

Bifurkationspunkten  $\eta^* \approx 0.78$  und 0.97 auf, was einen bedeutenden Beitrag von  $C_s$ -artigen Konfigurationen zum Quantengrundzustand von  $\text{CH}_5^+$  erkennen läßt. Darüber hinaus hat die Verteilungsfunktion Minima bei  $\eta^* \approx 0.74$  und 0.89, bei den Werten also, die sich für die Bifurkationshierarchie der idealen  $C_{2v}$ -Struktur von  $\text{CH}_5^+$  als charakteristisch erwiesen haben. Damit unterstützt die Elektronenstrukturanalyse basierend auf den Bifurkationen der ELF eindeutig das Konzept einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung, die  $\text{CH}_5^+$  zusammenhält.

Wir haben eine leistungsfähige Ergänzung der topologischen Analysemethoden der Elektronenstruktur von Molekülen vorgestellt, die maßgeschneidert ist, um extrem fluxionale Moleküle zu untersuchen. Insbesondere haben wir gezeigt, daß der Begriff einer Dreizentren-Zweielektronen-Bindung zwanglos aus dieser Analyse hervorgeht, sogar für den quantenmechanischen Grundzustand eines stark fluxionalen Moleküls wie  $\text{CH}_5^+$ . Darüber hinaus glauben wir, daß unsere Methode vielfältige Anwendungen in dem aufstrebenden Gebiet der ab-initio-Simulationen von Molekülen bei endlicher Temperatur finden wird, bei denen man es nicht mehr mit wenigen hochsymmetrischen stationären Punkten zu tun hat, sondern mit einem Ensemble, das viele von idealen Symmetrien abweichende Konfigurationen umfaßt.

Eingegangen am 3. März 1997 [Z 10184]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Elektronenlokalisierung · Elektronenstruktur · Hypervalente Verbindungen

- [1] W. Klopper, W. Kutzelnigg, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5625–5630.
- [2] P. von R. Schleyer, J. W. d. H. Carneiro, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 997–1003.
- [3] P. R. Schreiner, S.-J. Kim, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3716–3720.
- [4] M. Kolbuszewski, P. R. Bunker, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 3649–3653.
- [5] H. Müller, W. Kutzelnigg, J. Noga, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1863–1869.
- [6] G. A. Scuseria, *Nature (London)* **1993**, *366*, 512–513.
- [7] D. Marx, M. Parrinello, *Nature (London)* **1995**, *375*, 216–218.
- [8] G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393–1405.
- [9] a) G. A. Olah, *Carbocations and Electrophilic Reactions*, VCH, Weinheim, **1974** (besonders Kap. 3 und 4); b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Superacids*, Wiley, New York, **1985** (besonders Kap. 3 und 5); c) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade, *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York, **1987** (besonders Kap. 1, 5 und 7).
- [10] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397–5403.
- [11] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 421–424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 409–412.
- [12] B. Silvi, A. Savin, *Nature (London)* **1994**, *371*, 683–686.
- [13] R. F. W. Bader, S. Johnson, T.-H. Tang, P. L. A. Popelier, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15398–15415.
- [14] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuß, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 186–188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 187–188.
- [15] P. Mezey in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, Weinheim, **1990**, S. 265–294.
- [16] A. Savin, B. Silvi, F. Colonna, *Can. J. Chem.* **1996**, *74*, 1088–1096.
- [17] R. Thom, *Stabilité structurelle et morphogénèse*, Interditions, Paris, **1972**.
- [18] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [19] Der Hohenberg-Kohn-Sham-Dichtefunktionalformalismus in der Darstellung mit ebenen Wellen und Pseudopotentialen wird benutzt: R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, *61*, 689–746. Insbesondere verwenden wir die mit Beckes Austauschgradientenkorrektur erweiterte lokale Dichtenäherung: J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079; A. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100. Wie gezeigt liefert diese Methode exzellente Resultate [7], besonders für die entscheidende Energiedifferenz zwischen den stationären  $e\text{-}C_s$ - und  $C_{2v}$ -Punkten von  $\text{CH}_5^+$ , wie ein Vergleich mit Rechnungen auf hohem Niveau ergab [1–5]. Unser ELF-Modul basiert auf dem Programm

CPMD, Version 2.5, geschrieben von Jürg Hutter, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, **1995**, unter Mitwirkung der Arbeitsgruppe für Numerical Intensive Computations des IBM Research Laboratory, Zürich, und der Abteilung von Parrinello am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart. Grafikprogramm: E. Pepke, J. Murray, J. Lyons, T.-Z. Hwu, *SciAn*, SCRI, Florida State University, Tallahassee, FL (USA), **1993**.

- [20] D. Marx, M. Parrinello, *Z. Phys. D*, im Druck.

## Ungewöhnliche Formen von Edelmetallkolloiden durch Synthese in Mikrogel-Nanoreaktoren\*\*

Markus Antonietti,\* Franziska Gröhn, Jürgen Hartmann und Lyudmilla Bronstein

Die kontrollierte Synthese von nanometergroßen Kolloidteilchen ist von großer Bedeutung für die Überbrückung der Kluft zwischen der Mikrolithographie und der Mikromechanik auf der einen Seite, die eine Strukturierung bis hinab zu 250 nm ermöglichen, und der supramolekularen Chemie auf der anderen Seite, bei der mit den ausgereiften Methoden der klassischen Chemie Moleküle zunehmender Größe aufgebaut werden. Das Design von Strukturen mit mesoskopischen Abmessungen erfordert neue Techniken, da die Nanomechanik ineffizient und klassische chemische Synthesen zu komplex und zu langwierig wären.

Die Natur lehrt uns, daß eine effektive Strukturkontrolle tatsächlich möglich ist: Bei der Biomineralisation wirken z. B. funktionelle Biomoleküle (Proteine oder Polysaccharide) als Template für das Wachstum von Nanokristallen, Plättchen und Nadeln.<sup>[1–6]</sup> Die spezifische Wechselwirkung zwischen diesen Molekülen und bestimmten kristallographischen Flächen oder Stellen des wachsenden Keims ermöglicht nicht nur eine Kontrolle der Größe, sondern auch der Form und der Kristallstruktur des anorganischen Produkts.

Dieser Ansatz zur Nanostrukturierung von Materialien läßt sich auf die Synthesechemie übertragen: Mit Langmuir-Filmen kaum wasserlöslicher organischer Verbindungen wurde z. B. das Wachstum von Calciumcarbonat gelenkt und so sowohl die Kristallstruktur als auch die Morphologie gezielt beeinflußt.<sup>[7]</sup> Eine dreidimensionale Erweiterung des biomimetischen Ansatzes wurde von Walsh et al. beschrieben, die wohldefinierte, schwammartig strukturierte Verbindungen durch Ausfällen von Calcium- und Magnesiumcarbonat aus Mikroemulsionsphasen nichtionischer Tenside synthetisierten.<sup>[8]</sup>

Ein anderer Weg zu im Nanometerbereich organisierten Materialien besteht in der Kontrolle der intermolekularen Ordnung der Kolloide: Fendler und Mitarbeiter<sup>[9]</sup> erhielten periodische Anordnungen von Edelmetallkolloiden unter oder in Monolayern, Möller et al.<sup>[10]</sup> stellten kugelförmige Goldpartikel in Blockcopolymer-Mizellen her und untersuchten die Oberflächenstruktur von trocknenden Filmen, und Andres et al.<sup>[11]</sup>

[\*] Prof. Dr. M. Antonietti, F. Gröhn, Dr. J. Hartmann  
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
Kantstraße 55, D-14513 Teltow-Seehof  
Telefax: Int. + 3328/46-204  
E-mail: pape@mpikg-teltow.mpg.de

Dr. L. Bronstein  
Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds  
28 Vavilov str, Moskau 117813 (Rußland)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Max-Planck-Gesellschaft gefördert. L. B. dankt der Volkswagen-Stiftung für ein russisch-deutsches Austauschstipendium. M. Giersing vom Hahn-Meitner-Institut (Berlin) danken wir für die Hilfe bei der Hochauflösungselektronenmikroskopie.

sowie Whetten et al.<sup>[12, 13]</sup> kristallisierten Gold- und Silbercluster zu zweidimensionalen „Supergittern“. Die angewendeten Techniken sind beschränkt auf die kristallartige, zwei- oder dreidimensionale Anordnung bereits vorhandener Kolloidteilchen, sie beeinflussen aber nicht den ursprünglichen Wachstumsprozeß. Gleichwohl deuten diese Ansätze darauf hin, wie das weitere Strukturlayout von Nanomaterialien aussehen könnte.

Derzeit gibt es zwei Strategien zur Kontrolle des Teilchenwachstums.<sup>[14]</sup> Bei der „Wirt-Gast-Nanosynthese“ wird durch supramolekulare oder kolloidale Präorganisation ein strukturbestimmender Käfig oder Container gebildet, in dem die Nanostruktur hergestellt wird (Exo-Templat-Ansatz). Bei der molekularen Erkennung an Grenzflächen (interfacial molecular recognition) dagegen findet die Nucleation in der Nähe von strukturdirigierenden Molekülen oder Aggregaten statt. Das Wachstum wird durch diese Moleküle an bestimmten Kristalloberflächen kontrolliert, wobei allerdings kein Abdruck einer äußeren Form gebildet wird (Endo-Templat-Ansatz).

Für eine breitere Anwendung dieser Strategien ist es notwendig, einfachere, nichtbiogene Template zu entwickeln. Die moderne Polymerchemie liefert hierfür vielversprechende Verbindungen. Wir beschreiben hier die Verwendung von Mikrogelen,<sup>[15, 16]</sup> das sind sphärische Polymergelpartikel mit wohldefiniertem Durchmesser im Nanometerbereich und einstellbarer chemischer Funktionalität, als Exo-Template. Innerhalb dieser Mikrogele werden durch chemische Reaktionen Kolloidteilchen hergestellt. Die maßgeblichen Parameter der lokalen chemischen Umgebung (Vernetzungsdichte, Art und Zahl der funktionalen Gruppen) sowie die damit einhergehenden physikalischen Eigenschaften des Mikrogels (Quellbarkeit, Elastizität) werden systematisch variiert und die resultierenden Strukturen der in den Nanoreaktoren entstehenden Kolloide untersucht.

Die Reduktion von Goldsalzen zu Goldkolloiden, das klassische Faraday-Experiment, wird als Modellreaktion gewählt, da sie eine erste Beurteilung der Versuche bereits mit bloßem Auge anhand der Farbe ermöglicht. Die Farbe metallischer Goldkolloide wird durch Kollektivschwingungen (Plasmonen) der Elektronen relativ zu den Atomrumpfen hervorgerufen und hängt stark von der Größe und der Form der Kolloidteilchen ab.<sup>[17]</sup>

Abbildung 1 zeigt eine Auswahl von Goldkolloiden in Polystyrolsulfonat-Mikrogele. Die Variation von Vernetzungsdichte, Reduktionsmittel und Reduktionsbedingungen führt zu einer Vielzahl von stabilen kolloidalen Lösungen mit großer Farbenvielfalt: Zusätzlich zu den klassischen Faraday-Farben Barolo-Rot und Purpur werden Farbtöne von Bengalrosé bis Apricot sowie Schwarz erhalten.

Die Kolloide werden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) charakterisiert. Drei typische bei Variation der Reduktionsbedingungen erhaltene Morphologien sind in Abbildung 2 gezeigt. Die schnelle Reduktion mit  $\text{NaBH}_4$  liefert als Grenzfall kleine, kugelförmige Goldkolloide, die schwarmweise innerhalb der Mikrogele lokalisiert sind (Abb. 2a). Verringerung der Reduktionsgeschwindigkeit durch Veränderung des pH-Werts ( $\text{NaBH}_4$  in 0.1 n NaOH) unter Erhaltung aller anderen Parameter führt zu einer zweiten Morphologie: langen, gewundenen Gold-„Nanonetzen“ (Abb. 2b). Mit Hydrazin als Reduktionsmittel werden algenförmige Gold-„Nanonuggets“ erhalten (Abb. 2c, d).

Die berechnete Goldmenge, die in einem Netz oder in einem Nugget enthalten ist, ist um eine Größenordnung zu groß, als daß sie von der Goldionenbeladung eines einzigen Mikrogels stammen könnte. Dynamische Lichtstreuung vor und nach der Reduktion deutet darauf hin, daß die Reaktion nur in einem Teil der Mikrogele abläuft, was zu einer bimodalen Verteilung der



Abb. 1. Eine Auswahl von Goldkolloiden, die in Polystyrolsulfonat-Mikrogele unter verschiedenen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden. Die vielfältigen Farben der Lösungen deuten auf die durchstimmbare Größe und Morphologie der Kolloide hin. Die Farben Gelb, Rot und Blau können Goldteilchen zunehmender Größe zugeordnet werden; alle anderen Farben werden durch die Überlagerung von mehr als einer Plasmonenresonanz hervorgerufen. Dies setzt nichtsphärische Partikel mit mehr als einer „Resonator“-Länge voraus.

Partikelgröße führt (volle und leere Mikrogele). Die Kolloide nucleieren demnach nur in einigen der Mikrogele, während alle anderen als Quelle für das Goldsalz dienen, das zu den wachsenden Kolloiden wandert. Dies wird durch analytische Ultrazentrifugation bestätigt: Durch den Einschluß von Gold wird die mittlere Dichte der Mikrogele erhöht. Gleichzeitiges Scannen bei der Wellenlänge der Plasmonenbande sowie bei der Absorptionsbande des Polymers während der Sedimentation ergibt den Anteil an „vollen“ Mikrogele: Nur 15% (bei den Nuggets) und 20% der Mikrogele (bei den Netzen) bilden ein Metallkolloid, alle anderen sind zum Schluß der Reaktion „geleert“.

Die Bildung von größeren, komplexen Kolloiden impliziert, daß die Nucleationsgeschwindigkeit (verglichen mit der Geschwindigkeit von Massentransfer und Wachstum) für eine effektive Templating durch das Mikrogel genügend niedrig ist. Bei der Nuggetmorphologie wirkt das Mikrogel tatsächlich als Exo-Templat. Auch die gedehnte Polymerhülle um die Goldteilchen ist gut erkennbar (Abb. 2c, d). Im Fall der Nanonetze überschreitet die Größe der gebildeten Goldstrukturen eindeutig die der Mikrogele. Das Gold muß also aus dem Reaktionszentrum herausgedrückt worden sein. Die fertigen Netze sind geclustert und durchdringen mehr als ein Mikrogel. Bemerkenswerterweise treten die Enden der Netze – aus bisher unbekanntem Grund – meist gruppenweise auf.

Die Erklärung für das Umschalten zwischen Netzen und Nuggets durch die Verwendung eines anderen Reduktionsmittels ist nicht offensichtlich. Vermutlich ist der Morphologiewechsel dadurch bedingt, daß das Kolloid an einer (Netze) oder mehreren Stellen (Nuggets) weiterwachsen kann. Dies könnte durch die unterschiedliche Oberflächenbindung von Natriumboraten und Hydrazin bedingt sein.

Die Kolloidmorphologie hängt nicht nur von der Reduktionsweise, sondern auch von der Vernetzungsdichte des Mikrogels ab: Höhere Vernetzungsdichten führen unter sehr unter-

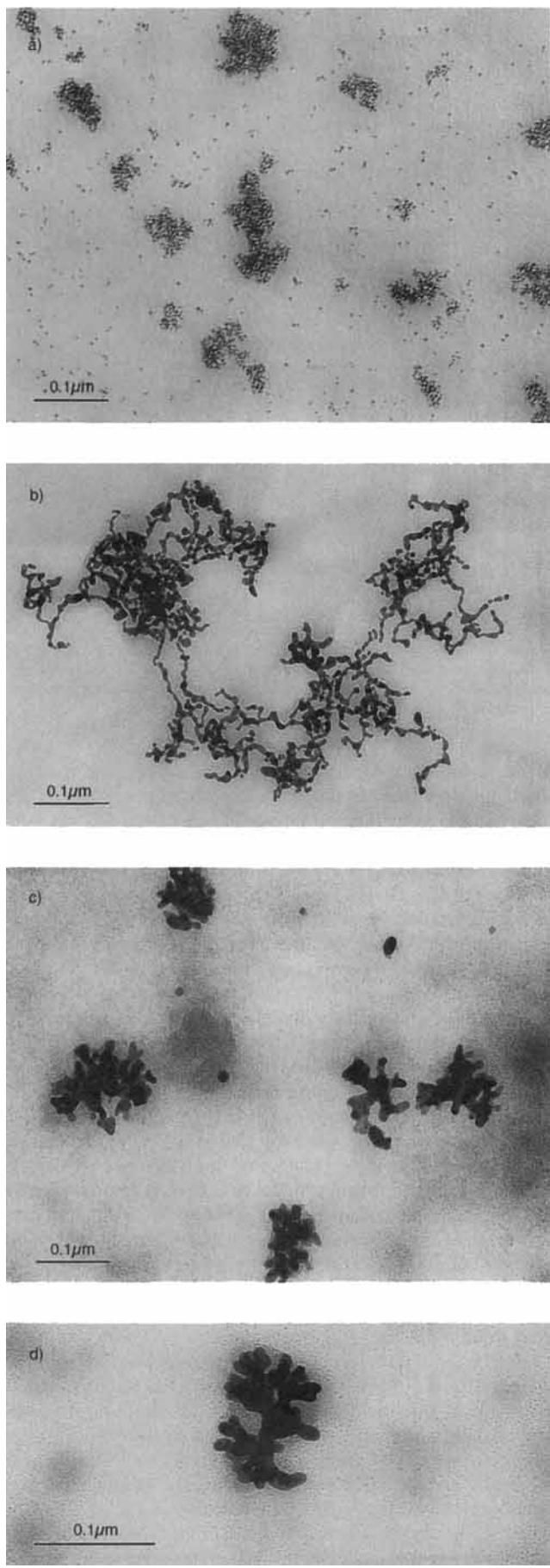


Abb. 2. TEM-Aufnahmen von Kolloiden, die bei der Synthese mit verschiedenen Gelen und Reduktionsmitteln erhalten werden. a) Nicht templatgesteuerte Kugelmorphologie nach schneller Reduktion unter vielfacher Nucleation; b) netzartige Morphologie nach langsamer Natriumborhydrid-Reduktion; c, d) nuggetartige Morphologie nach Reduktion mit Hydrazin.

schiedlichen Reaktionsbedingungen zu dünneren Strukturen sowie zu kugelförmigen Kolloiden, wohingegen die Strukturen bei geringeren Vernetzungsdichten dicker und weniger ausgeprägt werden. Das liegt an der Begrenzung des Wachstums durch die elastischen Kräfte der umgebenden Gelmatrix, d. h., das Wachstum der Teilchen in einer Richtung hört auf, wenn die umgebenden Polymerketten vollständig gestreckt sind.

Zusätzliche Informationen liefert die Kristallitgröße  $d_{cr}$ , die durch Linienbreitenanalyse der Peaks in der Röntgenweitwinkelstreuung bestimmt wird. Aus der Breite des Au(111)-Peaks der drei in Abbildung 2 gezeigten Proben ergeben sich die Größen  $d_{cr} = 4.5$  (kleine Kugeln im Mikrogel), 7 (Netze) und 25 nm (Nuggets) in guter Übereinstimmung mit den durch TEM erhaltenen Größen der Kolloide sowie der Dicke der Netze.

Weitere Details der inneren Struktur der Kolloide können durch Hochauflösungs-TEM erhalten werden (Abb. 3). Es wird

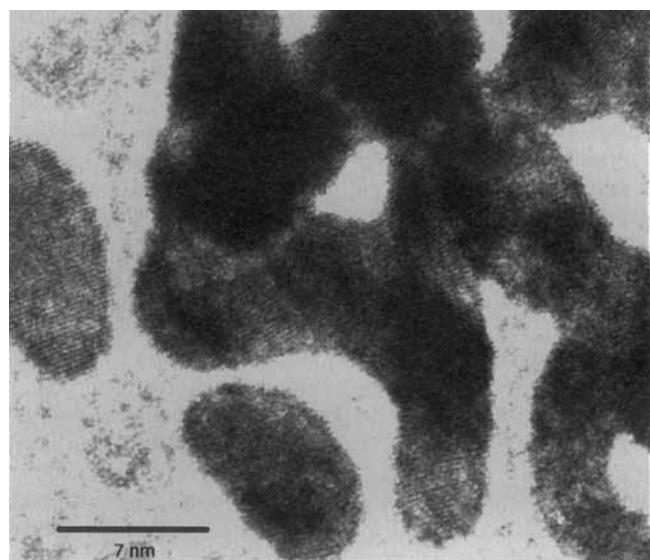


Abb. 3. Hochauflösungs-TEM-Aufnahme des Randbereichs eines Nanonetzes. An den (111)-Ebenen der Goldkolloide lässt sich erkennen, daß die Partikel durch einen gesteuerten Wachstumsprozeß und nicht durch eine statistische Aggregation entstehen.

eine bemerkenswerte Korrelation der kristallographischen Au(111)-Ebenen festgestellt, die anscheinend nur wenig von der äußeren Partikelkrümmung gestört wird. Die Partikel wachsen also aus einem Keim, wobei sich ihre äußere Form der Umgebung, d. h. den chemischen und physikalischen Gegebenheiten im Mikrogel, anpassen muß. Allerdings ist die Struktur nicht defektfrei, sondern zwischen leicht zueinander gekippten Regionen treten Korngrenzen auf.

Wir untersuchten außerdem, ob die Verwendung von Mikrogelen als Templat auf die Strukturkontrolle von chemisch völlig anderen Kolloiden ausgedehnt werden kann, z. B. auf oxidische Kolloide, die durch Ausfällen von Metallsalzen mit Hydroxidionen erhalten werden. Wir haben dazu Eisenoxide innerhalb der Mikrogele gefällt.

Bemerkenswerterweise fällt das Eisenoxid nicht makroskopisch aus, sondern ist bei pH 12 kolloidal stabil, was ohne das Mikrogel nicht möglich ist. Das TEM-Bild verdeutlicht, daß auch hier Kolloide von ungewöhnlicher Form, ähnlich der Nuggetmorphologie, entstanden sind (Abb. 4). Der beschriebene Exo-Templat-Ansatz ist demnach keineswegs auf besondere Bedingungen oder Polymer-Salz-Kombinationen beschränkt.

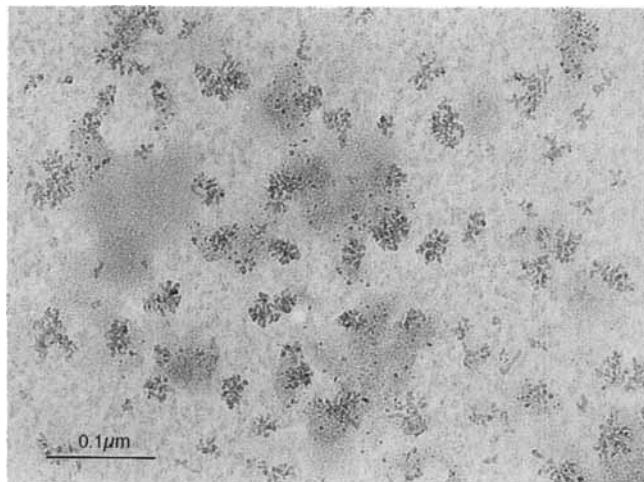


Abb. 4. TEM-Aufnahme von Eisenoxidkolloiden, die durch alkalisches Ausfällen von Eisen(III)-chlorid in den Mikrogelen erhalten wurden. Auch hier werden tempierte, nichtsphärische Objekte erhalten.

Die Biomineralisierung von Eisenoxiden unter Größen- und Formkontrolle wird von vielen lebenden Organismen, z. B. von magnetotaktischen Bakterien, beherrscht – eine Quelle der Inspiration.<sup>[14, 18]</sup> Die Größen- und Formkontrolle ist aber offensichtlich nicht nur ein Charakteristikum der belebten Natur, sondern liegt auch innerhalb der Möglichkeiten synthetischer kolloidchemischer Systeme.

Mit den hier beschriebenen polymeren Templaten könnten außer der Größe und der Form noch weitere Eigenschaften gesteuert werden: Bei einem möglichen Kristallpolymorphismus, kann auch die Kristallstruktur von der Mikroumgebung abhängen, und bei binären Systemen sollte auch eine Steuerung der Zusammensetzung in Betracht kommen.

#### Experimentelles

Die Synthese von Polystyrolsulfonat-Mikrogelen definierter Größe und Vernetzungsdichte sowie die Charakterisierung der molekularen Eigenschaften wurden beschrieben [19]. Im Verlauf der Synthese werden Größe, Vernetzungsdichte und Sulfonierungsgrad unabhängig voneinander variiert. Für die hier vorgestellten Experimente wurden Mikrogele mit einem Radius zwischen 20 und 60 nm und Vernetzungsdichten von einem Vernetzermolekül pro 20 Monomereinheiten bis zu einem pro 80 ausgewählt.

Die Mikrogele werden mit dem Metallsalz durch Mischen der wäßrigen Lösungen des Mikrogels und des Metallsalzes ( $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ; Aldrich) in entsprechender Menge beladen. Zur Herstellung stabiler Systeme ist ein sehr geringer Überschuß negativer Ladungen zweckmäßig, d. h., das Molverhältnis von Gold:Sulfonat ist geringfügig kleiner als 1:3. Die kolloidale Stabilität ist wahrscheinlich auf eine Anreicherung der Goldionen innerhalb der Mikrogele zurückzuführen, wobei osmotische Kraft und Gegenionenkondensation die treibenden Faktoren sind. Die Anreicherung bewirkt, daß die Goldkolloide innerhalb der Mikrogele gebildet werden. Bei der Nucleation in der kontinuierlichen Phase wird hingegen keine Beeinflussung der Kolloidstruktur durch das Mikrogele-Template erwartet. Das Goldsalz wird mit einem Überschuß an  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NaBH}_4$  in wäßrigen Lösungen unterschiedlichen pH-Werts reduziert. Die Metallkolloide bilden sich dabei sofort, deutlich erkennbar an der Farbänderung der Lösung. Eisenoxidkolloide werden durch Zugabe von 0.1 N NaOH zur  $\text{FeCl}_3$ -Mikrogel-Lösung hergestellt. Die kolloidalen Lösungen werden durch statische und dynamische Lichtstreuung, analytische Ultrazentrifugation, Röntgenweitwinkelstreuung mit Linienbreitenanalyse

sowie TEM charakterisiert. Experimentelle Details dieser Techniken wurden bereits beschrieben [20]. Die Proben für die Elektronenmikroskopie werden durch Suspensionspräparation hergestellt: Die verdünnte Lösung wird tropfenweise auf ein mit einem Kohlenstofffilm überzogenes 400-mesh-Kupfer-Grid aufgetragen und eingetrocknet. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden mit einem Zeiss-912-Omega-Elektronenmikroskop bei 100 kV sowie mit einem Phillips-CM-120-Gerät mit Super-Twin-Linsen bei 120 kV (Hochauflösung) gemacht.

Eingegangen am 12. März 1997 [Z 10231]

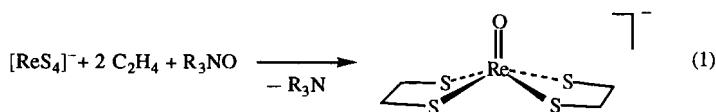
**Stichworte:** Kolloide · Kristall-Engineering · Mikrogele · Nanoreaktoren · Nanostrukturen

- [1] S. Mann, D. D. Archibald, J. M. Didymus, T. Douglas, B. R. Heywood, F. C. Meldrum, N. J. Reeves, *Science* **1993**, *261*, 1286.
- [2] B. R. Heywood, S. Mann, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 9.
- [3] G. Falini, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *Science* **1996**, *271*, 67.
- [4] A. Berman, L. Addadi, S. Weiner, *Nature* **1988**, *331*, 546.
- [5] J. Aizenberg, S. Albeck, S. Weiner, L. Addadi, *J. Cryst. Growth* **1994**, *142*, 156.
- [6] C. S. Sikes, A. Wierzbicki, V. J. Fabry, *Bulletin de l'Institut oceanographique, Monaco*, **1994**.
- [7] B. R. Heywood in Lit. [14], S. 143 f.
- [8] D. Walsh, S. Mann, *Nature* **1995**, *377*, 320.
- [9] K. C. Yi, V. S. Mendieta, R. L. Castanarez, F. C. Meldrum, C. Wu, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9869.
- [10] J. P. Spatz, A. Roescher, M. Möller, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 337.
- [11] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, *273*, 1690.
- [12] 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. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 428.
- [13] S. A. Harfenist, Z. L. Wang, M. M. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13904.
- [14] *Biomimetic Material Chemistry* (Hrsg.: S. Mann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [15] M. Antonietti, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1743.
- [16] M. Antonietti, W. Bremser, M. Schmidt, *Macromolecules* **1990**, *23*, 3796.
- [17] M. Vollmer, U. Kreibig, *Springer Ser. Mater. Sci.*, Springer, New York, **1995**.
- [18] *Iron Biominerals* (Hrsg.: R. B. Frankel, R. P. Blakemore), Plenum Press, New York, **1989**.
- [19] M. Antonietti, A. Briel, S. Förster, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 7795.
- [20] M. Antonietti, A. Thünemann, E. Wenz, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, *274*, 795.

#### Addition von Nitrilen an Metallsulfide: mögliche Informationen über metallsulfidkatalysierte Hydrierungen von Nitrilen und Distickstoff\*\*

Jonathan T. Goodman und Thomas B. Rauchfuss\*

Die Untersuchung löslicher Metallsulfide hilft beim Verständnis der Funktion biologischer und industrieller Katalysatoren und ist für das Design neuer Materialien nützlich.<sup>[1]</sup> Ein bemerkenswerter Aspekt dabei ist die hohe Reaktivität bestimmter Sulfidometallkomplexe gegenüber kleinen Substraten. Während über die Bindung von Alkinen an Metallsulfide häufig berichtet wird,<sup>[2]</sup> gibt es relativ selten Mitteilungen über entsprechende Additionen von Alkenen.<sup>[3]</sup> Daher war für uns die Beobachtung interessant, daß das einfache anorganische Anion  $[\text{ReS}_4]^-$  an einige Alkene, z. B. Ethylen, bindet [Gl. (1)].<sup>[4]</sup>



[\*] Prof. T. B. Rauchfuss, J. T. Goodman  
School of Chemical Sciences, University of Illinois  
Urbana, IL 61801 (USA)  
Telefax: Int. + 217/333-2685  
E-mail: rauchfuz@uiuc.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt. Wir danken Dr. S. Inomata für unveröffentlichte Ergebnisse.