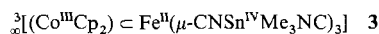
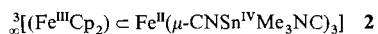
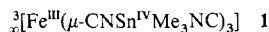


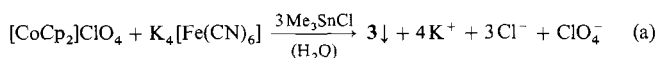
### $\infty^3[(\text{CoCp}_2)_2 \subset \text{Fe}(\mu\text{-CNSnMe}_3\text{NC})_3]$ : eine reine Organometall-Kanaleinschlußverbindung\*\*

Peter Schwarz, Eric Siebel, R. Dieter Fischer\*,  
David C. Apperley, Nicola A. Davies und  
Robin K. Harris\*

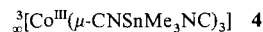
Einlagerungsverbindungen mit Metallocen-Gastkomponenten sind nicht nur für die Grundlagenorientierte, sondern auch zunehmend für die materialwissenschaftliche Forschung von Interesse<sup>[1–3]</sup>. Besondere Beachtung fanden bislang Metaldichalkogenid-Intercalate<sup>[1]</sup> und Zeolith-Metallocen-Wirt-Gast-Verbindungen<sup>[3]</sup>; unseres Wissens nach konnten jedoch von keinem Zeolith-Derivat für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle präpariert werden<sup>[3f]</sup>. Wir haben bereits 1988 postuliert, daß beim bloßen Verreiben des supramolekularen Organozinn(IV)-Polymers **1**, das auch als  $[(\text{Me}_3\text{Sn})_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$  oder  $\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot 3 \text{Me}_3\text{SnNC}$ <sup>[4]</sup> aufgefaßt werden kann, mit Ferrocen



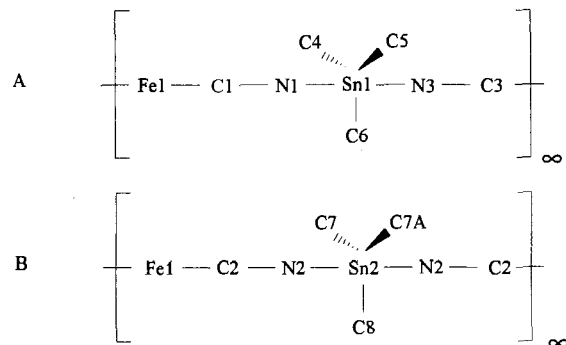
die Zeolith-ähnliche Wirt-Gast-Verbindung **2** als röntgenamorphes Pulver entsteht<sup>[5]</sup>. Hier präsentieren wir erste Einblicke in die Statik und die Dynamik der Struktur der homologen Cobaltocenium-Verbindung **3**<sup>[6]</sup>, die, wie wir jetzt herausfanden, durch spontane Selbstorganisation in  $\text{H}_2\text{O}$  auch *kristallin* erhältlich ist [Gl. (a)].



Die Kristallstrukturanalyse<sup>[8]</sup> belegt für **3**, ähnlich wie für das  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Homologe von **1**, **4**<sup>[4]</sup>, ein weitporiges dreidimensionales (3D) Wirtgerüst aus jeweils eckenverknüpften, oktaedrischen



$[\text{Fe}(\mu\text{-CN})_6]$ - und trigonal-bipyramidalen  $[\text{SnMe}_3(\mu\text{-NC})_2]$ -Bausteinen (mit äquatorialen Me-Liganden). Anders betrachtet spannen zwei unterschiedliche, jeweils unendliche Ketten **A** (nichtlinear,  $I_{\text{rel}}: 2$ ) und **B** (quasi-linear,  $I_{\text{rel}}: 1$ ) das 3D-Netzwerk von **3** auf (Schema 1).



Schema 1. Topologie der Ketten **A** und **B** (H-Atome sind weggelassen). Atomabstände [pm] und Winkel [°]: **A**: Sn1-N1 230.4(6), Sn1-N3 236.2(6); C1-N1-Sn1 148.4(5), C3-N3-Sn1 134.5(5), C1-Fe1-C3 91.8(3), C4-Sn1-C5 119.5(4), C5-Sn1-C6 114.8(4), C6-Sn1-C4 125.6(4); **B**: Sn2-N2 230.2(6); C2-N2-Sn2 173.2(5), C2-Fe1-C2A 180.0(1), C7-Sn2-C8 121.1(3), C7-Sn2-C7A 117.7(5).

Der mittlere Sn-N-Abstand in **3** (232.3 pm) liegt zwischen den entsprechenden Abständen in  $[\text{Me}_3\text{SnNCs}]$  (215 pm<sup>[9]</sup>) und in polymerem  $[\text{Me}_3\text{SnCN}]$  (249 pm<sup>[10]</sup>). Die Bildung von ungewöhnlich großen Kanälen in **3** und **4** spricht gegen das Vorliegen von – als solche wohl kompakteren – echten Ionengittern. In Richtung der *c*-Achse von **3** (Hauptkanäle) erstrecken sich Stapel aus  $[\text{CoCp}_2^+]$ -Gastionen (kürzester intermolekularer Ringebenen-Abstand: 240–245 pm). Überraschenderweise enthalten die Kanäle von **3** alternierend zwei  $(\text{CoCp}_2^+)_n$ -Stapel oder ausschließlich Me-Liganden der Sn-Atome (Abb. 1); die Cent-

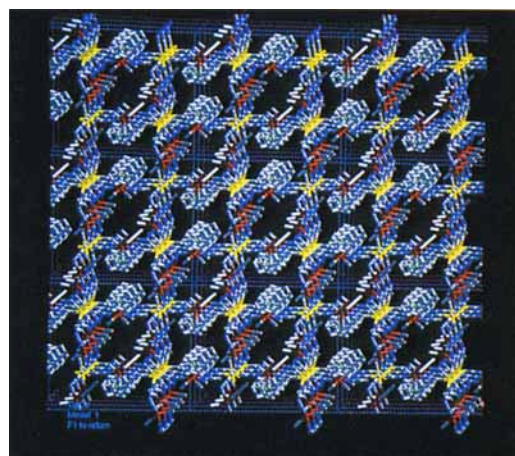


Abb. 1. Blick auf das 3D-Netzwerk von **3** in Richtung der Hauptkanäle längs der *c*-Achse. Die Ketten vom Typ **B** verlaufen hier (in Projektion!) horizontal (rot: Sn, gelb: Fe, grün: Co, grau: C).

Co-Cent'-Achsen (Cent: Cp-Zentrum) verlaufen nicht streng parallel zur *c*-Achse (Abb. 2). Der mittlere Co-C(Cp)-Abstand (199.0 pm)<sup>[11]</sup> ist etwas kürzer als der in „klassischen“ Cobaltoceniumsalzen (ca. 202.9 pm<sup>[12]</sup>), während das röntgenographische Formelvolumen  $V_f = 0.602 \times V/Z = M_f/\rho_{\text{ber.}}$  von **3**

[\*] Prof. Dr. R. D. Fischer, Dr. P. Schwarz, Dipl.-Chem. E. Siebel  
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-20146 Hamburg  
Telefax: Int. + 40/4123-2893

Prof. Dr. R. K. Harris, Dr. D. C. Apperley, N. A. Davies, M.Sc.  
University of Durham, Department of Chemistry  
South Road, GB-Durham DH1 3LE (Großbritannien)  
Telefax: Int. + 44191/3861127

[\*\*] Die Autoren danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst sowie dem British Council für die Förderung der Kooperation im Rahmen eines ARC-Programms, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (P. S., R. D. F.) und dem U. K. Science and Engineering Research Council (für die Einbindung von R. K. H., D. C. A. und N. A. D. in den National Solid-state NMR Service).

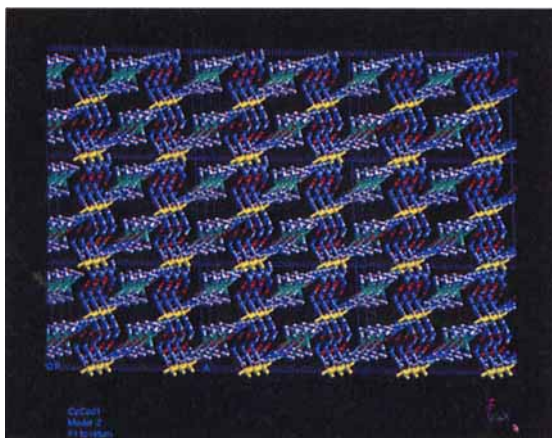


Abb. 2. Blick auf das 3D-Netzwerk von **3** ungefähr in Richtung der *b*-Achse. Hauptkanäle verlaufen hier vertikal, die Ketten vom Typ **B** diagonal (rot: Sn, gelb: Fe, grün: Co, grau: C).

(520 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) das von **4** etwa um den halben *V<sub>f</sub>*-Wert von kristallinem FeCp<sub>2</sub> (123 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>)<sup>[13]</sup> übertrifft. Bereits bei Raumtemperatur erweisen sich weder das [CoCp<sub>2</sub><sup>+</sup>]-Ion (Abb. 3) noch die Methyl-C-Atome der zwei nicht-äquivalenten Me<sub>3</sub>Sn-Bausteine als fehlgeordnet. Das berechnete<sup>[14]</sup> Röntgenpulverdiagramm von **3** korrespondiert ausgezeichnet mit dem experimentellen Beugungsmuster<sup>[15]</sup>.

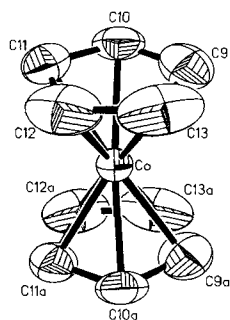
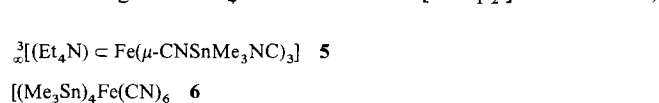


Abb. 3. SHELXTL-PLUS-Zeichnung des [CoCp<sub>2</sub><sup>+</sup>]-Gastions von **3** (30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die eindeutigen röntgenographischen Befunde machen die diamagnetische, vorzugsweise noch mit dem <sup>15</sup>N-Isotop angereicherte Verbindung **3** auch zu einem aussichtsreichen Kandidaten für eine detaillierte, vergleichende CP/MAS-Festkörper-NMR-Studie (CP = cross polarization, MAS = magic angle spinning): Die <sup>13</sup>C-, <sup>15</sup>N- und <sup>119</sup>Sn-Kerne des [Fe(CNSn<sub>0.5</sub>)<sub>6</sub>]-Gerüsts zeigen (bereits bei ca. 25 °C) exakt so viele Resonanzsignale, wie die röntgenographisch bestimmte (siehe Schema 1) asymmetrische Einheit erwarten läßt (d. h. je drei Singulets für die <sup>13</sup>C- und <sup>15</sup>N-Kerne sowie zwei für die <sup>119</sup>Sn-Kerne<sup>[16]</sup>). Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  von **3** entsprechen denen der homologen Wirt-Gast-Verbindung **5** mit Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>- anstelle der [CoCp<sub>2</sub><sup>+</sup>]-Gastionen<sup>[6]</sup>,

während bestimmte Gerüst-Kerne der anders aufgebauten Polymere **4**<sup>[4]</sup> und **6**<sup>[6, 16]</sup> signifikant verschobene  $\delta$ -Werte aufweisen (Tabelle 1). Bemerkenswert sind auch die extrem tiefen Frequenzen der <sup>119</sup>Sn-Resonanzsignale von **3** und **5**<sup>[17]</sup>.



Auf dynamisches Verhalten deuten die <sup>13</sup>C-NMR-Teilspektren aller Me- und Cp-Liganden hin: Das scharfe, bei 25 °C einzige Methyl-<sup>13</sup>C-Singulett<sup>[18]</sup> geht erst bei ca. –60 °C in das für zwei nicht äquivalente, aber noch „frei“ rotierende<sup>[19]</sup> Me<sub>3</sub>Sn-Gruppen zu erwartende Signalaar über (Abb. 4). Das Erscheinen von fünf Singulets im bei ca. –140 °C aufgenommenen Spektrum entspricht formal wieder der erwarteten Signanzahl für die asymmetrische Einheit<sup>[20]</sup>. Auch **4** lieferte selbst bei –60 °C – anstelle von neun – nur drei Methyl-<sup>13</sup>C-Singulets

Tabelle 1. Festkörper-NMR-Daten (<sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>119</sup>Sn; Raumtemperatur) der Gerüst-atome von **3–6** [16].

	<b>3</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>4</b> [b]
<sup>13</sup> C(CN) [a]	166.4 175.0 179.5	171.0 175.5	169.6 175.2 178.9	ca. 132
<sup>15</sup> N(CN) [a]	–112.0 –121.5 –123.2	–116 –123 –125	–109 –124 –166	–116 –119 –123
<sup>119</sup> Sn [a]	–189 [c] –139	–181 [c] –159	–108 46	–118 [c] –88

[a]  $\delta$ -Werte gegen SiMe<sub>4</sub> (<sup>13</sup>C), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (NO<sub>3</sub>-Signal, <sup>15</sup>N), SnMe<sub>4</sub> (<sup>119</sup>Sn); weitere experimentelle Details siehe [4, 16]. [b] Ohne <sup>15</sup>N-Anreicherung. [c] Jeweils intensitätsschwächeres <sup>119</sup>Sn-NMR-Signal.

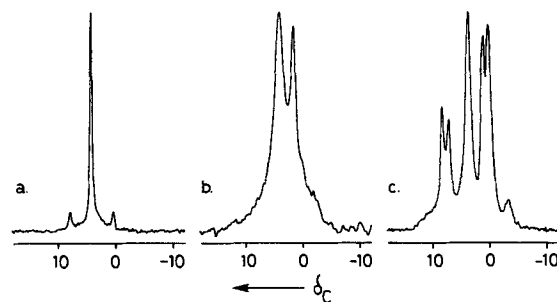


Abb. 4. CP/MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Methyl-C-Atome von **3**: a) 25 °C, b) –60 °C, c) –140 °C (nominelle Temperatur). Kontaktzeit: 1 ms; Wiederholzeit (recycle delay): 10 s; Zahl der Akquisitionen: 120 (a, b), 180 (c); Rotationsfrequenz: 3.23, 3.33, 3.00 kHz.

(im Sinne dreier kristallographisch nicht äquivalenter, doch „frei“ rotierender Me<sub>3</sub>Sn-Bausteine), bis –20 °C jedoch lediglich zwei Signale<sup>[4]</sup>. Die Besetzung der Hohlräume von **3** sollte, ähnlich wie bei **6**<sup>[16, 19]</sup>, zu einer stärkeren Hinderung der Rotation führen; ein deutlicher, gegenläufiger Effekt ist allerdings aufgrund der beachtlichen Aufweitung des Gitters von **3** (z. B. gegenüber dem von **4**) anzunehmen. Auch die bei 25 °C noch frei um ihre C<sub>5</sub>-Achsen rotierenden Cp-Liganden (nur ein Singulett bei  $\delta$  = 85.9<sup>[21]</sup>) dürften bei ca. –140 °C ganz „eingefroren“ sein; statt der fünf hier erwarteten Signale erscheinen jedoch nur drei aufgelöste Ring-<sup>13</sup>C-Singulets ( $\delta$  = 81.8, 84.4, 88.2)<sup>[20]</sup>. Ein Resonanzsignal des Quadrupolkerns <sup>59</sup>Co wurde nicht beobachtet; ein möglicher Grund dafür könnte das stark anisotrope Umfeld der [CoCp<sub>2</sub><sup>+</sup>]-Ionen sein (siehe Abb. 1 und 2).

### Experimentelles

**3:** Zu einer gesättigten wäßrigen Lösung von 165.6 mg (0.392 mmol) K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O wird unter Rühren eine wäßrige Lösung von 234.4 mg (1.176 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl und 135.8 mg (0.047 mmol) [CoCp<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> (insgesamt 35 mL H<sub>2</sub>O) getropft. Nach dem Filtrieren, mehrmaligem Waschen mit wenig H<sub>2</sub>O und Trocknen des Niederschlags am Ölpumpenvakuum (Raumtemperatur) werden 135.8 mg (0.356 mmol = 91 %) von analysenreinem **3** (korrekte C-, H-, N-, Co-, Fe- und Sn-Analysen) erhalten. Farbe orange, Schmp. 280 °C (Zers.; Verfärbung nach schwarz),  $\nu(\text{CN})$ -Frequenzen in cm<sup>-1</sup>: 2044, 2061, 2077 (IR); 2066, 2083, 2124 (Raman).

Züchtung von Einkristallen wie oben, jedoch folgende Dosierung: 28.3 mg (0.067 mmol) K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O, 46.1 mg (0.23 mmol) Me<sub>3</sub>SnCl und 22.5 mg (0.078 mmol) [CoCp<sub>2</sub>]ClO<sub>4</sub> in insgesamt 75 mL H<sub>2</sub>O; nach 2–3 Tagen Gewinnung wohl ausgebildeter Kristalle (korrekte C-, H-, N-Analysen). Herstellung von **3** mit 50proz. <sup>15</sup>N-Anreicherung analog zu der von **3**, jedoch Einsatz von K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O und K<sub>4</sub>[Fe(C<sup>15</sup>N)<sub>6</sub>] · 3 H<sub>2</sub>O [16] im Molverhältnis 1:1 (korrekte C-, H-, N-Analysen).

Eingegangen am 15. Dezember 1994 [Z 7552]

**Stichworte:** Cobaltverbindungen · Einschlußverbindungen · Eisenverbindungen · Wirt-Gast-Chemie · Zeolithe

- [1] Intercalate: a) P. Palvadeau, L. Coic, J. Rouxel, F. M  nil, L. Forn  s, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 1055; b) C. A. Formstone, E. T. FitzGerald, P. A. Cox, D. O'Hare, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3860; c) D. O'Hare, J. S. O. Evans, P. J. Wiseman, C. K. Prout, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1156; d) D. G. Clerc, D. A. Cleary, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 13; e) H.-V. Wong, J. S. O. Evans, S. Barlow, S. J. Mason, D. O'Hare, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5515; f) J. S. O. Evans, S. Barlow, H.-V. Wong, D. O'Hare, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 136.
- [2] Weitere Einschluß-Komplexe (ausgenommen: Zeolith-Derivate [3]): a) E. Hough, D. G. Nicholson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, *15*; b) B. Klingert, G. Rihs, *ibid.* **1991**, 2749.
- [3] Vergleiche a) P. K. Dutta, R. E. Zaykoski, M. A. Thomson, *Zeolites* **1986**, *6*, 423; b) A. Mahay, G. Lemay, A. Adnot, I. M. Sz  ghy, S. Kaliaguine, *J. Catal.* **1987**, *103*, 480; c) G. A. Ozin, J. Godber, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 878; d) G. A. Ozin, C. Gil, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1749; e) K. J. Balkus, Jr., S. Shepelev, *Microporous Mater.* **1993**, *1*, 383; f) Anmerkung bei der Korrektur (31. März 1995): Inzwischen wurde die erste erfolgreiche Kristallstrukturanalyse eines „Cobaltocenium-Clathrasil“ durchgeführt: G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 311.
- [4] Vergleiche U. Behrens, A. K. Brimah, T. M. Soliman, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1992**, *11*, 1718.
- [5] P. Brandt, A. K. Brimah, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1521.
- [6] Hinsichtlich alternativer Synthesewege siehe Lit. [7].
- [7] Vergleiche S. Eller, P. Brandt, A. K. Brimah, P. Schwarz, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1263.
- [8] Kristalldaten von  $3: C_{25}H_{37}N_6FeCoSn_3$ ,  $M_r = 892.46$ , monoklin,  $C2/c$ ;  $a = 1799.5(2)$ ,  $b = 1557.0(3)$ ,  $c = 1236.0(2)$  pm,  $\beta = 92.60(2)^\circ$ ;  $V = 3459.5(9) \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber}} = 1.71$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 1580$ . Syntex-P2<sub>1</sub>-Vierkreisdiffraktometer,  $T = 23^\circ\text{C}$ ,  $2\theta$ -Bereich:  $4.5\text{--}45^\circ$ . Symmetrieunabh  ngige Reflexe: 3666 (total: 3996), davon für die Verfeinerung ( $E > 4.0 \sigma(E)$ ) verwendet: 2913. Unabhängige Parameter: 165; Direkte Methoden, SHELXTL PLUS (VMS), DIFABS-Korrektur.  $R = 0.0480$ ,  $R_w = 0.0494$ . Visualisierung mit CERius von Molecular Simulations, Inc. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58447 angefordert werden.
- [9] R. A. Forder, G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *21*, 115.
- [10] E. O. Schlemper, D. Britton, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 507.
- [11] Ermittelte Co-C-Abstände [pm]: Co-C9 199.7(18), Co-C10 199.2(11), Co-C11 201.0(15), Co-C12 198.7(17), Co-C13 196.6(17). Die hier relativ günstigen Thermalellipsoide des Gastions sind in Abb. 3 wiedergegeben (zur besonderen Problematik der Strukturbestimmung des Gastions vgl. Lit. [1 c]).
- [12] Vergleiche R. D. W. Kemmitt, D. R. Russell in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 245.
- [13] Berechnet aus Daten von: P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 2020.
- [14] Berechnet mit dem Programm SHELXTL/XPOW; relevanter  $2\theta$ -Bereich:  $0\text{--}45^\circ$ .
- [15] Gute Übereinstimmung ergab sich sogar mit den Röntgenpulverdiagrammen der von uns ebenfalls hergestellten Ru- und Os-Homologen von  $3: „Co \subset Ru“$ , „Co  $\subset$  Os“ und „Fe  $\subset$  Ru“ (erstes Metallatom jeweils Bestandteil des Gastions).
- [16] Vergleiche S. Eller, P. Schwarz, A. K. Brimah, R. D. Fischer, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. K. Harris, *Organometallics* **1993**, *12*, 3232.
- [17] Vergleiche demgegenüber die positiven  $\delta(^{119}\text{Sn})$ -Werte zweier betainartiger Organozinn(IV)-Komplexe mit Sn-Koordinationszahlen  $\geq 5$  und -Ladungen von +1 oder +2 in: B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1370.
- [18]  $^1J(^{119}\text{Sn}, ^{13}\text{C}) = 565$  Hz (aus den beobachteten Kopplungssatelliten; vgl. Abb. 4a).
- [19] Hinsichtlich weiterer Beispiele für verwandte Verbindungen mit auf der NMR-Zeitskala „frei“ um ihre dreizähligen N-Sn-N-Achsen rotierenden  $\text{Me}_3\text{Sn}$ -Einheiten siehe: a) R. K. Harris, D. C. Apperley, N. A. Davies, R. D. Fischer, *Bull. Magn. Reson.* **1993**, *15*, 22; b) R. K. Harris, M. M. S  nnet  io  lu, R. D. Fischer, *Spectrochim. Acta Part A* **1994**, *50*, 2069.
- [20] Eine DSC-Untersuchung zwischen  $-95$  und ca.  $30^\circ\text{C}$  ergab keine Hinweise auf eine Phasenumwandlung. Wir danken Dipl.-Chem. U. Gloistein und Prof. H. K. Cammenga, Universität Braunschweig, für die Messungen.
- [21]  $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von gelöstem  $[\text{CoCp}_2]\text{ClO}_4$ : 85.89; vgl. J. E. Sheats, *J. Organomet. Chem. Libr.* **1979**, *7*, 461.

## AlMepO- $\alpha$ , ein Aluminiummethylphosphonat mit offener Gerüststruktur und eindimensionalen, von organischen Gruppen eingef  stten Kanälen

Kazuyuki Maeda\*, Junji Akimoto, Yoshimichi Kiyozumi und Fujio Mizukami

Mikroporöse Festkörper wie Zeolithe sind wichtige Materialien für Molekularsiebe, formselektive Katalysatoren, Ionenaustauscher und viele andere Anwendungen<sup>[1, 2]</sup>. Daher ist es von großem Interesse, bei der Synthese dieser Verbindungen Größe, Form und (hydrophilen oder hydrophoben) Charakter der Mikroporen gezielt beeinflussen zu können. Wir versuchen, das Porensystem zu modifizieren, indem wir organische Gruppen als Teil des Gerüstes einführen. Organische Phosphonate der verschiedensten Metalle sind bis auf wenige Ausnahmen schichtförmig aufgebaut<sup>[3, 4]</sup>. Solche auf molekularer Ebene gezielt erzeugte Schichtverbindungen sind vielversprechende Materialien für optische Anwendungen und als intercalierende Verbindungen, Festk  rperkatalysatoren etc.<sup>[5, 6]</sup>. Sie sind eng verwandt mit rein anorganischen schichtförmigen Phosphaten<sup>[3, 4]</sup>. Beim Ersatz der Phosphatgruppen in mikroporösen Aluminiumphosphaten (ALPOs)<sup>[7–9]</sup> durch Methylphosphonatgruppen erwarteten wir neue offene Gerüststrukturen. Kürzlich berichteten wir über ein hydrothermal hergestelltes mikroporöses Aluminiummethylphosphonat (AlMepO- $\beta$ )<sup>[10]</sup>. Diese Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3$  weist eindimensionale Kanäle auf, die von ineinander verflochtenen kondensierten Viererringketten gebildet werden<sup>[11]</sup>. Wir beschreiben nun die Synthese und Struktur eines anderen mikroporösen Aluminiummethylphosphonats (AlMepO- $\alpha$ ), das die gleiche Zusammensetzung hat wie AlMepO- $\beta$ .

AlMepO- $\alpha$  kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P31c$  mit  $a = 13.9949(13)$  und  $c = 8.5311(16)$    . Die Struktur basiert auf einem dreidimensionalen Netz, in dem sich wie in den ALPOs Aluminatgruppen und Methylphosphonatgruppen abwechseln (Abb. 1). Während ALPOs generell nur aus vierfach

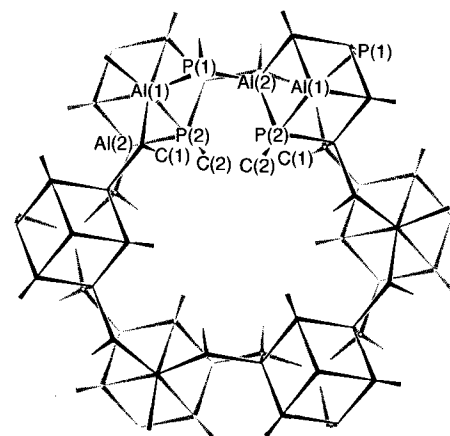


Abb. 1. Schematische Darstellung des AlMepO- $\alpha$ -Gerüstes entlang der  $c$ -Achse. Sauerstoff- und Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die ausgef  llten keilförmigen Linien gehören zu Strukturmerkmalen oberhalb der Papierebene, die keilförmigen gestrichelten Linien zu solchen unterhalb der Papierebene. Das stärkere Ende der keilförmigen Linien ist jeweils das dem Betrachter nähere. Parallel zur  $c$ -Achse im Zentrum der Kanäle und durch die Positionen der Al(1)-Atome verlaufen dreizählige Drehachsen.

[\*] K. Maeda, Dr. J. Akimoto, Y. Kiyozumi, Dr. F. Mizukami  
Surface Chemistry Division  
National Institute of Materials and Chemical Research  
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305 (Japan)  
Telefax: Int. + 298/54-4709  
E-mail: maeda@nimc.go.jp