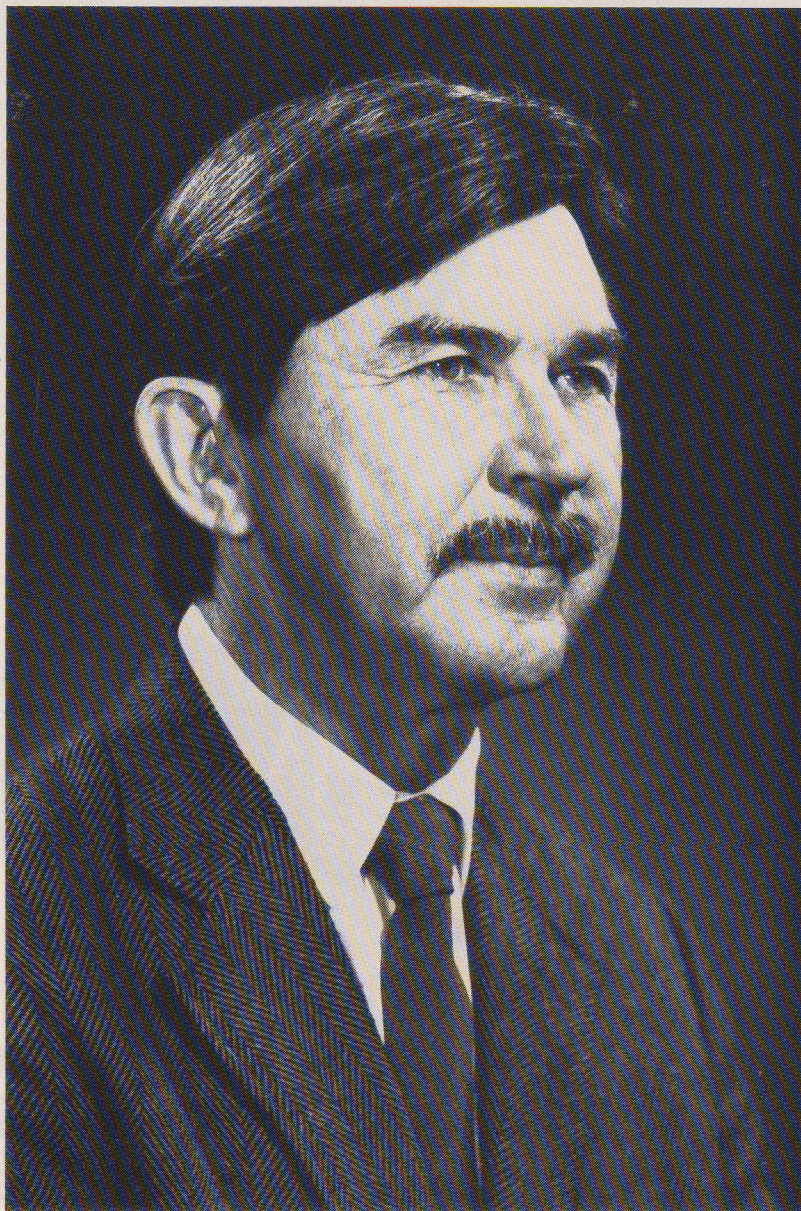


NOBEL PRISET I KEMI



Årets nobelpristagare i kemi, **Henry Taube**, professor vid Stanford University i USA, har gjort banbrytande insatser för att klargöra oorganiska föreningars dynamik i lösning. Han får priset för sina arbeten rörande mekanismer för elektronöverföringsreaktioner, särskilt hos metallkomplex.

Henry Taubes arbeten har väsentligt bidragit till utvecklingen av den moderna oorganiska kemin. De har också stor betydelse för beskrivning av elektronöverföring i biosystem och för en fördjupad teoretisk förståelse av elektronöverföringsprocessen.

Av LARS IVAR ELDING, docent i fysikalisk kemi vid Lunds Universitet, Kemicerterum.

En av Henry Taubes tidiga elever, Albert Haim, numera professor vid State University of New York, har beskrivit Taube som en "utomordentlig handledare och lärare med en anmärkningsvärd förmåga att locka fram det bästa hos sina medarbetare. Han är blygsam och opretentiös, alltid mån om att ge andra del i gjorda upptäckter."

Henry Taube föddes den 30 november 1915 i Neudorf, Saskatchewan, Canada. Sina grundexamen avlade han vid University of Saskatchewan i slutet av trettioåret. Han blev PhD 1940 vid University of California i Berkeley, där han studerade under ledning av professor William C Bray.

Efter att ha undervisat i Berkeley en kort period 1940-41 och vid Cornell University 1941-46, kom han 1946 till University of Chicago där han blev

professor 1953. 1962 återvände han till Californien som professor i kemi vid Stanford University, där han alltjämt är verksam.

Professor Taube är ledamot av National Academy of Sciences och American Academy of Arts and Sciences. Han är hedersdoktor vid Saskatchewan Universitet och vid The Hebrew University i Jerusalem. Han är också ledamot av Kgl Fysiografiska Sällskapet i Lund.

Dr Taube har mottagit en mängd utmärkelser för sina vetenskapliga insatser, bl a American Chemical Society's (ACS) belöning för "Nuclear Applications in Chemistry" 1955, för "Distinguished Service in the Advancement of Inorganic Chemistry" 1967, W Gibbs Award 1971, Dwyer Award 1973 och ACS Monsanto Award in Inorganic Chemistry 1981.

Henry Taube

Nyskapare inom den oorganiska kemin

Henry Taube är utan tvekan en av nutidens mest kreativa forskare inom det koordinationskemiska området i hela dess bredd. Han har under flera decennier befunnit sig i forskningsfronten på många viktiga områden. Han har särskilt utarbetat experimentella metoder för studium av reaktionsmekanismer för elektronöverföring mellan metallkomplex genom bryggligander och i blandvalensföreningar.

Henry Taube och hans forskargrupp i Chicago och Stanford har under en period av 30 år gjort banbrytande insatser, framför allt för att klarlägga oorganiska föreningars dynamik och struktur i lösning.

Taube belönas nu för sina experimentella studier av mekanismer för elektronöverföringsreaktioner, vilket varit hans dominerande intresseområde under de senaste decennierna.

Han har också utfört pionjärinsatser för att utreda mekanismer för metalljoners substitutionsreaktioner och för att bestämma koordinationsstal och ligandutbyteshastigheter för solvatiserade metalljoner.

Ett tredje viktigt område, där han och hans medarbetare gjort betydande insatser, är preparativ oorganisk kemi. Dessa senare arbeten har resulterat i nya koordinationsföreningar med nya typer av ligander, som dels är intressanta för att belysa den kemiska bindningens natur i metallkomplex, dels har en betydande praktisk betydelse, t ex för kvävefixering.

Taubes vetenskapliga produktion omfattar trehundra titlar, varav ett trettiotal stora översiktsartiklar. Hans forskningsprofil är ovanligt bred. Hans forskningsinsatser på de olika områdena kan dock ses som en integrerad helhet.

Grundläggande kunskaper om me-

tallkomplexens solvation, substitutionskinetik och kemiska bindning är nödvändiga förutsättningar för ett framgångsrikt studium av deras redoxreaktioner.

Intresset för redoxreaktioner väcktes hos Taube redan under hans tid som student vid Berkeleyuniversitetet [1].

Omkring 1940 började artificiellt framställda radioaktiva isotoper bli tillgängliga. Möjligheterna att använda sådana för att studera kemiska reaktioner diskuterades livligt av de unga kemister som då fanns vid Berkeley [1]. Dit hörde förutom Taube de blivande nobelpristagarna *G Seaborg* (kemipriset 1951) och *W F Libby* (kemipriset 1960) och studenter som *R F Connick*, som senare blivit känd som en framstående kinetiker.

Det dröjde emellertid till slutet av fyrtiotalet, då Taube flyttat från Cornell till Chicago, innan han startade sina systematiska och omfattande undersökningar av redoxreaktioner och solvatiserade metalljoner. Han utvecklade då isotoptekniken till ett värdefullt hjälpmedel för att studera reaktioner och struktur i lösning, insatser som 1955 belönades med ACS's pris för "Nuclear Applications in Chemistry".

Oxoanjoners kinetik

Under denna tidiga period undersökte Taube bl a oxoanjoners kinetik och redoxegenskaper.

Med hjälp av radioaktiva isotoper kartlade han den invecklade redoxkemin i vattenlösningar av klor i olika oxidationsstadier. Isotopmärkning med syre-18 användes för första gången för att bestämma utbyteshastigheter för syre mellan oxoanjoner som nitrit, sulfid, hypoklorit och det omgivande lös-

ningsmedlet, vatten.

Mätningar av reaktionshastighet kombinerades med isotopmärkning för att bestämma mekanismer för redoxreaktioner, t ex oxidation av sulfid med hypoklorit, av nitrit med väteperoxid.

Taube kunde visa, att redoxreaktionerna var kopplade till en överföring av en eller två syreatomer mellan de reagerande jonerna [2]. Elektronöverföringen åtföljdes alltså av en atomöverföring.

I det aktiverade komplexet är de båda reaktanterna sammanbundna med en syrebrygga, som är gemensam för deras båda koordinationsfärer. Elektronöverföringen sker genom denna bryggligand.

Solvatiserade metalljoner

Metalljoner i lösning omges i frånvaro av andra komplexbildare av en inre koordinationsfär av bundna lösningsmedelsmolekyler.

Kännedom om det koordinerade solvathöljets sammansättning och struktur samt om hur snabbt de koordinerade molekyler byter med omgivande lösningsmedel, är av grundläggande betydelse om man vill förstå komplexa joners reaktioner, inklusive deras redoxegenskaper.

De flesta klassiska fysikalisk-kemiska metoder kan dock inte skilja mellan solvatisering i den inre koordinationsfären och längre bort belägna lösningsmedelsmolekyler. Bestämning av solvatiserade metalljoners struktur och utbyteshastighet med omgivande lösningsmedel är än idag ett intrikat problem.

Taube och medarbetare var de första att tillämpa ett antal nya experimentella tekniker på solvatiserade metalljoner i lösning.

NOBEL PRISET I KEMI

Redan 1950 publicerade Taube och Hunt den första någorlunda säkra bestämningen av formeln för en hydratiserad metalljon i vattenlösning [3]. Med användning av isotoputspädnings teknik och syre-18 anrikat vatten bestämde de både koordinationsstalet och vattenutbytes hastigheten för den hydratiserade krom(III) jonen, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Taube och medarbetare har senare även varit först med att bestämma solvationsstal med protonmagnetisk resonans (1962), först att påvisa koordinerat vatten med paramagnetisk förskjutning av syre-17 NMR signalen (1960), och först med att använda protonresonans vid låga temperaturer för att bestämma solvationsstal för metalljoner i lösning (1968).

Även isotoputspädnings teknik med syre-18 har använts vid låga temperaturer för att studera metanolbyte mellan solvatiserade joner och lösning (1963).

Taubes intresse för hydratiserade metalljoner fortsätter. Under den senaste tioårsperioden rapporteras de nya akvakomplexen $\text{Mo}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

och $\text{Mo}_2^{4+}(\text{aq})$, $\text{Rh}_2^{4+}(\text{aq})$ och så sent som 1981 $n\text{-C}_6\text{H}_6\text{Os}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$.

Inerta och labila komplex

Under femtiotalet lade Henry Taube den begreppsmässiga och experimentella grunden till studier av reaktionsmekanismer för ligandsubstitution i metallkomplex.

Hastigheterna för sådana reaktioner spänner över åtminstone 16 tiopotenser. Tex sker inget märkbart ammoniakutbyte i ammoniakaliska vattenlösningar av $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ under ett halvt år, medan hydratiserade joner av koppar(II) eller metylkvicksilver byter sina ligander med i det närmaste diffusionskontrollerad hastighet.

I en klassisk översiktsartikel från 1952 [4] visade Taube på korrelationen mellan övergångsmetallernas elektronstruktur och mekanismen och hastigheten för deras ligandsubstitution. Det experimentella underlaget var vid denna tid ej särskilt omfattande.

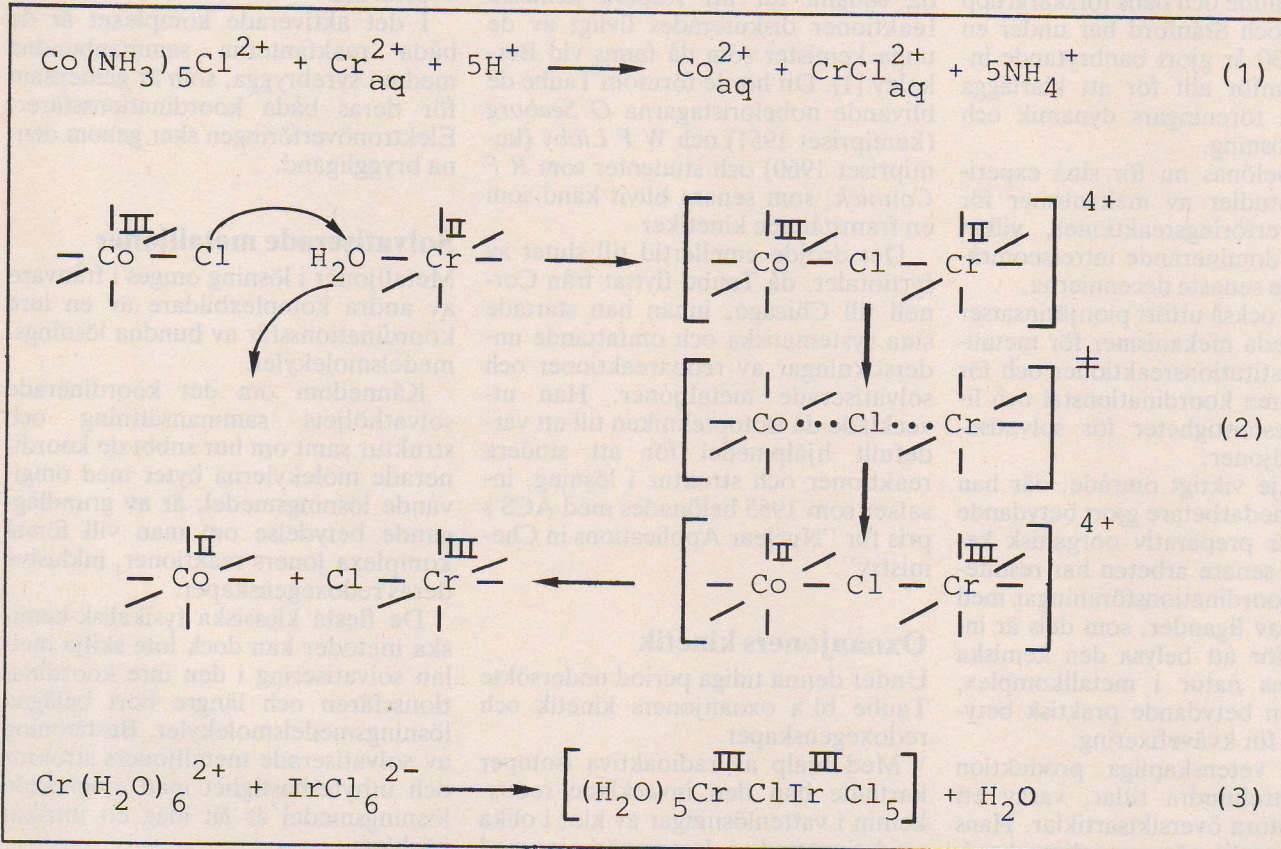
Med stor klarsynthet postulerade emellertid Taube här troliga mekanis-

mer för olika metallkomplex och införde begreppen *inerta* och *labila* komplex för att beteckna långsamt respektive snabbt substituerande metallkomplex.

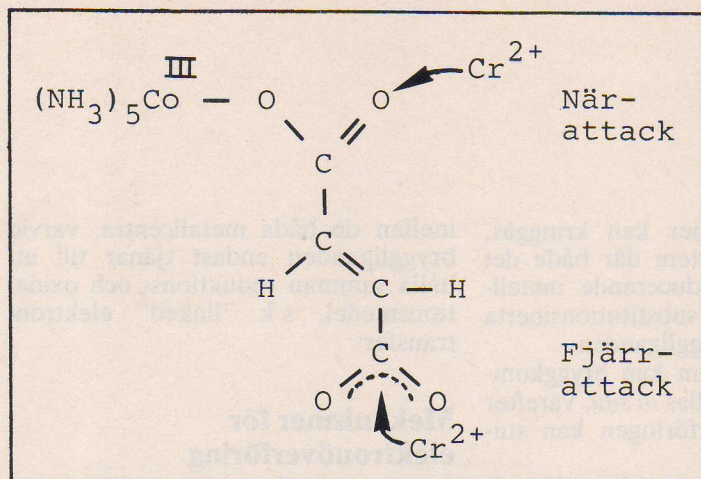
Detta arbete har haft en oerhörd stor betydelse för den snabba utvecklingen, som detta område genomgått de senaste två decennierna, en utveckling som accelererats genom tillkomsten av goda flödes- och relaxationsmetoder för studium av snabba reaktioner. Relaxationsmetoderna nobelprisbelönades ju 1967 (*Eigen, Norrish och Porter*).

Taube och medarbetare bidrog också till den tidiga experimentella utvecklingen på detta område. De demonstrerade för första gången 1954 hastighetslagen för substitution i plankvadratisiska komplex. Och 1958 visade de för första gången hur hastighetskonstantens tryckberoende kunde användas för att diagnosticera reaktionsmekanismer för metallkomplex — ett just nu mycket aktuellt område inom den oorganiska dynamiken.

Taube och *Haim* upptäckte 1963 den oxidativa additionsreaktionen och



Figur 1. Det första direkta beviset för existensen av ett bryggkomplex vid en redoxreaktion mellan metallkomplex gavs 1953. Det detaljerade förloppet av reaktion (1) visas i (2). Kobolt övergår från substitutionsinert till -labilt, medan krom genomgår den motsatta förändringen. I reaktion (3) är bryggkomplexet efter elektronöverföringen substitutionsinert och kan påvisas i lösning.



Figur 2. En reducerande krom(II) jon kan angripa kobolt(III) komplexet med den stora organiska liganden på två ställen. Fjärrattack visades av Taube och Nordmeyer 1966.

hur denna kunde utgöra en mekanism för substitution i metallkomplex. Mekanismtypen är av stor betydelse inom den metallorganiska kemien.

Ytter- och innersfärs-mekanismer

Henry Taube är dock mest känd för sina banbrytande arbeten rörande elektrontransferreaktioner för metallkomplex. De ovan skisserade tidiga undersökningarna av solvation och substitutionsreaktioner bildar en naturlig bakgrund till redoxstudierna.

I slutet av fyrtio- och början på femtioalet studerade flera forskargrupper med hjälp av isotopteknik elektronutbytesreaktioner i lösning mellan metallkomplex i olika oxidationsstadiet, t ex $\text{MnO}_4^{2-} - \text{MnO}_4^-$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ och $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, s k self-exchange reactions.

Man antog tidigt, att sådana redoxreaktioner ägde rum genom direkta elektronhopp från reducerande till oxiderande komplex. T ex visade *W F Libby* och medarbetare 1950, att den inre koordinationsfären runt MnO_4^- och MnO_4^{2-} förblir intakt under elektronutbytet mellan dessa båda komplex, eftersom inget syreutbyte med omgivande vatten sker.

Andra exempel på reaktioner av denna typ är $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, 3-$, $\text{Mo}(\text{CN})_8^{3-}, 2-$ och $\text{Co}(\text{dipyridyl})_3^{2+}, 3+$. Båda komplexen i dessa redoxpar är substitutionsinerta, och elektronöverföringen äger rum mycket snabbare än substitution i den inre koordinationsfären.

Det stod emellertid tidigt klart, att elektronöverföringar mellan metallkomplex i lösning även kunde äga rum via bildning av kortlivade mellanprodukter, s k intermediärer. Möjligheten antydde redan 1940 i en review av *Seaborg*. I dessa intermediärer antogs de båda metalljonerna vara samman-

bundna av en bryggatom, som är gemensam för de båda koordinationsfärerna, och som utgör en ledare för elektrontransporten.

Bevisen för denna bryggmekanism var till en början indirekta. Man fann t ex utbytesreaktioner mellan hydratiserade joner av järn(III)/(II), europium(III)/(II) och cerium(IV)/(III), som katalyserades av halogenidjoner och vars hastighet också var beroende av pH. Detta antydde, att halogenid eller hydroxid kunde utgöra de elektronledande bryggliganderna mellan de båda metallkomplexen.

Dessa idéer om två olika reaktionsmekanismer för elektronöverföring mellan metalljoner formulerades första gången mera distinkt vid ett symposium om elektrontransferprocesser 1951 [5]. Vi kallar numera de två reaktionstyperna *ytersfärs-* respektive *innersfärsreaktioner*.

Bryggkomplex

Taube gav tillsammans med *Rich* och *Myers* det första direkta beviset för bildning av ett bryggkomplex i en innersfärsmekanism för reaktion mellan två metallkomplex i två nu klassiska arbeten från 1953 och 1954 [6, 7], där kunskaperna om hydratiserade metalljoner och deras substitutionskinetik utnyttjades elegant.

Vid redoxreaktionen (1) i figur 1 övergår kobolt från att vara substitutionsinert till att bli labilt, medan krom genomgår den motsatta förändringen. Redoxprocessen åtföljs av en ligandöverföring av klorid från kobolt till krom.

Elektronöverföringen har föregåtts av bildning av ett bryggkomplex, genom att kloridliganden på pentamminkobolt(III)-jonen substituerat en av vattenliganderna på den hydratiserade och labila krom(II) jonen, (2).

Elektronöverföringen har sedan skett via kloridbryggan. Om båda pro-

dukterna i redoxreaktionen är substitutionsinerta, sönderfaller ej bryggkomplexet. Taube demonstrerade detta för reaktionen (3).

Intramolekylär elektronöverföring

Dessa arbeten initierade en period av intensiva undersökningar av elektronöverföring mellan metallkomplex via bryggligander vid flera laboratorier i världen. Elektronbryggarna kunde vara enatomiga, som halogenid och oxid, eller fleratomiga, som tiocyanat, azid, acetat, oxalat.

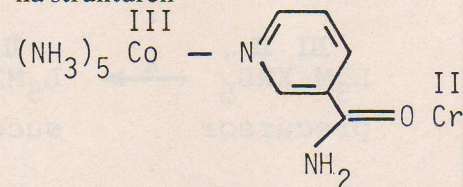
Då den presumtiva bryggliganden är en organisk molekyl, som erbjuder mer än en angreppspunkt för ett reducerande komplex, kan bryggbildningen i vissa fall ske via en atom som ligger långt från det oxiderande metallcentret, figur 2.

Möjligheten av en sådan mekanism, bryggbildning och elektrontransfer genom s k *remote attack* (fjärrattack), diskuterade Taube i tidiga arbeten redan 1959–61 tillsammans med bl a *E S Gould*.

De första experimentella beläggen för denna typ av bryggbildning gav han 1966 tillsammans med *Nordmeyer* [8]. Två år senare publicerade de en omfattande experimentell studie av fenomenet [9].

Isonikotinamid- och nikotinamidkomplex av kobolt(III) reducerades med krom(II) i vattenlösning. Kombinationen inerta/labila komplex användes på samma sätt som i de tidigare studierna.

De intermediära bryggkomplexen kunde i detta fall isoleras och strukturbestämmas. För reduktion av nikotinamidkomplexet visades intermediären ha strukturen



Elektronöverföringen sker alltså från krom(II) till kobolt(III) genom det konjugerade dubbelbindningssystemet med långt avstånd mellan metallcentra. För andra organiska ligander sker chelatbildning, vilket visades stabilisera bryggkomplexet och underlätta elektronöverföringen.

Dessa arbeten [6,7,8,9] har haft stor betydelse för utvecklingen av experimentella metoder för framställning av

NOBEL PRISET I KEMI

bryggkomplex och blandvalensföreningar. Dessa har i sin tur möjliggjort sjuttioalets systematiska studier av elektrontransport genom organiska ligander. En översiktsartikel från 1969 ger en utmärkt sammanfattning av dessa studier [10].

Hastighetskonstanter för elektronöverföring

Tolkningen av kinetikdata för innersfärs elektronöverföringsreaktioner försåras av att reaktionerna i princip är sammansatta av tre konsekutiva steg, figur 3. Först bildas den tvåkärniga mellanprodukten, *precursor*-komplexet, genom en substitutionsreaktion (1). Därpå sker elektronöverföring via bryggliganden, (2), följt av en i regel snabb splitting av *successor*-komplexet, (3).

Om reaktion (1) är hastighetsbestämmande, blir redoxreaktionen *substitutionskontrollerad*, varvid vi inte får någon upplysning om själva elektronöverföringen.

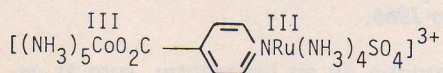
Om reaktion (2) är hastighetsbestämmande och substitutionen (1) snabb, blir reaktionen *elektrontransferkontrollerad*, men då ingår jämviktskonstanten för bryggbildningen (1) i den experimentellt observerade hastighetskonstanten. Detta komplicerar tolkningen av experimenten — om man inte kan bestämma jämviktskonstanten separat (vilket man i regel inte kan).

1973 visade Taube i ett elegant arbete tillsammans med *Isied* [11], hur

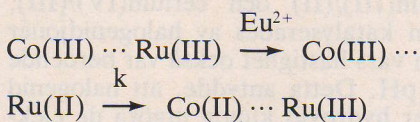
dessa komplikationer kan kringgås, om man väljer system där både det oxiderande och reducerande metallkomplexet bildar substitutionsinerta bindningar med bryggliganden.

För sådana system kan bryggkomplexet först framställas *in situ*, varefter själva elektronöverföringen kan studeras systematiskt.

Författarna preparerade tvåkärniga kobolt(III)-rutenium(III) komplex med olika bryggligander, t ex



Tillsats av ett reduktionsmedel (Eu^{2+}) gav momentan reduktion av komplexens Ru(III) del, varefter elektrontransferprocessen mellan Ru(II) och Co(III) via bryggliganden kunde studeras separat som en enkel, första ordningens reaktion:



Hastighetskonstanten k för själva elektronöverföringen (här 10^{-2} till 10^{-3} s^{-1}) som funktion av bryggligandens struktur kunde nu för första gången bestämmas direkt.

Införande av en CH_2 -grupp i bryggliganden sänker t ex hastigheten drastiskt. Om bryggliganden förses med sidokoordinerade substituent, ändras också hastigheten.

För mycket flexibla bryggligander sker i vissa fall elektronöverföringen direkt genom en yttersfärsmekanism

mellan de båda metallcentra, varvid bryggliganden endast tjänar till att hålla samman reduktions- och oxidationsmedel, s k "linked" elektrontransfer.

Mekanismer för elektronöverföring

Vad är det då som bestämmer, hur snabbt elektronerna kan transporteras genom en bryggligand?

Elektroner i en atom befinner sig i orbitaler, vars energi och utsträckning i rymden regleras av kvantmekanikens lagar.

För att elektroner i en redoxprocess ska kunna förflyttas från reducerande till oxiderande metallcentrum via en bryggligand, måste atomerna i systemet ha sådana inbördes lägen, att orbitaler av lämplig energi och symmetri överlappar varandra. Detta är innebörden i den s k Franck-Condon principen.

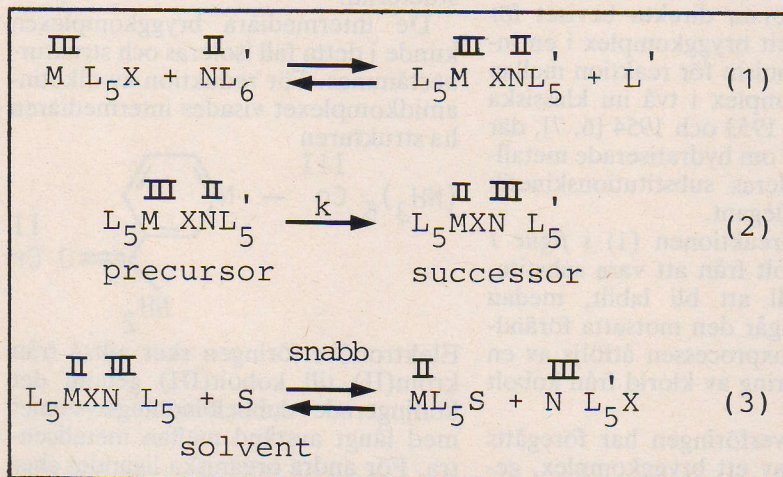
En lämplig konfiguration för elektronöverföring åstadkoms genom de termiska rörelser — rotationer, vibrationer — som alltid äger rum hos det tvåkärniga komplexet. I ett visst ögonblick är konfigurationen lämplig och elektronen förflyttas momentant i förhållande till de termiska rörelserna i bryggkomplexet.

För fleratomiga bryggligander är sannolikheten för att samtliga berörda atomers orbitaler överlappar varandra i ett givet ögonblick i stort sett noll. Elektronöverföringen sker då troligen som en stegvis process, så att bryggliganden först reduceras och sedan i sin tur överför elektronen till den mottagande metalljonen [12].

Taubes arbeten under de senaste åren har givit oss en alltmer detaljerad bild av överföringsmekanismen. 1976 visades genom studier av temperaturberoendet hos hastighetskonstanten k , att aktiveringsentropin för elektronöverföringen är nära noll.

De stora negativa entropiändringar som tidigare registrerats för elektrontransferreaktioner av 3+, 2+ typ kunde hänföras till bildning av precursorkomplexen. Aktiveringsentalpin för de olika bryggkomplexen är mycket lika, ca 20 kcal/mol, vilket visar, att Franck-Condon barriären är ganska konstant inom serien.

Stor uppmärksamhet ägnas i de senaste arbetena frågan om den intermolekylära elektronöverföringen sker adiabatiskt. Experimenten tyder på



Figur 3. Elektronöverföring enligt innersfärsmekanism sker i tre reaktionssteg. X är bryggliganden. Om (1) är hastighetsbestämmande, blir redoxreaktionen *substitutionskontrollerad*. Om (2) är långsammast, blir redoxreaktionens hastighet beroende både av hastighetskonstanten k och jämviktskonstanten för (1).

NOBEL PRISET I KEMI

att så är fallet i de flesta hittills studerade systemen. Reaktionshastigheten bestäms därför huvudsakligen av Franck-Condonbarriären.

I det icke-adiabatiska området bestäms reaktionshastigheten både av Franck-Condon-barriären och av en övergångssannolikhet ("tunneling probability").

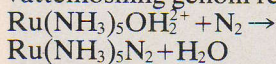
De senaste årens experiment har som ett uttalat mål att försöka hitta icke-adiabatiska effekter för att man därigenom ska kunna studera elektron-tunneling som funktion av avstånd och medium. Sådan information är självklart av stor betydelse för förståelsen av elektronöverföring över stora avstånd i t ex polypeptider och proteiner.

Taube diskuterar dessa frågor — också de potentiella biologiska applikationerna av experimenten — i två mycket intressanta översiktsartiklar från 1977 och 1979 [13,14].

Ruteniumkomplex

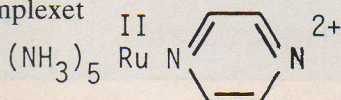
Med början 1962 publicerar Taube och medarbetare, bl a *J F Endicott* och *P Ford*, en lång serie arbeten om syntes och reaktivitet av rutenium(II) och -(III) komplex. Dessa studier, som sammanfattas i en utomordentligt klar och lättläst översiktsartikel från 1973 [15], bildar grunden för de senare undersökningarna av elektronöverföringsreaktioner i *blandvalenskomplex* ("mixed-valence complexes").

Akvajonen $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2^+$, som bildas i sura vattenlösningar av hexaminkomplexet, är ovanligt reaktiv gentemot omättade ligander som N_2 , CO , N_2O och pyridin. T ex kan ett dikvävekomplex enkelt framställas i vattenlösning genom reaktionen

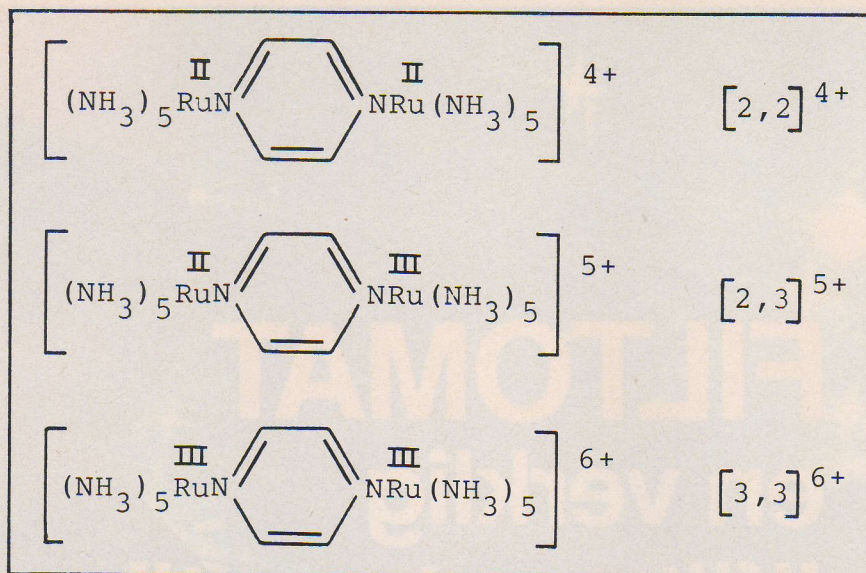


Rutenium(II) komplexens ovanliga och oväntade reaktivitet kan hänföras till en avsevärd återföring av elektron-täthet från fyllda t_{2g} orbitaler hos metallen till antibindande orbitaler π^* hos den omättade liganden (s k back-bonding, back-donation) [16].

En viktig observation hänförlig till elektronförskjutningen genom back-donation, är att pyrazin i pyrazin-komplexet



är nästan två tiopotenser mer basisk än fri pyrazin i vattenlösning.



Figur 4. Creutz-Taube-jonen, det första inerta blandvalenskomplexet, (2,3) ovan, framställdes 1969. Det är svagt kopplat, och kan oxideras/reduceras genom yttre medel, t ex voltammetri.

Blandvalensföreningar

Kunskaperna om rutenium(II) pentaamminpyrazinkomplexets höga basicitet och pentaamminakvarekomplexets stora reaktivitet gentemot omättade ligander kombinerades i de klassiska arbetena från 1969 och 1973 av Creutz och Taube [17,18], där det första inerta blandvalenskomplexet framställdes genom direkt reaktion i vattenlösning mellan dessa båda species.

Detta komplex, ofta kallat "Creutz-Taube-jonen" kan oxideras eller reduceras genom yttre medel, figur 4.

De tre jonerna betecknas ofta [2,2], [2,3] och [3,3]. De två ruteniumatomerna i blandvalensföreningen [2,3] är ej ekvivalenta, vi har s k *valence-trapping* eller *svag koppling* mellan de båda metallcentra.

Komplexets absorptionsband i nära infrarött kan hänföras till elektronövergången [2,3] \rightarrow [3,2]*, där asterisken betecknar ett exciterat tillstånd. Absorptionsbandets energi antas då ge ett direkt mått på Franck-Condon barriären för elektronöverföringen.

Dessa arbeten tillhör Taubes mest citerade och väckte omedelbart stor uppmärksamhet. Följande år publicerade *Cowan* och *Kaufman* ett biferrocenylikomplex som också är en blandvalensförening.

Dessa arbeten bildar upptakten till en lång rad studier av blandvalensföreningar i Stanford och i andra laboratorier. Undersökningarna är naturligtvis nära relaterade till de ovan beskrivna studierna av intramolekylär elektrontransfer, men kräver andra experimentella metoder, eftersom elektronöverföringen ej åtföljs av någon kemisk förändring — de båda metallcentra är ju identiska så när som på oxidationstalet.

I senare arbeten med *Tom* och

Creutz visas att blandvalensföreningen $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}]_2$ -4,4'-bipyridin också är "valence trapped", medan i det cyanogenbryggade komplexet $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}]_2\text{NCCN}$ kopplingen mellan de båda metallatomerna är så stark att fullständig valensdelokalisering föreligger.

Ett kriterium för bestämning av graden av delokalisering är den s k *komproportioneringskonstanten* för jämvikten $[2,2] + [3,3] \rightleftharpoons 2[2,3]$

Konstanten ligger nära det statistiska värdet 4 för bipyridinkomplexet, men är 10^{13} för det fullständigt valensdelokaliserade cyanogenkomplexet.

Taube och medarbetare har nyligen beskrivit nya experimentella metoder — en baserad på spektrofotometrisk titrering och en på pulsvoltammetri — för noggrann bestämning av komproportioneringskonstanter.

1978 framställde och karakteriserade Taube tillsammans med *von Kameke* och *Tom* flerkärniga μ -pyrazin blandvalensföreningar baserade på transtetraamminrutenium som bindande metallcentrum, t ex $(\text{NH}_3)_5\text{Ru-pyr}-(\text{NH}_3)_4\text{Ru-pyr} \cdots \text{-pyr-Ru}-(\text{NH}_3)_5$

Kedjor med upp till sex ruteniumatomer förbundna med pyrazin behandlas. Cyklisk voltammetri användes för att oxidera föreningarna steg för steg. Beroende på kedjornas längd uppvisar föreningarna mer eller mindre hög grad av valensdelokalisering.

Den uttalade förhoppningen är att studier av föreningar av denna typ ska öka förståelsen av elektrontransfer i t ex halvledare.

Svagt kopplade heteronukleära blandvalensföreningar rapporterades för första gången av Taube och medarbetare 1981. Genom reaktion mel-

lan akvapentamminrutenium(II) och cyanoferrocen och trans-akrylonitrilferrocen i aceton har de lyckats framställa $-C \equiv N-$ bryggade ruteniumferrocenkomplex av typerna [2,2], [2,3] och [3,3].

Taube har nyligen [19] utförligt diskuterat de faktorer, som påverkar kopplingen mellan de båda metallcentra och stabiliteten för blandvalensföreningen jämfört med de isovalenta tillstånden. Kopplingsparametrar beräknas med hjälp av teorier av *R S Mulliken* och *N S Hush*.

Delokaliseringen i de dipyridylbryggade blandvalenskomplexen är obetydlig (för det starkast kopplade systemet tillbringar elektronen mindre än en procent av sin tid associerad med Ru(III)-centret).

Beräkningarna visar, att blandvalensföreningarna stabiliseras främst genom elektrostatisk interaktion mellan de båda metallcentra och en destabilisering av [2,2]-komplexen. Elektronindelokaliseringen ger endast ett litet bidrag.

I några mycket läsvärda översiktsartiklar [14,20,21] diskuterar Taube experimentella och teoretiska aspekter på blandvalensföreningarna. De experimentella arbetena har också stimulerat teoretiker till beräkningar av elek-

tronstruktur och elektronindelokalisering. Så har t ex *Linderberg*, *Ratner*, *Ulstrup* och *Sutin* under de allra senaste åren publicerat teoretiska arbeten på detta område.

Biologiska modellsystem

Under sjuttioalet har Taube tillsammans med bl a *Clark*, *Scott*, *Sundberg* och *Sutton* framställt och undersökt metallkomplex med en rad biokemiskt relevanta ligander. Den uttalade målsättningen är att skapa modellsystem för studier av metallzymer och elektrontransferreaktioner i biosystem. En snabb utveckling av detta område kan förväntas.

Aktivering av molekylärt syre är en annan biokemiskt viktig process. Undersökningar av redoxreaktioner mellan syre och lämpligt valda modellsystem kan öka förståelsen för biokemiska förlopp. Taube har i ett antal arbeten bl a tillsammans med *Stanbury* behandlat sådana problemställningar de senaste åren.

Vetenskapliga genombrott

Studierna av intramolekylära elektronöverföringsreaktioner och blandvalensföreningar har givit oss en allt-

mer fördjupad kunskap om mekanismerna för elektrontransporten mellan metallcentra genom organiska ligander av varierande struktur.

Arbetenas betydelse för förståelsen av elektrontransferprocesser i biologiska system och kondenserade faser blir nu alltmer uppenbar.

De snabba framstegen på området har skett främst genom Taubes nyskapande experimentella arbeten, antingen direkt eller indirekt. Arbetena från 1969 och 1973 tillsammans med *Creutz* [17,18] och från 1973 tillsammans med *Isied* [11], i vilka inerta blandvalensföreningar respektive precursorkomplex för första gången framställs, betecknar vetenskapliga genombrott, som möjliggjort de senaste årens framsteg.

Utvecklingen visar samtidigt, vilken grundläggande betydelse Taubes tidiga upptäckter under femtio- och sextiotalen av elektrontransfer via bryggligander har haft.

Den senaste volymen av *Progress in Inorganic Chemistry* [22], ägnas helt åt de forskningsproblem, som förknippas med Taubes namn. Det har nyligen sagts [22], att kanske ingen kemist sedan *Alfred Werner* (kemipris 1913, koordinationskemins skapare) haft ett större och mer avgörande inflytande på den oorganiska kemins utveckling. □

Litteratur

1. TAUBE, H: Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution. *Topics in Modern Inorganic Chemistry. Proc of R A Welch Foundation Conferences on Chemical Research*, 6 (1962), 7-32.
2. TAUBE, H: How do Redox Reactions Take Place? *Chemistry*, 38 (1965) 18-23.
3. HUNT, J P och TAUBE, H: The Exchange of Water between Aqueous Chromic Ion and Solvent. *J Chem Phys* 18 (1950) 757-8.
4. TAUBE, H: Rates and Mechanisms of Substitutions in Inorganic Complexes in Solution. *Chem Revs*, 50 (1952) 69-126.
5. Symposium on Electron Transfer Processes, *J Phys Chem* 56 (1952) 801-910.
6. TAUBE, H, MYERS, H, och RICH, R L: Observations on the Mechanism of Electron Transfer in Solution. *J Am Chem Soc*, 75 (1953) 4118-9.
7. TAUBE, H och MYERS, H: Evidence for a Bridged Activated Complex for Electron Transfer Reactions. *J Am Chem Soc*, 76 (1954) 2103-2111.
8. NORDMEYER, F R och TAUBE, H: Electron Transfer by Remote Attack in Substituted Pyridine Bridging Ligands. *J Am Chem Soc*, 88 (1966) 4295-4297.

9. NORDMEYER, F R och TAUBE, H: Reductions of Pentamminecobalt(III) Complexes of Substituted Pyridines by Chromium(II). *J Am Chem Soc*, 90 (1968) 1162-1173.
10. TAUBE, H och GOULD, E S: Organic Molecules as Bridging Groups in Electron-Transfer Reactions. *Accounts of Chem Res*, 2 (1969) 321-329.
11. ISIED, S S och TAUBE, H: Rates of Intramolecular Electron Transfer. *J Am Chem Soc*, 95 (1973) 8198-8200.
12. TAUBE, H: Recent Progress in the Study of Inner-Sphere Electron Transfer Reactions. *Pure Appl Chem*, 24 (1970) 289.
13. TAUBE, H: Non-Adiabatic Electron Transfer in Oxidation-Reduction Reactions. *Advances in Chemistry Series*, 162 (1977) 127-144.
14. TAUBE, H: Experimental Approaches to Electronic Coupling in Metal Ion Redox Systems. Tunneling in Biol Systems (Proc Symp). B Chance, R A Marcus, och D C DeVault, Editors. Acad Press, N Y, (1979) 173-199.
15. TAUBE, H: Ruthenium(II) Ammines - A Study in Reactivity. *Survey of Progress in Chemistry*, 6 (1973) 1-46.
16. FORD, P, RUDD, D P, GAUNDER,

- R och TAUBE, H: Synthesis and Properties of Pentammine-Pyridine-Ruthenium(II) and Related Pentaammineruthenium Complexes of Aromatic Nitrogen Heterocycles. *J Am Chem Soc*, 90 (1968) 1187-94.
17. CREUTZ, C och TAUBE, H: Direct Approach to Measuring the Franck-Condon Barrier to Electron Transfer between Metal Ions. *J Am Chem Soc*, 91 (1969) 3988-9.
18. CREUTZ, C och TAUBE, H: Binuclear Complexes of Ruthenium Ammines. *J Am Chem Soc*, 95 (1973) 1086-94.
19. SUTTON, J E och TAUBE, H: Metal-to-Metal Interactions in Weakly Coupled Mixed-Valence Complexes Based on Ruthenium Ammines. *Inorg Chem*, 20 (1981) 3125-34.
20. TAUBE, H: Intramolecular Electron Transfer. *Pure Appl Chem*, 44 (1975) 25-42.
21. TAUBE, H: Electronic Coupling Mechanisms in Mixed-Valence Molecules. *Annales de la New York Acad of Science*, 313 (1978) 481-95.
22. *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol 30. An Appreciation to HENRY TAUBE. S J Lippard, Editor. Wiley, New York (1983).