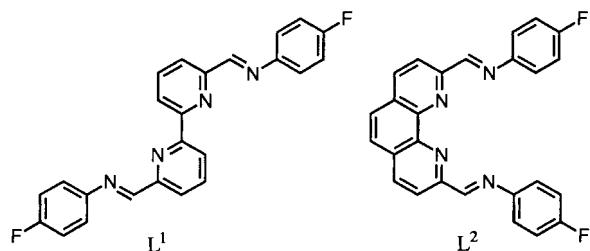


- Chem.* **1997**, *109*, 966; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 930; e) N. Solladié, J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *ibid.* **1996**, *108*, 957 bzw. **1996**, *35*, 906; f) D. A. Leigh, A. Murphy, J. P. Smart, A. M. Z. Slawin, *ibid.* **1997**, *109*, 752 bzw. **1997**, *36*, 728.
- [3] W. H. Kruizinga, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 286.
- [4] a) D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, *7*, 445; b) J. C. Chambron, V. Heitz, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1131; c) F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott, T. Schmidt, *Liebigs Ann.* **1995**, 739.
- [5] a) G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803; b) H. Ogino, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1303; c) R. Isnin, A. E. Kaiser, *ibid.* **1991**, *113*, 8188; d) G. Wenz, F. Wolf, M. Wagner, S. Kubik, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 729.
- [6] a) N. Ogata, K. Sanui, J. Wada, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1976**, *14*, 459; b) I. Yamaguchi, K. Osakada, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1811; c) M. B. Steinbrunn, G. Wenz, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2274; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2139.
- [7] a) A. Harada, J. L. M. Kamachi, *Nature* **1992**, *356*, 325; b) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 197; c) M. Born, H. Ritter, *ibid.* **1995**, *107*, 342 bzw. **1995**, *34*, 309; d) *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 471; e) T. Ooya, H. Mori, M. Terano, N. Yui, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 259.
- [8] Supramolekulare Aggregate sind auch deshalb interessant, weil sie es beispielsweise ermöglichen, elektrochemische (L. Echegoyen, P. L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, *Angew. Chem.*, im Druck) oder photochemische Prozesse (V. Balzani, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 10443; V. Ramamurthy, *ibid.* **1986**, *42*, 5753) in einer Umgebung definierter Geometrie zu untersuchen. Durch Bestrahlung mit Licht kann die supramolekulare Struktur fixiert werden (C. Mertesdorf, H. Ringsdorf, J. Stumpf, *Liq. Cryst.* **1991**, *9*, 337).
- [9] a) G. Wenz, B. Keller, *Macromol. Symp.* **1994**, *87*, 11; b) W. Herrmann, B. Keller, G. Wenz, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4966.
- [10] W. Herrmann, S. Wehrle, G. Wenz, *Chem. Commun.* **1997**, 1709.
- [11] H. Meier, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1399.
- [12] Es wurde nicht untersucht, ob es gelingt, photochemisch oder thermisch die Rückreaktion, also die (Z)/(E)-Isomerisierung, zu bewirken.
- [13] Wahrscheinlich unterbinden die Tetraphenylcyclobutangruppen lediglich das Abfädeln der Ringe **1b**, da monomere Tetraphenylcyclobutane rasch von **1c** eingeschlossen werden [10]. Die Ringe **1b** blockieren aber die Wanderung der Ringe **1c**.

supramolekularen Chemie gerne eingesetzt, da sie stabile und wohldefinierte Komplexe mit Metallkationen bilden und so den Aufbau von molekularen Doppel- und Tripelhelicaten, Knoten, Netzwerken, Leitern, Catenanen, Rotaxanen^[1–4] und ähnlichen exotischen Strukturen^[5, 6] erleichtern. Derart kunstvolle molekulare Architekturen wurden dadurch möglich, daß mehrere Oligopyridineinheiten in oligomere oder makrocyclische, multitopige Liganden eingebaut wurden. Die anschließende Koordinierung an Kupfer(I) oder vergleichbare Metallzentren gab schließlich den Anstoß zur Selbstorganisation in die hochgeordneten Strukturen. Die Stabilität der dabei entstehenden, tetraedrischen Komplexe reicht in der Regel dazu aus, daß Kupfer(I) selbst dann selektiv an die Oligopyridineinheiten koordiniert, wenn das Molekül über weitere Koordinationsstellen verfügt. Tatsächlich gibt es nur sehr wenige Fälle, in denen statt der Oligopyridineinheit eine andere Koordinationsstelle bevorzugt wird, und wo es geschieht, handelt es sich meist um sterisch ideal angepaßte Hohlräume.^[7] Wir beschreiben nun die Ergebnisse von Komplexierungsstudien mit den neuartigen multitopen Oligopyridinliganden **L**¹ und **L**², die dank ihrer Imineinheiten jeweils zwei unterschiedbare Bindungsstellen in enger Nachbarschaft enthalten.



L¹ und **L**² wurden aus 2,2'-Bipyridyl-6,6'-dicarbaldehyd^[8] bzw. 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd^[9] und 4-Fluoranilin in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-TsOH erhalten. Beide Liganden reagieren mit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ ^[10] unter nahezu quantitativer Bildung von *tiefgrünen*, luftstabilen Feststoffen. Die Produkte zeigen keine Metall-Ligand-Charge-Transfer-Absorptionsbande (MLCT-Bande), wie sie für tetraedrische Kupfer(I)-Komplexe charakteristisch ist. Aus den Peaks in den FAB- und ES-Massenspektren wurde geschlossen, daß es sich bei den Substanzen um zweikernige Kupfer(I)-Komplexe handelt, die weder mit einkernigen noch mit polymeren Komplexen verunreinigt sind. Den Produkten kann daher die allgemeine Formel $[\text{Cu}_2\text{L}_2](\text{ClO}_4)_2$, $\text{L} = \text{L}^1, \text{L}^2$, zugeschrieben werden. Die direkte Beteiligung der Imineinheiten an der Koordinierung wurde durch Fest- und Flüssigphasen-FT-IR-Untersuchungen sowie durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie bestätigt. Die NMR-Studien deuten außerdem an, daß die beiden Liganden jeweils äquivalent und zentrosymmetrisch sind.

Die Strukturen der Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$ und $[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2$ im Kristall (Abb. 1) werden am besten als doppelsträngige Helicate beschrieben, in denen die beiden Kupfer(I)-Kationen 2.885(2) bzw. 2.748(1) Å voneinander entfernt sind. Diese Metall-Metall-Abstände zählen zu den kürzesten, die jemals in anorganischen Helicaten gefunden wurden;^[11] sie ähneln denen in vielen kupferhaltigen Enzymen.^[12] Dennoch gibt es keinen Hinweis auf eine Kupfer-Kupfer-Bindung in diesen Komplexen. Jeder Ligand ist um die beiden Kupfer(I)-Ionen herumgefaltet, und dabei sind die Oligopyridineinheiten um die C-C-Bindung zwischen den beiden Pyridinringen verdrillt (um etwa 36° bei $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2$). Interessanterweise befinden sich die Kupfer(I)-Zentren jeweils erheblich näher am Imin-

Kupfer(I)-Helicate mit verbrückenden statt chelatisierenden Oligopyridinliganden**

Raymond Ziessel,* Anthony Harriman,* Jean Suffert, Marie-Thérèse Youninou, André De Cian und Jean Fischer

Oligopyridinliganden können eine außergewöhnlich große Vielfalt an Kationen komplexieren und werden daher in der Analytik intensiv genutzt. Darüber hinaus werden sie in der

* Dr. R. Ziessel
Ecole Chimie, Polymères, Matériaux (ECPM)
Université Louis Pasteur (ULP)
Laboratoire de Chimie, d'Électronique et de Photonique Moléculaires
1 rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg Cedex (Frankreich)
Telefax: Int. + 388416825
E-mail: ziessel@chimie.u-strasbg.fr
Prof. A. Harriman
ECPM, Laboratoire de Photochimie
Dr. J. Suffert
ULP, Centre de Neurochimie
Dr. M.-T. Youninou
ULP, Laboratoire de Chimie des Métaux de Transition et de Catalyse
Dr. A. De Cian, Prof. J. Fischer
ULP, Laboratoire de Cristallochimie et de Chimie Structurale
[**] Diese Arbeit wurden durch das Centre National de la Recherche Scientifique und die ECPM gefördert.

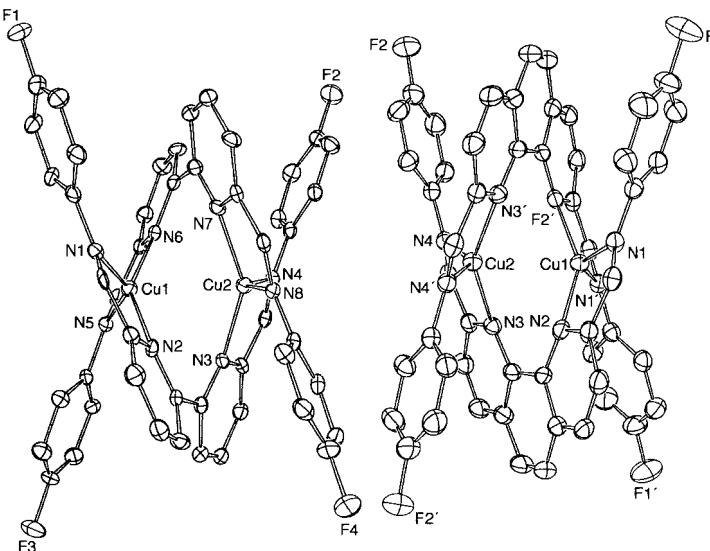


Abb. 1. ORTEP-Darstellungen der Strukturen der Komplexe $[Cu_2(L^1)_2](ClO_4)_2 \cdot CH_3CN$ (links) und $[Cu_2(L^2)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (rechts) im Kristall (thermische Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht weggelassen). Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: L^1 -Komplex: Cu1-N1 2.02(7), Cu1-N2 2.096(7), Cu1-N5 2.029(7), Cu1-N6 2.104(7), Cu2-N3 2.117(7), Cu2-N4 2.052(7), Cu2-N7 2.109(7), Cu2-N8 2.037(8), Cu1-Cu2 2.885(2); N1-Cu1-N2 81.6(3), N1-Cu1-N5 138.5(3), N1-Cu1-N6 110.8(3), N2-Cu1-N5 110.7(3), N2-Cu1-N6 146.3(3), N5-Cu1-N6 81.3(3), N3-Cu2-N4 81.0(3), N3-Cu2-N7 146.4(3), N3-Cu2-N8 112.0(3), N4-Cu2-N7 109.3(3), N4-Cu2-N8 140.1(3), N7-Cu2-N8 81.2(3); L^2 -Komplex: Cu1-N1 2.020(3), Cu1-N2 2.077(3), Cu2-N3 2.106(3), Cu2-N4 2.008(3), Cu1-Cu2 2.748(2); N1-Cu1-N2 80.1(1), N3-Cu2-N4 79.7(1).

Stickstoffatom als am N-Atom des benachbarten Pyridinrings, aber nichts deutet auf eine intramolekulare π -Stapelwechselwirkung hin.

Die kristallographischen Strukturdaten zeigen klar, daß – zumindest im Kristall – die beiden Pyridinringe eines Liganden an verschiedene Kationen koordinieren. Dabei bilden die vier Stickstoffatome (zwei Imin- und zwei Pyridin-N-Atome), die jedes Kupfer(I)-Ion umgeben, ein verzerrtes Tetraeder mit einem Winkel von etwa 80° . Dieser Befund spricht dafür, daß durch den Einbau von Imineinheiten an den α, α' -Positionen eines Bi-pyridyl- oder Phenanthrolinliganden die zentralen Pyridineinheiten von chelatisierenden zu verbrückenden Liganden werden. Das mag für L^1 nicht allzu überraschend sein, da hier die Pyridinringe frei gegeneinander drehbar sind, was an die aus Sexipyridinen gebildeten Doppelhelicate^[13] erinnert. Für einen Phenanthrolinliganden ist ein derartiges Verhalten dagegen bei-spiellos, und wichtig ist auch, daß die Pyridin-N-Atome in diesem Fall sehr wohl Positionen einnehmen, die für eine Chelatisierung geeignet wären.

Es gelang uns nicht, einen einkernigen Komplex von L^1 zu isolieren, und selbst in Gegenwart des Liganden in zehnfachem Überschuß war das einzige NMR-spektroskopisch nachweisbare Produkt $[Cu_2(L^1)_2]^{2+}$. Im Falle von L^2 konnte der einkernige Komplex $[Cu(L^2)_2]^+$ in geringer Ausbeute aus einer Reaktion mit dem Liganden im Überschuß erhalten werden (ES-MS in H_2O/CH_3CN : m/z 907.5). Obwohl keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte, belegen FT-IR- und 1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie eindeutig, daß das Kupfer(I)-Ion an die Imin- und die angrenzenden Pyridinbindungsstellen koordiniert ist. Auch hier fehlt die MLCT-Bande, die für Kupfer(I)-Bis(phenanthrolin)-Komplexe so charakteristisch ist.

Die stufenweise Komplexierung von Kupfer(I) durch die multitopen Liganden L^1 und L^2 wurde durch spektralphotometrische Titration verfolgt. Die aus den Titrationsdaten abgeleiteten

Stabilitätskonstanten K sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für die Bestimmung der Stabilitätskonstanten der Einzelschritte, K_1-K_3 , wurde der in den Gleichungen (1)–(3) zusammengefaßte Mechanismus angenommen.



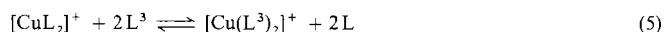
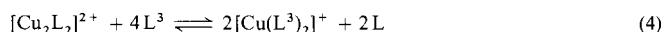
Tabelle 1. Stabilitätskonstanten K für die einzelnen Schritte der Helicatbildung, Gesamtstabilitätskonstanten β und pK_a -Werte der freien Liganden. In Klammern sind Werte angegeben, die aus getrennten Titrationsexperimenten abgeleitet wurden.

Reaktion	Ligand	$\lg K$	$\lg \beta$
Gleichung (1)	L^1	5.30	
	L^2	5.70	
	L^3	7.18	
Gleichung (2)	L^1	6.30	11.60
	L^2	3.74	9.44
	L^3	7.02	14.20
Gleichung (3)	L^1	14.87	26.47
	L^2	6.31 (6.08)	15.75
Gleichung (4)	L^1		1.82 (1.93)
	L^2		11.70 (12.65)
	L^3		4.83 (4.76)
Gleichung (5)	L^2		11.60
	$Cu^+ + 2L \rightleftharpoons [CuL_2]^+$		9.44
	L^1		14.20
$2Cu^+ + 2L \rightleftharpoons [Cu_2L_2]^{2+}$	L^1		26.47
	L^2		15.75
	$[Cu_2L_2]^{2+} + 2L \rightleftharpoons 2[CuL_2]^+$	L^2	3.56 (3.13)

pK_a -Werte der Liganden L (Reaktion $L + H^+ \rightleftharpoons LH^+$):

L^1 : 5.52, L^2 : 4.40, L^3 : 5.35

Im Fall von L^2 konnte die Stabilitätskonstante des Schlusschrittes der Helicatbildung durch direkte Titration ($\lg K_3 = 6.08$) bestätigt werden. Außerdem konnten die Gesamtstabilitätskonstanten β der Iminkomplexe durch dissoziierende Titration mit 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline (Neocuproin, L^3) ermittelt werden. Dieser Ligandenaustausch [Gl. (4) und (5)] ließ sich anhand des Auftretens der intensiven MLCT-



Bande von $[Cu(L^3)_2]^+$ bequem verfolgen. Die zugehörigen β -Werte β_4 und β_5 können mit Hilfe der Gesamtstabilitätskonstante des Kupfer(I)-Bis(neocuproin)-Komplexes ($\lg \beta_{L^3} = 14.2$) folgendermaßen formuliert werden: $\beta_4 = \beta_{L^3}^2 / \beta$ mit $\beta = K_1 K_2 K_3$ und $\beta_5 = \beta_{L^3} / K_1 K_2$.

Die Stabilitätskonstanten enthalten Informationen sowohl bezüglich der Zusammensetzung als auch bezüglich der Orientierung der Liganden.^[11] Der erste Schritt muß die Bindung eines Kupfer(I)-Ions durch einen einzelnen N-Donor sein, aber eine solche Spezies konnte weder isoliert noch während der Titration aufgespürt werden. Molekülmechaniksimulationen (MM2) deuten an, daß die stabilsten Konformationen der freien Liganden wegen Ladungstransfers entlang der Molekülachse planar und die Imineinheiten dabei *trans* konfiguriert sind. Ausgehend von dieser Konformation ergeben SCF-MO-Berechnungen mit dem PM3-Parametersatz für die Imin-N-Atome eine etwas höhere Elektronendichte als für die Pyridin-N-Atome. Die endständigen Fluorosubstituenten haben auf die elektronischen Eigenschaften der Liganden keinen Einfluß und sind für die Helicatbildung ohne Bedeutung. Zwar scheint es kaum einen Unterschied in der relativen Zugänglichkeit der beiden N-Ato-

me für sperrige Kationen wie $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]^+$ zu geben, aber bereits eine leichte Drehung der terminalen Benzolringe bringt die Imin-N-Atome für sich nähernde Kationen in eine günstige Position, wogegen – zumindest bei L^2 – dadurch der Zugang zu den Pyridin-N-Atomen versperrt wird. Auf dieser Grundlage kann ein erster bindender Kontakt zwischen Kupfer(I) und dem multitopen Liganden an einem Imin-N-Atom erwartet werden. Die anschließende Bindung durch einen benachbarten Pyridindonor erfordert eine Torsion, die aber durch den „Chelateffekt“ erleichtert sein könnte. Die für diesen Schritt [Gl. (1)] erhaltenen Stabilitätskonstanten K (Tabelle 1) deuten an, daß die ditopen Liganden L^1 und L^2 etwas schwächer chelatisieren als Neocuprin L^3 ; dies ist vermutlich auf ihren höheren sterischen Raumanspruch und die damit verbundenen entropischen Faktoren zurückzuführen. Interessanterweise weicht die Reihenfolge der K_1 -Werte von derjenigen der $\text{p}K_a$ -Werte ab, die für die freien Liganden durch potentiometrische Titration in Dioxan/Wasser (1/1) ermittelt wurden (siehe Tabelle 1).

Unter den Titrationsbedingungen (portionsweise Zugabe von Kupfer(I) zur Lösung des Liganden) sollte eigentlich die Koordinierung eines zweiten Liganden zu einem einkernigen Fragment [Gl. (2)] mit der Dimerisierung zu $[\text{Cu}_2(\text{L})_2]^{2+}$ konkurrieren. Reaktion (2) ist bei Neocuprin stark begünstigt, und bei L^1 gilt dies nur geringfügig weniger. Bei L^2 ist die Bildung des 1:2-Komplexes – vermutlich wegen des sterischen Raumbedarfs – weniger günstig, so daß die Stabilitätskonstante für diesen Schritt hier deutlich geringer ist. Die Bildung des Metallohelicates durch Koordinierung eines zweiten Kupfer(I)-Zentrums [Gl. (3)] erfolgt mit dem flexibleren Bipyridylliganden erheblich leichter als mit seinem Phenanthrolinanalogon. Zum Teil kann dieser Unterschied den relativen Fähigkeiten, durch interne Umordnung eine geeignete Bindungsgeometrie um das Kation zu erreichen, zugeschrieben werden. Erst bei der Zugabe des zweiten Kupfer(I)-Äquivalents aber treten die wirklichen Unterschiede zwischen den beiden multitopen Liganden zu Tage. Es hat den Anschein, daß L^1 eine positive Kooperativität gegenüber Kupfer(I) zeigt, was sich in der Reihenfolge $K_1 < K_2 < K_3$ äußert, und die Gesamtstabilitätskonstante des Metallohelicates ($\lg \beta \approx 26$) ist vergleichbar mit dem einzigen in der Literatur verfügbaren Wert für einen ähnlichen Prozeß.^[14] Im Falle von L^2 wird die Helicatbildung nicht durch eine positive Kooperativität gefördert, da $K_2 < K_1 < K_3$ gilt, und in der Gesamtstabilitätskonstanten ($\lg \beta \approx 16$) spiegeln sich die Schwierigkeiten, eine geeignete Geometrie zu erreichen, wider. So ist es schon bemerkenswert, daß dieser Ligand überhaupt Helicate bildet.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Studie ist mithin, daß positive Kooperativität keine Vorbedingung für eine Helicatbildung ist, obwohl ihr Fehlen im Falle von L^2 die Gesamtstabilitätskonstante um zehn Größenordnungen nach unten drückt. Von noch größerer Bedeutung ist allerdings unser Befund, daß die Oligopyridineinheiten nicht als Kupfer(I) chelatisierende Einheiten wirken, sondern daß ihre N-Atome unabhängig voneinander als zweite Koordinationsstellen agieren. Die Selbstorganisation zu Helicaten ist ein Vielstufenprozeß, doch konnten wir im Fall von L^2 eine wesentliche Metall-Zwischenstufe isolieren und charakterisieren. In diesem System ist die Helicatbildung eher durch thermodynamische als durch kinetische Faktoren, die bei bestimmten fünfkernigen Helicaten eine Rolle spielen,^[15] eingeschränkt. Unsere Metallohelicates, in denen sich die Kupfer(I)-Zentren in ungewöhnlich enger Nachbarschaft befinden, können unter milden Bedingungen zerlegt werden: a) durch Oxidation, b) durch kompetitive Komplexbildung oder c) im Falle von L^2 durch Zugabe des Liganden im Überschuß. Ein ganz klarer Vorteil dieser Systeme ist die gute Funktionalisierbarkeit der terminalen Imineinheiten ohne Zerstörung der Helicatstruk-

tur. Dadurch könnten derartige molekulare Architekturen in organisierte, makroskopische Anordnungen – wie etwa kalamitische Mesophasen – eingeführt werden.

Experimentelles

Über die Synthese und Charakterisierung der in dieser Untersuchung verwendeten freien Liganden und Komplexe wird an anderer Stelle berichtet werden. Von allen Verbindungen wurden zufriedenstellende Elementaranalysen sowie NMR-, Massen- und IR-Spektren erhalten.

Röntgenstrukturanalysen: $[\text{Cu}_2(\text{L}^1)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, $M_r = 1163.9$, tiefgrüne Kristalle ($0.22 \times 0.18 \times 0.12 \text{ mm}^3$): monokline Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 13.667(5)$, $b = 25.617(8)$, $c = 15.195(6) \text{ Å}$, $\beta = 110.17(2)^\circ$, $V = 4993.6 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.548 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 27.086 \text{ cm}^{-1}$. Insgesamt 5651 Reflexe wurden mit einem Philips PW-1100/16-Diffraktometer bei -100°C mit Ni-gefilterter $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ Å}$) gemessen. Aus den systematischen Auslösungen, der E-Statistik und einem NZ-Test wurde auf die Raumgruppe $P2_1/c$ geschlossen. Die Struktur wurde durch Kombination der Patterson-Methode mit der Differenz-Fourier-Analyse und der Kleinste-Fehlerquadrate-Methode (volle Matrix) gelöst. Die endgültigen R -Werte betragen $R = 0.050$ und $R_w = 0.070$ für 2820 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. $-[\text{Cu}_2(\text{L}^2)_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $M_r = 1188.9$, dunkelgrüne Kristalle ($0.32 \times 0.25 \times 0.12 \text{ mm}^3$): monokline Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 23.804(7)$, $b = 14.743(4)$, $c = 13.755(3) \text{ Å}$, $\beta = 90.68(2)^\circ$, $V = 4826.9 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.636 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 28.266 \text{ cm}^{-1}$. Ausgewählte Angaben: 2916 gemessene Reflexe, $R = 0.035$ und $R_w = 0.054$ für 2117 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100335“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

Die Titrationen wurden durch schrittweise Zugabe von Aliquoten einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{ClO}_4$ in entgastem Acetonitril zu einer Lösung des Liganden in entgastem $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (4/1), die 0.1 M Tetraethylammoniumperchlorat enthielt, durchgeführt. Die Stabilitätskonstanten wurden mit dem Programm SPECFIT unter Verwendung der bekannten Spektren von Reaktanten und Produkten berechnet (30 Konzentrationen wurden bei jeweils 60 Wellenlängen untersucht). Analog wurden die Titrationen der Kupfer(I)-Komplexe mit einer Neocuproinlösung durchgeführt.

Eingegangen am 17. März,

veränderte Fassung am 11. Juli 1997 [Z10251]

Stichwörter: Helixverbindungen · Koordinationschemie · Kupfer · N-Liganden · Selbstorganisation

- [1] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2] J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Top. Curr. Chem.* **1993**, 165, 131; J.-C. Chambron, C. O. Dietrich-Buchecker, V. Heitz, J.-F. Nierengarten, J.-P. Sauvage in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Nato ASI Ser. Ser. C) **1993**, 448, S. 371.
- [3] D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2229.
- [4] B. Hasenknopf, J.-M. Lehn, B. O. Kneisel, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1987; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1838; M. Schwach, H. D. Hausen, W. Kaim, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 446; C. R. Woods, M. Benaglia, F. Cozzi, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1977; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1830.
- [5] C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9092; C. Piguet, G. Hopfgartner, A. F. Williams, J.-C. G. Bünzli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 491.
- [6] R. Ziessel, D. Matt, L. Toupet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2033; F. M. Romero, R. Ziessel, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, *Chem. Commun.* **1996**, 551.
- [7] J. de Mendoza, E. Mesa, J.-C. Rodriguez-Ubis, P. Vazquez, F. Vögtle, P. M. Windscheif, K. Rissanen, J.-M. Lehn, D. Lilienbaum, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1331.
- [8] J. E. Parks, B. E. Wagner, R. H. Holm, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 53.
- [9] C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, 18, 599.
- [10] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Poslethwaite, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3215.
- [11] M. G. B. Drew, A. Laverty, V. McKee, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1771; C. Piguet, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2920; E. C. Constable, T. Kuke, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1997**, 489.
- [12] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 47; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 43.
- [13] E. C. Constable, M. D. Ward, D. A. Tocher, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1256.
- [14] A. Pfeil, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 838.
- [15] A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1395; A. Marquis-Rigault, A. Dupont-Gervais, P. N. W. Baxter, A. Van Dorsselaer, J.-M. Lehn *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2307.