

第一章 序論

過渡金屬之雙核混價化合物(mixed-valence compound)，通常指的是分子(或離子)內的金屬離子，同時具有還原態及氧化態，亦即混合氧化狀態。有關的混價化學的了解，可追溯至普魯士藍(Prussian blue)的探討，當同為淡黃色的 Fe^{2+} 水溶液與 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 或 Fe^{3+} 水溶液與 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 混合後，溶液立刻轉變成深藍色，但因普魯士藍分離產物相當複雜，成金屬簇(cluster)狀，難以分析，因此一直未作進一步探討，直到 60 年代初 Robin 利用分子軌域理論處理方得到解答[1]，此藍色溶液乃由於 Fe^{2+} 與 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 兩錯合物形成 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}\equiv\text{N})\text{Fe}^{\text{III}}$ 鍵結，電子自 $\text{Fe}(\text{II})$ 中心經 $\text{C}\equiv\text{N}$ 橋基躍遷至 $\text{Fe}(\text{III})$ 中心的吸收所引起。

混價化學之所以引起重視，幫助科學家進一步對分子模型的了解，近年來也常被應用在高溫超導體的發展上，以 $d\pi$ 金屬中心為氧化還原中心， π 配位子為橋基所合成的無機高分子材料，對線性超導體的發展相當有潛力[2]。另外與生物系統有關，就是牽涉到金屬蛋白質分子內之不同位置的電子轉移，其應用上相當廣泛[3-7]。

1960 年代末期，Robin 和 Day 分別對混價分子物理性質做系統性的探討，並依照電子在金屬間的交流程度將雙核混價分子分為三大類 [8]。第一類：中心金屬間完全沒有交互作用(coupling)，如 Fig. 1(a) 混價分子所有的性質，乃本身各組成單核分子之性質的加成，並無新的特性產生，此類分子屬於非絕熱系統(non-adiabatic system)，電子無法透過活化過程，從其中一金屬中轉移至另一金屬，而是經由隧道效應(電子隧道或核子隧道)轉移，第二類：金屬中心間存在微弱的交互作用，因此，所觀測之物理性質主要仍維持原組成單核分子之性質，只是另外又增加了一些新的性質，此類分子為絕熱(adiabatic)系統，又稱為 weakly coupled valence trapped 或 localized 系統，絕大部分的混價分子皆屬於此類，如 Fig. 1(b)。第三類：中心金屬間交互作用程度很大，所表現之性質已與原來組成單核分子完全不同，如 Fig. 1(c)，電子平均分配在兩金屬上，成非定域性(delocalized)。

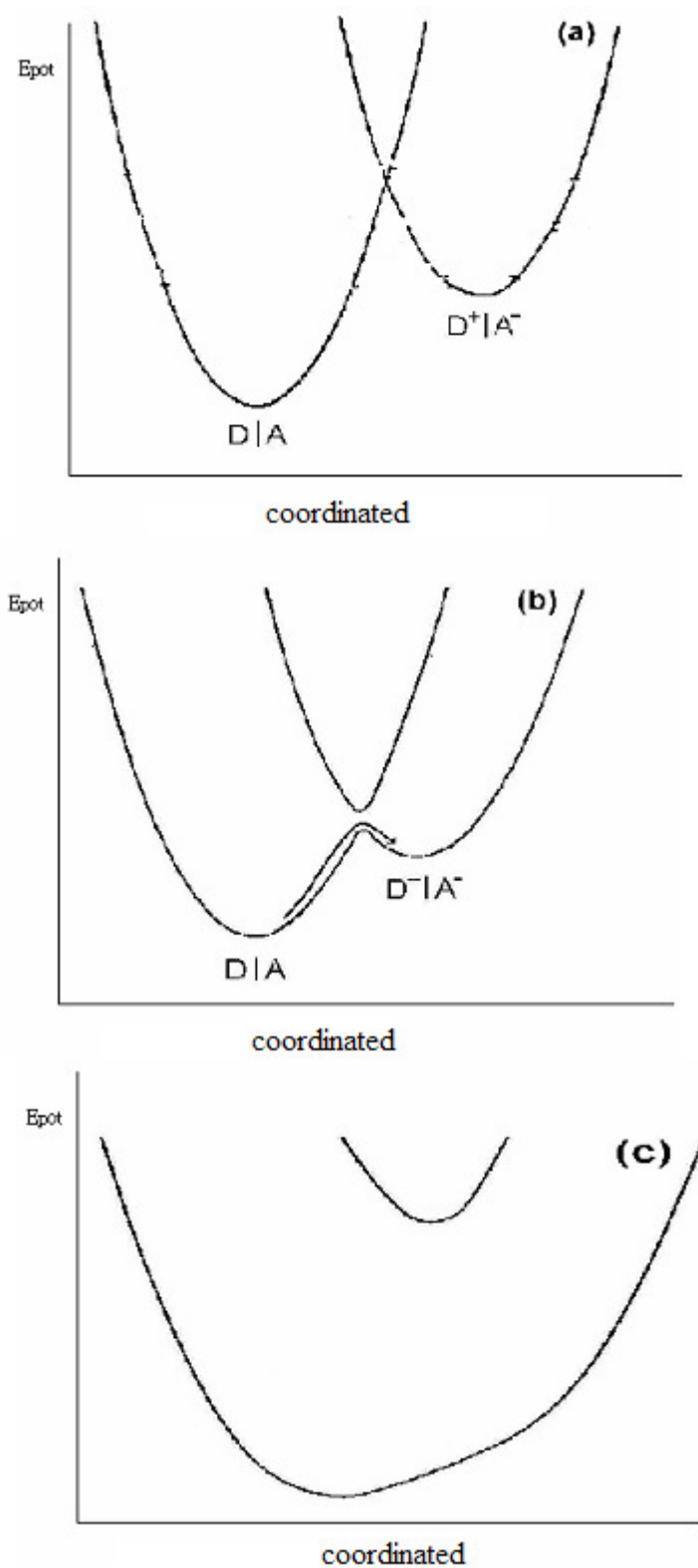


Figure 1 非對稱混價化合物之位能-核座標圖

(a) class I, (b) class II, (c) class III

與 Robin 和 Day 同一時期，Hush [9]曾就混價分子的價間光譜 (intervalence (IT) band)之性質，發展出 Hush 理論，可從光譜之波峰能量、半波寬及波峰消光係數(extinction coefficient)求得電子在金屬間的不定域程度(α^2)、偶合能量(H_{ab})，以及波峰能量與電子轉移活化能的關係。有關 Hush 理論，我們將於討論部份詳細探討。

1960 年代末期，Taube [10]建立了鈦氨錯合物 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$ 系統的研究領域， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$ 金屬中心為低自旋 d^6/d^5 電子結構，Ru(II)與 π 酸配位所形成之錯合物，具有金屬到配位之電荷轉移(metal to ligand charge transfer, MLCT)，當配位為含氮異核芳香雜環(N-aromatic heterocycles)時，此電荷轉移具體表現在可見光區有一極強的吸收，以 pyridine 為例， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}$ 錯合物在 $\lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}$ 處有一極強吸收($\epsilon_{\text{max}} = 7.8 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，乃電子自 $a_2(d_{xy})$ 及 $b_2(d_{yz})$ 軌域躍遷至 $b_1(\pi^*)$ 軌域所引起，如 Fig. 2 所示，不僅如此，此回饋鍵結增加了錯合物的穩定性， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})^{3+/2+}$ 的還原電位為 0.305 V，相較於 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ (0.050 V)多出 0.245 V 之 MLCT 穩定能。

儘管混價化學在理論上已被仔細探討，但實驗上一直未能建立一單純的系統，利用 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$ 金屬中心的取代穩定性，及 Ru(II) 與含氮芳香雜環錯合物在可見光區的明顯吸收，Taube 決定以此為模型探討混價化學，以 pyrazine 為橋基， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$ 為金屬中心，Creutz 合成出了第一個雙核錯合物 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ ($n = 4, 5, 6$)，即有名的 Creutz-Taube 離子[11]，如 Fig. 3 所示，

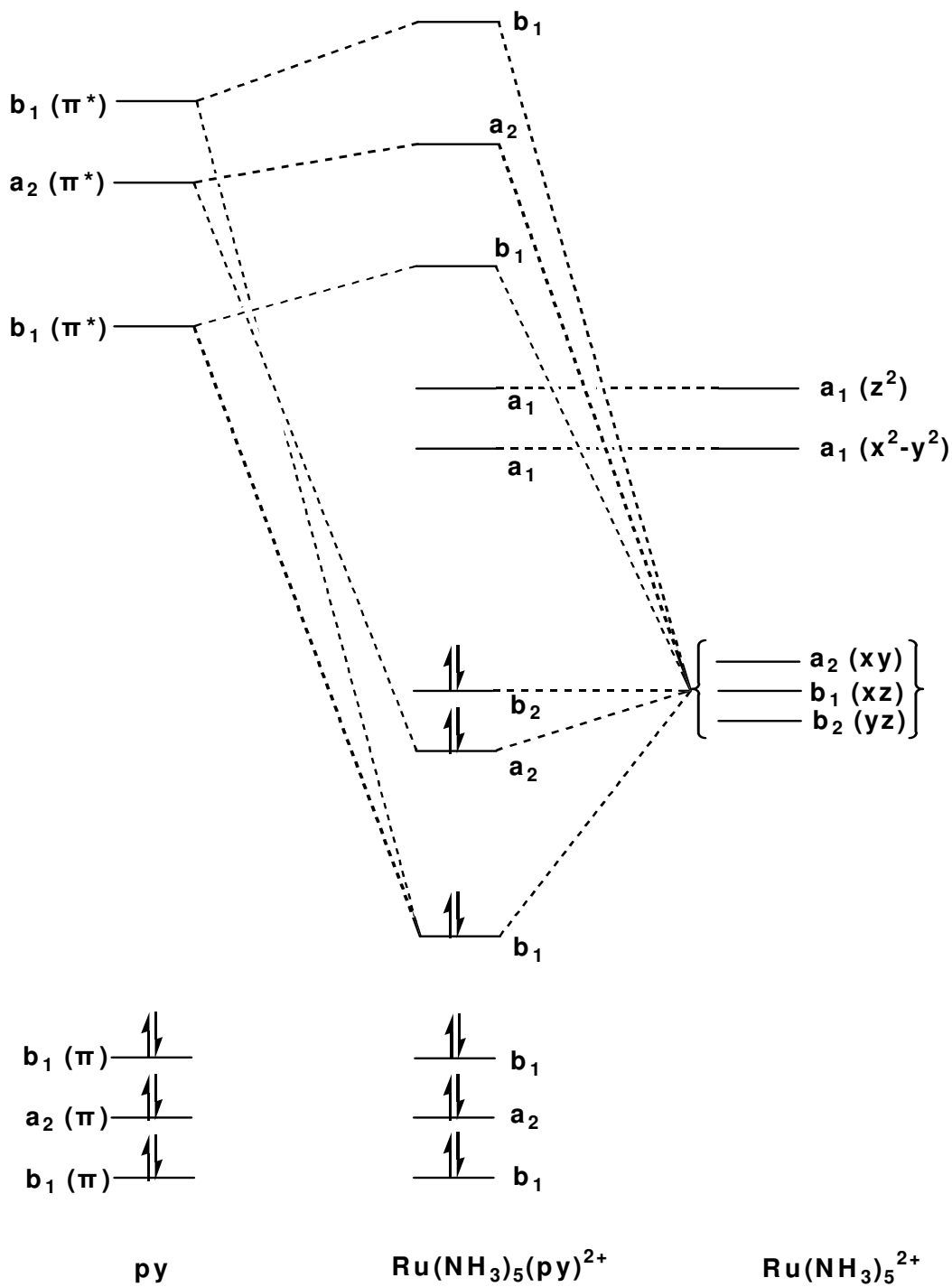


Figure 2 $Ru(NH_3)_5(py)^{2+}$ 錯合物之分子軌域能階圖

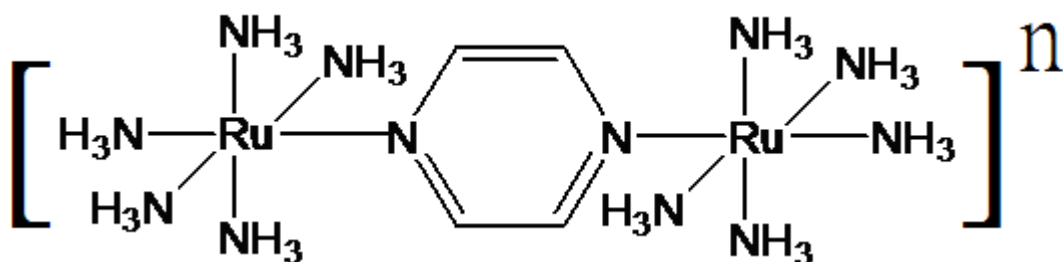


Figure 3 Creutz-Taube 離子

Creutz-Taube 離子發表後，立刻引起激烈討論，短短不到五年，就有超過 5 篇文章分別從不同角度探討此分子[12-17]，而所以引起如此大的震撼，主要爭論點乃電子在兩金屬間的交流情況，究竟是屬於定域性或非定域性。而會有此困擾，則是因為 IR 光譜之 $\delta_{(\text{NH}_3)_{\text{sym}}}$ 訊號出現在 1295 cm^{-1} ，恰好在 Ru(II)及 Ru(III) $\delta_{(\text{NH}_3)_{\text{sym}}}$ 吸收位置之間，似乎傾向非定域性(Ru(II_{1/2}), Ru(II_{1/2}))之氧化狀態，但 UV-vis 光譜之 MLCT 吸收卻在 $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ ，明顯屬於 Ru(II) \rightarrow pz 之躍遷，傾向於顯示混價分子屬(Ru(II), Ru(III))定域性。

經過多年的爭議，直到 1970 年代末的一次研討會上，對此問題終於有進一步的了解 [18]。所以會有此矛盾，主要是來自使用儀器之時間尺度(time scale)不同所導致，當分子內電子轉移速率小於所使用儀器的時間尺度時，以該儀器偵測，電子在分子內彷彿是靜止的，固定在其中一個金屬中，因此屬於定域性；但如電子轉移速率大於所使用儀器的時間尺度，則當該儀偵測時，電子已在兩金屬間來回跑了許多次，因此該儀器無法確定其位置，彷彿電子平均分配在兩金屬中，形成非定域性。

Creutz-Taube 離子之混價狀態，電子在金屬間轉移速率剛好介於 IR 光譜($\sim 10^{-13}$ sec)及 UV-vis 光譜($\sim 10^{-15}$ sec)時間尺度之間，因此以 IR 光譜儀偵測時，電子彷彿同時存在兩金屬中心，而使氧化態成為 $(\text{Ru}(\text{II}_{1/2}), \text{Ru}(\text{II}_{1/2}))$ 的非定域性分子，當以 UV-vis 光譜儀偵測時，由於 UV-vis 光譜的時間尺度較電子轉移速率快，因此偵測時電子彷彿是靜止的，停留在其中一個金屬上，因此金屬中心可清楚分辨屬於 Ru(II)及 Ru(III)的定域狀態。

因此與其在分子內電子的定域化或及非定域化爭執，不如共同決定以一種儀器作為標準，電子轉移速率超過該儀器時間尺度，則為非定域性，如小於該儀器時間尺度，則屬定域性。而在該次研討會上 Taube 建議以 IR 光譜作為標準，並獲與會者一致贊同，主要理由為 IR 光譜屬於振動頻率範圍，與溶劑效應屬同一時間尺度，當電子交流速率快過 IR 光譜時，電子交流將不受溶劑效應的影響，而如電子交流速率慢於 IR 時間尺度，則系統受溶劑效應影響，根據這個標準，Creutz-Taube 離子為電子非定域化分子[11]。

有關分子定域性及非定域性，在此之前大都停留在理論上的認知，而實驗的了解非常模糊，經由 Creutz-Taube 離子的爭論，科學家們方有進一步的了解與界定，此乃 Creutz-Taube ion 在除了打開混價化學領域之外的另一重要貢獻。

根據 Hush 理論，Creutz-Taube 離子之分子內電子轉移速率求得為 $k_{ct} = 3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ，與實驗觀測介於 $10^{13} \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ 間不符，所以會有此矛盾，主要是因為 Hush 理論乃是假定混價分子為定域化，因此不適用於非定域化分子。為了印證 Hush 理論，Taube 設計了一系列雙釩氮錯合物，分別以 4,4'-bipyridine 衍生物、pyrimidine、cyanopyridine、dicyanobenzene 等作為橋基[15, 19, 20]，結果證明這些錯合物均屬於定域化分子，且符合 Hush 理論。

1970 年代初，Cowan [21] 另外則以二茂鐵(ferrocene)為中心，合成 biferrocene 離子，如 Fig. 4 所示，開拓了以 ferrocene 為主的混價化學領域[22–24]，在此系統的混價分子皆屬於定域性(Fe(II), Fe(III))金屬氧化狀態。

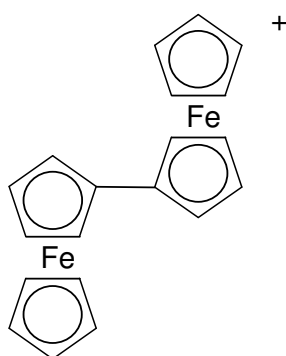


Figure 4 Biferrocene 離子之結構

繼 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$ 系統後，Toma 與 Malin 在 1970 年代合成了一系列五氰鐵(II/III)， $(\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-/2-})$ 錯合物並進行有系統的探討[25]， $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ 金屬中心與 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ 同屬低自旋 d^6 電子組態，均與氮芳香雜環形成穩定錯合物，吸收光譜顯示，兩者在可見光區皆有 $d\pi \rightarrow \pi_L^*$ 電荷轉移之強吸收，且兩者吸收能量成線性關係，如 Fig 5 所示，另一方面， $\text{Fe}(\text{CN})_5^{2-}$ 金屬中心與 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 則同屬低自旋 d^5 電子組態，如果與具有高電子密度的配位基鍵結，所形成錯合物容易產生電子由配位基 π 軌域轉移到金屬中未填滿 $d\pi$ 軌域的現象(ligand to metal charge transfer, LMCT)，如 Fig 6 所示。而此 LMCT 亦都在可見光區有明顯的吸收， $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-/2-}$ 系統發展出來後，Ludi [26] 合成了一系列五氰鐵雙核混價錯合物 $[(\text{L})(\text{CN})_5\text{FeFe}(\text{CN})_5]^n$ ($n=6,5,4$) ($\text{L} = \text{pyrazine}, 4,4'\text{-bipyridine}, \text{trans-1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene}$ ，包括 pyrazine 在內，所有此類雙核錯合物之混價狀態均屬於定域性 Fe(II), Fe(III) 電子結構。

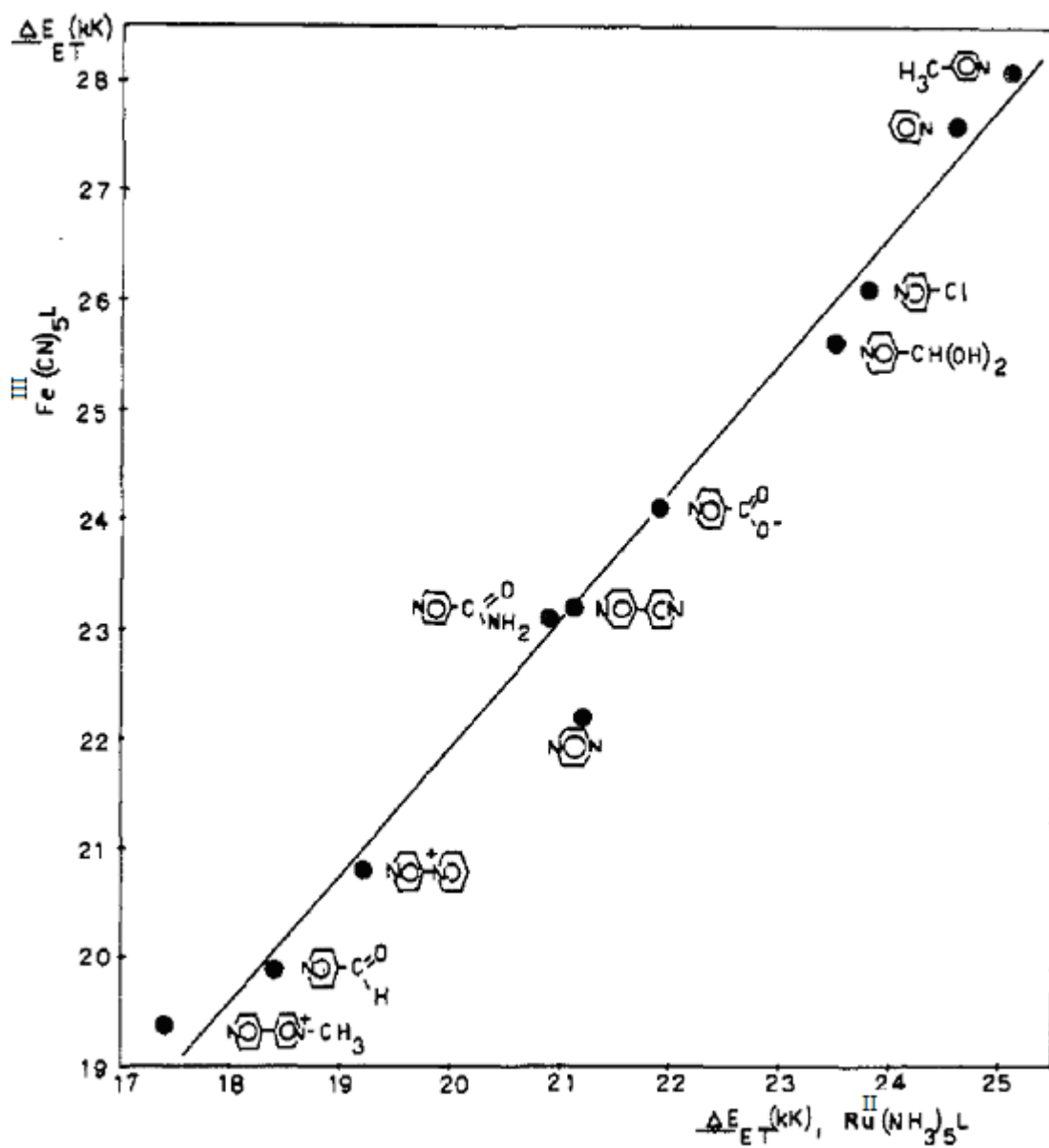


Figure 5 $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$ 金屬中心與 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ 氮芳香雜環

之 $d\pi \rightarrow \pi_L^*$ 電荷轉移之強吸收及吸收能量線性圖

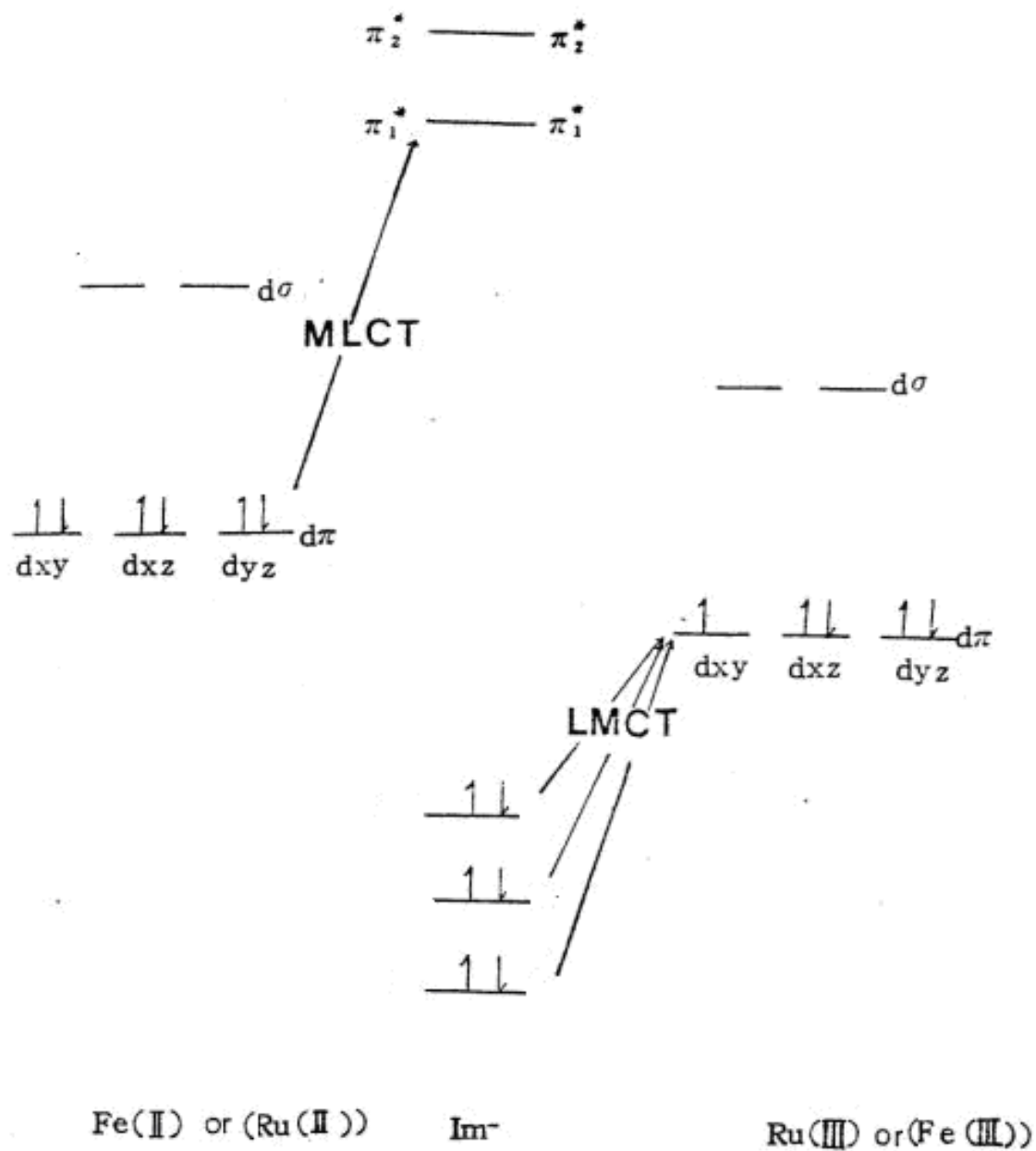


Figure 6 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$ (或 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-/2-}$) 之
MLCT 及 LMCT 簡單分子軌域圖

利用 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$ 及 $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-/2-}$ 金屬中心相似的電子結構，我們實驗室探討了 $[(\text{L})(\text{NH}_3)_5\text{RuFe}(\text{CN})_5]^n$ ($n = -1, 0, 1$) 雙核錯合物 ($\text{L} = \text{pyrazine}$ 、 $4,4'$ -bipyridine、 3 -, 4 -cyanopyridine、 $4,4'$ -dipyridylamine 及 pyrimidine)[27,28]，由於屬異核雙核錯合物，此系統混價分子的探討，除分辨屬於定域性或非定域性外，如為定域性，尚可進一步探討究竟屬於 $\text{Fe}(\text{II})$ ， $\text{Ru}(\text{III})$ 或 $\text{Fe}(\text{III})$ ， $\text{Ru}(\text{II})$ 氧化狀態，一系列探討，發現本系統之混價分子皆屬 $\text{Fe}(\text{II})$ ， $\text{Ru}(\text{III})$ 定域性氧化狀態。

雖然混價化學已有系統性的探討，但大部分橋基配位都侷限在含氮芳香雜環，顯少延伸至其他橋基，Haim [29] 曾利用 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ 及 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 反應，藉以形成 $(\text{NH}_3)_5\text{RuNCFe}(\text{CN})_5^-$ 雙核混價錯合物，並分析其價間吸收光譜，發現雖然電子在金屬間交往能力較含氮芳香雜環橋基配位為好，但仍屬於定域性的 $\text{Ru}(\text{III})$ ， $\text{Fe}(\text{II})$ 狀態，在此之後，Hupp 亦曾探討此異核混價錯合物，但研究則偏重在混價狀態下兩金屬間之電子耦合 (electronic coupling)，包括電化學結果的理論探討 [30–33]，所得結論皆相同。

本實驗室最近建立 $trans-[(L)(NH_3)_4RuNCFe(CN)_5]^n$ ($n = -2, -1, 0$) 雙核系統，探討不同 L 對雙核錯合物性質的影響，並與以 $Ru(NH_3)_5^{2+/3+}$ 中心作比較，目前已完成 L = isonicotinamide (isn) 雙核錯合物探討。分別從吸收光譜、電化學及動力學的角度探討雙核錯合物 $trans-[(isn)(NH_3)_4RuNCFe(CN)_5]^n$ ($n = -2, -1, 0$) 之性質，結果顯示混價狀態 ($n = -1$) 的金屬中心屬於定域化之 Ru(III), Fe(II) 系統，此外，混價分子與其氧化態異構物 (Ru^{II}/Fe^{III}) 間的相對穩定性，主要來自金屬中心的靜電效應，而非含氮芳香雜環橋基系統主要來自 MLCT 的貢獻。

在本論文裡，我們繼續本系統，而以 L = imidazole (imH)，如 Fig 6 所示，取代 isn，由於 isn 為 π -acid 配位，具有控電子效應，應可使電子在金屬間交往較 L= NH_3 為強，我們的確發現有此現象，只是相差不大 ($\alpha^2 = 3.8 \times 10^{-2}$ (isn) 相對於 2.2×10^{-2} (NH_3))，而 L=imH 時，由於 imH 同時具有 π -base 性質，我們希望藉此探討 π -base，亦即藉 LMCT 導致的推電子性對金屬間電子交流的影響，並與 L= NH_3 及 isn 的結果比較，以了解在本系統裡，不同性質 L 取代基對混價分子穩定性及電子在金屬間交流的影響。

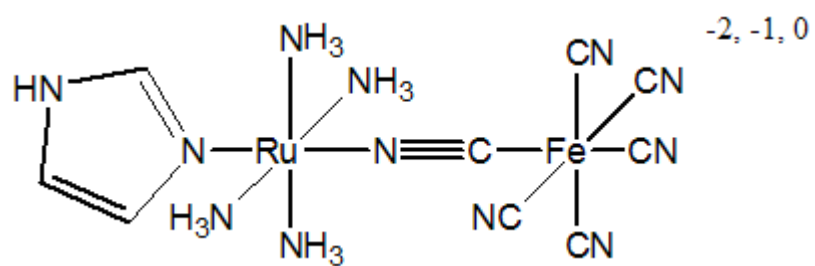


Figure 7 *trans*-[(imH)(NH₃)₄RuNCFe(CN)₅]ⁿ (n = -2, -1, 0)

雙核錯合物結構圖

第二章 實驗部份

一、主要的藥品來源

中文名稱	英文名稱	化學式	來源
三氟甲磺酸	Trifluoromethanesulfonic acid, 98 %	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	Aldrich
氯化鋰	Lithium chloride > 99 %	LiCl	Merck
三氯化六銨合鈦	Hexaammineruthenium(III) chloride, 99 %	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	Strem
咪唑	imidazole, 99 %	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	Sigma
醋酸鈉	Sodium acetate, > 99 %	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$	Merck
黃血鹽鉀	Potassium hexacyanoferrate(II) trihydrate, > 99 %	$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
黃血鹽鈉	sodium ferrocyanide decahydrate, > 99 %	$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de ha
鐵氰化鉀	Potassium hexacyanoferrate(III), > 99 %	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$	Merck
鈷氰化鉀	Potassium hexacyanocobaltate(III), 95 %	$\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$	Acros

鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	Aldrich
乙醇	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Merck
氯化汞	Mercury(II) chloride	HgCl ₂	Merck
六氟磷酸銨	Ammonium hexafluorophosphate	NH ₄ PF ₆	Fluka
重亞硫酸鈉	sodium disulfite	Na ₂ S ₂ O ₅	Merck
過硫酸鈉	Sodium Persulfate	Na ₂ S ₂ O ₈	Merck
二氧化硫	Sulfur dioxide	SO ₂	炳輝氣體
乙醚	Diethyl Ether	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	Merck
氯化鉻六水合物	Chromium(III) chloride hexahydrate	CrCl ₃ ·6H ₂ O	Merck

二、溶液配製

純水系統(doubly distilled water)

自來水先經過逆滲透裝置純化，再通入 Barnstead NANOpure Diamond 去離子超純水設備，純化後得二次去離子水，本論文的所有合成、緩衝溶液配製以及反應所需水溶液均採用二次去離子水。

鋅汞齊(zinc/mercury amalgam, Zn/Hg)之製備

先以 6 M 鹽酸水溶液清洗鋅粒表面，再以二次去離子水反覆清洗數次。將鋅粒加入飽和氯化汞溶液(0.1 M 硫酸溶液)，攪拌至表面呈閃亮銀色，以二次去離子水反覆清洗數次，乾燥後立即使用以免被空氣氧化。

亞鉻溶液(chromous solution) 之製備

將 40 克 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶於 500 毫升 1 M 過氯酸水溶液中，加入適量鋅汞齊後通入氫氣直到所有的三價鉻離子完全還原成二價鉻溶液為止，此時顏色從綠色轉成藍色澄清溶液。

緩衝溶液(buffer solution)之配製

pH=5 醋酸根/醋酸緩衝溶液(acetate-acetic buffer)

將 8.2g 醋酸鈉溶於 400mL 二度水，以醋酸滴定此溶液達到 pH=5，
再稀釋此溶液至 500mL，即為 0.2M pH=5 之 OAc^-/HOAc buffer，依
照所需不同濃度而加以稀釋。

三、 去氧處理

去氧處理系統

所有溶液的配製與反應過程，均需維持在飽和氫氣條件下或氮氣手套箱中操作，以防止滲入空氣的干擾，我們所使用的去氧系統如 Fig. 8 所示，鋼瓶中的氫氣，先經過含過量鋅汞齊的亞鉻溶液氣體洗滌瓶，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量。處理過程乃以針筒及不銹鋼針連結反應物溶液，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，為氫氣入口，短針則遠離液面，為氫氣出口如 Fig. 9 所示，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。

對空氣敏感之化合物的合成可在氮氣手套箱中進行或使用李可瓶(Zwickel Flask)，如 Fig. 10，利用中心旋鈕可控制氫氣的流道路線。

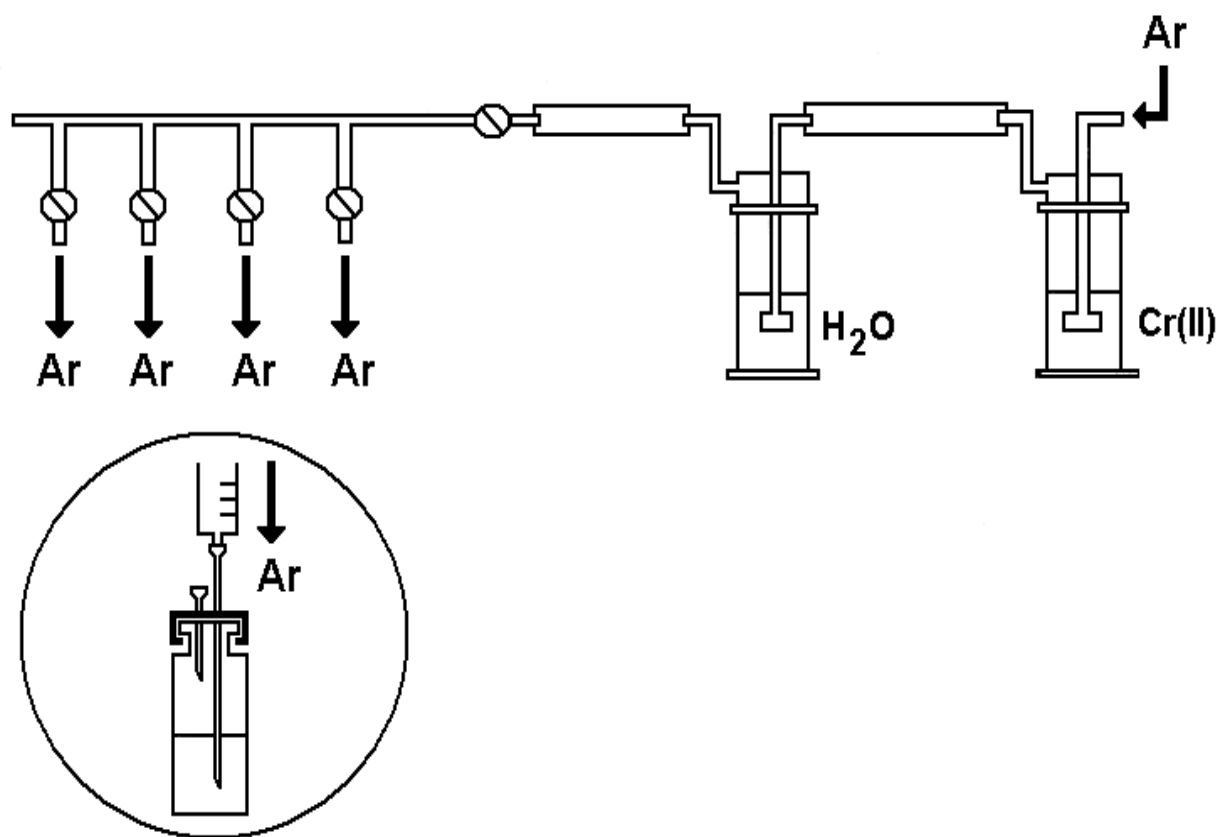


Figure 8 去氧處理系統示意圖

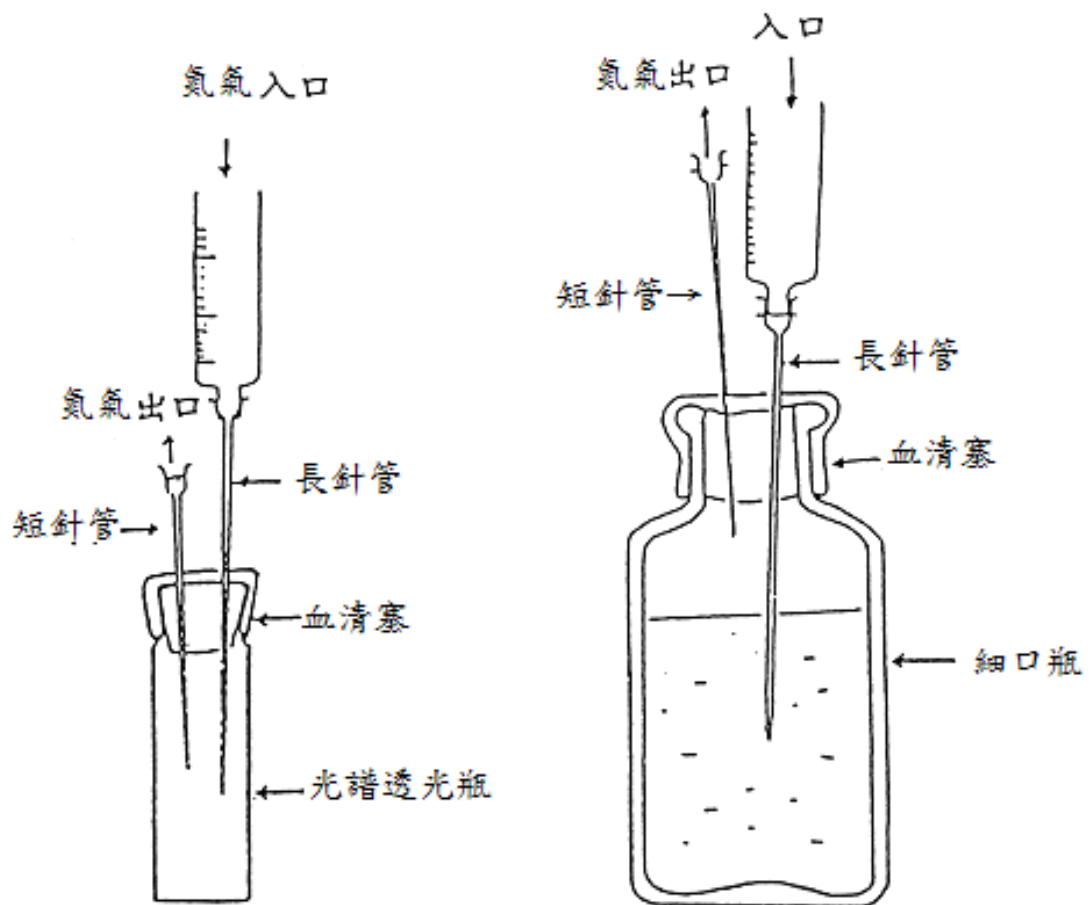


Figure 9 注射器轉移錯合物溶液裝置

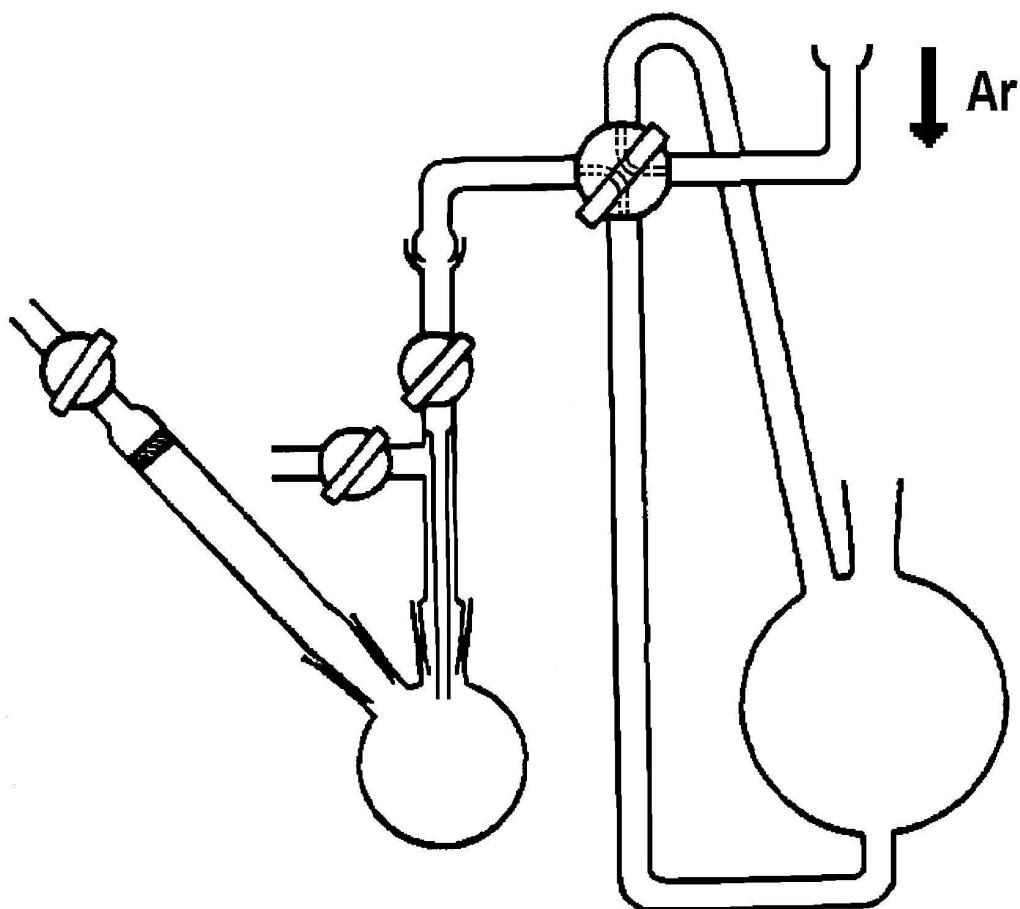


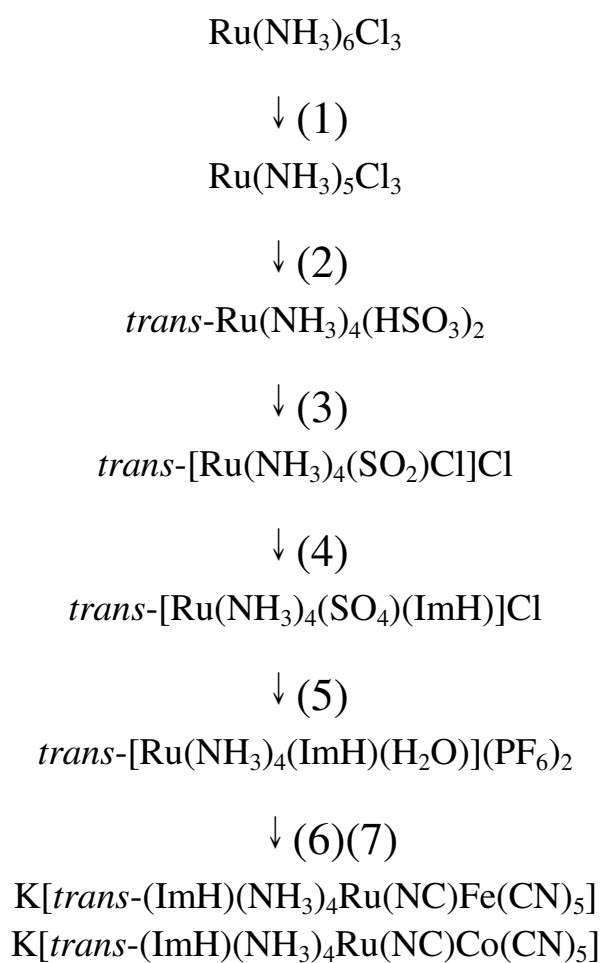
Figure 10 李可瓶(Zwickel flask)示意圖

手套箱

手套箱(MBRAUN UniLab-B, 科陶有限公司, 台灣)內部填充高純度氮氣, 並搭配氣體循環及再生裝置, 以確定箱中的氧氣值在 10 ppm 以內, 任何溶液在置入箱中前須先經過除氧步驟(參考實驗部份的去氧處理裝置), 方可移入手套箱中, 我們也在手套箱內加裝氣體及電路接頭, 以與外面的實驗設備連結, 由於合成產物須在低溫下儲存, 手套箱尚裝有冷凍冰箱。

四、合成

鈦(II, III)錯合物的合成



由於鈦(II)錯合物對光及空氣敏感，因此合成過程必須在避光下且在氮氣手套箱中或使用李可瓶在飽和氫氣中進行。

(1) $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ 之合成[34]

將 5 克 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$ 加入 100 毫升 6 M 鹽酸，加熱至 110 – 120 °C，磁石攪拌下迴流 4 小時，移除熱源後靜置回復室溫。將橘黃色固體過濾，依序以乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。將粗產物溶於最少量之 60 °C 0.1 M 鹽酸中，趁熱過濾，濾液先靜置回復室溫後再移入冰箱(24 小時)，橘黃色晶體產物析出。低溫下快速將產物過濾(濾液回收)，固體依序以少量 2 M 鹽酸、乙醇(皆先冰浴降溫)及乙醚清洗後減壓抽乾。再將濾液加入等體積 12 M 鹽酸後移入冰箱(24 小時)，黃色固體析出(起始物回收)。產率：3.5 g, 74 % (分子量：292.58 g / mol)

(2) *trans*-Ru(NH₃)₄(HSO₃)₂ 之合成[34]

將 1.42 克 Na₂S₂O₅ 溶於 25 毫升 80 – 90 °C 水中，加入 1 克 Ru(NH₃)₅Cl₃，緩緩通入 SO₂ 氣體 1 小時(溫度維持在 80 – 90 °C)，移除熱源後回復室溫(繼續通入氣體)。將白色固體過濾，依序以少量水、甲醇清洗後減壓抽乾。產率：0.85 g, 75 % (分子量：331.32 g / mol)

(3) *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₂)Cl]Cl 之合成[34][35]

將 1 克 *trans*-Ru(NH₃)₄(HSO₃)₂ 溶於 100 毫升 6 M 鹽酸水溶液中迴流 20 分鐘 140 – 150 °C。溶液趁熱過濾，濾液先靜置回復室溫後再移入冰箱(24 小時)，暗紅色針狀晶體產物析出。低溫下快速將產物過濾，固體依序以少量 6 M 鹽酸、乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。產率：0.6 g, 65 % (分子量：304.16)。Anal. Calcd. : H, 3.98; N, 18.42; S, 10.54 %; Found : H, 3.91; N, 18.39; S, 10.32 %

(4) *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₄)(ImH)]Cl 之合成[36]

450 毫克 Imidazole(6.610mmol)溶於 3 毫升水中，通入氫氣 10 分鐘後加入 200 毫克 *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₂)Cl]Cl(0.066mmol)，反應 5 分鐘。再加入 2 毫升 6 M 鹽酸，水溶液變咖啡色，加入 5 毫升 30 % H₂O₂ 直到溶液變成黃色，再加入 10 倍體積(約 100 毫升)丙酮(淡黃色固體析出)並冰浴 2 至 4 小時。維持低溫下快速將產物過濾，固體依序以少量丙酮、乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。依序以少量乙醇及乙醚清洗並減壓抽乾。產率：205 mg, 84 % (分子量：368.78 g / mol)。Anal. Calcd.: N, 22.79; C, 9.77; H, 4.37 %; Found: N, 22.45; C, 9.77; H, 4.51 %

(5) *trans*-[Ru(NH₃)₄(ImH)(H₂O)](PF₆)₂ 之合成

將 200 毫克 *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₄)(ImH)]Cl(0.542mmol)溶於 6 毫升 0.1 M CF₃SO₃H 水溶液中(置於李可瓶母瓶)，通入氫氣並加入鋅汞齊還原 1 小時。將溶液以氣壓轉移至內含 5 克 NH₄PF₆ 之子瓶，冰浴並持續通入氫氣 2 小時。低溫下快速將淡黃色產物過濾，固體依序以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。產率：92 mg, 31 % (分子量：545.21 g / mol)。Anal. Calcd. : N, 15.41; C, 6.61; H, 3.33 %; Found : N, 15.48; C, 6.49; H, 3.75%

(6) $\text{K}[\text{trans}-(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{NC})\text{Fe}(\text{CN})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 之合成

將 62 毫克 $\text{trans}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{ImH})]\text{Cl}$ (0.168mmol) 溶於 2 毫升水溶液中(置於李可瓶母瓶)，通入氫氣並加入鋅汞齊還原 1 小時。將溶液以氣壓轉移至內含 55 毫克 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (0.130mmol)之子瓶，冰浴並持續通入氫氣 1 小時。低溫下快速將黃綠色產物過濾，固體依序以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。產率：55 mg, 58 % (分子量：563.47 g / mol)。Anal. Calcd. : N, 29.99; C, 19.29; H, 4.32%; Found : N, 29.66; C, 19.54; H, 3.84 %

(7) $\text{K}[\text{trans}-(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{NC})\text{Co}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 之合成

將 62 毫克 $\text{trans}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{SO}_4)(\text{ImH})]\text{Cl}$ (0.168mmol) 溶於 2 毫升水溶液中(置於李可瓶母瓶)，通入氫氣並加入鋅汞齊還原 1 小時。將溶液以氣壓轉移至內含 56 毫克 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ (0.169mmol) 之子瓶，冰浴並持續通入氫氣 1 小時。低溫下快速將淡黃綠色產物過濾，固體依序以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。產率：51 mg, 57 % (分子量：527.44 g / mol)。Anal. Calcd. : N, 31.87; C, 20.50; H, 3.82 %; Found : N, 31.90; C, 20.88; H, 3.13%

五、分析儀器及方法

天平：三位天平 OHAUS TS 400D

四位天平 PRECISA 125A

五位天平 METTLERAE-42C

元素分析

委託中興大學貴重儀器中心，以 Heraeus CHN-OS Rapid 元素分析儀偵測樣品之 N、C、H 元素的含量百分比。

酸鹼度測量

使用 Orion 420A 酸鹼度儀，配製緩衝溶液及測量反應狀態之 pH 值，使用前需以標準溶液進行兩點校正(pH = 7.0 & 4.0 或 7.0 & 10.0)。

紫外-可見光吸收光譜

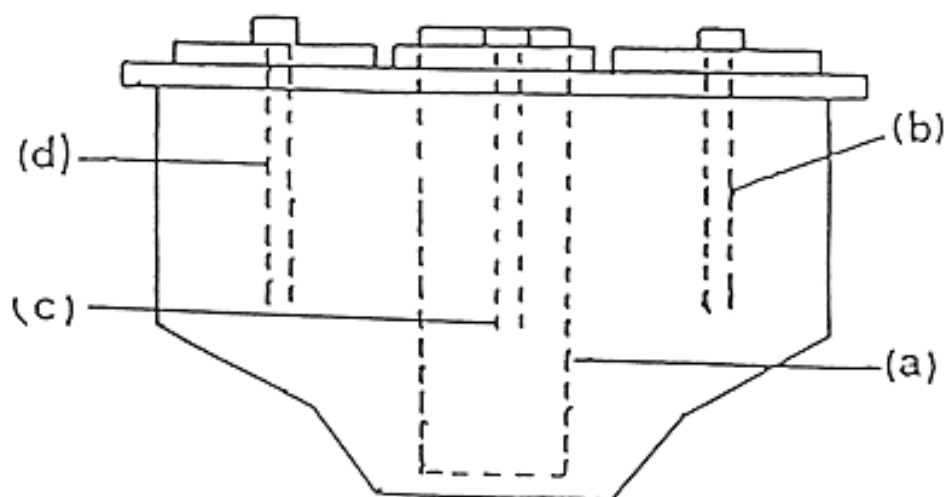
使用 Hitachi U-2000 或 Hewlett-Packard HP 8453 紫外-可見光光譜儀(UV-VIS)，樣品槽(cell)光徑 1.0 公分，為石英材質樣品槽。消光係數(extinction coefficient, ϵ)可由吸收波之吸收度(absorbance)依 Beer's law($A=\epsilon bc$)求得。

紅外光吸收光譜

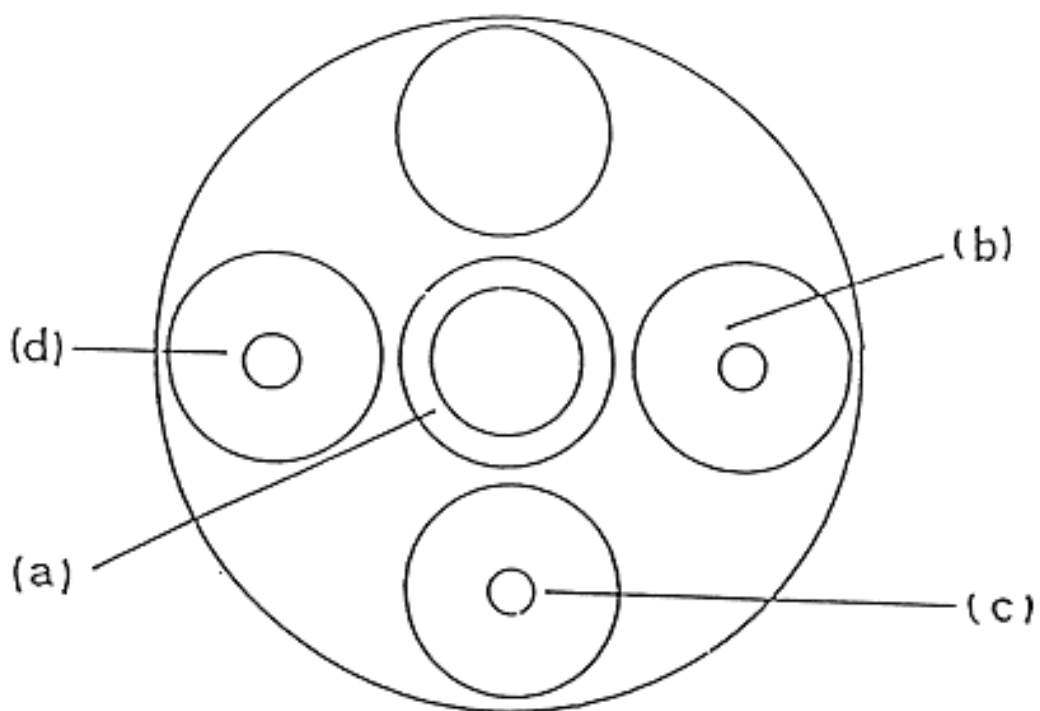
使用 Perkin-Elmer 1725X FT-IR 紅外光光譜儀，將樣品壓製成 KBr 薄片後測量。

電化學測量

使用 Princeton Applied Research (PAR) Model 273A Potentiostat / Galvanostat 測量錯合物之還原電位。Fig. 11 為本實驗室所使用之環路伏安電池裝置(cyclic voltammetry)，以飽和甘汞電極(Saturated calomel electrode, SCE)作為參考電極(reference electrode)，鉑金屬絲(Platinum wire)作為輔助電極(auxiliary electrode)，金電極(gold 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。



Side View



Top View

Figure 11 環路伏安儀電池裝置圖

(a)工作電極(b)參考電極(c)輔助電極(d)氮氣通入

第三章 結果與結論

一、光譜鑑定

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 及 $\text{trans}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{ImH})\text{L}]^{2+/3+}$ 單核及雙核錯合物之

UV-vis 及特定 IR 光譜列於 Table 1

Complex	λ_{max} nm	$10^3 \epsilon_{\text{max}}$ M ⁻¹ cm ⁻¹	ν_{CN} cm ⁻¹	$\delta(\text{NH}_3)_{\text{sym}}$ cm ⁻¹
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$			2044	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	420	1.04	2125	
$\text{trans}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{ImH})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	278	12.1		1271
$\text{trans}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{ImH})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$	310	3.12		1301
$\text{trans}[(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCFe}(\text{CN})_5]^{2-}$ (R)	278	13.2		
$\text{trans}[(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCFe}(\text{CN})_5]^-$ (M)	310	5.21	2058	1316
$\text{trans}[(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCFe}(\text{CN})_5]$ (O)	310	5.97		
	415	1.72		
$\text{trans}[(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCCo}(\text{CN})_5]^-$	278	11.7		
$\text{trans}[(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCCo}(\text{CN})_5]$	310	2.91		

a. pH = 5.0 (OAc/HOAc), b. in KBr pellets

所有 Ru(II)之單核及雙核錯合物在 $\lambda_{\max} = 278\text{nm}$ 處均有一相當強的吸收($\epsilon_{\max} \sim 10^4 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)，由於此吸收為 Ru(III)單核及雙核錯合物所沒有的，因此可以確定屬於 $d\pi_{\text{Ru(II)}} \rightarrow \pi_{\text{imH}}^*$ 之電荷轉移(MLCT)吸收，與其他含氮芳香雜環配位不同，乃吸收能量在紫外區，遠高於其他含氮芳香雜環錯合物($\lambda_{\max} > 400\text{nm}$)，主要原因乃 imidazole 環含有一填滿的未鍵結軌域(filled non-bonding orbital)在未與 Ru(II)鍵結的 imidazole 氮上，此軌域與 π_{L}^* 作用，而使 LUMO π_{L}^* 能量提升之故[37]。當 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{CNFe}^{\text{II}}$ (Reduced, R)氧化成混價分子(Mixed, M)時，在 $\lambda_{\max} = 310\text{nm}$ 出現一吸收，與 $\text{trans-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{ImH})(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ 錯合物相似，而在 $\lambda_{\max} = 420\text{nm}$ 附近則未見任何吸收，顯然並無 Fe(III)生成，不僅如此，屬於 Ru(II)之 MLCT 吸收亦同時消失，因此混價分子應屬於 Fe(II), Ru(III)氧化態，當混價分子繼續氧化成 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{CNFe}^{\text{III}}$ (Oxidized, O)時， $\lambda_{\max} = 310\text{nm}$ 及 415nm 同時出現，就如所預期的，如 Fig. 12(b)。

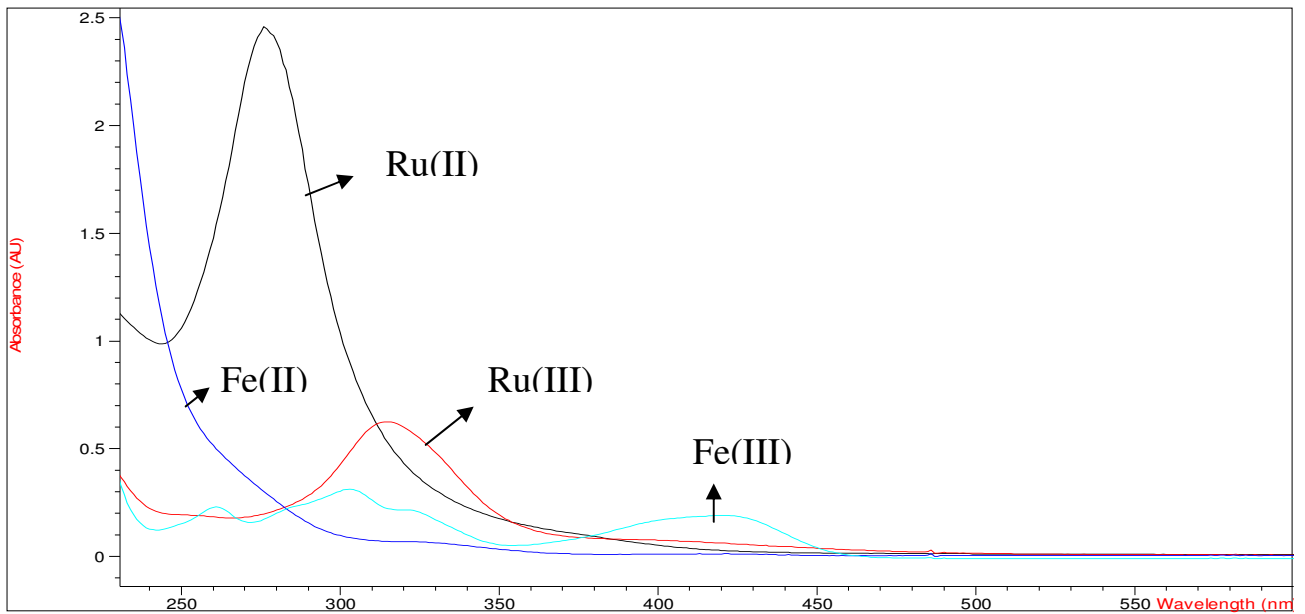


Figure 12 (a) $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 及 $\text{trans}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{ImH})\text{L}]^{2+/3+}$

單核錯合物之 UV-vis 光譜 ($2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$)

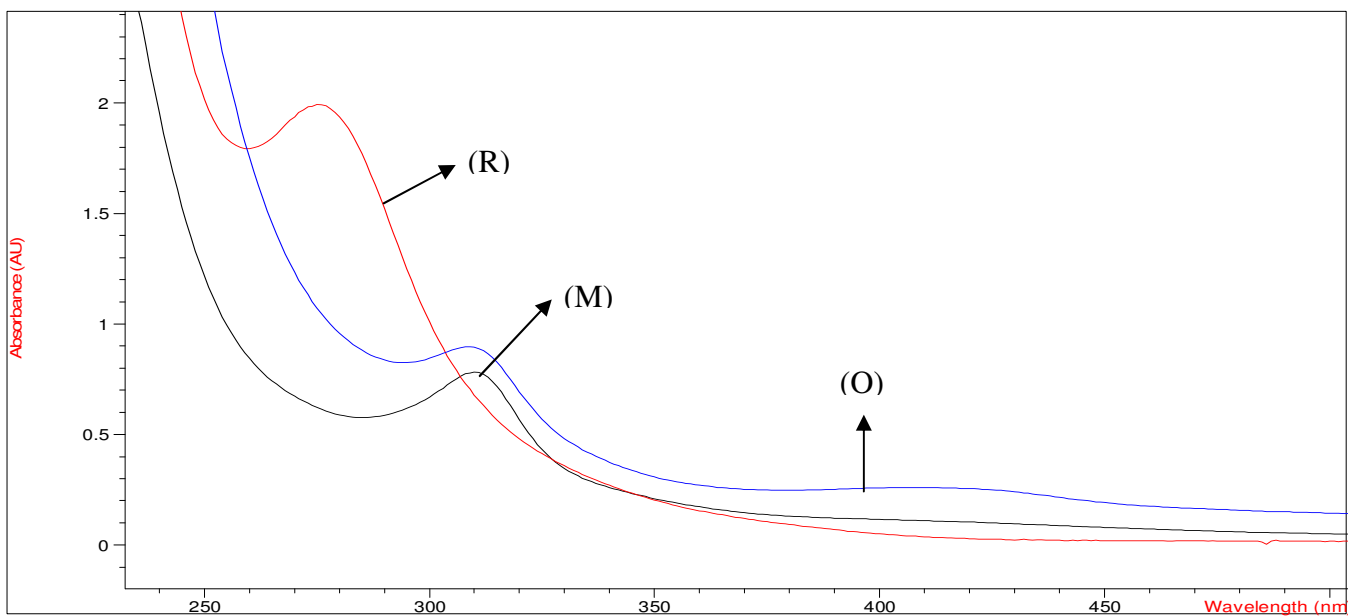


Figure 12 (b) $\text{trans}[(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCFE}(\text{CN})_5]^{2-}$ 錯合物

之 UV-vis 光譜 ($1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$)

IR 光譜結果進一步印證混價分子(M)的氧化態屬於定域性的 Ru(III), Fe(II), $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 及 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 之 IR 光譜顯示, Fe(II)之 CN^- stretching frequency, ν_{CN} 應在 2044 cm^{-1} 附近, 而 Fe(III)則在 2125 cm^{-1} 附近, $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 及 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ 錯合物之 $\delta(\text{NH}_3)_{\text{sym}}$ 吸收結果則顯示 Ru(II)之 $\delta(\text{NH}_3)_{\text{sym}}$ 應在 1274 cm^{-1} 附近, 而 Ru(III)則在 1301 cm^{-1} 附近, 混價分子(M)之 ν_{CN} 及 $\delta(\text{NH}_3)_{\text{sym}}$ 分別在 2058 cm^{-1} 及 1315 cm^{-1} , 明顯證明(M)屬於定域性, Fe(II), Ru(III)錯合物。

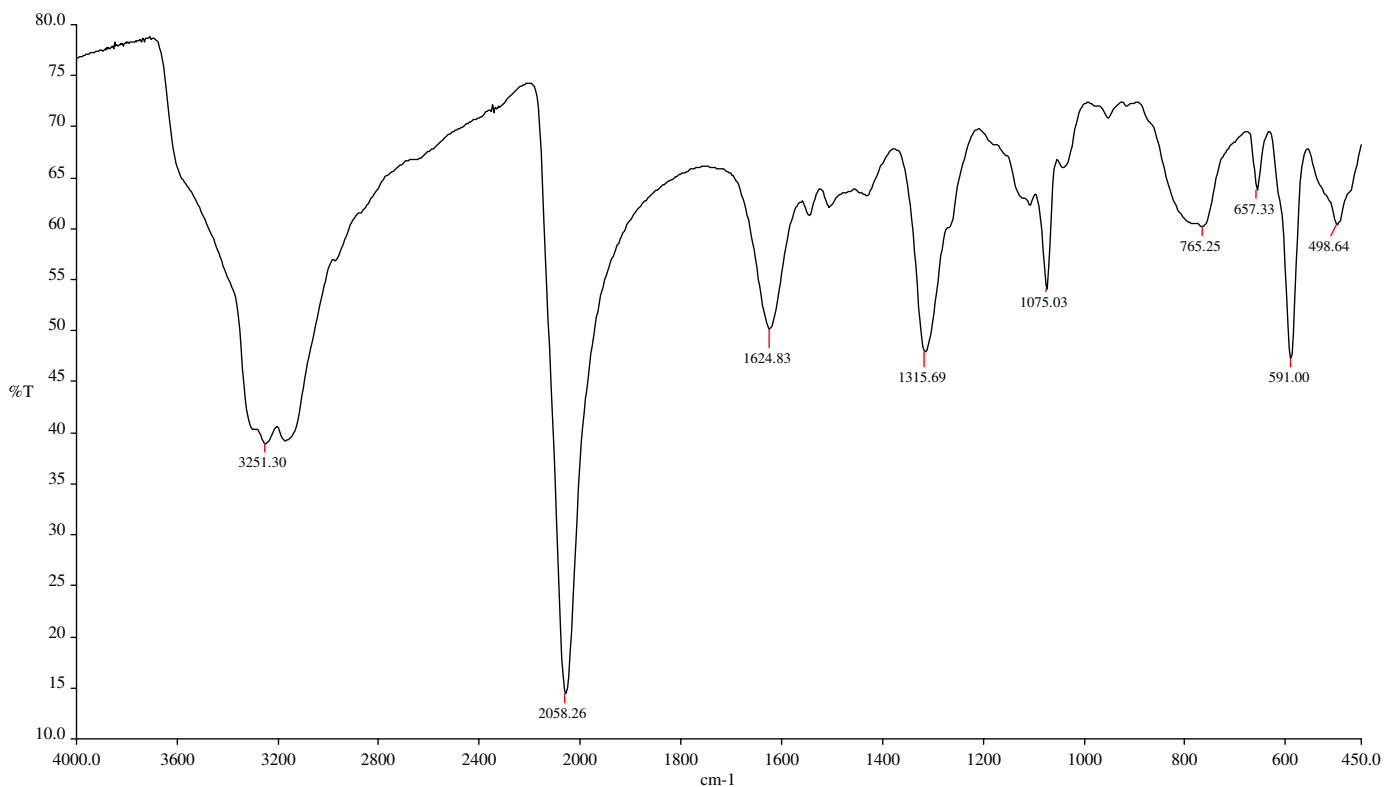


Figure 13 $\text{K}[\text{trans}-(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCFE}(\text{CN})_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

之 IR 光譜圖 (in KBr pellet)

二、電化學

所有單核及雙核錯合物還原電位列於 Table 2

Table 2 Ru(III)及 Fe(III)錯合物之還原電位^a	
Complex	E_f , V vs NHE
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$	0.41
<i>trans</i> - $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{ImH})(\text{H}_2\text{O})]^{3+/2+}$	0.15
<i>trans</i> - $[(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCFe}(\text{CN})_5]^{2-/1-}$	-0.045
<i>trans</i> - $[(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCFe}(\text{CN})_5]^{1-/0}$	0.64
<i>trans</i> - $[(\text{ImH})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCCo}(\text{CN})_5]^{1-/0}$	0.21
<i>trans</i> - $[(\text{NH}_3)_5\text{RuNCFe}(\text{CN})_5]^{2-/1-}$	-0.071
<i>trans</i> - $[(\text{NH}_3)_5\text{RuNCFe}(\text{CN})_5]^{1-/0}$	0.65
<i>trans</i> - $[(\text{NH}_3)_5\text{RuNCCo}(\text{CN})_5]^{1-/0}$	0.18

a. $\mu = 0.10$ M LiCl , pH = 5.0 (acetate) , T = 25 °C.

當 $trans\text{-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{imH})\text{OH}_2^{2+}$ 與 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 以等當量在水溶液混合形成雙核錯合物時，循環伏安圖如 Fig 15 所示，圖中呈現，四組可逆波，還原電位分別在 -0.045, 0.094, 0.43 及 0.64V，與單核錯合物比較如 table 2 所示，0.094 及 0.43V 之電位分別與 $trans\text{-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{imH})\text{OH}_2^{3+/2+}$ (0.15V) 與 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (0.41V) 相當接近，因此應屬於未反應單核錯合物的還原電位，電化學結果似乎顯示等當量 Fe(II) 及 Ru(II) 作用無法完全反應形成雙核錯合物，為了確定是否如此，我們分別以 Fe(II) 及 Ru(II) 過量偵測，發現當 Fe(II) 過量時 (~10[Ru(II)])，0.094V 可逆波消失，而當 Ru(II) 過量時 (~10[Fe(II)])，0.43V 可逆波消失，因此我們可以確定雙核錯合物還原電位應為 -0.045V 及 0.64V，其中前者屬於 [Fe(II), Ru(III)] / [Fe(II), Ru(II)]，而後者屬於 [Fe(III), Ru(III)] / [Fe(II), Ru(III)] 之還原電位，另外， $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NCCo}^{\text{III}}$ 雙核錯合物僅出現一組可逆波，如圖 Fig 16 所示，主要乃因 $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$ 錯合物有一電子在 $d\sigma^*$ 上，且 CN^- 為強配位， $d\sigma^*$ 能量極高 (相對於 NH_3 配位)，導致錯合物極度不穩定，而使 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 穩定，不易被氧化，相對於 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NCFe}^{\text{II}}$ ， $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NCCo}^{\text{III}}$ ， $E_f = 0.18\text{V}$ ，比 Ru(II) 單核錯合物稍微大一些，此乃因 $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ 為 $d\sigma$ acid center，拉電子效應降低了 π_{CN}^* 軌域，而稍微增加了 $d\pi_{\text{Ru(II)}} \rightarrow \pi_{\text{CN}}^*$ 之 MLCT 能力之故。進一步，穩定

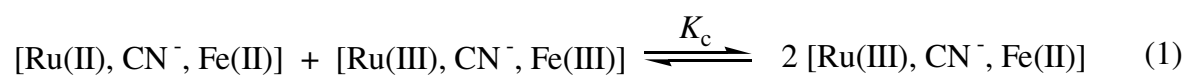
Ru(II)氧化態，反觀 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NCFe}^{\text{II}}$ 之 $E_{1/2} = -0.045 \text{ V}$ ，遠較 Ru(II)單核錯合物為低($\Delta E \sim 0.20 \text{ V}$)，或較易使 Ru(II)被氧化，主要乃因 Fe(II)及 Ru(II)同時都有 $d\pi$ 電子競爭相同的 π_{CN}^* 軌域，彼此排擠而造成其中一個金屬中心較容易被氧化之故。另一有趣現象，不似 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NCCo}^{\text{III}}$ 雙核錯合物， $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NCFe}^{\text{III}}$ 混價分子之氧化電位(0.64V)較 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/2-}$ 之 $E_{1/2}$ 高出 0.23V，此點差異主要乃由 d 軌域之 radial extension 所引起(Fig 14)，Fe(II)屬 3d 金屬，無 π_{CN}^* overlap 程度不高，當尾端接有 σ acid center 時，會大量提高 MLCT 能力，而使 Fe(II)不易被氧化，但 Ru(II)為 4d 軌域，與 π_{CN}^* 已有相當程度的 overlap，尾端接有 σ acid center 對 MLCT 影響並不大[5]。



Figure 14 Fe(II)與 Ru(II)之 π_{CN}^* 軌域圖

利用電化學結果可進一步，求得 eq. 1 之 comproportionation 常數，
 從 E_1 及 E_2 值利用 Nerst equation(eq. 2)求得 $K_C = 3.4 \times 10^{11}$ 。

如此大之 K_c 顯示， $\text{Ru}^{\text{II}}\text{NCFe}^{\text{II}}$ 一旦氧化成 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCFe}^{\text{II}}$ ，將形成相當穩定之混價分子，不會有 disproportionation 的現象。



$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln K \quad , \text{ in aqueous solution at } 25^\circ\text{C} \quad = \frac{0.059}{n} \log K_c \quad (2)$$

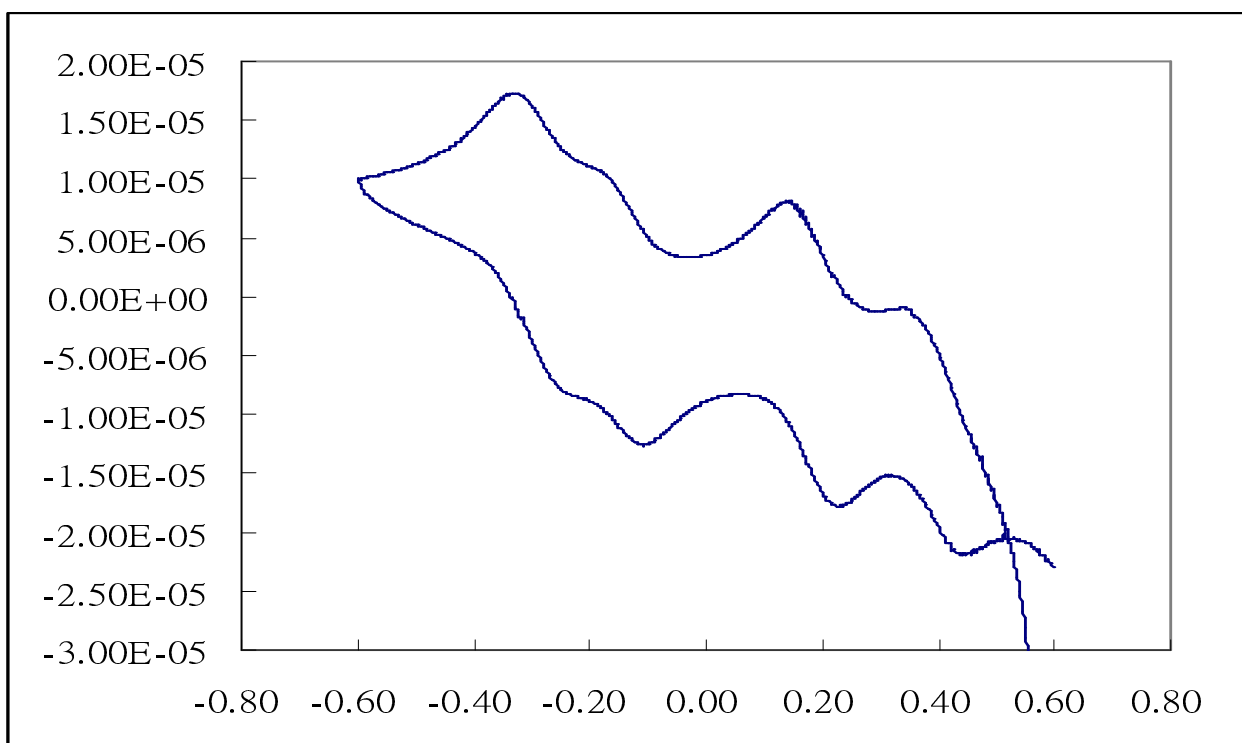


Figure 15 *trans*-[(ImH)(NH₃)₄RuNCFE(CN)₅]²⁻ 錯合物之 CV 圖,

[bin] = 1.43×10^{-3} M, μ = 0.10 M LiCl, pH = 5.0(0.57 倍 Fe/Ru)

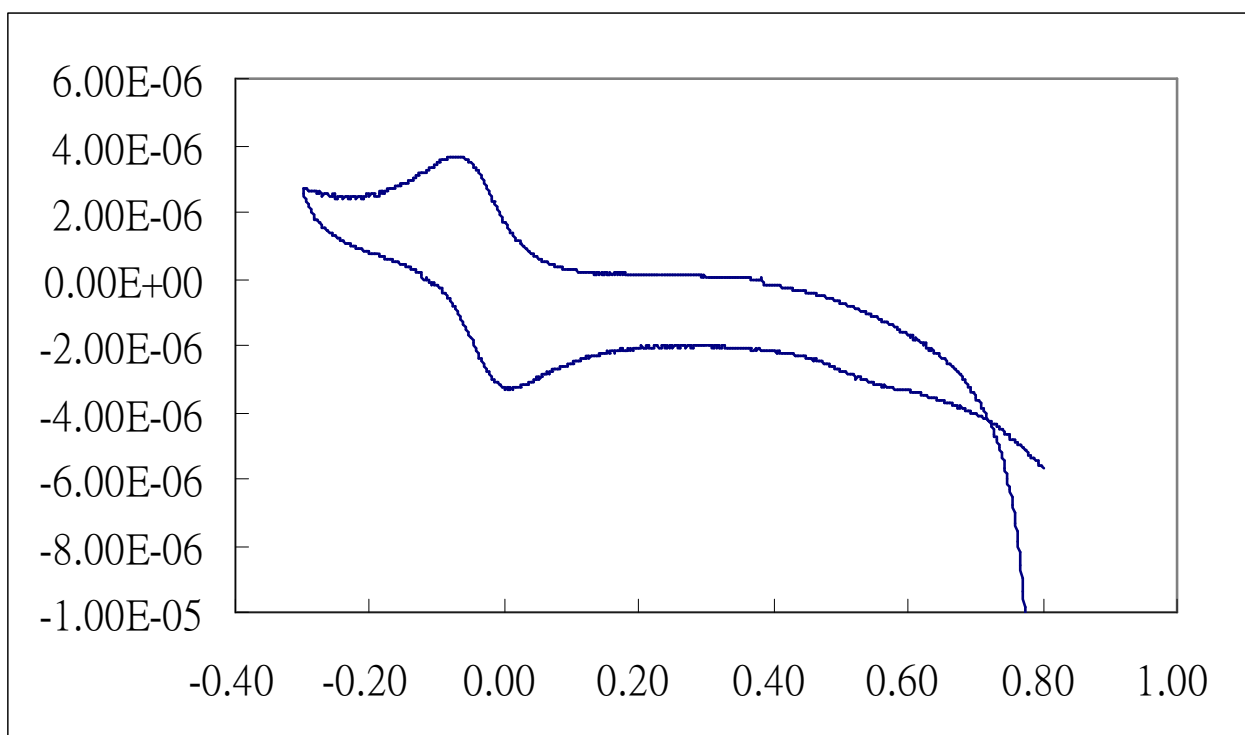
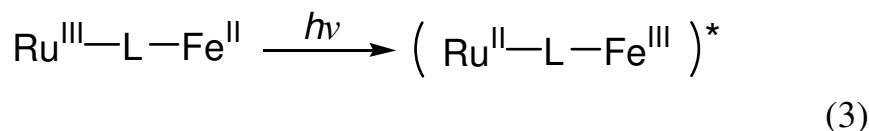


Figure 16 *trans*-[(ImH)(NH₃)₄RuNCCo(CN)₅]⁻ 錯合物之 CV 圖,

[bin] = 2.18×10^{-3} M, μ = 0.10 M LiCl, pH = 5.0

三、價間電子轉移吸收峰(IT band)

混價化合物最重要的特性，為單核、還原態及氧化態的雙核錯合物所沒有的，就是除了 MLCT 或 LMCT 外，另外有一相當寬廣的吸收，乃電子自其中一金屬中心轉移至另一金屬中心所引起，為價間電子轉移吸收(intervalence transition (IT) band)，通常光譜位置都在近紅外光區，IT 吸收乃光激發導致電子轉移所引起，如式(3)所示。



關於 IT band 吸收性質的了解，Hush 討論的最為完整，根據 Hush 理論，IT band 的進一步了解可以 Fig. 17 位能圖說明，如果混價分子屬於對稱性結構，則價間電子轉移之能量(E_{op})與 Frank-Condon 躍遷之能量(E_{FC})相等，若分子為非對稱性，則 E_{op} 等於 E_{FC} 與 E_0 (平衡位能差)之和， E_0 為 M 及 M' 間之自由能差(ΔG°)。

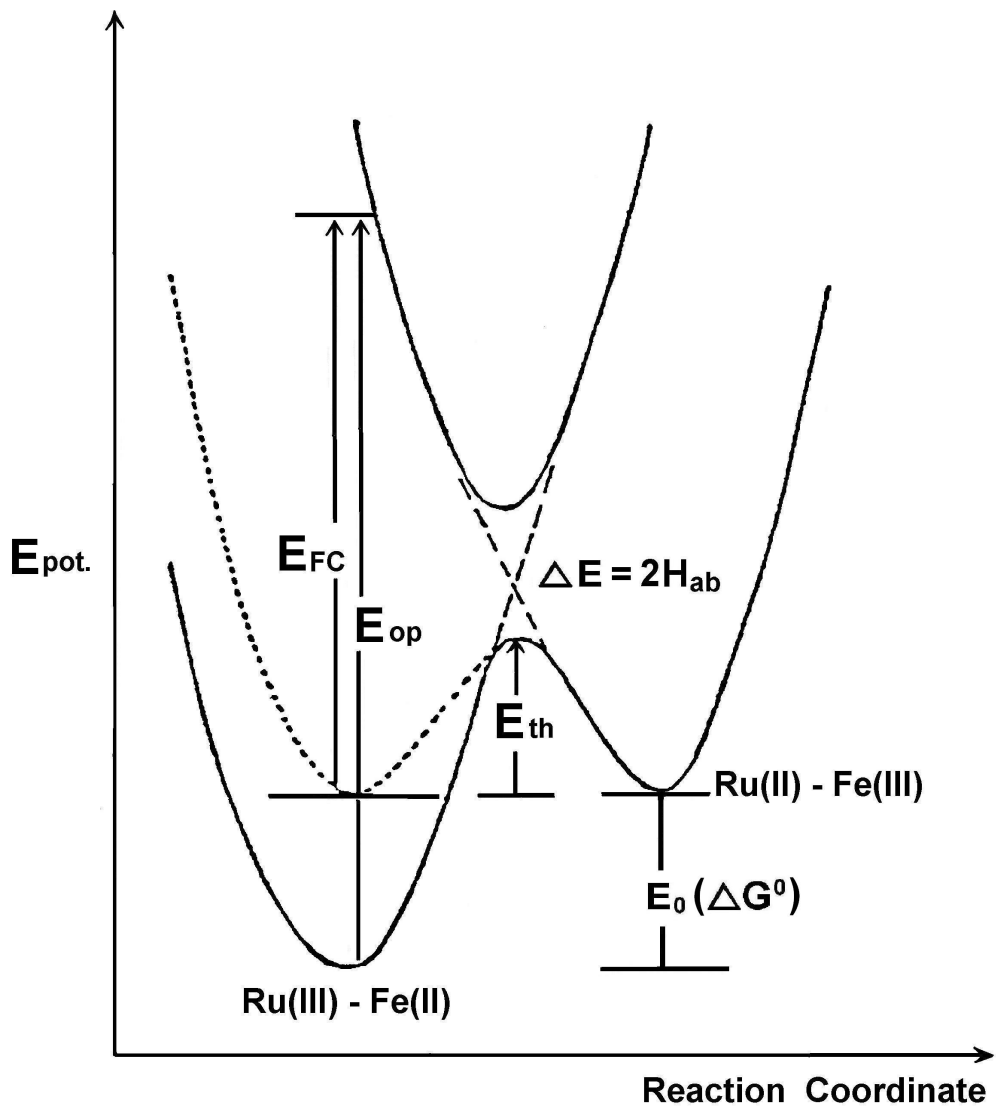


Figure 17 非對稱混價化合物之位能-核座標圖

混價分子 M 在 D₂O 水溶液中所得價間電子轉移光譜，如 Fig. 18 所示，其中 $\lambda_{\max} = 980 \text{ nm}$ (10200 cm^{-1}), $\epsilon_{\max} = 2.52 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\Delta\nu_{1/2} = 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

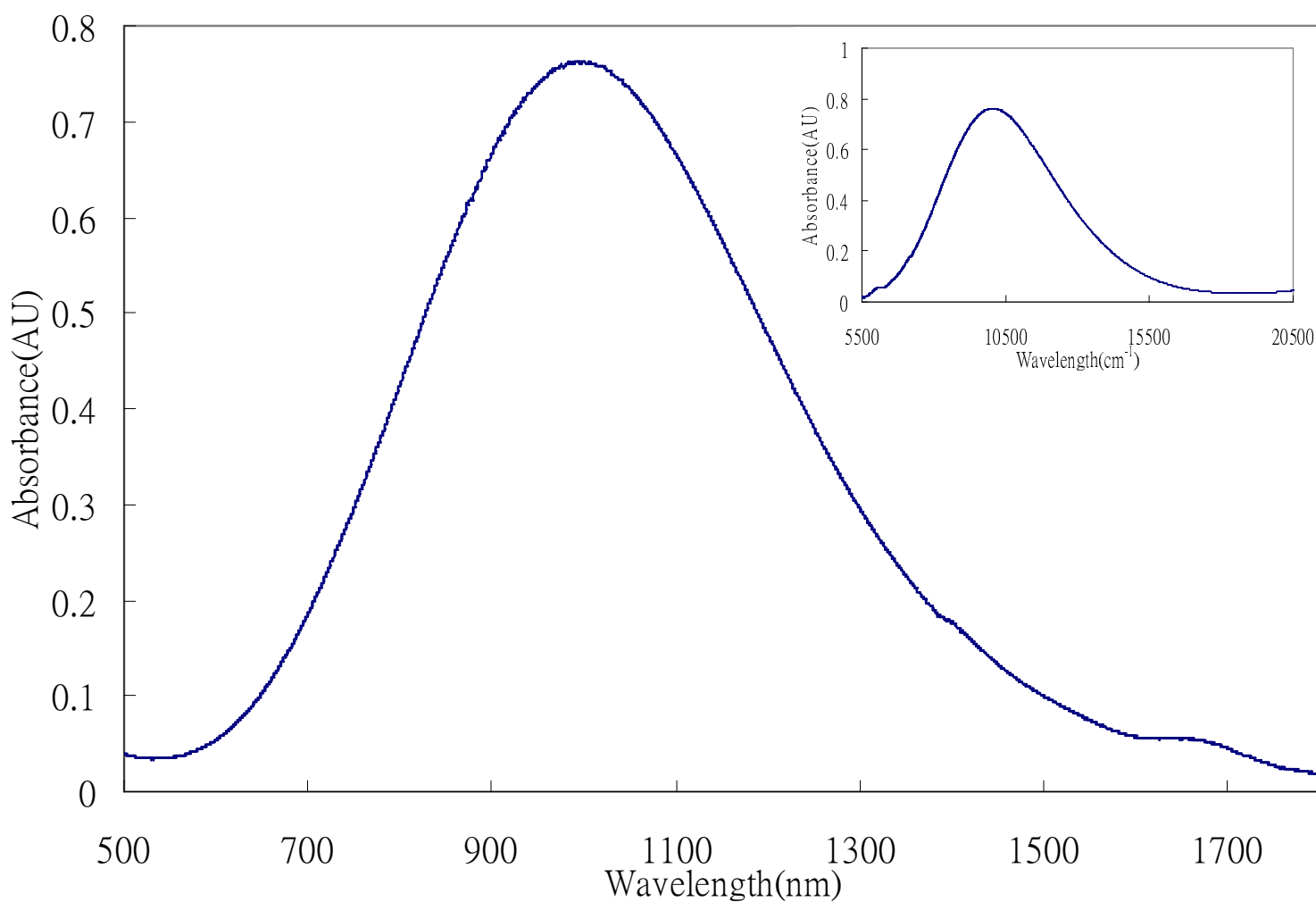


Figure 18 *trans*-[(ImH)(NH₃)₄RuNCFE(CN)₅]⁻

錯合物之價間電子轉移吸收

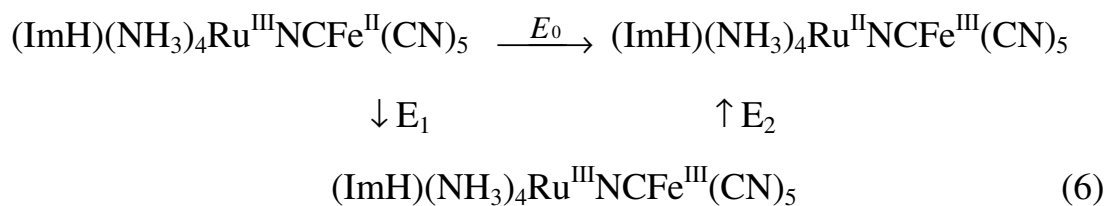
根據 Hush 理論[3]，在常溫下，價間電子轉移之吸收能量與吸收峰之半波寬(half width $\Delta\nu_{1/2}$)的關係可以 eq. (4)表示，在室溫下 eq. 4 可簡化為 eq. 5，其中 k_B 為 Boltzmann 常數， E_{op} 為 IT band 的吸收波峰能量， E_0 為混價分子 Fe(II)-Ru(III)及 Fe(III)-Ru(II)氧化狀態的自由能差，如 Fig. 17 所示。

$$\Delta\nu_{1/2} = [16(\ln 2)k_B T(E_{OP}-E_0)] \quad (4)$$

$$\Delta\nu_{1/2} = [2310(E_{OP}-E_0)]^{1/2} \quad (5)$$

E_0 可利用 Scheme 1 求得

Scheme 1



其中 $E_1 = 0.64\text{V}$ 為 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-L-Ru}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-L-Ru}^{\text{III}}$ 之還原電位，如 Table 2 所示， E_2 應為 $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-L-Ru}^{\text{III}}/\text{Fe}^{\text{II}}\text{-L-Ru}^{\text{II}}$ 的還原電位，但由於是混價分子不穩定的 oxidation state isomer 無法量測，假定 $\text{Fe}(\text{CN})_5^{2-}$ 金屬中心為純粹的 σ acid 中心，我們可以 $\text{Co}^{\text{III}}\text{-L-Ru}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}\text{-L-Ru}^{\text{II}}$ 還原電位代表 E_2 ，則 $E_2 = 0.21\text{V}$ ，從 E_1 及 E_2 還原電位值，求得 $E_0 = \Delta G^\circ = 9.95 \text{ kcal mol}^{-1}$ 或 3480cm^{-1} ，因此根據 eq .5，求得 $\Delta\nu_{1/2}(\text{cal}) = 3940 \text{ cm}^{-1}$ 與實驗值相近，因此可確定此吸收為 IT band。

價間電子轉移之振動強度(force constant)則如 eq. (7)或(8)所示，

$$f = 4.6 \times 10^{-9} \epsilon_{\text{max}} \Delta\nu_{1/2} \quad (7)$$

$$f = 1.085 \times 10^{-5} \nu_{\text{max}} (\alpha d)^2 \quad (8)$$

其中 d 為兩金屬間的距離，結合 eqs(7)(8)，可得 eq. 9

α^2 為不定域參數(delocalization parameter)

$$\alpha^2 = 4.24 \times 10^{-4} (\epsilon_{\text{max}} \Delta\nu_{1/2}) / (\nu_{\text{max}} d^2) \quad (9)$$

再利用 α 求得電子在兩金屬間的耦合參數(electronic coupling, H_{AB})，
如 eqs. (10)，

$$H_{AB} = v_{\max} \alpha \quad (10)$$

假設金屬間距離為 $d = 5.2 \text{ \AA}$ ，與 $\text{trans}-(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5^-$ 相同[38]，代入測得 IT band 之 v_{\max} 、 ϵ_{\max} 及 $\Delta v_{1/2}$ 值，可求得 M 的 α^2 及 H_{AB} 值，分別為 1.6×10^{-2} 以及 $1.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ，微小的 α^2 值亦支持 M 為定域性之混價錯合物，且 α^2 值與其他同樣以 CN^- 作為橋基之錯合物 $(\text{NH}_3)_5\text{MNCM}'(\text{CN})_5^-$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$; $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) 十分相近[29]，但遠大於以氮芳香雜環為橋基之錯合物， $\alpha^2 = 2.20 \times 10^{-2}$ [22–25, 40–43]，顯示 CN^- 具有較佳的電子溝通能力，主要原因可能與 CN^- 具有一對相互垂直之 π_{CN}^* 軌域，可同時作為電子在金屬間的通道，另外橋基距離小造成 $d\pi-d\pi$ 軌域直接重疊亦為可能因素[29]。

本實驗室最近亦曾探討(isn)(NH₃)₄Ru^{III}NCFe^{II}(CN)₅ α^2 及 H_{AB} 值，分別為 3.8×10^{-2} 以及 1.5×10^3 [44]， α^2 值較本系統大了一倍，我們認為主要原因乃 isn 為 π -acid，且有拉電子作用，促使 Fe(II)中心上之 $d\pi$ 電子喜歡透過橋基 CN⁻傳至 Ru(III)中心，而 imH 本身具有 π -base 性質，所引起 LMCT 增加 Ru(III)中心電子密度，而阻礙了 Fe(II) $d\pi$ 電子的傳送之故。

Hush 理論也建立了 E_{op} 與 E_{th} (thermal activation)之間的關係，如 eqs. (11)與(12)表示，其中 λ 為 Franck-Condon 能量，亦即 $\lambda = E_{op} - \Delta G^\circ$ 。

$$\Delta G^* = (\lambda + \Delta G^\circ)^2 / 4 \lambda \quad (11)$$

$$k_{et} = \nu_{et} \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (12)$$

v_{et} 為跳躍頻率(hopping frequency)，其值為 $5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (25 °C) [43]，因利用 eqs (10)及(11)求得 $k_{\text{et}} = 4.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ， $(\text{NH}_3)_5\text{RuNCFe}(\text{CN})_5^-$ 系統 ($k_{\text{et}} = 1.5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$) [38]，速率快了一次冪之多，但較 $(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{RuNCFe}(\text{CN})_5^-$ 系統($5.7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$)則小了兩次冪，由於三系統之電子耦合參數幾乎相同，因此我們認為此速率差是由於平衡能障所 (ΔG°)所引起的，假如我們將平衡能障修正，則修正後的分子內電子轉移速率(k_{et}')可由 eq. (13)表示

$$k_{\text{et}}' = v_{\text{et}} \exp(-\lambda / 4RT) \quad (13)$$

k_{et}' 分別為 1.5×10^9 (imH)， 2.2×10^9 (NH_3)及 3.8×10^9 (isn) s^{-1} 相互接近，就如此預期。從求得之 k_{et} 及 eq. 6 的平衡常數，我們可進一步求得 eq. (6)之逆反應的速率常數 $k_{-\text{et}} = k_{\text{et}} / K = 8.3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ 。



第四章 結論

- 1、 $\text{trans}-(\text{imH})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5^- (\text{M})$ 雙核錯合物由光譜及電化學的結果均支持此分子屬定域性， $[\text{Fe}(\text{II}),\text{Ru}(\text{III})]$ 氧化狀態 IT band 的分析結果，亦印證 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{CNFe}^{\text{II}} (\text{M})$ 為定域性之混價錯合物。
- 2、 比較在 $\text{trans-L}(\text{NH}_3)_4\text{Ru}^{\text{III}}\text{NCFe}^{\text{II}}(\text{CN})_5^-$ 混價分子系統中，電子在金屬間交往能力受 L 配位影響，當 L 具拉電子效應，會增加交往能力，若具推電子效應則交往能力減弱，當 $L = \text{isn}, \text{NH}_3$ 及 imH 時， α^2 值分別為 3.8×10^{-2} ， 2.2×10^{-2} 及 1.6×10^{-2}

参考文献

- [1] M. B. Robin, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 337.
- [2] W. A. Little, *Phys. Rev.*, A134, 15 (1964) 1416.
- [3] F. A. Armstrong, R. A. Henderson, and A. G. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6912.
- [4] A. G. Lappin, M. G. Segal, D. C. Weatherburn, R. A. Henderson, and A. G. Sykes, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2302.
- [5] J. V. McArdle, K. Yocom, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4141.
- [6] J. V. McArdle, C. L. Coyle, H. B. Gray, G. S. Yoneda, and R. A. Holwerda, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2483.
- [7] R. C. Rosenberg, S. Wherland, R. A. Holwerda, and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6364.
- [8] M. B. Robin, D. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.
- [9] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 391.
- [10] P. Ford, DeF. P. Rudd, R. Gaunder, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1187.
- [11] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1086.
- [12] C. R. Brulet, S. S. Isied, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4758.
- [13] G. M. Tom, C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7827.
- [14] G. M. Tom, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5310.

- [15] H. Fischer, G. M. Tom, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5512.
- [16] H. Krentzien, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6379.
- [17] K. Rieder, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7891.
- [18] H. Taube, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 313 (1978) 481.
- [19] J. E. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3125.
- [20] D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 40.
- [21] D. O. Cowan, C. LeVanda, J. Park, F. Kaufman, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 1.
- [22] C. LeVanda, K. Bechgaard, D. O. Cowan, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2700.
- [23] Y. J. Chen, C. H. Kao, S. J. Lin, C. C. Tai, K. S. Kwan, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 189.
- [24] Y. J. Chen, D. S. Pan, C. F. Chiu, J. X. Su, S. J. Lin, K. S. Kwan, *Inorg. Chem.* 39 (2000) 953.
- [25] H. E. Toma, J. M. Malin, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1039.
- [26] F. Felix, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1782.
- [27] A. Yeh, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 369.
- [28] G. Tsaur, M. C. Wu, A. Yeh, *J. Chin. Chem. Soc.* 41 (1994) 431.
- [29] A. Burewicz, A. Haim, *Inorg. Chem.* 27 (1987) 1611.
- [30] G. C. Walker, P. F. Barbara, S. K. Doorn, Y. Dong, J. T. Hupp, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 5712.
- [31] Y. Dong, J. T. Hupp, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3170.
- [33] F. W. Vance, L. Karki, J. K. Reigle, J. T. Hupp, M. A. Ratner, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 8320.

- [34] L. H. Vogt, J. L. Katz, and S. B. Wiberley, *Inorg. Chem.* 4 (1965) 1157.
- [35] S. S. Isled, Ph.D. Dissertation, Stanford University, 1974; K. Qleu and K. Rehm, 2. *Anorg. Allg. Chem.* 227, 236 (1936); K. Gleu, W. Breuel, and K. Rehm, *ibid.* 235, 201, 211 (1938).
- [36] G. Brown, J. E. Sutton, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 26 (1978) 2767.
- [37] J. E. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4021.
- [38] H. Taube, *Surv. Prog. Chem.* 6 (1973) 1.
- [39] C. R. Johnson, W. W. Henderson and R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2754.
- [41] J. A. Olabe, A. Haim, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3277.
- [42] A. P. Parise, L. M. Baraldo, J. A. Olabe, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 5080.
- [43] A. E. Almaraz, L. A. Gentil, L. M. Baraldo, J. A. Olabe, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 7718.
- [44] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1983) 1.