

- [15] a) R. Lobrutto, C. P. Scholes, G. C. Wagner, I. C. Gunsalus, P. G. Debrunner, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1167–1170; b) Y.-C. Fann, N. C. Gerber, P. A. Osmulski, L. P. Hager, S. G. Sligar, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5989–5990.
- [16] C. F. Mulks, C. P. Scholes, L. C. Dickinson, A. Lapidot, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1645–1654.
- [17] J. Peisach, W. B. Mims, J. L. Davis, *J. Biol. Chem.* **1984**, *259*, 2704–2706.
- [18] D. Harris, G. H. Loew, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8775–8779.
- [19] H. Aissaoui, R. Bachmann, A. Schweiger, W.-D. Woggon, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] a) A. Schweiger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 223–250; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 265–292; b) S. A. Dikanov, Y. D. Tsvetkov, *Electron Spin Echo Envelope Modulation (ESEEM) Spectroscopy*, CRC, Boca Raton, FL, **1992**.
- [21] J.-M. Fauth, A. Schweiger, L. Braunschweiler, J. Forrer, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1986**, *66*, 74–85.
- [22] E. R. Davies, *Phys. Lett. A* **1974**, *47A*, 1–2; b) C. Gemperle, A. Schweiger, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1481–1505.

## Kristallisation von Calcitkugeln durch maßgeschneiderte Nucleationskeime\*\*

Jörg Küther, Ram Seshadri und Wolfgang Tremel\*

Professor Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Viele lebende Organismen können die Kristallisation mancher anorganischer Mineralien sehr genau kontrollieren.<sup>[1]</sup> Durch diese Kontrolle von Form und Modifikation entstehen Bausteine, die optimal an ihre jeweilige Funktion angepaßt sind. Die Produkte entsprechen manchmal nicht denen, die man unter thermodynamischen Aspekten erwartet. Werden komplexe Komposite aus hochorganisierten Mineralien und organischen Matrices aufgebaut, so werden die Zusammenhänge in Organismen wesentlich komplexer.<sup>[2]</sup> Die Bedeutung anorganisch-organischer Grenzflächen für das Studium der Biomineralisation ist bereits früh erkannt worden. Langmuir-Monoschichten,<sup>[3]</sup> proteinbeschichtete Substrate,<sup>[4]</sup> Polymerdispersionen,<sup>[5]</sup> micellare Medien<sup>[6]</sup> und selbstorganisierte Monoschichten (SAMs)<sup>[7–9]</sup> wurden als Template oder Substrate für die Kristallisation von Mineralien wie Calciumcarbonat genutzt. Wir zeigen hier, daß gebräuchliche SAM-Methoden verwendet werden können, um auf nanoskopischer Ebene Oberflächen gezielt zur heterogenen Nucleation anorganischer Verbindungen aus wäßrigen Lösungen einzusetzen. Als Nucleationskeime werden dabei ca. 5 nm große Goldkolloide eingesetzt, die mit einer selbstorganisierten Monoschicht aus *p*-Sulfanyphenol

überzogen sind. Ein besonders interessanter Aspekt ist, daß der gesamte Vorgang in einer homogenen Phase abläuft, obwohl die Nucleation als heterogen anzusehen ist, da sie an einer Flüssig-fest-Grenzfläche stattfindet.

Unser Interesse galt bisher der Kristallisation von Calcium- und in geringerem Maße Strontiumcarbonat auf selbstorganisierten Monoschichten aus langkettigen Thiolen, die auf goldbeschichteten Glassubstraten in zwei Dimensionen (2D) organisiert sind.<sup>[8–11]</sup> Angeregt durch die in Lebewesen ablaufenden Prozesse, haben wir den Einfluß unterschiedlicher Substituenten in  $\omega$ -Position der Thiolketten auf die Art und Morphologie der entstehenden Calciumcarbonat-Modifikationen (Aragonit, Calcit oder Vaterit) untersucht. In manchen Fällen wurde ein klarer Zusammenhang zwischen der 2D-Struktur der SAM und den darauf wachsenden Kristallen festgestellt.<sup>[9]</sup> Diese Arbeiten ergänzen frühere Untersuchungen und geben so einen Einblick in die templatinduzierte Kristallisation carbonathaltiger Biomineralien; darüber hinaus sind sie wegweisend für milde Syntheserouten zu nützlichen Materialien.

Im Verlauf dieser Untersuchungen rückten Goldkolloide in den Mittelpunkt unseres Interesses. Deren geringe Größe (mit den hier vorgestellten Methoden im Bereich von 2–10 nm) sorgt dafür, daß eine vergleichsweise große Oberfläche erhalten wird. Die Selbstorganisation von Thiolen auf Goldkolloiden bietet die Möglichkeit zur Herstellung von Partikeln, die gegen Selbstaggregation geschützt sind und deren Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln durch Variation von Größe und  $\omega$ -Funktionalitäten der Thiole eingestellt werden kann.<sup>[12, 13]</sup> Thiolbeschichtete Goldkolloide können chromatographisch gereinigt, verdampft, kondensiert, ausgefällt und wieder aufgelöst werden. Sie weisen damit Eigenschaften auf, die üblicherweise Molekülen zugeschrieben werden.<sup>[12, 14, 15]</sup> Vor kurzem gelang es uns, Goldkolloide mit einem Polymerisationskatalysator auf Ru-Basis zu beschichten und so ein Material zu erhalten, das Eigenschaften homogener und heterogener Katalysatoren vereint.<sup>[16]</sup> Werden Goldkolloide mit *p*-Sulfanyphenol beschichtet, so ist das Produkt bei pH  $\geq$  12 wasserlöslich.<sup>[13]</sup> Obwohl eine Lösung dieser Kolloide als homogen zu bezeichnen ist, verfügen die Kolloide über eine definierte Oberfläche. Sie können deshalb zur heterogenen Kristallkeimbildung in gesättigten Lösungen genutzt werden. Dabei ist die unterschiedliche Topologie von planaren und runden Templaten zu beachten. Die Verwendung von Goldkolloiden anstelle planarer Goldsubstrate eröffnet die Möglichkeit, neuartige Kristall- oder Kristallaggregatgeometrien durch die templatinduzierte Kristallisation hervorzubringen.

Fritz et al.<sup>[17]</sup> haben die Bildung von flachen Perlen auf anorganischen Substraten untersucht, die zwischen Schale und Mantel einer roten Abalone-Muschel gebracht wurden. Dabei bilden sich zuerst orientierte Calcit- und Proteinschichten. Anschließend wachsen Stapel von Aragonitkristalliten entlang ihrer pseudo-sechszähligen Kristallachse. Die Proteine bilden sich in den Epithelzellen des Muschelmantels. Unser Ansatz unterscheidet sich hiervon deutlich: Wir versuchen nicht, das natürliche Wachstum von Perlen zu simulieren, sondern wir lassen uns durch die Art, wie sie gebildet werden, anregen. Das in dieser Arbeit verwendete

[\*] Prof. Dr. W. Tremel, Dr. J. Küther, Dr. R. Seshadri  
Institut für Anorganische Chemie  
und Analytische Chemie der Universität  
Johann-Joachim-Becher-Weg 24, D-55099 Mainz  
Fax: (+49) 6131-39-3922  
E-mail: tremel@indigotrem1.chemie.uni-mainz.de

[\*\*] Wir danken der Degussa AG, Hanau, für großzügige Goldspenden und Dr. Gabriele Nelles für die AFM-Untersuchungen. Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

Templat ist durch die selbstorganisierten *p*-Sulfanylphenol-Monoschichten gegeben. Diese wurden vor der Kristallisation auf einem Trägersubstrat fixiert und sind nicht, wie es bei der Bildung von natürlichen Perlen der Fall ist, ungebunden als einzelne Moleküle frei in Lösung.

Rechts oben in Abbildung 1 ist ein thiolbeschichtetes Kolloid schematisch dargestellt, wie es zur Nucleation von Calciumcarbonat verwendet wurde. Bei Keimkonzentrationen

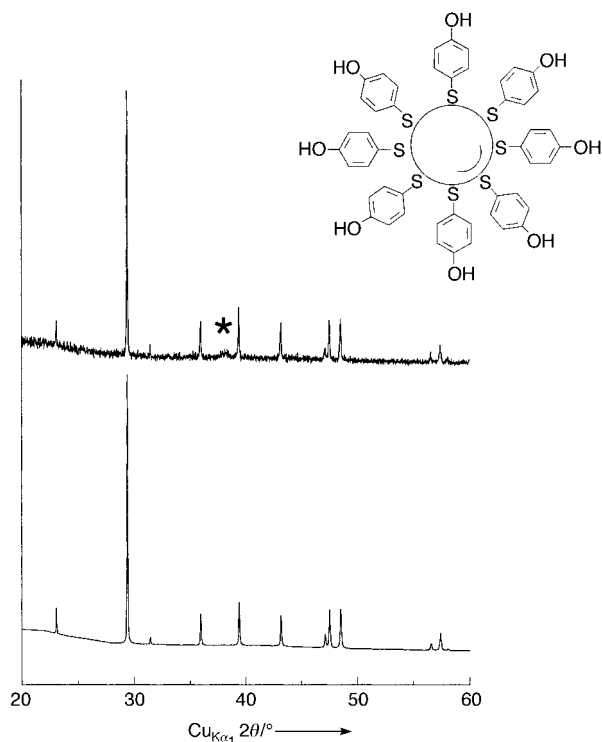


Abb. 1. Gemessene und Rietveld-verfeinerte Röntgenpulverdiffraktogramme (Transmission,  $\theta - 2\theta$ ) von  $\text{CaCO}_3$ , das aus einer Lösung mit thiolbeschichteten Kolloiden erhalten wurde. Das Produkt besteht aus reinem Calcit; der kleine durch einen Stern gekennzeichnete Peak entspricht einem (111)-Reflex von Gold. Keimkonzentration  $100 \text{ mg L}^{-1}$  in Lösung, Kristallisation bei  $22^\circ\text{C}$ .

von  $10\text{--}100 \text{ mg L}^{-1}$  und Temperaturen von  $4\text{--}45^\circ\text{C}$  wurde ausschließlich Calcit gebildet. Ein typisches Röntgenpulverdiffraktogramm ist ebenfalls in Abbildung 1 gezeigt.<sup>[18]</sup> Die Auswirkung der Kolloidkeime auf die Kristallisationsprodukte wird in Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen deutlich: Abbildung 2a zeigt rhomboedrische Calcitkristalle, die während einer Kristallisation bei  $22^\circ\text{C}$  ohne Zugabe von Keimen gebildet wurden. Dies entspricht der erwarteten Morphologie. Goldkolloide ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) färben die Kristallisationslösung weinrot. Gegen Ende der Kristallisation ist die Lösung farblos, und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des schwarz-grauen Präzipitats, das sich am Boden des Reaktionsgefäßes gebildet hat, lassen eine völlig andere Morphologie erkennen (Abb. 2b). Bei stärkerer Vergrößerung (Abb. 2c) wird die kugelförmige Gestalt eines typischen Kristallverbandes besonders deutlich. Die Wachstumsrichtung ist ausgehend vom Zentrum des Kristallhaufens die kristallographische [001]-Richtung, was durch Aneinander-

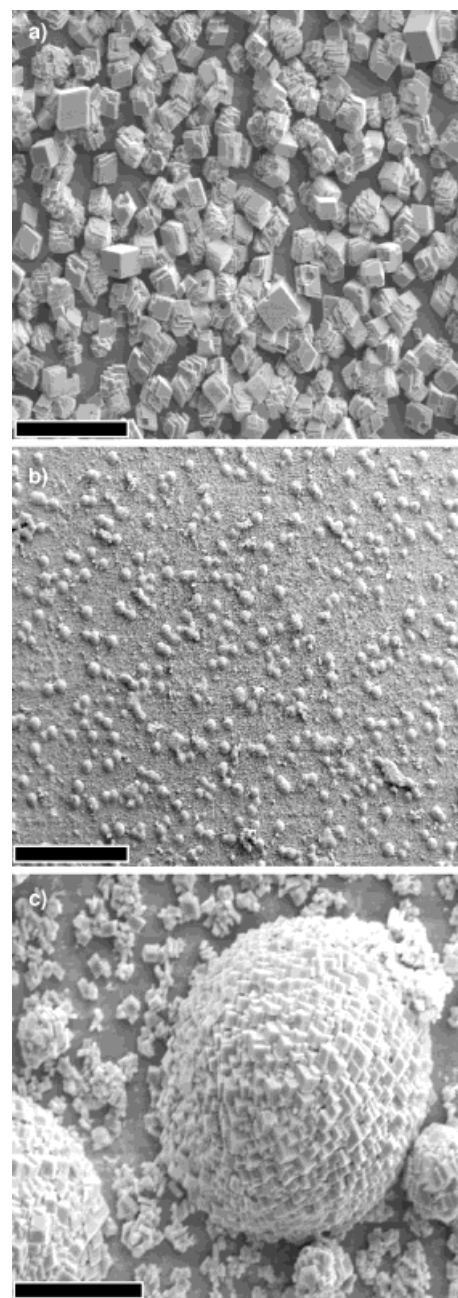


Abb. 2. a) REM-Aufnahme von  $\text{CaCO}_3$ -Kristallen, die sich bei  $22^\circ\text{C}$  aus einer reinen  $\text{CaCl}_2$ -Lösung bildeten. Die Calcitrhomboeder haben große {104}-Flächen. b) REM-Aufnahme des Produkts einer Kristallisation in Gegenwart von Goldkolloidkeimen ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  bei  $22^\circ\text{C}$ ). Ein typisches Kristallaggregat ist in stärkerer Vergrößerung in (c) gezeigt. Einzelne Calcitrhomben ordnen sich hier kugelförmig um ein Zentrum herum an. Die Skalierungsbalken entsprechen 50, 500 bzw.  $20 \mu\text{m}$ .

reihung entgegengesetzter Calcit-Rhomboederkanten erreicht wird.

Kristallisationsversuche, die unter identischen Bedingungen auf planaren SAM/Gold-Oberflächen unternommen wurden, lassen keine klaren epitaktischen Zusammenhänge zwischen dem Substrat und den Kristallen erkennen. Die Kristallisation erscheint dabei eher gehemmt, und es entstehen viele Kristalle mit oberflächlichen Defekten, was in der bei diesem hohen pH-Wert vollständig ionisierten Hydroxygruppe des Phenols begründet liegen mag. Die Effizienz der

Kristallkeimbildung scheint hingegen nicht beeinträchtigt zu werden. Die Organisation der Calcit-rhomboeder ist somit eher durch Kristall-Kristall-Wechselwirkungen und die Anordnung um eine Nanokugel als durch Kristall-Substrat-Wechselwirkungen bedingt.<sup>[19]</sup> Sowohl die Entfärbung der Kristallisationslösung als auch die Form der gebildeten Kristallite sprechen dafür, daß Goldkolloide in diesen Untersuchungen als Nucleationskeime wirken. Dabei sei betont, daß dieses Verfahren eine Komplexität hervorbringt, die mit planaren Goldsubstraten nicht erreicht werden konnte. Die Calcitkugeln sind sehr zerbrechlich. Bisher wurden sie bei Teilungsversuchen, die einen besseren Einblick in ihr Inneres geben sollten, stark beschädigt. Es ist möglich, daß sich nur in der äußeren Schale der Kugeln perfekt ausgeprägte Rhomboeder befinden und sich ihre Morphologie im Inneren stark unterscheidet.

Abbildung 3 zeigt das Präzipitat, das nach einer Kristallisation bei 4 statt 22 °C und mit weniger Kolloiden ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) am Boden des Reaktionsgefäßes erhalten wird. Die Morphologie der Partikel ist ebenfalls kugelförmig, doch bei stärkerer Vergrößerung (Abb. 3b) erscheinen sie eher igelähnlich als kugelförmig-kompakt. Trotz dieses unterschiedlichen Erscheinungsbildes bestehen auch sie aus reinem Calcit, wie in Röntgenbeugungsexperimenten gezeigt werden konnte.

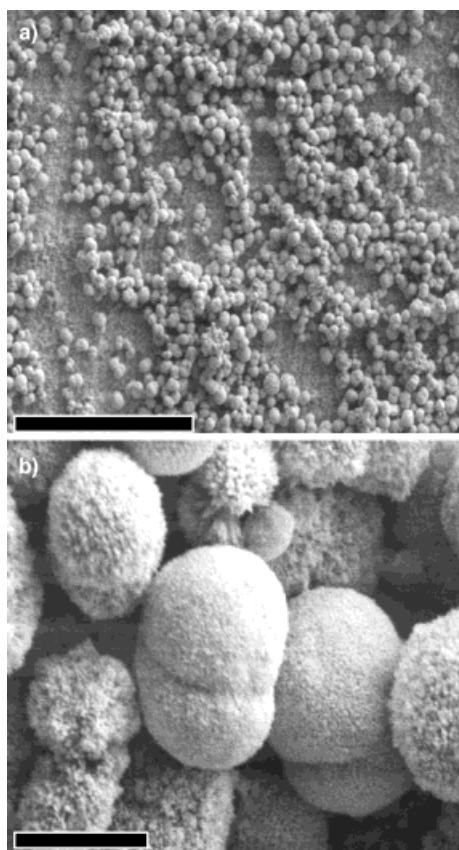


Abb. 3. REM-Aufnahmen des bei 4 °C in Anwesenheit von Kolloidkeimen ( $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) entstandenen Calcitprodukts. Die kugelartige Morphologie bleibt erhalten (a), während bei stärkerer Vergrößerung (b) Unterschiede sichtbar werden. Die Kristallite haben hier keine rhomboedrische Gestalt, sondern ähneln eher verzweigten Kristallbüscheln. Außerdem treten einige ineinander verwachsene Kugeln auf. Die Skalierungsbalken entsprechen 200 und 10  $\mu\text{m}$ .

Kristalle, die bei 22 °C gebildet wurden, haben im Unterschied zu den bei 4 °C entstandenen Produkten einen perfekten Habitus. Dies spiegeln unter anderem die kleineren Halbwertsbreiten der Peaks im Röntgendiffraktogramm wider. Den Löslichkeitsprodukten bei beiden Temperaturen nach war dies auch zu erwarten, die Polydispersität der einzelnen Calcitkugeln in Abhängigkeit von der Konzentration der Keime widerspricht aber den Erwartungen. Dies könnte darauf beruhen, daß die Größenverteilung nicht monomodal ist, wofür eine genauere Analyse der mikroskopischen Aufnahmen spricht. Außerdem wurde ein großer Überschuß an Keimen in bezug auf die letztlich gebildeten Calcitkugeln verwendet. Es ist also möglich, daß in späteren Wachstumsstadien weitere Goldkolloide in eine bereits bestehende Calcitkugel eingebaut werden. Die überwiegend kugelartige Gestalt des Produkts zeigt, daß die Kugeln erst dann auf den Boden des Gefäßes herabfallen, wenn fast alle Calciumionen eingebaut sind, da nach der Sedimentation keine weitere Kristallisation auf den Kugeloberflächen mehr stattfindet.

Bei hohen pH-Werten zu Beginn der Kristallisation bildet sich Calcit bevorzugt gegenüber Aragonit. Um die Bildung von Aragonitkugeln zu simulieren, wurde  $\text{SrCO}_3$  kristallisiert, dessen stabile Modifikation, der Strontianit, eine aragonit-analoge Struktur aufweist. Unterschiedliche Kristallstrukturen, orthorhombisch (*Pmcn*) für Aragonit/Strontianit und rhomboedrisch (*R3c*) für Calcit, führen in der Regel zu sehr unterschiedlichen Kristallformen.<sup>[9]</sup> Die Ergebnisse des Versuchs zur Herstellung von Strontianitkugeln sind in Abbildung 4 gezeigt. Üblicherweise bildet Strontianit nadelförmige Kristalle. Die Verwendung von Kolloidkeimen bewirkt die Anordnung der Nadeln um einen zentralen Punkt herum. Dies belegt wiederum die Wirksamkeit von maßgeschneiderten Kristallkeimen.

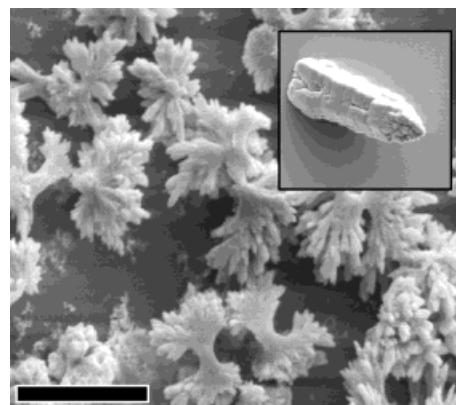


Abb. 4. REM-Aufnahmen von  $\text{SrCO}_3$ -Kristallen aus einer Kolloidkeime enthaltenden Kristallisationslösung ( $30 \text{ mg L}^{-1}$  bei 4 °C). Der Skalierungsbalken entspricht 10  $\mu\text{m}$ . Der Einschub zeigt eine ca. 15  $\mu\text{m}$  lange  $\text{SrCO}_3$ -Nadel in der Strontianit-Modifikation aus einem Kristallisationsversuch, bei dem keine Keime zugesetzt wurden. Die Nadel wächst entlang einer pseudo-hexagonalen [001]-Drillingsachse.

SAMs aus Alkylthiolen auf Goldsubstraten oder anderen Metallsubstraten können kontrollierte Kristallisationsprozesse anorganischer Materialien induzieren, wobei speziell Goldkolloide die Einsatzmöglichkeiten von Goldoberflächen in

einem neuen Licht erscheinen lassen. Die Vereinigung dieser Konzepte führt zu einer Methode zur kontrollierten heterogenen Kristallisation, deren Ergebnis sich deutlich von den Produkten der Kristallisationen auf planaren Templaten unterscheidet. Dabei befinden sich die Kristallisationskeime in Lösung und sind somit vollständig benetzt. Laut der klassischen Kristallisationstheorie sollten sie sich deshalb wie homogene Keime verhalten<sup>[20]</sup> – dies kann aber den mikroskopischen Aufnahmen nach nicht der Fall sein. Die hier vorgestellten Beispiele zeigen, daß es möglich ist, maßgeschneiderte nanoskopische Kristallkeime herzustellen und sie zur kontrollierten Kristallisation zu verwenden.

### Experimentelles

Goldkolloide (Durchmesser ca. 5 nm) wurden in einem Zweiphasen-System (Toluol-Wasser) nach Literaturangaben hergestellt.<sup>[11, 12]</sup> Die organische Phase wird abgetrennt und mit einer Lösung von *p*-Sulfanylphenol in Toluol versetzt, dadurch fallen die Goldkolloide aus. Oberflächenplasmonenspektroskopische Untersuchungen belegen die Bildung einer dichtgepackten Monoschicht von *p*-Sulfanylphenol auf Goldoberflächen. Versuche, die 2D-Struktur von *p*-Sulfanylphenol-SAMs auf Gold/Glimmer-Substraten durch Rasterkraftmikroskopie aufzuklären, scheiterten an der hohen Acidität der phenolischen Hydroxygruppen. Es ist auch möglich, daß die *p*-Sulfanylphenolmoleküle wegen ihrer kurzen Kettenlänge keine kristalline Monoschicht bilden. Das Präzipitat wird gewaschen und getrocknet, bevor es in 10 mM Calcium- oder Strontiumchloridlösungen, die mit NaOH auf pH 12–13 eingestellt wurden, aufgelöst wird. Hohe pH-Werte werden benötigt, um die Kolloide vollständig in eine homogene Lösung zu bringen.<sup>[13]</sup> Die Kristallisation der Carbonate wird in einem geschlossenen Exsiccator durch die langsame Diffusion von CO<sub>2</sub> eingeleitet, das aus festem (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vom Boden des Exsiccators freigesetzt wird. Nach 48 h wird das entstandene Calciumcarbonatpräzipitat, das auf Objektträgern gesammelt wurde, mit N<sub>2</sub> getrocknet; die Glaträger werden zerteilt und mit leitfähigem Kohlenstoffkleber auf REM-Probenhaltern aus Aluminium befestigt. Vor der Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop werden die Proben in einem Argonplasma mit Gold beschichtet.

Eingegangen am 7. Mai 1998 [Z11828]

**Stichwörter:** Biomineralisation • Calcium • Kolloide • Kristallwachstum • Monoschichten

- [1] *On Biomineralisation* (Hrsg.: H. A. Lowenstam, S. Weiner), Oxford University Press, New York, 1989.
- [2] S. Mann, *J. Mater. Chem.* **1995**, 5, 935–946.
- [3] B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 9–20.
- [4] L. Addadi, S. Weiner, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 159–176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 153–170.
- [5] P. A. Bianconi, J. Lin, A. R. Strzelecki, *Nature* **1991**, 349, 315–317.
- [6] D. Walsh, S. Mann, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 658–662.
- [7] D. D. Archibald, S. B. Quadri, B. P. Gaber, *Langmuir* **1996**, 12, 538–546.
- [8] J. Küther, R. Seshadri, W. Knoll, W. Tremel, *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 641–650; J. Küther, W. Tremel, *Thin Solid Films*, im Druck.
- [9] J. Küther, G. Nelles, R. Seshadri, M. Schaub, H.-J. Butt, W. Tremel, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1834–1842.
- [10] J. Küther, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1997**, 2029–2030.
- [11] J. Küther, R. Seshadri, G. Nelles, H.-J. Butt, W. Knoll, W. Tremel, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 401–404.
- [12] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whymann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [13] M. Brust, J. Fink, D. Bethell, D. J. Schiffrin, C. Kiely, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1655–1656.
- [14] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landmann, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 428–433.

- [15] A. L. Badia, S. Singh, L. Demers, L. Cuccia, G. R. Brown, R. B. Lennox, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 359–363.
- [16] M. Bartz, J. Küther, R. Seshadri, W. Tremel, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2658–2661; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2466–2468.
- [17] M. Fritz, A. M. Belcher, M. Radmacher, D. A. Walters, P. K. Hansma, G. D. Stucky, D. E. Morse, S. Mann, *Nature* **1994**, 371, 49–51.
- [18] Werden die Kristallisationen auf SAMs aus *p*-Sulfanylphenol auf planaren Gold/Glas-Substraten und nicht auf Kolloiden ausgeführt, wird keine andere Modifikation als Calcit festgestellt. Wird der pH-Wert hingegen auf 10.5 gesenkt, so werden durch Rietveld-Verfeinerungen der Röntgenpulverdiffraktogramme von *p*-Sulfanylphenol-SAMs Aragonit-zu-Calcit-Verhältnisse von 40:60 bei 22 °C und 85:15 bei 45 °C bestimmt. Dies ist der höchste Massenanteil, den wir bei 22 °C auf einfachen Alkylthiolen bisher erreichen konnten. Wir beabsichtigen, Kolloide mit Thiolen zu beschichten, die es ermöglichen, Kolloide bei neutralem pH-Wert in Wasser zu lösen, um so die Bildung von Aragonit induzieren zu können.
- [19] Andererseits führt die Verwendung von SAMs aus Hexadecanthiol, mit einer hochkristallinen hexagonalen 2D-Struktur, auf planaren Goldtemplaten zu Calcitkristallen, deren [001]-Achse fast ausnahmslos senkrecht zur Oberfläche des Substrats orientiert ist, was den Einfluß epitaktischer Faktoren verdeutlicht.
- [20] B. Mutaftschiev in *Handbook of Crystal Growth, Vol. 1a* (Hrsg.: D. T. J. Hurle), North-Holland, Amsterdam, **1993**, S. 187–247.

## [Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>(PPh<sub>2</sub>H)]: eine Vorstufe zur Synthese von Phosphanidogold(III)-Komplexen\*\*

M. Carmen Blanco, Eduardo J. Fernández,  
Peter G. Jones, Antonio Laguna\*,  
José M. López-de-Luzuriaga und M. Elena Olmos

In den letzten Jahren ist eine reichhaltige und faszinierende Chemie der phosphanidoverbrückten Übergangsmetallkomplexe der Gruppen 9 und 10 entwickelt worden.<sup>[1]</sup> Bei Goldverbindungen dieses Typs wurden dagegen seit der Synthese von [AuPPh<sub>2</sub>]<sub>n</sub> 1976 durch Puddephatt und Thompson<sup>[2]</sup> wenig Fortschritte gemacht; es sind lediglich einige wenige Au<sup>I</sup>-Spezies mit PR<sub>2</sub>H<sup>[3]</sup> und PR<sub>2</sub><sup>–</sup>-Liganden<sup>[2–4]</sup> bekannt. Mit nur einem Komplex, dem zweikernigen [Au<sub>2</sub>Me<sub>4</sub>(μ-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>],<sup>[2]</sup> gibt es noch weniger Au<sup>III</sup>-Verbindungen dieser Art. Versuche, Au<sup>III</sup>-Komplexe mit PPh<sub>2</sub>H zu synthetisieren, führten zur Reduktion der Au<sup>III</sup>-Zentren.<sup>[3a]</sup> Wir konnten nun den stabilisierenden Effekt von Pentafluor-

- [\*] Prof. Dr. A. Laguna  
Departamento de Química Inorgánica-ICMA  
Universidad de Zaragoza-CSIC  
E-50009 Zaragoza (Spanien)  
Fax: (+34) 976-761187  
E-mail: alaguna@posta.unizar.es
- M. C. Blanco, Dr. E. J. Fernández, Dr. J. M. López-de-Luzuriaga, Dr. M. E. Olmos  
Departamento de Química, Universidad de La Rioja  
Obispo Bustamante 3, E-26001 Logroño (Spanien)
- Prof. Dr. P. G. Jones  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität  
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig
- [\*\*] Diese Arbeit wurde von der DGICYT (PB94–0079), von der Universidad de La Rioja (API-98/B09) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.