

**Stichwörter:** Calixarene · Dendrimere · Glycoside · Lectine

- [1] Neuere Übersichten: a) A. Ikida, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1713–1734; b) M. Takeshita, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 1088–1097; c) C. D. Gutsche, *Aldrichimica Acta* **1995**, 28, 3–9; c) V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 785–818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 713–745.
- [2] a) J. Szejtli, *J. Inclusion Phenom.* **1992**, 14, 25–36; b) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 851–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 803–822; c) S. Li, W. C. Purdy, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1457–1470.
- [3] S. J. Meunier, R. Roy, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 5469–5472.
- [4] a) A. Marra, A. Dondoni, F. Sansone, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 5155–5158; b) A. Dondoni, M. Kleban, A. Marra, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 7801–7804; c) A. Dondoni, A. Marra, M.-C. Scherrmann, A. Casnati, F. Sansone, R. Ungaro, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1774–1782.
- [5] a) T. Fujimoto, C. Shimizu, O. Hayashida, Y. Aoyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6676–6677; b) O. Hayashida, C. Shimizu, T. Fujimoto, Y. Aoyama, *Chem. Lett.* **1998**, 13–14.
- [6] a) R. Roy, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1996**, 6, 692–702; b) R. Roy, *Polymer News* **1996**, 21, 226–232; c) R. Roy, *Top. Curr. Chem.* **1997**, 187, 241–274; d) N. Jayaraman, S. A. Nepogodiev, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1193–1199.
- [7] a) T. Toyokuni, A. Singhal, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 231–308; b) S. Hakomori, *Curr. Opin. Immunol.* **1991**, 3, 646–653.
- [8] K. Rittenhouse-Diakun, Z. Xia, D. Pickhardt, M.-G. Baek, R. Roy, *Hybridoma* **1998**, 17, 165–173.
- [9] K. Iwamoto, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 7066–7073.
- [10] S. Sakai, T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1587–1588.

## Ein $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Phosphat mit einem offenen, ein organisches Templat enthaltenden Oktaeder-Tetraeder-Gerüst\*\*

Sambandan Ekambaram und Slavi C. Sevov\*

Die zeolithischen Aluminiumsilicate sowie die neueren mikroporösen Aluminiumphosphate haben wegen ihrer Anwendungen als Katalysatoren, Ionenaustauscher und Molekularsiebe – um nur einige zu nennen – in vielen technologisch bedeutenden Verfahren eine enorm große Aufmerksamkeit erregt. Da sie nur aus Hauptgruppenelementen bestehen, sind diese Materialien allerdings für Redoxreaktionen und als Redoxkatalysatoren nicht verwendbar. Demzufolge ist es sehr wünschenswert, mikroporöse Verbindungen herzustellen, die d-Block-Metallzentren als Gerüstbestandteile in der Nähe der Öffnungen enthalten. Titanzentren sind als Ersatz für Siliciumzentren besonders interessant, da sie in der Oxidationsstufe vier vorliegen können und eine

geeignete Größe aufweisen. Substitutionen von tetraedrisch umgebenen Siliciumzentren durch Titanzentren waren mit sehr geringen Titanmengen (Dotierungen) möglich.<sup>[1]</sup> Trotzdem wiesen die erhaltenen Materialien wesentlich bessere Katalysatoreigenschaften auf.<sup>[2]</sup> Vor kurzem wurden die als ETS-4 und ETS-10 bezeichneten mikroporösen Titan(IV)-silicate sowie andere, die substantielle Titanmengen enthalten, hergestellt.<sup>[3]</sup> Auch diese Materialien wiesen gute Katalysatoreigenschaften auf<sup>[4]</sup> und bestehen aus Oktaeder-Tetraeder-Gerüsten, die denen einiger Übergangsmetallphosphate ähneln.<sup>[5]</sup> Von noch größerem Interesse sind auf Titan basierende mikroporöse Verbindungen, die dreiwertige oder in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegende Titanzentren enthalten. Derartige Verbindungen mit offenen Gerüsten und reduzierten Metallzentren kennt man z.B. von Molybdän, Vanadium und Eisen, nicht aber von Titan. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur des ersten gemischtvivalenten Titan(II)/Titan(IV)-Phosphats mit offener Gerüststruktur, das wir TPO-1 nennen. Die neue Verbindung  $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2 \cdot 0.5 \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  wurde hydrothermal unter Verwendung einer recht ungewöhnlichen Titanquelle, nämlich elementaren Titans, hergestellt.

Die Verbindung wurde erstmals beim Versuch erhalten, ein Titanborphosphat mit einem organischen Templat durch Hydrothermalsynthese, wie sie zur Synthese anderer Übergangsmetallborphosphate bereits verwendet wurde,<sup>[6]</sup> herzustellen, weshalb die Reaktionsmischung Borsäure enthielt. Die Reaktionsbedingungen wurden dann optimiert, um hohe Ausbeuten zu erhalten, und die Reaktionsmischung enthielt nur Titanmetall, Phosphorsäure sowie 1,3-Diaminopropan. Interessanterweise verläuft die Synthese nur dann erfolgreich, wenn elementares Titan verwendet wird – bei Synthesen mit  $\text{TiF}_3$  und  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  als Titanquellen entstand das Produkt nicht. TPO-1 kristallisiert in Form quadratischer, tiefblauvioletter Prismen und Kuben. Die Farbe ist der erste Hinweis auf das Vorhandensein von  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -Zentren.

Die Struktur von TPO-1 wurde röntgenographisch bestimmt. Sie besteht aus oktaedrisch koordinierten Titan- und tetraedrisch koordinierten Phosphorzentren (Abbildung 1 und 2). Obwohl es sich um eine phosphorreiche Verbindung handelt ( $\text{Ti:P} = 2:3$ ), sind keine P-O-P-Bindungen vorhanden.

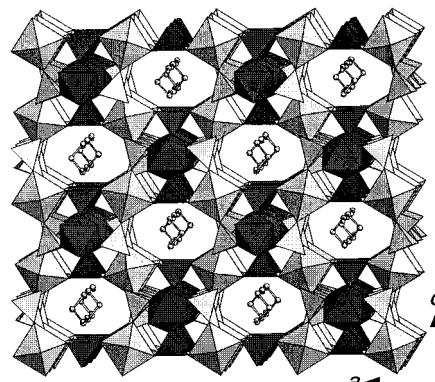


Abbildung 1. Polyederdarstellung der Struktur von TPO-1. Die  $\text{Ti}^{\text{IV}}\text{O}_6$ - und die  $\text{PO}_4$ -Polyeder sind dunkler, die  $\text{Ti}^{\text{III}}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ - und die  $\text{PO}_3(\text{OH})$ -Polyeder heller dargestellt. Die 1,3-Diaminopropanmoleküle in den Kanälen sind in Kugel-Stab-Darstellung gezeigt.

[\*] Prof. S. C. Sevov, S. Ekambaram  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of Notre Dame  
Notre Dame, IN 46556 (USA)  
Fax: (+1) 219-631-6652  
E-mail: ssevov@nd.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (DMR-9701550 und DMR-9703732) und von der Bayer AG (Postdoktorandenstipendium) gefördert.

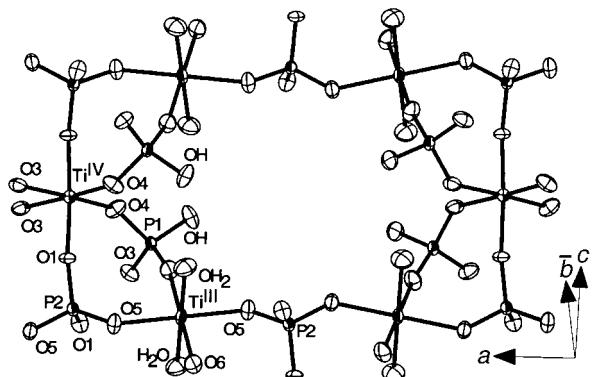


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung eines Kanalquerschnitts, die die Größenverhältnisse richtig wiedergibt (näheres siehe Text; die Schwingungsellipsoide sind für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt). Man blickt ungefähr entlang der [011]-Richtung der orthorhombischen Zelle. Die Hydroxygruppen sowie die Wassermoleküle weisen ins Zentrum des Kanals.

Es gibt, anders als in den Titansilikaten mit oktaedrisch umgebenem Titan,<sup>[3]</sup> auch keine Ti-O-Ti-Bindungen. Das Verhältnis von Ti<sup>III</sup>- zu Ti<sup>IV</sup>-Zentren beträgt 1:1. Das Ti<sup>III</sup>-Zentrum befindet sich auf einem Inversionszentrum und ist von zwei zueinander *trans*-ständigen Wassermolekülen (O7) umgeben. Die Abstände des Ti<sup>III</sup>-Zentrums zu den nächsten Nachbarn sind wie erwartet etwas größer als die des Ti<sup>IV</sup>-Zentrums (Abbildung 3). Die für das Ti<sup>III</sup>- und das Ti<sup>IV</sup>-

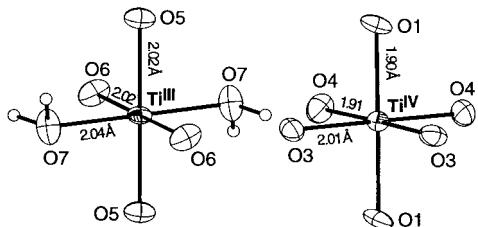


Abbildung 3. Lokale Umgebung von Ti<sup>III</sup>- (links) und Ti<sup>IV</sup>-Zentren (rechts) nebstd Abständen zu den nächsten Nachbarn. Alle Nichtwasserstoffatome sind mit Schwingungsellipsoiden für 70 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Zentrum berechneten Bindungsvalenzsummen betragen 3.17 bzw. 4.32.<sup>[7]</sup> Der Abstand zu den Wassermolekülen ist mit 2.039(6) Å den Ti-OH<sub>2</sub>-Abständen in anderen Ti<sup>III</sup>-Verbindungen sehr ähnlich; beim Hexaaquatitan(III)-Ion liegen diese zwischen 2.018(5) und 2.046(6) Å,<sup>[8]</sup> und in einem Caesium-Titan-Alaun beträgt dieser Abstand 2.028(5) Å.<sup>[9]</sup> In der Struktur verlaufen entlang der *b*-Achse Kanäle, in denen sich die Diaminopropanmoleküle befinden. Diese sind über zwei Lagen fehlgeordnet und scheinen keine Wasserstoffbrückenbindungen aufzuweisen. Der kürzeste N-O-Abstand ist der zu einer OH-Gruppe an P1 (3.003 Å; Abbildung 2). Die vorhandene Aminmenge – ein halbes Molekül pro Formeleinheit – wurde elementaranalytisch bestätigt. Die Kanäle sind nicht vollkommen gerade, sondern verlaufen in der *bc*-Ebene Zickzack-förmig (in Abbildung 1 nach oben und unten). Daher ist in Abbildung 1 nur die Projektion der Öffnung erkennbar. Abbildung 2, bei der man ungefähr entlang der [011]-Richtung blickt, zeigt die tatsächliche Größe der Öffnung. Die ungefähre Öffnungsweite beträgt

6.0–6.2 × 6.4–6.5 Å<sup>2</sup> (dies sind die in Abbildung 2 gezeigten horizontalen OH-OH- bzw. die über die Öffnung gemessenen O5-O6-Abstände).

Das IR-Spektrum von TPO-1 enthält die charakteristischen Banden des freien Amins. Demzufolge stammen die breiten Banden bei 3508, 3436 sowie 3152 cm<sup>-1</sup> von Kombinations- und überlappenden Stretschwingungen von H<sub>2</sub>O sowie von NH<sub>2</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppen. Die scharfen Banden bei 1635 und 1508 cm<sup>-1</sup> (Dublett) können den Biegeschwingungen der NH<sub>2</sub>- bzw. CH<sub>2</sub>-Gruppen zugeordnet werden. Zwischen 3000 und 2800 cm<sup>-1</sup> sowie bei 2000 cm<sup>-1</sup> sind keine für protonierte Amine charakteristischen Banden vorhanden (etwa Streck- bzw. Kombinationsbanden von NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-Gruppen). Zwischen 1100 und 900 cm<sup>-1</sup> sind viele Banden vorhanden, die von Schwingungen der Phosphatgruppe stammen. Die Verbindung absorbiert im gelborangefarbenen Spektralbereich (Absorptionsbanden bei 550 und 575 nm) und ist demnach tiefblauviolett.

An zwei Proben des Materials durchgeföhrte Messungen zur Temperaturabhängigkeit der molaren magnetischen Suszeptibilität ergaben, daß die Verbindung Curie-Verhalten aufweist. An die gemessenen Punkte wurde der Ausdruck  $\chi_m = C_m / (T - \theta) + TIP$  angepaßt, wobei  $C_m$  und  $\theta$  die Curie- bzw. die Weiss-Konstante sind und TIP der temperaturunabhängige Paramagnetismus ist, der durch Mischen niedrigliegender leerer Zustände entsteht. Die Weiss-Konstante war bei beiden Proben nahezu null (−0.67 und −0.78 K), was auf fehlende Wechselwirkungen zwischen den Ti<sup>III</sup>(d1)-Zentren hinweist. Die TIP-Werte unterschieden sich mit 1.74 und  $3.91 \times 10^{-4}$  emu mol<sup>-1</sup>, was vielleicht an den recht unterschiedlichen, für die beiden Messungen verwendeten Probemengen liegt. Die Curie-Konstante war hingegen bei beiden Proben nahezu gleich und wies auf magnetische Momente von 1.24 und 1.21  $\mu_B$  hin. Dies ist eindeutig mit dem Vorhandensein von einem ungepaarten Elektron pro Formeleinheit TPO-1 in Einklang und ein eindeutiger Beleg dafür, daß Ti<sup>III</sup>- und Ti<sup>IV</sup>-Zentren in gleichen Mengen vorhanden sind. Ein weiterer Beleg ist der *g*-Wert von 2.026, der aus dem EPR-Spektrum der Verbindung erhalten wurde.

Thermogravimetrischen Untersuchungen zufolge treten zwischen 100 und 235 °C sowie zwischen 330 und 355 °C in zwei Schritten Gewichtsverluste von 7.22 % bzw. 5.30 % auf. Diese ordnen wir der Entwässerung (berechnete Gewichtsabnahme 7.95 %) sowie dem Abbau der 1,3-Diaminopropanmoleküle (berechnete Gewichtsabnahme 8.8 %) zu. Die Bildung geringer Mengen von Verkokungsprodukten beim zweiten Schritt könnte die Diskrepanz zwischen experimentellem und berechnetem Gewichtsverlust erklären. Nach dem ersten Schritt – oberhalb von ca. 260 °C – wird die Verbindung weiß, die Struktur bricht zusammen, und dem von dieser Probe erhaltenen Röntgenpulverdiagramm zufolge ist dieser Feststoff amorph. Dies führt auf die Instabilität der quadratisch-planar koordinierten Ti<sup>III</sup>-Zentren zurück, die nach dem Entfernen der beiden *trans*-ständigen Wassermoleküle vorliegen. Möglicherweise folgt der Dehydratisierung leicht eine Oxidation der ungesättigten Titanzentren sowie eine Umlagerung der lokalen Struktur, was den Verlust der Kristallinität bedingt. Dem IR-Spektrum zufolge bleibt das Diaminopropan bis etwa 330 °C in der Verbindung erhalten.

Oberhalb von 600 °C kristallisiert das Material zu  $\text{TiP}_2\text{O}_7$ .<sup>[10]</sup> Versuche, das organische Templat photochemisch unter Verwendung einer Mitteldruck-Quecksilber-Lampe zu zer setzen, schlugen fehl.

## Experimentelles

Synthese: TPO-1 wurde zunächst aus einer Reaktionsmischung erhalten, die elementares Titan, Borsäure, Phosphorsäure, 1,3-Diaminopropan, HF sowie Wasser im Molverhältnis 1.6.54:13.65:2.21:3.36:600 enthielt und mit der eigentlich ein großporiges Titanborophosphat hergestellt werden sollte. Es stellte sich heraus, daß Bor und Fluor nicht Teil der Struktur sind, worauf die Synthese optimiert wurde. Die Verbindung läßt sich hydrothermal und (dem Gunier-Pulverdiagramm zufolge) als einzige Phase in 100 % Ausbeute bezogen auf Titan erhalten, indem elementares Titan (Alfa-Aesar, Pulver, 325 mesh Korngröße, 99 %), 1,3-Diaminopropan (Acros, 99 %),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sowie entionisiertes Wasser im Verhältnis 2:2.21:13.65:600 ( $\text{pH}=2$ ) gemischt und in einem mit Teflon ausgekleideten, aus rostfreiem Stahl bestehenden Autoklaven 1 d auf 170 °C erhitzt werden. Das Produkt – größere Stücke aus tiefblauvioletten quadratischen Prismen – wird nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aceton gewaschen. Die in den Galbraith-Laboratorien durchgeföhrten Elementaranalysen ergaben 3.58, 3.09 und 2.92 Gew.-% C, H bzw. N (ber. 3.96, 2.42 bzw. 3.08).

Magnetische, thermische und spektroskopische Untersuchungen: Die Magnetisierungen von zwei Proben (38 sowie 94 mg) aus verschiedenen Synthesen wurden bei einem Feld von 3 T im Temperaturbereich 10–270 K mit Schrittweiten von 10 K auf einem Quantum-Design-MPMS-SQUID-Magnetometer gemessen. Ein EPR-Spektrum der Verbindung wurde bei Raumtemperatur auf einem VARIAN-Spektrometer aufgenommen. Thermogravimetrie(TG)-Analysen wurden in einem Luftstrom (150 mL min<sup>-1</sup>) mit 36 mg einer Probe auf einer CAHN-TG-131-Station bis 600 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K min<sup>-1</sup> durchgeführt. Die IR-Spektren wurden vor und nach der TG-Analyse auf einem Perkin-Elmer-PARAGON-100-Spektrometer aufgenommen (KBr-Preßling). Ein Spektrum im sichtbaren Spektralbereich wurde im Reflexionsmodus auf einem Varian-Cary-3-Spektrometer von einer Probe aufgenommen, die in einer dünnwandigen Küvette aus Silica eingeschmolzen war.

Kristallstrukturuntersuchung: Die Daten wurden an einem Einkristall mit kubischem Habitus ( $0.20 \times 0.20 \times 0.20 \times \text{mm}^3$ ) auf einem CAD4-Diffraktometer mit monochromatisierter  $\text{Mo}_{\text{Ka}}$ -Strahlung bei 21 °C aufgenommen ( $\omega$ -2θ-Scans,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ , ein Oktant). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur führten Kristallsystem und Auslösungsregeln ausschließlich auf die Raumgruppe  $Pnma$  (Nr. 52). Die Strukturbestimmung mit Direkten Methoden ergab die Lagen der beiden Titan- und der drei Phosphoratome. Durch Kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerungen gegen  $F^2$  und Differenz-Fourier-Synthesen (SHELXTL V5.0) wurden die Lagen der Sauerstoffatome bestimmt. Das 1,3-Diaminopropanmoleköl ist über zwei Lagen fehlgeordnet, weshalb die Kohlenstoff- und die Stickstoffatome mit geeigneten festen Besetzungszahlen verfeinert wurden. Alle Wasserstoffatome wurden auf berechneten Lagen eingeführt und nach einem Reitermodell verfeinert. Die Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen thermischen Parametern konvergierte mir  $R_1$ - und  $wR_2$ -Werten ( $I > 2\sigma(I)$ ) von 0.067 bzw. 0.1841 für 1104 Reflexe und 122 Parameter. Strukturdaten:  $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_2(\text{HPO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , orthorhomatisch, Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a = 12.702(5)$ ,  $b = 9.365(4)$ ,  $c = 11.253(8)$  Å,  $V = 1339(1)$  Å<sup>3</sup>, erhalten aus Guinier-Daten mit Si als internem Standard und  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.262 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 16.28 \text{ cm}^{-1}$ , max./min. Restelektronendichte +1.38/-0.70 e Å<sup>-3</sup> bei 1.84/1.06 Å Entfernung von O4/TiIV. Ein an einem anderen Kristall erhaltenen Datensatz ergab dieselbe Fehlordnung der 1,3-Diaminopropanmoleküle in den Kanälen. Bei beiden Datensätzen wurde sorgfältig geprüft, ob eine Überstruktur vorliegt, es konnte aber keine gefunden werden. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410058 angefordert werden.

Eingegangen am 12. August 1998 [Z12281]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 372–375

**Stichwörter:** Gemischvalente Verbindungen • Templatsynthese • Titan • Zeolithanaloga

- [1] a) B. Notari, G. Perego, M. Tarramasso (Snamprogetti S.p.A.), US-A 4410501, **1983**; b) T. Blasco, M. A. Cambiore, A. Corma, J. Perez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11806.
- [2] a) M. Sasidharan, S. V. N. Raju, K. V. Srinivasan, V. Paul, R. Kumar, *Chem. Commun.* **1996**, 129; b) R. Kumar, G. C. G. Pais, B. Pandey, P. Kumar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1315; c) M. G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.* **1993**, 140, 71; d) P. Kumar, V. R. Hegde, B. Pandey, T. Ravindranathan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1553; e) J. S. Reddy, U. R. Khire, P. Ratnasamy, R. B. Mitra, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1234; f) A. Thangaraj, R. Kumar, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1991**, 131, 294; g) T. Tatsumi, M. Nakamura, S. Negishi, H. Tominaga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 476.
- [3] a) S. M. Kuznicki (Engelhard Corporation), US-A 4853202, **1989**; b) S. M. Kuznicki (Engelhard Corporation), US-A 4938989, **1990**; c) D. M. Chapman, A. L. Roe, *Zeolites* **1990**, *10*, 730; d) D. M. Chapman (W. R. Grace & Co.-Conn.), US-A 5015453, **1991**; e) S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, F. M. Allen, S. M. Levine, M. M. Hamil, D. T. Hayhurst, M. Mansour in *Molecular Sieves*, Vol. 1 (Hrsg.: M. L. Occelli, H. Robson), Van Nostrand Reinhold, New York, **1992**, S. 427–453; f) D. M. Poojari, R. A. Cahill, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2364; g) M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, 367, 347; h) W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Zeolites* **1995**, *15*, 408; i) G. Sankar, R. G. Bell, J. M. Thomas, M. W. Anderson, P. A. Wright, J. Rocha, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 449.
- [4] a) C. L. Bianchi, V. Ragaini, *J. Catal.* **1997**, *168*, 70; b) T. K. Das, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *Catal. Lett.* **1997**, *44*, 113; c) T. K. Das, A. J. Chandwadkar, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *107*, 199; d) R. Robert, P. R. Rajamohan, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **1995**, *155*, 345
- [5] a) R. Haushalter, L. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 31, zit. Lit.; b) V. Zima, K.-H. Lii, N. Nguyen, A. Ducouret, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1914; c) K. H. Lii, Y. F. Huang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2221; d) K. H. Lii, Y. F. Huang, *Chem. Commun.* **1997**, 839; e) M. B. Korzenski, G. L. Schimek, J. W. Kolis, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 143; f) Z. Bircsak, W. T. A. Harrison, *Inorg. Chem.*, **1998**, *37*, 3204.
- [6] S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2630. Die isostrukturellen  $\text{Ni}^{II}$ -,  $\text{Fe}^{II}$ -,  $\text{Mn}^{II}$ - und  $\text{Mg}^{II}$ -Analoga wurden später ebenfalls hergestellt.
- [7] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192.
- [8] M. A. S. Aquino, W. Clegg, Q.-T. Liu, A. G. Sykes, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1995**, *51*, 560.
- [9] J. Sygusch, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, *30*, 662.
- [10] H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, W. Wong-Ng, Y. Zhang, C. R. Hubbard, *Powder Diffr.* **1987**, *2*, 41.