

6.96 (2H, s); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = -4.73$ (CH_3), 18.25 (C), 19.73 (CH_3), 25.93 (CH_3), 42.21 (CH_2), 74.17 (CH), 125.70 (CH), 134.49 (C), 138.55 (C); IR (Film): $\tilde{\nu} = 3010, 2960, 2860, 1497, 1464, 1379, 1255, 1199, 1104, 1069 \text{ cm}^{-1}$; MS (EI, 70 eV): m/z (%): 276 (2.0) [M^+], 261 [$M^+ - \text{Me}$] (3.5), 219 (100) [$M^+ - t\text{Bu}$], 145 (14); HR-MS (EI, 70 eV): ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OSi}$ [M^+]: 276.1909; gef.: 276.1901; ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OSi}$ [$M^+ - \text{Me}$]: 261.1675; gef.: 261.1678; ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{OSi}$ [$M^+ - t\text{Bu}$]: 219.1205; gef.: 219.1238.

Eingegangen am 9. November 1998 [Z12644]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1267–1268

Stichwörter: Cyclisierungen · Diradikale · Elektrocyclische Reaktionen · Enine · Photochemie

- [1] a) R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660–661; R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25–31; T. P. Lockhart, P. B. Comita, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4082–4090; b) N. Darby, C. U. Kim, J. A. Salaün, K. W. Shelton, S. Takada, S. Masamune, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 1516–1517; J. Mayer, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 602–604.
- [2] Übersichtsartikel: a) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453–1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387–1416; b) M. E. Maier, *Synlett* **1995**, 13–26; c) H. Lhermitte, D. Grierson, *Contemp. Org. Synth.* **1996**, *3*, 93–124; d) J. W. Grissom, G. U. Gunawardena, D. Klingberg, D. Huang, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 6453–6516.
- [3] I. D. Cambell, G. Eglinton, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2120–2121.
- [4] a) N. J. Turro, A. Evenzahav, K. C. Nicolaou, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8089–8092; b) A. Evenzahav, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1835–1841.
- [5] R. L. Funk, E. R. R. Young, R. M. Williams, M. F. Flanagan, T. L. Cecil, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3291–3292.
- [6] Neuere Arbeiten über 1,4-Didehydrobenzol: W. R. Roth, H. Hopf, T. Wasser, H. Zimmermann, C. Werner, *Liebigs Ann.* **1996**, 1691–1695; R. Marquardt, A. Balster, W. Sander, E. Kraka, D. Cremer, J. G. Radziszewski, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1001–1005; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 955–958; J. Hoffner, M. J. Schottelius, D. Feichtinger, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 376–385; P. R. Schreiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4184–4190; P. G. Wentholt, R. Squires, W. C. Lineberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5279–5290.
- [7] K. Iida, M. Hirama, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10310–10311; K. Iida, M. Hirama, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8875–8876; I. Sato, Y. Akahori, K. Iida, M. Hirama, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5135–5138; S. Kawata, F. Yoshimura, J. Irie, H. Ehara, M. Hirama, *Synlett* **1997**, 250–252; M. Hirama, *Pure Appl. Chem.* **1997**, *69*, 525–530; T. Mita, S. Kawata, M. Hirama, *Chem. Lett.* **1998**, 959–960.
- [8] UV-Spektren der Endiine. **1a** (*n*-Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 270 (4.05), 259 (4.16), 250 (sh) (4.05) nm; **1b** (*n*-Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 294 (4.23), 280 (4.15) nm; **1c** (*n*-Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 350 (sh) (4.11), 328 (4.32), 260 (4.40), 225 (4.31) nm; **1d** (*n*-Hexan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 275 (4.15), 263 (4.22) nm; **7** (CH_3CN): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 281 (3.76), 270 (sh) (3.83), 267 (3.84), 258 (sh) (3.75) nm.
- [9] Turro und Mitarbeiter haben unabhängig gefunden, daß die Photolyse von 1,2-Bis(1-pentinyl)cyclopenten sowie von 1,2-Bis(1-phenylacetyl-enyl)cyclopenten zu den Indanderivaten führt; siehe Zitat [39] in Lit. [4b].
- [10] K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumanawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4866–4868; K. C. Nicolaou, G. Zuccarello, C. Riemer, V. A. Estevez, W.-M. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7360–7371.
- [11] G. M. Pilling, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1970–1977.
- [12] Wir konnten bestätigen, daß die thermische Reaktion von **7** bei 57 °C glatt abläuft und dabei nicht einmal Spuren von **9** gebildet werden. Bei dieser Temperatur findet keine Cycloaromatatisierung des Endiins **9** statt. Um die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit ablaufen zu lassen, ist eine Erwärmung auf mindestens 100 °C notwendig.

SSZ-35 und SSZ-44: zwei verwandte Zeolithe mit Poren aus Zehner- und Achtzehnringen**

Paul Wagner,* Stacey I. Zones, Mark E. Davis und Ronald C. Medrud

In der Petrochemie und der pharmazeutischen Industrie gibt es eine große Nachfrage nach mikroporösen Materialien mit großen und sehr großen Poren sowie hohem Siliciumgehalt, die wegen ihrer Formselektivitäten, Säurestärken und hohen thermischen Stabilitäten als Katalysatoren verwendbar sein könnten.^[1–3] Wichtige Informationen über die Katalysatoreigenschaften dieser mikroporösen Materialien erhält man durch Kenntnis der Kristallstrukturen, und mit diesen Informationen können neuartige Materialien mit gewünschten Eigenschaften entwickelt werden.

Wir berichten hier über die Strukturaufklärung der beiden verwandten siliciumreichen Molekularsiebe SSZ-44^[4, 5] und SSZ-35^[4, 6]. Sie weisen ungewöhnliche eindimensionale, gerade Kanäle auf, deren Porenöffnungen alternierend von zehn- und achtzehngliedrigen Ringen gebildet werden (Zehner- und Achtzehnringe = 10MR bzw. 18MR; gezählt werden nur die Si-, nicht die O-Atome). SSZ-35 und SSZ-44 sind die beiden ersten siliciumreichen Zeolithe mit Porenöffnungen, deren Ringe mehr als vierzehn Glieder aufweisen (nach Einreichen dieser Arbeit zur Veröffentlichung wurde die Struktur eines Clathrasils^[7] – eines nichtporösen Silicats – beschrieben, dessen Käfige ebenfalls Achtzehnringe enthalten). Die experimentell bestimmten Mikroporenvolumina von SSZ-44 ($0.1885 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)^[5] und SSZ-35 ($0.197 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)^[6] sind beträchtlich größer als die anderer eindimensionaler siliciumreicher Zeolithe wie UTD-1^[2] und CIT-5^[3] die Vierzehnringe und Mikroporenvolumina $< 0.14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ aufweisen. Daß die Herstellung von SSZ-35 und SSZ-44 möglich ist, ist ein Hinweis darauf, daß potentiell thermisch stabile siliciumreiche Zeolithe mit deutlich größeren Ringen als den derzeit verfügbaren Vierzehnringen herstellbar sind. Diese Zeolithe mit sehr großen Poren sind deshalb sehr erwünscht, da sie große, für die pharmazeutische Industrie sowie die Fein- und Petrochemie interessante Moleküle ($> 8 \text{ \AA}$) adsorbieren könnten, die dann katalytisch umgesetzt werden könnten. SSZ-35 und SSZ-44 weisen nicht nur einzigartige große Poren auf, sie sind auch die reinen Endgliederpolymorphe einer neuen Defektreihe, was es ermöglicht, die komplexe Beziehung zwischen dem organischen, strukturdirigierenden Agens (Templat) und der Wahrscheinlichkeit von Stapelversetzungen des Zeolithgerüsts zu untersuchen.

[*] Dr. P. Wagner, Prof. M. E. Davis
California Institute of Technology
Division of Chemistry and Chemical Engineering, MC 210-41
Pasadena, CA 91125 (USA)

Fax: (+1) 626-568-8743

E-mail: wagner@cco.caltech.edu

Dr. S. I. Zones, Dr. R. C. Medrud

Chevron Research and Technology Company

Richmond, CA (USA)

[**] P.W. dankt Dr. Ralf Grosse-Kunstleve für hilfreiche Diskussionen und der Dow Chemical Company Foundation für ein Graduiertenstipendium.

Die Struktur von SSZ-44 (Abbildung 1a) wurde anhand von Synchrotron-Röntgenpulverdaten durch Differenz-Fourier-Synthesen (mit dem FOCUS-Programm^[8] sukzessiv berechnet) gelöst und durch Rietveld-Verfeinerung^[9] gegen die experimentellen Daten bestätigt (Abbildung 2). Die SSZ-44-Struktur weist Spiegelebenen parallel zur Porenrichtung [001] auf. Diese Ebenen trennen zwei schichtartige Einheiten, die durch AB-Stapelung miteinander in Beziehung stehen. Die schichtartigen Einheiten wiederum bestehen aus Grundbaueinheiten, die Fünferringe enthalten (Abbildung 1b). Die Grundbaueinheiten sind entlang der [001]-Porenrichtung gestapelt und gegeneinander verschoben, so daß treppenartige Säulen entstehen (Abbildung 1c). Diese Säulen sind miteinander verbunden, wobei die schichtartigen Einheiten entstehen (Abbildung 1d).

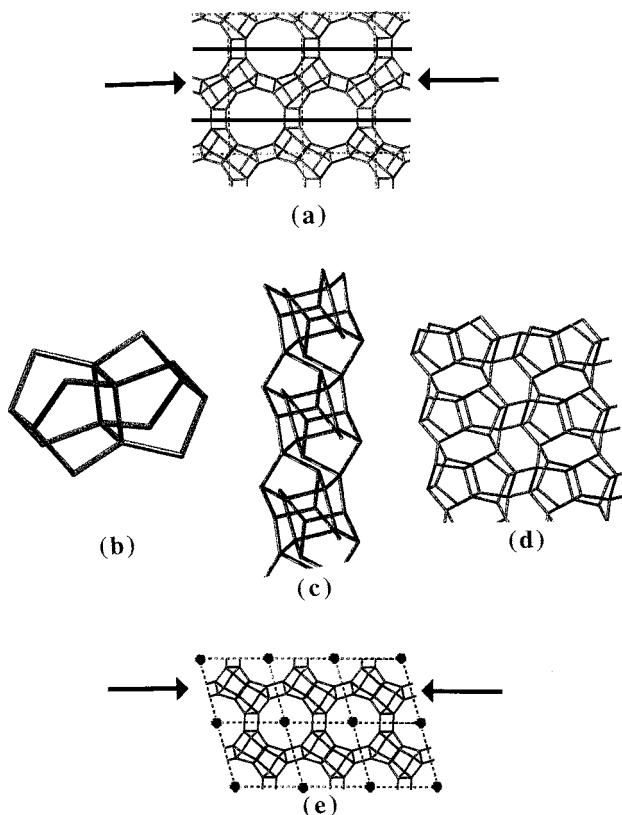


Abbildung 1. a) Ansicht der Gerüsttopologie von SSZ-44 entlang der Poren ([001]-Richtung). Die Sauerstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Spiegelebenen sind als schwarze Linien gezeigt, die schichtartige Baueinheiten trennen. Die Pfeile markieren die schichtartigen Baueinheiten, die sowohl in SSZ-44 als auch in SSZ-35 enthalten sind. b) Grundbaueinheiten von SSZ-35 und SSZ-44. c) Verknüpfung der Grundbaueinheiten entlang der Porenrichtung ([001]-Richtung) zu Säulen. d) Verknüpfung der Säulen zu schichtartigen Baueinheiten, die in SSZ-35 und SSZ-44 enthalten sind. e) Ansicht der Gerüsttopologie von SSZ-35 entlang der Poren ([001]-Richtung). Die Inversionszentren, die die schichtartigen Baueinheiten trennen, sind als schwarze Punkte gezeichnet.

Ersetzt man die Spiegelebenen der SSZ-44-Struktur durch Inversionszentren, entsteht eine neue Topologie, die aus denselben schichtartigen Einheiten besteht wie die in SSZ-44. Bei dieser neuen Topologie liegt die Stapelfolge ABC vor, es

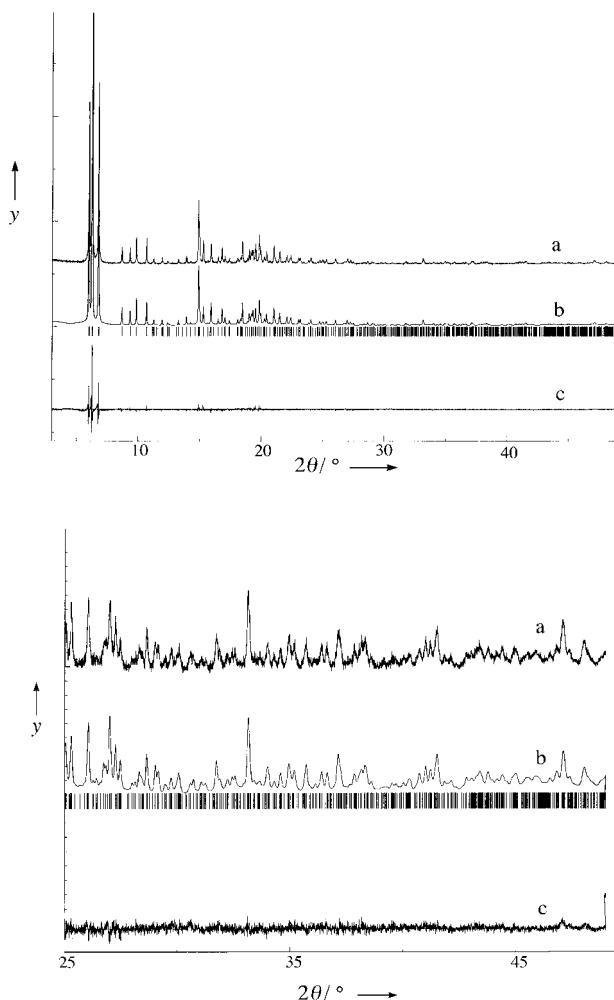


Abbildung 2. Synchrotron-Röntgenpulverdiagramme von SSZ-44: a) Experimentell. b) Mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung simuliert. c) Differenzprofil (aufgetragen gegen die relative Intensität y). Im unteren Bild ist eine Spreizung des 2θ -Bereichs zwischen 25 und 50° zu sehen (Faktor 10 relativ zum oberen Bild).

ist aber nach wie vor ein eindimensionales Poresystem vorhanden, das dem von SSZ-44 ähnelt. Die Verfeinerung der Abstände mit dem DLS-Programmpaket^[10] ergab akzeptable Strukturparameter für diese durch ABC-Stapelung erhaltene Topologie.

Ähnlichkeiten der katalytischen Aktivitäten von SSZ-35 und SSZ-44 belegten, daß SSZ-35 potentiell ein Polymorph von SSZ-44 mit ABC-Stapelung ist. Dies wurde durch Vergleich des simulierten^[11] und des experimentellen Röntgenpulverdiagramms und der anschließenden Rietveld-Verfeinerung (Abbildung 3) der postulierten Struktur von SSZ-35 (Abbildung 1e) gegen die experimentellen Daten bestätigt.^[12]

SSZ-44 und SSZ-35 weisen eindimensionale, gerade Kanalsysteme mit Poredurchmessern auf, die zwischen den Öffnungsweiten von Zehner- und Achtzehnerringen alternieren (Abbildung 4). Diese alternierenden Poredurchmesser der geraden Kanäle können auch als Folge der Stapelung von Käfigen mit Zehnerringen als Öffnungen oben und unten angesehen werden. Die Käfigstrukturen der beiden ähnlichen Zeolithe SSZ-44 und SSZ-35 unterscheiden sich voneinander durch ihre einzigartige Anordnung der Vierer-, Fünfer- und

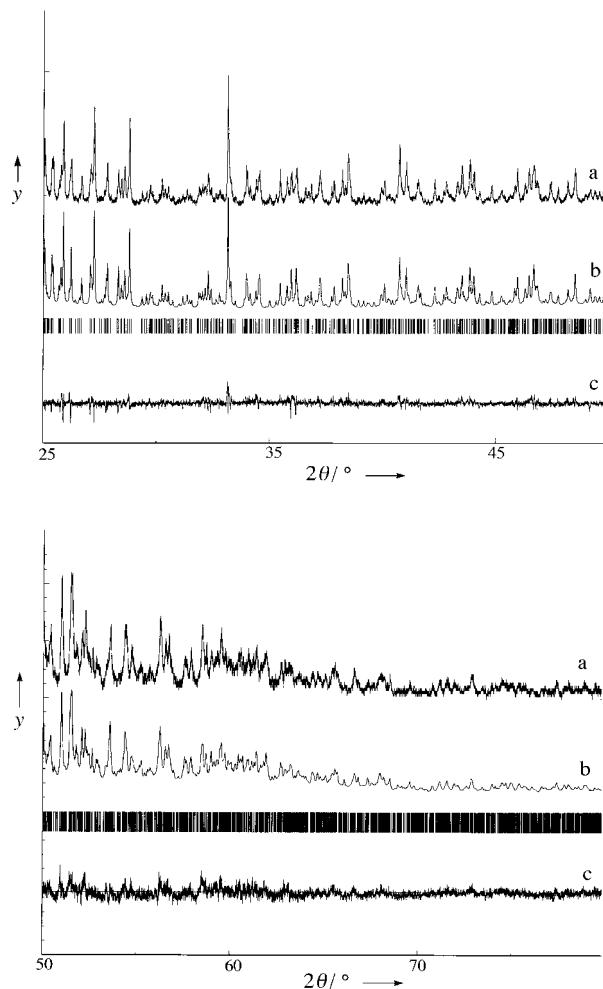
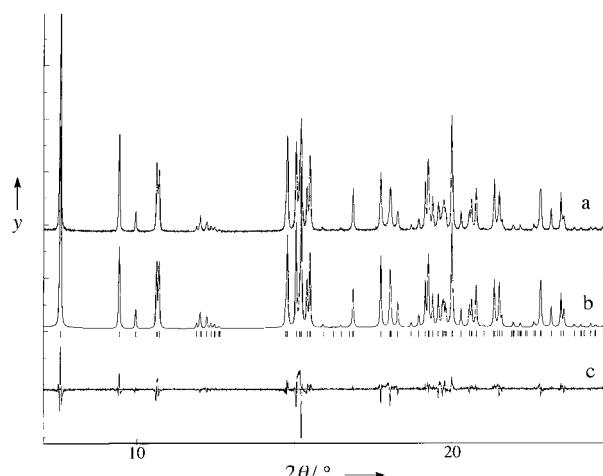


Abbildung 3. Synchrotron-Röntgenpulverdiagramme von SSZ-35: a) Experimentell. b) Mit den Ergebnissen der Rietveld-Verfeinerung simuliert. c) Differenzprofil (aufgetragen gegen die relative Intensität y). Im mittleren Bild ist eine Spreizung des 2θ -Bereichs zwischen 25 und 50° gezeigt (Faktor 8 relativ zum oberen Bild) und im unteren eine Spreizung des 2θ -Bereichs zwischen 50 und 80° (Faktor 32 relativ zum oberen Bild).

Sechsringe, die die inneren Wände der Käfige bilden (Abbildung 4). Der Zehnerring von SSZ-35 weist eine freie Öffnung von $5.5 \times 6.1 \text{ \AA}^2$ auf, der Achtzehnerring eine von $12.5 \times 9 \text{ \AA}^2$. Die Zehnerringe von SSZ-44 sind nahezu kreis-

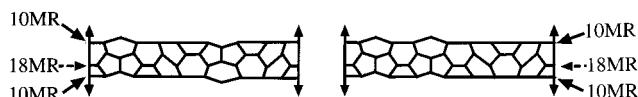
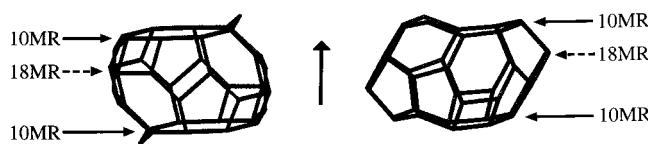


Abbildung 4. Veranschaulichung der zwischen Zehner- und Achtzehnerringen alternierenden Poredurchmesser der Strukturen von SSZ-35 (links) und SSZ-44 (rechts). Die Poren verlaufen parallel zu dem in der oberen Hälfte in der Mitte gezeigten, vertikalen Pfeil ([001]-Richtung). Die Anordnung der Ringsysteme, die die innere Porenoberfläche bilden, ist im unteren Teil der Abbildung gezeigt.

förmig (der freie Durchmesser beträgt etwa 5.8 \AA), während die Achtzehnerringe eine etwas größere Öffnung bilden ($12.9 \times 9 \text{ \AA}^2$) als die in SSZ-35. Die beiden einzigen bekannten Zeolithe, die sehr große Vierzehnerporen enthalten, UTD-1 und CIT-5, weisen freie Porenöffnungen von $10 \times 7.5 \text{ \AA}^2$ bzw. 7.4 \AA^2 auf.

Wie bereits beschrieben wurde, stehen SSZ-35 und SSZ-44 über die Orientierung der übereinander gestapelten schichtartigen Einheit in Beziehung, die in beiden Strukturen vorhanden ist (Abbildung 1d). Die SSZ-44-Topologie entsteht, wenn die Schichten über Spiegelebenen miteinander in Beziehung stehen, und die SSZ-35-Topologie, wenn diese Schichten über Inversionszentren miteinander in Beziehung stehen (Abbildung 1a, 1e). Rietveld-Verfeinerungen zufolge sind diese Strukturen allerdings die reinen Endgliederpolymerne, d. h., sie sind nicht fehlstrukturiert oder verwachsen. Dies überrascht, da es viele Zeolithe mit Fehlern und verwachsenen Strukturen gibt, die ebenfalls aus Schichten bestehen, welche in ähnlicher Beziehung zueinander stehen sowie unterschiedliche Stapelwahrscheinlichkeiten aufweisen (z. B. FAU/EMT,^[14] CON/SSZ-33/SSZ-26^[15] und β -Zeolith^[16]). Diese Defektübergangsstrukturen entstehen häufig als Folge der zur Bildung eines bestimmten Endglieds zu geringer Spezifität des Templa.

Häufig sind die reinen Endglieder von sehr großem Interesse wegen ihrer einzigartigen Eigenschaften, die sich von denen der Übergangsstrukturen unterscheiden. Ein Beispiel dafür ist das chirale Endglied des β -Zeoliths, das sehr häufig Verwendung bei katalytischen Umsetzungen und Trennungen chiraler Moleküle finden könnte. Gezielte Synthesen reiner Endglieder aus den verwachsenen Übergangsstrukturen waren bisher allerdings nur selten erfolgreich, da die Wechselwirkungen zwischen dem Templat und der Stapelung im fertigen Zeolithgerüst kaum verstanden werden. Obwohl Untersuchungen, die an EMT/FAU-Proben – Proben miteinander verwachsener Teilstrukturen der beiden Zeolithe – mit Kronenethertemplaten durchgeführt wurden, einige Informationen über diese Wechselwirkungen geliefert haben,^[17, 18] weiß man noch zu wenig über die Faktoren, die Zeolithverwachsungen beeinflussen.

SSZ-35 und SSZ-44 ermöglichen es, die komplexen Beziehungen zwischen dem Templat und dem fertigen Zeolith-

gerüst zu untersuchen, indem durch Variieren der Synthesebedingungen und Bestimmen der Strukturparameter festgestellt wird, welche Stapelungen erhalten werden.^[19] Bestimmt man die geeigneten Faktoren, die das Verwachsen von Zeolithteilstrukturen steuern, wird man schließlich die Möglichkeit haben, Stapel- und Verwachsungsfehler-freie mikroporöse Materialien wie β -Zeolith zu erhalten, die von großem industriellem und akademischem Interesse sind.

SSZ-35 und SSZ-44 sind nicht nur die reinen Endglieder einer neuen Defektserie, sie sind auch die ersten siliciumreichen Zeolithe, deren Poren Achtzehnerringe enthalten. Daraan wird deutlich, daß auch andere thermisch stabile Zeolithe mit Poren, die größer als Vierzehnringe sind, hergestellt werden könnten. Derartige Zeolithe sind industriell für katalytische Umsetzungen großer Moleküle sehr gefragt.

Experimentelles

Synthese des Templats: Das als Vorstufe zur Synthese von SSZ-44 verwendete *N,N*-Diethyl-2,6-*cis*-dimethylpiperidiniumiodid (Templat I) wurde durch erschöpfende Ethylierung von 2,6-*cis*-Dimethylpiperidin mit Ethyliodid in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat in Methanol hergestellt. Detaillierter ist diese Synthese in der von Nakagawa publizierten Vorschrift zur analogen Herstellung des 3,5-Dimethylpiperidinide-rivats beschrieben.^[20]

Das zur Herstellung von SSZ-35 verwendete *N*-Ethyl-*N*-methyl-2,6-*cis*-dimethylpiperidiniumiodid (Templat II) wurde durch aufeinanderfolgendes Alkylieren von 2,6-*cis*-Dimethylpiperidin hergestellt. Zunächst alkylierte man mit Ethyliodid in Methanol und entfernte HI mit Kaliumhydrogencarbonat, danach alkylierte man mit Methyliodid in Methanol. Wir weisen darauf hin, daß viele andere organische Template ebenfalls zum Kristallisieren von SSZ-35 verwendet werden können.^[21]

Beide Template wurden durch Umsetzen am Ionenautauschharz AG1-X8 (BioRAD) aus den Iodiden in die Hydroxide überführt. Man kann Lösungen der Iodide durch eine mit dem Harz gefüllte Säule laufen lassen oder Harz und Iodidlösung ca. 12 h im Kolben rühren. Die Stoffmengenkonzentration der Templatlösung wurde titrimetrisch bestimmt.

Zeolithsynthesen: Beide Zeolithe lassen sich unter Verwendung des geeigneten Templats nach der folgenden Vorschrift herstellen: 5.1 g einer 0.58 M Lösung des Templats (Templat I für SSZ-44, Templat II für SSZ-35) werden im Teflonbecher eines Autoklaven mit einem Volumen von 23 mL vorgelegt. Dazu gab man 1.5 g einer 1.0 N KOH-Lösung sowie 4.4 g Wasser. Darin löste man 0.04 g hydratisiertes Aluminiumoxid (Reheis-F-2000, ca. 53 Gew.-% Al_2O_3), fügte dann 0.90 g Cabosil-M5 (97proz. SiO_2) zu und rührte die Mischung. Der Teflonbecher wurde verschlossen, in den Autoklaven überführt und dieser nach Verschließen auf 160 °C erhitzt, wobei er mit 43 U min⁻¹ um die Querachse gedreht wurde. Nach 6–11 d Erhitzen filtrierte man die Feststoffe ab, wusch diese mit Wasser (ca. das 100fache Volumen der Reaktionslösung) und trocknete sie an der Luft.

Zur Röntgenpulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung wurden die Proben bei 550 °C calciniert. Danach wurden sie in Kapillaren unter Vakuum auf 350 °C erhitzt. Die Kapillare wurde bei dieser Temperatur abgeschmolzen. Die Daten wurden am K7A-Strahlleiter der National Synchrotron Light Source des Brookhaven-Laboratoriums (Upton, NY) aufgenommen.

Mit den von SSZ-35 und SSZ-44 erhaltenen Daten wurden eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Dazu wurden zunächst der Hintergrund (modifizierte Chebyshev-Funktion), der Skalierungsfaktor sowie die Nullpunktverschiebung verfeinert, danach die Gitter- und Profilparameter (Integration der Pseudo-Voigt-Funktion nach der Simpson-Regel) und zum Schluß die Atomlagen sowie die isotropen Temperaturfaktoren.

Struktur- und Verfeinerungsdetails von SSZ-44: Die Startparameter der Elementarzelle von calciniertem SSZ-44 wurden durch Indizieren des Pulverdiagramms erhalten und zu den Werten $a = 11.48534(26)$, $b = 21.94579(49)$, $c = 7.38811(14)$ Å und $\beta = 94.7016(3)$ ° verfeinert ($V = 1855.9$ Å³). Die Analyse der systematischen Auslöschungen ergab das

Vorliegen der Raumgruppe $P2_1/m$ (Nr. 11). Mit der LeBail-Methode wurden den Daten die beobachteten Strukturfaktoren entnommen^[22] und unter Verwendung des aus der Wilson-Auftragung der Daten erhaltenen Skalierungsfaktors normalisiert. Reflexe, deren d -Werte größer als 1.3 Å waren, wurden als Pseudo-Einkristalldaten zur Strukturlösung mit dem FOCUS-Programm^[8] verwendet. Bei der hier verwendeten höchsten Auflösung von 1.3 Å betrug die Reflexüberlappung (die hier definiert ist als $\theta_1 - \theta_2 < [(FWHM_1 + FWHM_2)/2]0.15$; FWHM = full width at half maximum) ungefähr 80 %.

Bei der Rietveld-Verfeinerung von SSZ-44 wurden 136 Parameter in einem Profilbereich von 3.0–50°2θ verfeinert ($\lambda = 1.20106$ Å, Schrittweite 0.005°2θ, 9400 Beobachtungen), der 731 Reflexe enthielt. Insgesamt wurden 82 soft constraints verwendet (32: $d(\text{Si}-\text{O}) = 1.61(01)$ Å, 50: $d(\text{O}-\text{O}) = 2.61(01)$ Å, wobei die Si-O-Bindungen im Mittel 1.597(15) Å (max. 1.627, min. 1.568 Å) lang waren. Die O-Si-O-Winkel betragen im Durchschnitt 109.47° (max. 112.4°, min. 106.2°), die Si-O-Si-Winkel 151.4° (max. 165.5°, min. 133.0°). Die Wichtung der soft constraints wurde verringert, verwendete man sie aber gar nicht, waren leicht verzerrte Bindungswinkel und Bindungslängen die Folge. Die abschließenden Gütefaktoren waren $wR_p = 0.1058$ und $R_p = 0.0892$. Die in der Fourier-Differenzkarte enthaltenen maximalen Signalintensitäten der Elektronendichten waren kleiner als 0.5 e Å⁻³. Die Atomlagen sowie die isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Struktur- und Verfeinerungsdetails von SSZ-35: Die höchstmögliche Topologie des rein silicatischen SSZ-35-Gerüsts und Symmetrie des nichtcalcinierten SSZ-35 ist monoklin ($C2/m$), und die Elementarzellenparameter sind $a = 13.9$, $b = 18.2$, $c = 7.4$ Å, $\beta = 99.4$ °. Nach dem Calcinen sind die Winkel, die die Achsen miteinander bilden, auf die Werte $\alpha = 99.924$ °, $\beta = 98.920$ °, $\gamma = 89.437$ ° relaxiert, was die Symmetrie auf das trikline Kristallsystem und die Raumgruppensymmetrie auf $P\bar{1}$ verringert. Die verfeinerten Elementarzellenparameter der reduzierten SSZ-35-Zelle sind $a = 11.411404(137)$, $b = 11.526825(136)$, $c = 7.376957(74)$ Å, $\alpha = 94.6607(7)$, $\beta = 96.2055(8)$, $\gamma = 104.8919(6)$ ° ($V = 926.244$ Å³).

Bei der Rietveld-Verfeinerung von SSZ-35 wurden 123 Parameter in einem Profilbereich von 7–80°2θ verfeinert ($\lambda = 1.20106$ Å, Schrittweite 0.005°2θ, 14600 Beobachtungen). Es wurden 80 soft constraints verwendet (32: $d(\text{Si}-\text{O}) = 1.61(01)$ Å, 48: $d(\text{O}-\text{O}) = 2.61(01)$ Å (max. 1.6165, min.

Tabelle 1. Fraktionelle Atomkoordinaten in SSZ-44 (monoklin, $P2_1/m$, $a = 11.48534(26)$, $b = 21.94579(49)$, $c = 7.38811(14)$ Å, $\beta = 94.7016(3)$ °).^[a]

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U(iso)</i> |
|------|--------------|-------------|--------------|---------------|
| Si | 0.27227(57) | 0.97791(29) | 0.93601(92) | – 0.0044 |
| Si | 0.13548(63) | 0.62930(29) | 0.10193(97) | – 0.0023 |
| Si | 0.23886(57) | 0.67904(28) | 0.47825(90) | 0.0142 |
| Si | 0.39323(60) | 0.56890(30) | 0.59794(84) | 0.0019 |
| Si | 0.03652(58) | 0.68184(27) | 0.74254(92) | 0.0161 |
| Si | 0.05149(61) | 0.04087(32) | 0.76211(88) | 0.0115 |
| Si | 0.11053(58) | 0.06798(30) | 0.36508(91) | – 0.0059 |
| Si | 0.35948(58) | 0.02838(31) | 0.29204(89) | 0.0039 |
| O | 0.22578(82) | 0.91806(33) | 0.02742(13) | 0.0110 |
| O | 0.32885(84) | 0.96241(46) | 0.75474(103) | 0.0330 |
| O | 0.36382(71) | 0.01059(45) | 0.08089(86) | 0.0365 |
| O | 0.16115(66) | 0.02349(41) | 0.89856(12) | 0.0162 |
| O | 0.02146(73) | 0.59436(39) | 0.15514(13) | – 0.0042 |
| O | 0.19913(84) | 0.66360(45) | 0.27348(97) | 0.0097 |
| O | 0.09682(88) | 0.67737(39) | 0.94529(100) | 0.0453 |
| O | 0.27877(107) | 0.7500 | 0.49498(185) | 0.0128 |
| O | 0.34544(77) | 0.63729(30) | 0.55819(136) | 0.0259 |
| O | 0.13244(80) | 0.66902(52) | 0.60239(139) | 0.0218 |
| O | 0.36967(107) | 0.53179(37) | 0.41218(103) | 0.0088 |
| O | 0.53084(53) | 0.57271(41) | 0.65389(140) | 0.0194 |
| O | 0.93509(70) | 0.63319(30) | 0.70903(128) | 0.0258 |
| O | 0.98407(103) | 0.7500 | 0.71105(177) | 0.0303 |
| O | 0.96479(79) | 0.98471(36) | 0.73380(146) | 0.0147 |
| O | 0.09791(92) | 0.06329(49) | 0.57827(89) | 0.0087 |
| O | 0.24371(53) | 0.06267(46) | 0.32726(144) | 0.0365 |

[a] Diese Strukturlösung ist vom International Zeolite Association Structure Committee akzeptiert worden, und es wurde die Strukturbezeichnung SFF für SSZ-44 vergeben.

1.5765 Å), ein durchschnittlicher O-Si-O-Winkel von 109.466° (max. 111.77°, min. 107.52°) und ein durchschnittlicher Si-O-Si-Bindungswinkel von 152.33° (max. 162.62°, min. 136.618°). Die Wichtigkeit der soft constraints wurde verringert, verwendet man sie aber gar nicht, waren leicht verzerrte Bindungswinkel und -längen die Folgen. Die abschließenden Gütekoeffizienten waren $wR_p = 0.1188$ und $R_p = 0.0995$. Die in der Fourier-Differenzkarte enthaltenen Signalintensitäten der Elektronendichten waren kleiner als 0.6 e Å⁻³. Die Atomlagen sowie die isotropen Temperaturfaktoren sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Fraktionelle Atomkoordinaten in SSZ-35 (triklin, $P\bar{1}$, $a = 11.411404(137)$, $b = 11.526825(136)$, $c = 7.376957(74)$ Å, $\alpha = 94.6607(7)$, $\beta = 96.2055(8)$, $\gamma = 104.8919(6)$ °).^[a]

| Atom | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | <i>U</i> (iso) |
|------|-------------|-------------|-------------|----------------|
| Si | 0.36019(35) | 0.35630(33) | 0.61106(50) | 0.01319 |
| Si | 0.41221(34) | 0.42852(33) | 0.21918(49) | 0.01888 |
| Si | 0.14209(37) | 0.64205(36) | 0.40966(53) | 0.02179 |
| Si | 0.36181(37) | 0.85678(37) | 0.57148(54) | 0.02607 |
| Si | 0.13396(37) | 0.44151(35) | 0.67151(54) | 0.01930 |
| Si | 0.23859(38) | 0.56731(36) | 0.04636(53) | 0.02242 |
| Si | 0.46001(38) | 0.75796(38) | 0.92351(53) | 0.02925 |
| Si | 0.55968(37) | 0.87468(35) | 0.30376(52) | 0.02226 |
| O | 0.36502(60) | 0.37709(37) | 0.40067(83) | 0.02369 |
| O | 0.23168(48) | 0.36461(47) | 0.67114(77) | 0.01125 |
| O | 0.47018(43) | 0.45770(45) | 0.73017(88) | 0.03990 |
| O | 0.37472(50) | 0.22510(37) | 0.64375(83) | 0.02625 |
| O | 0.30673(48) | 0.47043(48) | 0.10734(76) | 0.03288 |
| O | 0.44890(49) | 0.32523(47) | 0.09908(72) | 0.03153 |
| O | 0.22725(38) | 0.77005(38) | 0.50790(72) | 0.02335 |
| O | 0.16588(60) | 0.54074(44) | 0.53230(76) | 0.02545 |
| O | 0.17639(55) | 0.61558(53) | 0.20899(78) | 0.03111 |
| O | 0.00178(28) | 0.64477(50) | 0.39598(79) | 0.01427 |
| O | 0.43707(44) | 0.85788(66) | 0.39827(68) | 0.03808 |
| O | 0.35217(52) | 0.99191(30) | 0.62479(81) | 0.02041 |
| O | 0.43055(53) | 0.81119(54) | 0.73707(58) | 0.02927 |
| O | 0.13629(45) | 0.50548(50) | 0.87315(54) | 0.01517 |
| O | 0.33382(44) | 0.67945(46) | 0.98040(85) | 0.03128 |
| O | 0.52218(51) | 0.86584(43) | 0.08546(49) | 0.02315 |

[a] Diese Strukturlösung ist vom International Zeolite Association Structure Committee akzeptiert worden, und es wurde die Strukturbezeichnung STF für SSZ-35 vergeben.

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-410595 und CSD-410596 angefordert werden.

Eingegangen am 29. September 1998 [Z12468]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1269–1272

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Strukturaufklärung • Zeolith

- [1] M. E. Davis, *Chem. Ind. (London)* **1992**, *4*, 137.
- [2] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295–298.
- [3] P. Wagner, M. Yoshikawa, M. Lovallo, K. Tsuji, M. Tsapatsis, M. E. Davis, *Chem. Commun.* **1997**, 2179–2180.
- [4] P. Wagner, S. I. Zones, R. C. Medrud, M. E. Davis, *Abstr. Pap. 12th Int. Zeolite Conf.* (Baltimore, MD) **1998**.
- [5] Y. Nakagawa (Chevron Research and Technology Company), US-A 5580540, **1996** (*Chem. Abstr.* **1996**, *126*, 77017p).
- [6] Y. Nakagawa (Chevron Research and Technology Company), US-A 5316753, **1994** (*Chem. Abstr.* **1994**, *121*, 112714j).
- [7] D. F. Shantz, A. Burton, R. F. Lobo, *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, im Druck.
- [8] R. W. Grosse-Kunstleve, L. B. McCusker, C. Baerlocher, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 985–995.

- [9] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, Los Alamos Laboratory Report No. LA-UR-86-748, **1987**.
- [10] C. Baerlocher, A. Hepp, W. M. Meier, DLS-76, Institut für Kristallographie, ETH Zürich, Schweiz, **1977**.
- [11] CERIUS Version 3.2, Molecular Simulations, Cambridge, Großbritannien, **1993**.
- [12] Nach Einreichen dieser Zuschrift wurde ein Silicat mit SSZ-35-Struktur^[4] beschrieben, das mit *N,N*-Dimethyl-6-azonium-1,3,3-trimethylbicyclo[3.2.1]octan^[13] als Templat hergestellt wurde: L. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Cambor, *Chem. Commun.* **1998**, *21*, 2329–2330.
- [13] P. Wagner, S. I. Zones, S. Elomari, Y. Nakagawa, M. E. Davis, *Abstr. Pap. 12th Int. Zeolite Conf.* (Baltimore, MD) **1998**.
- [14] M. W. Anderson, K. S. Pachis, F. Prebin, S. W. Carr, O. Terasaki, T. Ohsuna, V. Alfredsson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1660–1664.
- [15] R. F. Lobo, M. Pan, I. Chan, H. X. Li, R. C. Medrud, S. I. Zones, P. A. Crozier, M. E. Davis, *Science* **1993**, *262*, 1543–1546.
- [16] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. de Gruyter, *Proc. R. Soc. London A* **1988**, *420*, 375–405.
- [17] T. Ohsuna, O. Terasaki, V. Alfredsson, J. O. Bovin, D. Watanabe, S. W. Carr, M. W. Anderson, *Proc. R. Soc. London A* **1996**, *452*, 715–740.
- [18] J. P. Arhancet, M. E. Davis, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 567–569.
- [19] P. Wagner, S. I. Zones, M. E. Davis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] Y. Nakagawa (Chevron Research and Technology Company), WO-A 95/09812, **1995** (*Chem. Abstr.* **1995**, *123*, 148669d).
- [21] P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, S. Elomari, M. E. Davis, R. C. Medrud, S. I. Zones, *J. Am. Chem. Soc.*, eingereicht.
- [22] A. LeBail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452.

Steuerung der Ausrichtung der Liganden in supramolekularen Helicaten durch einen Spacer**

Michael J. Hannon,* Siona Bunce, Adam J. Clarke und Nathaniel W. Alcock

Die Doppelhelix spielt bei der Erforschung der Aufbauprinzipien von metallosupramolekularen Verbindungen eine wichtige Rolle.^[1] Die Anwendung dieser Prinzipien auf andere Systeme führte zu einer Fülle von supramolekularen Architekturen wie Kästen,^[1–3] Gittern^[4] und Zylindern.^[5] Die zum Aufbau einer Doppelhelix notwendigen Eigenschaften der Bausteine sind zwar inzwischen wohlbekannt,^[1] doch ist es weiterhin eine Herausforderung, die genaue Topologie oder Konformation der helicalen Überstruktur festzulegen. Wenn man einen asymmetrischen Liganden zur Helixbildung einsetzt, ist man mit dem Problem konfrontiert, wie man die

[*] Dr. M. J. Hannon, S. Bunce, Dr. A. J. Clarke, Dr. N. W. Alcock
Department of Chemistry, University of Warwick
Gibbet Hill Road, Coventry, CV4 7AL (Großbritannien)
Fax: (+44) 1023-524112
E-mail: M.J.Hannon@warwick.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde von der Nuffield Foundation (Nachwuchsdotentpreis für M.J.H.) und dem EPSRC (S.B.) unterstützt. Wir bedanken uns beim EPSRC und bei Siemens Analytical Instruments für einen finanziellen Zuschuß für das Diffraktometer und beim Swansea National Mass Spectrometry Centre für die Aufnahme der Massenspektren.