

摘要

五 氰 鐵 四 氨 鈦 雙 核 錯 合 物
 $trans-[(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5]^-$ 藉 由 等 當 量
 $trans-[Ru(NH_3)_4(isn)(4-NCpy)]^{2+}$ 與 $[Fe(CN)_5(NH_3)]^{3-}$ 在 pH5 水溶液中
直接混合而得。 $trans-[(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5]^-$ 混價雙核錯合
物則是將 $trans-[(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5]^-$ 溶液以一當量
 $S_2O_8^{2-}$ 氧化而得。我們從 UV-vis 光譜、紅外線光譜及電化學結果均
顯示混價分子屬定域性 Ru(II)、Fe(III) 氧化狀態。動力學結果顯示
雙核分子 $trans-[(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5]^-$ 氧化第一個電子時
氧化中心在 Ru(II)，形成 Ru(III)、Fe(II) 氧化態，再經由 inner-sphere
electron transfer 形成穩定的 Ru(II)、Fe(III) 狀態的混價分子。Hush
理論分析價間光譜 (intervalence IT band) 的結果進一步求得非定域
性參數 $\alpha^2 = 2 \times 10^{-3}$ 證實本實驗混價分子屬於定域性結構。

Abstract

The binuclear complex $trans\text{-}[(isn)(NH_3)_4Ru(4\text{-NCpy})Fe(CN)_5]^-$ was prepared by mixing equimolar of $trans\text{-}[Ru(NH_3)_4(isn)(4\text{-NCpy})]^{2+}$ and $[Fe(CN)_5NH_3]^{3-}$ at pH=5 aqueous solution. The mixed valence complex $trans\text{-}[(isn)(NH_3)_4Ru(4\text{-NCpy})Fe(CN)_5]$ was obtained by oxidation of $trans\text{-}[(isn)(NH_3)_4Ru(4\text{-NCpy})Fe(CN)_5]^-$ with one equivalent of peroxy disulfate. The results of UV-vis, infrared and electrochemical studies all suggested that the mixed valence species featured valence-trapped localized system with Ru(II)·Fe(III) oxidation states. The cyclic voltammogram of binuclear complexes exhibited two electron reversible steps at $E_{1/2}=0.519V$ and $0.847V$ (vs. NHE). Which correspond to $[III, II] + e^- \rightleftharpoons [II, II]$ and $[III, III] + e^- \rightleftharpoons [III, II]$, respectively. The mixed valence complex shows an intervalence band at $\lambda_{max}=830\text{ nm}$ ($1.02 \times 10^3 M^{-1} cm^{-1}$). The properties of the IT band conform with Hush's theory.

總目錄

中文摘要	1
英文摘要	2
總目錄	3
圖目錄	5
表目錄	7
第一章、序論	8
第二章、實驗	18
一、藥品	18
二、溶液配製	20
三、去氧處理	22
四、錯合物的合成	23
五、儀器及分析方法	30
第三章、結果與討論	34
一、UV 吸收光譜	34
二、IR 吸收光譜	39
三、電化學	41

四、 氧化反應動力學	44
五、 價間電子轉移吸收峰	51
第四章、 結論	58
參考文獻	59

圖目錄

Figure. 1 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{py})^{2+}$ 錯合物之分子軌域能階圖	-----	11
Figure. 2 五氰鐵(II)金屬中心與五氨鈦金屬中心的 MLCT 能量 關係圖	-----	17
Figure.3 去氧處理系統圖	-----	23
Figure. 4 李可瓶(Zwickel flask)示意圖	-----	24
Figure. 5 環路伏安儀電池裝置圖	-----	31
Figure. 6 $\text{trans}-[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ 之氧化反應圖	-	33
Figure. 7 Ru、Fe 雙核分子 4-NCpy 橋基吸收光譜圖	-----	37
Figure. 8 Ru、Fe 雙核分子 4,4'-bpy 橋基吸收光譜圖	-----	38
Figure. 9 $\text{trans}-[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]$ 錯合物之 IR 光譜		40
Figure. 10 $\text{trans}-[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ 錯合物之 CV 圖		42
Figure. 11 $\text{trans}-[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCPy})]^{2+}$ k_{obs} 對 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 作圖	-	46
Figure.12 $\text{trans}-[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ k_{obs} 對 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 作圖	-----	47

Figure.13 *trans*- [(isn)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Fe(CN)₅] k_{obs} 對[S₂O₈²⁻]

作圖 ----- 48

Figure. 14 非對稱混價化合物之位能 - 核座標圖----- 54

Figure. 15 *trans*-[(isn)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Fe(CN)₅]價間電子轉移吸收

光譜圖 ----- 55

表 目 錄

Table.1 Fe(II, III)及 Ru(II, III)錯合物之 UV-vis 吸收光譜	35
Table.2 Ru(II, III)及 Fe(II, III)錯合物之 IR 吸收光譜	39
Table.3 Ru(III)及 Fe(III)錯合物之還原電位	41
Table.4 Ru 單核及 Ru-Fe 雙核與 $S_2O_8^{2-}$ 反應速率	45
Table.5 Ru(II, III)及 Fe(II, III)錯合物之氧化反應速率	48

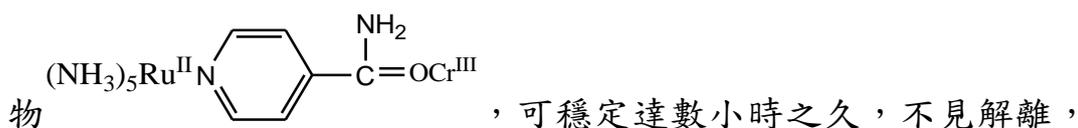
第一章 序論

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，以鐵為例，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，並且在可見光有強烈吸收($\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}$)[1]，此即化學熟知的普魯士藍，但因普魯士藍分離所得產物成團簇(cluster)型態 $[\text{Fe}_4^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 太過複雜，無法就其形成藍色原因做進一步探討。直到 60 年代初利用分子軌域理論處理方得到解答[2]，乃由於兩金屬中心形成 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}\equiv\text{N})\text{Fe}^{\text{III}}$ 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。

1960 年代末期，Robin 和 Day 依電子在金屬間的交流程度將雙核混價分子分為三大類[3]，第一類：中心金屬間距離很遠或沒有橋基，金屬間完全沒有交互作用(coupling)，金屬擁有各自的氧化態，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。第二類：金屬中心間有微弱的交互作用，有新的光學性質及電化學性質產生，亦即所觀測之物理性質主要除維持原組成單核分子之性質外，另外又增加了一些新的物理性質。第三類：中心金屬間交互作用力非常大，金屬原本的性質已經消失，產生新

的光學及電化學性質，所表現之性質與原來組成單核分子完全不同，電子平均分配在兩金屬上，成非定域性(delocalized)。

1960 年代末期，Taube 在探討內圈電子轉移反應，為了希望能觀測雙核中間產物，而嘗試以 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 取代 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 金屬中心， $\text{Co}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 雖為取代穩定中心，但當還原成 $\text{Co}(\text{II})$ 時，由於 $\text{Co}(\text{II})$ 為取代活潑金屬中心，因此立即解離，無法捕捉雙核中間產物；而 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$ 金屬中心為低自旋 d^6/d^5 電子結構，同為取代穩定中心以 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 與 Cr^{2+} 的內圈電子轉移反應為例，所形成雙核中間產



不僅如此，使中間雙核產物在 $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$ 處，有一強烈吸收 ($\epsilon_{\text{max}} \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)，後來進一步探討，發現 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ 與 π 酸配位所形成之錯合物，具有金屬到配位之電荷轉移 (MLCT)。如配位為含氮芳香雜環 (N-aromatic heterocycles)，例如 isonicotinamide，此錯合物的電荷轉移在可見光區有一極強的吸收，從 MOT 處理結果得知 [5]，為電子自 $a_2 (d_{xy})$ 及 $b_2 (d_{yz})$ 軌域躍遷至配位基上的 $b_1 (\pi^*_L)$ 軌域所致，如圖 1 所示，此發現也打開了 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$ 系統的研究領域 [5]。

從電化學結果得知，此 MLCT 亦增加了 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+}$ 錯合物的穩定性； $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{3+/2+}$ 及 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ 的還原電位，分別為 0.305V 及 0.050V， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}^{2+}$ 錯合物相較於 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 的電位，0.255V 的額外穩定能即由 MLCT 及其回饋鍵結所引起。

$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{3+}$ 中心金屬是屬於低自旋 d^5 電子組態， $d\pi$ 軌域有一電子洞，如果與一具有高電子密度的配位基鍵結時，則所形成的 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{3+}$ 錯合物將有配位基到金屬的電子傳遞 (ligand to metal charge transfer, LMCT)。當 $\text{L} = 4\text{-aminopyridine}(4\text{-ampy})$ 時，除 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-ampy})^{2+}$ 錯合物在 $\lambda_{\text{max}} = 360\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 6.0 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 具有 $d\pi \rightarrow \pi^*$ MLCT 的吸收外，當錯合物氧化成 Ru^{III} 時，錯合物溶液立刻從黃色轉變為紫紅色，且在 $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\text{max}} = 3.2 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 有明顯吸收。此吸收來自於配位基上 NH_2 氮上的自由電子對躍遷到金屬的 $d\pi$ 軌域所引起。

利用 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$ 之取代穩定性，Taube 決定設計單純的混價分子模型，以對混價化學作有系統的研究[6]，以 pyrazine 為橋基， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$ 為金屬中心，Taube 學生 Creutz 合成出了 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{pz})\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ ($n=4, 5, 6$) 雙核錯合物，即有名的 Creutz-Taube 離子[7-8]，如 Scheme. 1 所示，也打開了混價化學的研究領域。

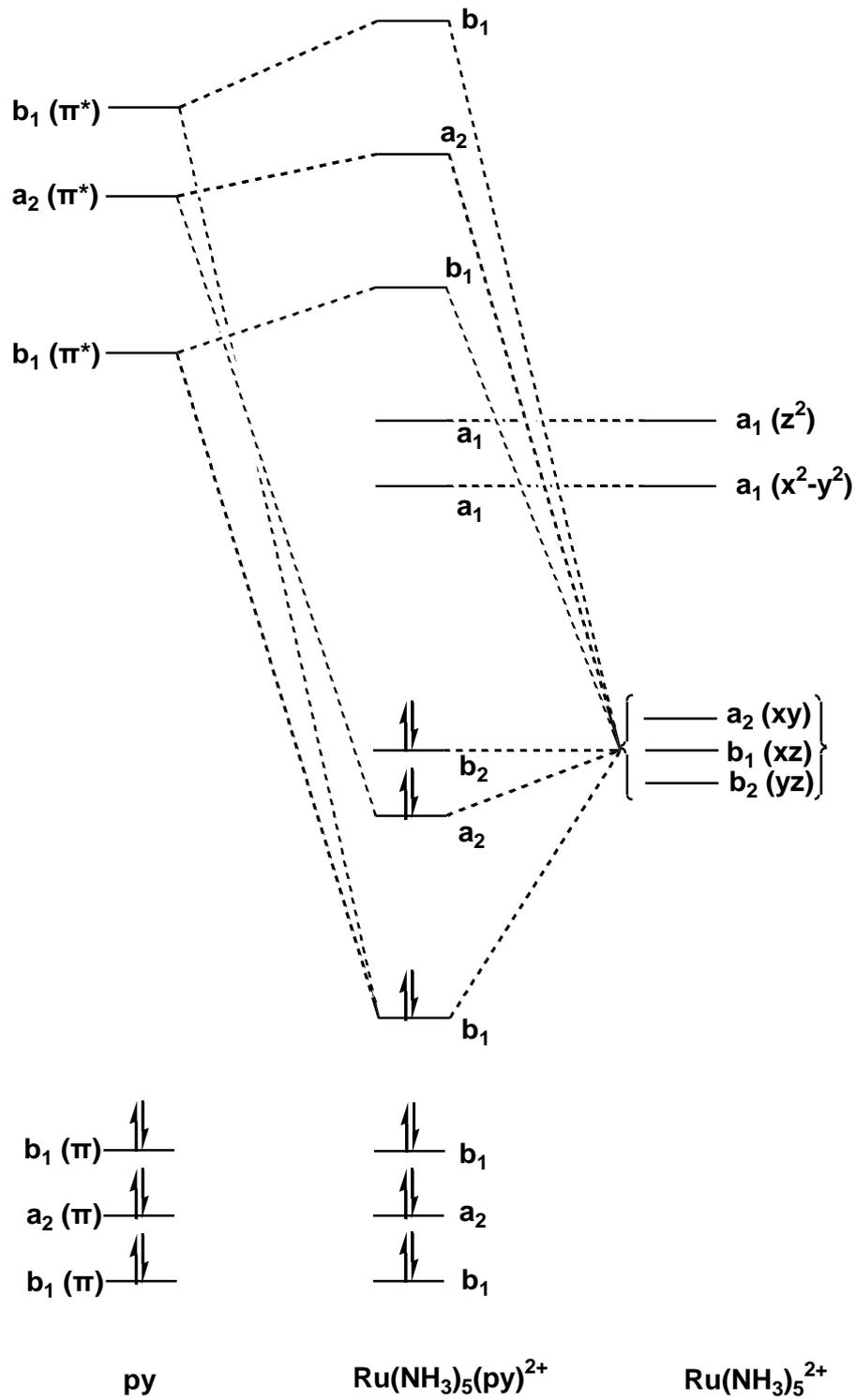
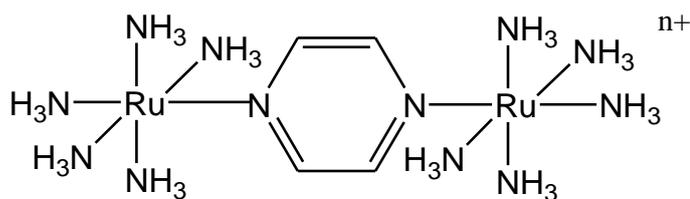


Figure. 1 $Ru(NH_3)_5(py)^{2+}$ 錯合物之分子軌域能階圖



Scheme. 1 Creutz-Taube 離子之結構

當 $n=4$ 時，呈還原態(reduced form)，金屬中心為 Ru(II)、Ru(II)；
 當 $n=6$ 時，呈氧化態(oxidized form)，金屬中心為 Ru(III)、Ru(III)，
 當 $n=5$ 時，則是混價狀態(mixed valence)，電子的分布有兩種可能
 情形，第一種情形為電子主要停留在其中一個金屬中心，形成 Ru(II)、
 Ru(III)定域性狀態；另一種情形則是平均分布在兩金屬中，而成
 Ru(II_{1/2})、Ru(II_{1/2})不定域性狀態。

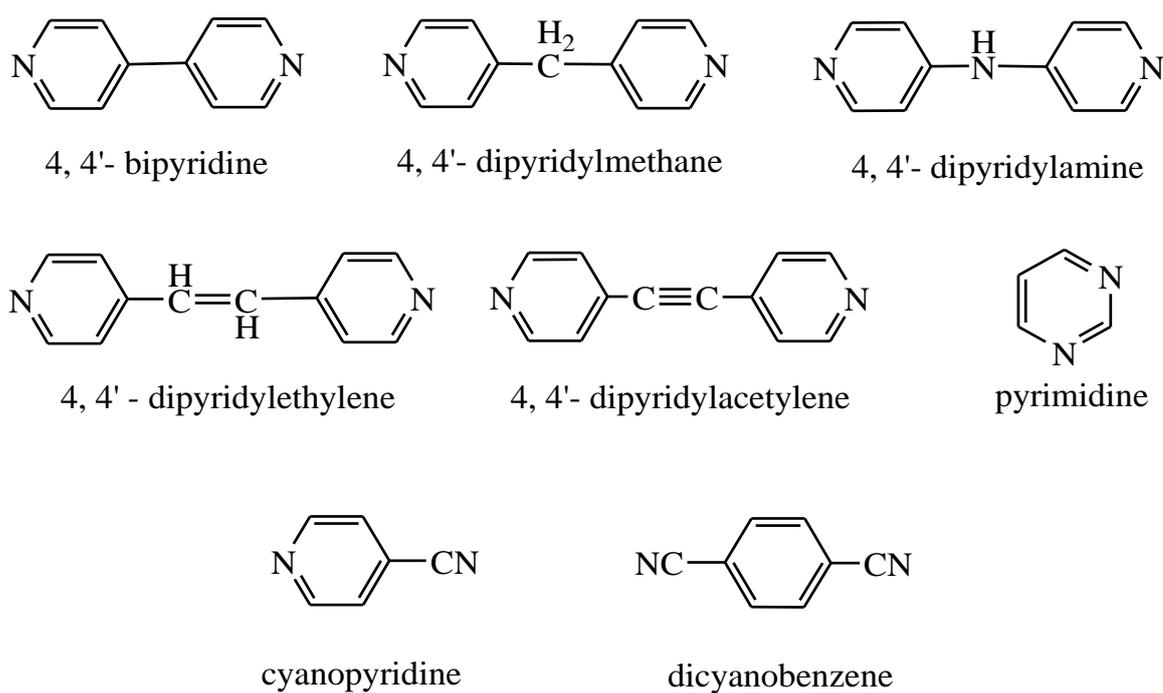
Creutz-Taube 離子發表後，立刻引起科學家們的激烈討論，短短不到五年，就有超過 5 篇文章分別從不同角度探討此分子[9-14]，而主要的爭論焦點乃在於電子在兩金屬間的交流情況，究竟是屬於定域性或非定域性。由於 IR 光譜之 $\delta(\text{NH}_3)$ 吸收僅出現一訊號在 1295 cm^{-1} 位置，剛好介於在 Ru(II)(1330 cm^{-1})與 Ru(III)(1280 cm^{-1})之間，似乎傾向非定域性 Ru(II_{1/2})、Ru(II_{1/2})之氧化狀態；而 UV-vis 光譜之 MLCT 吸收卻在 $\lambda_{\text{max}} = 565 \text{ nm}$ ，有一明顯屬於 Ru(II) \rightarrow pz 之躍遷，傾向於 Ru(II)、Ru(III)定域性。直到 1970 年代末期此爭議才

有結論[15]，之所以有此矛盾主要是儀器之時間尺度(time scale)不同所導致，當電子在分子內轉移速率快過儀器的時間尺度，則對該儀器而言，當觀測時，電子已在金屬間來回多次，儀器只能觀其平均值，無法確定位置，因此屬於非定域性；如電子轉移速率小於儀器的時間尺度時，當觀測時，電子彷彿靜止，停留在其中一個金屬中心上，因此屬於定域性。IR 光譜時間尺度為 10^{-13} sec，而 UV-vis 光譜則為 10^{-15} sec，當混價分子內電子在金屬間轉移速率介於兩儀器時間尺度之間，則以 IR 光譜儀偵測，分子屬於非定域性，而以 UV-vis 光譜儀觀察，則為定域性，一直以來，科學家們為此感到困擾。

由於過去大家對定域性與非定域性的了解，一直停留在理論的結果，特別是分子軌域理論的處理，若電子存在於一分子軌域，同時具有兩金屬離子的性質，無法區分，則屬非定域性；若分子軌域主要由其中一金屬提供則為定域性。但一直無法從實驗尺度了解其物理意義。在一次的會議上，大家共同的結論乃是，與其爭論定域性或非定域性，不如選用一儀器當作標準，電子轉移速率高於此儀器時間尺度則為非定域性，比此儀器時間尺度慢則為定域性，最終一致決議以 IR 光譜儀為標準[16]，因為 IR 屬振動頻率(vibrational mode)，與溶劑效應相同，因此比 IR 時間尺度快，則無溶劑效應；反

之則受溶劑效應影響，此乃 Creutz-Taube 離子除打開混價化學領域外，在科學上的一大貢獻，根據此標準，Creutz-Taube 離子屬於非定域化分子[8]。

繼 Creutz-Taube ion 之後，Taube 又以一系列 4, 4'-bipyridine 衍生物及 pyrimidine、cyanopyridine、dicyanobenzene 為橋基(Scheme. 2) [12,17,18]的雙鈦氮雙核錯合物，結果發現這些錯合物之混價分子均屬於定域性 Ru(II)、Ru(III)氧化狀態。



Scheme. 2 橋基化合物之結構圖

在 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$ 系統發展之餘，1970 年代 Toma 和 Malin 合成了一系列五氰鐵(II/III) ($\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-/2-}$) 錯合物進行探討 [19]， $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-/2-}$ 與 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5^{2+/3+}$ 同屬低自旋 d^6/d^5 電子組態，與氮芳香雜環皆可形成穩定錯合物。在可見光區有 $d\pi \rightarrow \pi_L^*$ 電荷轉移強吸收，且兩者吸收能量成線性關係 [19] 如圖 2 所示。 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-/2-}$ 系統發展出來後，Ludi [20] 合成了一系列五氰鐵雙核混價錯合物 ($\text{CN})_5\text{Fe}(\text{L})\text{Fe}(\text{CN})_5^{5-}$ (L = *trans*-1,2-bis-(4-pyridyl)-ethylene、pyrazine、4,4'-bipyridine)，包括 pyrazine 在內，所有混價分子均屬於定域性 Fe(II)、Fe(III) 電子結構。

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，我們實驗室亦曾建立 $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(\text{L})\text{Fe}(\text{CN})_5^n$ ($n = -1, 0, 1$) 雙核錯合物系統，與同核 ($\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{L}^{2+/3+}$ 或 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-/2-}$) 系統不同處，乃系統除非定域性與定域性之探討外，如屬定域性，還可根據實驗結果進一步了解究竟屬於 Ru(II)、Fe(III) 或 Ru(III)、Fe(II) 氧化狀態，我們曾先後探討以 L = pyrazine、4,4'-bipyridine、4,4'-dipyridylamine、pyrimidine、3-, 4-cyanopyridine) [21-24] 的雙核錯合物，發現所有混價分子的氧化狀態皆屬於定域性，Ru(III)、Fe(II) 氧化狀態。

最近，我們嘗試以 isonicotinamide 取代鈦氨中心中一個 (NH_3) 配位基，並以 pyrazine 為橋基，探討 $[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{pz})\text{Fe}(\text{CN})_5]^n$ 雙

核錯合物，以其了解官能基對電子在金屬間交往的影響。結果卻發現，混價分子雖仍為定域性，但與以往不同，所有的實驗之結果皆指向穩定狀態，屬 Ru(II)、Fe(III)，也因此引起我們濃厚的興趣，可惜雙核分子無法分離沉澱，無法做固態的確認，我們乃決定以溶解度較低的 4-cyanopyridine 代替 pyrazine 作為橋基，探討混價分子性質，結果發現混價分子仍屬於 Ru(II)、Fe(III)定域性，但分子似乎可以沉澱，本論文即就動力學及熱力學探討以得結果。

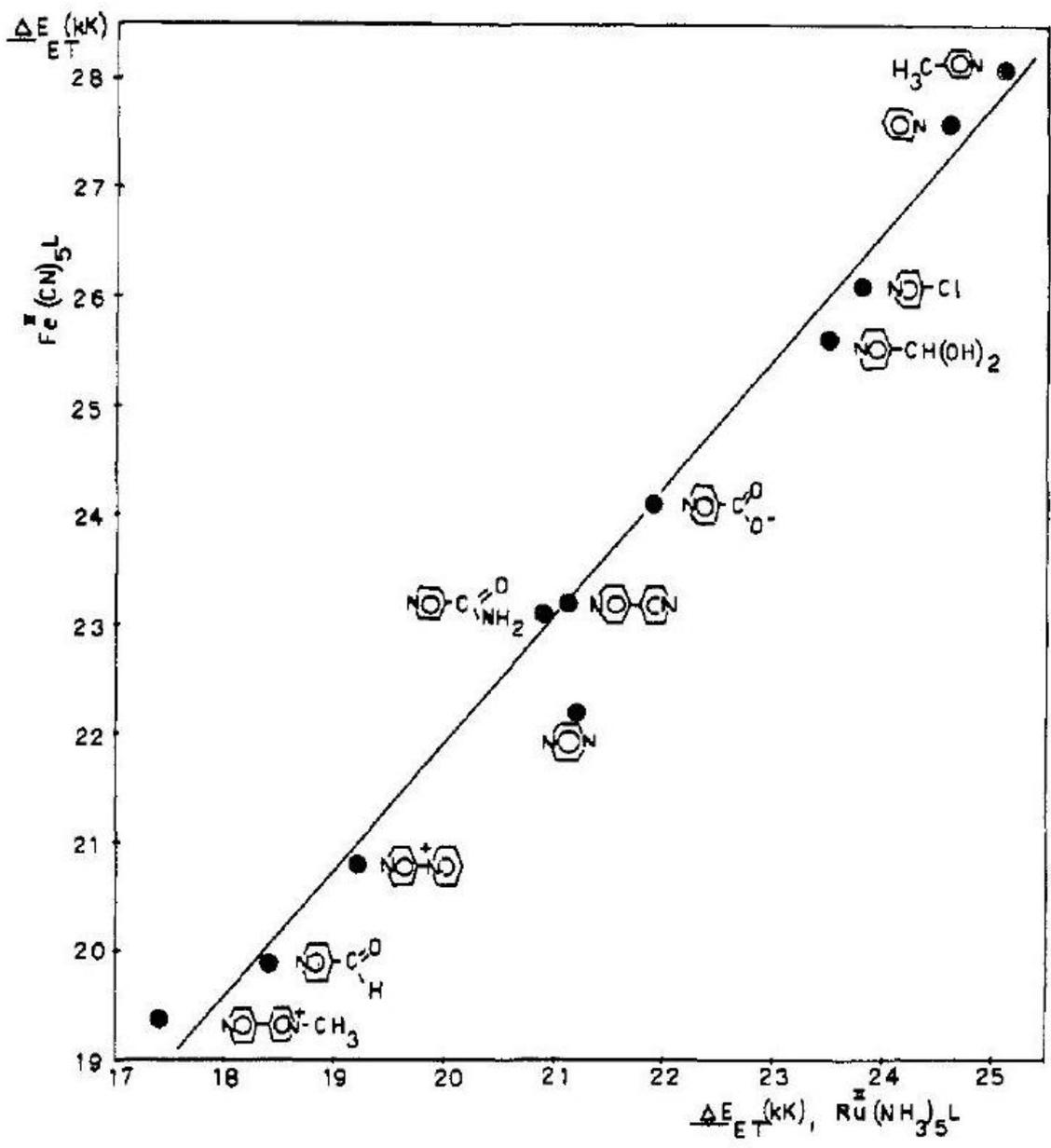


Figure. 2 五氟鐵(II)金屬中心與五氨鈦金屬中心的 MLCT 能量關係圖 [19]

第二章 實驗部分

一、藥品

中文名稱	英文名稱	化學式	來源
氯化六銨鈦	Hexaammineruthenium (III) chloride	$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$	Strem
過氯酸鋰	Lithium perchlorate trihydrate	$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich
醋酸鈉	Sodium acetate trihydrate	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
過硫酸鈉	Sodium peroxydisulfate	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Merck
亞硝鐵氰化鈉	Sodium nitroprussiate dihydrate	$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck
異菸鹼酸	Isonicotinamide	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$	Aldrich
吡嗪	Pyrazine	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$	Aldrich
4-氰基吡啶	4-pyridinecarbonitrile	$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2$	Aldrich
三氟醋酸	Trifluoroacetic acid	$\text{C}_2\text{HF}_3\text{O}_2$	Merck
六氟磷酸銨	Ammonium hexafluorophosphate	NH_4PF_6	Acros
重亞硫酸鈉	Sodium disulfite	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Merck

中文名稱	英文名稱	化學式	來源
黃血鹽鈉	Potassium hexacyanoferrate(II) trihydrate	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	Merck
鹽酸	Hydrochloric acid	HCl	Aldrich
乙醇	Ethanol	C_2H_5OH	Merck
乙醚	Diethyl ether	$C_4H_{10}O$	Merck
丙酮	Acetone	C_3H_6O	Merck
硫酸	Sulfuric acid	H_2SO_4	Merck
過氧化氫	Hydrogen peroxide	H_2O_2	Merck
抗壞血酸	L-Ascorbic acid	$C_6H_8O_6$	Merck
鋅	Zinc, granular	Zn	Sigma-Aldrich
氯化鉻	Chromium(III) chloride hexahydrate	$CrCl_3 \cdot 6 H_2O$	Acros
氯化汞	Mercury(II) chloride	$HgCl_2$	Merck
過氯酸	Perchloric acid	$HClO_4$	Riedel-de Haen

二、溶液配製

純水系統(doubly distilled water)

先將自來水經過逆滲透裝置純化，再通入 Barnstead NANO pure Diamond 去離子超純水設備，純化後得二次去離子水，本實驗的所有合成、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) 製備

取適量鋅粒以 6 M 鹽酸(HCl)清洗數次去除表面氧化物，再以二次去離子水反覆清洗鋅粒除去表面鹽酸殘留物。將鋅粒加入飽和氯化汞溶液(於 0.1 M 硫酸溶液)汞化，攪拌至其光亮後以二次去離子水清洗表面擦乾，所得的鋅汞齊須立即使用以免被空氣氧化。

亞鉻溶液(chromous solution) 製備

將 40 克三氯化鉻($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶於 500 毫升的 1M 過氯酸水溶液中，加入適量鋅汞齊後，再持續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，此時水溶液顏色由綠色轉變成藍色澄清溶液。

緩衝溶液(buffer solution)配製

使用 pH=5 醋酸根/醋酸緩衝溶液(acetate-acetic buffer): 將 4.1 克醋酸鈉溶於 400 毫升水中，以醋酸滴定此溶液達到 pH=5，在稀釋此溶液至 500 毫升，即為 pH=5、0.01 M 之 OAc^-/HOAc 緩衝溶液。

三、去氧處理

隔氧處理系統

所有反應以及溶液配置過程為了防止空氣中氧氣滲入干擾，均需在飽和氫氣下或手套箱內進行，去氧系統如圖 3，鋼瓶內的氫氣，先經過裝有鋅汞齊的亞鉻溶液洗滌瓶，以除去氫氣中所含少量的氧氣。再經過裝有二度去離子水的洗滌瓶，以防止鉻(Cr(II))與鋅汞齊溶液直接與空氣接觸而被氧化，並平衡反應瓶內之水氣含量。對空氣敏感之化合物的合成可在氫氣手套箱中進行或使用李可瓶(Zwickel Flask)，如圖 4，利用中心旋鈕可控制氫氣的流道路線。

錯合物溶液轉移

整組玻璃導管製成的隔氧系統，可以針筒及不鏽鋼針(stainless-steel needle) 連結反應物溶液，並且將氫氣或氮氣通入錯合物配置瓶及石英液槽(quartz cell)，以隔絕氧氣干擾。先將溶液置於血清瓶中，瓶口以血清塞塞住，再插入一長一短注射鋼針，其中長針沒入溶液中，為氫氣入口，短針則懸於液面之上為出口，連續通入氫氣至少五分鐘，以完全去除溶液中的溶氧，再加入錯合物。另外空的石英槽，同樣蓋以小的血清塞及插入長短針各一，同時通以氫氣至少五分鐘，以除去黏附管壁之空氣，然後以注射針筒吸取血清瓶內之錯合物溶液注入石英槽。

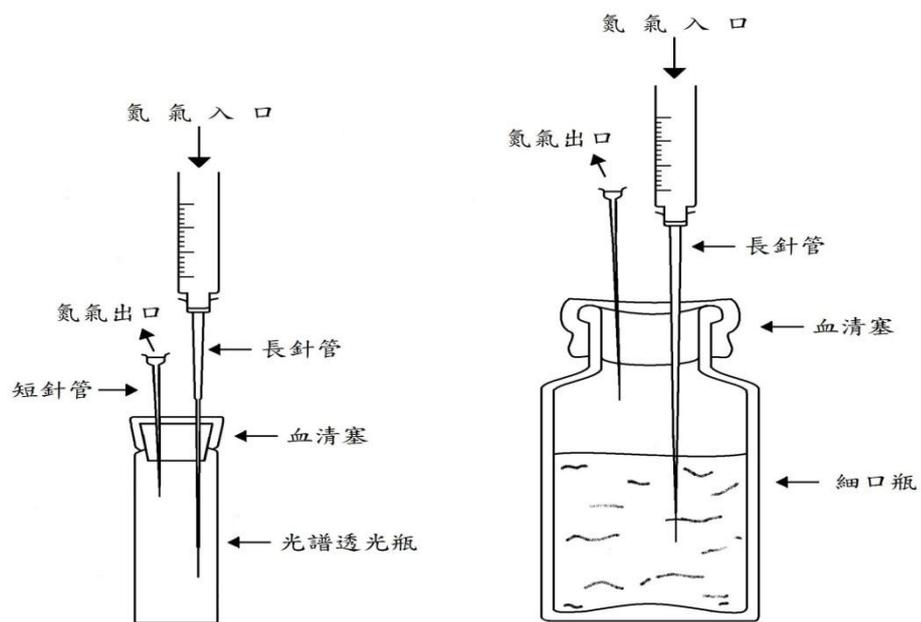
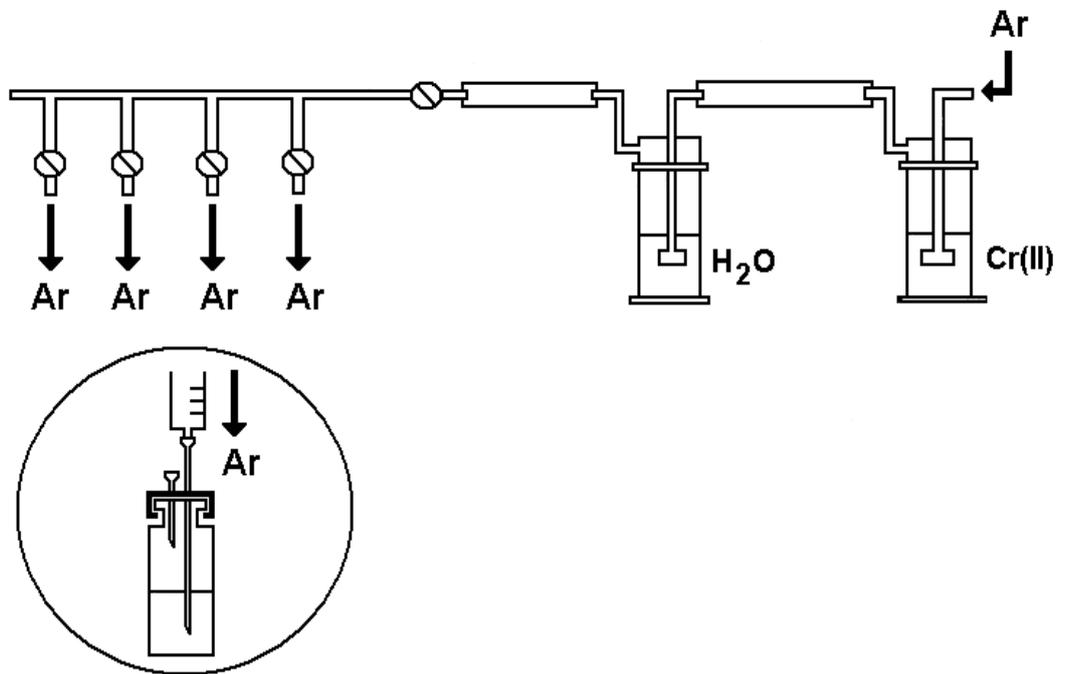


Figure. 3 去氧處理系統圖

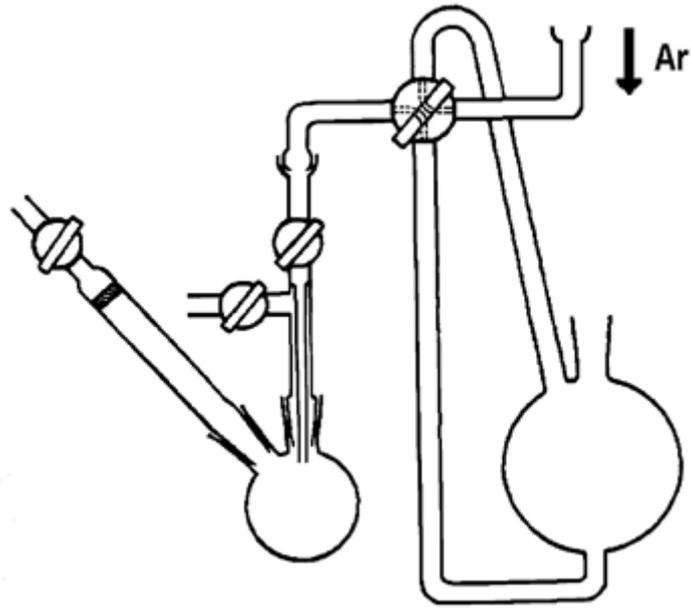


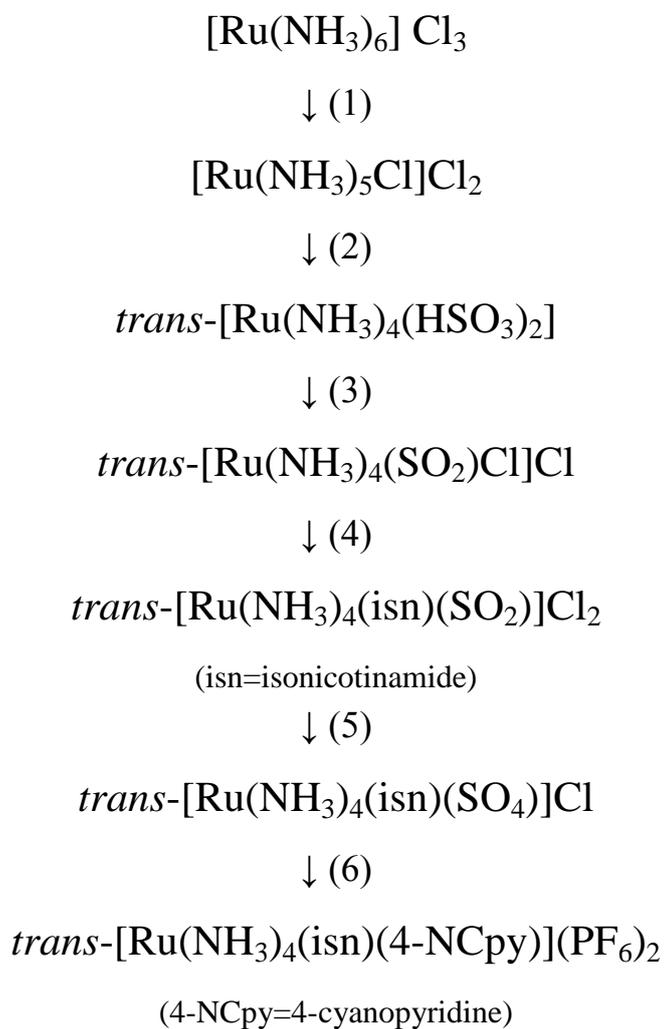
Figure. 4 李可瓶(Zwickel flask)示意圖

四、錯合物的合成

由於鈦氨錯合物對光及空氣敏感，所有合成必須在避光及絕氧條件下進行、並且使用李可瓶以降低與空氣接觸的機會。

trans-[Ru(NH₃)₄(isn)(4-NCpy)](PF₆)₂ 合成的流程如 Scheme. 3

所示。



Scheme. 3 Ru 錯合物合成步驟

(1) $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [25]

將 3.5 克 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 加 75 毫升 6 M 鹽酸，磁石攪拌下加熱至 110°C 迴流 4 小時，移除熱源後冷卻至室溫，將黃色固體過濾，以 6 M 鹽酸、乙醇、乙醚清洗，置於真空乾燥器中乾燥，得粗產物。產率：3.19 克，96%。將粗產物溶於 500mL 40°C 0.1 M 鹽酸中加熱至 80°C ，趁熱過濾，濾液冷卻至室溫後，再移入冰箱靜置 24 小時，橘黃色晶體析出。低溫下快速過濾產物，依序以冰的 0.1 M 鹽酸、乙醇、乙醚清洗，置於真空乾燥器中乾燥，得 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 產物。產率：2.43 克，74% (分子量：292.58)。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)。

(2) *trans*- $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{HSO}_3)_2]$ [25]

將 1.42 克 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 溶於 25 毫升二次去離子水，加熱至 $80\sim 90^\circ\text{C}$ ，加入 1 克 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ，緩緩通入 SO_2 氣體，反應一小時(溫度維持在 $80\sim 90^\circ\text{C}$)，移除熱源後冷卻至室溫(維持 SO_2 氣體之通入)，將白黃色固體過濾，依序以少量乙醇、乙醚清洗，置於真空乾燥器中乾燥。產率：1.05 克，92% (分子量：331.32)

(3) *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₂)Cl]Cl [25]

將 1 克 *trans*-[Ru(NH₃)₄(HSO₃)₂] 溶於 100 毫升 6 M 鹽酸水溶液中加熱至沸騰(約 120 ~130 °C)，迴流 20 分鐘。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 克，68 % (分子量：304.16)。

(4) *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₂)(isn)]Cl₂ [34]

將 250 毫克 isonicotinamide 溶於 7 毫升水中，通入氫氣 5 分鐘後加入 100 毫克 *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₂)Cl]Cl，反應 5 分鐘。再加入等體積 6 M 鹽酸水溶液，冰浴並持續通入氫氣。低溫下快速將橘黃色產物過濾，固體依序以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。產率：130 毫克，88 % (分子量：426.28)

(5) *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₄)(isn)]Cl [34]

將 100 毫克 *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₂)(isn)]Cl₂ 溶於 5 毫升 1 M 鹽酸水溶液中(溶液呈橘黃色)，磁石快速攪拌下逐滴加入 1~2 毫升 30 % H₂O₂ 直到溶液顏色消失，立即加入等體積 12 M 鹽酸，再加入 15 毫升丙酮(淡黃色固體析出)並移入冰箱。維持低溫下快速將產物過濾，固體依序以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。產率：81 毫克，75 % (分子量：458.86)。

(6) *trans*-[Ru(NH₃)₄(isn)(4-NCpy)](PF₆)₂ [22]

將 100 毫克 *trans*-[Ru(NH₃)₄(SO₄)(isn)]Cl 溶於 5 毫升 pH=2 的 TFA (trifluoroacetic acid) 中，加熱至 50°C 溶解後冷卻至室溫，加入鋅汞齊還原 1 小時，再加入已溶於 3 毫升 TFA 中 144 毫克 4-cyanopyridine 反應 2 小時。加入 0.5 克 NH₄PF₆ 30 分鐘後過濾得初產物。初產物溶於水中加熱至 70°C 溶解，冷卻至室溫並且冰浴 1 小時後快速過濾，固體以少量乙醇及乙醚清洗後減壓抽乾。產率：136 毫克，83% (分子量：685.35)。

元素分析結果：理論值 N：16.35%，C：21.03%，H：3.24%，

實驗值 N：16.19%，C：20.90%，H：3.46%。

(7) Na₃[Fe(CN)₅(NH₃)] · 5 H₂O [26]

10 克的 Na₂[Fe(CN)₅NO] · 2 H₂O 溶於 40 毫升水中，置於冰浴中冷卻，待溫度降至 5°C 時開始通入氨氣。控制氨氣流速並使溫度控制維持在~10°C，不可超過 20°C。反應約四小時直到氨氣開始溢出且反應溫度明顯下降，過濾以乙醇及乙醚清洗數次，置於真空乾燥器中乾燥，得黃色結晶粗產物。將粗產物溶於 100 毫升之 25% 氨水中，過濾取濾液，將乙醇逐滴加入濾液中，直到濾液呈現混濁狀，冰浴兩小時後過濾，以乙醇和乙醚清洗數次，得淡黃色針狀結晶，置於真空乾燥器中乾燥。產率：5.6 克 (45%)

(8) $trans-[(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5]^{-1}$ 溶液製備

將 pH=5 (acetate buffer) 溶液置於血清瓶中通入氫氣 15 分鐘除氧，加入等 mole 數之 $trans-[Ru(NH_3)_4(isn)(4-NCpy)] (PF_6)_2$ 和 $Na_3[Fe(CN)_5(NH_3)] \cdot 5 H_2O$ 至溶液中使其混合，持續通入氫氣至少 10 分鐘即可形成 $trans-[(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5]^{-1}$ 雙核錯合物溶液。

(9) $trans-[(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5] \cdot 2 H_2O$

將 $trans-[(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5]^{-1}$ 配製成 $1 \times 10^{-3} M$ ，加入一當量 $S_2O_8^{2-}$ 氧化 15 分鐘後，冰浴 30 分鐘使其沉澱，過濾並以乙醚清洗，真空抽乾後得到產物。

元素分析結果：理論值 N：29.49%，C：33.07%，H：4.24%，

實驗值 N：29.61%，C：33.32%，H：4.25%。

五、儀器及分析方法

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)。

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，樣品槽(cell)光徑 1.0 公分，為石英材質。消光係數(extinction coefficient, ϵ)可由吸收波之吸收度(absorbance)依 Beer's law 求得。

近紅外光吸收光譜

使用輔仁大學化學系 Shimadzu 3101PC 近紅外光光譜儀(190 – 3000 nm)，樣品槽光徑 1.0 公分，為石英材質。以 D₂O 代替水作為溶劑可避免溶劑吸收干擾。

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。圖 5 為本實驗室所使用之循環伏安電池裝置(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 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。

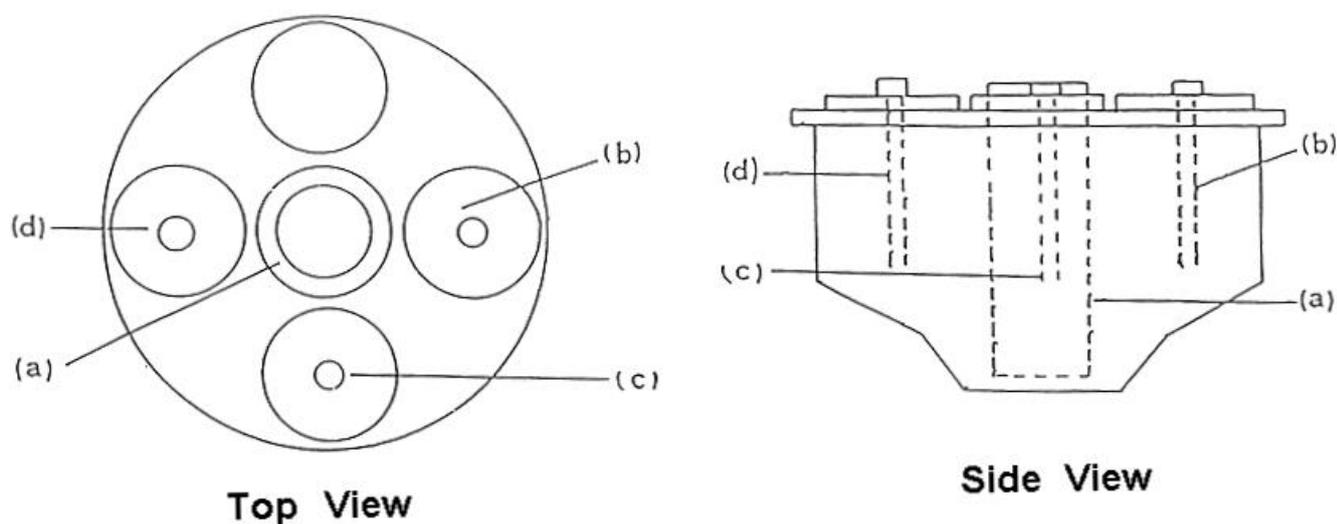


Figure. 5 環路伏安儀電池裝置圖

(a)工作電極(b)參考電極(c)輔助電極(d)氮氣通入

動力學測量

氧化反應動力學按照反應速率，分別以 Hi-Tech CU61 截止流儀(stopped-flow apparatus)或 Hewlett-Packard HP 8453 紫外-可見光光譜儀測量，並以恆溫循環裝置控制反應溫度。反應在偽一級條件(pseudo-first order)下進行，以氧化劑($S_2O_8^{2-}$)為過量，觀測反應物的消失而獲得，反應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 6。 k_{obs} 可利用線性最小平方差(linear least-square fit)分析 $\ln |A_\infty - A_t|$ vs. time 之關係圖，從斜率求得。

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。

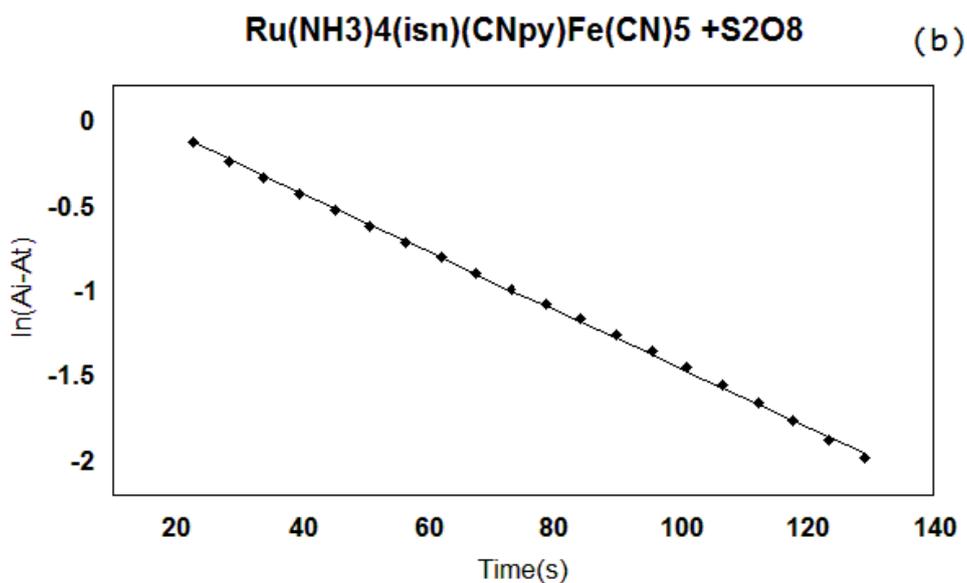
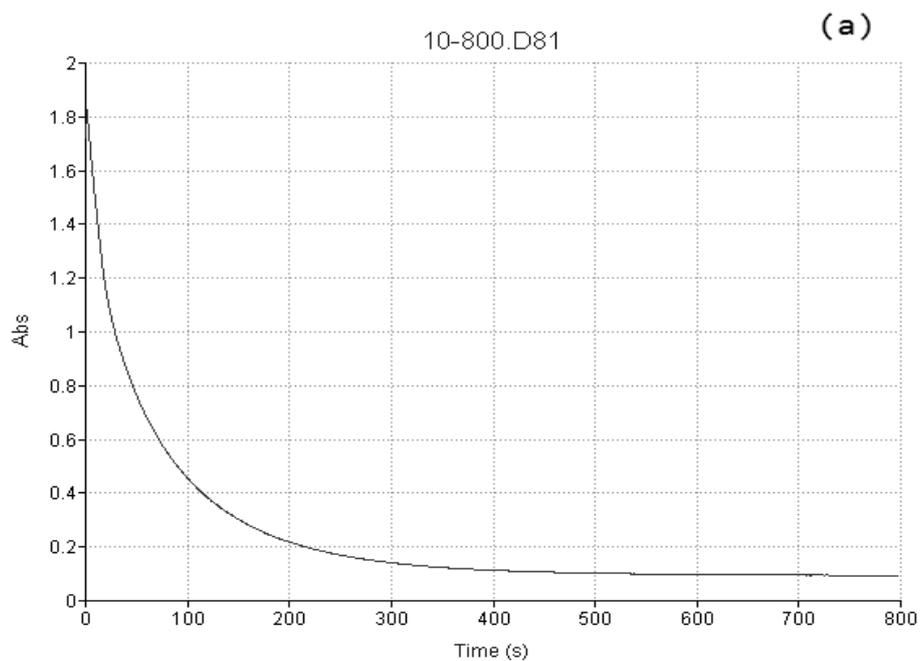


Figure. 6 *trans*-[(isn)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Fe(CN)₅] 之氧化反應圖

(a) 吸收度對時間作圖

(b) $\ln |A_{\infty} - A_t|$ vs. time 作圖

$[(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5] = 1 \times 10^{-4} M$

$[S_2O_8] = 1 \times 10^{-3} M$

pH=5、 $\mu = 1.0 M$ 、 $T = 25 \text{ }^\circ C$

第三章 結果與討論

一、UV-vis 吸收光譜

所有 Ru(II)及 Fe(II)單核及雙核錯合物均呈現明顯的金屬至配位電荷轉移吸收，如表 1 所列。單核 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCpy})^{2+}$ 錯合物吸收位置在 $\lambda=434\text{nm}$ ，與 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCpy})^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}}=424\text{nm}$) 及 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}}=478\text{nm}$) 錯合物比較，明顯較接近 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCPy})^{2+}$ 之吸收，可見此吸收主要來自於 $d\pi_{\text{Ru(II)}} \rightarrow \pi^*_{4\text{NCpy}}$ 之電荷轉移。而 isonicotinamide 因屬拉電子官能基，僅使單核錯合物吸收產生些微紅位移，由於 isonicotinamide 亦為 π 酸配位，因此 ϵ_{max} 較 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCPy})^{2+}$ 錯合物為高。

當 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCpy})^{2+}$ 與等當量 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NH}_3)^{3-}$ 反應形成 $(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$ 雙核錯合物時，分別在 $\lambda_{\text{max}}=440$ 、 490nm 位置有強烈吸收，如圖 7 (a)，由於 $\lambda_{\text{max}}=490\text{nm}$ 吸收較為接近 $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pyCN})^{3-}$ 錯合物之吸收峰 (476nm)，因此主要應屬於 $d_{\text{Fe(II)}} \rightarrow \pi^*_{\text{pyCN}}$ 之電荷轉移，Ru(II)金屬中心主要功能為拉電子的酸中心，使得 π^*_{pyCN} 能量降低，而 $\text{Ru(II)} \rightarrow \pi^*_{\text{pyCN}}$ 之吸收主要貢獻在 $\lambda_{\text{max}}=490\text{nm}$ 之吸收度 (ϵ_{max}) 上，另一吸收 $\lambda_{\text{max}}=440\text{nm}$ 主要乃 $d\pi_{\text{Ru(II)}} \rightarrow \pi^*_{\text{isn}}$ 之電荷轉移所引起。

Table. 1 Ru(II, III)及 Fe(II, III)錯合物之 UV-vis 吸收光譜^a

Complex	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$10^{-3}\epsilon_{\max}(\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1})$
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCpy})^{2+}$	434	19.5
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCpyH})^{3+b}$	508	18.1
	388	5.6
$\text{Fe}(\text{CN})_5(4\text{-pyCN})^{3-}$	476	5.12
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$	490	21.5
	440	19.4
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5$	457	21.1
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCpy})^{2+c}$	424	10.2
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCpyH})^{3+c}$	534	13.9
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{isn})^{2+d}$	478	11.9
$(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^{-c}$	480	15.9
	430	
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpy})^{2+}$	497	13.9
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpyH})^{3+b}$	539	10.8
$\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})^{3-}$	438	5.48
$\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpyH})^{2-e}$	505	
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$	506	16.3
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5$	506	10.1
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^{-e}$	497	18.2
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^e$	505	

a. pH=5 (0.01M acetate buffer) 、 T=25°C 、 $\mu=0.1\text{M LiClO}_4$

b. Measured in 0.1M HClO₄. c. Reference 22.

d. Reference 27. e. Reference 28.

當雙核錯合物 $trans-(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5^-$ 以一當量 $S_2O_8^{2-}$ 氧化時，光譜迅速變化直至雙核混價錯合物 $(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5$ 形成，此時光譜吸收在 $\lambda_{max}=457nm$ ， $\epsilon_{max}= 2.1 \times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$ 如圖 7 (b)。究竟此吸收屬於 Ru(III)、Fe(II) 抑或 Ru(II)、Fe(III)? 由於 $Fe(CN)_5(pyCN)^{3-}$ 錯合物吸收位置在 $\lambda_{max}=476nm$ ，如混價分子氧化狀態為 Ru(III)、Fe(II)，則 Ru(III) 錯合物作為 σ -酸中心，將可穩定 $d_{Fe(II)} \rightarrow \pi^*_{pyCN}$ 吸收而導致 λ_{max} 有明顯紅位移現象，而光譜結果卻出現藍位移，與預期結果相反，因此明顯不是 Ru(III)、Fe(II)；而如為 Ru(II)、Fe(III)，則相對於單核 Ru(II) 錯合物，混價分子有明顯的紅位移現象(434→457nm)。此光譜吸收傾向於支持混價分子屬於 Ru(II)、Fe(III) 氧化狀態，另外混價分子光譜吸收之 ϵ_{max} 也支持此論點。

$Fe(CN)_5(pyCN)^{3-}$ 錯合物 MLCT 吸收之 $\epsilon_{max}=5.12 \times 10^3 M^{-1}cm^{-1}$ ，但如為 Ru(III)、Fe(II)，則應與 Fe(II) 錯合物之 MLCT 之 ϵ_{max} 相似，至少不會超過 $1 \times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$ [21, 22]；如為 Ru(II)、Fe(III) 氧化態，則 ϵ_{max} 與 Ru(II) 單核錯合物相似 ($1.95 \times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$)，混價錯合物 $(isn)(NH_3)_4Ru(4-NCpy)Fe(CN)_5$ 吸收為 $2.1 \times 10^4 M^{-1}cm^{-1}$ ，明顯屬於 Ru(II)、Fe(III) 狀態。

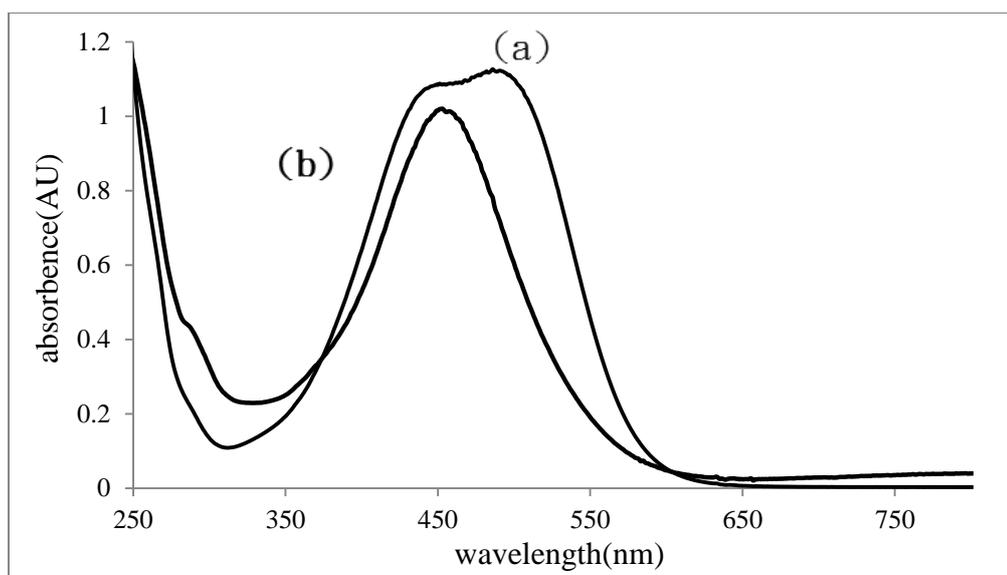


Figure. 7 Ru、Fe 雙核分子 4-NCpy 橋基吸收光譜圖

(a) $[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]^- = 5.7 \times 10^{-5} \text{M}$

(b) $[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]^- = 5.4 \times 10^{-5} \text{M}$

以 4,4'-bipyridine 作為橋基之雙核混價，可進一步支持此論點， $\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpy})^{2+}$ 單核錯合物吸收位置在 $\lambda=497\text{nm}$ ， $\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})^{3-}$ 吸收位置在 $\lambda=438\text{nm}$ 處，如表 1 所示。雙核錯合物 $\text{trans-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$ 及混價分子 $\text{trans-Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5$ 吸收位置均出現在 $\lambda_{\text{max}}=506\text{nm}$ 位置，如圖 8 (a)所示。與 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$ 混價分子比較 ($\lambda_{\text{max}}=505\text{nm}$)，顯示金屬離子氧化狀態亦為 Ru(III)、Fe(II)，不僅如此 $\epsilon_{\text{max}}=1.01 \times 10^4 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 亦較接近 $d\pi_{\text{Fe(II)}} \rightarrow \pi^*_{4,4'\text{-bpy}}$ 之吸收。

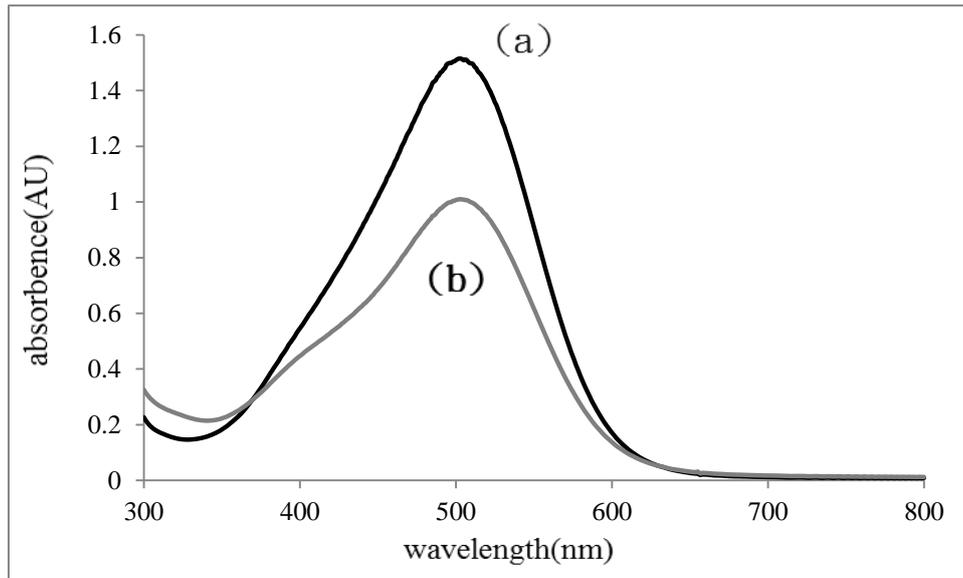


Figure. 8 Ru、Fe 雙核分子 4,4'-bpy 橋基吸收光譜圖

(a) $[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]^- = 9.94 \times 10^{-5} \text{M}$

(b) $[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5] = 9.24 \times 10^{-5} \text{M}$

二、 IR 吸收光譜

混價分子的 IR 光譜如圖 9 所示，鐵氰之 ν_{CN} 伸縮波及鈎氨中心 $\delta(\text{NH}_3)_{\text{sym}}$ ，特性吸收列於表 2，為了方便鑑定， $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$ 及 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$ 的 IR 光譜亦列在表中，從表中我們得知，如鐵氰錯合物金屬中心為 Fe(II)，則 ν_{CN} 吸收應在 2040cm^{-1} 左右，如為 Fe(III)，則在 $2070\text{-}2120\text{ cm}^{-1}$ 之間，而鈎氨錯合物金屬中心如為 Ru(II)，則 $\delta(\text{NH}_3)_{\text{sym}}$ 吸收應在 1280cm^{-1} 左右，如為 Ru(III) 則在 1330cm^{-1} 左右， $(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-PyCN})\text{Fe}(\text{CN})_5$ 雙核錯合物之 IR 光譜 $\nu_{\text{CN}}=2069$ 、 2118 cm^{-1} ， $\delta(\text{NH}_3)_{\text{sym}}=1287\text{ cm}^{-1}$ ，即證明混價分子確為 Ru(II)、Fe(III) 氧化狀態，與 UV-vis 光譜所得結果一致。

Table. 2 Ru(II, III)及 Fe(II, III)錯合物之 IR 吸收光譜^a

Complex	$\nu_{\text{CN}}(\text{cm}^{-1})$	$\delta(\text{NH}_3)_{\text{sym}}(\text{cm}^{-1})$
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+\text{b}}$		1280
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+\text{b}}$		1338
$\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$	2040	
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	2117	
	2075	
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCpy})^{2+}$		1284
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$	2050	1290
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5$	2118	1290
	2069	

a. pH = 5.0, in KBr pellets

b. reference 29.

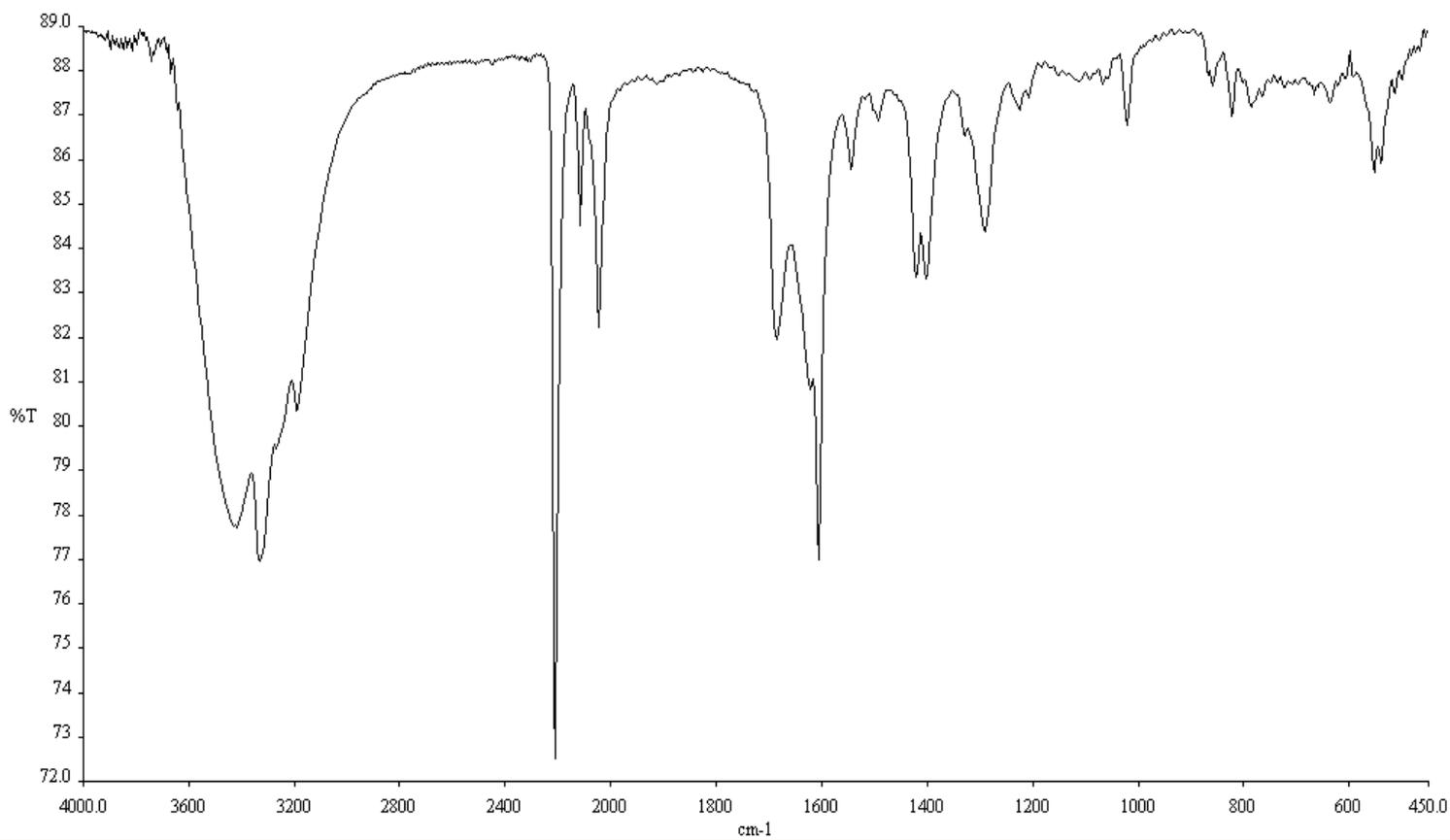


Figure. 9 *trans*-[(isn)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Fe(CN)₅]錯合物之 IR 光譜
(in KBr pellets)

三、 電化學

所有單核及雙核錯合物之還原電位均列於表 3。

Table .3 Ru(III)及 Fe(III)錯合物之還原電位 ^a

Complex	E _{1/2} (V vs.NHE)
Ru(NH ₃) ₄ (isn)(4-NCpy) ^{3+/2+}	0.817
Ru(NH ₃) ₄ (isn)(4-NCpyH) ^{4+/3+}	0.872
Fe(CN) ₅ (4-pyCN) ^{2-/3-}	0.543
(isn)(NH ₃) ₄ Ru(4-NCpy)Fe(CN) ₅ ^{0/-1}	0.519
(isn)(NH ₃) ₄ Ru(4-NCpy)Fe(CN) ₅ ^{1+/0}	0.847
Ru(NH ₃) ₅ (4-NCpy) ^{3+/2+ c}	0.592
Ru(NH ₃) ₅ (4-NCpyH) ^{4+/3+ c}	0.637
(NH ₃) ₅ Ru(4-NCpy)Fe(CN) ₅ ^{0/-1 c}	0.512

a. pH=5 (acetate buffer), T=25°C, μ=0.1M LiClO₄

b. Measured in 0.1M HClO₄.

c. Reference 22.

單核分子 Ru(NH₃)₄(isn)(4-NCpy)^{3+/2+} 的氧化電位為 0.817V(vs. NHE)，較 Ru(NH₃)₅(4-NCpy)^{3+/2+} (0.592V) 多出 0.225V，此額外穩定能乃由 $d\pi \rightarrow \pi^*_{isn}$ 電荷轉移所引起，*trans*-[(isn)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Fe(CN)₅] 溶液之循環伏安圖呈現兩組單電子氧化還原可逆波，如圖 10 所示。此兩組電位屬兩步驟的氧化過程，



與 Fe(III)/Fe(II)及 Ru(III)/Ru(II)單核錯合物的還原電位比較得知 $E_{1/2}^1$ (0.519V)應屬於 Fe(II)的氧化，而 $E_{1/2}^2$ (0.847V) 則為 Ru(II)的氧化，因此電化學結果亦顯示混價分子屬 Ru(II)、Fe(III)氧化狀態，與光譜結果一致。

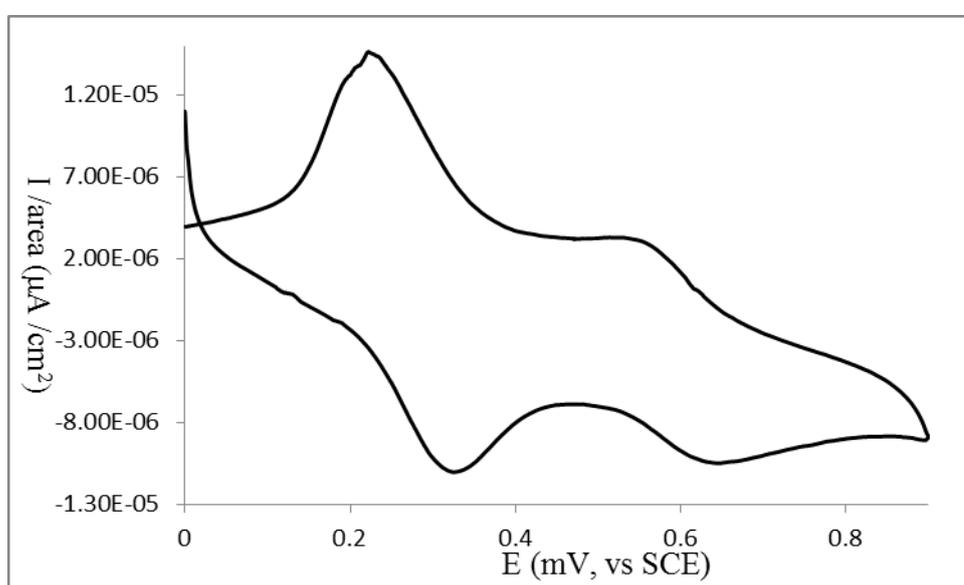
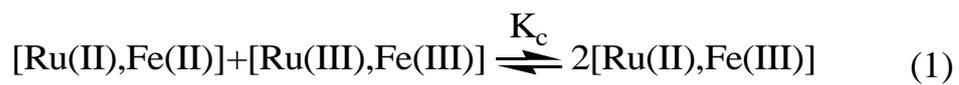


Figure. 10 *trans*-[(isn)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Fe(CN)₅] 錯合物之 CV 圖

[binuclear] = 5×10^{-4} M, μ = 0.10 M LiClO₄, pH = 5.0

從雙核錯合物的還原電位，我們可進一步求得 comproportionation constant (eq. 1)，平衡常數 K_c 根據 Nernst equation (eq. 2)求得，利用雙核錯合物兩金屬中心的還原電位差 (ΔE , mV)，求得 $K_c = 3.5 \times 10^5$ 。



$$\Delta E = 0.847 - 0.519 = 0.0592 \log K_c \quad (2)$$

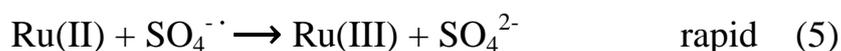
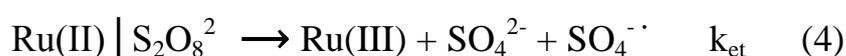
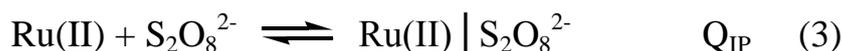
$$\Rightarrow K_c = 3.5 \times 10^5$$

此相當於混價分子相對於其 isoelectronic isomers 有 $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$

$(-\frac{1}{2} RT \ln K_c)$ 額外穩定能。

四、 氧化反應動力學

本系統中的所有動力學實驗，皆以過氧二硫酸鈉($S_2O_8^{2-}$)為氧化劑，由於反應屬外圈電子轉移，反應機構可以 eq. 3~5 表示[30. 31]，



$Ru(II)$ 與 $S_2O_8^{2-}$ 反應首先快速形成離子對，然後進行第一個電子轉移，為反應速率決定步驟，由於 $SO_4^{\cdot -}$ radical 相當不穩定，會快速再與 $Ru(II)$ 反應而形成最後 $Ru(III)$ 產物。第一個電子轉移過程中，除氧化反應外，尚包含 $S_2O_8^{2-}$ 之 O—O 斷鍵。

根據此機構，反應速率式為：

$$\frac{-d[Ru(II)]}{dt} = \frac{2k_{et}Q_{IP}[S_2O_8^{2-}]}{1+Q_{IP}[S_2O_8^{2-}]} [Ru(II)] \quad (6)$$

$$k_{obs} = \frac{2k_{et}Q_{IP}[S_2O_8^{2-}]}{1+Q_{IP}[S_2O_8^{2-}]} \quad (7)$$

k_{obs} 中的 2 乃考慮 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 為雙電子氧化所致，當 $1 \gg Q_{\text{IP}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ ，則

k_{obs} 進一步簡化為：

$$k_{\text{obs}} = 2k_{\text{et}}Q_{\text{IP}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (8)$$

$$k_{\text{ox}} = k_{\text{et}}Q_{\text{IP}} \quad (9)$$

我們的反應動力學實驗均在偽一級條件下進行，並以 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 為過量 ($>10[\text{Ru}(\text{II})]$)，所得的觀測反應速率常數 (k_{obs}) 列於表 4。

Table.4 Ru 單核及 Ru-Fe 雙核與 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反應速率^a

ligand	$10^3[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$10^2k_{\text{obs},\text{S}^{-1}}$
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCpy})^{2+}$	1.03	16.9
	2.07	34.7
	2.98	49.7
	4.00	67.4
	5.10	84.1
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$	1.08	1.72
	2.06	3.19
	3.01	4.74
	4.06	6.22
	5.04	7.75
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5$	1.00	1.96
	2.03	2.89
	3.08	3.92
	4.01	4.64
	5.01	5.37

ligand	$10^3[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$	$10^3k_{\text{obs},\text{S}^{-1}}$
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpy})^{2+}$	1.08	3.25
	2.00	5.68
	3.04	9.01
	4.02	12.7
	5.03	15.3
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$	1.09	3.50
	2.01	6.44
	3.00	10.1
	4.03	13.5
	5.03	16.7

a. pH=5 (acetate buffer), T=25°C, $\mu=0.1\text{M LiClO}_4$

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCPy})^{2+}]=1.00\times 10^{-4}\text{M}$

$[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-]=1.03\times 10^{-4}\text{M}$

$[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]=1.02\times 10^{-4}\text{M}$

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpy})^{2+}]=1.01\times 10^{-4}\text{M}$

$[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-]=1.01\times 10^{-4}\text{M}$

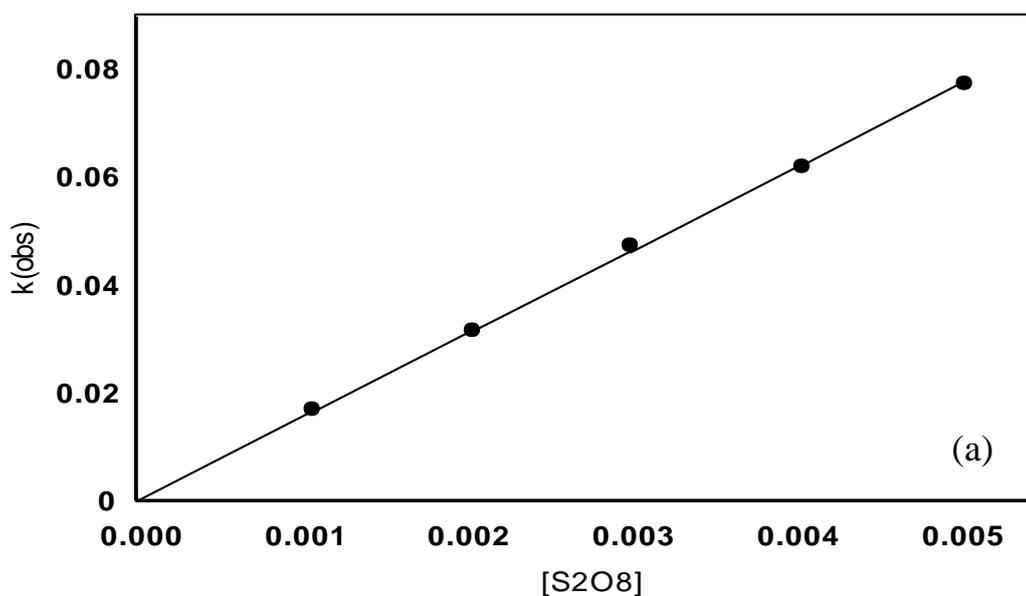


Figure. 11 $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCPy})]^{2+}$ k_{obs} 對 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 作圖

pH=5 (acetate buffer), $\mu=0.1\text{M LiClO}_4$, T=25°C

$\lambda = 434\text{ nm}$, Slope= 1.66×10^2

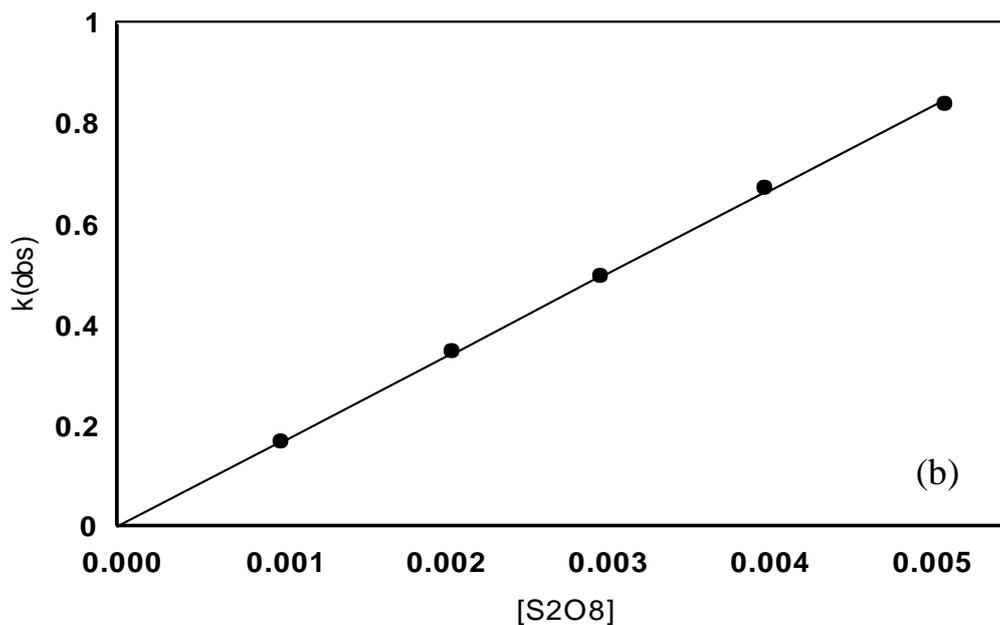


Figure. 12 *trans*-[(isn)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Fe(CN)₅]⁻ k_{obs} 對 [S₂O₈²⁻] 作圖
 pH=5 (acetate buffer) , $\mu=0.1$ M LiClO₄ , T=25°C
 $\lambda = 490$ nm , Slope= 1.55×10^1

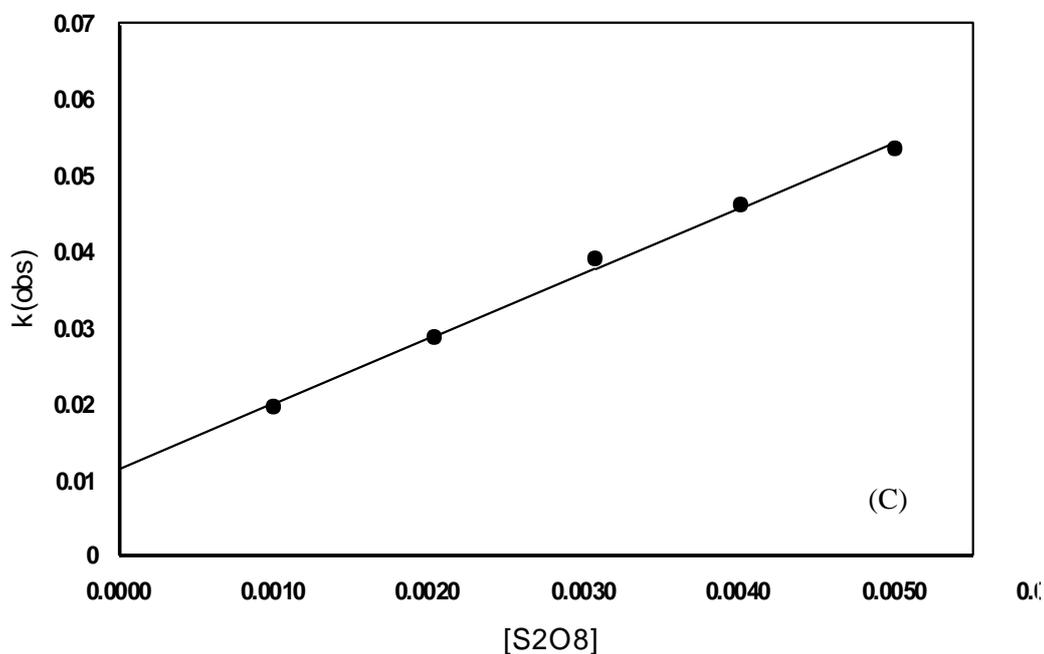


Figure. 13 *trans*-[(isn)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Fe(CN)₅]⁻ k_{obs} 對 [S₂O₈²⁻] 作圖
 pH=5 (acetate buffer) , $\mu=0.1$ M LiClO₄ , T=25°C ,
 $\lambda = 490$ nm , Slope=8.58 , Intercept= 1.16×10^{-2}

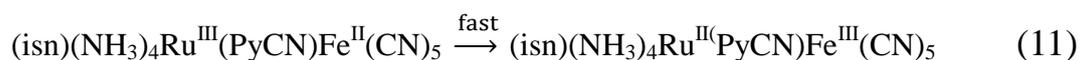
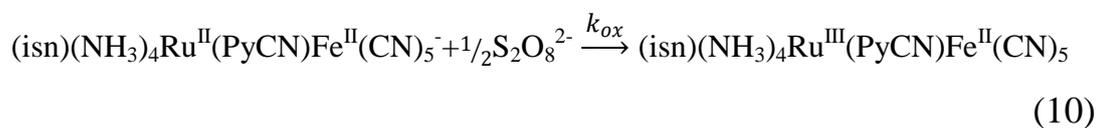
以 k_{obs} 與 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 作圖，成良好線性關係，如圖 11~13 所示。
 利用單參數線性最小平方差方法，以 k_{obs} 對 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ 作圖中之斜率，
 進一步求得氧化反應二級速率常數 k_{ox} ，結果列於表 5。

Table. 5 Ru(II,III)、Fe(II,III)錯合物之氧化反應速率^a

Complex	$k_{\text{ox}}(\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCpy})^{2+}$	$(1.66 \pm 0.01) \times 10^2$
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCpyH})^{3+}$	$(1.04 \pm 0.01) \times 10^1$
$\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{pyCN})^{3-}$	$(2.89 \pm 0.01) \times 10^{-2}$
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$	$(1.54 \pm 0.01) \times 10^1$
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5$	(8.58 ± 0.01)
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCpy})^{3+ b}$	$(2.85 \pm 0.02) \times 10^3$
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(4\text{-NCpyH})^{4+ b}$	$(1.04 \pm 0.01) \times 10^4$
$(\text{NH}_3)_5\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^{- b}$	$(1.31 \pm 0.01) \times 10^4$
$\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4,4'\text{-bpy})^{2+}$	$(3.33 \pm 0.01) \times 10^3$
$\text{Fe}(\text{CN})_5(4,4'\text{-bpy})^{3-}$	$(5.60 \pm 0.01) \times 10^{-2}$
$(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4,4'\text{-bpy})\text{Fe}(\text{CN})_5^-$	$(3.05 \pm 0.01) \times 10^3$

- a. pH=5 (acetate buffer), T=25°C, $\mu=0.1\text{M LiClO}_4$
 b. Reference 22.
 c. Reference 31

為了方便比較 $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}^{3-}$ 氧化之 k_{ox} 將列於表中。從表 5 我們得知 $\text{Ru}(\text{II})$ 氧化之 k_{ox} 隨還原電位不同，多在 $10^1 \sim 10^3 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 之間，而 $\text{Fe}(\text{II})$ 錯合物之 k_{ox} 則在 $\sim 10^{-2} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，針對 $\text{trans}-[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(\text{L})\text{Fe}(\text{CN})_5]$ ($\text{L} = 4\text{-pyCN}, 4,4'\text{-bpy}$) 之氧化，問題隨之產生，到底氧化中心為 $\text{Ru}(\text{II})$ 抑或 $\text{Fe}(\text{II})$ ，對 $\text{L} = \text{pyCN}$ 而言，我們知道熱力學上混價分子的穩定狀態為 $\text{Ru}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ ，動力學上穩定的 isomer 是否亦是 $\text{Ru}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ ，亦即 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 直接氧化 $\text{Fe}(\text{II})$ 金屬中心形成穩定的混價分子？或者先氧化 $\text{Ru}(\text{II})$ 形成 $\text{Ru}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 的穩定動力學 isomer，然後再經 inner-sphere electron transfer 形成穩定的 $\text{Ru}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 狀態的混價分子，從表 5 我們得知 $\text{trans}-[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]$ 雙核錯合物第一個電子氧化的 $k_{\text{ox}} = 1.54 \times 10^1$ ，明顯氧化中心為 $\text{Ru}(\text{II})$ ，因此氧化過程應可以 eq. 10~11 表示。

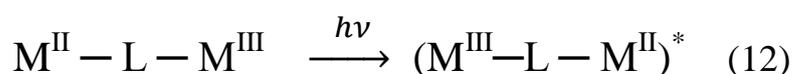


與其他錯合物不同，當 L=4,4'-bpy 時，第一個電子氧化之 $k_{\text{ox}}=3.05 \times 10^3$ ，明顯為 Ru(II)之氧化，因此雙核混價分子動力學及熱力學穩定狀態同為 Ru(III)、Fe(II)。

trans-[(isn)(NH₃)₄Ru(4-NCpy)Fe(CN)₅]氧化時 k_{obs} vs. [S₂O₈²⁻]關係(圖 13)出現截距，沒有通過原點，代表反應過程中另有一途徑平行進行，與 S₂O₈²⁻濃度無關，亦即非氧化途徑。我們認為最可能的原因為雙核錯合物的解離反應速率常數，事實上，根據混價分子的吸收光譜觀察其氧化後會隨著時間下降並且產生藍位移，最後形成 $\lambda_{\text{max}} = 436\text{nm}$ 的吸收，表示已解離只觀測到 Ru(NH₃)₄(isn)(4-NCpy)²⁺ 的吸收而已。

五、 價間電子轉移吸收峰(IT band)

混價錯合物具有一特定吸收，為單核、還原態及氧化態的雙核錯合物所沒有的，即為價間電子轉移吸收峰(intervalence transition band, IT band)，此吸收乃光激發導致電子轉移所引起，如 eq. 12 所示：



IT band 的進一步了解可以圖 14 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，圖中 ΔE 為混價分子及其 isoelectronic isomer 位能作用能，其中

$$H_{RP} = \int_t \varphi_R \hat{H} \varphi_P d\tau \quad (13)$$

Hush[4]根據理論處理認為價間電子轉移具有以下性質：

1. 對定域性混價分子而言，IT 吸收受溶劑效應影響，而與

($1/n^2 - 1/D_s$)有如下關係，($\lambda = E_{FC}$ ， $\lambda_o = \Delta G^o$)

$$\nu_{op} = \lambda + \lambda_o \quad (14)$$

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o = \lambda_i + e^2 \left(\frac{1}{2r_1} + \frac{1}{2r_2} - \frac{1}{d} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{D_s} \right) \quad (15)$$

λ_i 及 λ_o 分別為針對 λ 所需內圈及外圈重組能(reorganization energy)， r_1 及 r_2 為兩金屬中心再活化狀態的半徑， d 為雙核錯合物金屬間的距離， n 及 D_s 分別為溶劑的折射率及介電常數， λ 與 $(1/n^2 - 1/D_s)$ 呈線性關係，截距為 λ_i 。

2. IT 吸收在室溫下的半波寬 $\Delta\nu_{1/2}$ 與 ν_{op} 關係為：

$$\nu_{op} - \nu_o = (\Delta\nu_{1/2})^2 / 2310 \quad (16)$$

或

$$\Delta\nu_{1/2} = [2310(\nu_{op} - \nu_o)]^{1/2} \quad (17)$$

3. 價間電子轉移之振動強度(force constant)則如 eq. 18 及 eq.19 所示：

$$f = 4.6 \times 10^{-9} \varepsilon_{\max} \nu_{1/2} \quad (18)$$

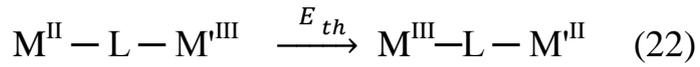
$$f = 1.085 \times 10^{-5} \nu_{\max} (\alpha d)^2 \quad (19)$$

從 eqs. 18、19 可求得混價分子的不定域化參數(delocalization parameter) α^2 ，再利用 α 求得電子在兩金屬間的耦合參數(electronic coupling, H_{AB})，如 eqs. 20、21：

$$\alpha^2 = 4.24 \times 10^{-4} (\epsilon_{\max} \Delta v_{1/2}) / (v_{\max} d^2) \quad (20)$$

$$H_{AB} = v_{\max} \alpha \quad (21)$$

4. IT 吸收能量與混價分子之熱電子轉移(E_{th})有以下關係：



$$E_{th} = \frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda} \quad (23)$$

如為對稱性同核混價分子， $\Delta G^0 = 0$ ， E_{th} 可簡化為

$$E_{th} = \lambda/4 \quad (24)$$

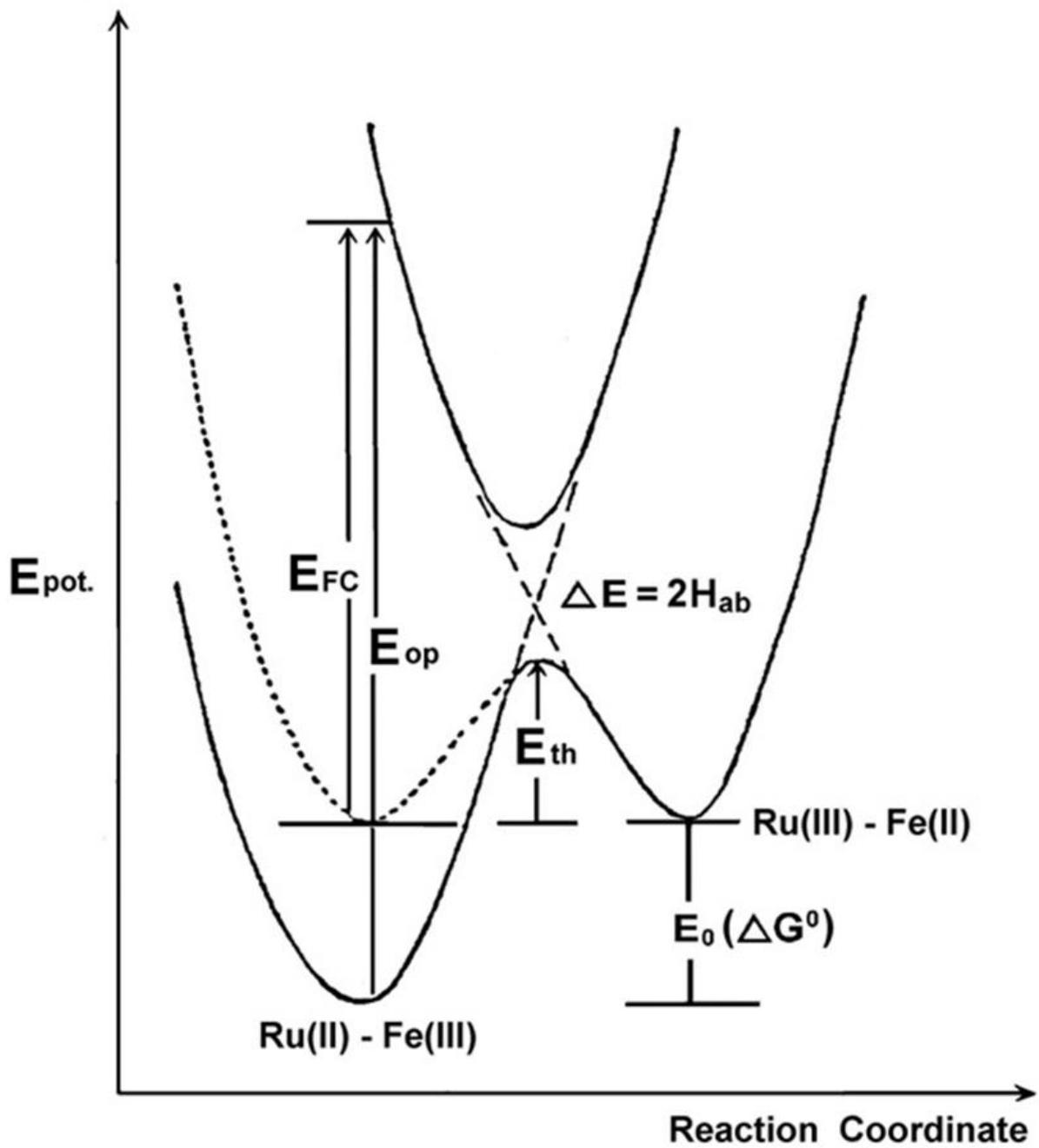


Figure. 14 非對稱混價化合物之位能-核座標圖

在本系統中，混價分子在 D_2O 中所得價間電子轉移光譜如圖 15 所示，其中 $\lambda_{\max} = 830 \text{ nm}$ ($1.20 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$)， $\epsilon_{\max} = 1.02 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ， $\Delta\nu_{1/2} = 4.80 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ；而 $trans\text{-}[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4(\text{isn})(4\text{-NCpy})]^{2+}$ 單核及 $trans\text{-}[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ 雙核錯合物在此波長範圍皆未觀測到吸收峰的出現。

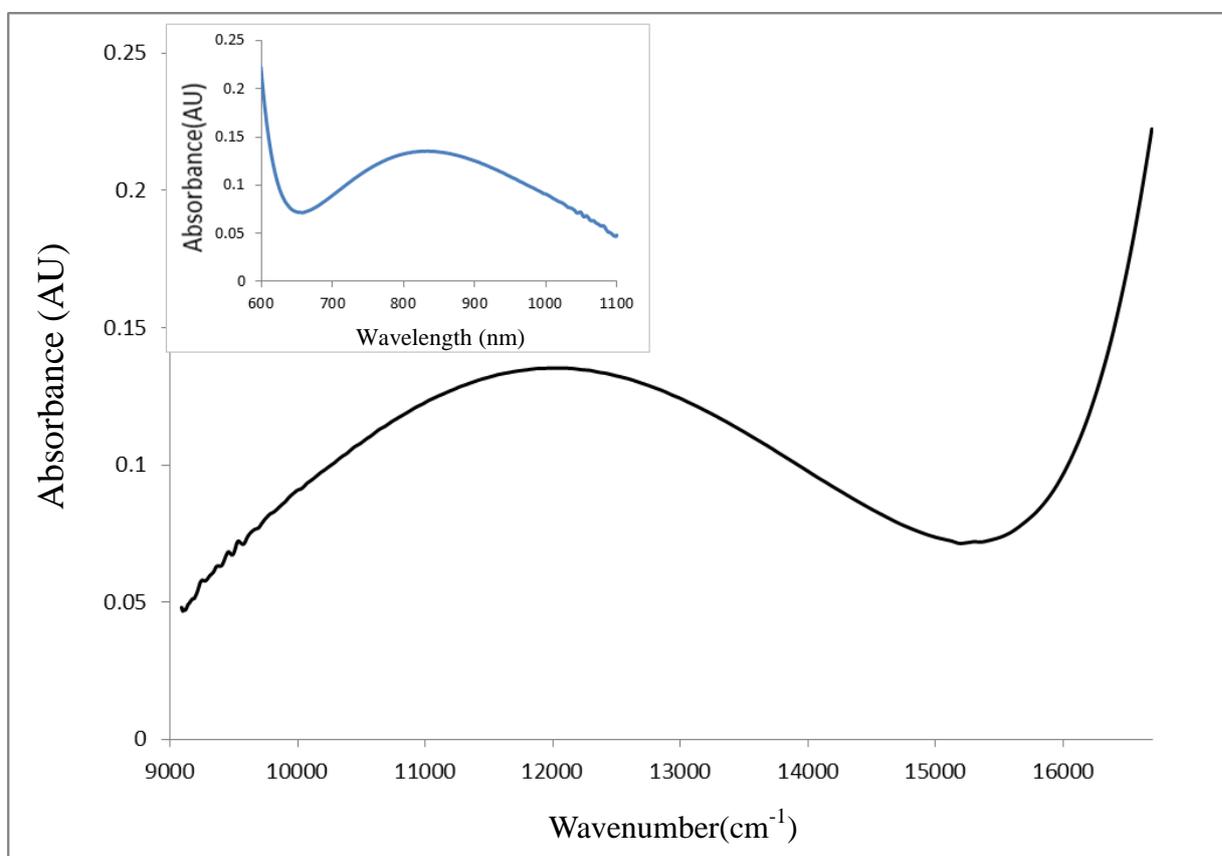
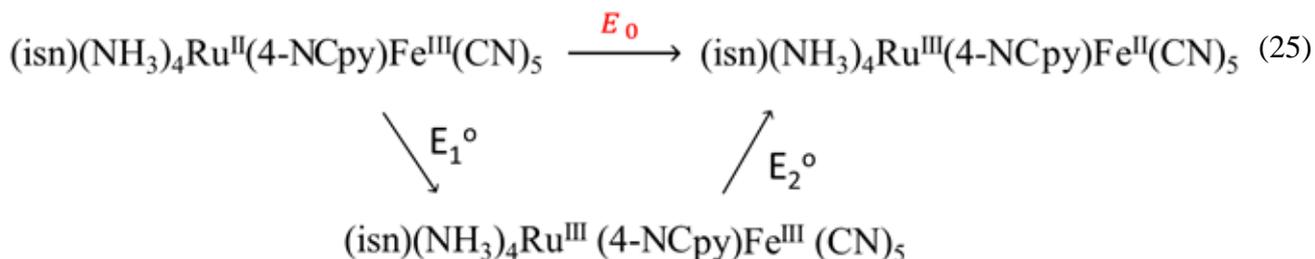


Figure. 15 $trans\text{-}[(\text{isn})(\text{NH}_3)_4\text{Ru}(4\text{-NCpy})\text{Fe}(\text{CN})_5]^-$ 價間電子轉移吸收
[binuclear] = $1.27 \times 10^{-4} \text{ M}$

雖然 E_0 (或 ΔG^0) 無法由實驗測得，但藉 Scheme. 4 的 thermal cycle 可間接求得：



Scheme. 4

從表 2 得知其中 $E_1^0 = 0.847\text{V}$ ，由於 Ru^{III} 金屬中心可當作 σ -酸中心，與其上配位無太大關連， E_2^0 可視為與 $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(4\text{-NCpy})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5^{1+} / (\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}}(4\text{-NCpy})\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5$ 電位相同，亦即 $E_2^0 = 0.622\text{V}$ [22]。因此根據 eq.30 求得 $E_0 = 0.225\text{V}$ ($1.83 \times 10^3 \text{cm}^{-1}$ 或 $5.23 \text{kcal mol}^{-1}$)。

假設金屬間距離為 $d = 9.13 \text{ \AA}$ ，與 $(\text{NH}_3)_5\text{Ru}4\text{-NCpyFe}(\text{CN})_5^-$ 相同[22]，再代入 IT 吸收之 ν_{max} 、 ϵ_{max} 及 $\Delta\nu_{1/2}$ 值，根據 eqs. 20、21 可求得混價分子之 α^2 及 H_{AB} 值，分別為 2.07×10^{-3} 以及 $5.42 \times 10^2 \text{cm}^{-1}$ ，微小的 α^2 值亦支持此錯合物為定域性之混價錯合物。根據

eq.17 我們亦可求得理論值 $\Delta\nu_{1/2} = 4.90 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ，與我們實驗測得結果一致，因此可確定吸收為 IT band。

最後根據 eq.23，我們求得 eq.22 之活化能 $\Delta G^* = 10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ，而由於 ν_{et} 為跳躍頻率(hopping frequency)，其值為 $5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (25 °C) [33]，因此根據 eq. 26 求得 ΔG^* 為 $10.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ， $k_{\text{et}} = 2.3 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ，利用 k_{et} 及 ΔG^0 ，我們同時求得 eq.22 逆反應之反應速率常數 $k_{-\text{et}} = k_{\text{et}}/K = 1.44 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ 。

$$k_{\text{et}} = \nu_{\text{et}} \exp(-\Delta G^* / RT) \quad (26)$$

第四章 結論

1. 從吸收光譜及電化學之結果顯示均支持混價錯合物 $trans\text{-}(isn)(NH_3)_4Ru(4\text{-NCpy})Fe(CN)_5$ 屬於定域性，Ru(II)、Fe(III) 之氧化狀態。
2. 由電化學結果，求得 comproportionation constant, $K_c = 3.5 \times 10^5$ ，顯示相對於其 isoelectronic isomers 混價分子具有 $3.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ 額外穩定能。
3. 混價分子價間吸收光譜的分析果符合 Hush 理論的預測的性質。

參考文獻

- [1] A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* 12 (1896) 53.
- [2] M. B. Robin, *Inorg. Chem.* 1 (1962) 337.
- [3] M. B. Robin, D. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 10 (1967) 247.
- [4] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* 8 (1967) 391.
- [5] P. Ford, DeF. P. Rudd, R. Gaunder, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 1187.
- [6] H. Taube, *Surv. Prog. Chem.* 6 (1973) 1.
- [7] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 3988.
- [8] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1086.
- [9] C. R. Brulet, S. S. Isied, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4758.
- [10] G. M. Tom, C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7827.
- [11] G. M. Tom, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5310.
- [12] H. Fischer, G. M. Tom, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 5512.
- [13] H. Krentzien, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6379.
- [14] K. Rieder, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7891.
- [15] J. K. Beatie, N. S. Hush, P. R. Taylor, *Inorg Chem.* 15 (1976) 992.
- [16] H. Taube, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 313 (1978) 481.
- [17] J. E. Sutton, H. Taube, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3125.
- [18] D. E. Richardson, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 40.
- [19] H. E. Toma, J. M. Malin, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 1039.
- [20] F. Felix, A. Ludi, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1782.
- [21] A. Yeh, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 369.

- [22] H. Y. Huang, W. J. Chen, C. C. Yang, A. Yeh, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1862.
- [23] G. Tsaur, M. C. Wu, A. Yeh, *J. Chin. Chem. Soc.* 41 (1994) 431.
- [24] C. L. Lin, K. Huang, A. Yeh, H. T. Tsen, C. C. Su, *Inorg. Chem.* 38 (1999) 411.
- [25] S. Isied, H. Taube, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 1545.
- [26] G. Brauer, “*Handbook of preparative Inorganic Chemistry*”, Vol. 2, 2nd ed. Academic Press, New York N. Y. 9 (1965) 1511.
- [27] A. Yeh, H. Taube, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3740.
- [28] A. Yeh, A. Haim, M. Tanner, A. Ludi, *Inorg. Chim. Acta* 33 (1979) 51.
- [29] D. O. Cowan, C. LeVanda, J. Park, F. Kavfman, *ACC. Chem. Res.* 6 (1973) 1.
- [30] U. Fuerholz, A. Haim, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 3243.
- [31] M. H. Chen, S. Lee, S. Liu, A. Yeh, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 2627.
- [32] D. M. Stanburg, *Adv. Inorg. Chem.* 33 (1989) 70.
- [33] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* 30 (1983) 1.
- [34] D. M. Stanbury, O. Haas, H. Taube, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 518.