

Stichwörter: Cluster · Isomerisierungen · Ruthenium · Schwefel · Wolfram

- [1] J. Wachter, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1645–1658; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1613–1626, zit. Lit.
- [2] T. Mitsui, S. Inomata, H. Ogino, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4934–4936.
- [3] a) E. J. Houser, H. Krautscheid, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1283–1284; b) Q. Feng, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4702–4703; c) A. Venturelli, T. B. Rauchfuss, A. K. Verma, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1360–1365.
- [4] T. B. Rauchfuss, D. P. S. Rodgers, S. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3114–3115.
- [5] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 433–434.
- [6] Bei Schwefelclustern ist nur ein Beispiel von strukturell charakterisierten geometrischen Isomeren bekannt: a) P. Braunstein, J. M. Jud, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, E. Sappa, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 318–319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 307–308; b) P. D. Williams, M. D. Curtis, D. N. Duffy, W. M. Butler, *Organometallics* **1983**, *2*, 165–167.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: $C_{26}H_{30}O_6Ru_2S_4W_2$, $M_r = 1136.60$, Kristallabmessungen $0.50 \times 0.40 \times 0.25 \text{ mm}^3$, $a = 22.41(1)$, $b = 13.432(6)$, $c = 11.148(3) \text{ \AA}$, $\beta = 90.07(3)^\circ$, $V = 3355(2) \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ K}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.249 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{gef.}} = 2.23 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2136$, $\mu = 80.08 \text{ cm}^{-1}$, Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, $\omega - 2\theta$ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$, 8247 gemessene Reflexe, Lorentz-Polarisations- und Absorptionskorrektur (Transmissionsfaktoren: 0.7316–1.0000), 4762 beobachtete Reflexe mit ($I > 3\sigma(I)$), Patterson-Methoden (DIRDIF92 PATTY), Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung, 361 Parameter, H-Atome nicht lokalisiert, $R = 0.045$ und $R_w = 0.065$ [$w = 1/(\sigma^2 F_o)$], maximale Restelektronendichte 1.09 e \AA^{-3} . Kristallstrukturanalyse von **2**· $2\text{CH}_2\text{Cl}_2$: $C_{28}H_{34}Cl_4O_6Ru_2S_4W_2$, $M_r = 1306.47$, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.20 \times 0.15 \text{ mm}^3$, $a = 15.642(8)$, $b = 11.132(6)$, $c = 23.463(4) \text{ \AA}$, $\beta = 96.64(2)^\circ$, $V = 4058(2) \text{ \AA}^3$, $T = 293 \text{ K}$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.138 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{gef.}} = 2.1 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 2472$, $m = 68.92 \text{ cm}^{-1}$, Rigaku-AFC6S-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, $\omega - 2\theta$ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$, 10167 gemessene Reflexe, Lorentz-Polarisations-, Zerfalls- (27.4%) und Absorptionskorrektur (Transmissionsfaktoren: 0.7988–1.0000), 3634 beobachtete Reflexe mit ($I > 3\sigma(I)$), Patterson-Methoden (DIRDIF92 PATTY), Volle-Matrix-kleinste-Quadrat-Verfeinerung, 415 Parameter, H-Atome nicht lokalisiert, $R = 0.056$ und $R_w = 0.075$ [$w = 1/(\sigma^2 F_o)$], maximale Restelektronendichte 2.12 e \AA^{-3} . Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101083“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [8] a) K. E. Howard, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3561–3567; b) P. A. Shapley, Z. Gebeyehu, N. Zhang, S. R. Wilson, *ibid.* **1993**, *32*, 5646–5651; c) S. Ogo, T. Suzuki, K. Isobe, *ibid.* **1995**, *34*, 1304–1305; d) B. Zhuang, P. Yu, L. Huang, L. He, J. Lu, *Polyhedron* **1994**, *13*, 125–131; e) W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, S. I. Khan, *Organometallics* **1995**, *14*, 3–4; f) J. Ruiz, V. Rodríguez, G. López, P. A. Chaloner, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *493*, 77–82; g) Y. Mizobe, M. Hosomizu, Y. Kubota, M. Hidai, *ibid.* **1996**, *507*, 179–185.

SSZ-23: ein Zeolith mit sieben- und neungliedrigen Porenöffnungen**

Miguel A. Cambor, María-José Díaz-Cabañas, Josquin Perez-Pariente, Simon J. Teat, William Clegg, Ian J. Shannon, Philip Lightfoot, Paul A. Wright und Russell E. Morris*

In Millionen von Jahren dauernden natürlichen Prozessen und in vier Jahrzehnten Laborarbeit wurden über 60 thermisch stabile Alumosilikat-Zeolithe erhalten.^[1] Ihre geordneten mikroporösen Strukturen ermöglichen es, kleine Moleküle nach Form und Größe zu unterscheiden; dies wird bei Trennverfahren und Katalysereaktionen ausgiebig genutzt. Wir haben festgestellt, daß SSZ-23 der erste Alumosilikat-Zeolith mit Porenöffnungen ist, die von neun Tetraederzentren begrenzt werden (neungliedrige Porenöffnungen). Dieses überraschende Ergebnis sollte bei der Verwendung von SSZ-23 als Molekularsieb und als Katalysator bei Reaktionen von Kohlenwasserstoffen zu wesentlich anderen Formselektivitäten führen, wodurch ein Weg zu neuen und verbesserten Trennverfahren und Katalyseprozessen eröffnet werden könnte.

Festkörperchemiker beschreiben anorganische Oxide, die aus unendlich ausgedehnten Anordnungen von Ionen bestehen, mit Hilfe der zugrundeliegenden Baueinheiten: Tetraeder, Oktaeder, Ketten, Ringe, Schichten und Blöcke. Damit erhält man nicht nur ein Ordnungsprinzip für die Strukturchemie, sondern auch Anregungen für Synthesen neuer Materialien mit verwandten, aber dennoch verschiedenen Strukturen und Zusammensetzungen, die daher vom Stammssystem abweichende, gewünschte Eigenschaften aufweisen. Verbindungen mit mikroporösen Gerüsten weisen besonders

[*] Dr. R. E. Morris, Dr. I. J. Shannon, Dr. P. Lightfoot, Dr. P. A. Wright
School of Chemistry

St. Andrews University
St. Andrews, KY16 9ST (Großbritannien)

Fax: (+44) 1334-463-808

E-mail: rem1@st-andrews.ac.uk

Dr. M. A. Cambor, M.-J. Díaz-Cabañas

Instituto de Tecnología Química

Universidad Politécnica de Valencia

Avda. Los Naranjos s/n, E-46071 Valencia (Spanien)

Dr. J. Perez-Pariente

Instituto de Catalysis y Petrolequímica

CSIC, Campus Universidad Autónoma, Cantoblanco,

E-28049 Madrid (Spanien)

Dr. S. J. Teat, Prof. W. Clegg

Department of Chemistry, University of Newcastle

Newcastle upon Tyne,

NE1 7RU (Großbritannien)

und

CCLRC Daresbury Laboratory,
Warrington WA4 4AD (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC und dem CCLRC sowohl finanziell als auch durch Gewährung von Meßzeit unterstützt. R. E. M. und I. J. S. danken der Royal Society of Edinburgh und BP für die Vergabe von Forschungsstipendien. M. A. C. und M.-J. D.-C. danken für finanzielle Unterstützung durch den CICYT (Spanien, MAT97-0723). M. A. C. dankt Dr. H. Koller für die Überlassung des in Lit.[11] zitierten Manuskripts vor dessen Veröffentlichung. P. A. W., P. L. und J. P.-P. danken dem British Council sowie dem CSIC Madrid.

viele verschiedene Strukturen auf und kommen auf vielerlei Weise zum Einsatz. Alle neu entdeckten Materialien haben Erkenntnisse darüber geliefert, ob ein vorhergesagtes Material einer Strukturgruppe herstellbar ist, oder ob man ein bis dahin vollkommen unbekanntes Gerüst erhalten kann, das neuartige Merkmale aufweist. Zu den neueren Beispielen dieser Art gehören die Synthese des Alumophosphats VPI-5, das 18gliedrige Porenöffnungen aufweist,^[2] und Synthesen von Alumosilicaten mit miteinander in Verbindung stehenden Kanälen, die über Zehner- und Zwölferinge verbunden sind^[3] und zwei voneinander unabhängige mehrdimensionale Kanalsysteme^[4] sowie Vierzehnerring-Porenöffnungen enthalten.^[5] Diese Verbindungen haben wegen der an sie gestellten Erwartungen hinsichtlich verbesserter katalytischer und Molekularsiebeigenschaften ein großes Interesse hervorgerufen. Die Chevron-Arbeitsgruppe um Zones war in den letzten Jahren besonders auf dem Gebiet der Synthese neuer Zeolithe mit eigens dafür angefertigten Templaten aktiv.

Zu den vielen neuartigen Materialien gehört auch der 1987 patentierte SSZ-23-Zeolith, der bei der Reaktion von Methanol zu Kohlenwasserstoffen die für Zeolithe mit mittelgroßen Poren typischen Katalysatoreigenschaften aufweist.^[6a, b] Der allgemeinen Erfahrung mit Zeolithen zufolge mußten in SSZ-23 Zehnerring-Kanäle zu den inneren Säurezentren führen (Achterring- oder Zwölferingkanäle schienen weniger wahrscheinlich), aber wegen der geringen Größe der Kristallite konnte keine Strukturbestimmung durchgeführt werden. Wir zeigen hier, daß SSZ-23 sowohl das erste Alumosilikat ist, das neungliedrige Porenöffnungen aufweist, als auch der erste mikroporöse Feststoff ist, der sowohl sieben- als auch neungliedrige Öffnungen enthält.

Unsere unerwartete Entdeckung wurde durch die rasante Entwicklung der Röntgenbeugung an Mikrokristallen mit Synchrotronstrahlung ermöglicht. Wegen des komplexen kristallographischen Problems hätte die Struktur unter Verwendung anderer Techniken wahrscheinlich nicht bestimmt werden können. Mit der verwendeten Methode hingegen konnte sogar die Position des organischen Templat-Kations ermittelt werden, wobei sich zeigte, daß es in benachbarten Käfigen alternierend orientiert ist. Unsere Studie erklärt nicht nur die Ergebnisse der Katalyse- und Sorptionsuntersuchungen, wir können sogar auf einen völlig neuartigen Bereich von denkbaren Strukturen verweisen, der bisher wegen Vorurteilen in bezug auf die zu erwartenden Baueinheiten nicht in Betracht gezogen worden ist. Nachdem nun Neunringe in thermisch stabilen und stark sauren Feststoffen nachgewiesen worden sind, werden gewiß auch neuartige Katalyseanwendungen folgen.

Zunächst synthetisierten wir SSZ-23 nach Literaturangaben als sehr feines, mikrokristallines Pulver, dessen Röntgenpulverdiagramm mit dem bekannten übereinstimmt.^[6] Bei anderen Synthesen stellten wir rein silicatischen SSZ-23 in nahezu neutralen Lösungen unter Verwendung von *N,N,N*-Trimethyl-1-adamantammonium(TMAda^+)-Ionen als Templat sowie mit Fluoridionen als mineralisierendem Agens her. Die Elementaranalyse (gef.: N 1.20, C 13.50, H 2.16, F 1.31; ber. für $[\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}^+\text{F}^-(\text{H}_2\text{O})_{0.5}]_4[\text{SiO}_2]_{64}$: N 1.19, C 13.24, H 2.14, F 1.61) spricht für die Formel $[(\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}^+)_4\text{F}^-\text{OH}]_0.8(\text{H}_2\text{O})_{1.6}[\text{SiO}_2]_{64}$ für die Elementarzelle. Der Gewichtsverlust bis

800 °C betrug 19.7 %, sollte aber 18.8 % betragen. Demzufolge scheint Fluorid in etwas kleinerer Konzentration vorhanden zu sein als erwartet. In der experimentell bestimmten Formel haben wir OH⁻-Ionen zur Ladungskompensation angenommen. Den ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren zufolge (siehe unten) ist es realistischer, eine geringe Menge (2.7 %) an Defektstellen in Form von SiOH/SiO⁻-Paaren in Betracht zu ziehen (die die 0.8 zusätzlichen negativen Ladungen pro Elementarzelle bedingen). Der Zeolith blieb beim Entfernen des Templaats durch Erhitzen unter Luft stabil, und bei 77 K aufgenommenen N₂-Adsorptionsisothermen von calciniertem SSZ-23 zufolge weist die Verbindung ein Mikroporenvolumen von 0.20 cm³ g⁻¹ auf (Bestimmung nach der T-Plot-Methode, 0.226 bei $p/p_0 = 0.30$). Nach der Horvath-Kawazoe-Auswertung^[7] der bei 87.3 K aufgenommenen Ar-Isotherme hat SSZ-23 einen Mikroporendurchmesser von 5.7 Å.

Versuche, die Struktur unter Verwendung von qualitativ hochwertigen, mit Synchrotronstrahlung erhaltenen Röntgenpulveraufnahmen sowie unter Zuhilfenahme von Computermethoden wie simuliertem Tempern und Monte-Carlo-Simulationen zu lösen, schlugen fehl. Kleine SSZ-23-Kristalle wurden daher am Synchrotron in Daresbury (Großbritannien) untersucht. Daß Synchrotronstrahlung für unsere Untersuchung notwendig war, belegt auch eine Untersuchung von Zones und Mitarbeitern:^[8] Bei dieser wurden mit einem SSZ-42-Zeolithkristall, der das vierfache Volumen unseres SSZ-23-Kristalls aufwies, in Beugungsexperimenten mit herkömmlichen Pulverdiffraktometern zu schwache Reflexe erhalten, um ein Strukturmodell mit akzeptabler Qualität verfeinern zu können.^[8]

Das Tetraedergerüst von SSZ-23 kann als zweidimensionale Anordnung von Käfigen beschrieben werden, wobei zwischen den Käfigen der Zugang für Moleküle durch in der Ebene der Käfiganordnung befindliche Siebener- und Neunringe beschränkt wird. Bei einer detaillierteren Strukturbetrachtung zeigt sich, daß die kleinste charakteristische Untereinheit von SSZ-23 aus drei Vierer- und vier Fünferringen besteht (Abb. 1). Diese sind über Vierer- und



Abb. 1. Ansicht von zwei der charakteristischen Untereinheiten von SSZ-23 (Näheres siehe Text). Die Darstellung zeigt auch die Positionen der teilweise besetzten Fluorlagen in den kleinen Käfigen. Si-, O- und F-Atome sind als graue, weiße bzw. schwarze Kreise abgebildet.

Sechsringe verbunden, wobei leicht gewellte Schichten parallel zur (101)-Fläche entstehen. Die Schichten sind über Viererringe miteinander verbunden, woraus die in Abbildung 2 gezeigte dreidimensionale Struktur resultiert. Die

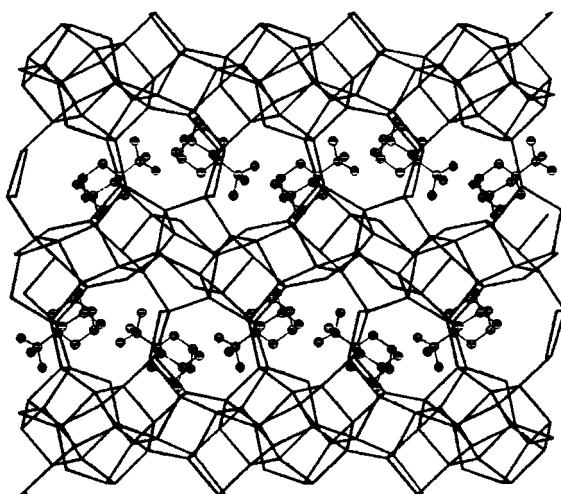


Abb. 2. Ansicht der Struktur von SSZ-23 parallel zur [001]-Richtung. Man erkennt die siebengliedrigen Öffnungen sowie die Orientierungen der TMAda⁺-Ionen. Der Übersichtlichkeit halber ist die Gerüststruktur durch einfache Verbindungslinien zwischen den Siliciumzentren dargestellt; die O-Atome, die sich in der Nähe der Mitten der Verbindungslinien befinden, wurden weggelassen.

Wellen in den Schichten führen zu Kanälen, die parallel zur [001]-Richtung verlaufen und an ihren engsten Stellen durch siebengliedrige Öffnungen aneinander gebunden sind. Parallel zur [101]-Richtung sind die Kanäle durch neungliedrige Öffnungen verbunden, die leicht gegeneinander versetzt sind (Abb. 3, 4). Die Käfige befinden sich an den Kreuzungen der sieben- und der neungliedrigen Kanäle, und in ihnen befinden sich die TMAda⁺-Templat-Ionen, die durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden konnten (Abb. 5).

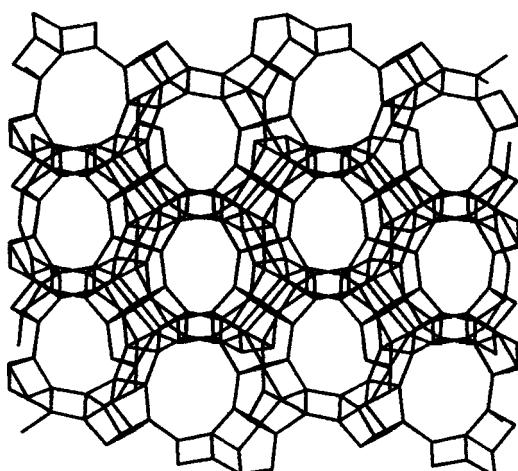


Abb. 3. Ansicht der Struktur von SSZ-23 parallel zur [101]-Richtung. Zu erkennen sind die von den neungliedrigen Ringen aufgespannten Kanäle. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Templatmoleküle weggelassen, und wie in Abbildung 2 ist das Gerüst in Form von Si-Si-Verbindungslinien wiedergegeben.

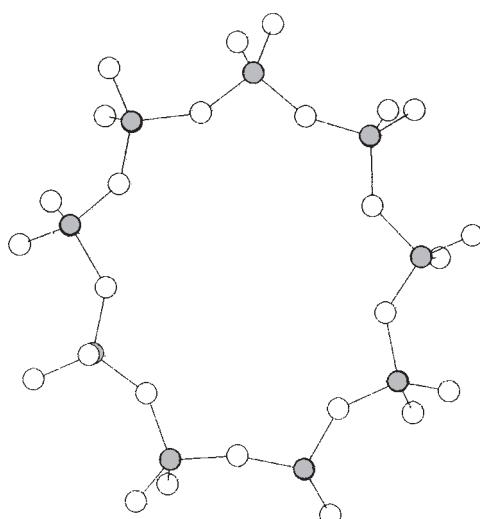


Abb. 4. Detaillierte Darstellung eines der Neunringe von SSZ-23. Si- und O-Atome sind grau bzw. weiß dargestellt.

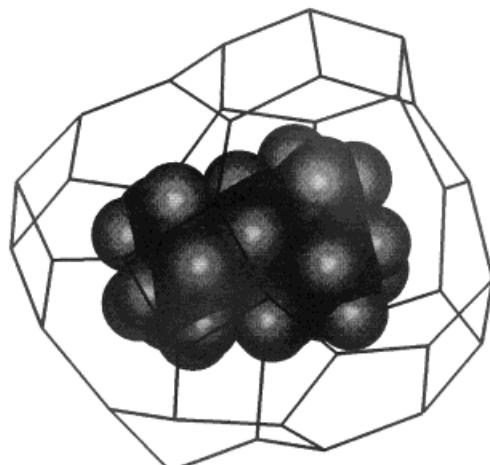


Abb. 5. Kalottenmodell eines Templations in einem Käfig an der Kanalkreuzung von Neuner- und Siebenring-Kanälen.

Die Käfige sind – für Zeolithe ungewöhnlich – asymmetrisch; die Templatonen sind parallel zur langen Achse des Käfigs ausgerichtet. Eine sorgfältige Auswertung der Differenz-Fourier-Karte ergab drei Bereiche mit Elektronendichten, die sich innerhalb der in Abbildung 1 gezeigten Untereinheiten befinden. Diese ordnen wir den ladungskompensierenden Fluoridionen zu, die bei der chemischen Analyse nachgewiesen wurden. Sie sind an Siliciumzentren gebunden und erweitern deren Koordinationszahl auf fünf. Die Si-F-Abstände (Si(7)-F(3) 1.96(3), Si(12)-F(1) 1.937(14), Si(13)-F(2) 1.95(2) Å) sind sowohl mit den ²⁹Si-MAS-NMR-Spektren in Einklang als auch mit den Si-F-Abständen anderer fluorhaltiger Zeolithe und Kieselgelpolymeren, bei denen die Fluoridionen bevorzugt in kleinen Käfigen enthalten sind. Die verfeinerte Gesamtbesetzung der drei Fluoridionenpositionen stimmt auch gut mit dem nach der chemischen Analyse erwarteten Wert überein. Eine Rietveld-Verfeinerung unseres Strukturmodells gegen die Röntgenpulverdaten der aluminiumhaltigen SSZ-23-Probe bestätigte, daß die Gerüststrukturen der beiden Materialien identisch sind.

Das ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum des uncalcinierten Materials enthält zwei sehr breite Signale ($\delta \approx -108$ und -114 ; Abb. 6). Beide können Si(4Si)-Zentren zugeordnet werden,

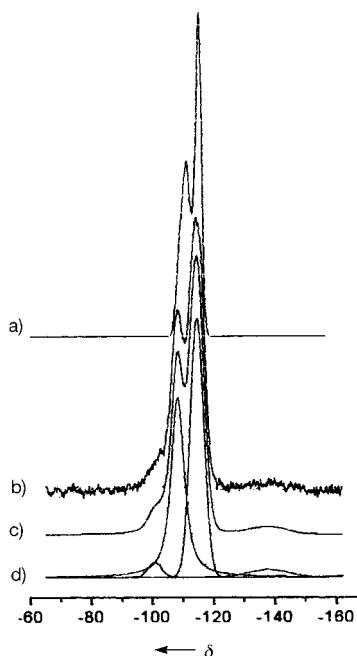


Abb. 6. ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren von uncalciniertem SSZ-23: a) Unter Verwendung der in dieser Arbeit bestimmten Si-O-Si-Winkel und einer Gleichung von Thomas et al.^[9] simuliertes Spektrum. b) Experimentell erhaltenes Spektrum. c) Überlagerung der zur Simulation verwendeten Einzellinien. d) Zur Simulation verwendete Einzellinien.

und eine gewisse Auflösung kristallographisch verschiedener Positionen wird erkennbar. Unter Verwendung der in dieser Studie ermittelten Si-O-Si-Winkel und einer von Thomas et al.^[9] formulierten Gleichung sowie unter Vernachlässigung des Einflusses von Fluoridionen simulierte Spektren enthielten dieselben breiten Signale mit ungefähr denselben Intensitäten, wenn reine Gauß-Kurven verwendet wurden, deren Halbwertsbreiten zwei ppm betragen. Die geringe Auflösung des experimentell erhaltenen Spektrums ist wahrscheinlich eine Folge der durch die heteronukleare Kopplung von ^{29}Si mit ^1H - sowie mit ^{19}F -Kernen bedingten beträchtlichen Linienverbreiterung. In diesem Spektrum gibt es auch eine breite Schulter bei $\delta \approx -102$ (2.7% Intensität) sowie ein sehr breites Signal zwischen $\delta = -130$ und -150 (4% relative Intensität). Das erste Signal röhrt wahrscheinlich von der Gegenwart einer sehr kleinen Menge an Defektstellen her, was in Einklang mit dem etwas zu geringen Fluoridgehalt ist. Das zweite Signal liegt in einem Bereich, in dem man Signale fünffach koordinierter Siliciumzentren erwartet: SiO_4F -Einheiten in NON^[10] führen zu Signalen bei $\delta = -144$ ($\text{Si}-\text{F} = \text{ca. } 1.8\text{--}1.9\text{ \AA}$), während in Spektren von TPAF-Silicalit ein breites Signal zwischen $\delta = -115$ und -135 auftritt,^[11] das dem hier vorliegenden sehr ähnelt. Signale dieser Art sind fünffach koordinierten Siliciumzentren zugeordnet worden, an die Fluoridionen gebunden sind, die bei Raumtemperatur schnell mit anderen Siliciumzentren austauschen. Unsere ^{29}Si -NMR-Spektren und die Röntgenpulverdiagramme scheinen dies zu bestätigen.

^{29}Si -NMR-Spektren des calcinierten Materials sind besser aufgelöst, und es sind keine Signale bei δ -Werten um -100 erkennbar, die Si-O-H-Defekten zugeordnet werden könnten. Dies weist darauf hin, daß die Defekte beim Calcineren ausheilen. Es sind auch keine Hinweise auf fünffach koordinierte Siliciumzentren mehr vorhanden, was darauf hinweist, daß die Fluoridionen während des Calcinerens, wahrscheinlich in Form von HF, ausgetrieben werden. Alle Signale liegen im Bereich für vierfach koordinierte Siliciumzentren, und trotz beträchtlicher Überlappungen lassen sich mindestens neun kristallographisch verschiedene Siliciumzentren (sieben Signale plus zwei Schultern) unterscheiden. Die Auflösung kristallographisch verschiedener Positionen ist eine Folge fehlender Defektstellen, der hohen lokalen Ordnung des Materials und der Abwesenheit von heteronuklearen Kopplungen zwischen ^{29}Si - und ^1H - sowie ^{19}F -Kernen. Unter Verwendung der Gleichung von Thomas et al.^[9] erhält man durchschnittliche Si-O-Si-Winkel für die Siliciumzentren zwischen 140.8 und 159.8° . Auch das experimentell erhaltene ^{29}Si -MAS-NMR-Spektrum ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten.

Der Strukturtyp SSZ-23 ist eine interessante Erweiterung der Gruppe der siliciumreichen Zeolithe, und er kann mit und ohne Aluminiumzentren im Gerüst hergestellt werden. Die Rolle von Fluorid als mineralisierendem Agens wird durch den Einbau im Gerüst als Ligand fünffach koordinierter Siliciumzentren deutlich. Die Gegenwart von Siebener- und Neunerringen in einem stabilen Feststoff überrascht. Bei den bekannten Zeolithtopologien sind Ringe mit ungerader Zahl an Tetraederzentren mit Ausnahme von Fünferringen selten, während Ringe mit einer geraden Zahl (vier, sechs, acht, zehn und zwölf) an Tetraederzentren allgegenwärtig sind. In den seltenen Fällen, in denen Dreier-, Siebener- oder Neunerringe vorkommen, sind häufig Zn^{2+} - oder Be^{2+} -Ionen in tetraedrischen Baueinheiten vorhanden, oder es liegen sehr spezielle Templateffekte vor. Somit sind LOV, VSV und RSN die einzigen zeolithartigen Materialien, die vollständig verknüpfte, dreidimensionale Tetraedernetzwerke mit Dreier- und Neunringen aufweisen, und diese Verbindungen enthalten alle Zn^{2+} - oder Be^{2+} -Ionen als Gerüstbaustein.^[11] Dagegen ist MEI (ZSM-18) der einzige Zeolith mit Sieberringen.^[12]

In Kenntnis der Struktureigenschaften können wir nun die Ergebnisse von Katalysereaktionen erklären, denen zufolge bei der Reaktion von Methanol zu aromatischen Kohlenwasserstoffen selektiv *para*-Xylol entsteht.^[6a, b] Zunächst vermutete man deshalb zehngliedrige Porenöffnungen in SSZ-23. Weiterhin zeigte sich, daß SSZ-23 anders als ZSM-5 *n*-Hexan viel leichter als 3-Methylpentan und 2,2-Dimethylbutan adsorbiert. Da nun die Struktur bekannt ist, wird deutlich, daß diese Ergebnisse eine Folge der neungliedrigen Porenöffnungen sind, deren freie Durchmesser $5.4 \times 3.8\text{ \AA}$ betragen. Die siebgliedrigen Ringe sind mit freien Durchmessern von $3.5 \times 2.5\text{ \AA}$ beträchtlich kleiner. Es ist naheliegend, derartige Neunring-Zeolithe zur Isomerisierung von Xylenen zu verwenden, da *para*-Xylol ein bedeutendes Produkt der chemischen Industrie ist, das zu Terephthalsäure oxidiert wird. Wir möchten nochmals betonen, daß es mit keiner anderen Methode als der Röntgenbeugung an Mikrokristallen möglich gewesen wäre, die Struktur zu bestimmen: Die

niedrige Symmetrie und die große Elementarzelle führen zu 16 Tetraederplätzen in der asymmetrischen Einheit, was eine Ab-inito-Strukturbestimmung mit herkömmlichen Röntgenpulverdaten extrem schwierig macht. Auch das Fehlen einer geeigneten Projektionsachse bedeutet, daß Hochauflösungselektronenmikroskopie nicht die wichtigen Informationen liefert hätte, und Ansätze, die auf dem Bauen von Modellen beruhen, wären durch das Fehlen allgemein anerkannter sekundärer Baueinheiten als „Keime“ behindert worden.

Experimentelles

Synthese von rein silicatischem SSZ-23: 10.42 g Tetraethylorthosilicat wurden mit 32.56 g einer 0.76 M wäßrigen Lösung von TMAdaOH hydrolysiert. Man ließ das entstandene Ethanol sowie etwas Wasser bei Raumtemperatur vollständig (innerhalb der Nachweisgrenze der ¹H-NMR-Spektroskopie) unter Röhren verdampfen. Dann wurden 1.033 g 48proz. HF, in 0.91 g Wasser verdünnt, zugegeben und die erhaltene weiße Suspension in Teflon-ausgekleidete Stahlautoklaven überführt. Die Mischung (1.0SiO₂:0.50TMAdaOH:0.50HF:15H₂O) wurde 30 d auf 150°C erhitzt unter Rotation der Autoklaven (60 U min⁻¹). Das feste Produkt wurde abfiltriert (80 % Ausb. bezogen auf SiO₂), mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 100°C getrocknet.

Kristallstrukturanalyse eines Einkristalls: Es wurde ein kleines Bruchstück (20 × 20 × 5 µm³) eines Zwillingskristalls von rein silicatischem SSZ-23 verwendet. Die Röntgenbeugungsdaten wurden bei 160 K am Hochflußstrahlleiter 9.8 für Einkristallbeugung der CCLRC Daresbury Laboratory Synchrotron Radiation Source unter Verwendung eines Bruker-AXS-SMART-CCD-Flächendetektor-Diffraktometers mit Röntgenstrahlen der Wellenlänge 0.6849 Å aufgenommen, die über einen horizontal fokussie-

renden Silicium-(111)-Monochromator ausgewählt und vertikal über einen zylindrisch gebogenen, palladiumbeschichteten Zerodur-Spiegel fokussiert wurden.^[13] Der Datensatz enthielt mehr als eine Hemisphäre des reziproken Raums mit vielen verschiedenen Belichtungsserien, wobei jede Serie bei unterschiedlichen Kristallorientierungen und jede Belichtung bei einer Rotation um 0.2° aufgenommen wurden. Es wurden Korrekturen für die Abnahme der Synchrotronstrahlintensität durchgeführt, die Teil der Standardskalierungsverfahren zur Anpassung der einzelnen Bildintensitäten ist.^[14] Die SSZ-23-Probe war nicht calciniert und enthielt daher die ladungskompensierenden Fluoridionen.

Die Kristallstruktur wurde mit Direkten Methoden mit SHELXS-97^[14] gelöst und nach dem Volle-Matrix-kleinste-Quadrate-Verfahren verfeinert (SHELXL-97).^[14] Bei der abschließenden Verfeinerung wurden Si-, O-, C- und N-Atome anisotrop und die F-Atome mit teilweiser Besetzung verfeinert. Die Wasserstoffatome der Templanionen wurden auf chemisch sinnvollen Lagen eingeführt und diese Lagen nach jedem Verfeinerungscyclus neu berechnet. Von den 22014 gemessenen Reflexen ($1.79^\circ < \theta < 28.27^\circ$) waren 8314 unabhängig und 4665 beobachtet ($F^2 > 2\sigma(F^2)$). Die vielen nicht beobachteten Reflexe waren durch die geringe Größe des Kristalls bedingt. Die abschließende Verfeinerung von 571 Parametern konvergierte mit $wR(F_{\text{beob}}^2) = 0.1657$, $wR(F_{\text{alle Daten}}^2) = 0.2028$, $R(F_{\text{beob}}) = 0.0811$, $S(F_{\text{alle Daten}}^2) = 0.992$; max. Restelektronendichte = 0.744 e Å⁻³. Die Verfeinerung gegen F^2 wurde für alle Daten durchgeführt; das Kriterium $F^2 > 2\sigma(F^2)$, nach dem die Reflexe als beobachtet oder nicht beobachtet eingestuft werden, wurde nur zur Berechnung von $wR(F_{\text{beob}}^2)$ und $R(F_{\text{beob}})$ verwendet und ist für die Wahl der zur Verfeinerung verwendeten Reflexe nicht relevant. Die Elementarzelle wurde auf abschließende Werte von $a = 12.9594(3)$, $b = 21.7919(6)$, $c = 13.5980(4)$ Å und $\beta = 101.855(2)^\circ$ verfeinert. $V = 3758.3(2)$ Å³ bei $T = 160$ K, Raumgruppe $P2_1/n$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.13$ g cm⁻³. Die abschließenden Atomlageparameter, die isotropen Versetzungsparameter und die Besetzungszahlen der Fluorlagen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fach-

Tabelle 1. Fraktionelle Koordinaten und äquivalente isotrope Versetzungsparameter $U_{\text{äquiv.}}$ von SSZ-23.^[a]

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äquiv.}} [\text{\AA}^2]$	Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{äquiv.}} [\text{\AA}^2]$
Si(1)	0.59105(15)	0.16686(9)	0.20389(14)	0.0097(4)	O(18)	0.6618(5)	0.1137(3)	0.1752(5)	0.0302(14)
Si(2)	0.6351(2)	0.16809(9)	0.44152(15)	0.0127(4)	O(19)	0.4741(4)	0.1588(2)	0.1421(4)	0.0230(13)
Si(3)	0.69632(15)	0.57232(9)	-0.03740(15)	0.0107(4)	O(20)	0.5929(4)	0.3488(2)	0.4575(4)	0.0209(12)
Si(4)	0.66614(15)	0.49124(9)	0.13311(14)	0.0094(4)	O(21)	0.5313(4)	0.0435(3)	0.5938(4)	0.0231(13)
Si(5)	0.6625(2)	0.29875(9)	0.21813(15)	0.0112(4)	O(22)	0.2550(4)	0.4651(3)	0.4069(4)	0.0271(14)
Si(6)	0.6889(2)	0.30373(9)	0.44861(15)	0.0112(4)	O(23)	0.7727(4)	0.5288(3)	-0.0852(5)	0.0308(15)
Si(7)	0.5039(2)	0.40460(10)	0.1951(2)	0.0148(4)	O(24)	0.6977(5)	0.5644(3)	0.4059(4)	0.0300(15)
Si(8)	0.4663(2)	0.09638(9)	0.52554(15)	0.0118(4)	O(25)	0.1585(5)	0.5697(2)	0.4003(4)	0.0263(13)
Si(9)	0.7777(2)	0.55142(9)	0.33339(15)	0.0117(4)	O(26)	0.7033(4)	0.2962(3)	0.3361(4)	0.0226(13)
Si(10)	0.36884(14)	0.00001(9)	0.37794(14)	0.0082(4)	O(27)	0.5580(4)	0.3389(2)	0.1887(4)	0.0208(12)
Si(11)	0.1541(2)	0.50214(9)	0.35464(14)	0.0119(4)	O(28)	0.8602(4)	0.4980(3)	0.3767(4)	0.0244(13)
Si(12)	0.8221(2)	0.38557(9)	0.1683(2)	0.0133(4)	O(29)	0.0522(5)	0.4660(3)	0.3707(5)	0.036(2)
Si(13)	0.5381(2)	0.41447(10)	0.4240(2)	0.0203(5)	O(30)	0.3415(5)	0.0086(3)	0.2609(4)	0.0292(14)
Si(14)	0.8892(2)	0.37328(9)	0.55406(15)	0.0108(4)	O(31)	0.7965(4)	0.3253(2)	0.5173(4)	0.0219(12)
Si(15)	0.3487(2)	0.46238(10)	0.5030(2)	0.0159(5)	O(32)	0.6054(4)	0.4709(3)	0.4705(5)	0.037(2)
Si(16)	0.9363(2)	0.44089(10)	0.3693(2)	0.0164(5)	N(1)	0.2428(8)	0.7703(5)	0.1550(11)	0.081(4)
O(1)	0.6380(4)	0.5326(2)	0.0329(4)	0.0136(11)	C(1)	0.3457(7)	0.7267(4)	0.1737(7)	0.034(2)
O(2)	0.5926(4)	0.1660(3)	0.3221(4)	0.0242(13)	C(2)	0.5292(15)	0.7219(12)	0.1601(26)	0.171(13)
O(3)	0.9008(5)	0.4015(3)	0.2708(4)	0.035(2)	C(3)	0.3687(15)	0.7103(9)	0.2776(11)	0.116(7)
O(4)	0.6618(4)	0.2360(2)	0.4841(4)	0.0190(12)	C(4)	0.4504(11)	0.6122(6)	0.2391(12)	0.078(4)
O(5)	0.5436(4)	0.1450(2)	0.4930(4)	0.0220(13)	C(5)	0.4773(16)	0.6709(7)	0.2948(12)	0.097(6)
O(6)	0.7546(4)	0.3237(2)	0.1668(4)	0.0179(12)	C(6)	0.2674(14)	0.8296(6)	0.2124(12)	0.105(6)
O(7)	0.7534(4)	0.44229(2)	0.1182(4)	0.0218(12)	C(7)	0.5595(13)	0.7035(8)	0.2696(20)	0.137(10)
O(8)	0.6365(4)	0.2305(2)	0.1751(4)	0.0157(11)	C(8)	0.3194(13)	0.6723(6)	0.1102(15)	0.130(9)
O(9)	0.4366(4)	0.4154(3)	0.4794(4)	0.0233(13)	C(9)	0.4313(10)	0.7629(7)	0.1453(15)	0.100(6)
O(10)	0.9431(4)	0.3958(3)	0.4641(4)	0.0204(12)	C(10)	0.4250(16)	0.6300(8)	0.1223(20)	0.149(12)
O(11)	0.3965(4)	0.1321(2)	0.5894(4)	0.0132(11)	C(11)	0.1602(12)	0.7437(10)	0.1979(23)	0.205(15)
O(12)	0.5605(4)	0.4591(2)	0.1489(4)	0.0208(12)	C(12)	0.5153(23)	0.6654(12)	0.1113(18)	0.158(13)
O(13)	0.6119(4)	0.6022(2)	-0.1252(4)	0.0188(12)	C(13)	0.2111(18)	0.7845(10)	0.0455(15)	0.188(14)
O(14)	0.7357(4)	0.1251(3)	0.4725(4)	0.0260(13)	F(1) ^[b]	0.7395(11)	0.4040(7)	0.2683(10)	0.025
O(15)	0.4869(4)	0.4187(3)	0.3065(4)	0.0268(13)	F(2) ^[b]	0.6632(13)	0.4191(8)	0.3659(13)	0.025
O(16)	0.3942(4)	0.0661(2)	0.4285(4)	0.0187(12)	F(3) ^[b]	0.6473(27)	0.4140(16)	0.2743(26)	0.025
O(17)	0.7114(4)	0.5353(2)	0.2244(4)	0.0219(13)					

[a] Zahlen in Klammern sind die geschätzten Standardabweichungen der letzten Stelle oder der letzten Stellen. Die Versetzungsparameter für Fluor sind fest. [b] Die Besetzungszahlen SOF für F(1)–F(3) sind 0.317(10), 0.262(10) bzw. 0.131(10).

informationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408348 angefordert werden.

Eingegangen am 27. Februar 1998 [Z11528]

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Mikroporosität • Synchrotronstrahlung • Zeolithe

- [1] W. M. Meier, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, New York, **1996**.
- [2] M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. M. Garces, C. Crowder, *Nature* **1988**, *331*, 698–699.
- [3] M. D. Shannon, J. L. Casci, P. A. Cox, S. J. Andrews, *Nature* **1991**, *353*, 417–420.
- [4] M. E. Leonowicz, J. A. Lawton, S. L. Lawton, M. K. Rubin, *Science* **1994**, *264*, 1910–1913.
- [5] C. C. Freyhardt, M. Tsapatsis, R. F. Lobo, K. J. Balkus, M. E. Davis, *Nature* **1996**, *381*, 295–298.
- [6] a) S. I. Zones, in *Zeolites: Facts, Figures, Future* (Hrsg.: P. A. Jacobs, R. A. van Santen), Elsevier, Amsterdam, **1989**, S. 299–309; b) S. I. Zones, *Eur. Pat. Appl.* 231018, **1987** [*Chem. Abstr.* **1987**, *107*, 179 456f]; c) der Indizierung mit TREOR90 zufolge weist die Verbindung die Raumgruppensymmetrie $P2_1/n$ mit den Gitterkonstanten $a = 13.13(1)$, $b = 21.78(1)$, $c = 13.75(1)$ Å und dem Winkel $\beta = 102.61(6)$ ° auf.
- [7] G. Horvath, K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **1983**, *16*, 470–475.
- [8] C. Y. Chen, L. W. Finger, R. C. Medrud, P. A. Crozier, I. Y. Chan, T. V. Harris, S. I. Zones, *Chem. Commun.* **1997**, 1775–1776.
- [9] J. M. Thomas, J. Klinowski, S. Ramdas, B. K. Hunter, D. T. B. Tennakoon, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *102*, 158–161.
- [10] G. van de Goor, C. C. Freyhardt, P. Behrens, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 311–314.
- [11] H. Koller, A. Wölker, H. Eckert, C. Panz, P. Behrens, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2939–2940; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2823–2825.
- [12] M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 756–768.
- [13] R. J. Cernik, W. Clegg, C. R. A. Catlow, G. Bushnell-Wye, J. V. Flaherty, G. N. Greaves, I. Burrows, D. J. Taylor, S. J. Teat, M. Hamichi, *J. Synchrotron Rad.* **1997**, *4*, 279–268.
- [14] G. M. Sheldrick, SADABS und SHELLX-97-Programmpaket, Göttingen, **1997**.

Ein- und zweidimensionale Elektronentransfer-Prozesse in Oligo(triarylaminen) mit mehreren Redoxzentren**

Christoph Lambert* und Gilbert Nöll

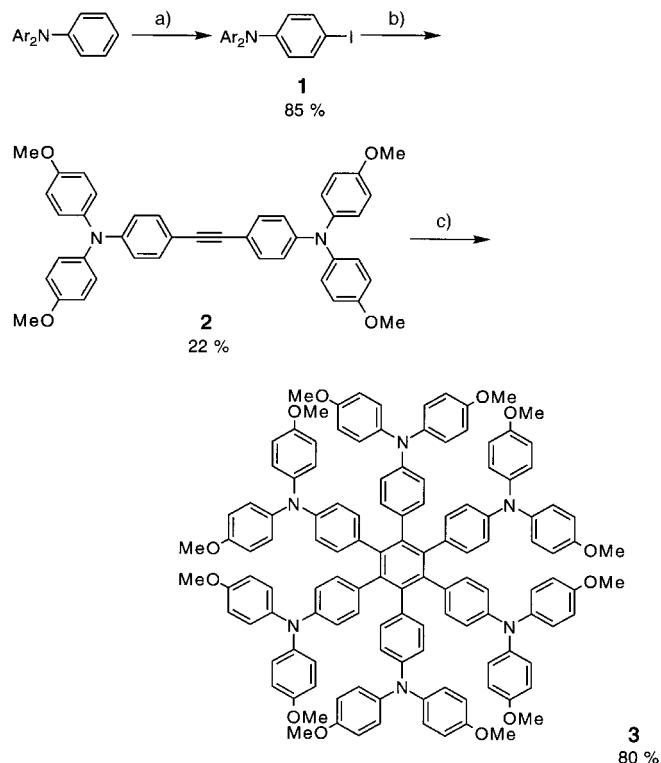
Intramolekulare Elektronentransfer-Prozesse (ET) wurden intensiv an zweikernigen Übergangsmetallkomplexen untersucht;^[1] organische Systeme, bei denen Donoren und Aczeptoren durch σ -Bindungsgerüste überbrückt sind, wurden

[*] Dr. C. Lambert, Dipl.-Chem. G. Nöll
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-93040 Regensburg
Fax: (+49) 941-943-4984
E-mail: christoph.lambert@chemie.uni-regensburg.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium für C. L.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Habilitationstipendium für C. L.) für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln sowie besonders Herrn Prof. J. Daub für die Unterstützung in Regensburg. Herrn C. Stadler danken wir für viele hilfreiche Diskussionen.

ebenfalls studiert, um biologische ET-Prozesse zu simulieren.^[2] Weit weniger ist hingegen über rein organische Robin/Day-Klasse-II-Verbindungen^[3] mit π -Bindungen enthaltenen Brücken sowie die damit verbundenen ET-Prozesse bekannt: So untersuchten Nelsen et al.^[4] eine Reihe von Bis(hydrazin)phenylen-Radikalkationen und verwandte Systeme; Bonvoisin et al.^[5] studierten *m*-Phenylen-überbrückte Triarylamine. Für diese Radikalkationen sind Intervalenz-Charge-Transfer(IV-CT)-Banden in den NIR-Spektren charakteristisch, die einem photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfer zwischen zwei Redoxzentren zuzuordnen sind. Da die Kopplung von Redoxzentren über π -konjugierte Brücken von großer Bedeutung für das Design neuer optoelektronischer Materialien ist,^[6] war es unser Ziel, grundlegende Elektronentransfer-Prozesse in einfachen symmetrischen π -Elektronensystemen zu untersuchen. Wir wählten π -Elektronensystem-überbrückte Triarylaminderivate aus, da Triarylamine wichtige Löchertransportkomponenten sind, die in organischen optoelektronischen Funktionseinheiten breite Anwendung finden.^[7]

Durch zwei aufeinanderfolgende Hagihara-Kreuzkupplungen wurde das Tolanderivat **2** synthetisiert und daraus durch $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ -Katalyse das entsprechende Trimer **3** (Schema 1).^[8] Bei diesen Verbindungen sollte ein entarteter Elek-



Schema 1. Synthese von **2** und von **3**. Ar = 4-Methoxyphenyl. a) $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{IPh}/\text{I}_2$. b) 1. $\text{HC}\equiv\text{CSiMe}_3$, 5 Mol-% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, 2.5 Mol-% $\text{CuI}/\text{Et}_2\text{NH}$; 2. $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$; 3. **1** + 5 Mol-% $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$, 2.5 Mol-% $\text{CuI}/\text{Et}_2\text{NH}$. c) $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]/\text{Dioxan}$.

tronentransfer in der einfach bzw. dreifach oxidierten Form möglich sein. Beide Neutralverbindungen sind gelb, und die UV-Spektren ihrer CH_2Cl_2 -Lösungen enthalten starke Absorptionsbanden bei 373 (**2**) und 308 nm (**3**, mit einer Schulter