

- [18] Cerius² Version 3, MSI Cambridge, Cambridge (Großbritannien) auf einem SGI-R4000-Computer.
- [19] N. Bampos, M. R. Prinsep, H. He, A. Vidal-Ferran, A. Bashall, M. McPartlin, H. Powell, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, 715.
- [20] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2247.

Die innere $^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ -Emission zweikerniger Gold(I)-Komplexe mit zwei verbrückenden Diphosphan-Liganden liegt im nahen UV-Bereich, Emissionen im sichtbaren Bereich sind auf Exciplexe zurückzuführen**

Wen-Fu Fu, Kwok-Chu Chan, Vincent M. Miskowski und Chi-Ming Che*

Seit dem ersten Bericht^[1, 2] über die Photolumineszenz von $[\text{Au}_2(\text{dppm})_2]^{2+}$ (dppm = Bis(diphenylphosphanyl)methan) haben lumineszente Gold(I)-Verbindungen, besonders die, bei denen Au-Au-Wechselwirkungen eine Rolle spielen, erhebliche Aufmerksamkeit gefunden.^[3] Mehrkernige Gold(I)-Phosphan-Komplexe zeigen im allgemeinen langlebige Emissionen im sichtbaren Bereich, und dies wurde gewöhnlich angeregten Zuständen mit einer Au-Au-Bindung zugeschrieben.^[1–11] Es ist zu erwarten, daß eine Au-Au-Wechselwirkung die Energie des $5\text{d}\sigma^* \rightarrow 6\text{p}\sigma$ -Überganges erniedrigt ($5\text{d}\sigma^*$ und $6\text{p}\sigma$ beziehen sich auf die antibindende Kombination der 5d_{z^2} - bzw. die bindende Kombination der $6\text{s}/6\text{p}_z$ -Orbitale, die Au-Au-Achse ist dabei als z -Achse definiert).

$[\text{Au}_2(\text{dppm})_2](\text{ClO}_4)_2$ zeigt Lumineszenz mit λ_{max} bei 575 nm in Acetonitril-Lösung.^[1, 2] Bedeutsamerweise ist diese Emission, die dem angeregten $^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ -Zustand zugeschrieben wird, im Vergleich zu dem spin- und dipolerlaubten elektronischen $^1(\text{d}\sigma^* \rightarrow \text{p}\sigma)$ -Übergang bei 290 nm merklich bathochrom verschoben. Dies ist eine außerordentlich große Stokes-Verschiebung ($17100 \text{ cm}^{-1} \approx 2.1 \text{ eV}$), besonders im Vergleich zu den Stokes-Verschiebungen von 6000–8000 cm^{-1} , über die im Fall der durch $^1(\text{d}\sigma^* \rightarrow \text{p}\sigma)$ -Absorptionen hervorgerufenen Phosphoreszenz zweikerniger $\text{d}^8\text{-d}^8$ -Verbindungen berichtet wurde.^[12] Der emittierende Zustand dieser letztgenannten Verbindungen ist als $^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ genau geklärt und sollte daher dem emittierenden Zustand der $\text{d}^{10}\text{-Au}^{\text{I}}$ -Komplexe formal analog sein. Unsere kürzlich durch-

geführten Ab-initio-Rechnungen zu $[\text{Au}_2(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ sagen voraus, daß der angeregte $^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ -Zustand bei beträchtlich höherer Energie ($\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$) als in der Literatur beschrieben emittiert, aber schnell mit Acetonitril einen Exciplex bildet, der bei Raumtemperatur bei 557 nm emittieren sollte.^[13] Hier beschreiben wir den experimentellen Beweis für einen inneren energiereichen $^3[\text{d}\sigma^*\text{p}\sigma]$ -Zustand und Emissionen im sichtbaren Bereich durch Lösungsmittel- oder Anion-Exciplexe zweikerniger Gold(I)-Phosphan-Komplexe.

Wir synthetisierten Komplexe des Typs $[\text{Au}_2(\text{dcpm})_2]\text{Y}_2$ (dcpm = Bis(dicyclohexylphosphanyl)methan, $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$ (**1**), PF_6^- (**2**), CF_3SO_3^- (**3**), $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (**4**), Cl^- (**5**) und I^- (**6**); Abbildung 1). **1**, **4** und **6** wurden durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.^[14] Die Ligandenkonformationen und Au-Au-Abstände (2.9263(9), 2.9876(5) und 3.0132(6) Å für **1**, **4** bzw. **6**) sind typisch für Bis(diphosphan)-verbrückte, zweikernige Au^{I} -Komplexe.^[15, 16] Die Struktur von **6** zeichnet sich durch kurze $\text{Au} \cdots \text{I}$ -Abstände (3.069(1) Å) aus, die zu einer T-förmigen AuP_2I -Geometrie um die Au-Atome führen. Dies ist ebenso charakteristisch; Mason et al.^[15] berichteten über eine Reihe von Strukturen der Salze von Halogeniden (Cl^- , Br^- , I^-) mit $[\text{Au}_2(\text{diphosphan})_2]^{2+}$ -Ionen [diphosphan = Bis(dimethylphosphanyl)methan (dmpm) oder Bis(dimethylphosphanyl)ethan (dmpe)], die ähnliche Kation \cdots Anion-Wechselwirkungen aufweisen. Für unsere augenblicklichen Betrachtungen ist wesentlich, daß die kleinsten $\text{Au} \cdots \text{Anion}$ -Abstände in **1** ($\text{Au} \cdots \text{OClO}_3$ 3.36[2] Å) und **4** ($\text{Au} \cdots \text{NCAuCN}$ 3.33(1) Å) merklich größer als die in **6** sind.

Die UV/Vis-spektroskopischen Daten der Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Bei den Verbindungen mit schwach koordinierenden Gegenionen (ClO_4^- , PF_6^- und CF_3SO_3^-) weisen die Absorptionsspektren eine starke Absorptionsbande bei 277 nm ($\epsilon = 2.6\text{--}2.9 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) und eine schwache Schulter bei etwa 315 nm ($\epsilon = 400 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) auf (Abbildung 2), die den $^1(\text{d}\sigma^* \rightarrow \text{p}\sigma)$ - und $^3(\text{d}\sigma^* \rightarrow \text{p}\sigma)$ -Übergängen zugeschrieben werden. Diese Zuordnungen beruhen auf verschiedenen Studien an zweikernigen Gold(I)-Komplexen^[15] und werden durch jüngste Resonanz-Raman-Messungen nachdrücklich erhärtet. Sie zeigen eine bedeutende Vergrößerung der $\nu(\text{Au}_2)$ -Anregungsbande, die resonanzaktiv zur Bande bei 277 nm ist.^[17] Verbindung **6** ($6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ in Acetonitril) zeigt weitere Banden mit λ_{max} bei 323 nm ($\epsilon = 6136 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) und 365 nm ($\epsilon = 1344 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, sh). Diese Merkmale sind vermutlich Grundzustand-Au \cdots I-Wechselwirkungen zuzuschreiben. **1–4** haben zwar ähnliche chemische Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum ($\delta \approx 54.1$), das ^{31}P -NMR-Signal von **6** ($2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$) aber liegt bei $\delta = 48.5$ und zeigt damit eine deutliche Störung von $[\text{Au}_2(\text{dcpm})_2]^{2+}$ durch Komplexbildung von I^- an. Kürzlich wurde gezeigt, daß Halogenidaddukte von $[\text{Au}_2(\text{diphosphan})_2]^{2+}$ (diphosphan = dmpm oder dmpe; Halogenid = Cl^- , Br^- , I^-) ähnlich gestörte Elektronen-Ab-

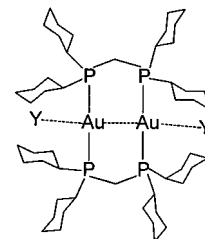


Abbildung 1. Die Struktur von $[\text{Au}_2(\text{dcpm})_2]\text{Y}_2$. $\text{Y} = \text{ClO}_4^-$, PF_6^- , CF_3SO_3^- , $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, Cl^- , I^- .

[*] Prof. Dr. C.-M. Che, Dr. W.-F. Fu, K.-C. Chan, Dr. V. M. Miskowski
Department of Chemistry, The University of Hong Kong
Pokfulam Road, Hong Kong (China)
Fax: (+852) 2857-1586
E-mail: cmche@hkucc.hku.hk

[**] Wir danken der Universität Hong Kong und dem Hong Kong Research Grants Council für die finanzielle Unterstützung, sowie für ein Postdoc-Stipendium für W.-F. F.

Tabelle 1. Spektroskopische und photophysikalische Eigenschaften von **1–6**.

Komplex	Medium (<i>T</i> [K])	λ_{abs} [nm] (ϵ [dm ³ mol ⁻¹ cm ⁻¹])	λ_{em} [nm]/ τ [μ s] ^[c]	ϕ_{em}
[Au ₂ (dcpm) ₂](ClO ₄) ₂ 1	CH ₃ CN (298) ^[a]	243 (8846), 278 (28920), 317(sh) (389)	370(w)/0.74, 510(s)/4.96	0.048 ± 0.007
	Glas (77) ^[b]		362(s)/2.67, 410(w)/6.44	
	Feststoff (298)		368(s)/4.88, 564(w)/4.73	
[Au ₂ (dcpm) ₂](PF ₆) ₂ 2	CH ₃ CN (298) ^[a]	243 (7676), 277 (25922), 315(sh) (414)	370(w)/0.85, 490(s)/5.12	0.025 ± 0.001
	Glas (77) ^[b]		360(s)/2.54, 405(w)/6.49	
	Feststoff (298)		368(s)/1.71, 505(w)/6.39	
[Au ₂ (dcpm) ₂](SO ₃ CF ₃) ₂ 3	CH ₃ CN (298) ^[a]	243 (8679), 277 (29185), 320(sh) (386)	370(w)/0.83, 500(s)/5.54	0.027 ± 0.002
	Glas (77) ^[b]		360(s)/2.14, 411(w)/5.36	
	Feststoff (298)		363(s)/1.17	
[Au ₂ (dcpm) ₂][Au(CN) ₂] ₂ 4	CH ₃ CN (298) ^[a]	240 (15110), 277 (24913), 314(sh) (376)	370(w)/0.33, 495(s)/3.57	0.013 ± 0.001
	Glas (77) ^[b]		360(s)/2.41, 417(s)/3.68	
	Feststoff (298)		368(s)/3.78, 515(w)/5.43	
[Au ₂ (dcpm) ₂]Cl ₂ 5	CH ₃ CN (298) ^[a]	243 (6420), 277 (18379), 310 (1974)	513/5.74	0.065 ± 0.004
	Glas (77) ^[b]		370(s)/2.04, 481(m)/7.31	
	Feststoff (298)		513/(6.68)	
[Au ₂ (dcpm) ₂]I ₂ 6	CH ₃ CN (298) ^[a]	246 (37377), 275 (20783), 323 (6136), 365(sh)(1344)	530/1.61	0.085 ± 0.002
	Glas (77) ^[b]		460/8.02	
	Feststoff (298)		473/1.87	
	Feststoff (77)		475/2.74	

[a] Konzentration: 6.0×10^{-5} M. [b] Lösungsmittel: EtOH/MeOH (1:4). [c] Anregungswellenlänge für die Messungen der Emissionsspektren: 280 nm. Für Lumineszenz-Lebenszeit-Messungen: Anregung bei 266 nm für energiereiche Emissionen (360–417 nm); Anregung bei 355 nm für energiearme Emissionen (460–564 nm).

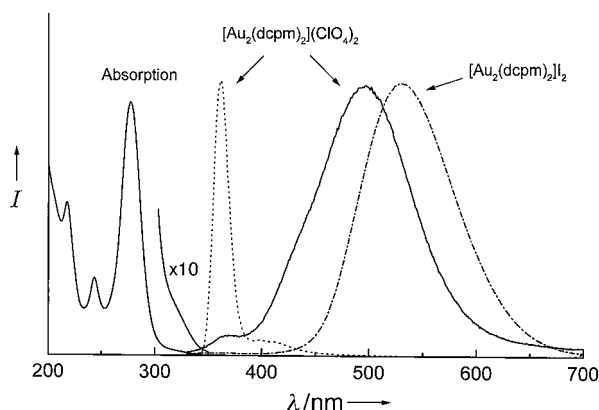


Abbildung 2. Elektronenabsorptions- (—) und -emissionsspektren von [Au₂(dcpm)₂](ClO₄)₂ in entgastem Acetonitril bei Raumtemperatur (—) und in EtOH/MeOH (1:4) bei 77 K (---) sowie Emissionsspektrum von [Au₂(dcpm)₂]I₂ (•—•) in entgastem Acetonitril bei Raumtemperatur. *I* = Intensität.

sorptionspektren aufweisen und die ersten Assoziations-Konstanten der Komplexierung in Acetonitril-Lösung in der Größenordnung von 10^4 – 10^5 M⁻¹ liegen.^[15]

Bei Anregung bei 280 nm weisen **1–4** sowohl im festen Zustand bei Raumtemperatur als auch als glasartige Lösungen in MeOH/EtOH bei 77 K starke Phosphoreszenz mit λ_{max} bei 360–368 nm (Abbildung 2 und 3) auf. Dagegen zeigen kristallines **5** und **6** bei Raumtemperatur nur eine starke energiearme Strahlung mit λ_{max} bei 513 bzw. 473 nm (Tabelle 1, Abbildung 3). Die Emission im nahen UV-Bereich wird bei **5** ($\lambda_{\text{max}} = 370$ nm) in einer glasartigen MeOH/EtOH-Lösung bei 77 K ebenfalls beobachtet, ist aber bei **6** (2×10^{-5} M) unter den gleichen experimentellen Bedingungen nicht wahrnehmbar. Zeitaufgelöste Emissionsmessungen ergaben, daß die Emission von festem [Au₂(dcpm)₂](ClO₄)₂ bei 368 nm einem einfach-exponentiellen Abklingen folgt (Abbildung 4).

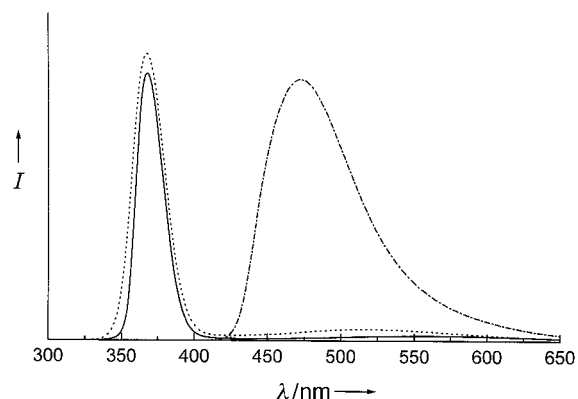


Abbildung 3. Festkörper-Emissionsspektren von [Au₂(dcpm)₂](ClO₄)₂ (—), [Au₂(dcpm)₂][Au(CN)₂]₂ (---) und [Au₂(dcpm)₂]I₂ (•—•) bei Raumtemperatur; Anregung bei 280 nm. *I* = Intensität.

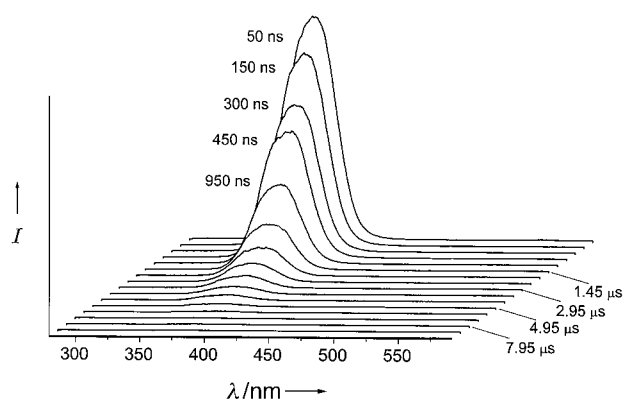


Abbildung 4. Zeitaufgelöste Emissionsspektren von festem [Au₂(dcpm)₂](ClO₄)₂ bei Raumtemperatur (Anregung bei 266 nm). *I* = Intensität.

Sowohl die energiereichen (360–370 nm) als auch die energiearmen (460–550 nm) Emissionen weisen Lebensdauern im Bereich von Mikrosekunden auf (Tabelle 1). Dies ist

mit der Annahme angeregter Triplett-Zustände vereinbar. Eine energiereiche (naher UV-Bereich) Emission ist für zweikernige Au^I-Komplexe bisher nicht beschrieben worden. Sie ist jedoch mit Erwartungen zu einer Emission aus dem ³[dσ*po]-Zustand völlig im Einklang. Die Stokes-Verschiebungen der Emission von **1** im festen Zustand bei Raumtemperatur bei 368 nm von den ¹(dσ* → pσ)- und ³[dσ* → pσ]-Absorptionsbanden (278 bzw. 317 nm) betragen in hervorragender Übereinstimmung mit Werten analoger Übergänge von d⁸-d⁸-Komplexen 8930 bzw. 4570 cm⁻¹.^[12] Wir schließen daraus, daß es sich bei dieser Emission im nahen UV-Bereich um die „innere“ Emission des angeregten ³[dσ*po]-Zustandes von [Au₂(dcpm)₂]²⁺ handelt mit einer Energie, Linienbreite und Stokes-Verschiebung, die typisch für die dieser Anregung charakteristischen inneren Verzerrungen sind.

Wir schreiben die Emissionen im sichtbaren Bereich Addukten der Spezies im angeregten Zustand mit Lösungsmittelmolekülen oder Gegenionen zu. Im Fall von Halogenid als Gegenion existiert der klare Beweis für die Komplexbildung der Grundzustandspezies, und es scheint vernünftig zu sein, die für **6** bei 365 nm (Tabelle 1) beobachtete Absorptionsbande dem spin- und dipolerlaubten Gegenstück der Emission in Lösung bei 530 nm zuzuordnen. Diese Zuordnung führt zu einer deutlichen Stokes-Verschiebung von 8500 cm⁻¹. Für **1–4** wurde Emission an entgastem Acetonitril-Lösungen bei Raumtemperatur bei ca. 500 nm beobachtet. Wir führen diese Emissionen auf ein Addukt der Spezies im angeregten Zustand mit dem Lösungsmittel zurück. Da es keinen Beweis für die Komplexbildung der Grundzustandspezies gibt, handelt es sich hier um einen Exciplex. Es gibt deutliche Hinweise auf eine Verzerrung des angeregten Zustandes entlang von Koordinaten, die sich von der Au-Au-Achse für die sichtbares Licht emittierenden Zustände unterscheiden, da die Halbwertsbreiten der Emission bei 3200–3600 cm⁻¹ viel größer sind als die der Emission im nahen UV-Bereich (1500–1850 cm⁻¹).

Wir schließen daraus auf eine größere Neigung des angeregten dσ* → pσ-Zustandes dieser zweikernigen d¹⁰-d¹⁰-Komplexe zu einer erhöhten Koordinationszahl des Au^I-Zentrums. Ein Hauptunterschied zwischen d¹⁰-d¹⁰-M₂L₄- und d⁸-d⁸-M₂L₈-Komplexen^[12] besteht darin, daß sich die z²- und x² – y²-dσ*-Orbitale von M₂L₄ mischen können. Ein Grenzfall für die Beteiligung von x² – y² ist der planare, dreifach koordinierte Au^I-Tris(phosphan)-Komplex, der von McCleskey und Gray charakterisiert wurde.^[18] Dieser zeigt, gewiß nicht zufällig, eine Emission bei einer Energie, die der der sichtbaren Emissionen der zweikernigen Au^I-Verbindungen unserer Untersuchung sehr ähnlich ist. Die Verzerrung des angeregten Zustandes beruht in diesem Fall ausschließlich auf einer Verkürzung der Au-L-Bindungen, und wir weisen darauf hin, daß dieser Typ der Verzerrung des angeregten Zustandes einen wichtigen Beitrag zu den sichtbares Licht emittierenden Zuständen der zweikernigen Komplexe leistet. Im Hinblick auf die hier dargelegten Ergebnisse empfehlen wir, die Interpretation von Literaturdaten zur Lumineszenz von mehrkernigen d¹⁰-Komplexen in vielen Fällen zu revidieren.

Eingegangen am 15. Januar 1999 [Z12918]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2783–2785

Stichwörter: Exciplexe • Gold • Lumineszenz • UV/Vis-Spektroskopie • Zweikernkomplexe

- [1] a) C. King, J. C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2145–2149; b) M. N. I. Khan, C. King, D. D. Heinrich, J. P. Fackler, Jr., L. C. Porter, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2150–2154.
- [2] a) C. M. Che, H. L. Kwong, V. W. W. Yam, K. C. Cho, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 885–886; b) D. Li, C. M. Che, H. L. Kwong, V. W. W. Yam, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3325–3329.
- [3] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1219–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1171–1173.
- [4] a) S. J. Shieh, X. Hong, S. M. Peng, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3067–3068; b) B. C. Tzeng, C. M. Che, S. M. Peng, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1769–1770; c) B. C. Tzeng, W. C. Lo, C. M. Che, S. M. Peng, *Chem. Commun.* **1996**, 181–182; d) H. Xiao, K. K. Cheung, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3699–3703; e) H. Xiao, Y. X. Weng, W. T. Wong, T. C. W. Mak, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 221–226; f) B. C. Tzeng, C. K. Chan, K. K. Cheung, C. M. Che, S. M. Peng, *Chem. Commun.* **1997**, 135–136; g) B. C. Tzeng, C. M. Che, S. M. Peng, *Chem. Commun.* **1997**, 1171–1172.
- [5] a) J. C. Vickery, M. M. Olmstead, E. Y. Fung, A. L. Balch, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1227–1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1179–1181; b) R. J. Lachicotte, M. A. Mansour, W. B. Connick, H. J. Gysling, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1329–1330.
- [6] a) C. King, M. N. I. Khan, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3236–3238; b) Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4965–4972.
- [7] a) N. Nagasundaram, G. Roper, J. Biscoe, J. W. Chai, H. H. Patterson, N. Blom, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 2947–2951; b) Z. Assefa, F. DeStefano, M. A. Garepapaghi, J. H. LaCasce, Jr., S. Ouellete, M. R. Corson, J. K. Nagle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2868–2876.
- [8] a) V. W. W. Yam, T. F. Lai, C. M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3747–3752; b) V. W. W. Yam, S. W. K. Choi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4227–4232; c) V. W. W. Yam, C. K. Li, C. L. Chan, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3041–3044; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2857–2859.
- [9] a) S. D. Hanna, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 297–302; b) S. D. Hanna, S. I. Khan, J. I. Zink, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5813–5819.
- [10] a) A. Vogler, H. Kunkely, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 150, 135–137; b) H. K. Yip, A. Schier, J. Riede, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2333–2334.
- [11] D. F. Feng, S. S. Tang, C. W. Liu, I. J. B. Lin, Y. S. Wen, L. K. Liu, *Organometallics* **1997**, 16, 901–909.
- [12] a) V. M. Miskowski, S. F. Rice, H. B. Gray, S. J. Milder, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4277–4283; b) S. F. Rice, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4704–4708; c) S. F. Rice, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4571–4575; d) D. M. Roundhill, H. B. Gray, C. M. Che, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 55–61; e) A. E. Stieglman, S. F. Rice, H. B. Gray, V. M. Miskowski, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1112–1116.
- [13] H. X. Zhang, C. M. Che, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2845–2849.
- [14] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-116329–116331“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] H. R. C. Jaw, M. M. Savas, R. D. Rogers, W. R. Mason, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 1028–1037.
- [16] a) P. Pykkö, Y. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 622–623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 604–605; b) J. Kozelka, H. R. Oswald, E. Dubler, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, 42, 1007–1009; c) D. Perrault, M. Drouin, A. Michel, V. M. Miskowski, W. P. Schaefer, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 695–702.
- [17] K. H. Leung, D. L. Phillips, M. C. Tse, C. M. Che, V. M. Miskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4799–4803.
- [18] T. M. McCleskey, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1733–1734.