

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 Wichtung der soft constraints wurde verringert, verwendet man sie aber gar nicht, waren leicht verzerrte Bindungswinkel und -längen die Folgen. Die abschließenden Gütefaktoren waren $wRp = 0.1188$ und $Rp = 0.0995$. 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, $\alpha = 94.6607(7)$, $\beta = 96.2055(8)$, $\gamma = 104.8919(6)^\circ$).^[a]

Atom	x	y	z	U(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 Strukturklärung 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 [Z 12468]

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

Stichwörter: Heterogene Katalyse • Strukturaufklärung • Zeolithe

- [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. Camblor, *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 Aufbau- prinzipien 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

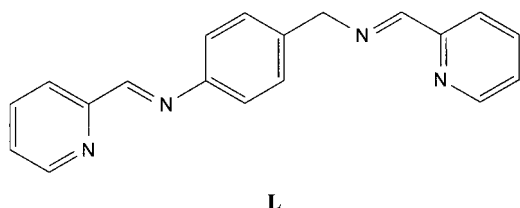
[**] Diese Arbeit wurde von der Nuffield Foundation (Nachwuchsdozentenpreis für M.J.H.) und dem EPSRC (S.B.) unterstützt. Wir bedanken uns beim EPSRC und bei Siemens Analytical Instruments für einen finanziellen Zuschuß für das Diffraktometer und beim Swansea National Mass Spectrometry Centre für die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

Orientierung (oder Ausrichtung) der Liganden zueinander innerhalb der helicalen Überstruktur steuert. Dies ist wichtig, damit Substituenten an der Außenseite der Helix andere Substituenten selektiv so ausrichten können, daß man damit die Aggregation dieser Helicate zu größeren supramolekularen Anordnungen steuern kann (nach diesem Prinzip konnten wir bereits vor kurzem die Aggregation supramolekularer Kästen steuern^[2]) oder daß sich damit die der Helix eigene Chiralität an eine Stelle an der Außenfläche der Helix übertragen läßt.

Constable et al. konnten für den Fall, daß raumerfüllende Substituenten am Liganden positioniert sind, zeigen, daß die Aggregation der Doppelhelices ausschließlich mit einer Kopf-Kopf- oder Kopf-Schwanz-Orientierung der Liganden erfolgt.^[6] Diese Wechselwirkungen scheinen allerdings energetisch schwach zu sein und lassen sich noch dadurch herabsetzen, daß man die Ganghöhe der Helix verlängert, was in Lösung zu einer Mischung aus Helices mit Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Orientierung der Liganden führt. Dies gilt für alle Substituenten mit Ausnahme der sterisch anspruchsvollsten.^[6] In einem alternativen Ansatz verwendet man zur Steuerung der Aggregation verschiedene Donoren. Piguet et al.^[7] sowie Albrecht und Fröhlich^[8] verwendeten Liganden mit zwei verschiedenen Bindungsstellen, um Tripelhelices mit ausgerichteten Liganden zu erhalten.

Wir sahen in der Einführung eines Asymmetrie-Elements in einen Spacer zwischen den metallbindenden Gruppen einen alternativen Ansatz. Da man damit die Asymmetrie direkt in die helicale Anordnung einbringt und nicht an deren Peripherie, ist es wahrscheinlich, daß damit die eine Orientierung der Liganden eine größere energetische Stabilisierung erfährt als die andere. Ein weiterer Vorteil ist dabei, daß die Außenseiten der Helix für einen nachfolgenden Einbau funktioneller Gruppen frei bleiben.

Kürzlich beschrieben wir einen preiswerten und einfachen Weg zu einer supramolekularen Architektur über ein Imin, wobei wir aus käuflichen Ausgangsstoffen Liganden hergestellt haben, die sich als sehr ergiebige supramolekulare Bausteine erwiesen.^[9] Mit diesem Ansatz stellten wir den Liganden **L** her, um untersuchen zu können, wie sich der



Einbau eines asymmetrischen Spacers auswirkt. Dieser Ligand hat zwei Bindungsstellen, die über eine Methylenphenylengruppe als Spacer miteinander verbunden sind. Die sterische Anordnung der beiden Bindungsstellen verhindert eine Bindung an dasselbe Metallzentrum, so daß der Ligand zwangsläufig als zweifach zweizähniger Ligand fungiert. Wie in Abbildung 1 gezeigt, erwartet man eine Kopf-Schwanz-Anordnung, wenn **L** mit Metallionen reagiert, die tetraedrisch koordiniert werden; eine Kopf-Kopf-Anordnung ergäbe einen sehr kleinen Diederwinkel zwischen den beiden

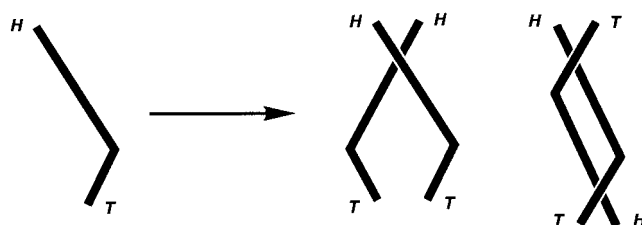


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Bildung von Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Strukturen („H“ für „head“ und „T“ für „tail“).

„Kopf“-Bindungsstellen (nahezu quadratisch-planar statt tetraedrisch), und die beiden Phenylenringe kämen einander zu nahe.

Den Liganden **L** erhält man in 77 % Ausbeute, indem man zwei Ethanollösungen mischt, die 2 Äquiv. 2-Pyridincarbaldehyd bzw. 1 Äquiv. 4-Aminobenzylamin enthalten. Die Reaktion von **L** mit Silber(I)-acetat in Methanol ergibt eine farblose Lösung, aus der man nach Zugabe von $[\text{NH}_4][\text{PF}_6]$ einen farblosen Festkörper erhält. Das FAB-Massenspektrum davon enthält Peaks, die den beiden Ionen $\{\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{PF}_6)\}^+$ und $\{\text{Ag}_2\text{L}_2\}^+$ entsprechen und im Einklang mit der Bildung eines Dimers der Formel $[\text{Ag}_2\text{L}_2][\text{PF}_6]_2$ sind. Dabei könnte es sich um eine Helix handeln oder um eine Kastenstruktur (Abbildung 2), jeweils mit Kopf-Schwanz- oder Kopf-Kopf-Anordnung der Liganden (Abbildung 1).

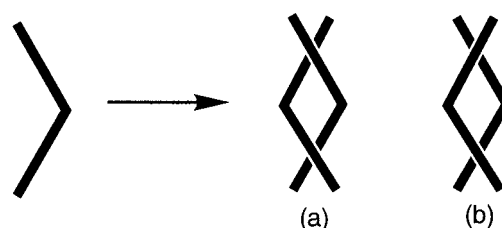


Abbildung 2. Schematische Darstellung der Bildung (a) einer helicalen Struktur und (b) einer nichthelicalen Kastenstruktur.

Die ^1H -NMR-Spektren dieser Verbindung in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur und bei 193 K bestätigten die Anwesenheit einer einzigen Molekülspezies, von der wir wegen der Ligandengeometrie annehmen, daß sie als Helix vorliegt.^[10] Für die Iminprotonen wird bei 298 und 193 K eine Kopplung mit Ag nachgewiesen, was die Koordination des Silberions bestätigt. Das Ausmaß der Ag-Imin-Kopplung ist temperaturunabhängig. Das ^{109}Ag -NMR-Spektrum enthält ein einziges Signal bei $\delta = 533$, was darauf hindeutet, daß in Lösung tatsächlich das Kopf-Schwanz-Isomer vorliegt (das Kopf-Kopf-Isomer müßte zwei nichtäquivalente Silberzentren haben; diese könnten zwar zufällig isochron sein, doch ist dies angesichts der unterschiedlichen Koordinationsumgebungen unwahrscheinlich).

Umkristallisieren der Verbindung aus Acetonitril durch Eindiffundieren von Diethylether lieferte geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse.^[11] Die ermittelte Struktur des Kations (Abbildung 3) entspricht tatsächlich einer Kopf-Schwanz-Helix. Jedes Silber(I)-Ion ist durch die Bindung an die beiden verschiedenen Donoreinheiten pseudotetraedrisch koordiniert. Die beiden Liganden legen sich um die Metall-

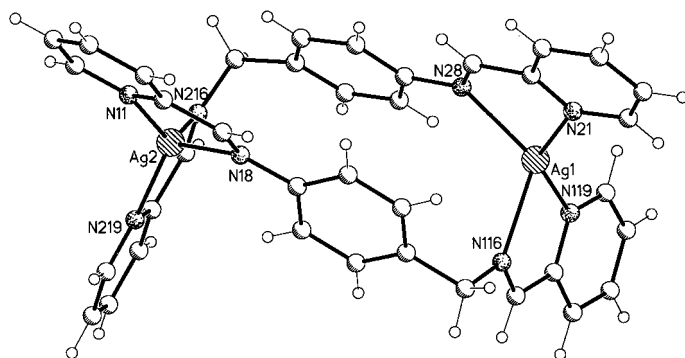


Abbildung 3. Struktur des Kations $[\text{Ag}_2\text{L}_2]^{2+}$ im Kristall.

Metall-Achse und bilden so die helicale Struktur mit beiden Enantiomeren. Der Phenylring liegt nahezu coplanar zur benachbarten Pyridylmethanimineinheit, wie man es auch für eine maximale Konjugation erwarten würde. Die helicale Verdrehung des Liganden ist durch die Methylengruppe eingeschränkt.

Wir konnten hiermit zeigen, daß man bei einer sorgfältigen Auswahl des Spacers zwischen Ligandenbindungsstellen die Ausrichtung eines Helicats steuern kann. Zur Zeit versuchen wir, dieses Prinzip auf anspruchsvollere supramolekulare Anordnungen anzuwenden, und untersuchen den Einbau von ausgerichteten Helicaten in größere supramolekulare Anordnungen.

Experimentelles

L: 2-Pyridincarbaldehyd (1.6 mL, 16.8 mmol) und 4-Aminobenzylamin (0.9 mL, 8.0 mmol) wurden in Ethanol (25 mL) 12 h gerührt. Die orange-farbene Lösung wurde dann unter vermindertem Druck eingengt und mit Eis gekühlt. Der dabei entstehende, gebrochene weiße Niederschlag (1.85 g, 77 %) wurde abfiltriert und über P_2O_5 getrocknet. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 8.68 (1H, d, J = 5.6 Hz; H_6), 8.64 (1H, d, J = 5.6 Hz; H_6), 8.60 (1H, s; H_{im}), 8.50 (1H, s; H_{im}), 8.18 (1H, d, J = 7.6 Hz; H_3), 8.07 (1H, d, J = 7.6 Hz; H_3), 7.80 (1H, t, J = 7.6 Hz; H_4), 7.76 (1H, t, J = 7.6 Hz; H_4), 7.40–7.20 (6H, m; H_{ph} , H_5 , H_5), 4.76 (2H, s; CH_2); MS (EI): m/z : 300 [M^+].

$[\text{Ag}_2\text{L}_2](\text{PF}_6)_2$: **L** (0.045 g, 0.15 mmol) und $\text{Ag}(\text{OAc})$ (0.025 g, 0.15 mmol) wurden in Methanol (25 mL) 2 h gerührt. Dann wurde zur Lösung ein Überschuß an $[\text{NH}_4](\text{PF}_6)$ in Methanol gegeben, wobei sich ein hellgelber Niederschlag bildete, der abfiltriert wurde (0.056 g, 68 %). $^1\text{H-NMR}^{[10]}$ (CD_2Cl_2): δ = 8.79 (1H, d, J = 6.4 Hz; H_{im}), 8.66 (1H, d, J = 7.4 Hz; H_{im}), 8.62 (1H, d, J = 4.9 Hz; H_6), 8.53 (1H, d, J = 4.9 Hz; H_6), 8.08 (1H, t, J = 7.6 Hz; H_4), 8.02 (1H, t, J = 7.6 Hz; H_4), 7.96 (1H, d, J = 7.8 Hz; H_3), 7.78 (1H, d, J = 7.8 Hz; H_3), 7.64–7.54 (2H, m; H_5 , H_5), 7.07 (2H, d, J = 7.8 Hz; H_{ph}), 6.92 (2H, d, J = 7.8 Hz; H_{ph}), 4.77 (2H, s; CH_2); MS (FAB): m/z : 961 $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{PF}_6)]$ und 816 $[\text{Ag}_2\text{L}_2]$.

Eingegangen am 25. August,

veränderte Fassung am 11. November 1998 [Z 12334]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1277–1278

Stichwörter: Helicale Strukturen • Koordinationschemie • N-Liganden • Silber • Supramolekulare Chemie

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**; D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1155; E. C. Constable, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 42, 67; C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgartner, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005; R. W. Saalfrank, I. Bernt, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, 3, 407

- [2] M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Commun.* **1997**, 307; M. J. Hannon, C. L. Painting, W. Errington, *Chem. Commun.* **1997**, 1805.
- [3] M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 69, 1471; B. Olenyuk, A. Fechtenkotter, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1707; H. Rauter, E. C. Hillergis, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 616.
- [4] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, D. Fenske, *Chem. Commun.* **1997**, 2213.
- [5] P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, A. DeCian, J. Fischer, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 92; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 69.
- [6] E. C. Constable, F. Heirtzler, M. Neuburger, M. Zehnder, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5606; E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1997**, 489.
- [7] C. Piguet, G. Bernardinelli, J. C. G. Bunzli, S. Petoud, G. Hopfgartner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2575; C. Piguet, G. Hopfgartner, A. F. Williams, J. C. G. Bunzli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 491.
- [8] M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1656.
- [9] M. J. Hannon, C. L. Painting, A. Jackson, J. Hamblin, W. Errington, *Chem. Commun.* **1997**, 1807.
- [10] Zwar verbreitert sich das Signal für die CH_2 -Gruppe bei tiefen Temperaturen, doch können wir bei tiefen Temperaturen weder eine Verbreiterung eines der anderen Signale noch das Auftreten neuer Signale beobachten. Dies steht in Einklang damit, daß in Lösung nur eine einzige Spezies vorliegt, wenn auch in zwei im Gleichgewicht befindlichen enantiomeren Formen.
- [11] Kristallstrukturanalyse von $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{AgPF}_6 \cdot 1.5\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (M_r = 614.78): triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, a = 13.1320(10), b = 15.1807(5), c = 15.4680(10) Å, α = 105.268(5), β = 105.745(5), γ = 113.796(5)°, V = 2460.2(3) Å³, T = 180(2) K (Oxford-Cryosystem-Cryostream-Kühler), λ = 0.71073 Å, Z = 4, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.660 Mg m⁻³, $F(000)$ = 1228, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 0.952 mm⁻¹. Goldgelbe, kubische Kristalle, $0.3 \times 0.3 \times 0.3$ mm³. Die Daten wurden mit einem Siemens-SMART-Dreikreis-Diffraktometer mit CCD-Flächendetektor gesammelt. θ_{max} = 28.44°. Insgesamt wurden 14820 Reflexe gemessen, davon waren 10802 unabhängig (R_{int} = 0.0175). Absorptionskorrektur mit Psi-Scans. Gewichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0383P)^2]$ mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. GOF (gegen F^2) = 0.936, R_1 (für 7511 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$) = 0.0340, wR_2 = 0.0833, 10802 Reflexe, 0 Restraints, 643 Parameter. Max./min. Restelektro-nendichte 0.841/–0.482 e Å⁻³. Verfeinerung mit SHELXL 96 (G. M. Sheldrick, **1996**). Die kristallographischen Daten (ohne Struktur-faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102733“ 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).