

beiden inneren Verzweigungen als auch sämtliche *para*-verknüpften Ringe ergeben Signale zweiter Ordnung mit komplexer Überlappung. Versuche durch Variation der Temperatur, des Lösungsmittels oder durch Zusatz von Silber-Lanthanid-Verschiebung reagenten die Signale stärker zu spreizen, blieben erfolglos^[91]. Darüber hinaus tendiert Dendrimer **D-127** sehr stark zum „Tailing“ an Normal- und Umkehrphasen und liefert so bei der analytischen Chromatographie wenig brauchbare Ergebnisse. Aufgrund dieser Schwierigkeiten ließen sich Struktur und Reinheit von **D-127** nicht eindeutig belegen.

Molekülmodelle und SEC-Daten bestätigen, daß die nach der hier beschriebenen Methode dargestellten Tridendren erheblich größere molekulare Dimensionen aufweisen als die mit der herkömmlichen, konvergenten Methode hergestellten Dendrimere. Die hydrodynamischen Radien von **D-58** und **D-127** betragen nach SEC-Messungen relativ zu Polystyrol-Standards 40 bzw. 59 Å^[10]. Der Vorteil der Dendrimersynthese nach Schema 1 besteht also darin, daß man durch repetitive Synthesesequenzen in nur wenigen Cyclen zu Makromolekülen mit großen Dimensionen gelangt. Das mit dieser Methode erreichbare rasche Größenwachstum wird veranschaulicht durch die Tatsache, daß das Tridendron **D-58** der dritten Generation mit 58 aromatischen Einheiten mit einem hydrodynamischen Radius (relativ zu Polystyrol-Standards) eluiert wird, der beinahe das 1.5fache des Radius eines kompakten Tridendrons der vierten Generation (mit 94 aromatischen Einheiten) beträgt, das nach der herkömmlichen, konvergenten Synthesemethode dargestellt wurde^[6]. Der hydrodynamische Radius (relativ zu Polystyrol-Standards) des Tridendron-94mers wurde zu 29 Å bestimmt. Das rasche Größenwachstum der hier beschriebenen Dendrimere kann wegen der Starrheit des Phenylacetylen-Monomers voll zum Tragen kommen.

Es wird deutlich, daß durch die Kombination der nichtlinearen Dendrimersynthese mit dem linearen Anstieg der Monomergröße als Funktion der Generation eine drastische Beschleunigung des Dendrimerwachstums erreicht werden kann. Die beschriebene Methode führt darüber hinaus zu signifikanten Änderungen der Molekülarchitektur und somit zu deutlich expandierten Strukturen. Wir sind der Ansicht, daß weitere nichtlineare Aufbauschemata existieren sollten, die jeweils zu unterschiedlichen und bemerkenswerten makromolekularen Architekturen führen könnten. Solche Strukturveränderungen beeinflussen vermutlich auch signifikant die Eigenschaften derartiger Makromoleküle.

Experimentelles

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Tridendren (**D-4**, **D-10**, **D-25**, **D-58**, **D-127**): In einem Einkalotten mit seitlichem Ansatz werden **W-x** (3.3 Äquiv.), **C-y** (1.0 Äquiv.), **[Pd(dba)₂]** (0.02 Äquiv.), Triphenylphosphan (0.1 Äquiv.), Kupfer(I)-iodid (0.02 Äquiv.) und trockenes Triethylamin vorgelegt. Je nach Molekulargewicht der Reaktanten wird eine Konzentration von 0.3 bis 0.01 M gewählt. Der Kolben wird je dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet, dann verschlossen und der Kolbeninhalt bei 40 °C gerüttelt. Die Abnahme terminaler Acetyleneinheiten wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach Beendigung der Reaktion wird mit Dichlormethan verdünnt und zunächst dreimal mit Wasser, dann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird abfiltriert und eingeelegt. Das Produkt wird durch Flash-Chromatographie weiter gereinigt (Laufmittel Petroläther/Dichlormethan).

D-4: Ausbeute 77%, Schmp. 229–231 °C. ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 295 K): $\delta = 7.81$ (s, 3H), 7.663 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 6H), 7.518 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 3H), 1.25 (s, 54H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = 150.94$, 133.87, 125.97, 124.26, 123.06, 121.91, 91.61, 86.80, 34.83, 31.35. Korrekte C,H-Analyse (C₅₄H₆₆).

D-10: Ausbeute 73 %. ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 295K): $\delta = 7.845$ (t, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 3H), 7.812 (d, ⁴J(H,H) = 1.4 Hz, 6H), 7.698 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 12H), 7.665 (s, 3H), 7.53 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 6H), 1.25 (s, 108H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = 151.00$, 134.52, 134.47, 133.98, 126.02, 124.45, 123.90, 123.42, 123.17, 121.81, 91.88, 89.38, 88.59, 86.62, 34.85, 31.35. Korrekte C,H-Analyse (C₁₂₆H₁₃₈).

D-25: Ausbeute 87%, ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 295K): $\delta = 7.85$ (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 6H), 7.802 (d, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 12H), 7.75 (s, 3H), 7.711 (d, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 6H), 7.702 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 24H), 7.672 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 3H), 7.53 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 12H), 7.39–7.45 (m, 12H, Protonen der *para*-verknüpften Phenylringe), 1.25 (s, 216H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = 150.94$, 134.46, 134.35, 133.90, 131.71, 125.97, 124.44, 123.98, 123.91, 123.83, 123.40, 123.12, 123.00, 122.95, 121.81, 91.91, 90.43, 90.37, 89.81, 89.74, 89.36, 88.62, 86.62, 34.81, 31.33. Korrekte C,H-Analyse (C₂₉₄H₂₉₄).

D-58: Ausbeute 88 %. ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 295K): $\delta = 7.853$ (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 12H), 7.806 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 24H), 7.75 (t, ⁴J(H,H) = 1.5, 3H), 7.733 (d, ⁴J(H,H) = 1.5, 6H), 7.72 (s, 3H), 7.71–7.70 (m, 60H), 7.675 (t, ⁴J(H,H) = 1.5 Hz, 6H), 7.53 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 24H), 7.37–7.45 (m, 48H, Protonen der *para*-verknüpften Phenylringe), 1.25 (s, 432H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = 150.98$, 134.50, 134.38, 133.93, 131.76, 131.73, 131.66, 125.99, 124.44, 123.97, 123.88, 123.39, 123.16, 121.79, 91.87, 90.35, 89.74, 89.37, 88.57, 86.60, 34.85, 31.34. Korrekte C,H-Analyse (C₆₅₄H₆₁₈).

D-127: Ausbeute 61 %. ¹H-NMR (360 MHz, [D₆]Benzol, 336K): $\delta = 7.82$ (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 24H), 7.775 (d, ⁴J(1,H) = 1.6 Hz, 48H), 7.708–7.765 (m, 30H), 7.70 (d, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 24H), 7.676 (t, ⁴J(H,H) = 1.6 Hz, 12H), 7.649 (d, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 96H), 7.519 (t, ⁴J(H,H) = 1.8 Hz, 48H), 7.367–7.455 (m, 132H, Protonen der *para*-verknüpften Phenylringe), 1.26 (s, 864H); ¹³C-NMR (360 MHz, CDCl₃): $\delta = 150.97$, 134.49, 134.37, 133.92, 131.74, 131.72, 131.65, 125.98, 124.42, 123.95, 123.86, 123.38, 123.15, 123.01, 121.76, 91.87, 90.35, 89.75, 89.36, 88.58, 86.60, 34.85, 31.33. Korrekte C,H-Analyse (C₁₃₉₈H₁₂₇₈).

Eingegangen am 17. April 1993 [Z 6018]

- [1] H.-B. Mekelburger, W. Jaworek, F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1609–1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1571–1576.
- [2] J. S. Moore, *Polym. News* **1993**, *18*, 5–10.
- [3] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett.* **1983**, *44*, L351.
- [4] Die rekursive Folge, die das Wachstum dieser Dendrimere in bezug auf die Gesamtzahl T_n der Benzolringe in Abhängigkeit von der Generationszahl n beschreibt, ergibt sich aus $T_0 = 4$, $T_1 = 10$, $T_{n+1} = 3T_n - 2T_{n-1} + 3$.
- [5] J. S. Moore, Z. Xu, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5893–5894.
- [6] Z. Xu, J. S. Moore, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 261–263; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 246–248.
- [7] Wir bezeichnen diese Vorgehensweise als SYNDROME-Methode („SYNthesis of Dendrimers by Repetition Of Monomer Enlargement“).
- [8] J. S. Moore, E. D. Weinstein, Z. Wu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2465–2467; J. Zhang, J. S. Moore, Z. Xu, R. A. Aquirre, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2273–2274.
- [9] T. J. Wenzel, *NMR Shift Reagents*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1987; K. A. Kime, R. E. Sievers, *Aldrichimica Acta* **1977**, *10*, 54; T. J. Wenzel, R. E. Sievers, *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 393.
- [10] W. W. Yau, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, Wiley, New York, **1979**, S. 35 und S. 43–46.

Zirconiumphosphit-(3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl)diphosphonat: ein mikroporöses anorganisch-organisches Polymer mit Säulen-Schichtstruktur**

Von *Giulio Alberti**, *Umberto Costantino*, *Fabio Marmottini*, *Riccardo Vivani* und *Piergiorgio Zappelli*

Die Beobachtung, daß Organophosphonate von vierwertigen Metall-Ionen als kristalline Verbindungen mit Schichtstrukturen erhalten werden können, die der des α -Zirconiumphosphats ähneln^[11], belebte die Chemie von Schichtverbindungen sehr. Mittlerweile sind viele reine und gemischte Metall(IV)-phosphonate hergestellt worden. Einige

[*] Prof. Dr. G. Alberti, Prof. Dr. U. Costantino, Dr. F. Marmottini, Dr. R. Vivani

Dipartimento di Chimica, Università di Perugia
Via Elce di Sotto 8, I-06123 Perugia (Italien)

Dr. P. Zappelli

Eniricerche Spa

Via Ramarini 32, I-00016 Monterotondo (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Eniricerche Spa, Mailand, Italien, gefördert.

dieser Verbindungen können eventuell als Katalysatoren, Wirkkomponenten von Intercalationsverbindungen und Protonenleiter eingesetzt werden^[2-5]. Nur wenige Jahre nach der Herstellung des ersten Zirconiumorganophosphonates mit α -Schichtstruktur wurden auf ähnliche Weise auch M^{IV} -Diphosphonate $M^{IV}(O_3P-R-PO_3)$ synthetisiert^[6], bei denen die benachbarten anorganischen Schichten vom α -Typ über die organischen Reste R kovalent verbunden sind. Um hervorzuheben, daß die Porosität – der Abstand zwischen den Schichten – einfach durch Veränderung der Länge des organischen Rests maßgeschneidert werden kann und daß diese Verbindungen potentiell nutzbar sind, wurden M^{IV} -Diphosphonate als „Molecularly Engineered Layered Structures“ (MELS) bezeichnet^[7].

Abbildung 1a zeigt schematisch die Struktur einer typischen Schichtverbindung mit regelmäßigen, säulenartigen „Querverstrebungen“, in der der organische Rest R, der die α -Schichten verbindet, ein aromatischer Ring ist. Die Darstellung deutet bereits an, daß die organischen Reste aufgrund des geringen Abstandes der Bindungsstellen in der α -Schicht (5.3 Å) sterisch zu anspruchsvoll sind und daß der freie Raum in der Zwischenschicht unabhängig von der Länge der organischen Reste nicht ausreicht. Zunächst nahm man an^[8], man müsse nur eine bestimmte Zahl an Querverstrebungen durch kleine O_3P-R' -Gruppen mit $R' = H, OH, CH_3\dots$ austauschen (Abb. 1b). Leider konnten mit den üblichen Herstellungsverfahren^[9] nur Substanzen mit geringem Kristallinitätsgrad und kleiner spezifischer Oberfläche erhalten werden; diese hat ihre Ursache hauptsächlich in einer erhöhten „interkristallinen Mesoporosität“ (Hohlräume zwischen kristallinen Domänen) dieser Substanzen.

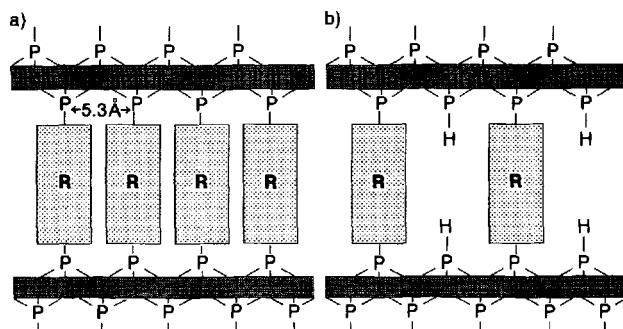


Abb. 1. a) Schematische Darstellung eines Zirconiumphenyldiphosphonats mit Schichtstruktur. Die Säulen R haben die Größe der van-der-Waals-Radien, wobei $R = 1,4$ -Phenylen. b) Hier wurden nun einige der Säulen durch kleinere O_3PH -Gruppen ersetzt.

Eine neue Methode zur Synthese der gewünschten Produkte führte nun zum ersten Zirconiumdiphosphonat, dessen Schichten kovalent verbunden sind, das einen hohen Kristallinitätsgrad hat und dessen organische Zwischenschicht sehr porös ist. Zum besseren Verständnis unserer Vorgehensweise stellt man sich am besten die Anordnung der O_3P -Gruppen auf der einen Seite der α -Schicht als alternierend besetzte Polyederspitzen in einer hexagonalen Struktur vor. Der Abstand zwischen den einzelnen Spitzen beträgt 5.3 Å, und um jede O_3P -Gruppe ist ein freier Raum von 24 \AA^2 ^[10]. Beträgt nun der van-der-Waals-Querschnitt des säulenförmigen Rests R weniger als 24 \AA^2 , können alle Bindungsstellen des anorganischen Grundgerüsts besetzt werden, und die R-Säulen sollten gleichmäßig verteilt sein. Beträgt der Säulenquerschnitt jedoch mehr als 24 \AA^2 , so können direkt benachbarte Bindungsstellen nicht mehr besetzt werden, und damit ist die Bildung eines reinen Zirco-

niumdiphosphonats nicht mehr möglich. Phosphonate mit großen und kleinen Resten R bzw. R' in der organischen Zwischenschicht sind dagegen durchaus möglich, wenn die Summe der Querschnittsradien ($r_R + r_{R'}$) zweier benachbarter Gruppen höchstens 5.3 Å beträgt.

Die großen und kleinen Reste R bzw. R' in der Zwischenschicht sollten etwa wie in Abbildung 2 verteilt sein. Aus

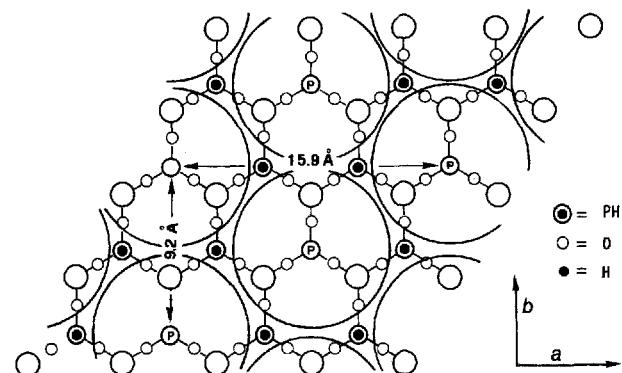


Abb. 2. Idealisierte Anordnung der kleinen Phosphitgruppen und großen Diphosphonatsäulen auf einer Seite der α -Schichten; die idealisierte Struktur läßt die Zusammensetzung $Zr(O_3P-H)_{1.33}(O_3P-R-PO_3)_{0.33}$ erwarten.

dieser schematischen Darstellung ergibt sich als Zusammensetzung $Zr(O_3P-H)_{1.33}(O_3P-R-PO_3)_{0.33}$ ($R' = H$). Jede große Diphosphonatsäule ist von sechs kleinen Phosphitgruppen umgeben. Ist der Querschnitt der Diphosphonatsäule überall gleich („homogen“), sollte die Zwischenschicht nur wenige oder überhaupt keine Hohlräume aufweisen (Abb. 3a). Bei inhomogenem Säulenquerschnitt, vor allem wenn der Querschnitt am Kopf- und Fußende größer ist als in der Säulenmitte (Abb. 3b), sind die Zwischenschichten porös. Solche Säulen lassen sich beispielsweise mit den

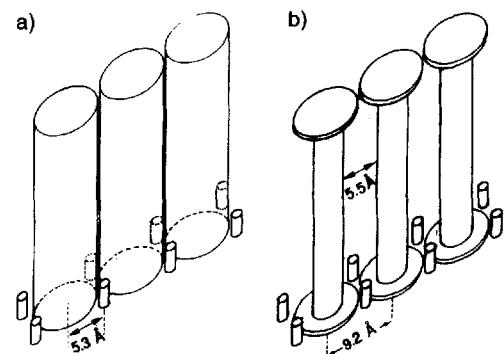
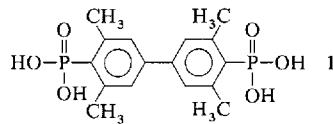
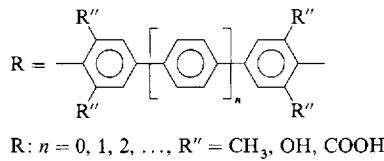


Abb. 3. a) Schematische Darstellung der Struktur der Verbindung aus Abb. 2 (kleine Phosphitgruppen und große Diphosphonatgruppen R mit homogenem Querschnitt). Blick entlang der a-Achse. In der Zwischenschicht können sich Poren nur in vernachlässigbar geringem Umfang bilden. b) Hier haben die großen Gruppen am oberen und unteren Säulenende einen größeren Querschnitt als in der Mitte. Unter diesen Bedingungen entstehen in der Zwischenschicht Poren.

Gruppen R" aus Schema 1 bilden. Aus diesem Grund synthetisierten wir die Diphosphonsäure 1 und das entsprechende Zirconiumphosphitdiphosphonat 2 mit Schichtstruktur.

Aus den chemischen Analysen und den NMR-Spektren ergab sich ein P:Zr-Verhältnis von 2:1 und ein Phosphit:Diphosphonat-Verhältnis von 3:1. Damit errechnet sich für 2 die Zusammensetzung $Zr(HPO_3)_{1.2}(O_3P-R-PO_3)_{0.4}$ ($R = Me_2H_2C_6-C_6H_2Me_2$). Das Pulverdiffraktometer



Schema 1.

gramm von **2** ist typisch für relativ gut kristalline Verbindungen, deren α -Schichten durch Querverstrebungen verbunden sind^[11].

Der hohe Phosphitgehalt und der hohe Kristallinitätsgrad stimmen mit dem Modell in Abbildung 2 überein; zudem konnte die erwartete Mikroporosität experimentell bestätigt werden. Die spezifische Oberfläche beträgt $375 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BET-Analyse). Die Mikroporengrößenverteilung wurde mit einer T-Auftragung ermittelt und zeigt bei einer Porengröße von etwa 5 \AA ein scharfes Maximum (Abb. 4). Dies konnte auch ^{129}Xe -NMR-spektroskopisch bestätigt werden^[12].

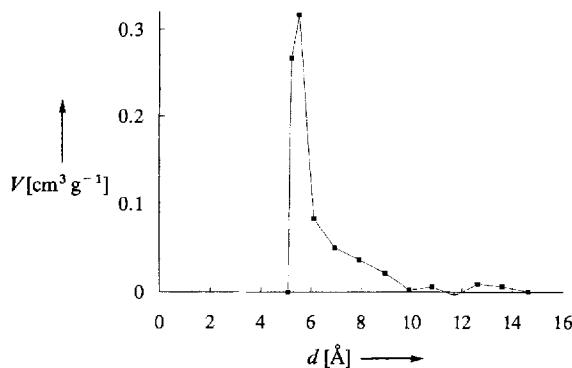


Abb. 4. Mikroporengrößenverteilung in $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1.2}(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_{0.4}$ **2**. d = Porengröße.

Abbildung 5 zeigt ein rechnererzeugtes Strukturmodell für die ideale Zusammensetzung $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1.33}(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_{0.33}$ mit den Vorgaben, daß die Diphosphonatgruppen senkrecht zu den α -Schichten und alle Arenringe gleichsinnig orientiert

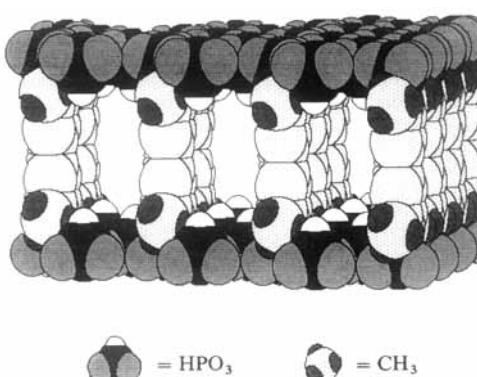


Abb. 5. Rechnererzeugtes Strukturmodell der Säulen-Schichtverbindung der idealisierten Zusammensetzung $\text{Zr}(\text{HPO}_3)_{1.33}(\text{O}_3\text{P-R-PO}_3)_{0.33}$; $R = 3,3',5,5'$ -Tetramethylbiphenyl-4,4'-dyl. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Zirconiumatome weggelassen.

sind. Diese Prämissen mögen zwar zu streng sein, jedoch stimmen die aus dem Modell hergeleiteten Abstände zwischen den Schichten (14.5 \AA) und zwischen den Säulen (5 \AA) gut mit der Lage des ersten Reflexes im Röntgendiffraktogramm (14 \AA) sowie mit der experimentell bestimmten Porengröße überein. Diese Struktur mit ihren verbreiterten Säulenenden erinnert an die Architektur griechischer Tempel.

Derartige mikroporöse anorganisch-organische Polymere mit maßgeschneiderter und zudem einheitlicher Porengröße, die möglicherweise auch katalytisch wirksame Stellen enthalten, könnten als Molekularsiebe oder bei der „formselektiven“ Katalyse Anwendung finden.

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von 32 g (312 mmol) *tert*-Butylnitrit in 75 mL Bromoform wird eine Lösung von 25 g (104 mmol) 3,3',5,5'-Tetramethylbenzidin in 175 mL Bromoform gegeben. Die Mischung wird 2 h bei 65°C gerührt und danach aufgearbeitet. Das Zwischenprodukt 4,4'-Dibrom-3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl wird säulenchromatographisch an Silicagel mit Petrolether als Eluens gereinigt (16.5 g, 43% Ausbeute). Anschließend wird es in Triethylphosphit gelöst und durch Bestrahen mit einer Quecksilberdampf-Hochdruck-UV-Lampe photokatalytisch phosphoniert. Nach der Aufarbeitung der Lösung wird das nächste Zwischenprodukt Tetraethyl-[3,3',5,5'-tetramethylbiphenyl]-4,4'-bisphosphonat säulenchromatographisch an Silicagel mit einer Mischung von Ethylacetat/Petrolether (7:3) als Eluens gereinigt (11.2 g, 51.7% Ausbeute). Man erhält **1** durch Hydrolyse der Estergruppen durch vierstündiges Erhitzen bei 80°C mit HBr in Essigsäure (94% Ausbeute). $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25°C): $\delta = 2.65$ (s, 12H, CH_3), 7.40 (4H, Ar); $^{31}\text{P-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25°C): $\delta = 17.02$, relativ zu H_3PO_4 , extern.

2: Herstellung erfolgte nach der Methode der thermischen Zersetzung von Fluorozirconiumkomplexen [13]. 1.036 g (2.8 mmol) **1** und 4.14 g (50.5 mmol) H_3PO_4 werden in 28 mL DMSO und 6 mL Wasser in einem Kunststoffkolben gelöst und anschließend mit einer Lösung von 0.602 g (1.9 mmol) $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ in 1.6 mL konz. HF und 4.4 mL Wasser versetzt. Der geschlossene Kolben wird bei 70°C in ein thermostatisiertes Bad getaucht. Anschließend wird die Temperatur um 5 K pro Stunde erhöht. Wenn die Lösung beginnt, trübe zu werden (bei etwa 80°C) wird die Temperatur um 5 K abgesenkt und anschließend wieder, diesmal mit etwa 2 K pro Tag bis auf 95°C erhöht. Das anfallende, feste Produkt wird abfiltriert, zuerst mit DMSO und dann mit Aceton gewaschen, an Luft getrocknet und über P_4O_{10} aufbewahrt. Korrekte Elementaranalyse. $^{31}\text{P-NMR}$ (200 MHz, DMSO/ D_2O (2:1), 50 mg **2** gelöst in 1 mL 2 M HF, 25°C): $\delta = 19.6$ (br. m, PCH(Ar)), 6.9 (d, $^1\text{J}(\text{P},\text{H}) = 665.3 \text{ Hz}$, PH); die angegebenen Verschiebungen relativ zu 85% D_3PO_4 in D_2O (extern).

Eingegangen am 5. April 1993 [Z 5979]

- [1] G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 1113.
- [2] M. B. Dines, P. D. Di Giacomo, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 92.
- [3] G. Alberti, U. Costantino, J. Kornyei, M. L. Luciani, *React. Polym.* **1985**, *5*, 1.
- [4] G. Alberti, U. Costantino in *Inclusion Compounds 5* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davis, D. D. MacNicol), Oxford University Press, **1991**, Kap. 5, zit. Lit.
- [5] D. A. Burwell, M. E. Thompson in *Supramolecular Architecture (ACS Symp. Ser.* **1992**, *499*, 166); A. Clearfield, C. Y. Ortiz-Avila, *ibid.* **1992**, *499*, 178.
- [6] M. B. Dines, P. D. Di Giacomo, K. P. Gallahan, P. C. Griffith, R. H. Lane, R. E. Cooksey in *Chemically Modified Surface in Catalysis and Electrocatalysis (ACS Symp. Ser.* **1982**, *192*, 223).
- [7] J. Alper, *Chem. Ind.* **1986**, 335.
- [8] M. B. Dines, R. E. Cooksey, P. C. Griffith, R. H. Lane, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1003.
- [9] G. Alberti, U. Costantino, R. Vivani, P. Zappelli, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *233*, 101.
- [10] J. M. Troup, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3311.
- [11] Das Röntgendiffraktogramm wurde unter Annahme einer monoklinen Elementarzelle indiziert: $a = 15.286$, $b = 9.365$, $c = 28.478 \text{ \AA}$, $\beta = 94.99^\circ$; die Röntgenstrukturanalyse wurden mit dem Programm TREOR durchgeführt (*J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367).
- [12] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1988**, *84*, 3731. Die chemische Verschiebung im ^{129}Xe -NMR-Spektrum ist nach Extrapolation auf den Druck 0 ($d_s = 119 \text{ pm}$) der Verschiebung für einen Zeolith des Typs ZSM5 ($d_s = 114 \text{ ppm}$) ähnlich.
- [13] G. Alberti, U. Costantino, R. Giulietti, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, *42*, 1062.