

# Au<sup>II</sup>: Skaars of afgeskeep? 'n Kritiese literatuuroorsig

Helgard G. Raubenheimer

---

Helgard G. Raubenheimer, Departement Chemie en Polimeerwetenskap, Universiteit Stellenbosch

---

## Opsomming

Verbindings van Au<sup>II</sup> is reeds langer as 60 jaar bekend. 'n Literatuurstudie toon dat slegs 'n beperkte aantal struktuur- en bindingstipes tot dusver in suiwer vorm geïsoleer en gekarakteriseer kon word. Die grootste enkele groep bevat Au<sup>II</sup> as gekomplekseerde, kovalentgebonde [Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>]-eenhede en die twee goudatome is óf ligandgebrug (die grootste gros) óf óngebrug ('n handvol). Monokernige Au<sup>II</sup>-verbindings kom ook voor en word gekenmerk óf deur die teenwoordigheid van die eksotiese ligand Xe, óf weens chelaatvorming met bidentate of heksadentate S- of S- en O-donor-ligande, óf weens vierkantigvlak porfirien-kompleksvorming waarin imien-N en amied-N donorfunksies vervul. Die vorming van Au<sup>II</sup> gedurende nanogoudsintese, 'n rol daarvoor in homogene katalise, sowel as die stabilisering daarvan op verskillende vaste ondersteuningsplatforms, toon dat meer bruikbare toepassings in die toekoms verwag kan word. In die lig van resultate wat veral sedert 2000 verkry is, word die bestaande literatuur hier georden en bespreek en tekorte in die chemie van Au<sup>II</sup> uitgewys. Verskeie voorstelle vir verdere ondersoek word gemaak.

**Trefwoorde:** Dikernige Au<sup>II</sup>-komplekse; monokernige Au<sup>II</sup>-komplekse; sikliese Au<sup>II</sup>-komplekse; ourosiklus; nanogoud; homogene katalise; komproporsionering; Au<sup>II</sup>-kompleksisomere; porfiriene

## Abstract

### Au<sup>II</sup>: Rare or neglected? A critical literature review

Dedicated kinetic studies of one of the first examples of electron transfer catalysis in the 1950s signalled the birth of Au<sup>II</sup> chemistry [16]. Post-2000 developments in Au<sup>II</sup> chemistry, which is the focus of this article, rest on mainly four pillars of discovery made in the previous century:

- i Isolation of the first mononuclear paramagnetic Au<sup>II</sup> complex, using mnt as ligand (Figure 1) [17].
- ii Preparation and investigation of the structure and reactivity of an extended series of [Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>] complexes pioneered by Schmidbaur and others (Equation 2) using bipodal ligands [14], [22], [34–38].
- iii Determination of the first crystal structure of a Au<sup>II</sup> complex, a macrocyclic, S-donor ([9]aneS<sub>3</sub>) product (**II**, Figure 2) [20].
- iv Characterisation of intermediate Au<sup>II</sup> species formed during nanogold preparation by pulse radiolysis and photolytic reduction of Au<sup>III</sup> [23, 24].

Since 2000, the results mentioned in i to iv have spawned separate areas of chemical activity, each one the focus of more in-depth investigations. The most important results obtained can be summarised as follows:

1. Various new ligands to trap [Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>] units formed from Au<sup>I</sup> precursors within heterometallacyclic ring systems (compare ii above) are now known. The donor atoms vary from soft carbanionic carbon, C(carbene) (Equation 5) [48–50] and P [36, 37] to harder N (Equation 3 [39]; **12**; Equation 4 [41–46]); and even O in the all-inorganic cyclic rings of AuSO<sub>4</sub> (Figure 4) [51]. Rings are composed of 8 to 17 atoms. Stable, water-soluble variants are known (Equation 18) [91]. Yet most of the complexes in the family disproportionate in solution.
2. Using dppn as a ligand – albeit under different oxidising conditions than under 1 – the Au<sup>I</sup> precursor is not converted into an aurocycle as expected but rather into an isomeric, unbridged [Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>] complex (Equation 6 [56, 57]; Figure 5). Other, related complexes can also be prepared by oxidation of carefully selected gold(I) complexes (Equations 7 and 9) [58, 60], comproportionation (Equation 8) [59] or, uniquely, by reductive condensation (Equation 10) [61]. Quantum chemical calculations [62] as well as electrochemical experiments [63] indicate a surprisingly strong Au–Au bond in such unbridged complexes.
3. The crystal and molecular structure of the monomeric mnt complex of Au<sup>II</sup> (**I**, Figure 1) isolated in the 1950s (see i above), is now known [70], whereas various other S-donor complexes (see iii) have been subjected to intensive scrutiny in solution and their structural details interpreted by means of DFT calculation [71–73]. Xe atoms also stabilise Au<sup>II</sup> in mononuclear as well as F-bridged dinuclear form (Equations 11 and 12; **34**) [67, 68]. More complex ligands in the form of porphyrin rings can be installed at Au<sup>III</sup> and then reduced to Au<sup>II</sup> complexes (**38**, Figure 7). Crystallographic as well as electrochemical parameters for such products are available [74–83].
4. Nanogold formation from Au<sup>III</sup> precursors effected by radiolysis and photolysis (see iv) is still receiving a great deal of attention. The role of the solvent remains a bone of contention [13, 84–89]. Of particular interest is the postulated Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup> bond formation during  $\gamma$  and pulse radiolysis [90].
5. Recently, the involvement of a Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup> complex has been postulated for a homogeneously catalysed oxidative heteroarylation reaction (Scheme 1) [92]. The integrity of the dinuclear gold unit as well as an intermediately formed Au<sup>II</sup>-F bond seems to be of crucial importance in the conversion.

Considering future prospects, a number of challenging goals remain:

- Unexploited ligands and ligand combinations should be used to prepare more examples of both dinuclear and mononuclear Au<sup>II</sup> complexes in order to increase the Au<sup>II</sup> synthetic toolbox. Conspicuously absent carbenes, phosphites, isocyanides and cyanides offer soft donor atoms for coordination, whereas various imines could be considered as donor systems of intermediate hardness or softness. No hydrides of Au<sup>II</sup> are yet known.
- Synthetic procedures could be refined. Ideal oxidising and reducing agents for converting Au<sup>I</sup> and Au<sup>III</sup> into Au<sup>II</sup> under specific conditions of ligation are required.
- Too often Au<sup>II</sup> is identified in solution but suitable crystals not grown; crystallisation procedures need to be adapted.
- Too few reactivity studies have been undertaken; relevant reactions should be kinetically and quantum-chemically investigated.
- Applications in catalysis, biomedicine and the role of Au<sup>II</sup> as promotor or intermediate in nanogold or material synthesis, require further study. Extremely promising in the context of heterogeneous catalysis is the observation that Au<sup>II</sup> is stabilised on certain solid supports such as zeolites.

**Keywords:** Dinuclear Au<sup>II</sup> complexes; mononuclear Au<sup>II</sup> complexes; cyclic Au<sup>II</sup> complexes; Au<sup>II</sup> porphyrins; aurocycle; nanogold; homogeneous catalysis; comproportionation; Au<sup>II</sup> complex isomers

## Inleiding

Die huidige belangstelling en gepaardgaande dinamiese onlangse ontwikkelinge in goudchemie is in 'n vorige *LitNet Akademies*-artikel bespreek [1]. Met reg word in 'n ander oorsigsartikel geskryf (eie vertaling):

Goudchemie het ontwikkel vanuit 'n "slapende skone" na 'n nou aktiewe en geliefde veld van chemie met toepassings in verskeie dissiplines. [2]

Sekere, duidelik-definieerbare goudverbindinge was en is nie volledig deel van die genoemde oplewing nie en hierdie artikel konsentreer op sommige daarvan.

Die algemeenste oksidasietoestande van goud is +1 en +3, waarvoor die elektronkonfigurasies [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup> (geslote newevlak met newekwantumgetal  $l = 5$ ) en [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>8</sup> onderskeidelik geskryf word. Dat anioniese goud (oksidasiestoestand -1) in enkele verbindinge voorkom, is te verstane indien die belangrike invloed van relativistiese effekte vir goud in gedagte gehou word [3]. Die relativistiese effek verlaag hoofsaaklik die energie van s-orbitale en vir Au<sup>-1</sup> is die resultaat dat die ekstra toegevoegde elektron sodoende gemaklik in die halfgevolle 6s-orbitaal van Au<sup>0</sup> gehuisves word: [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup> [2].

In die chemiese literatuur bestaan steeds onduidelikheid oor die definisie, gebruik en numeriese aanduiding van die terme *oksidasiestoestand* en *oksidasiestetal* [4]. As 'n sprekende voorbeeld gebruik twee bekende handboeke lynreg teenoorgestelde konvensies [5, 6]. In hierdie artikel word oksidasietoestande met Arabiese en oksidasiegetalle met Romeinse syfers (en nul waar toepaslik) aangedui. Goud in die oksidasietoestand +3 word byvoorbeeld aangedui as Au<sup>III</sup>. Sodoende word die denkbeeldige lading getoon wat die goudatoom sou hê indien alle omringende atome of groepe (ligande) tesame met die bindingslektrone verwyder word. 'n Denkbeeldige ioniese struktuur word oorbeklemtoon [7].

Die hoë +5-oksidasietoestand van goud in  $\text{Au}^{\text{V}}$ -verbinding is ook bekend. In alle voorbeelde (neutrale  $[\text{AuF}_5]$  en die anioon  $[\text{AuF}_6]^-$  is onder andere eenduidig gekarakteriseer) word die sentrale goudioon deur “harde”  $\text{F}^-$ -ione gestabiliseer in ooreenstemming met die beginsel van harde en sagte sure en basisse (HSSB; Eng. HSAB) [8]. ’n Russiese groep het in 1986 aanspraak gemaak op die isolasie van  $[\text{Au}^{\text{VII}}\text{F}_7]$  [9]. Later is teoreties aangetoon dat hul spektrofotometriese resultate verkeerd geïnterpreteer is en inderwaarheid dui op ’n unieke kompleks,  $[\text{AuF}_5\text{-F}_2]$ , waarin die difluoriedmolekuul sydelings gekoördineer aan ’n vierkantig-piramidale  $[\text{AuF}_5]$ -eenheid voorkom [10]. Verder is onlangs teoreties bereken dat goud nie maklik ’n hoër oksidasietoestand as +5 sal aanneem nie [11].

Navorsing op  $\text{Au}^{\text{II}}$  word steeds gedeeltelik bemoelik deur die termodinamiese onstabiliteit van die ione en verbindinge daarvan in water, ander polêre oplosmiddels en selfs in die vaste toestand [12]. In polêre oplosmiddels word spontane disproporsionering van  $\text{Au}^{2+}$ -ione grotendeels deur die hoë solveringsenergie van die gevormde  $\text{Au}^{3+}$ -ione gedryf [13]. Uiteraard kwalitatief en oorvereenvoudig is die geredelike verloop van disproporsioneringsreaksies tevore toegeskryf aan die gemak waarmee die ongepaarde elektron van  $\text{Au}^{\text{II}}$ , wat in ’n orbitaal van hoë energie voorkom, afgegee word [8(a), 14]. Ook is beweer dat die netto invloed van relativistiese effekte in disproporsioneringsreaksies van  $\text{Au}^{\text{II}}$  ignoreerbaar klein is [13(b)]. ’n Teenoorgestelde mening is ook gelug [15].

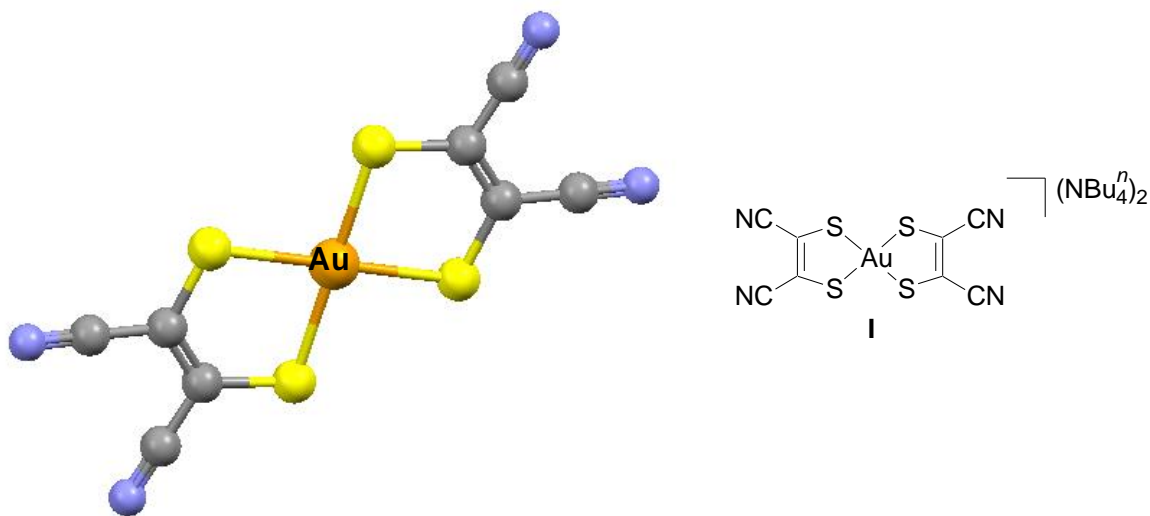
Soos reeds deur verskeie outeurs aangetoon [14], is ’n aantal skyn- $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse vroeër gerapporteer. Hulle het almal die korrekte stoïgiometrie om  $\text{Au}^{\text{II}}$  te kon bevat, maar bestaan in werklikheid uit ekwimolêre eenhede van  $\text{Au}^{\text{I}}$  en  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Tipiese voorbeelde is  $\text{AuCl}_2$  en  $\text{CsAuCl}_3$ .  $\text{AuSO}_4$  is jare lank in talle handboeke ook aldus foutief geklassifiseer, en die werklike struktuur het eers onlangs bekend geword. Tog is outentieke  $\text{Au}^{\text{II}}$ -verbindinge (grondtoestand  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^9$ ) reeds vanaf die 1950's geïdentifiseer en geïsoleer.

$\text{Au}^{\text{II}}$  is vir die eerste keer in oplossing gedurende ’n kinetiese ondersoek waarin  $\text{Cl}^-$ -substitusie plaasvind, deur Rich en Taube gepostuleer [16]. In die eerste voorbeeld van sogenaamde elektronoordragkatalise (EOK; Eng. ETC) gee hul noukeurige werk aanleiding tot ’n meganisme waarvolgens  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  deur ’n katalitiese hoeveelheid  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  na labiele  $[\text{Au}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  gereduseer en dus geaktiveer word.  $\text{Cl}^-$ -ione word dan vinnig deur radioaktiewe  $^{36}\text{Cl}^-$  gesubstitueer. Vervolgens word gevormde  $[\text{AuCl}_3^{36}\text{Cl}]^{2-}$  deur aanwesige  $[\text{AuCl}_4]^-$  geoksideer om die verlangde produk  $[\text{AuCl}_3^{36}\text{Cl}]^-$  asook  $[\text{AuCl}_4]^{2-}$  te gee en die katalitiese siklus homself herhaal. ’n Nieredokstipe substitusiereaksie word dus katalities in die teenwoordigheid van ’n inisiërende reduseermiddel.

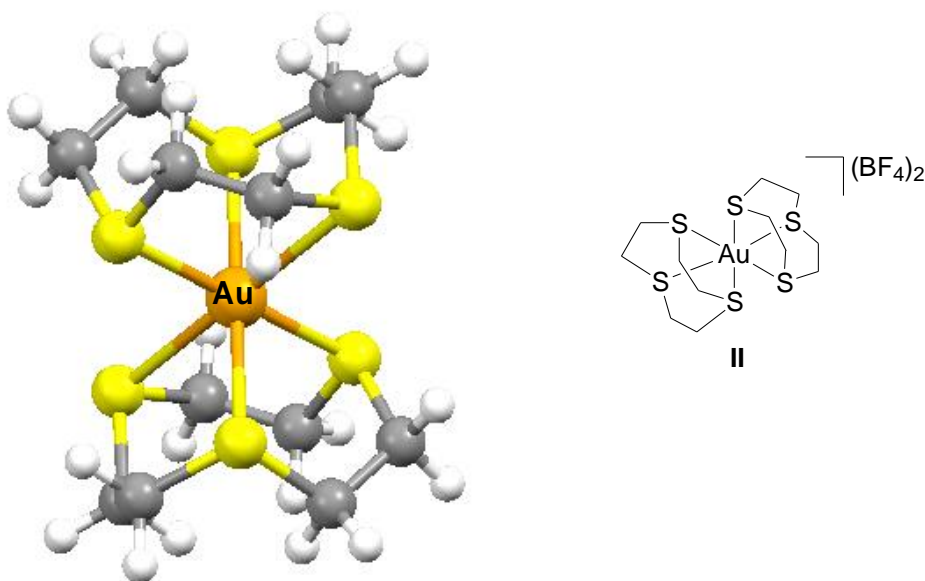
Kort daarna het Waters en Gray [17] die monokernige paramagnetiese  $\text{Au}^{\text{II}}$ -kompleks,  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  (mnt = maleonitrielditiolaat; 1,2-disianoetileen) (**I**) in suiwer vorm geïsoleer. Hulle voorspel ’n vierkantvlakkige-konfigurasie daarvoor (Figuur 1). Dit is interessant dat later ’n vergelykbare produk met die eenvoudigste stoïgiometrie  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{mnt})]$  uit  $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}_3]$ ,  $\text{PPh}_3$  en  $\text{Na}_2\text{mnt}$  verkry is [18]. Dié  $\text{Au}^{\text{II}}$ -skynproduk se werklike samestelling is:  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Au}^{\text{I}}][\text{Au}^{\text{III}}(\text{mnt})_2]$ . Verskeie fisiese ondersoeke na die binding en struktuur van die bogenoemde Waters-en-Gray-kompleks is mettertyd geloods [19]. Heelwat ander (meestal S-donor-)  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse is ook, veral aan die hand van EPR-ondersoeke (EPR = elektron- paramagnetiese-resonans), voor die eeuwisseling geïdentifiseer [14].

Slegs een  $\text{Au}^{\text{II}}$ -verbinding, **II.2**  $\text{CH}_3\text{CN}$ , kon destyds as enkelkristalle X-straal-kristallografies gekarakteriseer word. Na reaksie van die tiakrooneter [9]aan $\text{S}_3$  (1,4,7-tritiasiklononaan) met

$K[AuCl_4]$  in  $HBF_4$ , vorm 'n kationiese toebroodjekompleks van  $Au^{II}$ . Die tetragonale rangskikking daarin (Figuur 2), ontstaan weens 'n duidelike Jahn-Teller-versteuring binne 'n oktaëdriese ligandomgewing [20].



**Figuur 1.** Waters en Gray se gepostuleerde struktuur vir die dianioniese-kompleksioon in  $(Bu_4N)_2[Au(mnt)_2]$ , I (*vide infra*).



**Figuur 2.** Dikationiese kompleksioon in  $[Au([9]aanS_3)_2](BF_4)_2$ , II.

Dis interessant dat die geweldige oplewing in goudchemie oor die afgelope drie tot vier dekades waaroor reeds tevore berig is [1, 2, 21], waarskynlik die eerste keer gedurende die 1970's werklik vlam gevat het toe Schmidbaur sy resultate oor isoleerbare, heterometallasikliese  $Au^{II}$ -komplekse gepubliseer het. Hy kon aantoon dat onder die korrekte reaksietoestande, waarby ligande 'n deurslaggewende rol speel, sulke verbindings stabiel genoeg is om geïsoleer te kan word [14, 22]. Die goud kom in hierdie verbindings as dikernige  $[Au^{II}-Au^{II}]$ -fragmente voor. Daarna het verskeie ontwikkelinge gevolg, waarin 'n wye reeks

ligande suksesvol aangewend is om Au<sup>II</sup> effektief as die genoemde fragment vas te vang. Die belangstelling het nooit die dolheid geëwenaar wat later in homogene katalise en nanochemie ervaar is nie, maar tog is deurlopend nuwe ontwikkelinge en idees bekendgestel. Daarvoor word meer breedvoerig hier onder geskryf.

Baanbrekerswerk van 'n heel ander aard, die vorming van goudkolloïede (nanopartikels), is onafhanklik deur Ghosh-Mazunder en Hart [23] en (heelwat later) Fendler en medewerkers [24] verrig. Beide groepe gebruik pulsradialise, deur Van de Graaf-versnellers gegeneer, om aktivering met behulp van 3 MeV-elektrone te bewerkstellig. Die verloop van die omsettings is spektrofotometries gevolg. Eersgenoemde navorsers toon aan dat Au<sup>II</sup> vorm (a) deur middel van die oksidasie van [Au(CN)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> in teenwoordigheid van KCl of HCl met behulp van ·OH-radikale, en (b) deur [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> met gehidrateerde elektrone, e<sub>aq</sub><sup>-</sup>, of ·H-radikale te reduseer. Maksimum absorpsie, A<sub>max</sub>, van teenwoordige Au<sup>II</sup> is by ca. 330 nm gevind.

Fendler se groep bevestig bevinding (b), alhoewel hul A<sub>max</sub> by ca. 300 nm voorkom. Gevormde Au<sup>II</sup> disproporsioneer na Au<sup>I</sup> en Au<sup>III</sup> volgens tweede-orde kinetika soos verwag kan word. Dieselfde outeurs het ook 'n vergelykbare fotolitiese reduksie met behulp van laserbestraling ondersoek. In dié geval word die oksidasiegetalverandering van Au<sup>III</sup> na Au<sup>II</sup> deur radikaalverlies (vergelyking (1)) tweeggebring:



Teen 2000 was die soeke na isoleerbare Au<sup>II</sup>-komplekse, hetsy as digoudverbindings of as monokernige komplekse, in volle swang. Parallel daaraan was ook die aantal jaarlikse publikasies oor nanogoudverbindings besig om asimptoties toe te neem en die vorming van Au<sup>II</sup>, as spesie van kortstondige leeftyd gedurende nanogoudsintese, is verder ondersoek. Nogtans word steeds in die literatuur die opmerking gemaak dat die chemie van Au<sup>II</sup> swak ontwikkel is. In 'n poging om die vraag in die titel te beantwoord, konsentreer hierdie beknopte, kritiese oorsigsartikel hoofsaaklik op navorsingsresultate wat sedert 2000 oor Au<sup>II</sup> gepubliseer is. Ten slotte volg 'n kort samevatting, asook 'n toekomsprospektief. 'n Aantal oorsigsartikels oor die chemie van Au<sup>II</sup> het reeds verskyn en waar toepaslik word in die teks daarna verwys.

## 1. Sikliese Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>-komplekse

### a. Vroeëre resultate

Die eerste fundamentele en uitgebreide ondersoek wat op die isolasie en karakterisering van 'n spesifieke groep Au<sup>II</sup>-komplekse toegespits was, is in die sewentiger- en tagtigerjare van stapel gestuur. Dit is begin deur Hubert Schmidbaur in München en mettertyd het groepe van Usón in Spanje en Fackler in die VSA belangrike bydraes gelewer, terwyl Bennett vanuit Australië ook van sy eerste resultate gepubliseer het. Gedurende die 1990's raak die Laguna-broers en andere, onafhanklik van hul leermeester, Usón, betrokke by die pogings om die familie sikliese verbindings waarin die [Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>]-eenheid (soms ook geskryf as [Au-Au]<sup>4+</sup>) voorkom, grondig te ondersoek.

Die belangrikste sintetiese roete wat gevolg is, vereis dat twee Au<sup>I</sup>-atome in heterometallasiklusse deur middel van brugvormende ligande en swak Au<sup>I</sup>...Au<sup>I</sup>-interaksies digby mekaar gehou word om sodoende 'n oksidatiewe addisiereaksie te fasiliteer terwyl hulle in

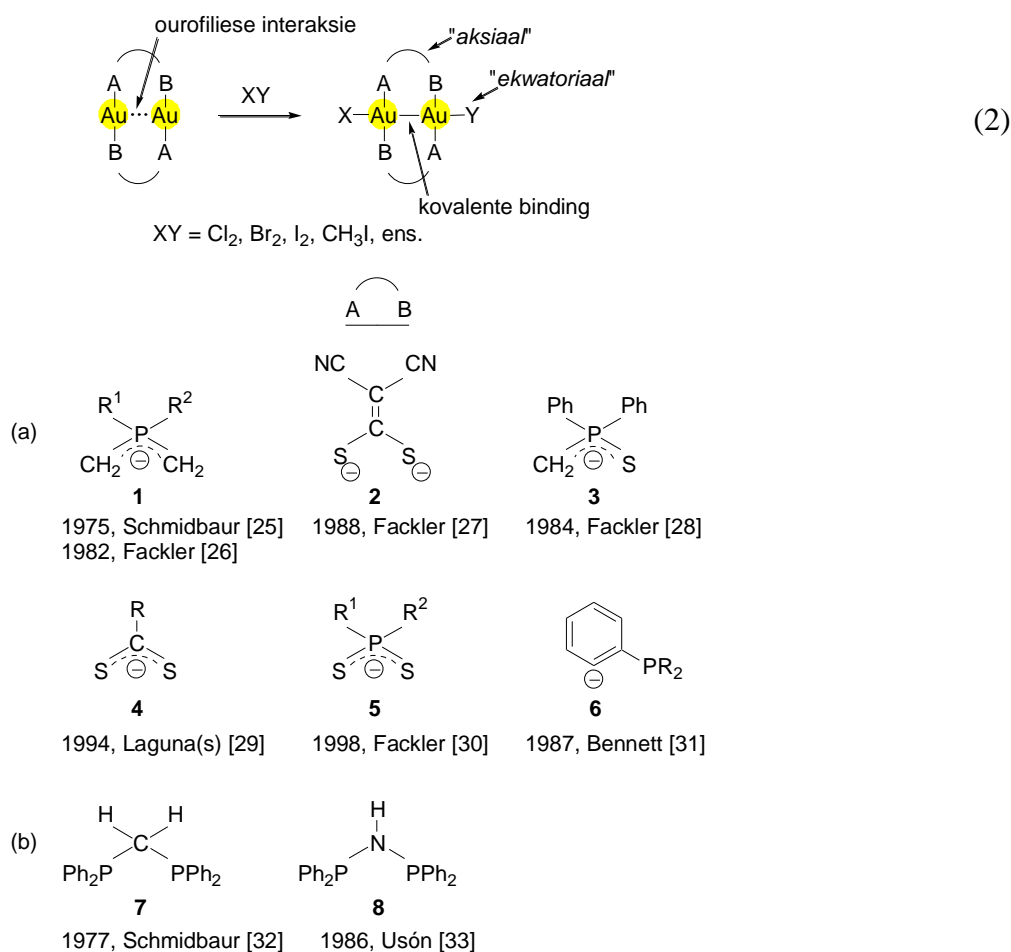
die ooreenkomstige viergekoördineerde  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse omskep word. Hierin is die twee goudatome deur middel van diskrete kovalente bindings gekoppel. 'n Generiese vergelyking vir die proses, asook voorbeelde van die belangrikste ligande wat destyds gebruik is, verskyn in Figuur 3. Sommige produkte het slegs een  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}$ -ligand bevat ( $\text{A} = \text{B}$ , of  $\text{A} \neq \text{B}$ ), maar hulle word nie hier verder bespreek nie.

Die kennis wat teen 1999 op hierdie gebied ingesamel is, word volledig in onafhanklike oorsigsartikels deur Schmidbaur [22, 34] en die Laguna-broers [14(b)] saamgevat. Ligande van tipe **1** kom die algemeenste voor. Wanneer sulke bidentate ligande monodentaat aan elk van twee goudatome bind, funksioneer hulle formeel as dimetiliedfosfoniumanione. Sodoende word die aanvanklike  $\text{C}^{\text{I}}\text{P}^{\text{I}}\text{C}$ - $\pi$ -delokalisasie in die gedeprotoneerde fosfoniumilied,  $[\text{R}_2\text{P}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2]^-$ , opgehef en die goudatome in die gevormde  $\text{Au}^{\text{II}}$ -ringverbinding dra (sonder inagnome van groepe X en Y) geen formele lading nie. Kationiese ladings kom op die P-atome voor. Gevormde produkte met brugligande soos **1–8** (Figuur 3) is deeglik ondersoek ten opsigte van hul strukture, bindingseienskappe, isomeriese vorme, konformasies en konfigurasies, reaktiwiteite en kwantumchemiese beskrywing. Hulle dien tereg as prototipes waarteen latere nuwe toevoegings tot die uitgebreide familie sikliese  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -komplekse gemeet kan word. Die resultate wat verkry is, word nie hier weer volledig beskryf nie, maar sommige bevindings is wel ter sake ten opsigte van latere resultate wat gedurende die oorsigstydperk van hierdie artikel (2000–2015) verkry is. Enkele belangrike gevolgtrekkings uit die vroeëre ondersoeke word derhalwe hier onder kortliks opgesom [14, 22, 34–37]:

- i. Anioniese, dianioniese (Figuur 3(a)) en neutrale ligande (Figuur 3(b)) kan gebruik word.
- ii. Volgens die HSSB-beginsel is alle donoratome “sag”.
- iii. Gemengde ligande is ook aanwendbaar; dubbelgebrugde komplekse is meer algemeen as enkelgebrugdes; X kan dieselfde as Y wees of daarvan verskil.
- iv. Die X–Au–Au–Y-ketting is lineêr aaneengestremmel en die 8-lidring-komplekse kan beide boot- en stoelkonformasies aanneem; die konfigurasie om die goudatome is vierkantvlaklig. Konvensioneel word 'n koördinasieposisie op die verlenging van die Au–Au-as as *ekwatoriaal* bestempel (vergelyst 2).
- v. Die Au–Au-afstand in die  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse is betekenisvol korter (0,2 – 0,3 Å) as in die  $\text{Au}^{\text{I}}$ -uitgangsverbindinge.
- vi. Kop-aan-kop- of kop-aan-stert-rangskikkings wat in die  $\text{Au}^{\text{I}}$ -uitgangstowwe met verskillende donorgroepe voorkom, bly behoue in die  $\text{Au}^{\text{II}}$ -produkte na oksidatiewe addisie.
- vii. Die meeste gerapporteerde komplekse is onstabiel in oplossing en die disproporsioneringsprodukte wat sodoende ontstaan, is gemengde  $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -komplekse, waarin die aanvanklike ringstruktuur in baie gevalle nogeens behou word.
- viii. Na bewering oefen groepe X en Y (wat *ekwatoriaal* geplaas is) 'n betreklik klein, maar meetbare invloed uit op die  $\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}$ -bindingslengte en laasgenoemde word korter as  $\text{X}=\text{Y}$  verander van I na Cl, dus as die elektronegatiwiteit van die ligand

toeneem. Daarteenoor het die fragment bestaande uit brugligande en die [Au–Au]-eenheid 'n duideliker "trans-invloed" op die bindingslengtes van hierdie ekwatoriale ligande.

- ix. Weens laasgenoemde invloed word X en Y kineties gelabiliseer ("trans-effek") om 'n groot aantal substitusiereaksies moontlik te maak; uiters labiele tht-komplekse (tht = tetrahidrotiofeen) kan sodoende gevorm en verder onder milder reaksietoestande aangewend word.
- x. Komplekse met gemengde brugvormende ligande word gewoonlik deur aanvanklike ligandskommeling ("scrambling"), wat plaasvind indien twee verskillende simmetriese uitgangskomplekse van Au<sup>I</sup> gemeng word, berei; daarna volg die oksidatiewe addisie.



**Figuur 3. Vorming van sikliese Au<sup>II</sup>-komplekse vanuit sikliese Au<sup>I</sup>-verbindinge (vergelyking 2); voorbeelde van ligande A<sup>A</sup>B: (a) anionies, (b) neutraal.**

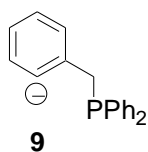
Die afgerondheid van die genoemde resultate, soos breedvoerig in die reeds gemelde oorsigsartikels bespreek, kan dalk die indruk skep dat die navorsing op gebrugde dikernige Au<sup>II</sup>-komplekse teen die jaar 2000 afgehandel was. Dit is geensins die geval nie. Intendeel, 'n aantal belangrike bevindings is sedertdien gerapporteer, wat ruimte vir verdere ondersoek skep en selfs toepassingsmoontlikhede inhou.



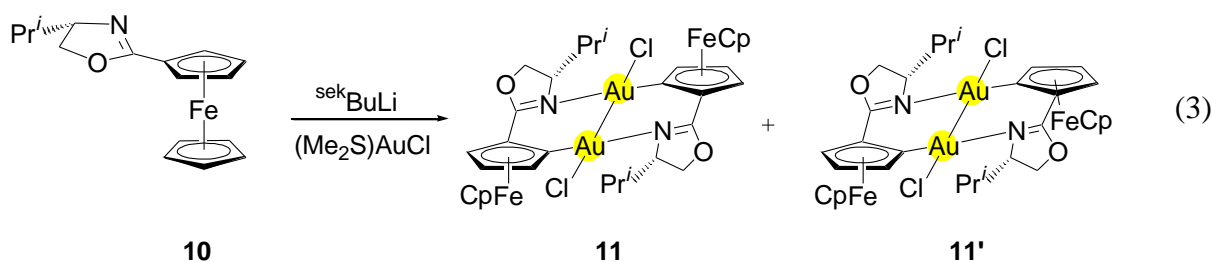
b. Meer onlangse bydraes

Bennett en sy medewerkers sit na die eeuwisseling hul navorsing op sikliese *orto*-gemetalleerde (kyk **6** hier bo)  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -komplekse voort [38]. In ooreenstemming met vroeëre bevindings waarin gedeprotoneerde iliede die brugfunksie vervul, rapporteer hulle 'n afname in die Au–Au-afstand,  $r_{\text{Au}_2}$ , eweredig aan die elektronaantrekkende vermoë van die aksiale ligande:  $r_{\text{Au}_2}(\text{NO}_3^-) < r_{\text{Au}_2}(\text{RCOO}^-) < r_{\text{Au}_2}(\text{Cl}^-) < r_{\text{Au}_2}(\text{Br}^-) < r_{\text{Au}_2}(\text{I}^-)$ . Subtiële invloede bepaal hierdie variasies [36].

Pogings om sikliese 10-lidring- $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -komplekse te berei uitgaande van ligande soos **9** was onsuksesvol; slegs  $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^{\text{III}}$ -komplekse is geïdentifiseer en geïsoleer [38] (kyk punt vii hier bo).



Deur opties aktiewe oksasoliniel-gesubstitueerde ferroseen (**10**) te deprotoneer is baie onlangs 'n anioniese C<sup>N</sup>-ligand geskep wat probleemloos 'n dikernige, 10-lidring- $\text{Au}^{\text{I}}$ -kompleks deur substitusie lewer [39]. In teenwoordigheid van 'n oormaat  $[(\text{Me}_2\text{S})\text{AuCl}]$  as oksideermiddel en goudbron vorm twee struktuurisomere van  $\text{Au}^{\text{II}}$  (**11** en **11'**, vergelyking 3). Onder gekontroleerde toestande kan die reaksie ook diastereoselektief uitgevoer word, o.a. deur  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  as oksideermiddel te gebruik. Die redoksgedrag van die uitgangstowwe sowel as die produkte is elektrochemies bestudeer.



Waarskynlik die belangrikste onlangse reeks bydraes is afkomstig uit Fackler se laboratorium, waar die chemie van sikliese  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -verbindings met amidinaat- en die verwante guanidinaatligande ondersoek is. Hierdie klas veeldoelige, bidentate, N-donor-koördineerders is welbekend. Hulle is aanvanklik ontwikkel as alternatiewe tot siklopentadiënielgebaseerde  $\pi$ -ligande. Elementkatione dwarsoor die periodieke tabel kan daarmee gekomplekseer word, en toepassings in homogene katalise is bekend [40]. Tog was tot onlangs geen goudkomplekse daarvan geïsoleer nie.

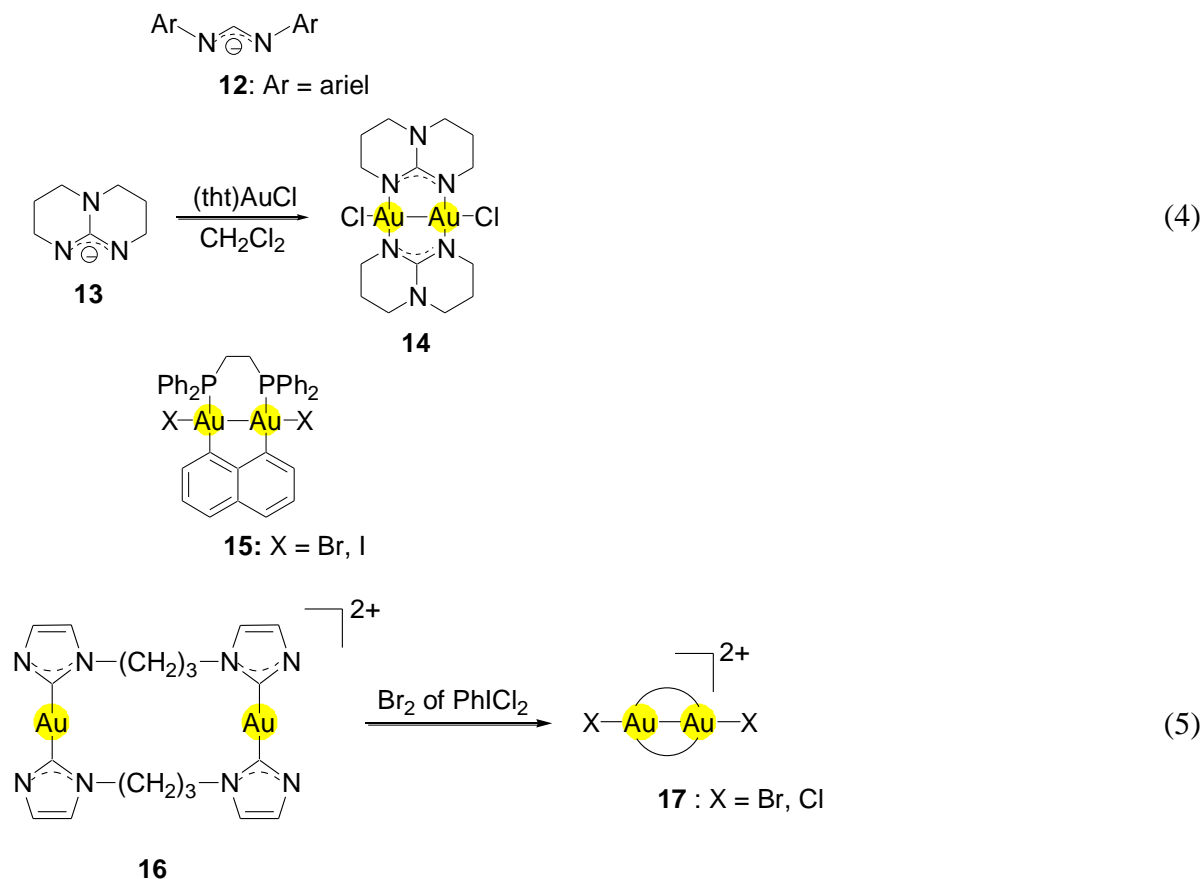
Fackler het die geleentheid aangegryp om verskeie nuwe sikliese komplekse van  $\text{Au}^{\text{II}}$  hiermee te maak [41–43]. Sodoende ontstaan ook die eerste  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse wat deur N-donor-ligande gestabiliseer word. 'n Generiese amidinaatligand word as **12** getoon en vergelyking 4 beskryf die bereiding van 'n guanidinaatkompleks **14** uit die ligand **13**, deur oksidasie met  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Kenmerkend aan hierdie verbindings is hul helder kleure wat varieer van oranje na bruin – ander sikliese  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -komplekse is meestal liggeel. Die MO-skemas van die N<sup>^</sup>N-amidinaat verskil betekenisvol van komplekse met tipiese sagte donoratome en hul Au–Au-bindingsafstande is ook korter. In die verwante guanidinaatverbinding **14** is die afstand besonder kort: 2,4752(9) Å [44]. Dis opmerklik dat uit die wye reeks sikliese  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -komplekse wat reeds bekend is, slegs die gedeprotoneerde iliedkomplekse van Schmidbauer en sekere amidinaatkomplekse met MeI reageer om na isoleerbare onsimmetriese  $[(\text{alkielhalied})\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -komplekse geoksideer te word [45].

Fackler en medewerkers [46] berei die eerste kompleks van  $\text{Au}^{\text{II}}$  wat F<sup>-</sup>-ligande in die aksiale posisies bevat. In hierdie amidinaatverbinding is die Au–Au-afstand langer as in die ooreenstemmende Cl<sup>-</sup>-verbinding. F<sup>-</sup>-ligande gedra hul dus nie “normaal” in terme van hul hoë elektronegatiwiteit en die bogenoemde reeks nie (kyk ook punt viii).

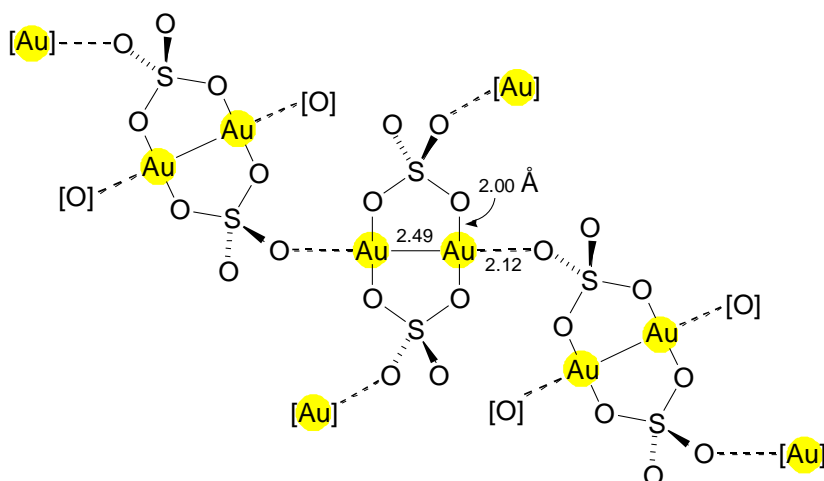
Onlangs is ’n 9-lidring-dikarbanioonkompleks van  $\text{Au}^{\text{I}}$  deur Mohr en medewerkers [47] bekendgestel. Afhangende van die halogeen wat gebruik is, kon bruin tot rooi  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse (**15**) deur oksidatiewe addisie verkry word. Die produkte ondergaan selfredoks in oplossing.

Tubaro en medewerkers [48] kon vir die eerste keer ’n reeks dikarbeenligande gebruik om ’n simmetriese  $\text{Au}^{\text{I}}$ -kompleks, **16**, te berei en het dit vervolgens met  $\text{Br}_2$  of  $\text{PhICl}_2$  geoksideer. Slegs met ’n 3C-brug tussen die twee gekoppelde stikstofatome (vergelyking 5) is die  $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{I}}$ -afstand kort genoeg om onder gekontroleerde omstandighede die vorming van 16-lidring- $\text{Au}^{\text{II}}$ -derivate, **17**, te fasiliteer [49, 50]. In die bromoverbinding is die  $\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}$ -bindingslengte 2,584(2) Å. Beide produkte is onstabiel in oplossing.



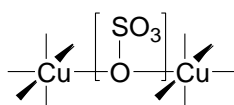
Enkele wateroplosbare, sikliese, dikernige  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse word later bespreek.

Soos tevore kortliks genoem, is tot onlangs nog algemeen deur handboekskrywers aangeneem dat  $\text{AuSO}_4$  (**18**) 'n dubbelsout  $\text{Au}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Au}_2(\text{SO}_4)_3$  is. In 2001 kon Wickleder [51] kristallografies aantoon dat die sulfaatione in die rooi kristalle van die watervrye verbinding effektief as brugvormde ligande in sikliese  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -komplekse optree en sodoende disproporsionering na  $\text{Au}^{\text{I}}$  en  $\text{Au}^{\text{III}}$  in die vaste toestand verhoed. Die unieke sentrale sikliese eenheid (Figuur 4) waartoe elke  $[\text{O}_2\text{SO}_2]^{2-}$ -groep effektief een negatiewe lading en vier elektrone bydra, behoort tot die familie ligande wat hier bo (kyk weer Figuur 3) bespreek word, maar die hele ensemble is totaal anorganies van aard. Twee verdere sulfaatione bewerkstellig vierkantvlakkige koördinasie rondom elke goudatoom en balanseer die netto lading daarop terwyl beide terselfdertyd as anioniese chelerende  $\text{O}^{\wedge}\text{O}$ -ligande vir aanliggende  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -eenhede optree. Onwillekeurig herinner die unieke samestelling aan Werner se klassieke, totaal anorganiese kompleks, *tris*[tetraamien- $\mu$ -dihidroksokobalt<sup>III</sup>]kobalt<sup>III</sup>, wat hy 100 jaar gelede moes maak om sy kritici te oortuig dat asimmetrie, en dus optiese aktiwiteit van komplekse, nie van aanwesige C-atome afkomstig is nie, maar op die absolute konfigurasie van sulke komplekse berus [52].



**Figuur 4. Die struktuur van  $\text{AuSO}_4$ , **18**.**

In teenstelling met die voorkoms van  $\text{Au}^{\text{II}}$  as gebrugde  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -fragmente in  $\text{AuSO}_4$ , verskil die metaalkoördinasiesfeer in die sulfate van die ander muntingselemente, koper en silwer, betekenisvol daarvan. Terwyl in swart  $\text{AgSO}_4$  twee  $\text{SO}_4^{2-}$ -groepe bidentaat aan een  $\text{Ag}^{\text{II}}$ -ioon bind om vierkantvlakkige koördinasie te gee, koördineer die orige O-atome monodentaat aan ander silwerione. Brûe tussen die  $\text{Ag}^{\text{II}}$ -katione is van die  $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ -tipe [53]. Kleurlose  $\text{CuSO}_4$ , daarenteen, kristalliseer as versteurd-oktaëdriese kopereenhede waarin sommige van die omringende suurstofatome direk brûe vorm met aanliggende  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -ione [54, 55]:

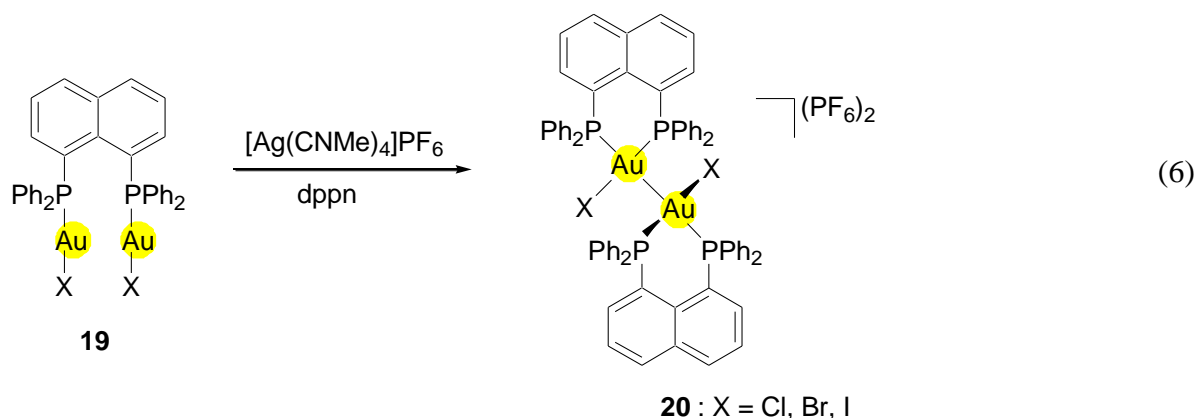


Tot dusver is nog geen bevredigende verklaring gevind vir die bevinding dat slegs  $\text{Au}^{\text{II}}$  geredelik Au–Au-bindings vorm terwyl sodanige kovalente bindingsvorming nie by  $\text{Cu}^{\text{II}}$  of  $\text{Ag}^{\text{II}}$  voorkom nie. Die verskynsel hou waarskynlik onder andere verband met die effektiwiteit waarmee die een-elektron-bevattende d-orbitale van twee  $\text{M}^{\text{II}}$ -eenhede onder gegewe koördinasietoestande kan oorvleuel.

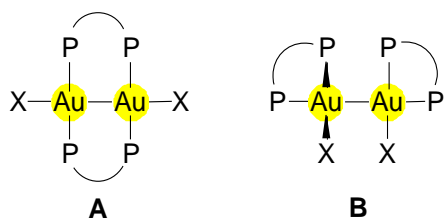
## 2. Ongebrugde $[\text{Au}^{\text{II}}\text{–Au}^{\text{II}}]$ -komplekse

Yam en medewerkers het 'n ditopies-gekoördineerde fosfienkompleks as uitgangstof in hul ondersoek gebruik en kon sodoende die eerste voorbeelde van ongebrugde, dikernige  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse isoleer en karakteriseer. Reeds in 1996 [56], en meer uitgebreid in 2001 [57], toon hulle dat  $[(\text{dppn})(\text{AuX})_2]$  (**19**; dppn = 1,8-bis(difenielfosfino)naftaleen) nie, soos verwag kan word, met  $\text{Ag}^{\text{I}}$  en addisionele dppn reageer om 'n dikernige, 12-lid-diurosiklus van die tipe soos in vergelyking 2 getoon te lewer nie, maar dat die redoksreaksie wel plaasvind om koördinasie-isomere daarvan, nl.  $[(\text{dppn})\text{AuX}]_2$  (**20**, vergelyking 6) te vorm.

Kenmerkend aan dié klas verbindings is die diep-pers kleur met  $\text{X} = \text{Cl}$  of  $\text{Br}$  (die kleur met  $\text{X} = \text{I}$  word nie vermeld nie). Die Au–Au-bindingslengtes van ca. 2,6 Å is nagenoeg vergelykbaar met dié in die meeste bekende gebrugde  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse. Die chloro- en bromokomplekse het duidelik korter Au–Au-bindingsafstande (2,611 en 2,604 Å) as die jodo-analoog (2,640 Å), gedeeltelik in ooreenstemming met die vroeëre bevinding vir die rol van *ekwatoriale* haloligande in gebrugde  $[\text{Au}^{\text{III}}\text{–Au}^{\text{II}}]$ -komplekse (kyk punt viii, afdeling 1). Die drie haloverbindings is die eerste voorbeelde van  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse wat luminesseer. Emissie-energieë by 72 K neem toe in die reeks  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ .



Vereenvoudigde voorstellings van die hipotetiese (**A**) en werklike (**B**) produkte word in Figuur 5 getoon. Sowel die groter “byt” van dppn in vergelyking met ligande soos **1–8** (drie C-atome tussen twee P-donors teenoor een in die reeds genoemde reeks ligande) as die gebruik van  $\text{Ag}^{\text{I}}$  in plaas van 'n halogeenoksidant het tot die vorming van die nuwe isomeriese produkte aanleiding gegee. Die belangrikste implikasie is dat die  $\text{Au}^{\text{II}}$ -atome in die produk nie meer deur 'n ditopiese ligand digby mekaar gehou word nie en dat een van die P-donoratome in die ligand wat nou bidentaat koördineer, die konvensionele *ekwatoriale* posisie (vergeljking 2) beset. Verskeie ander variante van die tipe koördinasie wat in **B** voorkom, is onlangs bekendgestel.

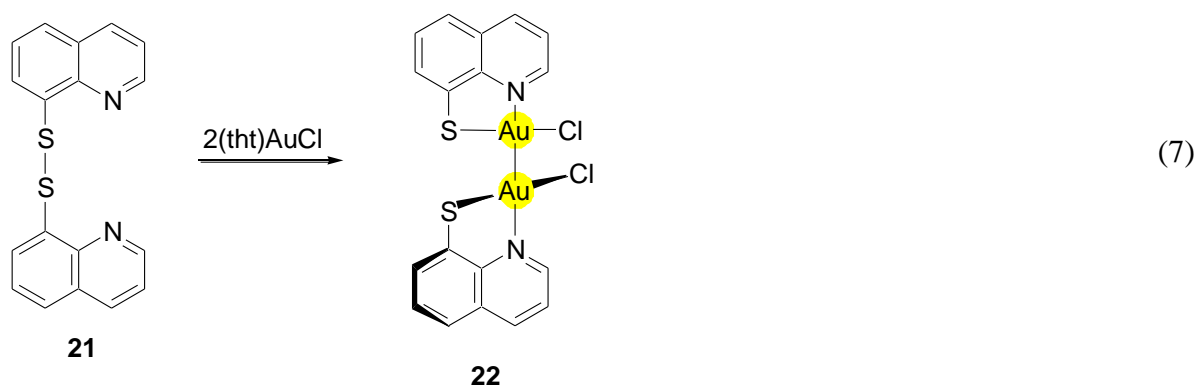


**A** Hipotetiese produk soos in vergelyking 2

**B** Isomeriese Yam-produk

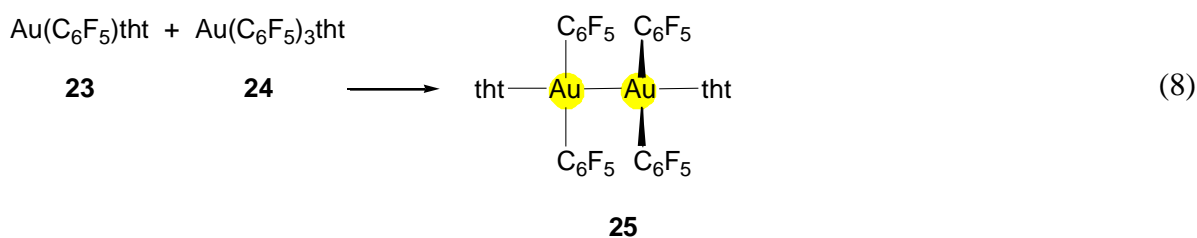
### Figuur 5. Produkte wat uit die reaktante in vergelyking 6 sou kon ontstaan.

'n Disulfied van kinolien (**21**) is deur Yurin en medewerkers [58] gebruik om 'n labiele  $\text{Au}^{\text{I}}$ -kompleks te oksideer en dan by wyse van die gevormde anioniese  $\text{N}^{\wedge}\text{S}$ -ligand bidentaat aan elk van twee  $\text{Au}^{\text{II}}$ -kerne in die donkerbruin produk, **22** (vergeelyking 7) te bind. Die Au–Au-afstand (2,5 Å) in hierdie neutrale kompleks is ietwat korter as in die voorafgaandes.



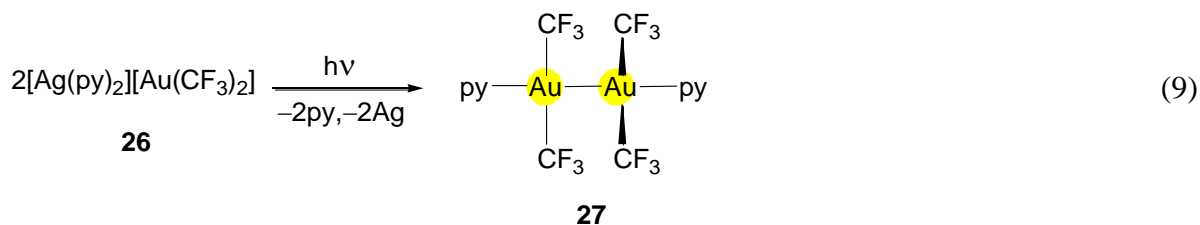
Alhoewel die produk **22** tot dieselfde breë klas verbindings as **20** behoort, verskil die ligande in hul donoratome en lading, en die produkte in die grootte van die gevormde chelaatringe (5-lidring in **22** teenoor 6-lid in **20**).

Slegs monodentate ligande is in die volgende twee komplekse aangewend om die  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -fragment te stabiliseer. Komproporsionering (die omgekeerde van disproporsionering) met ligandoordrag is in die Raubenheimer-groep [59] gebruik om 'n produk, **25**, wat die “Spaanse ligande”, stabiliserende  $\text{C}_6\text{F}_5$  en labiele tht bevat, uit die bekende uitgangstowwe **23** en **24** te berei (vergeelyking 8). Die twee  $[(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Au}(\text{tht})]$ -eenhede is nagenoeg ortogonaal ten opsigte van mekaar geplaas.

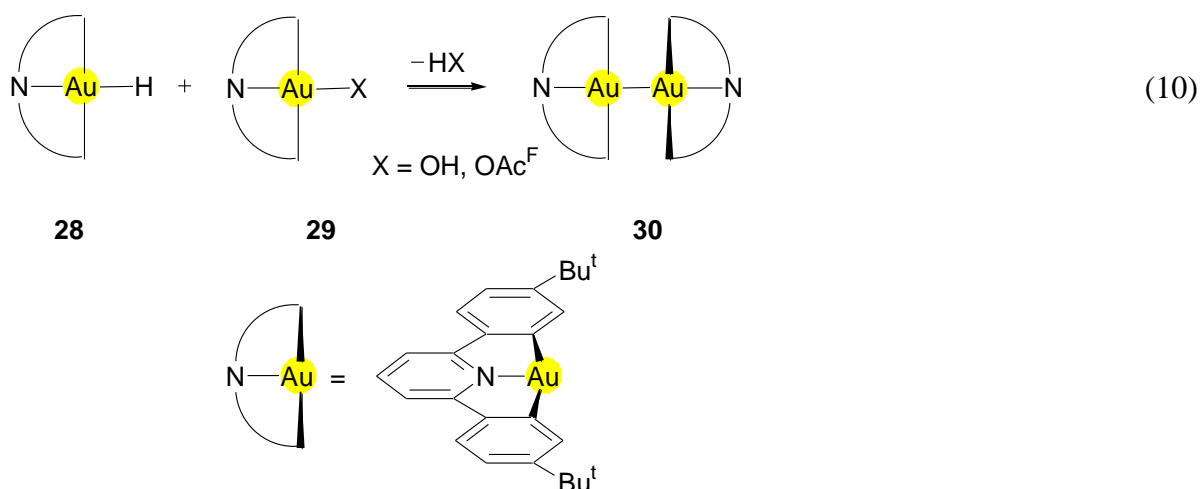


Tyrra en Methur en hul medewerkers [60] rapporteer 'n  $\text{Au}^{\text{II}}$ -kompleks waarin die dikernige produk ook *aksiaal* (in terme van die konvensie in vergelyking 2; kyk ook punt iv hier bo) deur gefluorineerde karbanione gestabiliseer word, terwyl neutrale piridienmolekules ( $\text{Au}$ –

Au)-gebonde, in die gedefinieerde *ekwatoriale* posisies voorkom (vergelyking 9). Produk **27** is onstabiel in oplossing en die disproporsionering daarvan is – soos dié van die voorafgenoemde  $[(C_6F_5)_4Au_2(tht)_2]$ -kompleks – met behulp van  $^{19}F$ -KMR-spektroskopie gevolg. Interessant genoeg behels die sintese ook (soos in vergelyking 6) die oksidasie van 'n  $Au^I$ -fragment deur  $Ag^I$  (beide metale is teenwoordig in **26**). Die selfredoksreaksie is fotolities gekataliseer.



Nie net ontdek Bochmann en medewerkers [61] 'n metode vir die bereiding van die eerste termies-stabiele  $Au^{III}$ -hidriedkompleks (**28**) nie, hulle bevind ook dat hierdie  $C^{\wedge}N^{\wedge}C$ -gestabiliseerde verbinding deur middel van reduktiewe kondensasie (die omgekeerde van oksidatiewe addisie) met die hidroksiedkompleks waaruit dit gevorm het (**29**), of met 'n ooreenkomstige trifluoroasetaat (vergelyking 10), 'n nuwe tipe ongebrugde, dikernige  $Au^{II}$ -kompleks (**30**) vorm.



Die omsetting is geïnterpreteer in terme van 'n  $Au^{III}$ -hidriedkompleks wat as protondonor optree. Sodoende word formeel twee elektrone deur die aanvanklike  $H^-$ -ligand beskikbaar gestel ten einde die twee  $Au^{III}$ -sentra na radikaliese  $Au^{II}$ 's te reduseer. Laasgenoemde vorm dan 'n  $Au^{II}$ - $Au^{II}$ -binding deur van hul ongepaarde elektrone gebruik te maak. Die Bochmann-produk het die kortste bindingslengte ( $2,4941(4)\text{\AA}$ ) van alle bekende  $Au^{II}$ -komplekse. Dieselfde verbinding kan ook suksesvol uit ander, minder eksotiese,  $Au^{III}$ -verbindings,  $[(C^{\wedge}N^{\wedge}C)Au-Y]^{+/0}$  ( $Y = SMe_2, OAc^F$ ) deur gekontroleerde  $1e^-$ -oksidasie met  $Cp_2Co$  berei word. Die dikernige  $Au^{II}$ -produk (**30**), in teenstelling met al die voriges, is termodinamies stabiel en disproporsioneer nie eers in oplossing nie.

### Kwantumchemiese berekeninge

'n Bindingsenergie van benaderd  $200 \text{ kJ mol}^{-1}$  is onlangs deur Xiong en Pyykkö [62] vir die eenvoudige  $Au_2^{II}$ -komplekse  $[(py)_2Au_2X_4]$  ( $X = H, F, Cl, I$  en  $CF_3$ ; kyk vergelyking 9) bereken volgens verskeie gevorderde kwantumchemiese metodes. Die energie varieer in afhankelijkheid

van X. Hulle analise toon dat die  $\text{Au}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{II}}$ -binding toegeskryf kan word aan 'n ongewone, wedersydse oorvleueling van een-elektron-hibriedorbitale van die tipe  $6s6p5d_{xy}$ . Bochmann en medewerkers [63] het met behulp van DFT-modellering 'n ooreenstemmende bindingsenergie van  $225 \text{ kJ mol}^{-1}$  vir sy stabiele knyptangkompleks ("pincer complex") **30** bereken. Aan die hand van noukeurige elektrochemiese eksperimente beraam hierdie outeurs met ignorering van enige entropiebydraes 'n waarde van  $198 \text{ kJ mol}^{-1}$ , wat baie goed met Xiong en Pykkö se resultaat ooreenstem alhoewel die komplekse wat gebruik word, verskil. Dis opvallend dat laasgenoemde outeurs se berekende  $\text{Au-Au}$ -afstande vir die piridienbevattende  $\text{Au}_2^{\text{II}}$ -komplekse (soos o.a. **27**) sistematies afneem met toenemende elektronegatiwiteit van die *aksiale* (volgens die strukturele konvensie in vergelyking 1) ligande X vir  $X = \text{I}$  tot F. Dié resultaat vir haliedligande klop met die reeds 'n paar keer gemelde invloed van X as *ekwatoriale* ligand op  $\text{Au-Au}$ -bindingslengtes [27, 39], afgesien van die uitsondering met  $X = \text{F}$  wat by amidinaatkomplekse voorkom [46]. Waarom die modelsisteem met  $X = \text{H}$  die kortste afstand toon, is onduidelik.

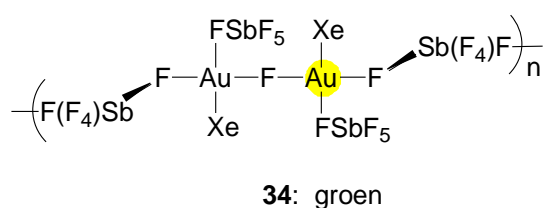
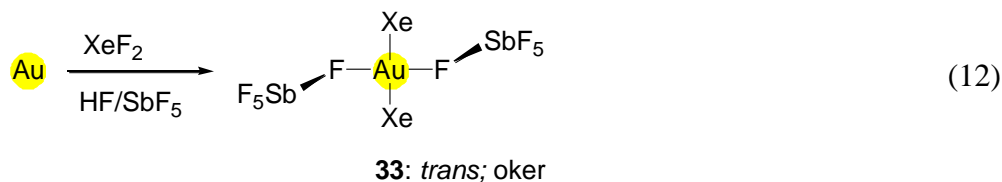
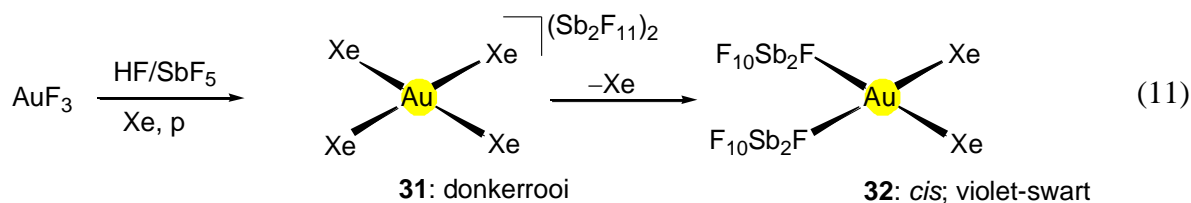
### 3. Monokernige $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse

Soos in die inleiding genoem, verskyn die eerste postulate rakende die vorming van monokernige  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse en hul gepaardgaande ligandkonfigurاسies reeds in die laat 1950's en 1960's. Daarna is aanvanklik veral op komplekse van polifunksionele tiolate- en ander S-donor-ligande gekonsentreer [14b]. Die baanbrekerswerk van Bartlett en medewerkers [64], massaspektrometriese ondersoeke van Schwarz en medewerkers [65] en die teoreties-gebaseerde voorspellings van Pyykkö [66, 65] vorm almal deel van die internasionale chemiese voorspel wat uiteindelik op die isolasie van xenonokomplekse van  $\text{Au}^{\text{II}}$  uitloop.

Na 2000 het die belangrikste ontwikkelinge gesentreer om kompleksstelsels waarin onderskeidelik die donoratome Xe (atomies), S (neutraal in tiakrooneters, anionies in klassieke chelerende ligande) en N (in porfiriene), 'n stabiliserende rol vir  $\text{Au}^{\text{II}}$  vervul.

#### a. Xe-komplekse van $\text{Au}^{\text{II}}$

Die isolasie en karakterisering van vier verskillende vierkantvlakkige  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse wat almal Xe as ligand bevat (Figuur 6), was 'n meevaller [67, 68]. Die eerstes het onverwags gevorm tydens pogings om  $\text{AuF}$  in supersuur media te maak. Gedurende die eerste reaksie in vergelyking 11 tree Xe as 'n milde reduseermiddel op. Die supersuur medium is noodsaaklik. As die suurheid dan verlaag word, vorm dichroëtiese kristalle van **32**. Gedurende die vorming van termies-onstabiele **33** volgens vergelyking 12, funksioneer  $\text{XeF}_2$  as oksideermiddel. In die tetra-xenono- en *cis*-dixenonokomplekse (**31** en **32**) koördineer  $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ -anione verskillend. Terwyl in eersgenoemde F-atome van twee sulke teenione swak bind om 'n verstoord-oktaëdriese rangskikking om die metaal te gee, vorm dieselfde anione in laasgenoemde en stabielste kompleks 'n sterker binding en kom binne die eerste koördinasiesfeer voor. In 'n ander verbinding van die tipe *trans*- $[(\text{XF})_2\text{AuXe}_2]$  (**33**) is  $X = \text{F}_5\text{Sb}$  en nie  $\text{F}_{10}\text{Sb}_2$  soos in **32** nie. Die groen kompleks (**34**) wat by laer Xe-druk geïsoleer kon word, bestaan uit aaneengestrengelde, F-gebrugde dikernige goudfragmente.  $\text{SbF}_6^-$  figureer hier beide in monodentate en in brugvormende hoedanigheid. Later is ook Xe-komplekse van  $\text{Au}^{\text{I}}$  en  $\text{Hg}^{\text{II}}$  berei en gekarakteriseer [69].



### Figuur 6. Die vier bekende Xe-komplekse van Au<sup>II</sup>.

#### b. S-donorkomplekse van Au<sup>II</sup>

Amper 40 jaar nadat die groen kompleks  $(\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N})_2[\text{Au}(\text{mnt})_2]$  (**I**, Figuur 1) vir die eerste keer geïsoleer is, is die struktuur daarvan in Kirmse se laboratorium [70] X-straalkristallografies bepaal en die aanvanklike struktuurvoorstelle van Waters en Gray [17] sodoende bevestig. In kristallyne vorm is die kompleks maande lank stabiel indien dit onder argon gestoor word.

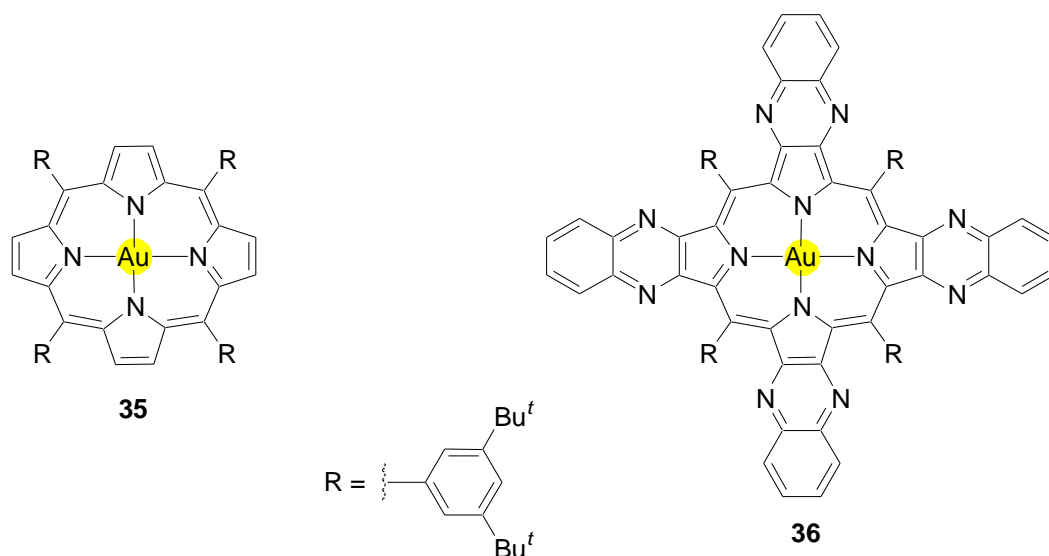
Na die reeds genoemde suksesvolle bepaling van die eerste kristalstruktuur waarin Au<sup>II</sup> monomeries voorkom ( $\text{II} \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ , Figuur 2) [20], sit Schröder in samewerking met McMaster en andere sy navorsing op makrosikliese komplekse van Au<sup>II</sup> in later jare voort. Op grond van DFT-berekeninge en EPR-metings kon afgelei word dat die  $5d_{xy}$ -orbitaal van die sentrale goudatoom in  $[\text{Au}(\text{[9]aanS}_3)_2]$  ongeveer 30% tot die enkelvoudig-besette molekuleorbitaal (EBMO; Eng. SOMO) van die kompleks bydra. Die groter heterosikliese ligand,  $[\text{18]aanS}_3$ , vorm nie met Au<sup>II</sup> 'n isoleerbare kompleks nie [71]. Kristalle van  $[\text{Au}(\text{[9]aanS}_2\text{O})_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{MeCN}$  is net soos dié van die ooreenkomstige S-donor-kompleks  $[\text{Au}(\text{[9]aanS}_3)_2](\text{BF}_4)_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$  (Figuur 2) [72] berei. Dit bevat ook 'n kationiese kompleksioon wat as versteurd vierkantvlakkig beskryf is omdat die twee O-donoratome in die nagenoeg aksiale posisies op betreklik lang afstande ( $\text{Au} \cdots \text{O} = 2,718(2) \text{ \AA}$ ) van die sentrale metaal aangetref word. Dié makrosikliese kompleks is, soos sy eweknie met slegs S-donoratome, eweneens stabiel in die vaste toestand indien suurstof uitgesluit word, maar disproporsioneer in oplossing. Ander tiakrooneterkomplekse van Au<sup>II</sup> kon weens hul labiliteit in oplossing nie in suiwer vorm geïsoleer word nie [73, 71].



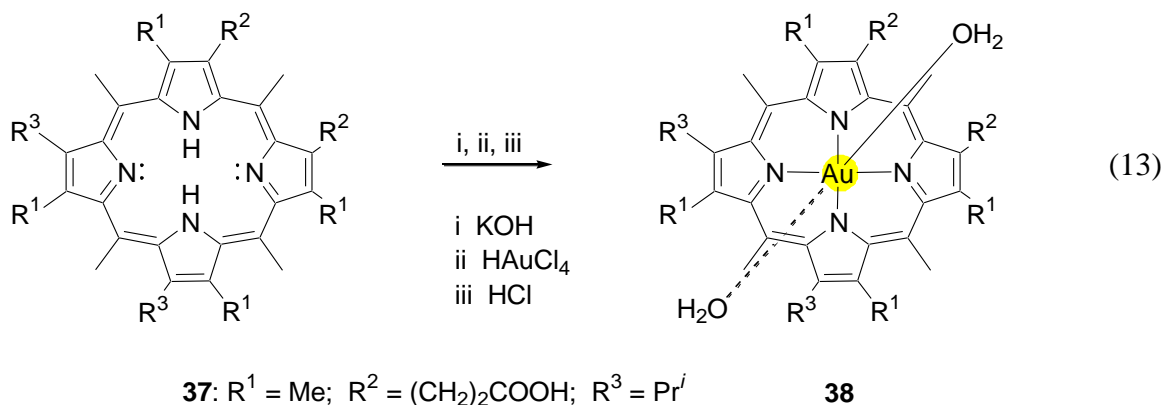
c. Au<sup>II</sup>-porfiriene

In 'n reeks artikels vanaf 2002 rapporteer Kadish, Crossley, Ou en ander [74–78] die elektroreduksie van Au<sup>III</sup>-porfiriënkomplekse om ooreenkomstige Au<sup>II</sup>-verbindings te vorm. Aanvanklik gebruik hulle redelik eenvoudige porfiriënrings om die goud te komplekseer en verhoog dan sistematies die kompleksiteit van substituentte, byvoorbeeld van **35** tot **36** (Figuur 7). Die werk het tot betekenisvolle ontwikkelinge in die sintetiese en analitiese chemie van hierdie klas verbindings gelei en demonstreer eenduidig dat elektrochemiese reduksie op die metaal self plaasvind en nie slegs op die makrosikliese ligandring, soos 'n geruime tyd op grond van eksperimentele [79] en teoretiese gegewens [80] aangeneem is nie.

Dis interessant dat verdere reduksie wel op die porfiriënring moontlik is ten einde 'n  $\pi$ -anioniese Au<sup>II</sup>-porfiriënradikaal en selfs daarna die dianioon te vorm [78]. Sommige reaksies gaan ook gepaard met protonering van die imien-N in 'n gekondenseerde kinoksaliënringsstelsel [81]. Nogtans kon, te midde van al hierdie verwickelinge, steeds net een stabiele Au<sup>II</sup>-porfiriënkompleks, die donkerviolet, diakwaverbinding **38**, analities suiwer geïsoleer word [82]. Die produk ontstaan uit die reaksie van 'n oormaat HAuCl<sub>4</sub> en die kommersiële porfiriëne **37** in basiese watermedium by verhoogde temperatuur, nadat die aanwesige karboksilaatgroepe aan die einde van die komplekseringsreaksie weer geprotoneer is (vergelyking 13). Kristallasie lewer die oktaëdries-omgewe Au<sup>II</sup>-produk met twee H<sub>2</sub>O-molekules wat loodreg op die porfiriëne-Au-vlak geposisioneer is. Die ongepaarde elektron is waarskynlik oor die hele porfiriëne-makrosiklus gedelokaliseer. Bruikbare kristalle vir enkelkristal-X-straaldiffraksie is ongelukkig nie verkry nie. Hierdie hematoporfiriënkompleks is vir sitotoksiteit en proapoptisiteit ten opsigte van kwaadaardige selle getoets. Veral teenoor die menslike T-sel, leukemia SKW-3, is dit hoogs aktief, terwyl die kompleks minder sitotoksies teenoor menslike niërselle (293T) reageer as die algemene maatstaf vir sulke toetse, cisplatien [83, 2].



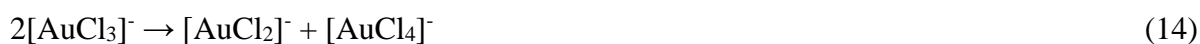
**Figuur 7.** Voorbeelde van porfiriënkomplekse van Au<sup>II</sup> wat in oplossing gekarakteriseer is.



#### 4. Die rol van $\text{Au}^{\text{II}}$ by die vorming van nanogoudpartikels deur bestraling

Na 2000 gaan heelwat navorsingsgroepe aktief voort om die rol van intermediere gedurende nanogoudvorming vanuit  $[\text{AuCl}_4]^-$  verder op te klaar [84].

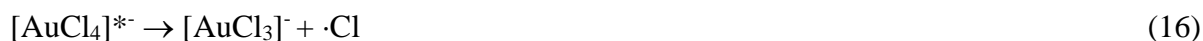
In 'n verbandhoudende studie waarin gebruik gemaak is van foto-elektronspetrokopie, massaspektrometrie en kwantumchemiese berekeninge om die disproporsionering van  $\text{AuCl}_2$  te bestudeer, vind Schröder en medewerkers dat terwyl die verbinding in die gekondenseerde fase disproporsioneer, dit in die gasfase termodinamies stabiel is [85]. Tevore (kyk inleiding) is reeds na die rol van die oplosmiddel in disproporsioneringsreaksies van  $\text{Au}^{\text{II}}$  verwys. Cundari en medewerkers [13b] het byvoorbeeld gerapporteer dat in teenstelling met Schröder se resultate, die disproporsionering in vergelyking 14, selfs ook in die gasfase, eksergonies is. Vervanging van  $\text{Cl}^-$ -ione deur neutrale ligande maak die reaksie endergonies, met vrye-energie-veranderinge wat strek van  $21,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  vir  $\text{MeNC}$  tot  $88 \text{ kJ mol}^{-1}$  vir  $\text{H}_2\text{O}$  as ligand.



Fotochemiese aktivering en reduksie van  $\text{Au}^{\text{III}}$  na  $\text{Au}^{\text{II}}$  deur die oplosmiddel, etileenglikol, by  $160^\circ\text{C}$ , is deur El-Sayed en medewerkers [86, 87] ingespan om goudnanopartikels vanuit  $\text{H[AuCl}_4]$  te vorm. Verder, in teenstelling met Fendler se vroeëre interpretasie [24] (kyk inleiding), waar net een disproporsionering ter sprake is, postuleer hulle 'n addisionele disproporsioneringsreaksie van  $\text{Au}^{\text{I}}$ , naamlik dié in Vergelyking 15, vir die vorming van  $\text{Au}^0$ .



Ook kan, volgens hierdie outeurs, glikolreduksie van al die oksidasietoestande hoër as nul goudvorming meebring. Ietwat onbevredigend beweer hulle dat die geaktiveerde tetrachlorokompleks  $[\text{AuCl}_4]^{*-}$  deur glikol gereduseer word, maar skryf die "reduksie" soos in vergelyking 16, wat op sigself reeds 'n selfredoksproses weens radikaalverlies verteenwoordig.



Dis ook belangrik om daarop te let dat terwyl Fendler se groep direkte bewyse vir die bestaan van  $\text{Au}^{\text{II}}$  kon aanvoer – soos ook Ghosh-Mazumbar en Hart [23] voor hulle – is die vorming

van Au<sup>II</sup>-spesies nie direk aangetoon in 'n daaropvolgende fotolitiese studie deur Harada en Einaga [88] of in die ondersoek van El-Sayed [87] nie.

Weber en sy medewerkers [89] het ook onlangs die fotoreduksie van [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> met die oog op nanopartikelsintese bestudeer. Geselekteerde ione is met UV-lig bestraal en dan geëvalueer. Ter vereenvoudiging van die aantal reaksies en interaksies wat in oplossing kan plaasvind, gebruik hierdie navorsers 'n uiters oorspronklike benadering deur met geïsoleerde molekules in die gasfase te werk. Elektrosproeispektroskopie is daarvoor ingespan. Die rol van 'n oplosmiddel is aan die hand van DFT-berekeninge benaderd gesimuleer. Belangrike verskille tussen die gas- en gekondenseerde fases het na vore gekom, in aansluiting by die reeds genoemde onafhanklike resultate van Schröder [85] en Cundari [13b] hier bo. [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> is byvoorbeeld 'n primêre produk in die gasfase terwyl [AuCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> in die gekondenseerde fase vorm en dan disproporsioneer om [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> en [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> te lewer. Hul eksperimentele bevindings bevestig grotendeels dié van Fendler. Dit dui verder daarop dat die fotolitiese reduksie van [AuCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> om [AuCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> of [AuCl<sub>2</sub>]<sup>-</sup> te vorm teruggevoer kan word na LMLO-oorgange (LMLO = ligand-metaal-ladingsoordrag; Eng. LMCT) gevolg deur die vroeër-gepostuleerde homolitiese bindingsbreking. Dit maak die reduksies energeties stimuleer- en manipuleerbaar. Oplosmiddels is nie essensieel vir die reduksieproses soos voorheen beweer is nie. Inteendeel, dit bemoeilik die bindingsdissosiasie en dus ook die verlangde reduksies.

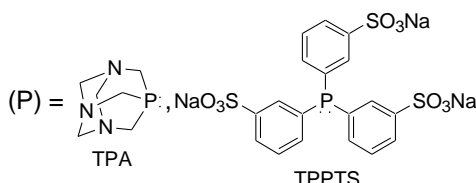
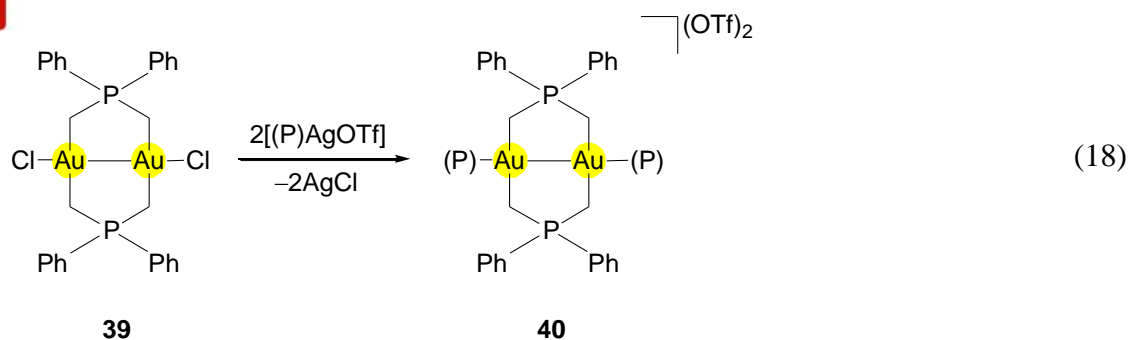
Die reduksie van Au<sup>III</sup> na nanogoud is verder UV-spektrofotometries in propanol met behulp van stralingschemie (γ- en pulsradiolise) ondersoek, ten einde die moontlike voorkoms van Au<sup>II</sup> in die oorgangstoestand te bepaal. Veel ingewikkelder prosesse as wat voorheen in water voorgestel is, is ontrafel. Die meganisme deur Belloni en medewerkers [90] gepostuleer behels onder andere as tussenstappe die gedeeltelike reduksie van Au<sup>III</sup> na Au<sup>0</sup> (voor trosvorming), wat dan met orige Au<sup>III</sup> komproporsioneer om Au<sup>II</sup> te vorm, soos in vergelyking 17 aangedui word (hul reaksie, ook 17 genommer, is waarskynlik foutief). Die verskillende Cl<sup>-</sup>-komplekse wat ongetwyfeld 'n rol speel, word nie aangedui nie.



Vorming van 'n dikernige [Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>]-produk wat dan na Au<sup>I</sup> en Au<sup>III</sup> disproporsioneer, is ook gepostuleer as onderdeel van die totale omsetting. Dit is die eerste keer dat kovalent-gebonde [Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>] in stralingschemie figureer. Hoe en in watter vorm die dikernige spesie gestabiliseer word, is nie bekend nie.

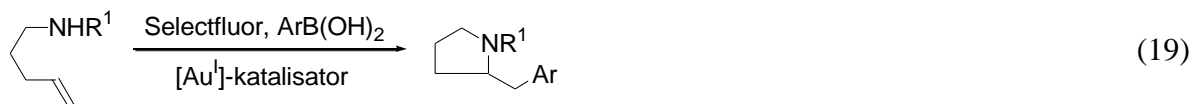
## 5. Au<sup>II</sup> in homogene katalise

In slegs twee omsettings is Au<sup>II</sup>-komplekse direk by homogene katalise betrek. 'n Reeks kationiese, wateroplosbare, sikliese Au<sup>II</sup>-komplekse is deur Laguna en medewerkers [91] met behulp van chloriedabstraksie en daaropvolgende fosfienkoördinasie vanuit [Au<sub>2</sub>{μ-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**39**) verkry (vergelyking 18). Die multifunksionele reaktant [(P)AgOTf] presipiteer nie net teenwoordige Cl<sup>-</sup>-ione nie, maar verskaf ook die nuwe *ekwatoriaal*-gekoördineerde ligand, (P), sowel as die teenioon, OTf<sup>-</sup> (OTf<sup>-</sup> = CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) in produk **40**.

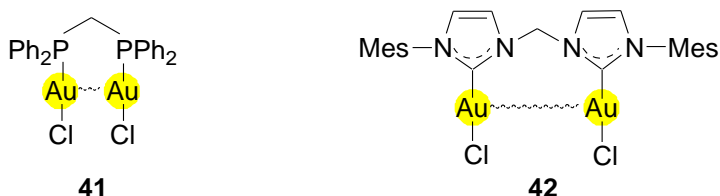


Ten spyte daarvan dat die produkte swak katalisatore vir die addisie van metanol aan asetileen is, is die resultate wat verkry is, nogtans belangrik, omdat dit toon dat isomeriserende disproporsionering in hierdie sikliese klas verbindings, selfs in oplossing, verhoed kan word deur die korrekte ligande ekwatoriaal in 'n heterometallasiklus aan te wend.

Goddard, Toste en medewerkers [92] het onlangs goudgekataliseerde oksidatiewe heteroarilering van alkene ondersoek. Die fluorineringsreagens Selectfluor (1-chlorometiel-4-fluoro-1,4-diasoniabisiklo-N-fluoro-tri-etileendiamonium-bis(tetrafluoroboraat)) tree as oksideermiddel op, en arielboorsuur as arielbron, en dikernige  $[dppn(Au^I Br)_2]$  is die katalisator in die proses (vergelyking 19).

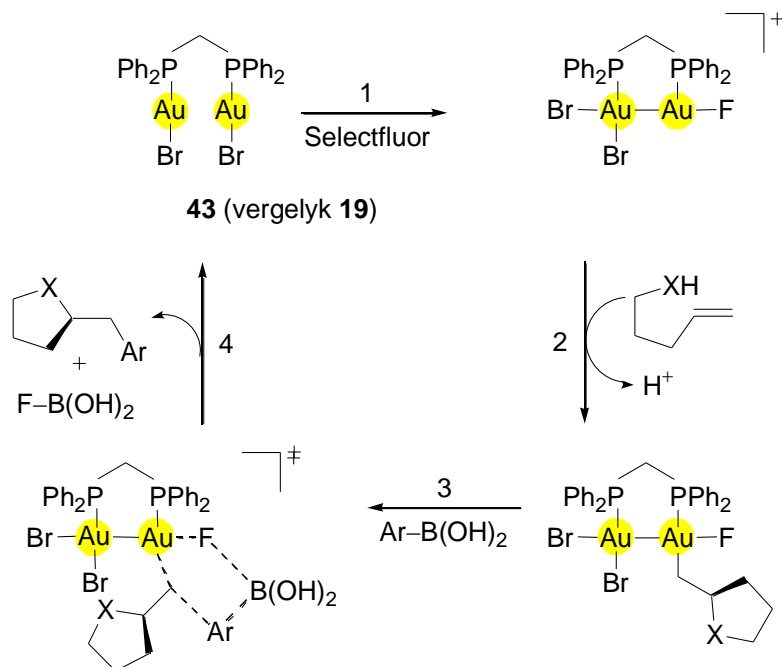


Sikliese voltammetrie asook DFT-berekeninge het bevestig dat bidentaats-gekoördineerde  $Au^I$ -komplekse wat *potensieel* in staat is tot intramolekulêre ourofiliese interaksie, bv. **41** en **42**, ten spyte daarvan dat sodanige interaksies nie noodwendig in die vaste toestand eksperimenteel waargeneem is nie, makliker geoksideer word as ander waarby sulke interaksie totaal uitgeskakel is. Eksperimentele en teoretiese resultate lei uiteindelik tot 'n meganistiese voorstel waarin (i) oksidasie van  $Au^I$  in die dikernige katalisator deur Selectfluor, (ii) aktivering van die alkeenfunksie, (iii) nukleofiele addisie en (iv) bimolekulêre reduktiewe eliminisie die belangrikste agtereenvolgende veranderinge verteenwoordig.



Met **43** as katalisator word die vereenvoudigde katalitiese siklus in Skema 1 voorgestel. Die twee kernkenmerke van die belangrikste oorgangstoestand is (a) die  $[Au^{II}-Au^{II}]$ -fragment daarin wat terselfdertyd 'n Au-F-binding bevat en (b) die geïmpliseerde rol van  $Ar-B(OH)_2$  wat meebring dat die organiese produk gearileer en nie gefluorineer word nie. Die verval van

die oorgangstoestand lei tot C–C-bindingsvorming. 'n Deurslaggewende en unieke element in die hele proses wat die energieversperrings vir al vier tussenstappe in die katalitiese siklus betekenisvol verlaag, is die vorming van 'n  $\text{Au}^{\text{II}}\text{--Au}^{\text{II}}$ -binding alreeds in die eerste stap, asook die verdere handhawing daarvan.



**Skema 1: Vereenvoudigde voorstelling van goudgekataliseerde bimetalliese heteroarilering van 'n alkeen: 1. oksidasie; 2. hetero-ourering; 3. arieloordrag; 4. bimolekulêre reductiewe eliminasiereaksie.**

## 6. Ander toepassings

Onlangs is  $\text{Au}^{\text{III}}$  (vanuit 'n  $\text{HAuCl}_4$ -oplossing) in DNS (verkry vanuit salmspermselle) ingebou ten einde vas te stel hoe laasgenoemde se elektroniese eienskappe daardeur beïnvloed sal word. Koördinasie geskied meestal aan die imien-N-atome van die N-basisse. In die produkte is onverwags die aanwesigheid van lae konsentrasies  $\text{Au}^{\text{II}}$  (sowel in monomeriese as in dimeriese vorm) met behulp van EPR-metings vasgestel [93].

$\text{Au}^{\text{II}}$  kon ook op 'n NaY-seolietdraer gestabiliseer word [94]. Nadat die  $[\text{Au}(\text{en})_3]^{3+}$ -kompleksie deur middel van kationuitruiling op die vaste stellasië aangebring is, is die goud deur verhoging in temperatuur na  $\text{Au}^{\text{I}}$  gereduseer. Behandeling met suurstof by temperature tussen 125 en 130°C lewer daarna geadsorbeerde  $\text{Au}^{\text{II}}$  (waarskynlik monomeries) in lae konsentrasie, asook goudnanopartikels. Sowel die etileendiamien as die seolietporieë dra daartoe by dat disproporsionering nie onder die gekose eksperimentele toestande plaasvind nie.

Die moontlikheid van supergeleiding in ioniese oksiede wat  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ag}^{\text{II}}$  of  $\text{Au}^{\text{II}}$  bevat, is aan die hand van verskeie teoretiese modelle bestudeer [95]. Die afwesigheid van hierdie verskynsel in materiale waarin laasgenoemde twee swaarder metale voorkom, is toegeskryf aan 'n te lae stabiliteit van intermedieë +2-oksidasietoestande. Sodoende word 'n gelokaliseerde ladingsdigtheidsgolf verkry, in teenstelling met die gesogte supergeleidende toestand waarin die ladings meer verspreid voorkom.

## 7. Gevoltrekkings en vooruitsigte vir die toekoms

In die lig van al die voorgaande resultate kan die vraag in die titel beantwoord word: “Beide – skaars sowel as afgeskeep”. Ongetwyfeld is gebrugde  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -komplekse besonder deeglik ondersoek, maar ander komplekstipes, alhoewel interessant, het soms onverwags gevorm en is nie altyd verder as basis vir intensiewer ondersoeke en metodologiese uitbreidings gebruik nie. Terselfdertyd is die onstabiliteit van die oksidasietoestand +2 vir goud nog nie genoegsaam ingeperk nie. Dit, asook die inherente sagtheid van die element, dra daartoe by dat die verskeidenheid verbindings steeds betreklik beperk bly, veral in vergelyking met elektronies-verwante  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -analoë. Dieselfde kan ook van  $\text{Ag}^{\text{II}}$  gesê word.

Vier metodes kan gevolg word om  $\text{Au}^{\text{II}}$ -verbindings in die laboratorium te maak, en hulle berus op:

- oksidasie van  $\text{Au}^{\text{I}}$ -analoë
- reduksie van  $\text{Au}^{\text{III}}$ -analoë
- komproporsionering, wat terselfdertyd ligandoordrag kan behels
- reduktiewe kondensasie.

Die bereidings is nie altyd eenvoudig en direk nie. Gedurende die bereiding van byvoorbeeld die "sout"  $\text{AuSO}_4$  vind die reaksie by hoë temperatuur in gekonsentreerde swaelsuur plaas. Dié suur deprotoneer  $\text{Au}(\text{OH})_3$ , teenwoordige watermolekules reduseer  $\text{Au}^{\text{III}}$ , en gevormde  $\text{Au}^{\text{II}}$  word deur  $\text{SO}_4^{2-}$ -ione as  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -eenhede in 'n 8-lidring verstrik en verder ekwatoriaal deur aanliggende sulfaatgroepe gestabiliseer (Figuur 4).

Die vier genoemde sintetiese sleutelprosesse is ongelukkig nie almal rasioneel manipuleerbaar nie. Die redoksreaksies sou byvoorbeeld aangepas kon word om uitsluitlik  $\text{Au}^{\text{II}}$  as produk te lewer, terwyl komproporsionering noukeuriger beheer sou kon word indien die intieme rol van ligande in die proses opgeklaar is. Elektrochemiese ondersoeke kan in toekomstige verwikkelinge rigtinggewend wees.

Afgesien van enkele, reeds genoemde *harde* O-donoratome en enkele N-donor-komplekse, is die ander donoratome wat in  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse voorkom, *sagter* (imien-N'e, byvoorbeeld in piridien), of werklik *sag* ( $\text{C}_{\text{karbanioon}}$ ; P;  $\text{S}_{\text{neutraal}}$ ;  $\text{S}_{\text{anioon}}$ ). Tog, uitgesonderd die reeks ligande wat spesifiek vir die siklisering van  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -komplekse gebruik is, bly die "gereedskapkas" van bruikbare ligande steeds uiters beperk en onvoldoende om hierdie oksidasietoestand van goud algemeen toeganklik te maak. Op hierdie stadium, op enkele uitsonderings na, skitter veral karbene – waarvan 'n wye keuse vanuit die meer klassieke tot abnormales en CAAC-tipes beskikbaar is – fosfiete, karboniele, isosianiede en sianiede nog in hul afwesigheid. Geen hidriede van  $\text{Au}^{\text{II}}$  is bekend nie. Dis ook nog nie duidelik hoe harde en sagte ligande in stabiele komplekse gekombineer moet word en of hulle nie eerder hoofsaaklik simbioties moet funksioneer nie.

Buiten selektiewe kompleksvorming word  $\text{Au}^{\text{II}}$  verder deur adsorpsie op poreuse materiaal, kompleksing met DNS-basisse of deur molekulevorming in die gasfase, teen disproporsionering beskerm. Soos getoon, kan selfs die keuse van die oplosmiddel deurslaggewend wees. Al hierdie strategieë, asook die opname in polimeriese strukture, verdien intensiewe verdere ondersoek.

Dis duidelik dat isolasieprosedures verder verfyn moet word. Dit gebeur gereeld dat  $\text{Au}^{\text{II}}$  in oplossing geïdentifiseer word, maar dat die betrokke komplekse daarna nie suksesvol gekristalliseer en eenduidig gekarakteriseer kan word nie.

Wanneer die aanbod van toeganklike  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse styg, sal outomaties ook reaktiwiteitstudies kan toeneem. Inderwaarheid het  $\text{Au}^{\text{II}}$ -chemie aanvanklik uit 'n kinetiese ondersoek ontstaan. Sedertdien is bloedweinig gedoen om die meganismes van reaksies intiem te probeer verstaan. Verdere kwantumchemiestudies sal daartoe bydra dat rasionaliserings en voorspellings moontlik word en terselfdertyd belangrike termodinamiese data voorsien. Fotofisiese verskynsels, soos luminessensie, sal ook bestudeer en verklaar kan word.

Terwyl organometaalchemie in 'n fase verkeer waar toepassingsmoontlikhede van nuwe verbindings meestal belangriker geag word as die verbindings self, sal die toekomstige druk op navorsers groot wees om nuwe  $\text{Au}^{\text{II}}$ -produkte te maak én suksesvol aan te wend. Moontlikhede lê onder andere opgesluit in katalise (homogeen sowel as heterogeen), in medisinale of biochemiese aanwending, en in die bereiding van nuwe materiale. Die rol van  $\text{Au}^{\text{II}}$  as intermediêr of promotor vir die vorming van nanogoud en ander meer komplekse materiale waarin goud voorkom, sal uiters belangrik bly.

Met goudkomplekse as prekatalisatore in homogene katalise is sowel die Lewissuur- as elektrononoreienskappe van die metaalsentrum van belang – eersgenoemde vir aktivering van onversadigde bindings en laasgenoemde (waarby relativistiese effekte ter sake is) vir stabilisering in die oorgangstoestand.  $\text{Au}^{\text{II}}$ -komplekse behoort beter te vaar as  $\text{Au}^{\text{I}}$  ten opsigte van eersgenoemde vereiste; terselfdertyd is dit, weens die laer lading op die metaalsentrum, 'n beter elektron donor as  $\text{Au}^{\text{III}}$ . Verder kan dit, soos reeds getoon, in sekere gevalle staatmaak op 'n besondere bydrae van die  $[\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}]$ -eenheid. Dus, 'n uiters gebalanseerde aanbod wat wag om verder ontgin te word. Meestal sal die keuse van ligande 'n deurslaggewende rol speel.

Ten slotte: Dit kan insiggewend wees om sogenaamde MLX-profieie (M = metaal, X, Y = ligandtipes) vir verbindings van die periodieke groep 11, waarbinne Au val, te ontwikkel. Sodoende word 'n alternatiewe manier geskep om sulke verbindings te klassifiseer, 'n Kovalentbindingsklassifikasie (KBK; Eng. CBC) [96]. Op hierdie manier kan groepe verbindings, anders verwant as hier bo, met mekaar vergelyk word.

## Verwysings

- [1] H.G. Raubenheimer. Asikliese karbeenkomplekse maak eerste opslae in goudstormloop. *LitNet Akad.* **2012**, 9, 23–57.
- [2] H.G. Raubenheimer, H. Schmidbaur. The late start and amazing upswing in gold chemistry. *J. Chem. Educ.* **2014**, 91, 2024–36.
- [3] (a) P. Pyykkö. Theoretical chemistry of gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4412–56; (b) P. Pyykkö. Theoretical chemistry of gold. III. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1967–97.
- [4] W.B. Jensen. Oxidation states versus oxidation numbers. *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 1599–600.

- [5] P. Atkins, T. Overton, J. Rourke, M. Weller, F. Armstrong. *Shriver & Atkins, Inorganic Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [6] G.L. Miesler, P.J. Fischer, D.T. Tarr. *Inorganic Chemistry*, 5de Uitgawe. Pearson, New York, **2014**.
- [7] P. Karen, P. McArdle, J. Takats. Toward a comprehensive definition of oxidation state (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 1017–81.
- [8] (a) T.J. Bergendahl. The oxidation states of gold. *J. Chem. Educ.* **1975**, *11*, 731–32; (b) J.H. Holloway, G.J. Schrobilgen. Krypton fluoride chemistry; a route to AuF<sub>5</sub>, KrF<sup>+</sup>AuF<sub>6</sub><sup>-</sup>, Xe<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>+</sup>AuF<sub>6</sub><sup>-</sup>, and NO<sup>+</sup>AuF<sub>6</sub><sup>-</sup>: The KrF<sup>+</sup>-XeOF<sub>4</sub> system. *J.C.S. Chem. Comm.* **1975**, 623–4.
- [9] A.A. Timakov, V.N. Prusakov, Y.V. Drobyshevskii. Gold heptafluoride. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1986**, *291*, 125–8.
- [10] D. Himmel, S. Riedel. After 20 years, theoretical evidence that “AuF<sub>7</sub>” is actually AuF<sub>5</sub>·F<sub>2</sub>. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5338–42.
- [11] A.K. Srivastava, N. Misra. The highest oxidation state of Au revealed by interactions with successive Cl ligands and superhalogen properties of AuCl<sub>*n*</sub> (*n* = 1–6) species. *Int. J. Quantum Chem.* **2014**, *114*, 1513–7.
- [12] Kyk byvoorbeeld: (a) N. Wiberg. *Holleman-Wiberg, Inorganic Chemistry*. Academic Press, Berlyn, **2001**. (b) J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter. *Anorganische Chemie*, verwerk deur R. Steudel. De Gruyter, Berlyn, **2012**.
- [13] (a) N.R. Walker, R.R. Wright, P.E. Barran, J.N. Murrell, A.J. Stace. Comparisons in the behaviour of stable copper(II), silver(II), and gold(II) complexes in the gas phase: are there implications for condensed-phase chemistry? *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4223–7; (b) K.A. Barakat, T.R. Cundari, H. Rabaâ, M.A. Omary. Disproportionation of gold(II) complexes. A density functional study of ligand and solvent effects. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14645–51.
- [14] (a) H. Schmidbaur, K.C. Dash. Compounds of gold in unusual oxidation states. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, *25*, 239–66; (b) A. Laguna, M. Laguna. Coordination chemistry of gold(II) complexes. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–95*, 837–56 (c) M.C. Gimeno. The chemistry of gold. In *Modern Supramolecular Gold Chemistry: Gold-Metal Interactions and Applications*. A. Laguna (red.). Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 1–63.
- [15] W. Grochala, Z. Mazej. Chemistry of silver(II): a cornucopia of peculiarities. *Phil. Trans. R. Soc. A* **2015**, *373*, 20140179, pp. 1–12.
- [16] R.L. Rich, H. Taube. The induced exchange of Cl<sup>-</sup> and AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>. Evidence for Au(II). *J. Phys. Chem.* **1954**, *58*, 6–11.
- [17] J.H. Waters, H.B. Gray. A stable paramagnetic complex of gold. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3534–5.



- [18] T.J. Bergendahl, J.H. Waters. Mixed-valence complexes of gold containing the maleonitriledithiolato ligand. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2556–8.
- [19] L. Ihlo, R. Böttcher, R.-M. Olk, R. Kirmse. A single-crystal electron paramagnetic resonance,  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  electron nuclear double resonance study of tetra-*n*-butylammonium-bis(1,2-di-cyanoethylene-1,2-dithiolato)aurate(II),  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Au}^{\text{II}}(\text{mnt})_2]$ . *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *281*, 160–4, en verwysings daarin.
- [20] A.J. Blake, J.A. Greig, A.J. Holder, T.I. Hyde, A. Taylor, M. Schröder. Bis(1,4,7-trithiacyclononane)gold dication: a paramagnetic, mononuclear  $\text{Au}^{\text{II}}$  complex. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 197–8.
- [21] H.G. Raubenheimer, H. Schmidbaur. Gold chemistry guided by the isolobality concept. *Organometallics* **2012**, *31*, 2507–22.
- [22] H. Schmidbaur, A. Grohmann, M.E. Olmos. Organogold chemistry. In *Gold–Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*, H. Schmidbaur (red.). John Wiley, Weinheim, **1999**, 647–746.
- [23] A.S. Ghosh-Mazumdar, E.J. Hart. A pulse radiolysis study of bivalent and zerovalent gold in aqueous solutions. *Adv. Chem. Ser.* **1968**, *81*, 193–209.
- [24] K. Kurihara, J. Kizling, P. Stenius, J.H. Fendler. Laser and pulse radiolytically induced colloidal gold formation in water and in water-in-oil microemulsions. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2574–9.
- [25] H. Schmidbaur, R. Franke. Organogold chemistry. XVII. Synthesis and reactions of the gold(I)-dimethylphosphonium-bis-methylid dimer. *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *13*, 85–9.
- [26] J.P. Fackler, Jr., J.D. Basil. Oxidative addition of methyl iodide to a dinuclear gold(I) complex. The X-ray crystal structure of bis[ $\mu$ -(dimethyldimethylenephosphoranyl-*C,C*)]-iodomethyldigold(II)(*Au–Au*),  $\text{Au}_2[(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{CH}_3)_2]_2(\text{CH}_3)\text{I}$ . *Organometallics* **1982**, *1*, 871–3.
- [27] Md.N.I. Khan, J.P. Fackler, Jr., C. King, J.C. Wang, S. Wang. Synthesis and characterization of the luminescent dithiolate-bridged dimer  $[n\text{-Bu}_4\text{N}]_2[\text{Au}(i\text{-MNT})]_2$  (*i*-MNT =  $\text{S}_2\text{C}_2(\text{CN}_2)^{2-}$ ) and its structurally characterized, metal-metal-bonded gold(II) oxidation product  $[\text{Ph}_4\text{As}]_2[\text{Au}(i\text{-MNT})\text{Cl}]_2$ . *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1672–3.
- [28] A.M. Mazany, J.P. Fackler, Jr. Isomeric species of  $[\text{AuCH}_2\text{P}(\text{S})(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]_2$ . Mixed-valent Au(I)/Au(III) and isovalent Au(II)–Au(II) complexes with the same methylenethiophosphinate ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 801–2.
- [29] M. Bardají, M.C. Gimeno, P.G. Jones, A. Laguna, M. Laguna. Dinuclear Gold(II) complexes containing two different bridging ligands. Crystal structure of  $[\text{Au}_2\{\mu\text{-(CH}_2)_2\text{PPh}_2\}\{\mu\text{-S}_2\text{CN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}\text{Br}_2]$ . *Organometallics* **1994**, *13*, 3415–9.
- [30] W.E. van Zyl, R.J. Staples, J.P. Fackler, Jr. Dinuclear gold(I) dithiophosphonate complexes: formation, structure and reactivity. *Inorg. Chem. Commun.* **1998**, *1*, 51–4.

- [31] M.A. Bennett, S.K. Bhargava, K.D. Griffiths, G.B. Robertson. Coupling of cyclometalated phenylphosphanes in dinuclear gold(II)-complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 260–1.
- [32] H. Schmidbaur, A. Wohlleben, U. Schubert, A. Frank, G. Huttner. Gold-Komplexe von Diphosphinomethanen, II. Synthese und Kristallstruktur achtegliedriger Ringverbindungen von Gold(I) mit Au–Au-Wechselwirkung. *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 2751–7.
- [33] R. Usón, A. Laguna, M. Laguna, M.N. Fraile. Mono- and bi-nuclear gold(I), gold(II), and gold(III) perhalogenoaryl complexes with the ligand bis(diphenylphosphino)amine. Crystal and molecular structure of  $\mu$ -[bis(diphenylphosphino)amine]-dichlorobis(pentafluorophenyl)digold(II). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 291–6.
- [34] A. Grohmann, H. Schmidbaur. Copper and zinc groups. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. E.W. Abel, F.G. Stone, G. Wilkinson (reds.). Vol. 3. Pergamon, Oxford, **1995**, 1–56.
- [35] (a) S. Wang, J.P. Fackler, Jr. Rearrangement of gold and silver complexes. In *The chemistry of organic derivatives of gold and silver*. Z. Rappoport, S. Patai (reds.). John Wiley, Chichester, **1999**, 431–50.
- [36] N. Mirzadeh, M.A. Bennett, S.K. Bhargava. Cycloaurated complexes of aryl carbanions: digold(I), digold(II) and beyond. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 2250–73.
- [37] A.L. Balch, T.Y. Garcia. A primer of gold chemistry. In *Gold: Science and Applications*. C. Corti and R. Holliday (reds.). CRC Press, Boca Raton, **2010**, 31–49.
- [38] M.A. Bennett, S.K. Bhargava, D.C.R. Hochless, F. Mohr, K. Watts, L.L. Welling, A.C. Willis. Binuclear ten-membered ring cyclometallated complexes of digold(I) and their reactions with iodine and bromine. *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1563–9.
- [39] M.A. Garcia, W. Frey, M.R. Ringenberg, M. Schwilk, R. Peters. Dinuclear planar chiral ferrocenyl gold(I) & gold(II) complexes. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16806–9.
- [40] F.T. Edelman. Recent progress in the chemistry of metal amidinates and guanidates: syntheses, catalysis and materials. *Adv. Organomet. Chem.* **2013**, *61*, 55–374.
- [41] M.D. Irwin, H.E. Abdou, A.A. Mohamed, J.P. Fackler, Jr. Synthesis and X-ray structures of silver and gold guanidinate-like complexes. A Au(II) complex with a 2.47 Å Au–Au distance. *Chem. Commun.*, **2003**, *23*, 2882–3.
- [42] H.E. Abdou, A.A. Mohamed, J.P. Fackler, Jr. Synthesis and x-ray structures of dinuclear and trinuclear gold(I) and dinuclear gold(II) amidinate complexes. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 166–8.
- [43] A.A. Mohamed, H.E. Abdory, J.P. Fackler, Jr. Coordination chemistry of gold(II) with amidinate, thiolate and ylido ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1253–9.

- [44] A.A. Mohamed, A.P. Mayer, H.E. Abou, M.D. Irwin, L.M. Perez, J.P. Fackler, Jr. Dinuclear and tetranuclear gold-nitrogen complexes. solvent influences on oxidation and nuclearity of gold guanidinate derivatives. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11165–72.
- [45] H.E. Abdou, A.A. Mohamed, J.P. Fackler, Jr. Oxidative addition of methyl iodide to dinuclear gold(I) amidinate complex: Schmidbaur's breakthrough reaction revisited with amidinates. *Z. Naturforsch B.* **2004**, *59*, 1480–2.
- [46] D.Y. Melgarejo, G.M. Chiarella, J.P. Fackler, Jr., L.M. Perez, A. Rodrigue-Witchel, C. Reber. Synthesis and structure of a dinuclear gold(II) complex with terminal fluoride ligands. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4238–40.
- [47] N. Meyer, C.W. Lehmann, T.K.-M. Lee, J. Rust, V.W.-W. Yam, F. Mohr. Peridaurated naphthalene: Synthesis and reactions of a new class of organogold(I) complexes containing bridging, dianionic naphthalenediyl ligands. *Organometallics* **2009**, *28*, 2931–4.
- [48] M. Baron, C. Tubaro, M. Basato, A. Biffis, C. Graiff. Synthesis of dinuclear N-heterocyclic dicarbene Au(III)/Au(III) and Au(II)/Au(II) complexes via oxidative addition of chlorine or bromine to Au(I)/Au(I) species. *J. Org. Chem.* **2012**, *714*, 41–6.
- [49] M. Baron, C. Tubaro, M. Basato, M.M. Natile, C. Graiff. Oxidative halogenation of dinuclear N-heterocyclic dicarbene gold(I) complexes. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *723*, 108–14.
- [50] C. Tubaro, M. Baron, M. Costante, M. Basato, A. Biffis, A. Gennaro, A.A. Isse, C. Graiff, G. Accorsi. Dinuclear gold(I) complexes with propylene bridged N-heterocyclic dicarbene ligands: synthesis, structures, and trends in reactivities and properties. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 10952–63.
- [51] M.S. Wickleder. AuSO<sub>4</sub>: A true gold(II) sulphate with an Au<sub>2</sub><sup>4+</sup> ion. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2112–4. Kyk ook: P. Schottländer. Beiträge zur Kenntnis der Goldverbindungen. *Liebigs Ann.* **1883**, *217*, 312–380.
- [52] A. Werner. Zur Kenntnis des asymmetrischen Kobalt-atoms XII. Über optische Aktivität bei kohlenstoffreien Verbindungen. *Chem. Ber.* **1914**, *47*, 3087–94.
- [53] P.J. Malinowski, M. Derzsi, Z. Jagličić, B. Gawel, W. Łasocha, W. Grochala. Ag<sup>II</sup>SO<sub>4</sub>: A genuine sulfate of divalent silver with anomalously strong one-dimensional antiferromagnetic interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1683–6.
- [54] P.A. Kokkoros, P.J. Rentzeperis. The crystal structure of the anhydrous sulphates of copper and zinc. *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 361–4.
- [55] B.R. Rao. A note on the crystal structure of anhydrous copper sulphate. *Acta Cryst.* **1961**, *14*, 321–3.
- [56] V.W.-W. Yam, S.W.-K. Choi, K.-C. Cheung. Synthesis, photophysics and thermal redox reactions of a [ $\{\text{Au}(\text{dppn})\text{Cl}_2\}^{2+}$ ] dimer with an unsupported Au<sup>II</sup>–Au<sup>II</sup> bond. *Chem. Commun.* **1996**, 1173–4.

- [57] V.W.-W. Yam, C.-K. Li, C.-L. Chan, K.-K. Cheung. Synthesis, structural characterization, and photophysics of dinuclear gold(II) complexes  $[\{\text{Au}(\text{dppn})\text{Br}\}_2](\text{PF}_6)_2$  and  $[\{\text{Au}(\text{dppn})\text{I}\}_2](\text{PF}_6)_2$  with an unsupported  $\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{II}}$  bond. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 7054–8.
- [58] S.A. Yurin, D.A. Lemenovskii, K.I. Grandberg, I.G. Il'ina, L.G. Kuz'mina. Synthesis and structure of the first dinuclear gold complex with the Au–Au bond containing no bridging ligands. *Russ. Chem. Bul. Int. Ed.* **2003**, *52*, 2752–3.
- [59] J.C. Coetzee, W.F. Gabrielli, K. Coetzee, O. Schuster, S.D. Nogai, S. Cronje, H.G. Raubenheimer. Structural studies of gold(I, II and III) compounds with pentafluorophenyl and tetrahydrothiophene ligands. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2497–500.
- [60] D. Zopes, C. Hegemann, W. Tyrra, S. Mathur.  $[(\text{CF}_3)_4\text{Au}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$  – a new alkyl gold(II) derivative with a very short Au–Au bond. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8805–7.
- [61] D.-A. Roşca, D.A. Smith, D.L. Hughes, M. Bochmann. A thermally stable gold(III) hydride: synthesis, reactivity, and reductive condensation as a route to gold(II) complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10643–6.
- [62] X.-G. Xiong, P. Pyykkö. Unbridged Au(II)–Au(II) bonds are theoretically allowed. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2103–5.
- [63] T. Dann, D.-A. Roşca, J.A. Wright, G.G. Wildgoose, M. Bochmann. Electrochemistry of  $\text{Au}^{\text{II}}$  and  $\text{Au}^{\text{III}}$  pincer complexes: determination of the  $\text{Au}^{\text{II}}-\text{Au}^{\text{III}}$  bond energy. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10169–71.
- [64] (a) N. Bartlett. Xenon hexafluoroplatinate(V)  $\text{Xe}^+[\text{PtF}_6]^-$ . *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218; (b) S.H. Elder, G.M. Lucier, F.J. Hollander, N. Bartlett. Synthesis of Au(II) fluoro complexes and their structural and magnetic properties. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1020–6; (c) K.O. Christe. Bartlett's discovery of noble gas fluorides, a milestone in chemical history. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4588–90.
- [65] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pyykkö. Cationic gold(I) complexes of xenon and of ligands containing the donor atoms oxygen, nitrogen, phosphorus, and sulphur. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624–32.
- [66] P. Pyykkö. Predicted chemical bonds between rare gases and  $\text{Au}^+$ . *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2067–70.
- [67] S. Seidel, K. Seppelt. Xenon as a complex ligand: The tetraxenono gold(II) cation in  $\text{AuXe}_4^{2+}(\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-)_2$ . *Science* **2000**, *290*, 117–8.
- [68] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt. Gold–xenon complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454–6.
- [69] I.-C. Hwang, S. Seidel, K. Seppelt. Gold(I) and mercury(II) xenon complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4392–5.

- [70] R. Kirmse, M. Kampf, R.-M. Olk, M. Hildebrand, H. Krautscheid. (*n*-Bu<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Au(mnt)<sub>2</sub>]: Synthese, Struktur- und EPR-untersuchungen eines stabilen, mononuklearen Au<sup>II</sup>-Komplexes. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1433–6.
- [71] J.L. Shaw, J. Wolowska, D. Collison, J.A.K. Howard, E.J.L. McInnes, J. McMaster, A.J. Blake, C. Wilson, M. Schröder. Redox non-innocence of thioether macrocycles: elucidation of the electronic structures of mononuclear complexes of gold(II) and silver(II). *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13827–39.
- [72] D. Huang, X. Zhang, E.J.L. McInnes, J. McMaster, A.J. Blake, E.S. Davies, J. Wolowska, C. Wilson, M. Schröder. Crystallographic, electrochemical, and electronic structure studies of the mononuclear complexes of Au(I)/(II)/(III) with [9]aneS<sub>2</sub>O ([9]aneS<sub>2</sub>O = 1-oxa-4,7-dithiacyclononane). *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 9919–29.
- [73] M. Kampf, R.-M. Olk, R. Kirmse. [AuII([12]aneS<sub>4</sub>)]<sup>2+</sup>. X- and Q-band EPR evidence of a new monomeric gold(II) compound. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 34–6.
- [74] K.M. Kadish, E. Wenbo, Z. Ou, J. Shao, P.J. Sentic, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M.J. Crossley. Evidence that gold(III) porphyrins are *not* electrochemically inert: facile generation of gold(II) 5,10,15,20-tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin. *Chem. Commun.* **2002**, 4, 356–7.
- [75] Z. Ou, K.M. Kadish, E. Wenbo, J. Shao, P.J. Sentic, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M.J. Crossley. Substituent effects on the site of electron transfer during the first reduction for gold(III) porphyrins. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2078–86.
- [76] A. Klein. Spectroelectrochemistry of metalloporphyrins. In *Spectroelectrochemistry*, W. Kaim, A. Klein (reds.). RSC Publishing, London, **2008**, 91–122.
- [77] D.T. Tsekova, G.G. Gencheva, P.R. Bontchev. Mode of coordination of the polydentate ligand hematoporphyrin IX with Pt(III), Pd(III), Au(II) and Cu(II). An overview. *Compt. Rend. Bulg. Acad. Sci.* **2008**, 61, 731–8.
- [78] Z. Ou, W. Zhu, Y. Fang, P.J. Sentic, T. Khoury, M.J. Maxwell, K.M. Kadish. Unusual multi-step sequential Au<sup>III</sup>/Au<sup>II</sup> processes of gold(III) quinoxalinoporphyrins in acidic non-aqueous media. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 12802–9.
- [79] M.E. Jamin, R.T. Iwamoto. Gold porphyrin complexes. Evidence for electrochemically inert gold(III). *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 27, 135–43.
- [80] J.K.M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S.L. Darling, J.C. Hawley, H.-J. Kim, C.C. Mak, S.J. Webb. In *The Porphyrin Handbook*, K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guilard (reds.). Vol. 3. Academic Press, San Diego, **2000**, 1–48.
- [81] Z. Ou, T. Khoury, Y. Fang, W. Zhu, P.J. Senta, M.J. Crossley, K.M. Kadish. Gold(III) porphyrins containing two, three or four β,β'-fused quinoxalines. *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2474–83.
- [82] G. Gencheva, D. Tsekova, G. Gochev, D. Mehandjiev, P.R. Bontchev. Monomeric Au(II) complex with hematoporphyrin IX. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, 6, 325–8.
- [83] G. Momekov, D. Ferdinandov, S. Konstantinov, S. Arpadjan, D. Tsekova, G. Gencheva, P.R. Bontchev, M. Karaivanova. *In vitro* evaluation of a stable monomeric

- gold(II) complex with hematoporphyrin IX: cytotoxicity against tumor and kidney cells, cellular accumulation, and induction of apoptosis. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2008**: 2008, 367471, pp. 1–8.
- [84] M. Sakamoto, M. Fujistuka, T. Majima. Light as a construction tool of metal nanoparticles: synthesis and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. C* **2009**, 10, 33–56.
- [85] D. Schröder, R. Brown, P. Schwerdtfeger, X.-B. Wang, X. Yang, L.-S. Wang, H. Schwarz. Gold dichloride and gold dibromide with gold atoms in three different oxidation states. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 311–4.
- [86] S. Eustis, H.-Y. Hsu, M.A. El-Sayed. Gold nanoparticle formation from photochemical reduction of Au<sup>3+</sup> by continuous excitation in colloidal solutions. A proposed molecular mechanism. *J. Phys. Chem. B.* **2005**, 109, 4811–5.
- [87] S. Eustis, M.A. El-Sayed. Molecular mechanism of the photochemical generation of gold nanoparticles in ethylene glycol: support for the disproportionation mechanism. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 14014–9.
- [88] M. Harada, H. Einaga. In situ XAFS studies of Au particle formation by photoreduction in polymer solutions. *Langmuir* **2007**, 23, 6536–43.
- [89] J.C. Marcum, S.H. Kaufman, J.M. Weber. Gas-phase experiments on Au(III) photochemistry. *J. Phys. Chem. A.* **2011**, 115, 3006–15.
- [90] G.R. Dey, A.K. El Omar, J.A. Jacob, M. Mostafavi, J. Belloni. Mechanism of trivalent gold reduction and reactivity of transient divalent and monovalent gold ions studied by gamma and pulse radiolysis. *J. Phys. Chem. A.* **2011**, 115, 383–91.
- [91] F. Mohr, S. Sanz, E.R.T. Tiekink, M. Laguna. Water-soluble and water-stable organometallic gold(II) complexes. *Organometallics* **2006**, 25, 3084–7.
- [92] E. Tkatchouk, N.P. Mankadt, D. Benitez, W.A. Goddard, F.D. Toste. Two metals are better than one in the gold catalysed oxidative heteroarylation of alkenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14293–300.
- [93] Y.-W. Kwon, C.H. Lee, J.-I. Jin, J.S. Hwang, S.W. Hwang. Electrical properties of nanofibers and structural characterization of DNA-Au(III) complexes. *Nanotechnology* **2014**: 25, 205701, pp. 1–6.
- [94] Z. Qu, E. Roduner. In situ ESR study of gold supported on NaY zeolite. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2009**, 4, 602–6.
- [95] S. Larsson. Superconductivity in copper, silver, and gold compounds. *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5276–83.
- [96] (a) M.L.H. Green. A new approach to the formal classification of covalent compounds of the elements. *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 127–48; (b) G. Parkin. Classification of organotransition metal compounds. *Comprehensive Organometallic Chemistry III*. R.H. Crabtree, D.M. Mingos (eds.). Vol. 1. Elsevier, Amsterdam, **2007**, 1–57; (c) M.L.H. Green, G. Parkin. Application of the covalent bond classification method for the teaching of inorganic chemistry. *J. Chem. Ed.* **2014**, 91, 807–16.