

金(I)化合物中的亲金相互作用

欧阳一夫* 刘 畅 于 航 于乐飞

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 20世纪80年代, 人们发现在金(I)化合物的金原子之间存在某种相互作用, 并称之为亲金相互作用。通过对这类化合物的深入研究, 目前人们已经可以解释它们的形成原因、作用机理, 以及理论依据。本文综述了亲金相互作用的发现、历史进展、典型实例, 介绍了它们在物理、化学领域中的最新进展和应用。

关键词: 亲金相互作用; 电子相关; 磷光; 非线性光学

中图分类号: G64; O6

Auophilicity in Gold(I) Species

OUYANG Yi-Fu* LIU Chang YU Hang YU Le-Fei

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: In the 1980s, interaction between gold atoms in gold(I) species was discovered, which is afterwards named “auophilicity”. Based on in-depth researches conducted on these compounds, chemists are able to explain the reason for formation, the interacting mechanism and the theoretical foundation of them. This article reviews on the discovery of “auophilicity”, its historical development with typical examples, and its fresh applications in branches of physics and chemistry.

Key Words: Auophilicity; Electron correlation; Phosphorescence; Nonlinear optics

1 背景介绍

根据传统价键理论, 具有 d^{10} 闭壳电子结构的 Au^+ 具有特殊的稳定性、不易再参与其他成键作用, 然而早在 1978 年, Puddephatt^[1] 就在其著作《The Chemistry of gold》一书中列举了一系列无法用传统价键理论解释的金(I)化合物的结构。例如, 二烷基二硫代氨基甲酸金(I)倾向于二聚并形成扭曲的八元环结构, 取代基为正丙基时金-金距离为 276 pm^[2], 小于金原子的范德华半径 166 pm (Pauling 半径) 的两倍。1980 年, 莫斯科大学的一个研究小组^[3]报道, 向 $\text{PPh}_3\text{Au}^+\text{BF}_4^-$ 的水溶液中加碱或向 $\text{PPh}_3\text{Au}^+\text{OAc}^-$ 的乙醚溶液中加入氟硼酸可得到 $(\text{PPh}_3\text{Au})_2\text{O}^+\text{BF}_4^-$ 沉淀, 其固体盐中阳离子以二聚形式存在(图 1), 相邻的金原子间距为 303–321.5 pm 不等。上述金(I)物种异常的结构和分子内较短的金-金距离表明金原子之间存在某种较强的作用力。1988 年, 亲金相互作用(auophilicity)被正式提出^[4]。这种相互作用可存在于分子内或分子间, 键能通常为 20–60 kJ·mol⁻¹, 参与一些环状、链状、层状多聚结构或金原子簇的形成, 对金(I)化合物的分子结构、晶体结构等性质产生了很大的影响。后续研究又将 s^2 - s^2 体系(如 $\text{Hg}_2^{[5]}$)及其他 d^{10} - d^{10} 体系中的分子间作用力与 $\text{Au(I)}-\text{Au(I)}$ 相互作用归为一类, 并称为“闭壳层体系的

*通讯作者, 2015 级本科生, Email: ouyangyifu@pku.edu.cn

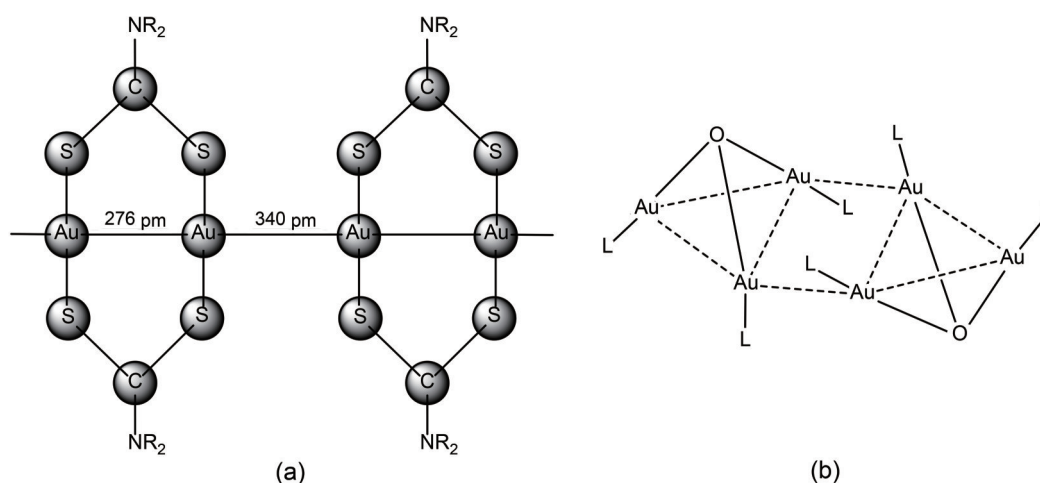


图1 金(I)化合物的结构

(a) $\text{Au}_2[\text{S}_2\text{CNR}_2]_2$ ($R = n\text{-Pr}$); (b) $(\text{PPh}_3\text{Au}_2\text{O}_2)^{2+}$ ($L = \text{PPh}_3$)

强相互作用”。

本文将围绕亲金相互作用的本质展开讨论，并借此解释亲金相互作用对金(I)化合物的结构、物理及化学性质的影响。

2 理论研究

2.1 实验数据

2.1.1 亲金相互作用的作用距离与强度

研究表明亲金相互作用的距离变化范围很大，约为275–325 pm^[6]。尽管 $\text{Au}_2[\text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2]_2$ 中 Au—Au 键长很短(约为276 pm)，对该二聚体的 Raman 光谱研究表明 Au—Au 键级很小(约为0.09)^[7]。Pyykkö^[8,9] 依据一系列实验的 Raman 光谱数据导出了一个平衡距离 R_e 和平衡势能 D_e 的经验公式(式(1))，并给出 $a = 268$ pm， $b = -29.0$ pm， $n = 3.95$ ，这表明在一定程度上 Au—Au 距离越短势能越低。

$$D_e = -(R_e b / n)(10^2 N / m) e^{(R_e - a)/b} \quad (1)$$

2.1.2 配体的影响

配体对亲金相互作用的影响是多方面的。大位阻的配体会阻碍分子的互相接近，从而削弱亲金相互作用^[10]。但在 $(\text{Me}_2\text{PhP})\text{AuX}$ 的二聚体中，X 依次为 Cl、Br、I 时，Au—Au 距离分别为 323.0、311.9、310.4 pm^[11]，即亲金相互作用从左到右依次变强，而在 $(\text{MePh}_2\text{P})\text{AuC}\equiv\text{CH}$ 的二聚体中 Au—Au 距离更短，为 303.16 pm^[12]，表明配体的软硬程度可能也是影响因素之一。配体结构的不同也会导致亲金相互作用的强弱发生变化，例如在由膦配体桥连的双核金(I)配合物中，改变桥连配体的刚性可以使 Au—Au 距离发生改变，大刚性的膦配体甚至会使金原子间无法发生有效作用^[13](另见 3.3 小节)。

2.2 计算模拟

2.2.1 杂化轨道理论-共价作用

金(I)的价层结构为全满的 d^{10} ，因此亲金相互作用超出了简单价键理论的解释范围。在亲金相互作用被发现后，Hoffmann 及其合作者^[14,15]最初认为它和 Cu(I)—Cu(I) 相互作用一样，由 s 、 p_z 、 d_{z^2} 轨道杂化而成键，并用扩展 Hückel 理论来解释，作出了 Walsh 图和分子轨道的能级图；然而采用 Hartree-Fock 方法对两分子 $\text{ClAu}(\text{PH}_3)$ 的相互作用能量进行计算，没有发现偶极作用以外的稳定化作用^[16]。笔者用 Gaussian 09 重复了这一计算，得到了如图2所示的结果。这一发现排除了共价作用对亲金相互作用的贡献。

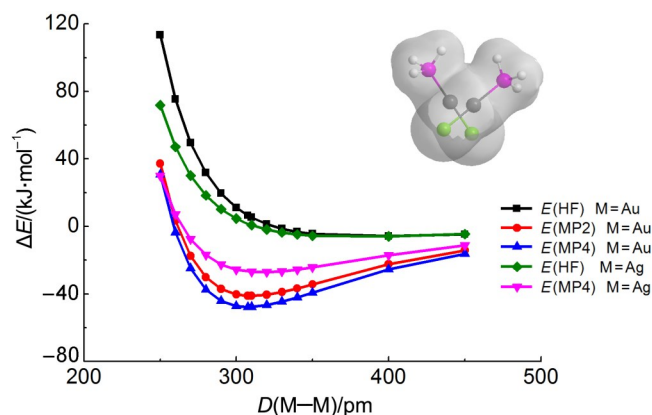


图2 两分子 $M(\text{PH}_3)\text{Cl}$ 相互作用能量对 $M-M$ 距离的关系曲线($M = \text{Au}, \text{Ag}$)

固定 $\text{Au}(\text{PH}_3)\text{Cl}$ 分子构型及 $\text{Cl}-\text{Au}-\text{Au}-\text{Cl}$ 二面角为 90° ，使两分子接近时进行能量计算；同时示出银的计算结果作为对比；
 右上角：分子间相对构型，垂直是为了使偶极相互作用为0；所用基组为LanL2DZ。

2.2.2 电子相关效应-范德华力

Hartree-Fock方法近似认为体系中每个电子感受到的是其他电子的平均场，但这种处理方法忽略了电子运动的相关性，因而不能用于处理一些分子间作用力(如色散力)。体系的精确能量与Hartree-Fock计算结果间的差值称为电子相关能(ΔE_{Corr})，通常为负。在对 $[\text{ClAu}(\text{PH}_3)]_2$ 的计算中，Hartree-Fock方法没有发现在MP2和更高级计算中存在的稳定化作用(表1)，并且计算结果表明存在 $5d$ 与 $6p$ 轨道间的电子相关，因此电子相关被认为是亲金相互作用的主要因素^[16]。尽管无法适用于分子间作用力的DFT方法也计算出了亲金相互作用^[17]，部分研究认为它的结果不能反映真实的成键情况^[18]。

表1 具有反平行结构(C_{2h})的 $[\text{ClAu}(\text{PH}_3)]_2$ 分子在 $\text{Au}-\text{Au}$ 距离为370 pm时的计算能量(单位：Hartree)^[16]

类型	ΔE_{HF}	ΔE_{MP2}	ΔE_{Corr}
含 $6p$	-0.0165	-0.0261	-0.0097
不含 $6p$	-0.0199	-0.0232	-0.0033

对多种 XAuL 类化合物的计算表明，色散力(R^{-6})、偶极相互作用(R^{-3})和四极相互作用(R^{-5})均在亲金相互作用中占有一定比例，且比例与X和L的性质和分子间相对位置有关^[19b]。固定分子间相对位置而使用定域相关方法的计算表明，接近平衡位置时色散力和静电作用所占比例较大，这两者主要都来自于金的 $5d$ 电子的成对激发(pair excitation，图3)^[20]。

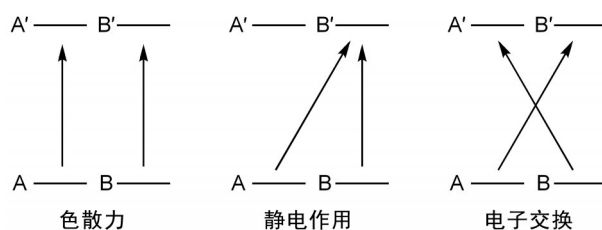


图3 分体系 AB 定域轨道虚拟的激发种类

金团簇的计算更加复杂，因为可能存在库仑作用以及更多种激发态^[21]。尽管如此，金团簇中的相互作用仍可以用简单模型的势能转化而来^[10]。

2.2.3 相对论效应

相对论效应会对 ns 电子($n=4-6$)造成稳定化效应,并且这种效应对IB族元素影响最大^[22]。相应地, $5d$ 轨道能量上升,并且轨道自旋出现分裂,这使得金的激发态在化合物中起到重要的作用(图4)^[23]。计算表明,相对论效应大概占亲金相互作用的20%–30%,主要因为它降低了 $5d$ 轨道激发所需能量,使得成对激发中与 $5d$ 轨道电子激发相关的项的绝对值都增大,而这些项几乎包括了全部的亲金相互作用^[19a,20]。

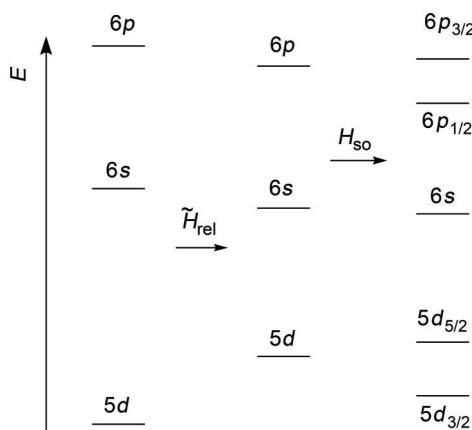
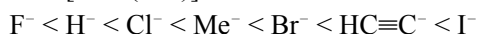


图4 相对论效应对金原子轨道的影响^[23]

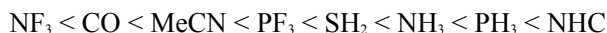
矛盾的是,某些研究表明相对论效应削弱了亲金相互作用(即亲银相互作用比亲金相互作用强)^[24,25]。目前这一问题仍没有得到解决。

2.2.4 配体的影响

在二聚体 $[\text{XAu}(\text{PH}_3)]_2$ 中,计算表明 X^- 越软亲金相互作用越强,并给出如下次序^[19a]:



改变 $(\text{ClAuL})_2$ 中的 L 对亲金相互作用的影响不大,但体积大的 L 会造成位阻而对二聚产生影响^[10]。相应的 L 次序如下^[25]:



3 一些典型金(I)化合物的结构

3.1 以单原子为中心的金(I)簇合物

这类化合物可以用通式 $(\text{LAu})_n\text{E}^{m+}$ (L =膦、硫醚、胂、异腈等, E 为非金属原子或某些过渡金属原子)表示,有时中心原子的配位数甚至会超出经典计量的范围。表2列出了部分已被表征的金簇合物的分子构型、中心原子及其价态、配位数,由于相邻配体的 $\text{Au}-\text{Au}$ 距离相对固定,采用配体密堆积模型(LCP)能较好地预测这类簇合物的分子构型。

表2 某些金簇合物物种

配位数	中心原子及其氧化数	中心原子以及金原子的构型
2	$\text{Cl}(-1)^{[26]}$	折线型
3	$\text{O}(-2)^{[3]}$	三角锥型
4	$\text{O}(-2)^{[27]}$	正四面体型
4	$\text{As}(-3)^{[28]}$	四方锥型
5	$\text{N}(-3)^{[29]}$	三角双锥型
5	$\text{P}(-3)^{[30]}$	4个金原子与中心原子构成四方锥,另一个金原子以端基形式与中心原子相连;该金原子与中心原子所在直线与其他4个金原子所在平面垂直
6	$\text{C}(-4)^{[4]}$	正八面体型

这些簇合物也可以通过亲金相互作用进一步形成二聚体(图1)^[4]。E可以连接其他基团, 例如四方锥型 $[(LAu)_4C-R]^+$ 、四面体型 $[(LAu)_3N-PR_3]^+$ ^[31,32]; E也可以是环系上的一个原子, 例如一种以呋喃或噻吩的C1原子为中心的金原子簇已通过图5所示的合成路线制得^[33]。

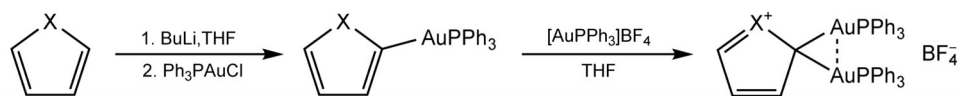


图5 $[C_4H_3X(AuPPh_3)_2]^+ BF_4^-$ ($X = S$ 或 O) 的制备

3.2 $XAuL$ 类化合物 ($X =$ 一价阴离子, L 为中性单齿配体)

这类化合物普遍可发生平衡反应: $2XAuL = AuL_2AuX_2$ ^[34]。 $XAuL$ 与 AuL_2AuX_2 这两类化合物主要的寡聚方式是分子或离子间二聚。图6a–6c展示了两种金(I)化合物的二聚体结构, 它们代表了这类化合物3种常见的二聚方式。

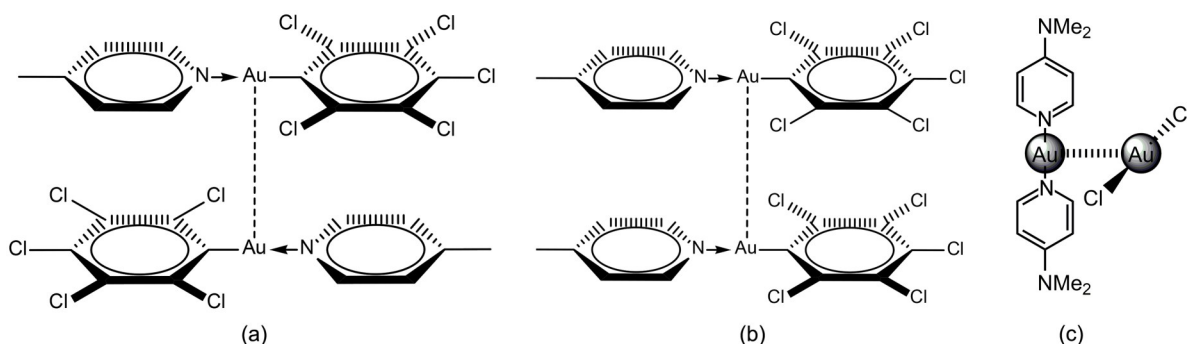


图6 $(4-Mepy)Au(C_6Cl_5)$ 在不同溶剂中结晶得到的两种二聚体(a和b)^[35]以及 $[Au(4-dmepy)_2][AuCl_2]$ 晶体中的二聚体单元(c)^[36]
4-dmepy = 4-二甲氨基吡啶

二聚体可以聚合形成一维链结构。对于共价化合物, 以 $(4-Mepy)Au(C_6Cl_5)$ 为例, Au原子近乎位于一条直线上, 在链上具有长短不一的两种Au—Au键长^[35]。对于离子化合物, 通常为阴离子与阳离子在链上交替出现, 如 $[Au(4-dmepy)_2]^+[AuCl_2]^-$ ^[36]; 也存在阳离子与阳离子、阴离子与阴离子相邻的情况, 如 $[Au(py)_2]^+[AuL_2]^-$ 与 $[Au(py)_2]^+[AuBr_2]^-$ ^[37,38](图7)。通常二聚体间的亲金相互作用弱于二聚体

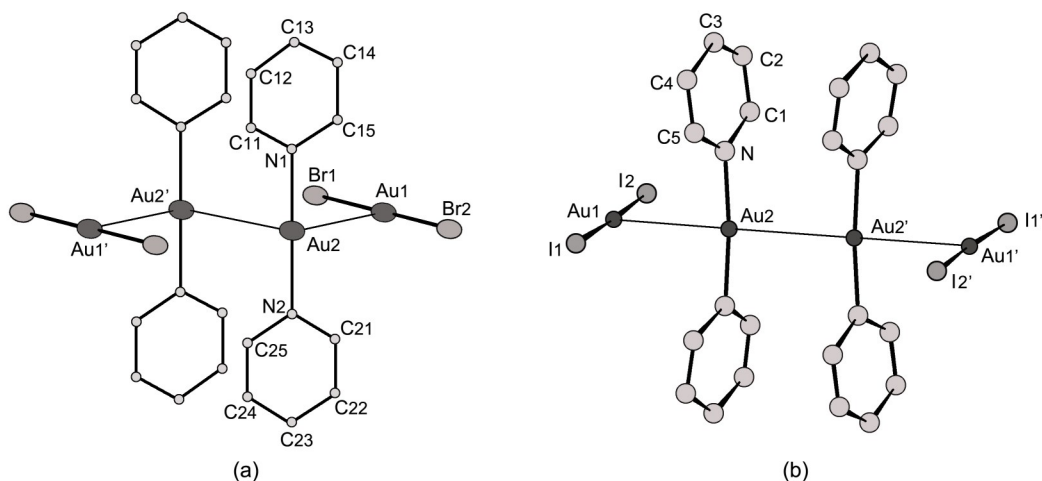


图7 $[Au(py)_2]^+[AuBr_2]^-$ (a)与 $[Au(py)_2]^+[AuI_2]^-$ (b)晶体中的一维链结构

内, 即在长链中存在有两种 Au—Au 键长; 但衍射结果表明一些化合物中相邻的金原子均是等距的, 如 $[\text{Au}(\text{TPA})_2]^+[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (TPA = 1,3,5-三氮杂-7-磷代金刚烷)^[39]。

3.3 $(\text{X}\text{Au})_2\text{L}$ 类化合物(X 为一价阴离子, L 为中性二齿配体)

这类化合物的聚合方式与配体 L 的刚性和配位位点间距有很大关系。以 $\text{ClAu}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)\text{AuCl}$ 为例, 图 8 代表这类化合物在晶体中可能的相互作用方式, 特别的是, $n = 4$ 时其晶体内不存在亲金相互作用^[40]。此外也存在着具有近一维双链结构的金(I)配合物(图 9)^[41]。

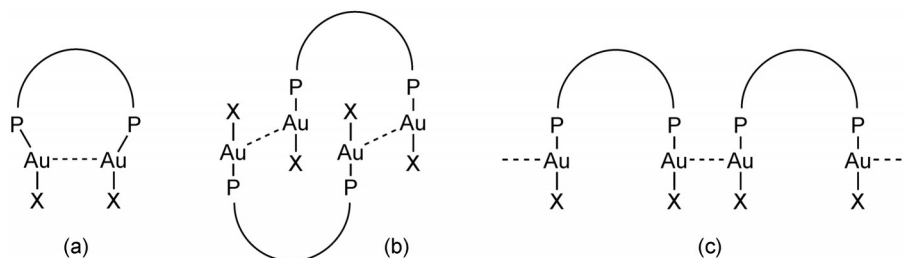


图 8 $\text{ClAu}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2)\text{AuCl}$ 的聚合方式^[40]

(a) $n = 1$; (b) $n = 2$; (c) $n = 2-8$

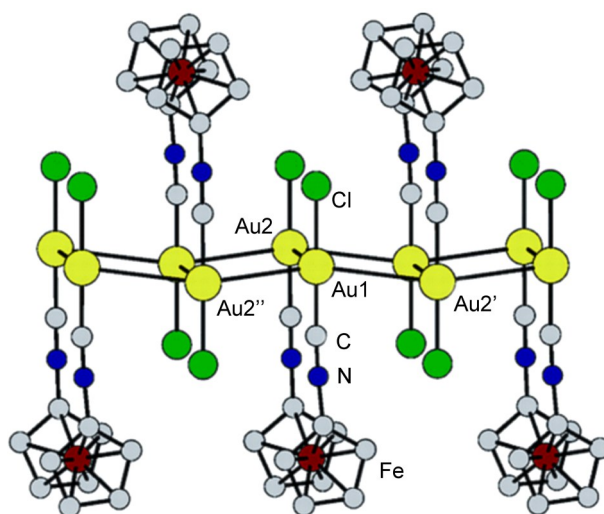


图 9 $(\text{ClAuCNC}_3\text{H}_5)_2\text{Fe}$ 的晶体结构^[41]

3.4 AuL 类化合物(L 为带有一个负电荷的双齿配体)

AuL 类化合物($\text{L} = \text{NR}_2\text{CS}_2^-$ 、 $(\text{RO})_2\text{PS}_2^-$ ^[42]等)主要有 3 种聚合方式(图 10)。

当 LAuX 类化合物的两种配体间可以形成氢键时, 其聚合方式更接近于本节所述的 AuL 类化合物, 如 $[(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH})\text{AuCl}]$ 和 $[\text{Au}(\text{Ph}_2\text{C}=\text{NH})_2]^+[\text{AuCl}_2]^-$ 这一对平衡产物均可以形成 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键, 它们分别以图 10 中的 a 和 c 聚合方式聚合^[43]。

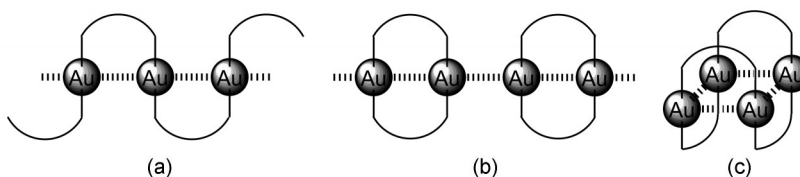


图 10 AuL 类化合物的 3 种聚合方式

4 金(I)配合物基于亲金相互作用的功能

4.1 磷光性质

金(I)配合物通常通过 $p \leftarrow d$ 跃迁而发光^[44]。一般认为亲金相互作用降低了能隙, 使Au(I)配合物的发射波长红移。对 $[\text{Au}_2(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{SH})_2]^{2+}$ 的计算结果验证了这一结论^[45]。

一种金(I)配合物 $[\text{Au}_2(\mu\text{-TU})(\mu\text{-dppm})]^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ (dppm = 二(二苯基膦基)甲烷, TU = 2-硫脲嘧啶)具有摩擦变色效应, 其晶体中 Au^+ 螺旋排列形成长链, 亲水性的TU处于螺旋结构的内侧, 而疏水性的dppm裸露在外(图11)。这种配合物在固态时几乎无磷光现象, 可能是由于螺旋结构张力过大导致亲金相互作用较弱; 但该固体压碎后可发出青色的磷光, 此时螺旋结构被破坏并释放出三氟乙酸蒸气, 生成了一种二聚体 $[\text{Au}_2(\mu\text{-TU-H})(\mu\text{-dppm})]_2$ ^[46]。

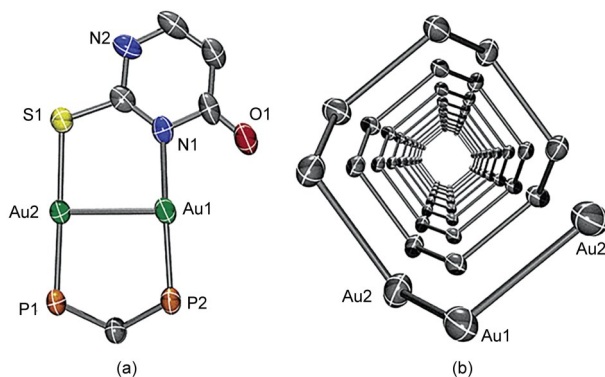


图11 $[\text{Au}_2(\mu\text{-TU})(\mu\text{-dppm})]^+\text{CF}_3\text{COO}^-$ 的单体结构(a)和 Au^+ 的螺旋排列(b)^[46]

一种三核Au(I)配合物(图12)在己烷中形成的有机凝胶能发出红色磷光, 在其中掺杂Ag(I)会使磷光变为蓝色。在加热条件下凝胶结构会被破坏, 磷光几乎不可见; 若事先掺杂Ag(I), 则加热后磷光变为绿色。上述磷光颜色的改变过程均是可逆的, 且这些磷光的寿命都相对较长(3–6 μs)^[47]。

4.2 对物质的选择性识别作用

一些连接有冠醚/开链聚醚基团的金(I)配合物可选择性络合特定的碱(土)金属离子, 并使自身的吸收光谱发生改变, 如一种双核金(I)配合物可与 K^+ 以1:1比例结合, 由于 K^+ 的半径略大于苯并[15]冠-5的空穴半径, 因而形成三明治型结构, 使金原子间距减小并形成较强的亲金相互作用(图13), 而 Na^+ 由于离子半径小于空穴半径不能被检出^[48]; 一种三脚架型金(I)配合物可以与 Mg^{2+} 1:1结合使3个金原子间距减小并形成较强的亲金相互作用(图14), 其他碱/碱土金属离子由于电荷密度低于镁, 与该配

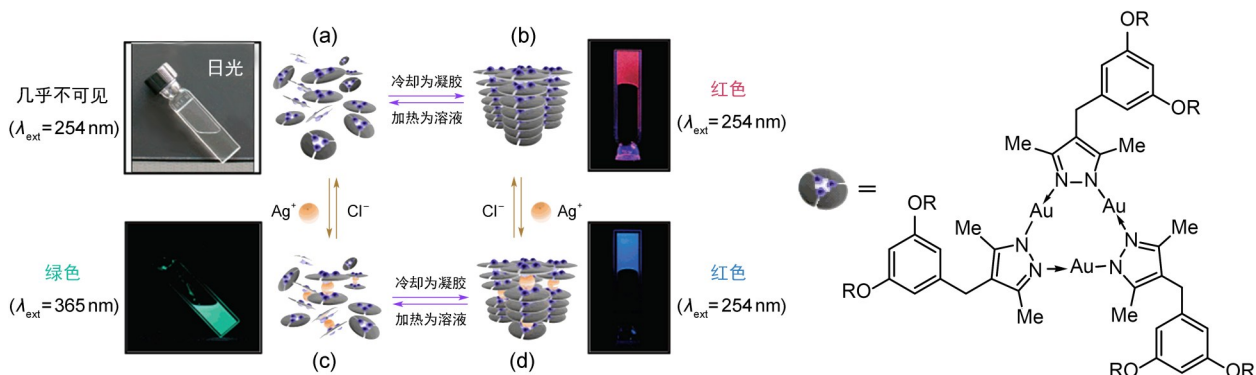


图12 三核金(I)配合物的颜色随条件的变化^[47]

电子版为彩色

包括 VOCs^[53,54]、氧气^[55]、氨气^[56]等。

4.3 非线性光学性质

当光与电介质作用时, 光产生的振动电磁场会使电介质产生感应偶极矩。在光不太强时, 同一种电介质的极化率($\chi = \Delta\mu/E$)基本为定值, 即感应偶极矩大小与光产生的电场强度线性相关; 而使用激光作光源时, 感应偶极矩的表达式中会出现 E 的高次项, 即 $\Delta\mu = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \cdots$ ($\chi^{(n)}$ 代表该电介质的 n 阶极化率)。非线性光学(NLO)效应指物质对电磁场的响应不是外加电磁场振幅的线性函数所导致的光学现象^[57], 如光学整流、光学混频及产生高次谐波等。

实验结果表明一些金(I)炔基配合物具有显著的二阶 NLO 性质, 如 $\text{Au}(\text{C}\equiv\text{CR})(\text{nmdpp})$ ($\text{nmdpp} = (S)\text{-新薄荷基二苯基膦}$), 其分子中较大的偶极矩和手性配体的引入使其具有较大的 $\chi^{(2)}$ ^[58]。采用 MP2 方法对 $(\text{X}\text{AuPPh}_3)(\text{X} = \text{F/Cl})$ 及其二聚体的 $\chi^{(2)}$ 进行计算, 结果表明分子间亲金相互作用增大了其二阶极化率^[59]。一些具有显著三阶 NLO 性质的金(I)化合物也已被表征, 例如 $(\text{PPh}_3)\text{Au}\{2\text{-(C}\equiv\text{C)}\text{C}_5\text{H}_4\text{N}\}$ ^[60]。

由于非线性光学材料在光电转换、激光调谐、光学信息处理与改善等方面有重要的用途, 这类金(I)化合物具有较好的应用前景。

5 结 语

亲金相互作用在亚原子层面的特殊成因导致了金(I)化合物特殊的结构和聚合方式, 并且改变了金(I)化合物的物理以及化学性质。金(I)配合物简单的结构使得这类功能化合物的设计和合成较为简洁, 并且在光学效应和物种识别上具有潜在的应用。在未来亲金相互作用的本质更加明确后, 这类化合物将在物理、化学的多个分支学科上起到重要作用。

参 考 文 献

- [1] Puddephatt, R. J. *The Chemistry of Gold*; Elsevier: Amsterdam, 1978.
- [2] Jones, P. G. *Gold Bull.* **1981**, 14 (3), 102.
- [3] Nesmeyanov, N. A.; Perevalova, E. G.; Struchkov, Y. T.; Antipin, M. Y.; Grandberg, K. I.; Dyadchenko, Y. P. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 201 (1), 343.
- [4] Scherbaum, F.; Grohmann, A.; Huber, B.; Krüger, C.; Schmidbaur, H. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1988**, 27 (11), 1544.
- [5] Schwerdtfeger, P.; Li, J.; Pyykkö, P. *Theor. Chim. Acta* **1994**, 87 (4–5), 313.
- [6] Schmidbaur, H. *Gold Bull.* **1990**, 23 (1), 11.
- [7] Farrell, F. J.; Spiro, T. G. *Inorg. Chem.* **1971**, 10 (8), 1606.
- [8] Pyykkö, P. *Chem. Rev.* **1997**, 97 (3), 597.
- [9] Pyykkö, P. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, 43 (34), 4412.
- [10] Andrejić, M.; Mata, R. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15 (41), 18115.
- [11] Toronto, D. V.; Weissbart, B.; Tinti, D. S.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 (9), 2484.
- [12] Liao, R. Y.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Organometallics* **2003**, 22 (16), 3199.
- [13] Alba, A. P.; de la Riva, H.; Nieuwhuyzen, M.; Bautista, D.; Raithby, P. R.; Sparkes, H. A.; Teat, S. J.; de Luzuriaga, J. M. L.; Lagunas, M. C. *Dalton Trans.* **2004**, No. 21, 3459.
- [14] Mehrotra, P. K.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1978**, 17 (8), 2187.
- [15] Jiang, Y.; Alvarez, S.; Hoffmann, R. *Inorg. Chem.* **1985**, 24 (5), 749.
- [16] Pyykkö, P.; Zhao, Y. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1998**, 30 (5), 604.
- [17] Wang, S.; Schwarz, W. H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (4), 1266.
- [18] Pyykkö, P. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (9), 1967.
- [19] (a) Pyykkö, P.; Runeberg, N.; Mendizabal, F. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3 (9), 1451.
(b) Pyykkö, P.; Mendizabal, F. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3 (9), 1458.
- [20] Runeberg, N.; Schütz, M.; Werner, H. J. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110 (15), 7210.

- [21] Pyykkö, P.; Xiong, X.; Li, J. *Faraday Discuss.* **2011**, No. 152, 169.
- [22] Eliav, E.; Kaldor, U. *Phys. Rev. A* **1994**, *49* (3), 1724.
- [23] Schwerdtfeger, P.; Dolg, M.; Eugen Schwarz, W. H.; Bowmaker, G. A.; Boyd, P. D. W. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91* (3), 1762.
- [24] O'Grady, E.; Kaltsoyannis, N. *Chem. Phys. Phys. Chem.* **2004**, *6* (4), 680.
- [25] Schmidbaur, H.; Schier, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (1), 370.
- [26] Hamel, A.; Mitzel, N. W.; Schmidbaur, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (21), 5106.
- [27] Schmidbaur, H.; Hofreiter, S.; Paul, M. *Nature* **1995**, 377 (6549), 503.
- [28] Zeller, E.; Kolb, A.; Bissinger, P.; Riede, J.; Schmidbaur, H. *Nature* **1991**, 352 (6331), 141.
- [29] Grohmann, A.; Riede, J.; Schmidbaur, H. *Nature* **1990**, 345 (6271), 140.
- [30] Zeller, E.; Schmidbaur, H. *Chem. Commun.* **1993**, No. 1, 69.
- [31] Steigelmann, O.; Bissinger, P.; Schmidbaur, H. *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1993**, *48* (1), 72.
- [32] Bauer, A.; Gabbaï, F.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1996**, 354 (1706), 381.
- [33] Porter, K. A.; Schier, A.; Schmidbaur, H. *Organometallics* **2003**, *22* (24), 4922.
- [34] Ahrland, S.; Dreisch, K.; Norén, B.; Oskarsson, A. *Mater. Chem. Phys.* **1993**, *35* (3–4), 281.
- [35] Fernández, E. J.; Laguna, A.; López-de-Luzuriaga, J. M.; Monge, M.; Montiel, M.; Olmos, M. E.; Pérez, J.; Rodriguez-Castillo, M. *Gold Bull.* **2007**, *40* (3), 172.
- [36] Lin, J. C. Y.; Tang, S. S.; Vasam, C. S.; You, W. C.; Ho, T. W.; Huang, C. H.; Sun, B. J.; Huang, C. Y.; Lee, C. S.; Hwang, W. S.; Chang, A. H. H.; Lin, J. B. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (7), 2543.
- [37] Adams, H. N.; Hiller, W.; Strähle, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 485 (1), 81.
- [38] Conzelmann, W.; Hiller, W.; Strähle, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 512 (5), 169.
- [39] Assefa, Z.; Omary, M. A.; McBurnett, B. G.; Mohamed, A. A.; Patterson, H. H.; Staples, R. J.; Fackler, J. P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (24), 6274.
- [40] (a) Schmidbaur, H.; Bissinger, P.; Lachmann, J.; Steigeimann, O. *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1992**, *47* (12), 1711.
(b) van Calcar, P. M.; Olmstead, M. M.; Balch, A. I. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (23), 5231.
- [41] Siemeling, U.; Rother, D.; Brihn, C.; Fink, H.; Weidner, T.; Trager, F.; Rothenberger, A.; Fenske, D.; Priebe, A.; Maurer, J.; Winter, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (4), 1102.
- [42] Lawton, S. L.; Rohrbaugh, W. J.; Kokotailo, G. T. *Inorg. Chem.* **1972**, *11* (9), 2227.
- [43] Schneider, W.; Bauer, A.; Schmidbaur, H. *Dalton Trans.* **1997**, No. 3, 415.
- [44] King, C.; Wang, J. C.; Khan, M. N. I.; Fackler, J. P. *Inorg. Chem.* **1989**, *28* (11), 2145.
- [45] Pan, Q. J.; Zhang, H. X. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (2), 593.
- [46] Lee, Y. A.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (26), 7778.
- [47] Kishimura, A.; Yamashita, T.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (1), 179.
- [48] Yam, V. W. W.; Li, C. K.; Chan, C. L. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1998**, *37* (20), 2857.
- [49] He, X.; Cheng, E. C. C.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *Chem. Commun.* **2009**, No. 27, 4016.
- [50] Han, X.; Lü, X. Y.; Chen, Z.; Yu, G. G.; Yin, J.; Liu, S. H. *Chin. J. Chem.* **2015**, *33* (9), 1064.
- [51] Tang, H. S.; Zhu, N.; Yam, V. W. W. *Organometallics* **2007**, *26* (1), 22.
- [52] Mansour, M. A.; Connick, W. B.; Lachicotte, R. J.; Gysling, H. J.; Eisenberg, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (6), 1329.
- [53] Rawashdeh-Omary, M. A.; Omary, M. A.; Fackler, J. P., Jr.; Galassi, R.; Pietroni, B. R.; Burini, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (39), 9689.
- [54] Lefebvre, J.; Batchelor, R. J.; Leznoff, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (49), 16117.
- [55] Mills, A.; Lepre, A.; Theobald, B. R. C.; Slade, E.; Murrer, B. A. *Anal. Chem.* **1997**, *69* (14), 2842.
- [56] Roberts, R. J.; Le, D.; Leznoff, D. B. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (76), 14299.
- [57] Schell, A. J.; Bloembergen, N. *Opt. Commun.* **1977**, *21* (1), 150.
- [58] Whittall, I. R.; Humphrey, M. G.; Samoc, M.; Davies, B. L.; Hockless, D. C. R. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547* (2), 189.
- [59] Sun, S. L.; Yang, G. C.; Qin, C. S.; Qiu, Y. Q.; Yan, L. K.; Su, Z. M.; Wang, R. S. *Inter. J. Quan. Chem.* **2010**, *110* (4), 865.
- [60] Naulty, R. H.; Cifuentes, M. P.; Humphrey, M. G.; Houbrechts, S.; Boutton, C.; Persoons, A.; Heath, G. A.; Hockless, D. C. R.; Davies, B. L.; Samoc, M. *Dalton Trans.* **1997**, No. 22, 4167.