

beteiligt sind.^[5, 7] In Anbetracht der recht geringen Energieunterschiede zwischen verschiedenen Übergangszuständen könnten Entropieeffekte, die hier nicht berücksichtigt wurden, einen entscheidenden Einfluß auf die Bevorzugung eines der katalytisch aktiven Komplexe haben. Ferner könnte die Wechselwirkung von Substituenten des Olefins mit dem Methylgruppen am Re-Zentrum zu Unterschieden zwischen den beiden räumlichen Varianten des Spiroangriffs (von vorne oder von hinten) führen und so die Konkurrenz zwischen Mono- und Bisperoxoreaktanten beeinflussen.

Eingegangen am 23. Januar,
veränderte Fassung am 18. März 1998 [Z11395]

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen • Epoxidierungen • Peroxokomplexe • Rhenium • Übergangszustände

- [1] a) E. N. Jacobsen in *Catalytic Asymmetric Synthesis*, (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 159; b) R. A. Sheldon, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxides as Oxidant*, Kluwer, Rotterdam, **1992**; c) K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
- [2] a) H. C. Kolb, M. S. VanNieuwenhze, K. B. Sharpless, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2483; b) R. A. Johnson, K. B. Sharpless, *Catalytic Asymmetry Synthesis*, VCH, Weinheim, **1993**.
- [3] a) S. Dapprich, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledos, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11660; b) U. Pidun, C. Boehme, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 3008; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2817; c) D. W. Nelson, A. Gypser, P. T. Ho, H. C. Kolb, T. Kondo, H. Kwong, D. V. McGrath, A. E. Rubin, P. Norrby, K. P. Gable, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1840; d) M. Torrent, L. Deng, M. Duran, M. Sola, T. Ziegler, *Organometallics* **1997**, 16, 13; e) E. J. Corey, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 319.
- [4] a) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 500, 149; b) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 169; c) C. C. Romão, F. E. Kühn, W. A. Herrmann, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3197.
- [5] W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer, M. U. Rauch, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1157.
- [6] A. K. Yudin, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11537.
- [7] A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9243; A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3969.
- [8] a) Y. Wu, D. K. W. Lai, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 673; b) W. R. Thiel, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 575.
- [9] a) T. Szyperki, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1271; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1228; b) S. Köstlmeier, G. Pacchioni, W. A. Herrmann, N. Rösch, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 514, 111; c) S. Köstlmeier, O. D. Häberlein, N. Rösch, W. A. Herrmann, B. Solouki, H. Bock, *Organometallics* **1996**, 15, 1872.
- [10] Gaussian 94, Revision D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, B. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.
- [11] Die Geometrien der Komplexe wurden unter Verwendung des B3LYP-Austausch-Korrelation-Funktional^[12] und mit effektiven Kernpotentialen (ECP, effective core potential) sowie dem Double- ζ -Basissatz LanL2DZ^[13] für Re und dem 6-311G(d,p)-Basissatz^[14] für H, C und O optimiert. Anschließend wurden für die erhaltenen Geometrien Einzelpunktenergierechnungen mit einem dekontrahierten LanL2DZ-Basissatz (441/2111/21/11) für Re^[15] durchgeführt, der um zwei f-Exponenten (0.5895, 0.2683) für Re erweitert worden war. Für **3A**, **3B**, **S3B** und **BS2A** wurden die Geometrien mit dem dekontrahierten (441/2111/21)-LanL2DZ-Basissatz überprüft, wobei Bindungslängenabweichungen von höchstens 0.01 Å und Aktivierungsenergieunterschieden von höchstens 0.2 kcal mol⁻¹ festgestellt wurden. Die Enthalpiewerte ($T=298.15$ K) wurden unter Verwendung nichtskalierter, auf dem LanL2DZ-Niveau erhaltener Schwingungsfrequenzen berechnet; der Einfluß dieses kleineren Basissatzes auf die Enthalpiekorrekturterme wurde überprüft und betrug weniger als 0.3 kcal mol⁻¹.
- [12] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [13] a) T. H. Dunning, P. J. Hay in *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: H. F. Schaefer III), New York, **1976**, S. 1; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [14] a) R. Krishnan, J. Binkley, R. Seeger, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650; b) A. McLean, G. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639.
- [15] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, New York, **1996**, S. 63.
- [16] S. Köstlmeier, V. A. Nasluzov, W. A. Herrmann, N. Rösch, *Organometallics* **1997**, 16, 1786.
- [17] Anhand von Frequenzanalysen auf dem LanL2DZ-Niveau wurde überprüft, ob tatsächlich Übergangszustände vorliegen.
- [18] K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 195.
- [19] H. Mimoun, I. S. d. Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* **1970**, 26, 37.
- [20] a) D. A. Singleton, S. R. Merrigan, J. Liu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3385; b) R. D. Bach, C. M. Estévez, J. E. Winter, M. N. Glukhovtsev, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 680.
- [21] Die Analyse der internen Reaktionskoordinate wurde auf dem LanL2DZ-Niveau durchgeführt: C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1990**, 94, 5523.

Die ersten Schicht-Uran(IV)-Fluoride mit organischen Templaten: (H₃N(CH₂)₃NH₃)U₂F₁₀·2H₂O, (H₃N(CH₂)₄NH₃)U₂F₁₀·3H₂O und (H₃N(CH₂)₆NH₃)U₂F₁₀·2H₂O**

Robin J. Francis, P. Shiv Halasyamani und
Dermot O'Hare*

Die Hydrothermalchemie in Gegenwart von organischen strukturdirigierenden Agentien ist eine sehr vielseitige Technik zur Synthese neuer Schicht- und dreidimensionaler Gerüstmaterialien.^[1, 2] Die Vielseitigkeit dieser Technik rührt von der ausgezeichneten Kontrolle über die genaue Topologie des anorganischen Gerüsts, die durch die systematische Variation der Synthesbedingungen und des eingesetzten Templates erreicht werden kann; so wurde in den letzten Jahren über eine Vielzahl neuartiger Materialien mit offenen Gerüsten und Schichtmaterialien berichtet. Alle diese Materialien enthalten das übliche Strukturmerkmal eines anorganischen anionischen Gerüsts, in dem das kationische organische strukturdirigierende Agens eingeschlossen ist. Das an-

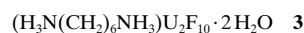
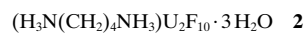
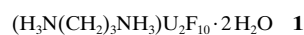
[*] Dr. D. O'Hare, Dr. R. J. Francis, Dr. P. S. Halasyamani
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford
South Parks Road, Oxford, OX13QR (Großbritannien)
Fax: (+44)1865-272690
E-mail: dermot.ohare@icl.ox.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde von British Nuclear Fuels Limited, vom Leverhulme Fund (R.J.F.) und vom EPSRC gefördert. P.S.H. dankt der Christ Church, Oxford, für ein Junior Research Fellowship.

haltende Interesse an der Synthese neuer Materialien dieser Klasse ergibt sich aus der möglichen Anwendung in einem weiten Bereich der Materialwissenschaften, z. B. in der heterogenen Katalyse,^[3] als Molekularsiebe und Ionenaustauscher^[4] sowie als Wirtmaterialien in nanochemischen Anwendungen.^[5] Obwohl bis jetzt der größte Teil der bekannten Verbindungen Hauptgruppenelemente wie Silicium und Aluminium enthielt,^[2] besteht in den letzten Jahren ein wachsendes Interesse am Einbau von Übergangsmetallen in dreidimensionale und Schicht-Gerüststrukturen.^[6] Derartige Materialien weisen das Potential auf, die bekannte Formselektivität der Gerüstmaterialien mit den katalytischen, magnetischen, optischen und Redoxeigenschaften der d-Block-Elemente zu verbinden.

Uns sind jedoch mit Ausnahme der beiden von uns kürzlich beschriebenen Uran(vi)-phosphat-Phasen mit organischen Templaten^[7] keine Synthesen von Materialien mit organischen Templaten bekannt, bei denen Actinoide wie Uran in ein Schicht- oder mikroporöses Gerüst eingebaut sind. Aus mehreren Gründen waren wir an der Synthese dieser Materialien interessiert: Erstens war zu erwarten, daß aufgrund der hohen Koordinationszahlen und der zahlreichen möglichen Koordinationsgeometrien, die von Actinoiden angenommen werden können, neuartige, komplexe Gerüstarchitekturen erhalten werden können, wenn die Synthesen in Gegenwart von sterisch anspruchsvollen organischen Templaten durchgeführt werden. Clearfield und Mitarbeiter haben gezeigt, daß die Synthese von Uranylphosphaten in Gegenwart von sterisch anspruchsvollen organischen Gruppen an den Phosphonatliganden zu neuartigen Strukturtypen führen, zu denen auch poröse Strukturen gehören.^[8–10] Zweitens ist zu erwarten, daß diese Materialien nützliche katalytische, Ionenaustauscher- und Intercalationseigenschaften aufweisen. So ist Hydrogenuranylphosphat (HUP) ein ausgezeichnete Wasserstoffionenleiter und ein vielseitiges Ionenaustauscherreagens.^[11–13] Zudem konnte von auf Uranoxid basierenden Materialien kürzlich gezeigt werden, daß sie effektive Katalysatoren für die Oxidation von Halogenkohlenstoff-Verbindungen sind.^[14] Und nicht zuletzt bietet die große Zahl von stabilen Oxidationszuständen der Actinoide die Möglichkeit, Materialien mit nützlichen optischen und magnetischen Eigenschaften zu synthetisieren.

Die Zugabe von Fluoridionen bei Hydrothermalsynthesen erwies sich als besonders effektive Methode zur Synthese neuartiger Strukturtypen.^[15] Das Fluoridion scheint die Kristallisation des Produkts zu fördern und die erweiterte Koordinationssphäre der Metallatome zu stabilisieren und so neue und komplexere Gerüstarchitekturen zu ermöglichen. Wir haben die Hydrothermalsynthese neuer auf Uran basierender Materialien in Gegenwart von sowohl organischen Templaten als auch Fluoridionen untersucht und berichten hier über die Synthese und Charakterisierung der ersten isolierten Schicht-Uran(IV)-fluoride mit organischen Templaten **1–3**.



Die Fluoride **1–3** werden in einem Einstufenprozeß durch Reaktion von UO_2 unter autogenen hydrothermalen Bedingungen bei 180 °C in Gegenwart von wäßriger Orthophosphorsäure, wäßriger Fluorwasserstoffsäure und dem organischen strukturdirigierenden Agens synthetisiert. Die Materialien werden in hoher Ausbeute (ca. 70 % bezogen auf Uran) als phasenreine, rhomboid geformte Einkristalle erhalten. Die Verbindungen **1–3** bilden eine strukturell verwandte Serie von Schichtmaterialien, die negativ geladene Uranfluoridschichten enthalten, die durch ladungsausgleichende organische Kationen und eingeschlossene Wassermoleküle getrennt werden.^[16] Abbildung 1 zeigt die Struktur einer Uranfluoridschicht von **1**, senkrecht zur Schicht be-

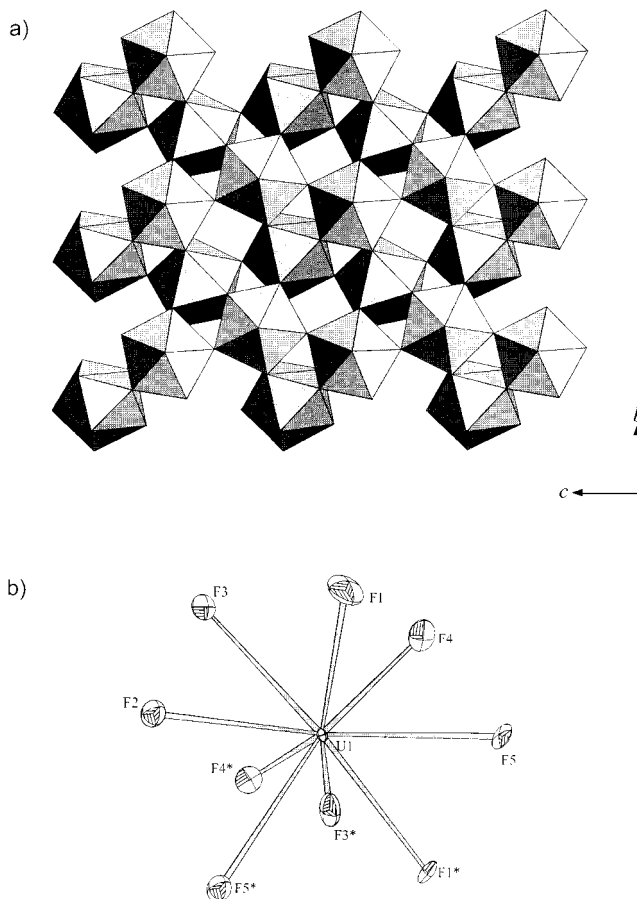


Abb. 1. a) Struktur einer Uranfluoridschicht in **1**, betrachtet senkrecht zu den Schichten (entlang der [100]-Richtung); die Schichten sind aus eckenverknüpften $[\text{UF}_6]$ -dreifach überkappten trigonalen Prismen aufgebaut. **2** und **3** enthalten im wesentlichen identische Schichten. b) Ansicht der lokalen Koordination um jedes Uranatom.

trachtet (entlang der [100]-Richtung). Die Geometrie um jedes Uranatom ist in Abbildung 1b gezeigt. Jedes Uranatom bildet Bindungen zu neun Fluoridatomen in einer dreifach überkappten trigonal-prismatischen Koordination. Eine ähnliche Uran-Koordinationsgeometrie wurde zuvor in dicht gepackten Uranfluoriden wie $\beta\text{-NH}_4\text{UF}_5$,^[17] LiUF_5 ^[18] und KU_2F_9 beobachtet.^[19] Äquivalente UF_6 -Polyeder teilen drei Ecken mit drei angrenzenden Polyedern sowie zwei Ecken mit zwei weiteren Polyedern und bilden so Uranfluoridschichten. Das neunte Fluoratom eines jeden Polyeders ist

endständig und weist aus den Schichten heraus und auf jeweils angrenzende Schichten hin, verbindet diese aber nicht. Somit kann die Konnektivität innerhalb der Schichten als $[\text{UF}_{8/2}\text{F}_{1/1}]^-$ beschrieben werden. Die das terminale Fluoratom betreffende U-F-Bindung ist signifikant kürzer als die U-F-Bindungen in den Brücken; der U-F-Abstand für das terminale Fluoratom liegt bei 2.17(1) Å, während für die verbrückenden Fluoratome der durchschnittliche U-F-Abstand 2.35 Å (Bereich von 2.32(1) bis 2.39(1) Å) beträgt. Die Uranfluoridschichten sind entlang der [100]-Richtung gestapelt und werden durch ladungsausgleichende $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^{2+}$ -Ionen und eingeschlossene Wassermoleküle getrennt. Abbildung 2 zeigt die Struktur von **1** entlang der [010]-Richtung betrachtet und die Lage des eingeschlossenen Templates.

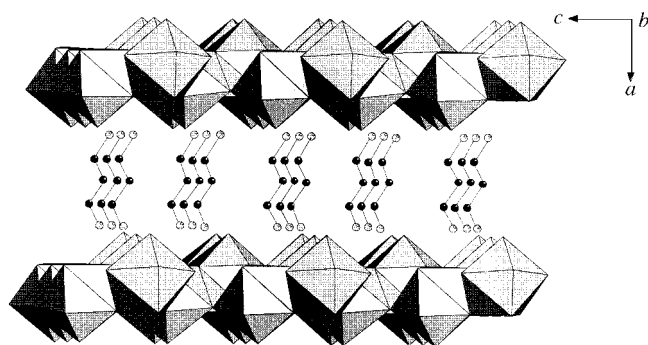


Abb. 2. Struktur von **1**, betrachtet senkrecht zu den Uranfluoridschichten (entlang der [010]-Richtung), die die Lage des organischen Templates zeigt. Das $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)^{2+}$ -Ion liegt auf einem Inversionszentrum, und das endständige Kohlenstoffatom ist um diese Position fehlgeordnet. Zur Klarheit ist nicht diese Fehlordnung, sondern nur eine Orientierung des Templates gezeigt.

Die Struktur der Uranfluoridschichten in **2** und **3** ist im wesentlichen mit der in **1** identisch, was durch zwei der Gerüstparameter, b und c , deutlich wird, die für all diese Verbindungen nahezu gleich sind. In allen drei Materialien liegen die $[\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_3]^{2+}$ -Ionen nahezu senkrecht zu den Uranfluoridschichten, mit Winkeln von ca. 90, 85 und 75° für $n = 3, 4$ bzw. 6. Deshalb nimmt mit der Größe des organischen Kations auch der Abstand zwischen den Uranfluoridschichten stetig zu. Verknüpft sind die Schichten in jeder Verbindung durch ein komplexes Netz aus starken Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den substituierten Ammoniumgruppen und den Fluoratomen der Schichten, den Sauerstoffatomen der Wassermoleküle und den Fluoratomen sowie den Ammoniumgruppen und den Wassermolekülen.

Bei der thermischen Analyse verhalten sich die drei Materialien ähnlich: Wenn sie an Luft erhitzt werden verlieren alle zwischen Raumtemperatur und 200 °C 5–8% des Gewichtes aufgrund des Verlustes von eingeschlossenem Wasser. Zwischen ca. 200 und 350 °C erfolgt ein beträchtlicher Gewichtsverlust, der durch die Verdampfung des Templates und dessen Austritt aus den Materialien erklärt werden kann. Direkt anschließend tritt ein weiterer merklicher Gewichtsverlust auf, der der Zersetzung der Uranfluoridschichten entspricht, einhergehend mit dem Verlust der kristallinen Form der Materialien. Der zuerst auftretende

Verlust von eingeschlossenem Wasser ist vollständig reversibel; d. h., wenn die Materialien auf 165 °C erhitzt und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt werden, tritt innerhalb einer Stunde vollständige Rehydratisierung auf. Wenn in einem N_2 -Strom erhitzt wurde, zeigten die Materialien ähnliches Verhalten wie in Luft.

Die magnetischen Eigenschaften der Phasen **1–3** wurden ebenfalls untersucht. Wie in Abbildung 3 gezeigt, weisen die drei Materialien im Bereich von 20–300 K magnetische Suszeptibilitäten auf, die mit dem einfachen Curie-Weiß-Gesetz konform sind. Unterhalb von 20 K tritt eine leichte

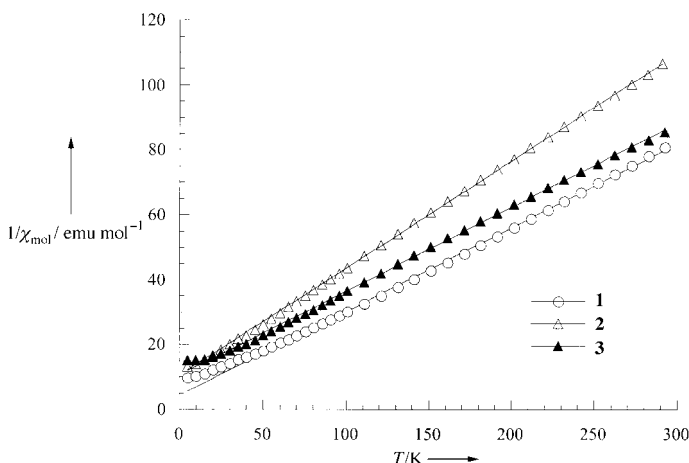


Abb. 3. Änderung der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur für **1–3** bei einem magnetischen Feld von 0.5 T.

Abweichung der magnetischen Suszeptibilität vom Curie-Weiß-Gesetz auf, was besonders stark bei **3** auftrat. Dies deutet entweder auf eine sehr schwache örtliche antiferromagnetische Ordnung zwischen den U^{4+} -Ionen oder auf einen temperaturabhängigen Paramagnetismus infolge wechselnder Populationen der Energieniveaus für individuelle U^{4+} -Ionen hin. Ein Anpassen der Werte für hohe Temperaturen (oberhalb von 20 K) an das Curie-Weiß-Gesetz ergab für die Weiß-Konstante in allen Fällen negative Werte, was mit einem schwachen Antiferromagnetismus im Einklang steht. Für **1–3** wurden μ_{eff} -Werte von 5.66, 4.91 bzw. 5.57 μ_B erhalten. Diese Werte sind etwas höher, als man für U^{IV} -Ionen erwarten würde. Die Interpretation von effektiven magnetischen Momenten von Uranverbindungen ist jedoch sehr komplex, weil Spin-Spin-, Bahn-Bahn-, Spin-Bahn- und Ligandenfeld-Wechselwirkungen von ähnlicher Wichtigkeit sind und bei einer Gesamtbehandlung einbezogen werden müssen.

Die negativ geladenen Gerüste und die großen Abstände zwischen den Schichten in diesen Materialien lassen vermuten, daß sie gut als Wirtmaterialien für Kationenaustauscher dienen könnten. Deshalb wurden die Ionenaustauscheigenschaften dieser Materialien untersucht. Diese Experimente ergaben, daß **1–3** hinsichtlich ihrer Ionenaustauscheigenschaften extrem robust sind. Wir waren in der Lage, die organischen Template vollständig gegen Na^+ , K^+ oder Co^{2+} auszutauschen, indem eine Suspension der Verbindungen in Lösungen der jeweiligen Metallsalze bei Raumtemperatur 48 Stunden gerührt wurde. In allen Fällen wurde der Austausch

durch einen großen Anstieg der Abstände zwischen den Schichten begleitet; der Austausch wurde durch den Verlust des Wirt-001-Reflexes und den negativen Test auf Kohlenstoff und Stickstoff in den ausgetauschten Materialien nachgewiesen. Die Ionenaustauschermaterialien waren hochkristallin, und eine Pulverröntgenbeugungsanalyse ergab, daß der Austausch von **1–3** mit einem beliebigen Kation zu ein und demselben Produkt führte. Die Beugungsmuster des Materials mit ausgetauschtem Kalium stimmten mit dem für „ $K_7U_6F_{31}$ “ beschriebenen überein.^[20] Wir nehmen allerdings an, daß unter Berücksichtigung des Syntheseweges zum Material mit ausgetauschtem Ion die empirische Formel eher $KUF_5 \cdot xH_2O$ („ $K_6U_6F_{30}$ “) ist. Die Pulverröntgenbeugungsmuster der Na^+ - und Co^{2+} -ausgetauschten Materialien stimmten mit keiner der bekannten Phasen überein. Erste Pulverröntgenbeugungsmessungen deuten darauf hin, daß die Materialien rein sind und Elementarzellen aufweisen, die mit denen der Ausgangsmaterialien verwandt sind. Gegenwärtig versuchen wir, die Struktur dieser neuen ausgetauschten Phasen zu bestimmen. Somit bieten **1–3** eine einfache Route für die Tieftemperatursynthese von neuen Alkali- und Übergangsmetall-Uran(IV)-fluoriden.

Wir haben hier einen einfachen Einstufenprozeß für die Synthese der ersten Verbindungen einer neuen Klasse von Uran(IV)-fluoriden mit organischen Templaten mit hohen Ausbeuten vorgestellt. Es konnte gezeigt werden, daß die Materialien beim Erhitzen reversibel dehydratisiert werden können, daß sie schwache antiferromagnetische Eigenschaften zeigen und leicht Ionenaustauschprozessen mit einer Vielzahl anderer Kationen unterliegen, die bei tiefen Temperaturen zur Bildung neuartiger dicht gepackter Uran(IV)-Phasen führen. Die erfolgreiche Isolierung der Verbindungen **1–3** ist ein weiteres Beispiel dafür, wie die Hydrothermalsynthese erfolgreich angewendet werden kann, um neuartige organisch-anorganische Hybridmaterialien zu synthetisieren. Von besonderem Interesse ist die unterschiedliche Stöchiometrie, Koordination und Struktur der hier beschriebenen, in Gegenwart von Fluoriden synthetisierten Uran(IV)-Materialien. Bei der gegebenen großen Variabilität der eingesetzten möglichen Template und der Zahl der veränderbaren Variablen erscheint der Anwendungsbereich für die Synthese von Materialien mit interessanter Struktur, katalytischen, Ionenaustausch-, magnetischen und Redoxeneigenschaften sehr groß.

Experimentelles

Alle Synthesen wurden in 23-mL-Teflon-Edelstahl-Gefäßen durchgeführt, die zu etwa einem Viertel gefüllt wurden. UO_2 wurde von British Nuclear Fuels Limited bezogen und wie erhalten eingesetzt. H_3PO_4 (85proz. Lösung, BDH, 99%), HF (40proz. Lösung, Fisons, 98%) und $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n=3$ und 4, Aldrich, 99%; $n=6$, Lancaster, 98%) wurden wie bezogen eingesetzt.

1–3 wurden durch Mischen von UO_2 (0.243 g), H_3PO_4 (1.11 g), HF (0.485 g), H_2O (3.21 g) und $H_2N(CH_2)_3NH_2$ (0.181 g), $H_2N(CH_2)_4NH_2$ (0.214 g) bzw. $H_2N(CH_2)_6NH_2$ (0.283 g) bei Raumtemperatur erhalten. Die jeweiligen Gemische wurden einen Tag auf 180°C erhitzt und dann während eines weiteren Tages um 6°C pro Stunde abgekühlt. In allen drei Fällen wurden reine Monophasenkristalle in ca. 70% Ausbeute bezogen auf UO_2 erhalten. Elementaranalysen: **1**: gef. (ber.): C 4.44 (4.63), H 2.05

(2.07), N 3.43 (3.60), U 62.19 (61.17), F 24.20 (24.41); **2**: gef. (ber.): C 5.86 (5.93), H 2.19 (2.59), N 3.29 (3.46), U 56.73 (58.75), F 23.56 (23.50); **3**: gef. (ber.): C 7.94 (8.79), H 2.56 (2.70), N 3.10 (3.42), U 56.35 (58.04), F 22.92 (23.17).

Eingegangen am 16. Februar 1998 [Z11484]

Stichwörter: Ionenaustauscher • Kristallwachstum • Schichtverbindungen • Templatsynthesen • Uran

- [1] R. Szożak, *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [2] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756.
- [3] P. B. Venuto, *Microporous Mater.* **1994**, 2, 297.
- [4] A. Clearfield, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 125.
- [5] G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 612.
- [6] R. C. Haushalter, L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 31, zit. Lit.
- [7] R. J. Francis, M. J. Drewitt, P. S. Halasyamani, C. Ranganathachar, D. O'Hare, W. Clegg, S. J. Teat, *Chem. Commun.* **1998**, 279.
- [8] D. Grohol, M. A. Subramanian, D. M. Poojary, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5264.
- [9] D. M. Poojary, D. Grohol, A. Clearfield, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1650; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1508.
- [10] D. M. Poojary, A. Cabeza, M. A. G. Aranda, S. Bruque, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1468.
- [11] C. H. Johnson, M. G. Shilton, A. T. Howe, *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 37.
- [12] L. Moreno-Real, R. Pozas-Tormo, M. Martinez-Lara, S. Bruque-Gamez, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 19.
- [13] D. Grohol, E. L. Blinn, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3422.
- [14] G. J. Hutchings, C. S. Heneghan, I. D. Hudson, S. H. Taylor, *Nature* **1996**, 384, 341.
- [15] J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1986**, 28, 121.
- [16] Kristallstrukturdaten für **1–3**: Alle Daten wurden auf einem Enraf-Nonius-DIP-2000-Image-Plate-Diffraktometer mit $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung gesammelt. **1**: monoklin $P2_1/c$, $a=10.715(1)$, $b=7.097(1)$, $c=8.767(1)$ Å, $\alpha=93.804(6)^\circ$, $V=665.21(3)$ Å³, $Z=2$, $T=200$ K. 1097 beobachtete Reflexe mit $I>5\sigma(I)$ und 97 Variable, $R(R_w)=0.052(0.060)$. – **2**: triklin, $P\bar{1}$, $a=12.024(2)$, $b=7.149(3)$, $c=8.765(2)$ Å, $\alpha=90.063(4)$, $\beta=107.133(5)$, $\gamma=92.098(3)^\circ$, $V=719.46(3)$ Å³, $Z=1$, $T=200$ K. 1218 beobachtete Reflexe mit $I>5\sigma(I)$ und 190 Variable, $R(R_w)=0.079(0.091)$. – **3**: monoklin, $P2_1/c$, $a=13.800(2)$, $b=7.056(2)$, $c=8.720(3)$ Å, $\alpha=108.338(3)^\circ$, $V=805.97(2)$ Å³, $Z=2$, $T=200$ K. 892 Reflexe mit $I>5\sigma(I)$ und 100 Variable $R(R_w)=0.034(0.039)$. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-408217, -408218 und 408219 angefordert werden.
- [17] R. A. Penneman, R. R. Ryan, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 1966.
- [18] G. Brunton, *Acta Crystallogr.* **1966**, 21, 814.
- [19] G. Brunton, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 1919.
- [20] JC-PDF Catalogue No. 10-0150. (Insky, McVay, Thomas, White; Oak Ridge National Lab, USA).