

[Zn₂(thf)₂(EtZn)₆Zn₄(μ₄-O)(tBuPO₃)₈]: ein zwölfkerniges Zinkphosphonat-Aggregat mit einem zentralen Zn₄(μ₄-O)-Baustein**

Yu Yang, Jiri Pinkas, Mathias Noltemeyer,
Hans-Georg Schmidt und Herbert W. Roesky*

Professor Helmut Werner zum 65. Geburtstag gewidmet

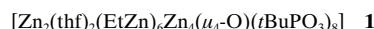
Auf dem zur Zeit sehr intensiv untersuchten Gebiet der porösen Materialien sind Zinkphosphate und -phosphonate wichtige Forschungsprojekte. Diese Materialien können als Molekularsiebe, größten- sowie formselektive Katalysatoren, Adsorbentien, Ionenaustauscher und Matrizen für elektronische und optische Bauteile dienen. Zinkphosphate weisen eine große strukturelle Vielfalt auf und haben in den meisten Fällen ein dreidimensionales Gitter.^[1] Es existieren sogar chirale Zinkphosphate^[2] und solche mit großporigen Strukturen und geringer Dichte.^[3] 1996 wurde über einen neuen Typ von M₃Zn₄O(PO₄)₃-Verbindungen (M = Alkalimetall) mit einem Zn₄(μ₄-O)-Zentrum berichtet.^[4] Darüber hinaus gibt es Zinkphosphate mit Schicht-^[5] oder Kettenstrukturen,^[3d, 5a,b, 6] und in seltenen Fällen kommen sie auch molekular vor. Eines der beiden molekularen Zinkphosphate enthält achtgliedrige $[\{Zn(\mu_2-O)_2PO_2\}_2]$ -Einheiten,^[3b] das andere ein $[Zn_4(\mu_4-O)\{(\mu_2-O)_2PO_2\}_4]$ -Gerüst.^[6b]

Im Unterschied dazu weisen die meisten Zinkphosphonate eine Schichtstruktur auf, in die organische Moleküle eingelagert werden können.^[7, 8] Durch Variation des Restes R am Phosphonat in bezug auf Funktionalität und sterischen Anspruch gelang es, die Art der Vernetzung zu kontrollieren und sowohl dreidimensionale als auch kettenförmige Verbindungen zu synthetisieren.^[9]

Untersuchungen von mehrkernigen Zinkkomplexen erstrecken sich auf ihre Verwendung als Polymerisationskatalysatoren, Reagentien in der organischen Synthese, Vorstufen für Materialien auf ZnO-Basis^[10] und Modellverbindungen für aktive Zentren in Zink-Enzymen. Am verbreitetsten sind dabei vierkernige Cluster mit einem sauerstoffzentrierten tetraedrischen Zn₄O-Käfig.^[11] Darüber hinaus gibt es auch noch Strukturtypen auf Basis eines Zn₄O₄-Cubans,^[12] einer linearen Zn₄O₆-Kette^[13] sowie eines achtgliedrigen Zn₄O₄-Rings.^[14] Allerdings konnten bisher erst einige wenige Verbindungen strukturell charakterisiert werden, die mehr als vier Zinkatome enthalten. Das einzige sechskernige Beispiel dafür ist ein trommelförmiges Zn₆O₉-Aggregat.^[15] Siebenkernige Anordnungen gibt es als Zn₇O₈-Dicuban,^[16] verknüpftes Zn₇O₂-Doppeltetraeder^[17] oder Zn₇O₁₂N₁₂-Gerüst in Form eines sechseckigen Sterns.^[18]

Wir berichten hier über die Synthese sowie die strukturelle und spektroskopische Charakterisierung des zwölfkernigen

Zinkphosphonat-Aggregats **1**, das einen zentralen Zn₄(μ₄-O)-Baustein aufweist. Bei der Reaktion von *tert*-Butylphosphon-



säure in THF mit ZnEt₂ in Toluol im Molverhältnis 1:1.5 erhält man **1** in Form farbloser Kristalle (Ausbeute 27%). Das ³¹P-NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches enthält Signale für mehrere Produkte. Davon ist **1** das Hauptprodukt; es zeichnet sich durch vier gleich intensive Signale im Spektrum aus (Abbildung 1).

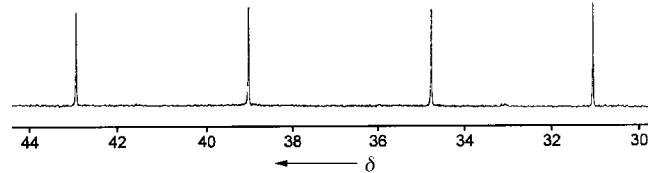


Abbildung 1. ³¹P-NMR-Spektrum von **1**.

Daß das Aggregat **1** nicht nur in Lösung, sondern auch im festen Zustand vier chemisch nicht äquivalente Phosphoratome enthält, läßt sich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegen (Abbildung 2).^[19] Das zwölfkernige Gerüst besteht aus einem zentralen Zn₄(μ₄-O)-Baustein, der von

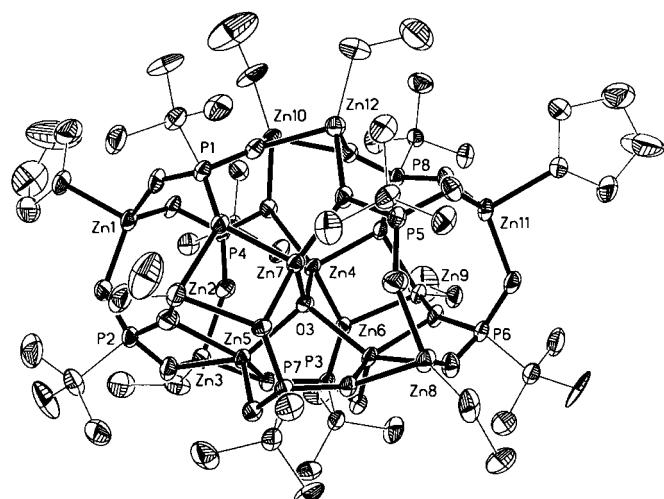


Abbildung 2. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O3-Zn4 1.948(4), O3-Zn5 2.073(4), O3-Zn6 2.072(4), O3-Zn7 1.958(4).

einer Zinkphosphonat-Hülle umgeben ist. Das Aggregat **1** ist annähernd *C*₂-symmetrisch mit einer Pseudo-*C*₂-Achse, die durch das μ₄-O3-Atom im Zentrum verläuft. Es gibt vier Paare äquivalenter tBuPO₃-Gruppen und sechs Paare von Zinkatomen mit chemisch unterschiedlicher Umgebung. Die Hälfte der Zinkatome weist noch eine Ethylgruppe auf, die andere Hälfte enthält keinen organischen Rest. Vier dieser Zinkatome sind tetraedrisch um das zentrale Sauerstoffatom angeordnet; die verbleibenden zwei vervollständigen ihre Koordinationssphäre durch die Sauerstoffatome der THF-Liganden. Zwei Zinkatome haben eine fünffach koordinierte Umgebung, wohingegen die restlichen vierfach koordiniert sind.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Y. Yang, Dr. J. Pinkas, Dr. M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-37077 Göttingen
Fax: (+49) 551-393-373
E-mail: hroesky@gwdg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. J.P. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium.

Interessanterweise ist das P:Zn-Verhältnis in **1** dasselbe, das auch bei der Reaktionsführung eingesetzt wurde (P:Zn = 1:1.5). Somit enthält **1** gegenüber den gängigen zweiwertigen Metallphosphonaten einen Überschuß an Zink. Dies kommt dadurch zustande, daß Zn-O-Zn-Bindungen und sowohl μ_3 -O als auch μ_4 -O-Brücken vorhanden sind.^[20] Die Abstände zwischen Phosphor und μ_2 -O (1.499(5)–1.527(5) Å) und μ_3 -O (1.531(5)–1.569(5) Å) liegen in einem relativ engen Bereich, während die entsprechenden Zn-O-Abstände weiter gestreut sind: Zn- μ_2 -O 1.891(5)–1.990(5) Å, Zn- μ_3 -O 1.971(4)–2.291(5) Å und Zn- μ_4 -O 1.948(4)–2.073(4) Å. Das Auftreten des Sauerstoffatoms mit μ_4 -Umgebung kann nicht auf Spuren von Wasser zurückgeführt werden, da es sich bei **1** um das in relativ hoher Ausbeute entstandene Hauptprodukt handelt. Wir vermuten, daß unter Einwirkung von ZnEt₂ Phosphonsäure unter Wasserabspaltung zum Anhydrid (*t*BuPO₂)₃ reagiert. Ein Signal im ³¹P-NMR-Spektrum des Rohproduktes (δ = 31.18) bestätigt diese Vermutung, da diese chemische Verschiebung Literaturwerten für (*t*BuPO₂)₃ entspricht.^[21]

Bei dem hier vorgestellten Aggregat **1** handelt es sich um das größte bisher synthetisierte mehrkernige Zink-Gerüst. Es weist mehrere interessante Strukturmerkmale auf: Zn-O-Zn-Bindungen, drei- und vierfach koordinierte Sauerstoffatome und ein P:Zn-Verhältnis von 1:1.5. Am bedeutendsten ist, daß **1** etliche reaktive Zentren enthält, die dazu genutzt werden könnten, die Verbindung als Vorstufe für poröse Materialien einzusetzen.

Experimentelles

Eine Lösung von *tert*-Butylphosphonsäure (0.44 g, 3.2 mmol) in THF (10 mL) wird bei –78 °C tropfenweise zu einer Lösung von ZnEt₂ (4.3 mL, 1.1M in Toluol) in Toluol (10 mL) gegeben. Die resultierende Lösung läßt man langsam auf Zimmertemperatur erwärmen, röhrt noch 6 h und engt dann auf 5 mL ein. Über Nacht bildet sich ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert wird. Die klare Lösung läßt man bei Zimmertemperatur zwei Monate stehen, wobei sich farblose Kristalle von **1** bilden (0.22 g, Ausbeute: 27%), die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind: **1**: Schmp. >270 °C (Zers.); ¹H-NMR (250.1 MHz, C₆D₆/[D₂]THF 1:3): δ = 0.15 (m; ZnCH₂), 0.75 (m; CH₃), 1.14 (m; *t*BuP), 1.55 (m; THF), 2.14 (s; CH₃C₆H₅), 3.44 (m; THF), 7.0 (m; CH₃C₆H₅); ³¹P-NMR (101.3 MHz, C₆D₆/[D₂]THF 1:3): δ = 42.94, 39.04, 34.75, 31.04 (s, 1:1:1:1); IR (Nujol): ν = 1603 vw, 1496 w, 1476 s, 1394 m, 1262 m, 1232 m, 1171 vs, 1139 vs, 1093 vs, 1055 s, 1021 m, 982 s, 955 vs, 921 m, 881 m, 834 s, 802 w, 734 m, 675 vs, 615 s, 586 m, 529 m, 509 m, 465 w, 454 w cm^{−1}; Elementaranalyse: (THF und Toluol werden durch Trocknen im Vakuum entfernt): ber. für C₄₄H₁₀₂O₂₅P₈Zn₁₂ (2063.51): C 25.61, H 4.98; gef.: C 25.86, H 5.25 %.

Eingegangen am 5. August 1998 [Z12251]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 664–666

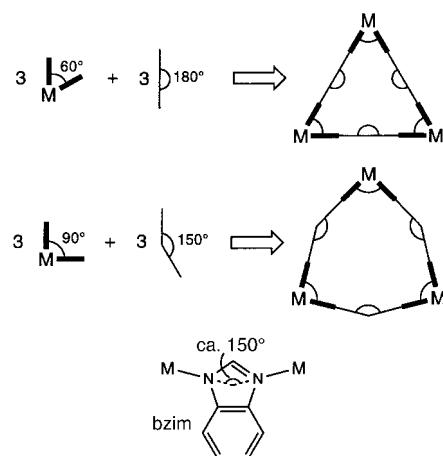
Stichwörter: Käfigverbindungen • Phosphonatkomplexe • Zink

[1] a) X. Bu, P. Feng, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 210; b) P. Feng, X. Bu, G. D. Stucky, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1911; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1745; c) T. E. Gier, G. D. Stucky, *Nature* **1991**, *349*, 508; d) T. M. Nenoff, W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 378; e) W. T. A. Harrison, T. E. Gier, K. L. Moran, J. M. Nicol, H. Eckert, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 27; f) T. Song, J. Xu, Y. Zhao, Y. Yue, Y. Xu, R. Xu, N. Hu, G. Wei, H. Jia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1171.

- [2] W. T. A. Harrison, T. E. Gier, G. D. Stucky, R. W. Broach, R. A. Bedard, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 145.
[3] a) W. T. A. Harrison, L. Hannoman, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 663; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 640; b) W. T. A. Harrison, L. Hannoman, *J. Solid State Chem.* **1997**, *131*, 363; c) W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, *Chem. Commun.* **1996**, 2771; d) W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1837.
[4] W. T. A. Harrison, R. W. Broach, R. A. Bedard, T. E. Gier, X. Bu, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 691.
[5] a) W. T. A. Harrison, Z. Bircsak, L. Hannoman, *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 148; b) W. T. A. Harrison, Z. Bircsak, L. Hannoman, Z. Zhang, *J. Solid State Chem.* **1998**, *136*, 93; c) Y. Ortiz-Avila, P. R. Rudolf, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2137; d) S. Natarajan, M. P. Attfield, A. K. Cheetham, *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 229.
[6] a) W. T. A. Harrison, T. M. Nenoff, T. E. Gier, G. D. Stucky, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5395; b) C. G. Lugmair, T. D. Tilley, A. L. Rheingold, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 339; c) P. Reinert, N. Z. Logar, J. Patarin, V. Kaucic, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1998**, *35*, 373.
[7] a) K. J. Martin, P. J. Squattrito, A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 7; b) K. J. Frink, R.-C. Wang, J. L. Colon, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1438; c) D. M. Poojary, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11278.
[8] a) G. Cao, H. Lee, V. M. Lynch, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2781; b) G. Cao, T. E. Mallouk, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1434.
[9] a) S. Drumel, P. Janvier, P. Barboux, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 148; b) S. Drumel, P. Janvier, D. Deniaud, B. Bujoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1051; c) F. Fredoueil, V. Penicaud, M. Bujoli-Doeuff, B. Bujoli, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4702.
[10] a) S. Jain, T. T. Kodas, M. Hampden-Smith, *Chem. Vap. Deposition* **1998**, *4*, 51; b) J. Auld, D. J. Houlton, A. C. Jones, S. A. Rushworth, M. A. Malik, P. O'Brien, G. W. Critchlow, *J. Mater. Chem.* **1994**, *4*, 1249.
[11] F. A. Cotton, L. M. Daniels, L. R. Falvello, J. H. Matonic, C. A. Murillo, X. Wang, H. Zhou, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *266*, 91.
[12] a) H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2046; b) M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3379.
[13] Y. Kai, M. Morita, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1631.
[14] F. H. van der Steen, J. Boersma, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1991**, *10*, 2467.
[15] S. Uhlenbrock, R. Wegner, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3731.
[16] a) M. L. Ziegler, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 905; b) M. Ishimori, T. Hagiwara, T. Tsuruta, Y. Kai, N. Yasuoka, N. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1165.
[17] a) D. Attanasio, G. Dessy, V. Fares, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 28; b) N. Lalioti, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. E. Aliev, S. P. Perlepes, I. P. Gerolanthassis, E. Manessi-Zoupa, *Chem. Commun.* **1998**, 1513.
[18] M. Tesmer, B. Mueller, H. Vahrenkamp, *Chem. Commun.* **1997**, 721.
[19] Kristallstrukturanalyse von **1**: C_{62.5}H₁₃₀O₂₇P₈Zn₁₂ (**1**·1.5C₇H₈), M_r = 2345.86, triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$, a = 15.049(10), b = 15.178(10), c = 24.89(2) Å, α = 72.89(2), β = 75.54(3), γ = 62.51(4)°, V = 4777(6) Å³, Z = 2, $\rho_{\text{ber.}}$ = 1.631 g cm^{−3}, $F(000)$ = 2402, λ = 0.71073 Å, T = 150 K, $\mu(\text{MoK}\alpha)$ = 31.51 cm^{−1}, min./max. Transmission 0.1871/1.3654, Kristallabmessungen: 0.80 × 0.50 × 0.40 mm³, $3.59^\circ \leq \Theta \leq 25.13^\circ$; von den 16331 Reflexen sind 13156 unabhängig ($R_{\text{int.}}$ = 0.0753). Für die abschließende Verfeinerung der 1023 Parameter wurden keine Restraints verwendet. Die R -Werte waren: $R1 = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o = 0.0467$ für $I > 2\sigma(I)$ und $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2} = 0.1292$ für alle Daten; max./min. Restelektronendichte: 0.990/–0.782 e Å^{−3}. Die Elementarzelle enthält zwei Moleküle von **1** und drei Moleküle Toluol, von denen eines bezüglich des Inversionszentrums fehlgeordnet ist. Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Siemens-Stoe-AED-2-Vierkreisdiffraktometer durchgeführt. Der Kristall wurde mit einem inerten Öl benetzt und dann schnell im Stickstoffstrom abgekühlt.^[22] Die Struktur von **1** wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-97)^[23] und gegen F^2 verfeinert.^[24] Eine empirische Absorptionskorrektur wurde angewendet.^[25] Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell behandelt. Die kristallographischen Daten

(ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-102564“ 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] a) T. Song, M. B. Hursthouse, J. Chen, J. Xu, K. M. A. Malik, R. H. Jones, R. Xu, J. M. Thomas, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 679; b) X. Bu, P. Feng, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* **1996**, *125*, 243.
- [21] S. Fuchs, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **1995**, *50*, 855. Für das $(t\text{BuPO}_2)_3$ wurde auch ein AB_2 -Spinsystem angegeben: K. Diemert, W. Kuchen, W. Poll, F. Sandt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1*, 361.
- [22] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [23] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, *Program for Structure Solution*, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, *Program for Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [25] S. Parkin, B. Moezzi, H. Hope, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 53.



Schema 1. Strategien zur Synthese makrocyclischer Trimere mit Metallatomen an den Scheitelpunkten.

Gezielte Selbstorganisation von Makrocyclen mit drei Metallzentren und Benzimidazol als nichtlinearem Brückenglied: Kristallstruktur eines lumineszierenden Platin(II)-Cyclotrimers**

Siu-Wai Lai, Michael Chi-Wang Chan,* Shie-Ming Peng und Chi-Ming Che*

Die Selbstorganisation mono- und polycyclischer Übermoleküle ist ein anspruchsvolles, aber auch ergiebiges Forschungsgebiet.^[1] Hinsichtlich Metallamakrocyclen mit einem Hohlraum versuchte man bisher den Aufbau molekularer Quadrate,^[2] dreieckige Anordnungen blieben dagegen weitgehend unerforscht. Sind die Bauelemente genügend starr, kann man theoretisch aus drei Untereinheiten, in denen jeweils beide Bindungsarme einen Bißwinkel von 60° bilden, und drei linearen Verbindungselementen ein gleichseitiges Dreieck aufbauen (Schema 1). In der Praxis ist der Zugang zu den ersten Bauelementen bei Metallzentren schwierig, jedoch durchaus möglich mit einer Reihe zweizähniger Liganden, die dann in Verbindung mit linearen, zweifach koordinierten oder *trans*-konfigurierten Metallbrücken Trimere bilden.^[3] Es konnten bereits dreieckige Makrocyclen mit Metallzentren an den Ecken synthetisiert werden, die über 4,4'-Bipyridin,^[4] 2,2'-Bipyrazin,^[5] 1,3-Bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)benzol^[6] oder Nucleinbasen^[7] verbrückt waren. Die

in diesen Reaktionen erhaltenen Selektivitäten sind aus geometrischen Gründen (Ligandenflexibilität, Winkelspannung am Metallzentrum) und weil die Liganden in mehrfacher Weise chelatisieren können, allerdings nur mäßig, und man erhält oft ein Produktgemisch.

Wir schlagen nun für die Herstellung eines Makrocyclus mit drei Metallzentren eine *ligandengesteuerte* Synthese mit bzim (bzim = N-Anion von Benzimidazol) als starre, nichtlineare Brücke vor. Wenn man drei dieser Brückenglieder, deren Arme einen Winkel von 150° einschließen, mit rechtwinkligen Eckgliedern (d. h. *cis*-Bindungsstellen in quadratisch-planar und oktaedrisch umgebenen Metallzentren) kuppelt, kann man ein cyclisches Trimer erwarten,^[8] wobei die vorgegebene Geometrie und die eindeutig festgelegte Bindungsart des zweizähnigen bzim-Liganden ideal hierfür ist (Schema 1). Wir beschreiben hier nun die von N-deprotoniertem Benzimidazol gesteuerte, hocheffiziente Synthese von lumineszierenden Platin(II)-Trimeren.

Durch Umsetzung der lumineszierenden cyclometallierten Pt^{II}-Vorstufen $[\text{Pt}(\text{thpy})(\text{Hthpy})\text{Cl}]^{[9a]}$ (Hthpy = 2-(2-Thienyl)-pyridin) und $[\text{nBu}_4\text{N}][\text{Pt}(\text{bzqn})\text{Cl}_2]^{[9b]}$ (Hbzqn = 7,8-Benzochinolin) mit Natriumbenzimidazolat erhält man $[\{\text{Pt}(\text{thpy})(\text{bzim})\}_3]$ **1** und $[\{\text{Pt}(\text{bzqn})(\text{bzim})\}_3]$ **2** als orangefarbene bzw. gelbe, kristallinen Feststoff in hohen Ausbeuten (80–90%). In den FAB-Massenspektren lassen sich die beiden Molekülionen für die erwarteten Cluster von **1** und **2** bei m/z 1417 bzw. 1471 beobachten. Daß **1** ein Trimer ist, wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt.^[10] In der Molekülstruktur von **1** (Abbildung 1) bilden die $[(\text{thpy})\text{Pt}]$ -Einheiten die Ecken und die Benzimidazolat-Einheiten die Kanten. Die leicht verzerrte quadratisch planare Geometrie um die Platinzentren wird jeweils vom N- und vom *ortho*-C-Atom des thpy-Liganden und von zwei N-Atomen aus zwei bzim-Brücken aufgespannt. Die entsprechenden interatomaren Abstände der N-C-N-Gruppen der bzim-Einheiten (Mittelwert: 1.33 Å) deuten auf eine beträchtliche Delokalisierung als Folge der N-Depronierung hin. Die drei N-Pt-N-Winkel im Makrocyclus ($87.8(3)$ – $89.0(3)^\circ$) zeugen von einer nur minimalen Spannung, ganz im Gegensatz zu den Dreiecken, die Fujita mit dem Liganden 4,4'-Bipyridin vorgeschlagen hat.^[4] Die Pt-N(bzim)-Wechselwirkungen liegen außerhalb der Ebene der

[*] Prof. C.-M. Che, Dr. M. C.-W. Chan, S. W. Lai
Department of Chemistry, The University of Hong Kong
Pokfulam Road, Hong Kong (China)
Fax: (+852) 2857-1586
E-mail: cmche@hkucc.hku.hk
mcwchan@hkusub.hku.hk

Prof. S.-M. Peng
Department of Chemistry, National Taiwan University
Taipei (Taiwan)

[**] Diese Arbeit wurde von der University of Hong Kong (unter anderem Postdoc-Stipendium für M.C.W.C.) und vom Hong Kong Research Grants Council gefördert.