

國立臺東大學應用科學系校外見習紀錄表

課程/活動名稱	化學專題-校外見習		
活動類型	<input checked="" type="checkbox"/> 課程 <input type="checkbox"/> 講座 <input type="checkbox"/> 活動	教師名稱	李建明副教授
執行單位	應用科學系化學及奈米科學組	講座助理	
活動聯絡人	李建明	電話/分機	6432
執行日期	107 年 11 月 8 日-11 月 9 日		
執行地點	中央研究院化學所無機觸媒實驗室		
參與人數	教師人數	學生人數	校外教師
	1	2	2
活動/課程主旨	帶學生至校外單位進行學術交流與見習，讓學生能從中學習、了解多元的議題、觀點及資源應用。		
見習地點簡介	<p>中央研究院（簡稱中研院）為中華民國最高層級的學術研究機構，直接隸屬於總統府，為中華民國學術最高殿堂。其任務包括人文及科學研究，指導、聯絡及獎勵學術研究，培養高級學術研究人才，並兼有科學與人文之研究。</p> <p>中研院化學所無機觸媒實驗室目前由江明錫教授帶領。其實驗室研究領域為模擬生物體中金屬化合物之研究，進而了解生物體內酵素的催化機構，以及發展出有效率之生物觸媒來產生廉價的再生能源。</p>		
學號	學生見習心得		
10410215	<p>在禮拜四來到中央研究院化學館，大家在會議室裡討論我所製備的鈷錯合物與一氧化碳反應探討、老師和中研院合作的計畫「雙核鐵一氧化氮硫磷錯合物」及未來研究方向。</p> <p>禮拜五中研院的實驗室人員帶領我們使用 EPR (電子順磁共振)，先用瑪瑙研鉢將樣品和基質 (溴化鉀) 均勻磨成粉狀，再小心將粉狀物體慢慢倒入細長的玻璃管中，好了之後再放入容器，容器內會加入液態氮至容器，放入樣品槽開始偵測訊號。軟體操作上要先找到標準品 (DPDH) 的訊號當作基準並手動條控電磁波至適當頻率，調好電磁波頻率後再來是調整磁場使磁場均勻，接著就可以開始調控磁場強度去偵測樣品，一開始是在室溫下測(298k)接著在以 77k 溫度去測量樣品。雙核鐵一氧化氮錯合物測循環伏安法，一開始要將容器抽真空同時用小的火焰噴槍烘烤瓶身，溶劑部分則使用氮氣不斷吹入排出使其除氧除水，等待除氧除水同時再去秤定量電解質，並開始組裝工作電極、參考電極、輔助電極，其中因為主要的氧化還原反應是在工作電極上，需要使用氧化鋁細小顆粒和羊毛氈去研磨電極由於雙核鐵一氧化氮錯合物怕光再測循環伏安圖時需要用布蓋上。</p> <p>這次會議中中研院有 2 位教授和 2 位博士後研究生，在討論時只要是專有名詞就一定是全用英文說，而且大家思考時所想到的比我還要遠還要深得多，反應不單單只從一步去猜想而是去拆解很多步來看並慢慢解析反應機制，像是 CO insertion migration 反應看似簡單，但是他們卻可以從自由基攻打的角度去探討。</p>		

討論鈷苯基硫磷錯合物灌入一氧化碳實驗時，中研院各位博後們和教授對於我們的錯和物 5，也就是含有苯甲醯基配位基且含有三苯基磷(每個苯基 2 號位接硫醇 3 號位接三甲基矽基)配物基並接上四價鈷 ($[\text{CoIV}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_3\text{-3-SiMe}_3\text{-2-S})_3]$)，其錯合物最特別的在於鈷是四價，鈷以四價的形式存在是非常罕見的，雖然老師和我都覺得有些天馬行空但從 IR 上觀察到外界陽離子訊號不存在但 2-硫醇 3-三甲基矽基三苯基磷訊號卻還而，因此大膽假設其結構，照理說鈷四價會非常不穩定也但是溶於溶劑中卻是像什麼事也沒發生的存在著，這事實令人瞠目結舌。

雙核鐵一氧化氮硫磷錯合物，其中心有兩個鐵原子且有兩個苯基二苯硫醇磷所結合而成的錯和物，鐵一氧化氮錯和物在於會怕光。這種雙核鐵硫磷錯和物其最特別在於測定核磁共振儀時會發生勻場會稍微不好勻，似乎有一些順磁特性存在，去照 NMR 磷譜時會發現其訊號也是不容易出現，掃描次數要高達千才勉強有訊號，原因在於其結構看似對稱，但是並不是完全對稱，導致其兩個鐵上的孤對電子並沒有完全抵消到，並產生些微磁性，其特性會因為溫度降低而慢慢展現出來。

其錯和物在製備方面，其中最令人棘手的是其對於溶劑的溶解度並不好，導致使用揮發長晶時純度不高，至於溶劑是用四氫呋喃去溶解雙核鐵硫磷化合物，日後會將苯基二苯硫醇磷的兩個苯硫醇 3 號位接上三甲基矽基增加其在溶劑中的溶解度增加其揮發長晶可以增加更多產率。

至於在循環伏安法對於雙核鐵硫磷錯和物所展現出豐富的氧化還原反應，並展現 2 個電子同時氧化還原的特性，常常發生在配位環境雙核金屬價數相同情況下，並且改變掃數會發生不同的氧化還原峰和在一起或分離，可以看出反應的速度有多快。改變電壓變化的方向可能也會發生 NO 自由基去攻打其他位置原子可能。這就是令人印象深刻的 Meeting，可以感受到自己的微小，和其他人深不見底的思緒。

在去參觀中研院化學所無機觸媒實驗室時，裡面排列十分緊密，將空間利用到極致，所以走道寬度只有一公尺左右，他們所使用的氮氣真空系統也比我們的複雜些，他們 hood 前面有閥門可以調節給氮氣的量，他們的手套箱令感到新奇，看似是兩台手套箱，但兩台是連接在一起的。至於溶劑除水除氧部分他們是直接買來機器，就像自助飲料店按下去就有新鮮的除水除氧溶劑出來，裝置裡面有類似飲水機濾心用來處理溶劑內的氧氣和水份。最讓人覺得新奇的是用 EPR 測量雙核鐵硫磷化合物，EPR 主要原理和 NMR 類似都是測基本粒子自旋，電子順磁共振 (electron paramagnetic resonance, EPR)，又稱電子自旋共振 (electron spin resonance, ESR)，是屬於自旋 1/2 粒子的電子在靜磁場下發生的磁共振現象。因為類似靜磁場下自旋 1/2 原子核核磁共振的現象，又因利用到電子的順磁性，故曾稱作「電子順磁共振」。

由於分子中的電子多數是成對存在，根據包立不相容原理，每個電子對中的

	<p>兩個電子必為一個自旋向上，另一個自旋向下，所以磁性互相抵消。因此只有擁有不成對電子存在的粒子（例如過渡元素中重金屬原子或自由基），才能表現磁共振。</p> <p>雖然電子自旋共振的原理與核磁共振的類似，但由於電子的質量遠輕於原子核的質量，所以電子有較大的磁矩。以氫原子核（質子）為例，電子磁矩強度是其 659.59 倍。因此對於電子，磁共振所在的拉莫頻率通常需要透過減弱主磁場強度來使之降低，所以 EPR 只使用強磁鐵就足夠，不用像 NMR 需要使用到超導磁鐵。另外由於裝有樣品的容器還有液態氮，為了避免在偵測時液態氮揮發過快產生氣泡影響測量，除了上面開口會塞拭鏡紙外，EPR 儀器室裡冷氣溫度 19 度減少干擾產生。</p> <p>循環伏安法（cyclic voltammetry, CV）原理是改變電位以得到氧化還原電流方向之方法。主要是以施加一循環電位的方式來進行，從一起始電位以固定速率施加到一終點電位，再以相同速率改變回起始電位，此為一個循環，可繪製一可逆氧化反應物分析所得的 CV 圖，當從低電位往高電位掃描時，會使分析物產生一氧化電流的氧化峰（anodic peak），此 CV 圖可幫助我們判斷在何種電位時會發生氧化反應。</p> <p>我們在使用循環伏安法的時候，只要是改變掃描速度去看氧化還原峰有何變化。他們循環伏安法偵測儀比較特別的是，他是變裝在小推車上可以自由移動十分方便。</p>
10410245	<p>此次見習內容及作業流程主要根據老師跟中研院的合作內容去做一些光譜跟儀器的鑑定，老師與中研院的教授合作，讓我們使用台東大學沒有的儀器，首先將我們送過去的藥品打成粉末狀，將樣品打入小玻璃瓶中大概 1-2 個手指的高度（約 2 公分）之後放入儀器進行測定，測定時需要調整樣品與儀器之間的磁場大小。重複做到測出我們的目標物為止（此實驗需要讓樣品維持在 -100 度的情況下所以過程中我們加入液態氮讓樣品維持在 -100 度）</p> <p>這次在中研院所學系到的化學使用方法，又稱電子自旋共振，是屬於自旋 1/2 粒子的電子在靜磁場下發生的磁共振現象。因為類似靜磁場下自旋 1/2 原子核核磁共振的現象，又因利用到電子的順磁性，故曾稱作「電子順磁共振」。</p> <p>由於分子中的電子多數是成對存在，根據包立不相容原理，每個電子對中的兩個電子必為一個自旋向上，另一個自旋向下，所以磁性互相抵消。因此只有擁有不成對電子存在的粒子（例如過渡元素中重金屬原子或自由基），才能表現磁共振。</p> <p>雖然電子自旋共振的原理與核磁共振的類似，但由於電子的質量遠輕於原子核的質量，所以電子有較大的磁矩。以氫原子核（質子）為例，電子磁矩強度是其 659.59 倍。因此對於電子，磁共振所在的拉莫頻率通常需要透過減弱主磁場強度來使之降低。但即使如此，拉莫頻率通常所在波段仍比核磁共振拉莫頻率所在的射頻範圍還要高（通常是在微波的波段），因此有穿透力以及對帶有水分子的樣</p>

品有加熱可能的潛在問題，在進行人體造影時則需要改變方法。舉例而言，0.3T 的主磁場下，電子共振頻率發生在 8.41GHz，而對於常用的核磁共振核種——質子而言，在這樣強度的磁場下，其共振頻率僅為 12.77MHz

- 固態物理，辨識與定量自由基分子（即帶有不成對電子的分子）。
- 化學，用以偵測反映路徑。
- 生物醫學領域，用在標記生物性自旋探子。另外在造影方面另有用途，參見下方說明。

- 用來進行晶體內部缺陷的局部結構的研究。一般需要配合側角器

（Goniometer）

另外還有在中研院學到循環伏安法 簡單介紹循環伏安法是改變電位以得到氧化還原電流方向之方法。主要是以施加一循環電位的方式來進行，從一起始電位以固定速率施加到一終點電位，再以相同速率改變回起始電位，此為一個循環，可繪製一可逆氧化反應物分析所得的 CV 圖，當從低電位往高電位掃瞄時，會使分析物產生一氧化電流的氧化峰（anodic peak），此 CV 圖可幫助我們判斷在何種電位時會發生氧化反應

工作電極

是改變電位以得到氧化還原電流方向之方法。主要是以施加一循環電位的方式來進行，從一起始電位以固定速率施加到一終點電位，再以相同速率改變回起始電位，此為一個循環，可繪製一可逆氧化反應物分析所得的 CV 圖，當從低電位往高電位掃瞄時，會使分析物產生一氧化電流的氧化峰（anodic peak），此 CV 圖可幫助我們判斷在何種電位時會發生氧化反應

參比電極

參比電極擁有穩定的電勢，而與待測溶液的物種濃度無關。這類電極通常為兩種固相的電對，例如常用的銀-氯化銀電極（0.197V）和飽和甘汞電極（0.241V）。用於確定零電位的標準氫電極也是一種參比電極。在循環伏安法中，通過控制參比電極上零電流通過，由工作電極和參比電極間電勢差測得工作電極電勢

輔助電極

輔助電極是用來完成電流迴路的。循環伏安法中，電流在工作電極與輔助電極之間流過（方向取決於當前處於循環的氧化階段或還原階段）。參比電極上零電流通過是為了其電勢絕對值的穩定，由此確保工作電極電勢測量值的穩定。但氧化還原反應需要有電流迴路，因此需要引入輔助電極。輔助電極通常擁有比工作電極大得多的表面積，例如鉑絲電極

線性掃描電壓

循環伏安法中，調節的是工作電極和參比電極間電壓，測量的是通過工作電極和輔助電極間的電流。實驗參數有掃描速率(V/s)，起始電位、換向電位和終止電位。例如圖二中陰極電位施加於工作電極，且隨時間還原性增強，此時溶液中的物質在電極表面發生還原反應，產生還原電流。至 t_1 時電位變化趨勢轉向，若

氧化還原電對可逆，則之間在電極表面被還原的物質再度被氧化，又產生一氧化電流。實驗結果由電流(i)對電位(E)作圖表示，稱為循環伏安圖。電對可逆程度越高，氧化電流和還原電流峰的形狀越接近

那麼最後我在中研院所學到的東西有以上兩樣是主要的 未來如果可以在一年後老師繼續與中研院機構做出相關的合作 讓我們可以好好了解國家級別的化學機構的運作及化學藥品的鑑定



學生江權桂進行簡報



學生江權桂與中研院無機觸媒實驗成員合照



液態氮鋼瓶



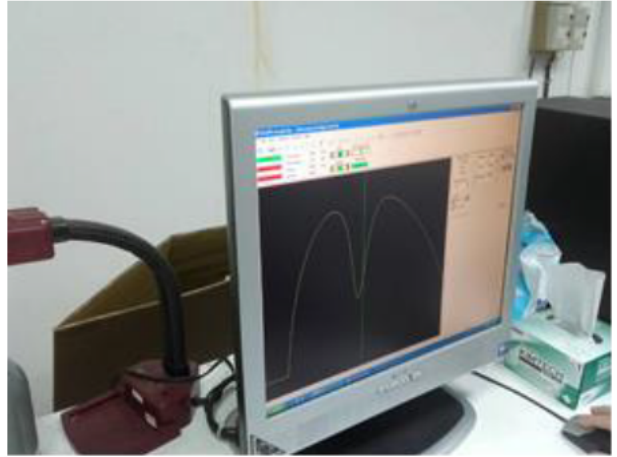
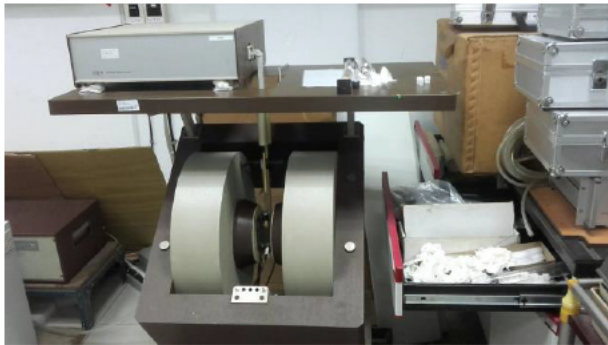
手套箱



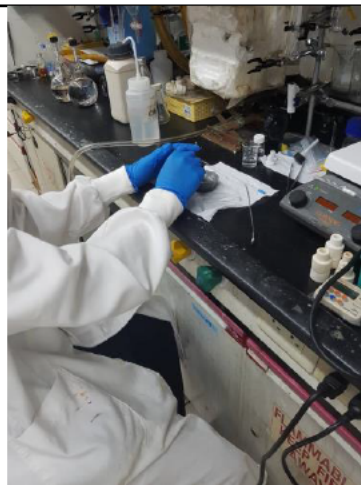
減壓濃縮機



循環伏安法偵測儀



EPR 電子順磁共振儀



測量 EPR 樣品準備