

- [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, $\beta = 92.60(2)^\circ$; $V = 3459.5(9) \times 10^6$ pm³, $Z = 4$; $\rho_{\text{ber}} = 1.71$ Mg m⁻³, $F(000) = 1580$. Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, $T = 23^\circ\text{C}$, 2θ -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 2θ -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 ≥ 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 Me_3Sn -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  oglu, R. D. Fischer, *Spectrochim. Acta Part A* **1994**, *50*, 2069.
- [20] Eine DSC-Untersuchung zwischen -95 und ca. 30°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- α , 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^[1, 2]. 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^[3, 4]. Solche auf molekularer Ebene gezielt erzeugte Schichtverbindungen sind vielversprechende Materialien für optische Anwendungen und als intercalierende Verbindungen, Festk  rperkatalysatoren etc.^[5, 6]. Sie sind eng verwandt mit rein anorganischen schichtförmigen Phosphaten^[3, 4]. Beim Ersatz der Phosphatgruppen in mikroporösen Aluminiumphosphaten (ALPOs)^[7–9] durch Methylphosphonatgruppen erwarteten wir neue offene Gerüststrukturen. Kürzlich berichteten wir über ein hydrothermal hergestelltes mikroporöses Aluminiummethylphosphonat (AlMepO- β)^[10]. 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^[11]. Wir beschreiben nun die Synthese und Struktur eines anderen mikroporösen Aluminiummethylphosphonats (AlMepO- α), das die gleiche Zusammensetzung hat wie AlMepO- β .

AlMepO- α 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

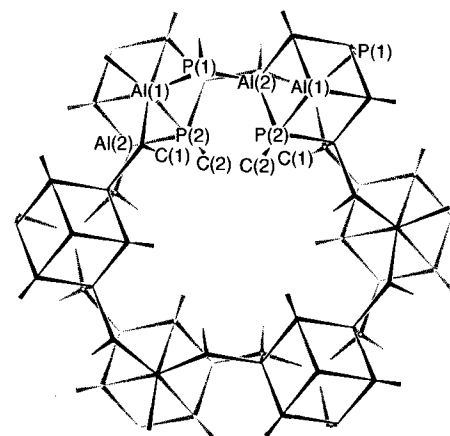


Abb. 1. Schematische Darstellung des AlMepO- α -Gerüstes entlang der c -Achse. Sauerstoff- und Wasserstoffatome wurden weggelassen. Die ausgef  llten keilförmigen Linien gehören zu Strukturmerkmalen oberhalb der Papierebene, die keilförmigen gestrichelten Linien zu solchen unterhalb der Papierebene. 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

verknüpften Netzen aufgebaut sind, enthält AlMepO- α auch zwar vierfach koordinierte, aber wegen der terminalen Methylgruppen topologisch nur dreifach verknüpfte Phosphoratome. Eines der drei Sauerstoffatome einer jeden CH_3PO_3 -Gruppe ist an ein sechsfach koordiniertes Al-Zentrum (Al(1)) gebunden, die restlichen zwei sind an vierfach koordinierte Al-Zentren (Al(2)) gebunden. Diese Verknüpfung ist die gleiche wie die anhand von MAS-NMR-Daten für AlMepO- β vorgeschlagene^[10]. Das dreidimensionale Gerüst besteht aus Aluminat- und Methylphosphonat-Schichten, die alternierend entlang der *c*-Achse angeordnet sind (Abb. 2). Dies läßt vermuten, daß die ursprüngliche Schichtstruktur des Böhmit während der Hydrothermalreaktion im wesentlichen erhalten blieb.

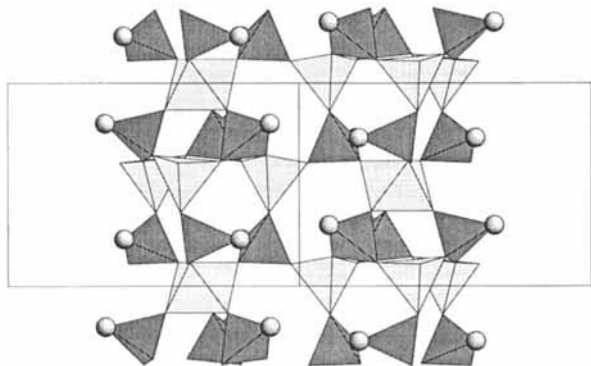


Abb. 2. Polyedermmodell der Kanalwände von AlMepO- α (Blickrichtung entlang [110]). Die dunkelgrauen Tetraeder mit Kugel (Methylgruppen) stellen $[\text{CH}_3\text{PO}_3]$ -Gruppen, die hellgrauen Tetraeder $[\text{AlO}_4]$ -Gruppen und die Oktaeder $[\text{AlO}_6]$ -Gruppen dar.

Der bemerkenswerteste Aspekt der α -Modifikation sind die parallel zur *c*-Achse verlaufenden eindimensionalen Kanäle, in die alle Methylgruppen hineinragen. Abbildung 3 zeigt, daß die Kanäle weitgehend von den Methylgruppen eingefafßt werden. Der Querschnitt eines Kanals ist ein nahezu regelmäßiges Dreieck mit einer Seitenlänge von ungefähr 7.0 Å. Das anorganische Gerüst eines Kanals besteht aus 18er-Ringen mit der Sequenz $[\text{P}(1)\text{-Al}(1)\text{-P}(1)\text{-Al}(2)\text{-P}(2)\text{-Al}(2)]_3$. Ähnliche 18er-Ringe treten auch in AlMepO- β auf, dessen Gerüst aus leiterartigen Polymerketten besteht^[11]. Außer AlMepO- β weist unter den bekannten Metallorganophosphonaten unseres Wissens nur das kürzlich beschriebene β -Cu(CH_3PO_3)^[13] eindimensio-

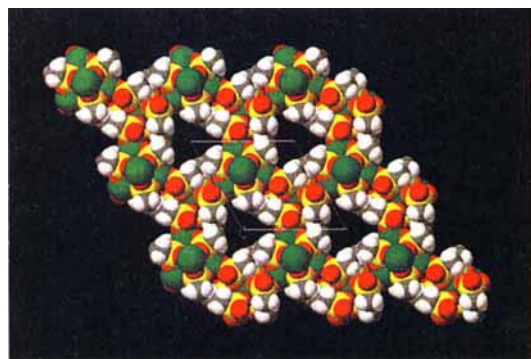


Abb. 3. Die Struktur von AlMepO- α (Blickrichtung entlang *c*). Grün: Aluminium; gelb: Phosphor; rot: Sauerstoff; grau: Kohlenstoff; weiß: Wasserstoff. Der Rhomboeder im Zentrum kennzeichnet eine Elementarzelle mit $a = b = 13.995$ Å. Für die Darstellung wurden van-der-Waals-Radien von 1.7 Å für Kohlenstoff und 1.2 Å für Wasserstoff verwendet [12].

nale Kanäle auf, die von organischen Gruppen eingefafßt werden. Ähnliche eindimensionale Kanäle, die von an Phosphoratomen gebundenen Wasserstoffatomen eingefafßt sind, kennt man in mehreren Metallphosphiten $\text{M}_2(\text{HPO}_3)_3$ ($\text{M} = \text{Fe}^{[14]}$, $\text{Al}^{[15]}$, $\text{Ga}^{[15]}$) und $\text{M}_{11}(\text{HPO}_3)_8(\text{OH})_6$ ($\text{M} = \text{Zn}^{[16]}$, $\text{Mn}^{[17]}$, $\text{Fe}^{[17]}$). Eindimensionale Kanäle, die sowohl von P-gebundenen Wasserstoffatomen als auch von terminalen OH-Gruppen eingefafßt werden, treten in $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{[18]}$ auf. Da es sich bei den Ringen, aus denen die anorganischen Gerüste dieser Verbindungen bestehen, jedoch höchstens um 12er-Ringe handelt, ist nicht genügend Raum in den Kanälen, um das Eindringen kleiner Moleküle zu ermöglichen. Obwohl in AlMepO- α teilweise auch Sechseringe zwischen den Kanälen vorliegen, können kleine Moleküle wahrscheinlich nicht durch diese Löcher durchschlüpfen, da sie teilweise durch Methylgruppen versperrt sind (Abb. 2). Die Struktur von AlMepO- α ist mit der des AFI-Gerüsts^[17], wie es in ALPO-5 vorliegt, verwandt. Der Ersatz der drei Aluminiumatome in jedem zweiten Sechsering des ALPO-5-Gerüsts durch ein sechsfach koordiniertes Aluminiumatom, das im Zentrum des ehemaligen Al-Dreiecks liegt, führt zu einem Gerüst derselben Topologie wie das von AlMepO- α .

Nach röntgenpulverdiffraktometrischen, ^{13}C - und ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen verursacht Erhitzen auf 500 °C im Vakuum keine wesentliche Änderung des AlMepO- α -Gerüsts und seiner Methylgruppen. An bei 400 °C entgast AlMepO- α adsorbiert 2,2-Dimethylpropan, dessen kinetischer Durchmesser bei 6.2 Å liegt^[20]. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Moleküle gut in die dreieckigen Kanäle hineinpassen, und demonstriert die Flexibilität der die Kanalwand einfassenden Methylgruppen.

Experimentelles

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von AlMepO- α wurden aus einer nichtdurchmischten wäßrigen Lösung ($\text{Al}:\text{P}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:40$) von Methylphosphonsäure (Aldrich, 98 Gew.-%) und Pseudoböhmit-Pulver (PLURAL SCF, Condea Chemie, 74.4 Gew.-% Al_2O_3 , 25.6 Gew.-% Wasser) gewonnen. Die Mischung wurde bei 220 °C 48 h ohne Rühren in einem Autoklaven mit Teflonverschalung unter dem sich aufbauenden Druck hydrothermal behandelt. Die auf der Flüssigkeit schwimmenden Kristalle wurden anschließend von den Böhmit-Produkten am Boden des Gefäßes abgetrennt. Das luftgetrocknete Produkt hatte die ungefähre Zusammensetzung $\text{Al}_2(\text{CH}_3\text{PO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0\text{--}1.5$) (nach Elementaranalysen).

Die Röntgenstrukturanalyse wurde an einem $0.1 \times 0.1 \times 0.6$ mm großen Kristall mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) auf einem Rigaku-AFC-5-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. 5272 Reflexe wurden gemessen, von 1795 symmetrieunabhängigen Reflexen waren 1712 mit $F_o^2 > 2\sigma(F_o^2)$. Obwohl anfänglich eine hexagonale Zelle mit den im Text genannten Gitterkonstanten als Lösung sinnvoll erschien, gelang es nicht, in mehreren nach den systematischen Auslöschungsbedingungen ($l = 2n$ für *hhl*) möglichen Raumgruppen vernünftige Strukturmodelle zu erhalten. Die Lösung in der trigonalen Raumgruppe $P31c$ mit Direkten Methoden für die gleichen Gitterparameter führte zu einer plausibel erscheinenden Gerüststruktur [21]. Isotrope Verfeinerung gegen F_o^2 (SHELXL-93 [22]) unter der Annahme einer Zwillingsbildung [23] des reziproken Gitters durch eine Rotation entlang [110] [24] führte zu einer Verbesserung von $R_w(F^2)$ auf 0.205 (gegenüber 0.537). Die endgültige Verfeinerung verwendete anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome und behandelte die Wasserstoffatome als rotierende starre Gruppen (104 Parameter). Die Struktur wurde nach der Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Methode verfeinert; $R_w(F^2) = 0.108$ (für alle 1795 Reflexe) und $R_w(F) = 0.046$ ($F > 4.0 \sigma(F)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58862 angefordert werden.

Eingegangen am 30. Dezember 1994 [Z 7599]

Stichworte: Aluminiumphosphate · Kanalstrukturen · Zeolithanaloga

- [1] R. Szoistak, *Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [2] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756.
- [3] G. Cao, H.-G. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 422.
- [4] Y. P. Zhang, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2821.
- [5] M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1168.

- [6] D. L. King, M. D. Cooper, W. A. Sanderson, C. M. Schramm, J. D. Fellmann, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, *63*, 247.
 [7] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1146.
 [8] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton, S. T. Wilson in *New Developments in Zeolite Science and Technology* (Hrsg.: Y. Murakami, A. Iijima, J. W. Ward), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 103.
 [9] J. M. Bennett, W. J. Dytrych, J. J. Pluth, J. W. Richardson, Jr., J. W. Smith, *Zeolites* **1986**, *6*, 349.
 [10] K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2335.
 [11] K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, im Druck.
 [12] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 443.
 [13] J. Le Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, *43*, 4885.
 [14] M. Sghyar, J. Durand, L. Cot, M. Rafiq, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1991**, *47*, 2515.
 [15] R. E. Morris, M. P. Attfield, A. K. Cheetham, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 473.
 [16] M. D. Marcos, P. Amoros, A. LeBail, *J. Solid State Chem.* **1993**, *107*, 250.
 [17] M. P. Attfield, R. E. Morris, A. K. Cheetham, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 981.
 [18] C. Y. Ortiz-Avila, P. J. Squattrito, M. Shieh, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2608.
 [19] W. M. Meier, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3. Aufl., Butterworth-Heinemann, London, **1992**.
 [20] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**, S. 636.
 [21] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
 [22] G. M. Sheldrick, *J. Appl. Crystallogr.* im Druck.
 [23] G. B. Jameson, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1982**, *38*, 817.
 [24] Y. L. Page, J. D. H. Donnay, G. Donnay, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1984**, *40*, 679.

Die Oxidation von $[t\text{Bu}_2\text{Ga}(\text{Spy})]$ ($\text{H-Spy} = 2\text{-Mercaptopyridin}$)^[6] mit anschließender Hydrolyse an Luft liefert farblose Kristalle, deren Zusammensetzung der Formel $[\text{Ga}_{12}t\text{Bu}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_4]$ **1** entspricht. Einkristalle davon für die Röntgenstrukturanalyse^[7] erhielten wir aus Diethylether, von dem vier Moleküle pro Formeleinheit mitkristallisieren. Sie sind fehlgeordnet, kommen aber von den O-O-Abständen her für Wasserstoffbrückenbindungen in Frage. Abbildung 1 zeigt die Molekülstruktur von **1**.

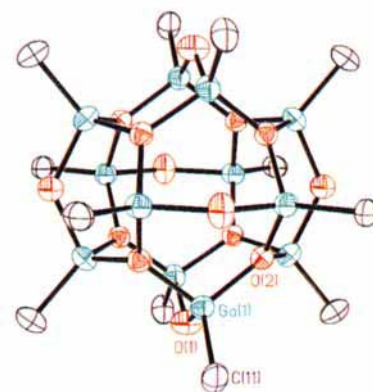


Abb. 1. Molekülstruktur von **1** im Kristall. Die Methylgruppen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die verbrückenden Sauerstoffatome O(1) setzen sich fehlgeordnet in Anteilen von 2:3 aus Oxo- und Hydroxoliganden zusammen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ga(1)-O(1) 1.911(5), Ga(1)-O(2) 1.878(1), Ga(1)-C(11) 1.98(1); O(1)-Ga(1)-O(2) 98.4(2), O(2)-Ga(1)-O(2a) 106.7(2), O(1)-Ga(1)-C(11) 114.6(5), O(2)-Ga(1)-C(11) 117.6(2), Ga(1)-O(1)-Ga(1a) 129.1(1), Ga(1)-O(2)-Ga(1a) 119.6(1).

Galloxan- und Alumoxanhydroxide: $[\text{Ga}_{12}t\text{Bu}_{12}(\mu_3\text{-O})_8(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_4]$ und $[\text{Al}_6t\text{Bu}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_4]$ ^{**}

Christopher C. Landry, C. Jeff Harlan, Simon G. Bott und Andrew R. Barron*

Während die Oxo- und die Hydroxo(oxo)-Chemie von Aluminium und Indium intensiv untersucht sind^[1], gibt es nur recht wenige Studien zur analogen Chemie von Gallium. Eine ⁷¹Ga-NMR-spektroskopische Untersuchung lieferte Hinweise auf einen instabilen kationischen Cluster der Form $[\text{Ga}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, dessen Struktur die gleiche sein sollte wie die des Aluminium-Analogons^[2]. Ebenso soll die erste bekannte Organo(oxo)gallium-Verbindung, $[t\text{BuGa}(\mu_3\text{-O})_9]$, nach massenspektrometrischer und NMR-spektroskopischer Analyse isostrukturell zu ihrem Aluminium-Analogon sein^[3]. Eine Abweichung der Eigenschaften der Oxo- und Hydroxo(oxo)gallium-Cluster von denen der Aluminium-Analoga wurde zum ersten Mal mit den Hexagalliumverbindungen $[\text{Ga}_6\text{Mes}_6\text{O}_4\text{X}_2]$, Mes = Mesityl, X = F^[4], OH^[5], entdeckt, da deren Aluminium-Analoga gar nicht existieren. Wir berichten nun über die Isolierung des bisher größten Galloxanhydroxids und des Aluminium-Analogons zu $[\text{Ga}_6\text{R}_6\text{O}_4(\text{OH})_4]$ sowie deren strukturelle Charakterisierung.

Die Galliumatome, die α -C-Atome der *tert*-Butyl-Gruppen sowie die O(1)-Atome liegen auf Spiegelebenen. Die Käfigstruktur ist aus zwölf anellierten Sechsringen aufgebaut. Jedes Galliumatom ist von einem Kohlenstoff- und drei Sauerstoffatomen koordiniert, wobei es von letzteren zwei Typen gibt: Sechs Sauerstoffatome, O(1), verbrücken jeweils zwei, acht, O(2), jeweils drei Galliumatome. Die Struktur läßt sich alternativ als Oxo-Würfel (aus O(2)) beschreiben, dessen sechs Flächen von $[t\text{BuGa}(\mu\text{-X})\text{Ga}(t\text{Bu})]$ -Einheiten, X = O, OH, überkappt sind.

Aus dem Vergleich der kristallographisch ermittelten Struktur von **1** mit der oben angegebenen Formel folgt, daß **1** als $[\text{Ga}_{12}t\text{Bu}_{12}(\mu_3\text{-O})_8(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-OH})_4]$ zu formulieren ist. Die μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatome müssen sich also fehlgeordnet aus zwei Oxo- und vier Hydroxoliganden zusammensetzen. Diese Annahme wird auch dadurch gestützt, daß die Ga-O(1)-Bindungslänge mit 1.911(5) Å einem gewichteten Mittel zwischen den Werten in Galliumoxid (1.87–1.89 Å) und Galliumhydroxid (2.21–2.45 Å) entspricht. Die Ga-O(2)-Bindungslänge dagegen liegt mit 1.878(1) Å genau im Bereich der Abstände zwischen Gallium- und Oxidzentren. Auch die größeren Standardabweichungen der Ga-O(1)-Bindungslängen und die größeren Schwingungsellipsoide von O(1) deuten auf eine Fehlordnung hin, die jedoch wegen der hohen Symmetrie des Moleküls nicht verfeinert werden konnte.

Eine ähnliche Fehlordnung von Oxo- und Hydroxoliganden liegt auch in der Struktur von $[\text{Al}_6t\text{Bu}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]$ **2** vor (Abb. 2)^[7]. Diese Verbindung, die man durch Hydrolyse von $[t\text{BuAl}(\mu_3\text{-O})_6]$ ^[8] erhält, ist isostrukturell zu $[\text{Ga}_6\text{Mes}_6\text{O}_4\text{X}_4]$ (X = F, OH). In Analogie zu den Galliumverbindungen kann man **2** als Oktaeder aus Al-Atomen beschreiben, dessen Flächen entweder von $\mu_3\text{-O}$ oder von $\mu_3\text{-OH}$ überkappt sind^[9]. Alternativ dazu kann man das Grundgerüst als Würfel aus O-Atomen ansehen, dessen Flächen alle von Al/Bu-Einheiten überkappt

[*] Prof. Dr. A. R. Barron, C. C. Landry, Dr. C. J. Harlan
 Department of Chemistry, Harvard University
 12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)
 Telefax: Int. + 617/496-7402
 Prof. Dr. S. G. Bott
 Department of Chemistry, University of North Texas
 Denton (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Office of Naval Research, von Akzo Nobel, von der Welch Foundation und vom University of North Texas Research Office gefördert.