

# ITQ-7: ein neues, reines Silicatpolymorph mit dreidimensionalem, großporigem Kanalsystem\*\*

Luis A. Villaescusa, Philip A. Barrett und Miguel A. Camblor\*

Zeolithe werden bei vielen technologisch bedeutenden Anwendungen genutzt, unter anderem bei Adsorptions- und Trennprozessen sowie als Katalysatoren.<sup>[1]</sup> Für einige dieser Anwendungen ist es wünschenswert, daß der Zeolith ein dreidimensionales System großer Poren aufweist, das die Diffusion relativ großer Moleküle in und aus dem freien inneren Volumen des Zeoliths ermöglicht und ebenso das Verstopfen der Poren verringern hilft. Es könnte weiterhin wichtig sein, daß der Zeolith mit hohen Si/Al-Verhältnissen hergestellt werden kann, da dies die chemischen, thermischen und hydrothermalen Stabilitäten sowie die Hydrophobie verbessert und gleichzeitig so die Reaktivität und die Verteilung der aktiven Zentren modifiziert werden. Trotz der beträchtlichen Synthesebemühungen in den letzten drei Jahrzehnten ist  $\beta$ -Zeolith der einzige bekannte Zeolith, der ein dreidimensionales System aus großen Poren aufweist und der in direkten Synthesen mit Si/Al-Verhältnissen  $\geq 5$  hergestellt werden kann.<sup>[2]</sup>  $\beta$ -Zeolith weist eine komplexe, verwachsene Struktur aus mindestens zwei Polymorphen auf, die beide große Poren aufweisen. Diese werden durch Rahmen definiert, die aus zwölf  $\text{TO}_{4/2}$ -Tetraedern (12er-Ringe mit T = Si, Al) bestehen.<sup>[3]</sup>

Bei unseren Synthesen reiner Silicat-Zeolithe und solcher mit hohem Siliciumanteil (High-silica-Zeolithe) in fluoridhaltigen Medien erhielten wir in den letzten drei Jahren einige neuartige reine Silicatmaterialien, von denen einige Strukturen mit bemerkenswert niedrigen Gerüstichten und großen Hohlräumen aufweisen.<sup>[4]</sup> Wir berichten hier über die Synthese und die Struktur von ITQ-7 (Instituto de Tecnología Química, Nr. 7), einem neuen High-silica-Zeolith mit einem dreidimensionalen System großporiger Kanäle aus 12er-Ringen. Die Gerüstichte dieses Materials ist sehr gering ( $\rho_{\text{Gerüst}} = 15.37$  Si-Zentren pro  $1000 \text{ \AA}^3$ ), womit ITQ-7 neben Chabazit ( $\rho_{\text{Gerüst}} = 15.40$  Si-Zentren pro  $1000 \text{ \AA}^3$ ) zu den am wenigsten dichten reinen Silicatphasen gehört, die bislang beschrieben wurden. ITQ-7 ist  $\beta$ -Zeolith strukturell ähnlich ( $\rho_{\text{Gerüst}} = 15.6$  Si-Zentren pro  $1000 \text{ \AA}^3$ ),<sup>[5]</sup> und die Synthese von ITQ-7 weist einen gewissen Grad an A-priori-Design auf.

Die Synthese wurde unter Verwendung eines neuartigen starren und wohldefinierten organischen strukturdirektierenden Agens (SDA) in Gegenwart von Fluoridionen durchgeführt. Das SDA-Spirokation **I** (1,3,3-Trimethyl-6-azonium-tricyclo[3.2.1.4<sup>6,6</sup>]dodecan) ist eine gezielte Modifizierung des

zur Synthese von ITQ-3, ITQ-9, SSZ-31 und einigen Materialien, die Verwachsungen von  $\beta$ -Zeolith und SSZ-31 sein könnten, verwendeten SDAs **II** (1,3,3,6,6-Pentamethyl-6-azoniumbicyclo[3.2.1]octan).<sup>[6]</sup> Das Stickstoffatom der Stammverbindung wurde dazu mit  $\text{CH}_3\text{I}$  mit  $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$  quaternisiert, um es in einen Ring einzubinden, der dem SDA bei gleichbleibend starrer Konformation ein größeres Volumen verleiht. So hofften wir, den strukturdirektierenden Einfluß dahingehend zu ändern, daß Zeolithe mit größeren Hohlräumen und Porenabmessungen entstehen und daß das SDA spezifischer wirkt, da Starrheit und Volumen der SDAs als wichtigste Faktoren für die Spezifität der strukturdirektierenden Wirkung angesehen werden.<sup>[7]</sup>

Unter Verwendung dieses großen, starren Kations bei Hydrothermalsynthesen in wäßrigen fluoridhaltigen Medien wurde der reine Silicat-Zeolith ITQ-7 erhalten. Beim Calcinieren entsteht ein neuartiges, dreidimensionales, aus vierfach verknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern aufgebautes Gerüst. Den in Abbildung 1 gezeigten  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren<sup>[8]</sup> zufolge

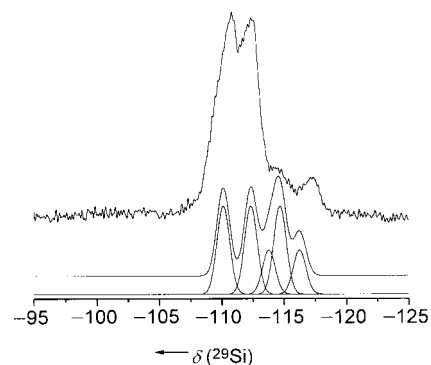
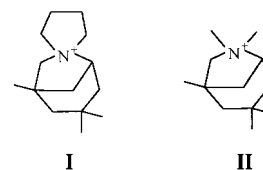


Abbildung 1.  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren von calciniertem rein silicatischem ITQ-7. Gezeigt sind das experimentelle Spektrum (oben) sowie das unter Verwendung der Gleichung von Thomas et al.<sup>[8]</sup> und der mittleren Si-O-Si-Winkel für jede der kristallographisch bestimmten Si-Lagen simulierte (unten).

enthält calcinierter ITQ-7 so gut wie keine Si-O-Si-Konnektivitätsdefekte, denn in den Spektren sind bei  $\delta = -102$  keine Signale vorhanden, die auf Si-OH-Gruppen hindeuten würden. Weiterhin ließen sich Signale von  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ -Gruppen auflösen, deren zentrale Si-Atome kristallographisch unterschiedliche Positionen besetzen. Calciniertes ITQ-7 weist ein großes Mikroporenvolumen (etwa  $0.22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , laut  $\text{N}_2$ -Adsorptionsmessungen und Auswertung mit der t-Plot-Methode) und große Poren auf ( $6.8\text{--}6.9 \text{ \AA}$ , laut Ar-Adsorptionsmessungen und Auswertung mit der Horvath-Kawazoe-Methode).

Das Röntgenbeugungsmuster von calciniertem ITQ-7 kann tetragonal indiziert werden ( $a = 12.88$ ,  $c = 25.27 \text{ \AA}$ ) und weist systematische Auslöschungen auf, die mit dem Vorliegen der Raumgruppe  $P4_2/mmc$  (sowie anderen Untergruppen) in Einklang sind. Das Beugungsmuster ähnelt dem der von Newsam et al. beschriebenen, hypothetischen Struktur C, die

[\*] Dr. M. A. Camblor, L. A. Villaescusa, Dr. P. A. Barrett  
Instituto de Tecnología Química (CSIC-UPV)  
Universidad Politécnica de Valencia  
Avda. Los Naranjos s/n, E-46022 Valencia (Spanien)  
Fax: (+3496) 3877809  
E-mail: macamblo@itq.upv.es

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom spanischen CICYT unterstützt (MAT 97-0723). P.A.B. dankt der Europäischen Union für ein Postdoktorandenstipendium (TMR-Programm).

den Strukturen der Polymorphe A und B von  $\beta$ -Zeolith ähnelt.<sup>[3]</sup> Weiterhin stehen den Zellabmessungen sowie der Symmetrie der Struktur C (tetragonal,  $a = 12.81$ ,  $c = 13.00$  Å, Raumgruppe  $P4_2/mmc$ ) zufolge die beiden Topologien strukturell sehr eng miteinander in Beziehung. Die Struktur C weist ein dreidimensionales System aus großen 12er-Ring-Kanälen auf, die senkrecht zueinander verlaufen und sich schneiden. Im Unterschied zu den Polymorphen A und B sind in Struktur C alle Kanäle linear.<sup>[3]</sup> Wir verwendeten daher die Struktur C als Modell und suchten nach einer Transformation, die unter Verdopplung der  $c$ -Achse zur Struktur von ITQ-7 führen würde. Es stellte sich heraus, daß die Struktur C leicht durch einfaches Stapeln einer zur  $a$ - oder  $b$ -Richtung senkrechten Schicht erhalten werden kann, ohne daß Translationen oder Rotationen durchgeführt werden müssen. Da die Schichten über Doppelviererring-Einheiten verbunden sind, erhält man auch dann vollständig miteinander verbundene Schichten, wenn aufeinanderfolgende Schichten um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht sind, und es entsteht eine neue, von der Struktur C (und den entsprechenden Polymorphen von  $\beta$ -Zeolith) verschiedene Struktur. Die maximale Symmetrie dieser neuen Topologie ist ebenfalls  $P4_2/mmc$ , und die  $c$ -Achse muß verdoppelt werden, um die Struktur beschreiben zu können, so daß es sich um die Struktur von ITQ-7 handeln könnte.<sup>[9]</sup> Die Beziehung zwischen den Topologien von ITQ-7 und der Struktur C ist in Abbildung 2 gezeigt. Das

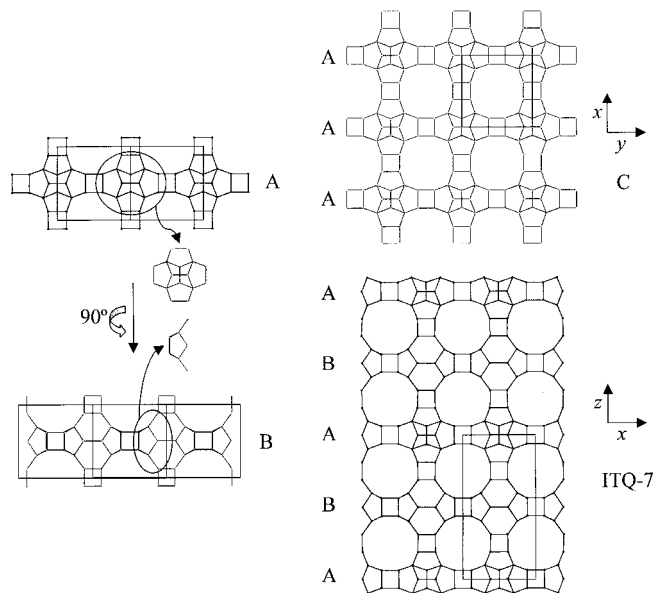


Abbildung 2. Beziehung zwischen der Struktur von ITQ-7 und der hypothetischen, von Newsam et al. für  $\beta$ -Zeolith postulierten Struktur C.<sup>[3]</sup> Eine in ITQ-7, den Polymorphen A und B sowie in der Struktur C enthaltene tertiäre Baueinheit (Mitte der linken Seite) kann zum Aufbau einer Schicht verwendet werden, die in ITQ-7 und der Struktur C vorkommt. Verbindet man derartige Schichten, ohne sie zu verdrehen, über Doppelviererring-Einheiten, so erhält man die Struktur C. Sind aufeinanderfolgende Schichten hingegen um jeweils  $90^\circ$  gegeneinander verdreht, ansonsten aber auf dieselbe Weise verbunden, erhält man die Topologie von ITQ-7.

für ITQ-7 erhaltene Strukturmodell wurde durch Kleinste-Quadrate-Verfahren (Programm DLS76)<sup>[10]</sup> optimiert, und die so erhaltenen, verfeinerten Koordinaten wurden zur Simulation des Röntgenpulverdiffraktogramms verwendet, das mit dem von ITQ-7 erhaltenen übereinstimmte. Schließlich wurde das Strukturmodell nach der Rietveld-Methode in der Raumgruppe  $P4_2/mmc$  gegen die mit konventioneller  $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung erhaltenen Röntgenpulverdaten von calciniertem ITQ-7 verfeinert.

ITQ-7 weist eine neue Zeolithtopologie auf (Abbildung 3), die denen der Polymorphe A und B sowie der Topologie der von Newsam et al. postulierten hypothetischen Struktur C für  $\beta$ -Zeolith sehr ähnelt.<sup>[3]</sup> Diese Topologien lassen sich alle unter Verwendung der in Abbildung 2 gezeigten tertiären Baueinheit herstellen. Unterschiedliche Anordnungen dieser

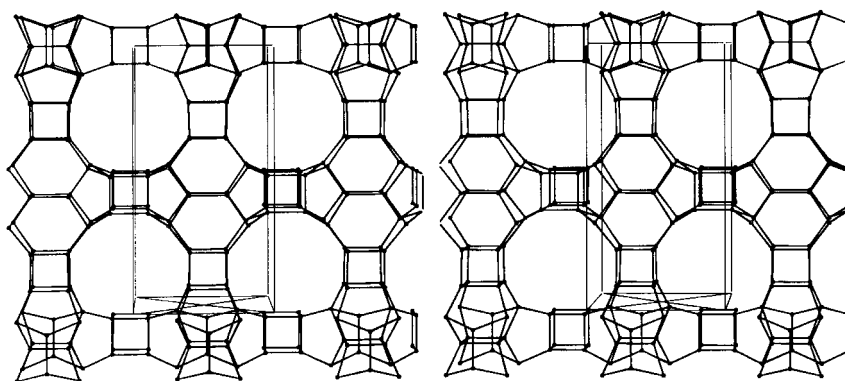


Abbildung 3. Stereodarstellung der Struktur von ITQ-7 entlang [100]. Nur die Verbindungslinien zwischen Tetraedern sind gezeigt.

tertiären Baueinheit führen zu dreidimensionalen, vierfach verknüpften Netzen, die ein dreidimensionales System aus 12er-Ring-Poren aufweisen. In allen vier Topologien liegen entlang zweier Richtungen lineare Poren vor, während die dritte Pore in den Polymorphen A und B sinusförmig und in Struktur C linear ist. Die entlang der  $c$ -Richtung verlaufenden Kanäle in ITQ-7 sind ebenfalls sinusförmig, enthalten aber große lineare Abschnitte von ungefähr 21 Å Länge. Dies könnte bei den entsprechenden Aluminiumsilicaten zu anderen Katalyseeigenschaften führen, da die linearen Abschnitte in  $c$ -Richtung in ITQ-7 andere sterische Einschränkungen auf Übergangszustände ausüben als bei  $\beta$ -Zeolith.

Ein interessantes Merkmal von ITQ-7 ist das Vorhandensein von Käfigen aus Doppelviererring-Einheiten. Diese Struktureinheit ist gewöhnlich für High-silica-Zeolithe ungünstig. Allerdings enthält rein silicatisches Octadecasil, das in Gegenwart von Fluoridionen synthetisiert wurde, Doppelviererring-Einheiten, in denen Fluoridionen enthalten sind. Das  $^{19}\text{F}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt daher je nach Art des Gegenions charakteristische Signale bei  $\delta = -38.2$  oder  $-38.5$ .<sup>[11]</sup> Den sehr ähnlichen Signalen in den  $^{19}\text{F}$ -MAS-NMR-Spektren von nicht calciniertem ITQ-7 zufolge befinden sich die Fluoridionen hier ebenfalls in den Doppelviererring-Einheiten (Abbildung 4). Es gibt zwei zueinander symmetrische Arten von Doppelviererring-Einheiten in ITQ-7, und das  $^{19}\text{F}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt eindeutig zwei überlappende Signale, die bei  $\delta = -38.5$  und  $-39.3$

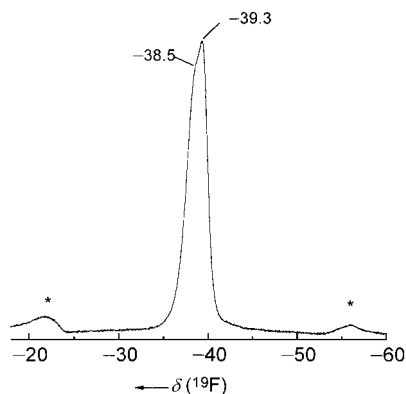


Abbildung 4.  $^{19}\text{F}$ -MAS-NMR-Spektrum von nicht calciniertem rein silicatischem ITQ-7. Rotationsseitenbanden sind mit einem Stern markiert.

zentriert sind, was ein starker Hinweis darauf ist, daß in beiden Käfigarten Fluoridionen enthalten sind. Der chemischen Analyse zufolge (F-Gehalt 1.69 %) sind alle Käfige von Fluoridionen besetzt.

Allerdings stimmt das in Abbildung 1 gezeigte  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum nicht vollständig mit dem erwarteten überein (fünf Signale für  $\text{Si}(\text{OSi})_4$ -Lagen mit den relativen Intensitäten 2:2:2:1:1), was unserer Auffassung nach ein starker Hinweis darauf sein könnte, daß die tatsächlich vorliegende Symmetrie von ITQ-7 etwas niedriger als  $P4_2/mmc$  ist (möglicherweise  $P4_22$  oder  $P4_2$ ). Aus den Niederauflösungs-Pulverröntgendaten erhielten wir keine Belege für diese Symmetrierniedrigung, und Verfeinerungen der Struktur in Raumgruppen niedrigerer Symmetrie waren weniger zufriedenstellend. Zur Klärung dieses Punktes sind hochauflösende, mit Synchrotronstrahlung aufzunehmende Röntgenpulverdaten erforderlich.

Schließlich ergaben auch Geometrieoptimierungen des  $\text{SiO}_2$ -Gerüsts unter Verwendung des GULP-Programmes<sup>[12]</sup> und des Potentialansatzes von Sanders et al.<sup>[13]</sup> keine Hinweise für eine niedrigere Symmetrie von ITQ-7, wobei die Energien und Zellparameter in den Raumgruppen  $P4_2/mmc$ ,  $P4222$  und  $P1$  im wesentlichen gleich waren. Allerdings ergaben die Rechnungen folgende Stabilitätsreihenfolge der  $\text{SiO}_2$ -Gerüste: Polymorph A > Struktur C > ITQ-7. Es ist davon auszugehen, daß die erfolgreiche Synthese von ITQ-7 das Ergebnis der Kombination zweier strukturdirigierender Haupteinflüsse ist, die es ermöglichen, die energetisch ungünstigere Topologie zu erhalten. Fluoridionen könnten bevorzugt zu Strukturen führen, die sehr kleine Hohlräume wie die Doppelviererring-Einheiten aufweisen,<sup>[6]</sup> und daher könnten sie eine gewisse strukturdirigierende Wirkung zugunsten der Bildung von ITQ-7 statt von  $\beta$ -Zeolith haben.<sup>[14]</sup> Weiterhin fördern Form, Größe und Starrheit des SDAs offensichtlich die Bildung von ITQ-7 und nicht die der Struktur C (die ebenfalls Doppelviererring-Einheiten enthält), was möglicherweise an der gebogenen Form des Kations und den unterschiedlichen Krümmungen der Kanäle in beiden Topologien liegt. Wir untersuchen derzeit die strukturdirigierenden Einflüsse bei ITQ-7-Synthesen, da sich unter anderen Kristallisationsbedingungen die Phasenselektivität von ITQ-7 zu  $\beta$ -Zeolith verschieben könnte. Weiterhin haben wir Belege dafür erhalten, daß in Abhängigkeit von

den Synthesebedingungen ITQ-7-Zeolithe mit Verwachsungen entstehen, deren Art wir derzeit untersuchen.<sup>[18]</sup>

### Experimentelles

**Synthese:** Das rein silicatische ITQ-7 wurde unter Verwendung der Hydroxidform von **1** als strukturdirigierendem Agens hergestellt. Das SDA wurde durch Quarternisieren der Stammverbindung 1,3,3-Trimethyl-6-azabicyclo[3.2.1]octan (Aldrich) mit 1,4-Dibrombutan (99 %, Aldrich) in NaOH-Lösung unter Rückfluß erhalten. Das organische Produkt wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Man verdampfte das Solvens und erhielt ein festes Produkt (93 % Ausbeute), das mit Diethylether gewaschen und aus Methanol/Ethylacetat umkristallisiert wurde. Das Bromidsalz wurde schließlich an einem Anionenaustauscherharz in das Hydroxid überführt. Der Zeolith wurde unter Hydrothermalbedingungen kristallisiert (teflon ausgekleidete Stahlautoklaven,  $150^\circ\text{C}$ , Rotation  $60\text{ Umin}^{-1}$ , 15 d, pH = 6.9; Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2\cdot\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NOH}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:3:3:5.4$ ), und er enthielt das organische Kation  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren und chemischen Analysen zufolge in intakter Form. Die Ladung des SDAs wird von den eingeschlossenen Fluoridionen kompensiert (Elementaranalyse (%): gef.: C 14.84, N 1.23, H 2.40, F 1.69; ber. für die idealisierte Elementarzellenzusammensetzung  $[\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{NF}]_4[\text{SiO}_2]_{64}$ : C 14.14, N 1.18, H 2.20, F 1.60). Nach dem Calcinieren bei  $580^\circ\text{C}$  sind sowohl das SDA als auch die Fluoridionen nicht mehr im Zeolith vorhanden.

**Strukturanalyse:** Ein Röntgenpulverdiffraktogramm von calciniertem rein silicatischem ITQ-7 wurde bei Raumtemperatur mit einer Schrittweite von  $0.01^\circ$  und Scanzeiten von 11 s und 44 s pro Schritt im Winkelbereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  bzw.  $40^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$  mit konventioneller  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen (Philips-X'Pert-Diffraktometer, Flat-plate-Modus). Das Profil des aus den Modellbaueinheiten (siehe oben) erhaltenen Strukturmodells wurde nach der Rietveld-Methode<sup>[15]</sup> unter Verwendung des GSAS-Programms<sup>[16]</sup> ohne Geometrieinschränkungen verfeinert. Das Profil wurde wegen der großen Asymmetrien der Reflexe bei kleinen  $2\theta$ -Winkeln sowie dem sehr schlechten Signal/Rausch-Verhältnis bei sehr großen Winkeln im Bereich  $12^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$  angepaßt. Zur Beschreibung der Peakform wurde eine Pseudo-Voigt-Funktion<sup>[17]</sup> sowie ein manuell interpolierter Hintergrund verwendet. Eine Korrektur wegen bevorzugter Orientierungen entlang der (001)-Richtung sowie eine Korrektur von Reflexverbreiterungen wurden eingeführt. Abschließend wurden 62 Parameter verfeinert und folgende R-Werte erhalten:  $R_{\text{wp}} = 0.1076$ ,  $R_p = 0.0827$ ,  $R_b = 0.0626$  und  $\chi^2 = 2.897$ . Die mittlere Si-O-Bindungslänge beträgt  $1.59\text{ \AA}$ , und der mittlere Si-O-Si- und O-Si-O-Winkel betragen  $109.3^\circ$  bzw.  $151.9^\circ$ . Die nach der abschließenden Verfeinerung erhaltenen Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 aufgeführt, Abbildung 5 zeigt den Rietveld-

Tabelle 1. Atomlagen in ITQ-7 ( $[\text{SiO}_2]_{64}$ , tetragonal, Raumgruppe  $P4_2/mmc$ ,  $a = 12.8528(4)$ ,  $c = 25.2136(8)\text{ \AA}$ ).

Atom	x	y	z
Si(1)	0.1192(5)	0.1146(5)	0.06251(17)
Si(2)	0.3062(5)	0.2511(5)	0.90459(22)
Si(3)	0.5	0.1167(6)	0.06146(26)
Si(4)	0.3822(5)	0.3849(5)	0.18813(18)
Si(5)	0.3793(7)	0.3880(6)	0
O(6)	0.1426(12)	0.1313(12)	0
O(7)	0.1512(11)	0	0.0788(6)
O(8)	0	0.1379(10)	0.0742(6)
O(9)	0.2002(9)	0.1888(9)	0.0870(3)
O(10)	0.3996(6)	0.1685(9)	0.9116(3)
O(11)	0.3197(8)	0.3334(9)	0.9486(3)
O(12)	0.3205(8)	0.3027(9)	0.8453(4)
O(13)	0.5	0	0.0759(6)
O(14)	0.5	0.1373(15)	0
O(15)	0.5	0.3733(14)	0
O(16)	0.3327(18)	0.5	0
O(17)	0.3584(7)	0.3584(7)	0.25
O(18)	0.5	0.3626(12)	0.1782(6)
O(19)	0.3552(12)	0.5	0.1725(6)

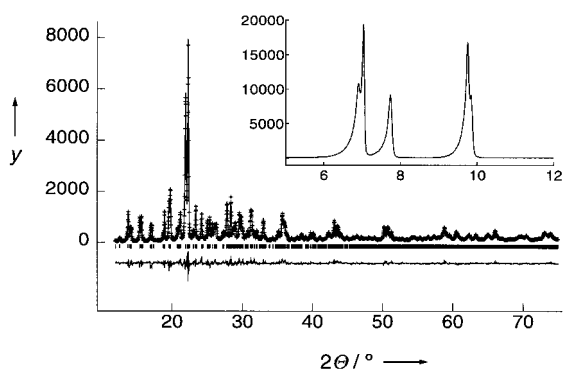


Abbildung 5. Experimentelles (+) und berechnetes Röntgenpulverdiffraktogramm (durchgezogene Linie) von calciniertem rein silicatischem ITQ-7 ( $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung) nach Rietveld-Verfeinerung. Die senkrechten Striche markieren die Positionen erlaubter Reflexe in der Raumgruppe  $P4_2/mmc$ . Das Differenzprofil ist unten gezeigt.  $y$  = Intensität (Counts). Im Einschub ist der Bereich des Beugungsdiagramms bei kleinen  $2\theta$ -Winkeln gezeigt. Dieser Bereich wurde wegen der durch axiale Divergenz des Strahls bedingten, sehr ausgeprägten Asymmetrien der Reflexe bei der Verfeinerung nicht verwendet.

Plot. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410723 angefordert werden.

Eingegangen am 29. Dezember 1998 [Z 12838]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1997–2000

**Stichwörter:** Mikroporosität • Silicate • Strukturaufklärung • Synthesemethoden • Zeolithe

- [1] G. H. Kühl, C. T. Kresge in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 16, 4. Aufl., Wiley, New York, **1995**, S. 888–925.
- [2] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski (Mobil), US-A 3308069, **1967**.
- [3] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. de Gruyter, *Proc. R. Soc. London A* **1988**, 420, 375–405.
- [4] a) M. A. Camblor, A. Corma, P. Lightfoot, L. A. Villaescusa, P. A. Wright, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2774–2776; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2659–2661; b) M. A. Camblor, A. Corma, L. A. Villaescusa, *Chem. Commun.* **1997**, 749–750; c) M. J. Díaz-Cabañas, P. A. Barrett, M. A. Camblor, *Chem. Commun.* **1998**, 1881–1882; d) L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Camblor, *Chem. Commun.* **1998**, 2329–2330; e) P. A. Barrett, M. J. Díaz-Cabañas, M. A. Camblor, R. H. Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 2475–2481; f) M. A. Camblor, M. J. Díaz-Cabañas, J. Pérez-Pariente, S. J. Teat, W. Clegg, I. J. Shannon, P. Lightfoot, P. A. Wright, R. E. Morris, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2234–2239; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2122–2126.
- [5] M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Chem. Commun.* **1996**, 2365–2366.
- [6] P. A. Barrett, E. T. Boix, M. A. Camblor, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, S. Valencia, L. A. Villaescusa in *Proc. 12th Int. Zeolite Conference* (Hrsg.: M. M. J. Treacy, B. Marcus, J. B. Higgins, M. E. Bisher), Materials Research Society, Warrendale, **1999**, S. 1495–1502.
- [7] R. F. Lobo, S. I. Zones, M. E. Davis, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1995**, 21, 47–78.
- [8] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 102, 158–161.
- [9] Das Referenzsystem mußte verändert werden, um die Symmetrieachse höherer Ordnung entlang der  $c$ -Richtung beibehalten zu können.
- [10] C. Baerlocher, A. Hepp, W. M. Meier, *DLS-76, a Program for the Simulation of Crystal Structures by Geometric Refinement*, Institute of Crystallography and Petrography, ETH, Zürich (Schweiz), **1977**.

- [11] a) P. Caullet, J. L. Guth, J. Hazm, J. M. Lamblin, H. Gies, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1991**, 28, 345–361; b) L. A. Villaescusa, P. A. Barrett, M. A. Camblor, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3966–3973.
- [12] J. D. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629–637.
- [13] M. Sanders, M. Leslie, C. R. A. Catlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1271–1273.
- [14] J. L. Guth, H. Kessler, P. Caullet, J. Hazm, A. Merrouche, J. Patarin in *Proc. 9th Int. Zeolite Conference* (Hrsg.: R. von Ballmoos, J. B. Higgins, M. M. J. Treacy), Butterworth-Heinemann, London, **1993**, S. 215–222.
- [15] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- [16] A. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS Manual*, Los Alamos Report **1986**, LA-UR-86-748.
- [17] J. B. Hastings, W. Thomlinson, D. E. Cox, *J. Appl. Crystallogr.* **1984**, 17, 85.
- [18] Anmerkung bei der Korrektur (25. Mai 1999): Der Struktur von ITQ-7 wurde von der International Zeolite Association die Kodierung ISV zugeordnet.

## Durch einen [(salen)Co<sup>III</sup>]-Komplex katalysierte regio- und enantioselektive Cyclisierung von Epoxyalkoholen\*\*

Michael H. Wu, Karl B. Hansen und Eric N. Jacobsen\*

Der Aufbau von substituierten Sauerstoffheterocyclen repräsentiert ein wichtiges Ziel für die Entwicklung organischer Synthesemethoden, da eine Vielzahl von interessanten Naturstoffen dieses Strukturmotiv aufweist.<sup>[1]</sup> Ein wichtiger Ansatz zur Synthese von cyclischen Ethern beruht auf der intramolekularen Ringschlußreaktion von Epoxyalkoholen. Dabei eröffnet die stereospezifische Epoxidöffnung einen stereokontrollierten Zugang zu den Zielmolekülen.<sup>[2]</sup> Die Herausforderung bei dieser Syntheseroute ist die Kontrolle der Regioselektivität der Ringöffnung des Epoxyalkohols. Im Zuge unseres Forschungsprogramms zu intermolekularen asymmetrischen Ringöffnungen (ARO)<sup>[3]</sup> stellten wir uns die Frage, ob es mit Hilfe von chiralen Katalysatoren möglich ist, den regiochemischen Ausgang der Epoxyalkohol-Cyclisierung zu beeinflussen. Solch eine Reaktion wäre besonders leistungsfähig, wenn man sie nicht nur regio-, sondern darüber hinaus auch enantiokontrolliert führen könnte, so daß racemische oder prochirale Substrate unter Bildung von enantiomerenangereicherten Sauerstoffheterocyclen cyclisiert werden könnten. Im folgenden berichten wir über die erste durch einen chiralen [(salen)Co<sup>III</sup>]-Komplex katalysierte, intramolekulare ARO-Reaktion, bei der sowohl regio- als auch stereochemische Kontrolle erreicht wurde ( $\text{H}_2\text{salen}$  = Bis(salicyliden)ethyldiamin).

[\*] Prof. E. N. Jacobsen, M. H. Wu, K. B. Hansen  
Department of Chemistry and Chemical Biology  
Harvard University  
Cambridge, MA 02138 (USA)  
Fax: (+1) 617-496-1880  
E-mail: jacobsen@chemistry.harvard.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von den NIH (GM43214) sowie von den Firmen Eli Lilly, Boehringer Ingelheim und Hoffman-LaRoche (Doktorandenstipendien für M.H.W. und K.B.H.) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.