

tionen von Ammoniak mit den Wirkten **2a** ($K = 310$) und **3** ($K = 27$) bei Raumtemperatur beweisen, daß NH₃ tatsächlich fester gebunden ist als Benzylamin (**2a**: $K = 30$; **3**: $K = 5.8$) oder *n*-Propylamin (**2a**: $K = 132$; **3**: $K = 7.6$). Dies steht im Gegensatz zu herkömmlichen Borverbindungen wie (CH₃)₃B, die Ammoniak *schwächer* als primäre Amine binden^[6].

Die hier beschriebenen Selektivitäten sind präzedenzlos. Alle experimentellen Befunde stehen in Einklang mit dem in Schema 1 skizzierten Synergismus. Es bleibt abzuwarten, ob auch ein hohes Maß an enantioselektiver Erkennung im Falle von racemischen Aminen durch chiral-modifizierte Wirkte mit Bor- und anderen σ -gebundenen Metallzentren möglich ist.

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5182]

CAS-Registry-Nummern:

1, 139719-98-5; 1·4, 141928-11-2; **2a**, 139719-99-6; **2a**·4, 141902-94-5; **2b**, 136426-46-5; **2b**·5, 141902-90-1; **2b**·6, 141902-91-2; **2b**·7, 141902-92-3; **2b**·8, 141902-93-4; **3**, 139720-00-6; **3**·4, 141902-95-6; 4, 100-46-9; **5**, 98-84-0; **6**, 107-10-8; **7**, 64-04-0; **8**, 103-49-1; **9**, 141902-87-6; **9**·0.5C₂H₈, 141902-88-7; **10**, 141902-89-8; Phenylboronsäureglycolester·4, 97376-88-0.

- [1] Siehe beispielsweise: F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1989; *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, England, 1991; H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* 1991, **103**, 1419–1439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 1417; J.-M. Lehn, *ibid.* 1988, **100**, 92–116 bzw. 1988, **27**, 90; D. J. Cram, *ibid.* 1988, **100**, 1041–1052 bzw. 1988, **27**, 1009; J. Rebek, Jr., *ibid.* 1990, **102**, 261–272 bzw. 1990, **29**, 245.
- [2] a) Die Komplexierung von aminosubstituierten Heterocyclen wurde schon oft beschrieben [1]; siehe auch: J. C. Adrian, Jr., C. S. Wilcox, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, **113**, 678–680; J. D. Kilburn, A. R. MacKenzie, W. C. Still, *ibid.* 1988, **110**, 1307–1308; K. S. Jeong, T. Tjivikua, A. Muehldorf, G. Deslongchamps, M. Famulok, J. Rebek, Jr., *ibid.* 1991, **113**, 201–209; b) Verbindungen mit zwei Zink-besetzten Porphyrinringen komplexieren Diamine: H. L. Anderson, C. A. Hunter, M. N. Meak, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 5780–5789; S. Kugimiya, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 432–434.
- [3] J. Goldberg in *Crown Ethers and Analogs* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, England, 1989, S. 359.
- [4] Borhaltige Wirkmoleküle des Typs 1–3 komplexieren Amine und Alkohole gleichzeitig unter Bildung von supramolekularen Komplexen: M. T. Reetz, C. M. Niemeyer, K. Harms, *Angew. Chem.* 1991, **103**, 1517–1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, **30**, 1474.
- [5] *Comprehensive Coordination Chemistry, Band 1–7* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon, Oxford, 1987.
- [6] H. C. Brown, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, USA, 1972, S. 58–64; siehe auch K. Maruoka, S. Nagahara, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 6115–6117.
- [7] Andere metallhaltige Makrocyclen als Wirkmoleküle [1,5]: A. R. van Doorn, M. Bos, S. Harkema, J. van Eerden, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 1991, **56**, 2371–2380; C. E. Osterberg, A. M. Arif, T. G. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 6903–6904; M. T. Blanda, J. H. Horner, M. Newcomb, *J. Org. Chem.* 1989, **54**, 4626–4636.
- [8] a) Das Syntheseprinzip wurde schon beschrieben [4]: vgl. M. Skowronsko-Ptasinska, V. M. L. J. Aarts, R. J. M. Egberink, J. van Eerden, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* 1988, **53**, 5484–5491; b) Alternative Synthese: S. M. Tuladhar, C. D'Silva, *Tetrahedron Lett.* 1992, **33**, 265–268.
- [9] Das ¹¹B-NMR-Signal (CD₂Cl₂, BF₃-Ether als externer Standard) des Wirktes **2b** ($\delta = 30$) wird durch Zugabe von Benzylamin hochfeldverschoben ($\delta = 9$). Im ¹³C-NMR-Spektrum des Addukts **9** erscheinen z.B. die Signale der benzylischen C-Atome tieffeldverschoben; vgl. [4].
- [10] Kristallographische Daten für **9**·0.5 Toluol (C₂₉H₃₆BN₂O₄·0.5C₂H₈, M, 567.5): triklin, Raumgruppe $\bar{P}\bar{1}$ [Nr. 2], $a = 10.648(1)$, $b = 11.760(1)$, $c = 13.755(2)$ Å, $\alpha = 67.66(1)$, $\beta = 73.60(1)$, $\gamma = 87.29(1)$ °, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} =$

1.24 g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 0.80 \text{ cm}^{-1}$. Messung auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer (MoK_α-Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphitmonochromator, $T = 293$ K); 9275 gemessene Reflexe, davon 8858 unabhängige, 5907 mit $I > 2\sigma(I)$ wurden als beobachtet angesehen. Lösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung mit SHEXL-76, $R = 0.074$, $R_w = 0.094$ ($w = 1/\sigma^2(F)$), alle Nichtwasserstoffatome anisotrop, N- und O-gebundene H-Atome lokalisiert und verfeinert (isotrop), die anderen berechnet und festgehalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturbestimmung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56138, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] Zur Erstellung der raumfüllenden Darstellung in Abbildung 1 wurden die kristallographischen Daten mit dem SYBYL-Programm auf einem Silicon-Graphics-Computer verarbeitet.
- [12] Die Gleichgewichtskonstanten wurden mathematisch ermittelt durch eine nichtlineare Zwei-Parameter-Anpassung von chemischer Verschiebung (δ) und dem Logarithmus der Komplexbildungskonstanten (lg K) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Wir danken Dr. H.-J. Buschmann, Textilforschungsanstalt Krefeld, für die Überlassung eines Computerprogramms zur Auswertung der Titrationsergebnisse.
- [13] In einem typischen Titrationsexperiment werden 500 μL einer 0.15 M Lösung des Wirts in CCl₄ (mit 5 Vol.-% C₆D₆) vorgelegt und schrittweise verschiedene Äquivalente Benzylamin als Stammlösung im gleichen Lösungsmittelgemisch zugegeben. Hierbei werden acht Meßpunkte über den Bereich Gast:Wirt = 0.2–6 verteilt. Die Dauer des Experiments übersteigt nicht 2 h, da bei hohen Aminüberschüssen nach ca. 6 h in manchen Fällen langsame Deborylierung der Wirtmoleküle beobachtet wird. Die angegebenen K -Werte resultieren aus den Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale der am Bor gebundenen Glycoleinheit. Ungenauigkeiten ergeben sich vor allem aus der Konzentrationsbestimmung des Wirts. So führt eine Unsicherheit von $\pm 5\%$ zu Abweichungen von maximal $\pm 10\%$ bei lg K .
- [14] Das Ammoniak-Boran-Addukt H₃N·BH₃ wird von diversen Kronenethern komplexiert: H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, M. K. Williams, B. L. Allwood, D. J. Williams, *J. Inclusion Phenom.* 1985, **3**, 355–377.

Änderung von Kationengitterplätzen beim Austausch von Wasserstoff- gegen Lithium-Ionen: Kristallstruktur von LiMnPO₄(OH)

Von Miguel A. G. Aranda*, J. Paul Attfield und Sebastian Bruque

Bei der Suche nach neuen Materialien für Batterien, Molekularsiebe, Ionenleiter und Ionenaustauscher sind Reaktionen von großem Interesse, die mit der Einlagerung oder dem Austausch von Lithium in Kanälen oder interlamellaren Hohlräumen von Vorläuferverbindungen einhergehen^[1, 2]. Wir haben kürzlich Synthese und Struktur von Mangan(III)-arsenat-Hydrat MnAsO₄·H₂O^[3] beschrieben, das eine to-potaktische Lithium-Austauschreaktion mit festem LiNO₃ eingeht, wobei LiMnAsO₄(OH)^[4] entsteht. Diese Reaktion ist von einer ungewöhnlichen Änderung der Geometrie des Kristallgitters begleitet. Die Jahn-Teller-Verzerrungen der MnO₆-Oktaeder ändern sich, die Gerüsttopologie bleibt jedoch dieselbe. Wir berichten nun über eine analoge Lithium-Austauschreaktion mit MnPO₄·H₂O, die zu LiMnPO₄(OH) führt. Bei dieser Umsetzung erfolgt eine andere bemerkenswerte Änderung des Kristallgitters, bei der die Mn³⁺-Ionen innerhalb des PO₄(OH)-Teilgitters andere Oktaederlagen einnehmen.

LiMnPO₄(OH) wurde in Form eines mikrokristallinen Pulvers durch Festkörperreaktion von MnPO₄·H₂O mit LiNO₃ hergestellt. Niedrige Temperaturen und lange Reak-

[*] Dr. M. A. G. Aranda, Prof. Dr. S. Bruque

Departamento de Química Inorgánica
Universidad de Málaga, Aptd. 59

E-29071 Málaga (Spanien)

Dr. J. P. Attfield

Department of Chemistry

University of Cambridge

Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)

tionszeiten ergaben ein Material, das zur Kristallstrukturbestimmung mit Pulverdiffraktometerdaten geeignet war (siehe Experimentelles). Eine Rietveld-Verfeinerung^[5] des MnPO_5 -Gerüsts und der Li-Lage mit geometrischen Beschränkungen wurde durchgeführt. Das verbleibende H-Atom konnte nicht lokalisiert werden, Valenzbindungs-Rechnungen^[6] ergeben jedoch, daß es an O(3) (Numerierung siehe Tabelle 2) gebunden ist, wie die H-Atome in $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[7] und $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$, was die Formulierung von $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ als Phosphat-Hydroxid und nicht als Hydrogenphosphat-Oxid bestätigt.

Polyederdarstellungen^[8] der Strukturen von $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P, As}$), $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$ und $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ sind in Abbildung 1 a, 1 b bzw. 1 c gezeigt. In den beiden ersten

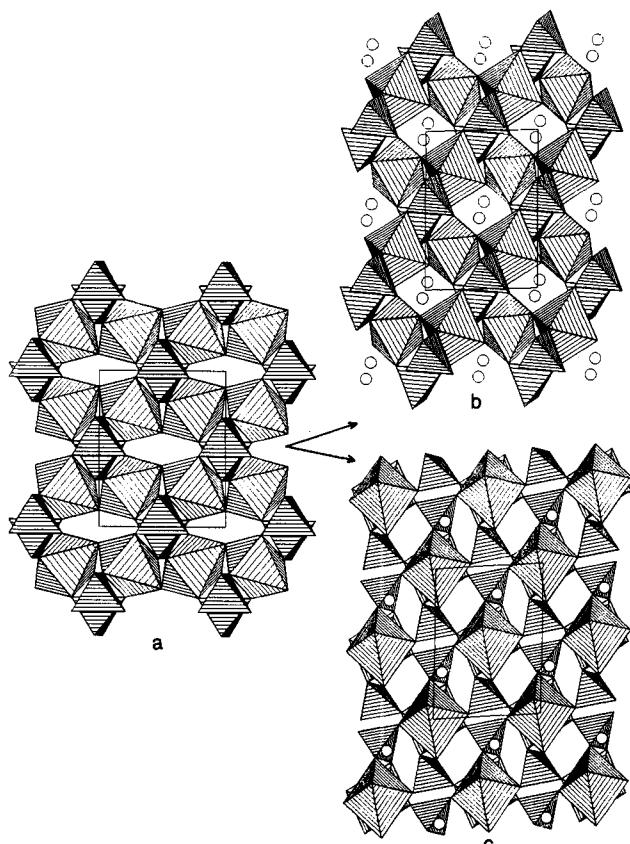


Abb. 1. Polyederdarstellungen von a) $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P}$ und As), b) $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$ und c) $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$. Blickrichtung ungefähr auf (001)-Fläche (b -Achse dazu senkrecht). Li^+ -Ionen als leere Kreise gezeichnet, die H-Atome sind nicht gezeigt.

Strukturen sind die MnO_6 -Oktaeder über einander gegenüberliegende Eckpunkte durch gemeinsame H_2O - oder OH^- -Gruppen verknüpft, woraus unendliche Zickzackketten resultieren, die über XO_4 -Tetraeder in [101]-Richtung miteinander verbunden sind, was ein dreidimensionales Netzwerk ergibt. Dieses enthält schmale Kanäle parallel zur c -Richtung, nach denen im Falle von $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P, As}$) die H-Atome orientiert sind und in denen sich im Falle von $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$ die Lithium-Ionen befinden. In der Kristallstruktur von $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ sind die MnO_6 -Oktaeder ebenfalls durch gemeinsame OH^- -Gruppen über einander gegenüberliegende Eckpunkte verknüpft, so daß unendliche Zickzackketten resultieren, aber diese liegen nun in [001]-Richtung. Diese strukturelle Umordnung ist auf eine Wanderung der Mn-Atome von den Oktaederlagen in 1/4, 1/4, 0 und verwandten Lagen von $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in Oktaederlücken in den Kanälen in 0,0,0 und äquivalente Lagen zurückzuführen. Bemerkenswerterweise bleiben die Zellparameter und die Koordinaten der anderen Atome von dieser Änderung der Mn-Positionen nahezu unberührt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ergebnisse der Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$ ($\text{X} = \text{P, As}$ [4] in der Raumgruppe $\text{C}\bar{1}$). Kantenlängen der Elementarzelle in Å, Winkel in °.

Zellparameter						
X	a	b	c	α	β	γ
P	6.7262(3)	8.1815(3)	7.1230(3)	89.481(3)	117.775(3)	86.389(3)
As	6.8874(5)	8.4326(4)	7.2511(3)	94.213(1)	118.145(2)	86.498(3)
Strukturparameter [a]						
Atom	X	x	y	z	$B_{iso}[\text{\AA}^2]$ [b]	
Mn(a)	P	0.0000	0.0000	0.0000	0.16(4)	
	As	0.2500	0.2500	0.0000		
Mn(b)	P	0.0000	0.0000	0.5000	0.16	
	As	0.7500	0.2500	0.5000		
X	P	0.0238(5)	0.3474(4)	0.2347(5)	1.18(7)	
	As	-0.0371(3)	0.4022(2)	0.2391(3)		
O(1 a)	P	0.3784(8)	0.2678(6)	-0.1210(8)	0.43(7)	
	As	0.4877(11)	0.1838(10)	-0.0560(12)		
O(1 b)	P	-0.4660(8)	0.2285(6)	0.6004(8)	0.43	
	As	-0.3917(16)	0.2460(10)	0.6574(13)		
O(2 a)	P	0.3217(8)	0.0189(5)	-0.3370(9)	0.43	
	As	0.3338(15)	0.0025(10)	-0.4123(14)		
O(2 b)	P	-0.3075(7)	0.0596(6)	0.9442(7)	0.43	
	As	-0.2468(16)	-0.0306(10)	0.8809(15)		
O(3)	P	0.0675(9)	-0.0981(5)	0.2813(9)	0.43	
	As	-0.0405(14)	-0.1616(10)	0.2779(16)		
Li	P	0.429(3)	0.189(2)	0.230(3)	2.0	
	As	0.021(6)	0.051(4)	0.189(5)		

[a] Äquivalente Lagen der monoklinen Kristallstrukturen von $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P, As}$) sind mit (a) und (b) gekennzeichnet. [b] B = isotrope Temperaturfaktoren.

Die zwei möglichen Oktaederlagen in der $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Struktur sind in Abbildung 2 gezeigt. Die unbesetzten Lagen in $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ sind ebenfalls miteinander verbunden und bilden Kanäle, in denen sich die Lithium-Ionen befinden, aber diese verlaufen eher in [101]-Richtung als in [001]-Richtung wie im Ausgangsmaterial. Diese Umordnung des Mn-

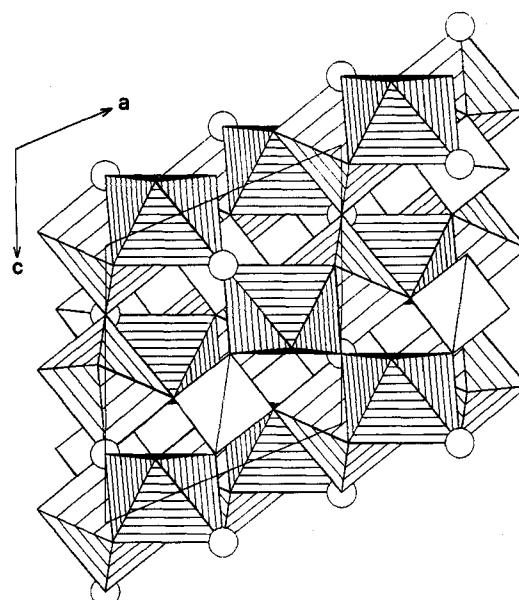


Abb. 2. Ansicht der Mn-Lagen der beiden unterschiedlichen Strukturen von $\text{AMnPO}_4(\text{OH})$ in Polyederdarstellung. Blickrichtung auf eine (010)-Fläche. Im Falle von $\text{A} = \text{H}$ sind die MnO_6 -Oktaeder kräftig, im Falle von $\text{A} = \text{Li}$ schwach schattiert. Die XO_4 -Tetraeder sind nicht schattiert und die Sauerstoffatome der Wassermoleküle, die die Oktaeder in beiden Strukturen zu Ketten verknüpfen, sind als leere Kreise wiedergegeben.

Teilgitters hat nur geringfügige Versetzungen und Verzerrungen der Phosphatgruppen zur Folge (Tabelle 1 und Abb. 1c).

Beim Vergleich der Bindungslängen in $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$ ($\text{X} = \text{P, As}$) (Tabelle 2) fällt eine überra-

Tabelle 2. Mn-O-Abstände [\AA] in $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [7] und $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$ ($\text{X} = \text{P, As}$ [4])

$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$	$\text{X} = \text{P}$	As
Mn-O(1)	Mn(a)-O(1 a)	2.142(5)	1.908(8)
	Mn(b)-O(1 b)	2.292(5)	1.821(9)
Mn-O(2)	Mn(a)-O(2 b)	1.944(5)	2.104(9)
	Mn(b)-O(2 a)	1.938(6)	2.168(9)
Mn-O(3)	Mn(a)-O(3)	1.985(6)	1.966(11)
	Mn(b)-O(3)	1.978(6)	2.026(10)

schende Änderung der Jahn-Teller-Verzerrungen der MnO_6 -Oktaeder auf, die bekanntermaßen von der $t_{2g}^3 e_g^1$ -Elektronenkonfiguration eines High-spin-Mn^{III}-Ions herrühren: In $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist die oktaedische Koordinationssphäre des Mn-Atoms wie erwartet tetragonal verzerrt, das Zentralatom also [4 + 2]-koordiniert, mit vier kurzen Bindungen zu Phosphat-Sauerstoffatomen und zwei langen Bindungen zu den Sauerstoffatomen der gemeinsamen Wassermoleküle. Die Mn-Atome in $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$ sind [2 + 2 + 2]-koordiniert, mit zwei kurzen und zwei langen Mn-OAs-Bindungen plus zwei weiteren Mn-OH-Bindungen, deren Längen etwa zwischen den vorigen Werten liegen (Tabelle 2), was auf die bereits diskutierte Änderung^[4] in der Jahn-Teller-Aufspaltung zurückzuführen ist. In $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ liegen die Verzerrungen der MnO_6 -Oktaeder zwischen einem [4 + 2]- und einem [2 + 2 + 2]-Typ. Die Koordinationsgeometrien der beiden Lithium-Derivate sind recht ähnlich, wenn man bedenkt, daß unterschiedliche Mn-Lagen besetzt werden. In beiden Fällen sind die Mn-OH-Bindungen drastisch verkürzt, von ca. 2.30 \AA in den μ -Aqualiganden auf 1.98 \AA für die μ -Hydroxoliganden in den beiden inäquivalenten Mn(a) O_6 - und Mn(b) O_6 -Oktaedern. Diese Änderung verringert den Mn-Mn-Abstand innerhalb der Oktaederketten von 3.976 und 4.048 \AA in $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P, As}$) zu 3.561 und 3.636 \AA in $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$ ($\text{X} = \text{P, As}$). Die Li^+ -Ionen in $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ sind in den Kanälen parallel zur [101]-Richtung in unregelmäßiger Weise koordiniert und haben Kontakte zu fünf Arsenat- und einem Hydroxy-Sauerstoffatom; der Li-Li-Abstand beträgt 3.14(3) \AA .

Die unterschiedlichen Strukturänderungen, die auftreten, wenn die Verbindungen $\text{MnXO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{P, As}$) unter den gleichen Reaktionsbedingungen einen Lithium-Austausch eingehen, wobei $\text{LiMnXO}_4(\text{OH})$ entsteht, spiegeln die Größe der Kanäle und die unterschiedliche Flexibilität der XO_4 -Gruppen in den Edukten wider. Im Falle des Arsenats, das breitere Kanäle enthält, läuft die Austauschreaktion ohne Änderung der Gerüsttopologie, obwohl die Änderung in der Jahn-Teller-Verzerrung aufgrund des Verlusts eines Protons vom Gerüst die Spannung in der Arsenat-Einheit stark erhöht^[4]. Diese Spannung kann vom Phosphat-Analogon nicht mehr toleriert werden, und der Austausch von H^+ gegen Li^+ wird von der Wanderung der Manganatome in vorher unbesetzte Oktaederlücken begleitet, was zu einer neuen Gerüsttopologie führt, die besser den Lithium-Ionen angepaßt ist; die lokalen Koordinationsgeometrien sind jedoch in beiden Fällen ähnlich.

Experimentelles

$\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde, wie bereits beschrieben, durch Hydrothermalsynthese hergestellt [9].

$\text{LiMn}(\text{PO}_4)(\text{OH})$: Ein inniges Gemenge aus LiNO_3 und $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ im Molverhältnis 4:1 wurde an Luft vier Wochen auf 200 °C erhitzt. Das Produkt wurde mit verdünnter Salpetersäure und Wasser gewaschen und bei 60 °C getrocknet. Die Analyse des Rückstands ergab die Formel $\text{LiMn}(\text{PO}_4)(\text{OH})$. Mn, P, Li und H_2O wurden wie beschrieben [4,10] bestimmt. Gefundene (und für $\text{LiMn}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ berechnete) Werte: Li:P- und Mn:P-Verhältnis 0.95 (1.0) bzw. 1.02 (1.0); Ladung des Mn-Atoms +3.1 (3.0) und H_2O -Gehalt = 5.4% (5.2%).

Strukturbestimmung: Die Röntgen-Pulverdaten für $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ wurden auf einem automatischen Siemens-D501-Diffraktometer gesammelt (Flachbett-Probenträger, $0-2\theta$ -Geometrie, Graphit-Monochromator, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $13 < 2\theta < 130^\circ$ (2 θ), Schrittweite 0.02°, Meßzeit pro Datenpunkt 25 s). Das Beugungsdiagramm wurde triklin C-zentriert indiziert [11], ähnlich wie $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$ (siehe Tabelle 1) [4]. Alle Versuche zur Rietveld-Verfeinerung der Kristallstruktur von $\text{LiMnPO}_4(\text{OH})$ auf der Basis der Atomkoordinaten von $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$ schlugen jedoch fehl. Daher wurde eine ab-initio-Strukturlösung mit 81 Strukturfaktoren, die nach der Lebail-Methode [12] aus einem begrenzten Datenbereich ($16 < 2\theta < 54^\circ$) erhalten wurden, angewendet. Die Mn (a)- und Mn (b)-Lagen wurden einer Patterson-Karte entnommen und die Lage des Phosphoratoms ergab sich aus einer Differenz-Fourier-Karte. Mit diesen Schweratom-Koordinaten wurde ein Modellgerüst aufgebaut, wobei die Sauerstofflagen der Kristallstruktur von $\text{LiMnAsO}_4(\text{OH})$ entnommen wurden. Atompositionen, übliche Profilparameter und isotrope Temperaturfaktoren konnten mit dem Programm GSAS [13] bis zur Konvergenz verfeinert werden. Einer Differenz-Fourier-Karte konnten die Li-Lagen entnommen werden, die H-Lagen konnten jedoch nicht ermittelt werden. Der letzte Verfeinerungscyklus mit Beschränkungen der P-O-Bindungslängen (um eine wirklichkeitsgetreue PO_4 -Geometrie einzuhalten) konvergierte bei $R_{\text{wp}} = 0.079$, $R_{\text{p}} = 0.062$ und $R_{\text{f}} = 0.053$. In diesem letzten Verfeinerungscyklus wurden die isotropen Temperaturfaktoren jeder Atomsorte auf den gleichen Wert beschränkt, um Korrelationen zu vermeiden. Die Ergebnisse der Verfeinerung sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56 602 der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Eingegangen am 12. Februar 1992 [Z 5186]

- [1] D. W. Murphy, P. A. Christian, *Science* **1979**, 205, 651.
- [2] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 125.
- [3] M. A. G. Aranda, S. Bruque, J. P. Attfield, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2043.
- [4] M. A. G. Aranda, J. P. Attfield, S. Bruque, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 604.
- [5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- [6] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244.
- [7] P. Lightfoot, A. K. Cheetham, A. W. Sleight, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3544.
- [8] R. X. Fischer, *J. Appl. Crystallogr.*, **1985**, 18, 258.
- [9] M. A. G. Aranda, J. P. Attfield, S. Bruque, F. Palacio, *J. Mater. Chem.*, im Druck.
- [10] M. A. G. Aranda, S. Bruque, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1334.
- [11] P. E. Werner, *Z. Kristallogr.* **1969**, 120, 375.
- [12] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, 23, 447.
- [13] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos National Lab. Report No. LA-UR-86-748, 1987.

[RuO(dppz)(tpy)]²⁺: ein DNA-Spaltungsreagens mit hoher DNA-Affinität**

Von *Nishi Gupta, Neena Grover, Gregory A. Neyhart, Weigen Liang, Phirtu Singh und H. Holden Thorp**

Die Entwicklung neuer DNA-spaltender Verbindungen ist für das Design synthetischer Restriktionsenzyme^[1], zum Verständnis der DNA-Struktur^[2] und für pharmazeutische

[*] Prof. H. H. Thorp, Dr. N. Gupta, N. Grover, Dr. G. A. Neyhart, W. Liang, Dr. P. Singh
Department of Chemistry
North Carolina State University
Raleigh, NC 27695 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Presidential Young Investigator Award), der David and Lucille Packard Foundation (Fellowship in Science and Engineering) und dem North Carolina Biotechnology Center gefördert. Prof. M.-H. Whangbo danken wir für hilfreiche Diskussionen.