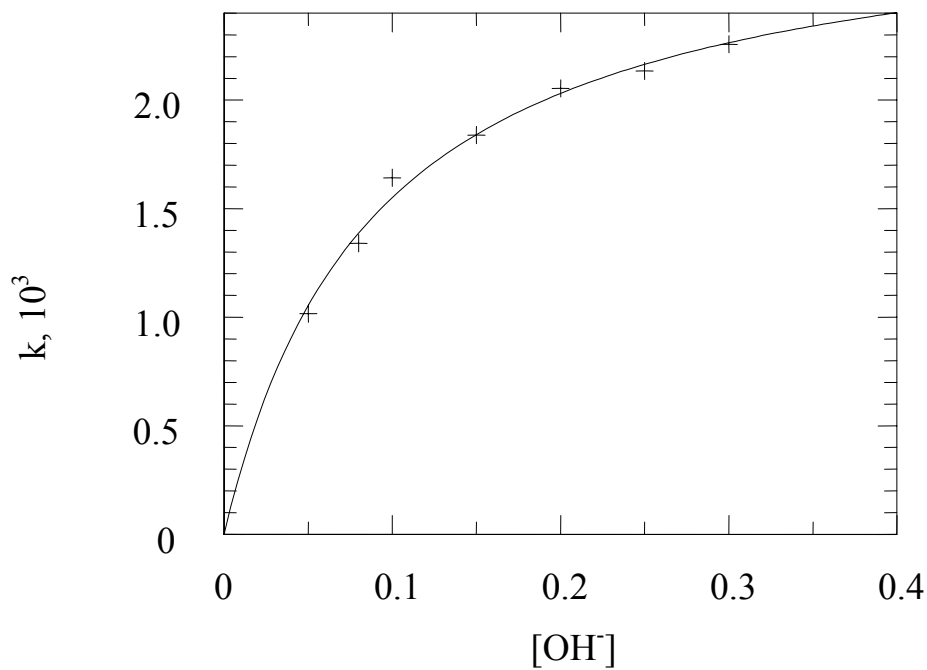


圖十四、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ - $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 反應之
 k_{obs} v.s $[\text{NCCH}_2\text{CONH}_2]$

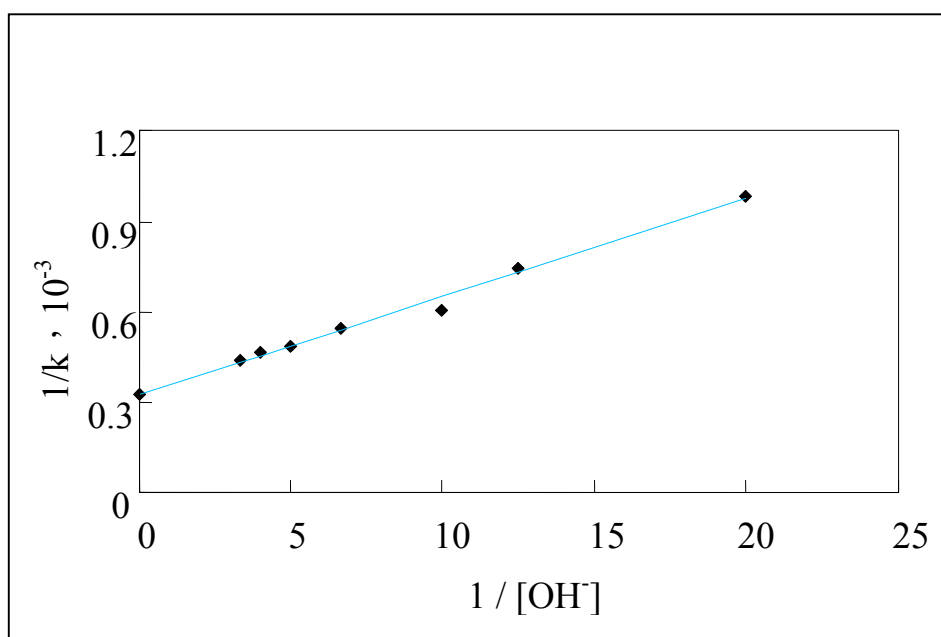
- | | | | |
|---|------------------------------------|---|------------------------------------|
| + | : $[\text{OH}^-] = 0.05 \text{ M}$ | □ | : $[\text{OH}^-] = 0.30 \text{ M}$ |
| × | : $[\text{OH}^-] = 0.08 \text{ M}$ | ■ | : $[\text{OH}^-] = 0.40 \text{ M}$ |
| ○ | : $[\text{OH}^-] = 0.10 \text{ M}$ | △ | : $[\text{OH}^-] = 0.50 \text{ M}$ |
| ● | : $[\text{OH}^-] = 0.20 \text{ M}$ | | |

表七、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 反應在不同 $[\text{OH}^-]$ 下之 k 值

$[\text{OH}^-], (\text{M})$	$k, (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
0.05	$(1.02 \pm 0.03) \times 10^3$
0.08	$(1.34 \pm 0.03) \times 10^3$
0.10	$(1.64 \pm 0.02) \times 10^3$
0.20	$(1.84 \pm 0.05) \times 10^3$
0.30	$(2.05 \pm 0.07) \times 10^3$
0.40	$(2.13 \pm 0.08) \times 10^3$
0.50	$(2.26 \pm 0.09) \times 10^3$



(a)



(b)

圖十五、 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ — $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 之反應圖

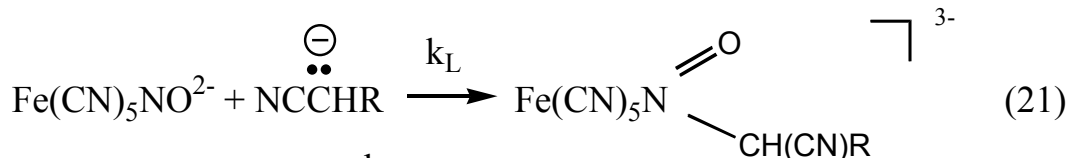
(a) $[\text{OH}^-]$ v.s k

(b) $1/[\text{OH}^-]$ v.s $1/k$

四、討論

根據光譜觀察的結果，相較於一般自由配位基， $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物之 NO^+ 的確有極強的硝化能力，但加成反應所生成產物不穩定，會繼續進行解離反應，這也是我們無法分離出此中間產物原因之一。所幸該解離反應遠較硝化加成反應為慢，至少反應速率相差夠大到足以讓我們得以探討 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{L}$ ($\text{L} : \text{NCCH}_2\text{CN}、\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$) 系統之硝化加成反應動力學。

依照我們所得動力學結果， $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-} - \text{L}$ 的硝化加成反應機構應為：



根據此反應機構，反應速率式為

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}]}{dt} = k_{\text{obs}} [\text{Fe}(\text{II})] \quad (23)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_L K [\text{OH}^-] [\text{L}]_0}{1 + K [\text{OH}^-]} + 2k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (24)$$

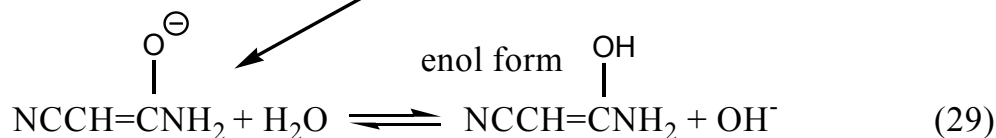
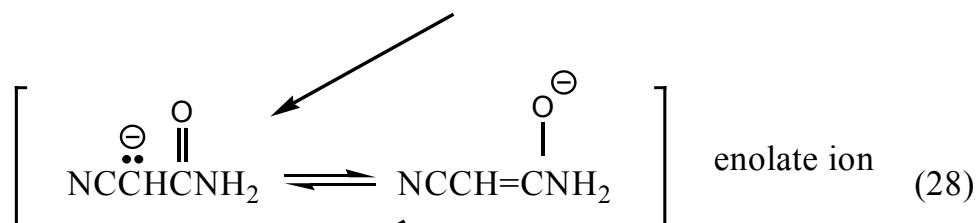
由於 $k_{\text{OH}^-} = 0.450 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，且在本實驗裡 $[\text{OH}^-] \leq 0.10 \text{ M}$ ， $k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \leq 4.50 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ，遠小於所得 k_{obs} 值，因此可以忽略， k_{obs} 可簡化為

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_L K [\text{OH}^-] [\text{L}]_0}{1 + K [\text{OH}^-]} \quad (25)$$

$$\text{或 } k = \frac{k_L K [\text{OH}^-]}{1 + K [\text{OH}^-]} \quad (26)$$

根據動力學計算所得的式(26)，和前面推測的關係式(18)、(19)相符，從所得之 a、b 值，可求得 $k_L = (9.0 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ， $K = (44 \pm 2) \text{ M}^{-1}$ ($L = \text{NCCH}_2\text{CN}$)， $k_L = (2.9 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ， $K = (11 \pm 1) \text{ M}^{-1}$ ($L = \text{NCCH}_2\text{CONH}_2$)。

由 $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 與 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 反應中，和 NCCH_2CN 系統相較之下顯得比較慢，可知在 $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 上 C—H 鍵應該較不易脫落。而不易脫落之原因，應是在強鹼下造成酮位置上鹼催化成烯醇離子型態(enolate ion)的互變異構現象(tautomerization)所致，所以必須透過在高 $[\text{OH}^-]$ 濃度條件下，方才能去掉在烯醇式型態中醇上之氫，因此式(20)之去質子過程事實上應以式(27)~(29)表示：



從 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物與 NCCH_2CN 及 $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 的反應結果中，我們發現有趣且相當重要的現象， NCCH_2R 形式的配位雖然可藉由去質子化，與 $\text{Fe}(\text{II})$ 錯合物進行硝化加成反應；但 NCCH_2CN 的 $\text{pK}_a = 11.15$ ，其加成反應在 $\text{pH} \geq 9$ 下就可進行。反觀 $\text{NCCH}_2\text{CONH}_2$ 的 $\text{pK}_a = 11.80$ ，卻要在高 $[\text{OH}^-]$ 濃度條件與 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 反應中，才會有明顯吸收變化。因此我們認為配位之 pK_a 並非是影響反應的決定性因素，換句話說，熱力學條件並非反應進行的決定因素，而是要看動力學條件變化，亦即 $\alpha\text{-CH}_2$ 上之氫與溶劑交換速率，才是真正決定反應是否進行的主要因素。

$\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物反應雖有應用在生物系統上，但都是以核鹼之反應為主，並未見有以胺基酸為模型的報導，由於大部分胺基酸均有 $\alpha\text{-CH}_2$ 基，而胺基酸在水溶液中會離子化，可作為酸或鹼。胺基酸之酸鹼性質的知識對於瞭解許多蛋白質的性質很重要，甚至在決定蛋白質的胺基酸組成和序列時，有關於分離、鑑定和定量不同的氨基酸的技術，都是基於它們的酸鹼特性。未來我們擬嘗試以 $\alpha\text{-胺基酸}$ 為配位，尋找適當條件，使之與 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 錯合物作用，探討兩者可能的反應性質，將反應延伸至藥品工業與生物系統之應用上。

五、結論：

1. NCCH_2R ($\text{R} = \text{CN}$ 、 CONH_2)與 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 在進行反應之前， $-\text{CH}_2-$ 上之氫必需先行去質子化。而 R 為 CONH_2 時，在強鹼環境下會催化成烯醇離子型態，必須要在高 $[\text{OH}^-]$ 濃度條件下，才能去質子化。
2. $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{2-}$ 與 NCCH_2R 的硝化加成反應，由動力學結果我們可看出，其影響反應的主要因素乃決定於 $\alpha-\text{CH}_2$ 上氫與溶劑之交換速率，而在配位之 pK_a 方面並無太大之影響。

参考文献

1. R. M. Izatt, J.J. Christensen, and J. H. Rytting, *Chem. Rev.*, 71, 439 (1971).
2. J. H. Swinehart, *Coord. Chem. Rev.*, 2, 385 (1967).
3. L. Playfair, *Proc. Roy. Soc. (London)*, 5, 846 (1849); *Phil. Mag.*, 36, 197 (1850).
4. L. Cambi, *Atti. Acad. Nazl. Lincei*, 24, 434 (1915); *Chem. Abstr.*, 31, 1351 (1916).
5. G. Scagliarmi, *Atti. V. Congr. Nazl. Chim. Pura. Appli. Rome*, 1935, Part I.
6. M. T. Beck and L. Dorza, *Bioinorg. Chem.*, 7, 1 (1977).
7. A. R. Butler and Ch. Glidewell, *Chem. Soc. Rev.*, 16, 361 (1987).
8. G. Stovhel and R. Van Eldik, *Inorg. Chim. Acta*, 174, 217 (1990).
9. L. Cambi and L. Szegö, *Atti. Accad. Nazl. Lincei*, 5, 737 (1927); *Gazz. Chim. Ital.*, 58, 64, 71 (1928); *Chem. Abstr.*, 22, 2722 (1928).
10. I. M. Kithoff and P. E. Toren, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1197 (1953).
11. P. Zuman and M. Kabat, *Chem. Listy*, 48, 358 (1954).
12. J. H. Swinehart and P. A. Rock, *Inorg. Chem.*, 5, 573 (1966).
13. D. X. West, *Dissertation Abstr.*, 25, 5552 (1965).
14. D. X. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1163 (1967).
15. Enemark, J. H.; Feltham. R. D. *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5002 (1974).
16. P. T. Manogaran and W. C. Hamilton, *Inorg. Chem.*, 2, 1043 (1963).
17. L. E. Orgel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, 315 (1956).
18. I. Bernal and S. E. Hanison, *J. Chem. Phys.*, 34, 102 (1961).
19. H. B. Gray and C. J. Ballhausen, *J. Chem. Phys.*, 36, 1151 (1962).
20. H. B. Gray, I. Bernal and E. Billig, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3404 (1962).
21. H. B. Gray, P. I. Monoharan, J. Perlman and R. E. Riley, *Chem. Comm. (London)*, 62 (1965).
22. Y. J. Israeli, *Bull. Soc. Chim, France*, 5, 1145 (1964).
23. D. A. C. McNeil, J. B. Raynor and M. C. R. Symons, *Proc. Chem. Soc. (London)*, 364 (1964).
24. D. A. C. McNeil, J. B. Raynor and M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc.*, 410 (1965).
25. B. Jezowska-Trzebiatowska, J. Ziolkowski and W. Wojciechowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 11, 567 (1963); *Chem. Abstr.*, 60, 11499 (1964).
26. H. A. Kuska and M. T. Rogers, *J. Chem. Phys.*, 40, 910 (1964).
27. J. Danon, *J. Chem. Phys.*, 41, 3378 (1964).
28. J. Danon, P. A. Muniz. And H. Panapucci, *J. Chem. Phys.*, 41, 3651 (1964).
29. B. Jezowska-Trzebiatowska and J. Ziolkowski, *Chem. Zvesti*, 19, 177 (1965); *Chem, abstr.*, 63, 1464 (1965).
30. P. T. Mano haran and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 3340 (1965).

31. P. A. Rock and J. H. Swinehart, *Inorg. Chem.*, 5, 6, 1078 (1966).
32. J. H. Swinehart and W. G. Schmidt, *Inorg. Chem.*, 6, 232 (1967).
33. S. Huang, S. Wang and A. Yeh, Preparation for submission.
34. R. G. Pearson and R. L. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2439 (1953).