

sind nach Art einer Zickzackkette entlang der Kanalwand angeordnet, wobei der Metall-Metall-Abstand in *c*-Richtung ca. 4.1 Å beträgt. Ein Teil der O3-Atome koordiniert die Metallatome chelatisierend, der andere entlang der *c*-Achse verbrückend. Dies führt entlang der Kanalwände zu Doppelketten mit alternierenden viergliedrigen Ringen: Einer besteht aus zwei Uranatomen und zwei Sauerstoffatomen, der andere aus zwei Sauerstoffatomen, einem Uranatom und einem Phosphoratom. Diese Doppelketten sind über die Phosphonatsauerstoffatome O4 in der *a*-Richtung verbunden (Abb. 3). Diese Art der Metall-

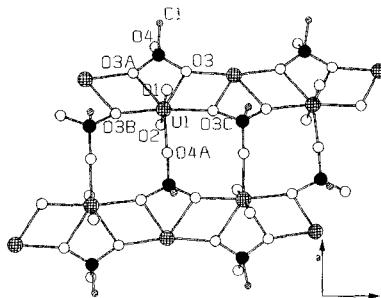


Abb. 3. Anordnung der Uranylphosphonat-Doppelketten entlang der Porenwände.

Phosphonat-Verknüpfung ist verblüffend ähnlich zu der in $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{Cl})$ ^[15], obwohl letztere Verbindung eine Schichtstruktur aufweist, bei der die organischen Gruppen unter- und oberhalb der Schicht angeordnet sind. Die Koordinationsgeometrie um das Uranatom entspricht einer pentagonalen Bipyramide, in der die Phosphonatsauerstoffatome die Grundfläche bilden und die Uranielsauerstoffatome (O1 und O2) die axialen Positionen einnehmen. Dabei ist ein Uranielsauerstoffatom in Richtung des Kanalmittelpunktes gerichtet. Die Phenylgruppen sind an der Außenwand des Kanals angeordnet und werden durch Stapelwechselwirkungen zusammengehalten^[16]. Dadurch entstehen isolierte Kanäle, deren Anordnung durch diese Packungskräfte bestimmt ist.

Der Abstand der sich im Ring gegenüberliegenden Uranatome ist 12.2 Å. Da eines der beiden Uranielsauerstoffatome (O2) in derselben Ringebene angeordnet ist und etwa in Richtung der Kanalmitte zeigt, ist der Durchmesser des Kanals um zwei U=O-Bindungslängen reduziert. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und des van-der-Waals-Radius von Sauerstoff (1.4 Å) ergibt sich ein berechneter Kanaldurchmesser von ca. 7.3 Å. Die Verbindung ist bis zu einer Temperatur von 350 °C stabil. Die *d*-Werte der dehydratisierten Verbindung sind nahezu identisch mit denen der Ausgangsverbindung, was die poröse Struktur belegt. Untersuchungen zum Intercalationsverhalten und zu den physikalisch-chemischen Eigenschaften werden derzeit durchgeführt.

Experimentelles

5.0 g Uranylnitrat-Hexahydrat (10.0 mmol) wurden in 160 mL destilliertem Wasser gelöst und filtriert. Zu der Lösung wurden 1.75 mL 50proz. HF (60 mmol) gegeben. Phenylphosphonsäure (2.37 g, 15.0 mmol) wurde in 160 mL Wasser gelöst und zu der Uranylnitratlösung gegeben. Die Lösung wurde mit destilliertem Wasser auf 350 mL verdünnt und auf 90 °C erhitzt. Nach 1–2 h begann ein gelbes Pulver auszufallen, das nach 5 h abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet wurde.

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit einer Heizgeschwindigkeit von 10 K min⁻¹ im Sauerstoffstrom durchgeführt. Bis 150 °C betrug der Gewichts-

verlust 2.7 und bis 500 °C 19.5 %. Elementaranalyse: gef.: P 6.13, C 17.51, H 1.67; ber. für $\text{UO}_2(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_5) \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$: P 7.07, C 16.44, H 1.46.

Eingegangen am 1. März 1995 [Z 7749]

Stichworte: Mikroporosität · Phosphonate · Strukturaufklärung · Uranylphenylphosphonate

- [1] E. T. Clark, P. R. Rudolf, A. E. Martell, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 164, 59.
- [2] P. R. Rudolf, E. T. Clark, A. E. Martell, A. Clearfield, *J. Coord. Chem.* **1985**, 14, 139.
- [3] B. Bujoli, P. Palvadeau, J. Rouxel, *Chem. Mater.* **1990**, 2, 582.
- [4] D. M. Poojary, Y. P. Zhang, B. Zhang, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 822.
- [5] G. Alberti, U. Costantino, S. Allulli, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, 40, 1113; D. M. Poojary, H.-L. Hu, F. L. Campbell III, A. Clearfield, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1993**, 49, 996; K. J. Martin, P. J. Squatrito, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 155, 1.
- [6] G. Cao, H. Hong, T. E. Mallouk, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 420.
- [7] Ein Zirconiumphosphidiphosphonat mit Säulen-Schichtstruktur und Zwischenschichtporosität ist ebenfalls bekannt: G. Alberti, U. Costantino, F. Marmottini, R. Vivani, P. Zappelli, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1357.
- [8] M. E. Thompson, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1168.
- [9] K. Maeda, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2335.
- [10] J. L. Bideau, C. Payen, P. Palvadeau, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4885.
- [11] In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Temperatur, Molverhältnis der Reaktanten, Lösungsmittel) konnte eine Vielzahl von Uranylphenylphosphonat-Phasen isoliert und charakterisiert werden. Die Strukturen von $\text{UO}_2[(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und einem Ethanoladdukt, $\text{UO}_2[\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5]_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sind durch lineare Ketten gekennzeichnet. Strukturaufklärungen an zwei orthorhombischen Phasen werden derzeit durchgeführt.
- [12] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [13] A. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS. Generalized Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, 1988.
- [14] Kristallographische Daten: Scan-Breite (2θ) 3–80°, Schrittweite 0.01°. Zählzeit 10 s, rotierende Kupferanode (CuK α), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{UP} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$, $M = 438$, Raumgruppe $P6/mcc$ (Nr. 192), $a = 21.827(2)$, $c = 7.0796(8)$ Å, $V = 2921$ Å³, $Z = 12$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.98$ g cm⁻³, $T = 23$ °C. Zahl der berücksichtigten Reflexe ($K_{11} + K_{22}$): 676; Zahl der symmetrieunabhängigen Reflexe $N_{\text{var.}}$: 20; gemittelte Abstände [Å], die zur Einschränkung der Bindungslängen in der Verfeinerung dienen: P–O 1.53(2), U–O_{Uranyl} = 1.80(2), O–O (PO₄) 2.55(2), P–C 1.80(2), C–C 1.38; 28 Strukturparameter, 11 Profilparameter, $R_{\text{wp}} = 0.177$, $R_p = 0.12$, $R_F = 0.05$, $R_{\text{exp}} = 0.04$ (siehe Lit. [13] für Definitionen).
- [15] D. M. Poojary, D. Grohol, A. Clearfield, *J. Phys. Chem. Solids*, im Druck.
- [16] Die Benzolringe sind derart um die sechszählige Achse angeordnet, daß sich drei Ringe in einer Ebene bei $z=0$, die drei anderen in einer bei $z=1/2$ befinden und umgekehrt. Jeder Ring hat zwei nächste Nachberringe, die jeweils um $c/2$ gegen ihn verschoben sind. Die Wechselwirkungen zwischen Benzolringen des gleichen Kanals finden zwischen C2 und C3 statt (C2–C2' 3.78, C3–C3' 3.9 Å), während bei benachbarten Kanälen die Atome C4 und C5 wechselwirken (C4–C4' 3.5, C5–C5' 3.6, C4–C5' 3.8, C5–C4' 3.8 Å). Die C6-Atome benachbarter Benzolringe sind weiter voneinander entfernt, um einem der Uranielsauerstoffatome (O1) Platz zu machen.

Berichtigung

Im Aufsatz „Stereospezifische Olefinpolymerisation mit chiralen Metallocenkatalysatoren“ von H.-H. Brintzinger et al. (*Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255–1283) müssen in der linken Spalte von S. 1276 einige Literaturstellen korrigiert werden: Im ersten Abschnitt, 8. Zeile, muß Lit. [95b] in [125], in der 3. Zeile des zweiten Abschnitts Lit. [140, 141 b, 143 b] in [142, 143 b, 147] und in der 11. Zeile dieses Abschnitts Lit. [213, 217] in [214, 217] geändert werden. Darüber hinaus ist der bei den Versuchen zu Abb. 10 verwendete Katalysator $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benz[e]indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, und die Reaktortemperatur betrug 70 °C.