

A1 und F1 enthalten jeweils den im Patent als Beispiel 1 beschriebenen Originalansatz.

Die Reaktion wurde im geschlossenen Reaktor bei 200 °C in 36 h durchgeführt. Nach der Reaktion wurde die Mutterlauge in situ im Mikroreaktor von den Produkten abgetrennt, diese wurden mehrfach mit 2 µL destilliertem Wasser auf dieselbe Weise gewaschen. Die Flüssigkeit in den Reaktorkammern wurde mit einem porösen Stäbchen entfernt (Absaugen durch Kapillarkräfte). Dann wurden die Substanzen bei ca. 100 °C im geöffneten Mikroreaktor getrocknet. Nach Entfernen der Lochmaske wurden die Proben direkt auf der Si-Scheibe bei 600 °C 10 h calciniert.

Eingegangen am 30. April 1998 [Z11806]

Stichwörter: Hydrothermalsynthesen • Kombinatorische Chemie • Materialwissenschaften • Röntgenpulverdiffraktometrie • Zeolithe

- [1] E. P. Feijen, J. A. Martens, P. A. Jacobs in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 84, **1994**, S. 3–21; A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2373–2419.
- [2] a) „Combinatorial Chemistry“: *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29 (Sonderheft); b) G. Lowe, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 24, 309–317; c) S. R. Wilson, A. W. Czarnik, *Combinatorial Chemistry—Synthesis and Application*, Wiley, **1997**.
- [3] X.-D. Xiang, X. Sun, G. Briceno, Y. Lou, K.-A. Wang, H. Chang, W. G. Wallace-Freedman, S.-W. Chen, P. G. Schultz, *Science* **1995**, 268, 1738–1740.
- [4] G. Briceno, H. Chang, X. Sun, P. G. Schultz, X.-D. Xiang, *Science* **1995**, 270, 273–275.
- [5] a) E. Danielson, J. H. Golden, E. W. McFarland, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, Xin Di Wu, *Nature* **1997**, 389, 944–948; b) E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, Xin Di Wu, *Science* **1998**, 279, 837–839.
- [6] a) D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 609; b) D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, zum Patent angemeldet, norwegische Antragsnummer 97.0788.
- [7] M. Taramasso, G. Perego, B. Notari (Snamprogetti), UK-GB 2071071 B, **1979**.
- [8] M. Schuster, H. Göbel, *J. Phys. D* **1995**, 28, A270–A275.
- [9] Alle Diffraktogramme wurden mit Cu_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Meßzeit variierte zwischen 5 und 80 min pro Meßpunkt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor betrug 19.8 cm, und der Meßbereich lag zwischen 6.2 und 33.2° (2 θ). Während der Aufnahme wurde die Probe um 2° oszilliert, der Einfallswinkel des Primärstrahls betrug 16°. Die hinsichtlich Abbildungsfehler korrigierten Rohdaten wurden entlang Kreisbögen mit konstantem 2 θ -Wert (Laue-Kegel) integriert.
- [10] B. M. Lok, T. R. Cannan, C. A. Messina, *Zeolites* **1983**, 3, 282–291.

Einzigartige Bildung einer Kristallphase mit cyclischen Oligomeren und helicalen Polymeren des gleichen Monomers

Norberto Masciocchi,* G. Attilio Ardizzoia,*
Girolamo LaMonica, Angelo Maspero und
Angelo Sironi*

Während der letzten Jahre arbeiteten wir aktiv auf dem Gebiet der Metallocen, mit dem Ziel, wirkungsvolle und selektive Oxidationskatalysatoren zu finden.^[1] In unseren Untersuchungen nahmen wir das Problem in Angriff, die Struktur der Ausgangsverbindungen der eigentlichen Katalysatoren, binäre Verbindungen, die man nur als feine, unlösliche, pulverförmige Proben erhält, aufzuklären. Es gelang uns, ein geeignetes Ab-initio-Verfahren zur Strukturermittlung ausgehend von Pulverröntgenbeugungs(XRPD)-Daten zu entwickeln,^[2] das zur vollständigen Charakterisierung unter anderem von α -[Cu(pz)]_n, β -[Cu(pz)]_n, [Ag(pz)]_n, [Ag(pz)]₃, [Ag(dmpz)]₃, [Cu(dmpz)]₃, [Ag(imz)]_n und [Ag(pymo)]₆ (Hpz = Pyrazol, Hdmpz = 3,5-Dimethylpyrazol, Hdmpz = 3,5-Dimethyl-4-nitropyrazol, Himz = Imidazol, Hpymo = 2-Hydroxypyrimidin) führte.^[3, 4]

Zu den vielen interessanten Eigenschaften einiger dieser Verbindungen gehört das Auftreten oligomerer cyclischer und polymerer Verbindungen der gleichen monomeren Einheit und die leichte Zugänglichkeit durch selektive Syntheserouten. Zu unserer Überraschung wandelt sich das Hexamer [Ag(pymo)]₆ bei Hydrierung/Dehydrierung reversibel in das Polymer [Ag(pymo)]_n · 2 H₂O um.^[5] Wir berichten hier über die Synthese und XRPD-Strukturaufklärung des Kupfer-Analogons.^[6]

Die Behandlung einer heißen Lösung äquimolarer Mengen von [Cu(CH₃CN)₄][BF₄] und Hpymo in Ethanol mit NEt₃ führt zum sofortigen Ausfallen eines gelben, mikrokristallinen Pulvers, bei dem es sich laut Analyse um [Cu(pymo)] **1** handelt. Diese sehr unlösliche Verbindung konnte nur IR-spektroskopisch^[7] und, dank seines ausreichend kristallinen Charakters, mit der neu entwickelten Ab-initio-XRPD-Technik charakterisiert werden.^[8] Anders als bei [Ag(pymo)]₆ ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1618 \text{ cm}^{-1}$)^[4] zeigt das IR-Spektrum von **1** mindestens zwei verschiedene CO-Umgebungen ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1614, 1590 \text{ cm}^{-1}$), was auf eine komplexere Struktur schließen läßt. Differentialkalorimetrie (DSC) und thermogravimetrische Analyse (TGA) von **1** unter einer N₂-Atmosphäre zeigten bis zu ca. 350 °C, wo die Zersetzung zu metallischem Kupfer eintrat, weder Phasenübergänge noch eine Lösungsmitteldesorption. Wir versuchten, verschiedene Kristallphasen herzustellen,

[*] Prof. A. Sironi, Dr. N. Masciocchi

Dipartimento di Chimica Strutturale e Stereochimica Inorganica
Università di Milano
via Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
Fax: (+39) 02-7063-5288
E-mail: angelo@csmto.mi.cnr.it

Dr. G. A. Ardizzoia, Prof. G. LaMonica, Dr. A. Maspero
Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica
Centro C.N.R.
Università di Milano
via Venezian 21, I-20133 Milano (Italien)
E-mail: attilio@csmto.mi.cnr.it

indem wir die Synthesemethode änderten oder Hitze oder Druck anwendeten (bis zu 1 GPa, 24 h), aber wir beobachteten stets das XRPD-Muster von **1**. In eine lösliche Form kann **1** nur überführt werden, indem man es mit PPh_3 in CH_2Cl_2 zu dem monomeren Komplex $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{pymo})]$ reagieren läßt.^[9]

Das XRPD-Muster, das im Bereich $4 < 2\theta < 94^\circ$ an einer getemperten Probe von **1** (3 h bei 200°C unter N_2) erhalten wurde, wurde mit TREOR^[10] vollständig indiziert (monoklin P , $a = 8.63$, $b = 13.81$, $c = 9.81 \text{ \AA}$, $\beta = 112.5^\circ$, $V = 1080 \text{ \AA}^3$, $M(20)^{[11]} = 19$, $F(20)^{[12]} = 36$ (0.012, 43)). Unglücklicherweise führten die 367 ausgewählten Intensitäten (mit $2\theta < 64^\circ$) zu keiner sinnvollen Patterson-Karte, ebenso wenig konnte mit Direkten Methoden bei den „kompatiblen“ Raumgruppen ein geeignetes Strukturmodell erhalten werden. Nur die Suche nach Metriken höherer Symmetrie und Superzellen^[13] lieferte Beweise für eine mögliche Beziehung zwischen der Ursprungszelle und einer trigonal/hexagonalen Zelle mit einem viel größeren ($6 \times$) Zellvolumen (ca. 6500 \AA^3). Plötzlich erkannten wir, daß unser Problem zu einem der von Mighell und Santoro untersuchten Spezialfälle^[14] gehört. Sie sahen voraus, daß verschiedene Gitter mit verschiedenen reduzierten Zellvolumen identische Peak-Positionen (im eindimensionalen 2θ -Raum) ergeben können, was zu mehrdeutigen Auswahlmöglichkeiten der Zelle führt (es ist klar, daß es eine solche Mehrdeutigkeit bei der dreidimensionalen Einkristall-Diffraktometrie nicht gibt). Daher wurde eine neue R -zentrierte Zelle ($a = 27.58$, $c = 9.81 \text{ \AA}$) verwendet (mit $Z = 54$!). Jedoch war aufgrund der Pulveruntersuchungen innewohnenden eindimensionalen Projektion des reziproken Raumes die Laue-Gruppe immer noch unsicher; es mußte eine Anzahl möglicher Raumgruppen ($R\bar{3}m$ oder eine Untergruppe dieser Raumgruppe) und daher eine Vielzahl von Strukturlösungsverfahren in Betracht gezogen werden.

Unabhängig von der ausgewählten Raumgruppe konnten die ungefähren Positionen der Metallatome durch Patterson- und/oder Direkte Methoden abgeleitet werden. Die Kupferatome sind etwa in Säulen parallel zur c -Achse angeordnet, wobei die Abstände zwischen den Atomen ungefähr $c/3$ betragen. Nachdem Gitterkonstanten, Hintergrund und Peakform nach der Le-Bail-Methode^[15] optimiert worden waren, zeigte die Verfeinerung der Positionen der Kupferatome in den Raumgruppen $R\bar{3}$, $R32$, $R3m$ und $R\bar{3}m$ gegen größere Winkel ($2\theta > 30^\circ$) deutlich, daß der beste Kandidat die Raumgruppe $R\bar{3}$ war (drei kristallographisch unabhängige Kupferatome), wohingegen sich eine Verfeinerung in $R3$ als instabil herausstellte. Wir gelangten zu einer merklichen Asymmetrisierung der ursprünglichen Cu-Cu-Abstände: Zwei sind deutlich kürzer als der dritte (ca. 3 im Vergleich zu ca. 4 Å).

Diese Abstände sind viel kürzer als vom verbrückenden pymo-Liganden her erwartet werden konnte (ca. 5.5–6.0 Å) und ähneln denen, die man bei vielen nicht durch Liganden unterstützten intermolekularen Cu-Cu-Wechselwirkungen findet; daher müssen die Liganden etwa in der ab -Ebene liegen. Die Analyse der möglichen (mit linearen, zweifach koordinierten Metallen konsistenten) Konnektivitätsmuster, die erhalten wurden, indem Metallatome, die in der Raumgruppe $R\bar{3}$ ungefähr 5.7 Å voneinander getrennt sind, ver-

bunden wurden, lieferte heterochirale (entlang der 3_1 - und der 3_2 -Achse gewundene) Helices; es verblieben für ein cyclisches Hexamer der kristallographischen $\bar{3}$ -Symmetrie geeignete Hohlräume. Übereinstimmend dazu bestätigte eine Differenz-Fourier-Transformation das Vorliegen von Peaks in der Nähe der Positionen, die man aus der obigen topologischen Analyse für die Stickstoffatome erwartet. Die verbliebenen Atome wurden dann durch eine Kombination mehrerer Differenz-Fourier-Karten und geometrisch eingeschränkte Rietveld-Verfeinerungen bestimmt. Jedoch war aufgrund der nichtholodrischen Natur der Laue-Gruppe von **1** die anfängliche Lokalisierung der C-, N- und O-Atome von schlechter Qualität, und die Verfeinerungen verliefen langsam und waren recht instabil. Daher wurde mit einem von uns entwickelten Molekülmechanik-Programm, das sich unter anderem für Polymere eignet,^[16] im Verlauf der Verfeinerung die Geometrie optimiert (um die sich aus sterischen und Packungseffekten zusammensetzende Gesamtenergie des Kristalls zu minimieren). Nach unserer Erfahrung^[17] beeinflußt die unvollständige Parametrisierung des Metall-Kraftfelds die Geometrie der Kristallpackung nur unwesentlich, sofern die Positionen der Metallatome in ihren experimentell ermittelten Positionen fixiert sind. Tatsächlich lieferte die Eingabe der optimierten Koordinaten in das GSAS-Programm^[18] einen R_{wp} -Wert von nur 0.09, der ein sehr guter Ausgangspunkt für die abschließenden Verfeinerungen gegen die Pulverdaten war (mit einigen intramolekularen Einschränkungen bei den pymo-Ringen).

Die Kristallstrukturbestimmung^[19] führte überraschenderweise zur Formulierung von **1** als Kristallphase mit separaten Hexameren (Abb. 1 a) und helicalen Polymeren (Abb. 1 b) im Verhältnis 1:2. Die digonal koordinierten Kupferatome sind

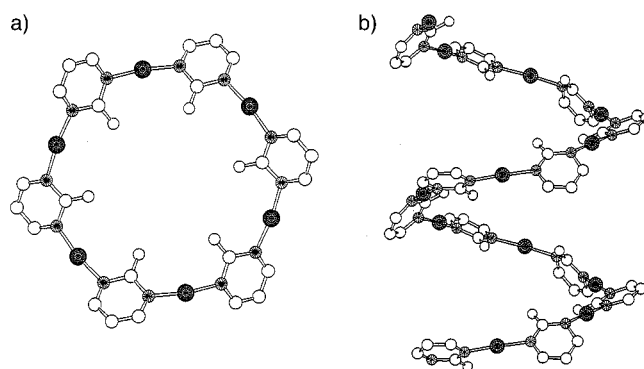


Abb. 1. a) Das $[\text{Cu}(\text{pymo})]_6$ -Hexamer und b) Ausschnitt aus der unendlichen Helix von $[\text{Cu}_2(\text{pymo})_2]_n$.

an zweizählige N,N' -pymo-Liganden gebunden (N7-Cu1-N8 $177(1)$, N24-Cu13-N26 $174(1)$, N25-Cu12-N27 $175(1)^\circ$).^[20] Daher ist es besser, **1** als $1/6[\text{Cu}(\text{pymo})]_6 \cdot 1/n[\text{Cu}_2(\text{pymo})_2]_n$ -Addukt zu beschreiben (stöchiometrisch im Einklang mit der ursprünglichen Formulierung $[\text{Cu}(\text{pymo})]$). Die Helices enthalten pro Windung sechs $\text{Cu}(\text{pymo})$ -Monomere (mit einer Ganghöhe von 9.79 \AA) – d.h., sie weisen den seltenen (nicht kristallographischen) 6_1 - (oder 6_5 -) Charakter^[21] auf – und druchdringen einander in starkem Maße; jede Helix ist trigonal von drei Helices entgegengesetzter Chiralität

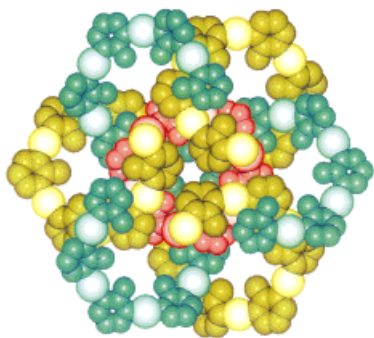


Abb. 2. Darstellung der Packung von **1**, Ansicht entlang [001]. Helices unterschiedlicher Polarität sind in verschiedenen Farben (gelb und grün) dargestellt. Innerhalb dieser trigonalen Packung von Helices beherbergt der geschlossene Hohlraum um den Ursprung das $[\text{Cu}(\text{pymo})]_6$ -Hexamer (rot).

tät umgeben (Abb. 2). Diese trigonale Packung (Hexagonalitätswert $H = 1.73$), die für heterochirale Helices typisch ist, wird durch ein großes Maß an gegenseitiger Durchdringung favorisiert.^[22] Erwähnenswert ist, daß die angrenzenden Helices um ungefähr ein Drittel (und nicht um die Hälfte) ihrer Ganghöhe verschoben sind. Im Raum, der bei der Zusammenlagerung sechs angrenzender Helices bleibt, bildet sich ein geschlossener Hohlraum (Abb. 3), dessen Größe und

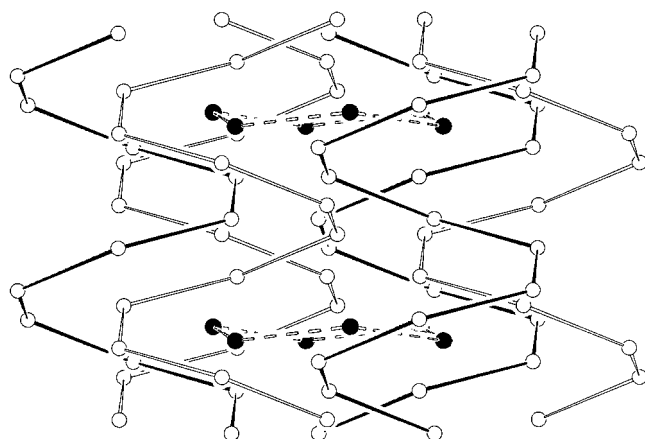


Abb. 3. Schematische Darstellung des *pseudo*-Kanals, der durch sechs benachbarte Helices gebildet wird und die $[\text{Cu}(\text{pymo})]_6$ -Hexamere enthält; Ansicht entlang [010] (die vertikale Achse ist [001], ausgefüllt und nichtausgefüllt dargestellte Helices haben entgegengesetzte Polarität). Dieser Kanal erweitert sich in periodischen Abständen um die Hexamere herum und verengt sich wieder ober- und unterhalb.

Form hervorragend zu der des cyclischen Hexamers $[\text{Cu}(\text{pymo})]_6$ passen.^[23] Daher gibt es, wenn die Hexamere diesen Raum ausfüllen, keine anderen (dem Lösungsmittel zugänglichen) Hohlräume in der Packung der Helices von **1**. Die helicale Natur des polymeren Teils von **1** ähnelt stark der von Poly(*m*-phenylen)^[24] und dem polyheterocyclischen Strang, über den Lehn et al. berichteten.^[25] Unsere Befunde bestätigen daher, daß *meta*-koordinierende aromatische Einheiten (direkt verknüpft oder über lineare Spacer wie die Cu^{I} -Atome in **1** verbunden) bei ihren offenen Oligomeren und Polymeren bevorzugt helical angeordnet sind.^[26]

Interessanterweise sind alle nicht durch Liganden unterstützten Cu-Cu-Bindungen zwischen benachbarten Helices ($\text{Cu}12\text{-Cu}13$ 2.69(1) Å) viel kürzer als jene zwischen den Helices und Oligomeren ($\text{Cu}1\text{-Cu}13$ 2.96(1), $\text{Cu}1\text{-Cu}12$ 4.36(1) Å) und liegen deutlich unterhalb des Bereiches, der in einigen verwandten Verbindungen festgestellt wurde.^[3a] Unseres Wissens nach sind diese Abstände die kürzesten, die bislang in Abwesenheit verbrückender Liganden festgestellt wurden. Dies zeigt entweder, daß die Kupplung von Helices an diese Zapfen die treibende Kraft für die Bildung der Hohlräume sein könnte oder daß die den Oligomeren eigene Gestalt die Aneinanderlagerung der Helices erzwingt. Diese Aneinanderlagerung bietet Beweise für eine Beziehung zwischen dem Intermetallabstand und der Farbe der Verbindung: Alle Analoga der allgemeinen Formel $[\text{CuL}]_n$ (L = Diazol-Monoanion) sind weiß und weisen längere Abstände (> 2.96 Å) auf.^[3a] Dagegen ist **1** gelb – wie auch $[\text{Cu}(\text{Hpz}^*)]_3$ ($\text{Hpz}^* = 2\text{-}[3(5)\text{-Pyrazolyl}]\text{pyridin}$; 2.90 Å) und $[\text{Cu}(\text{bmip})]_2[\text{ClO}_4]_2$ ($\text{bmip} = 2,6\text{-Bis}(1\text{-methylimidazol-2-yl})\text{pyridin}$; 2.82 Å)^[27] – während das $[\text{Cu}(\text{dpad})]_3$ -Trimer ($\text{dpad} = 1,5\text{-Ditolyl-1,4-pentaazadien-3-id}$) aufgrund sehr kurzer intramolekularer Abstände (2.35 Å) auch in Lösung rot ist.^[28]

Im Hinblick auf Metalldiazolate ist unsere Strukturuntersuchung insofern neuartig, als daß 1) erstmals nicht entartete (d.h. nicht 2_1-) Helices beobachtet wurden und 2) die $[\text{Cu}(\text{pymo})]_6$ -Einheit eine einzigartige, hochsymmetrische Konformation (S_6) aufweist.^[4, 29] Insbesondere die Tatsache, daß ein Polymer und eines seiner cyclischen Oligomere auf geordnete Weise im selben Kristallgerüst nebeneinander auftreten, ist bisher auf keinem Gebiet der Chemie beschrieben worden.^[30] Da sich solche Koordinationspolymere mit labilen Metall-Stickstoff-Bindungen selten lösen, ohne zu depolymerisieren, ist es sehr unwahrscheinlich, daß in Lösung hexamere und polymere Moleküle von **1** vorliegen. Daher kann man die schnelle und einzigartige Bildung von **1** im festen Zustand nur durch einen sehr selektiven Selbsterkennungsprozeß an der Grenzfläche Kristall/Lösung erklären, der die Bildung der Kristallphase, aber nicht die der individuellen separaten Bausteine vorantreibt. Das bedeutet, daß der Prozeß der Bildung von Kristallisationskeimen gleichzeitig die Kinetik der Kristallisation als auch die Art der Produkte kontrolliert. Es ist daher möglich, daß der Verbindung **1** ähnliche Mischphasen im Reich der „kate-nierten“ Koordinationsverbindungen nicht selten sind, wenn ein geeigneter Kern gebildet wird.^[31]

Eingegangen am 22. Juni 1998 [Z12029]

Stichwörter: Cyclooligomerisierungen • Kupfer • Polymere • Röntgenbeugung • Strukturaufklärung

- [1] G. LaMonica, G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 46, 151–238, zit. Lit.
- [2] N. Masciocchi, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4643–4650.
- [3] N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G. A. Ardizzoia, G. LaMonica, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7668–7676; N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G. A. Ardizzoia, G. LaMonica, *J.*

- Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1671–1675; N. Masciocchi, P. Cairati, A. Sironi, *Powder Diffr.* **1998**, *13*, 35–40; G. A. Ardizzoia, S. Cenini, G. LaMonica, N. Masciocchi, A. Maspero, M. Moret, *Inorg. Chem.* **1998**, 4284–4292.
- [4] N. Masciocchi, E. Corradi, M. Moret, G. A. Ardizzoia, A. Maspero, G. LaMonica, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5648–5650.
- [5] M. Quiros, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 1236–1238.
- [6] Wir haben auch das „[Au(pymo)]“-Analogon hergestellt, aber wir waren trotz seiner offensichtlich polykristallinen Natur nicht in der Lage, aus dem recht komplexen XRPD-Muster seine Struktur zu bestimmen. Jedoch können wir leicht ausschließen, daß es mit $[\text{Ag}(\text{pymo})]_n$ oder **1** isomorph ist.
- [7] **1**: IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ = 1614 (s), 1590 (s), 1368 (s), 1356 (s), 1280 (s), 1268 (s), 1130 (m), 1089 (m), 1043 (m), 1002 (w), 973 (w), 798 (s), 771 (m), 764 cm^{-1} (m).
- [8] A. K. Cheetham in *Rietveld Method* (Hrsg.: R. A. Young), Oxford University Press, New York, **1993**; K. D. M. Harris, M. Tremayne, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2554–2560; J. I. Langford, D. Louër, *Rep. Prog. Phys.* **1996**, *59*, 131–234; D. M. Poojary, A. Clearfield, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 414–422.
- [9] G. A. Ardizzoia, G. LaMonica, M. Moret, N. Masciocchi, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367–370.
- [11] P. M. De Wolff, *J. Appl. Crystallogr.* **1968**, *1*, 108–113.
- [12] G. S. Smith, R. L. Snyder, *J. Appl. Crystallogr.* **1979**, *12*, 60–65.
- [13] Y. Le Page, *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, *15*, 255–259; A. K. Spek, *J. Appl. Crystallogr.* **1988**, *21*, 578–579.
- [14] A. D. Mighell, A. Santoro, *J. Appl. Crystallogr.* **1975**, *8*, 372–377.
- [15] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452.
- [16] P. L. Mercandelli, M. Moret, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2563–2569.
- [17] E. Corradi, N. Masciocchi, G. Palyi, R. Ugo, A. Vizi-Orosz, C. Zucchi, A. Sironi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4651–4655; N. Masciocchi, F. Ragaini, S. Cenini, A. Sironi, *Organometallics* **1998**, *17*, 1052–1057.
- [18] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, LANSCE, MS-H805, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, **1990**.
- [19] a) Kristallstrukturdaten von **1**, $\text{C}_4\text{H}_3\text{CuN}_2\text{O}$: M_r = 158.62, trigonal, Raumgruppe $R\bar{3}$, $a = b = 27.581(1)$, $c = 9.7870(6)$ Å, $V = 6447.8(5)$ Å³, $Z = 54$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.206 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 53.61 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 4210$; $R_{\text{wp}} = 0.052$, $R_p = 0.032$, $\chi^2 = 3.80$ für 107 Parameter, 84 Restriktionen; auf einem Rigaku-D-III/MAX-Pulverdiffraktometer mit Soller-Blenden und einem Sekundärstrahl-Graphitmonochromator wurden im Bereich $8 < 2\theta < 89^\circ$ (1173 Reflexe, $R_F = 0.067$) 4051 Datenpunkte gesammelt; eingesetzte Optiken: DS/AS/RS 1.0/1.0/0.3°, θ : 2θ -Schritt-Scan, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, $t = 12 \text{ s}$ pro Schritt. Die Struktur wurde durch Patterson-Methoden, Differenz-Fourier-Transformation und geometrische Modellierung gelöst und mit GSAS^[18] verfeinert. Die C–C- (1.35 Å), C–N- (1.35 Å), C–O- (1.20 Å), und C–H-Bindungslängen (0.95 Å) und die Winkel des pymo-Rings (120°) wurden auf die angegebenen Werte beschränkt. Die verfeinerten isotropen thermischen Parameter (U_{iso}) für Kupfer und die leichteren Atome betrugen 0.057(1) bzw. 0.077(1) Å². Das abschließende Rietveld-Verfeinerungsdiagramm ist in Abbildung 4 gezeigt. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101957“ 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).
- [20] Die Nummern der Atome beziehen sich auf deren Reihenfolge in der beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Tabelle der gebrochenen Atomkoordinaten.^[19b]
- [21] Neuere Beispiele: S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 652–653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 636–637; M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, W. S. Li, M. Schroeder, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2421–2423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2327–2329.
- [22] S. V. Meille, G. Allegra, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7764–7769.

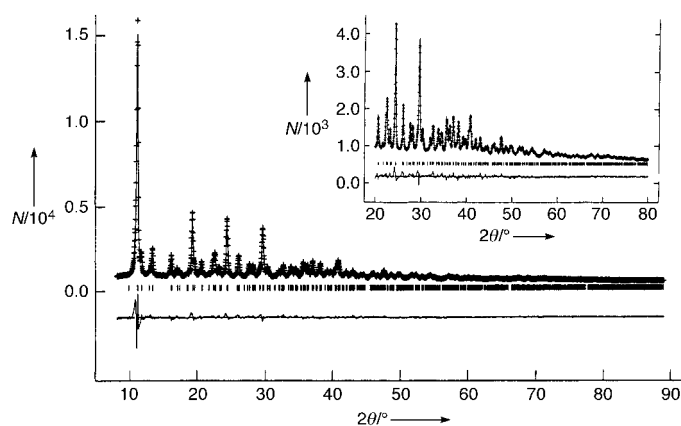


Abb. 4. Rietveld-Verfeinerungsdiagramm im Bereich $8 < 2\theta < 89^\circ$ ($\lambda = 1.5405 \text{ Å}$). Die Peakmarkierungen und das Differenzdiagramm sind unten dargestellt. Der Einschub zeigt vergrößert den Bereich größerer Winkel. N = Zahl der Ereignisse.

- [23] Heterochirale Helices alleine könnten sich ohne Hohlräume, aber mit einer kleineren Ganghöhe (ca. 6.50 Å) bei gleicher Dichte in der gleichen Raumgruppe zusammenlagern.
- [24] D. J. Williams, H. M. Colquhoun, C. A. O'Mahoney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1643–1644.
- [25] G. S. Hanan, J. M. Lehn, N. Kyritsakas, J. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 765–766.
- [26] A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 65–71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 63–68.
- [27] K. Singh, J. R. Long, P. Stavropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2942–2943; R. F. Carina, G. Berardinelli, A. F. Williams, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1483–1485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1463–1465.
- [28] J. Beck, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 419–420; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 409–410.
- [29] R. G. Raptis, H. H. Murray III, J. P. Fackler, Jr., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 737–739; H. H. Murray III, R. G. Raptis, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 26–31.
- [30] Formal gesehen enthält auch NaCD_3 (E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockroft, A. N. Fitch, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 728–729; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 650–652; E. Weiss, S. Corbelin, J. K. Cockroft, A. N. Fitch, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1629–1634) oligomere (in diesem Fall Tetramere) und polymere Ketten. Aufgrund kurzer intermolekularer Na–C-Abstände zwischen den beiden Struktureinheiten ist dieser Unterschied allerdings nicht so deutlich.
- [31] Tatsächlich ergab eine Einkristall-Strukturanalyse mit $[\text{Ag}(\text{pyridazin})]\text{NO}_3$, daß sowohl Dimere als auch 2_1 -helicale Polymere vorliegen: L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **1998**, im Druck.