

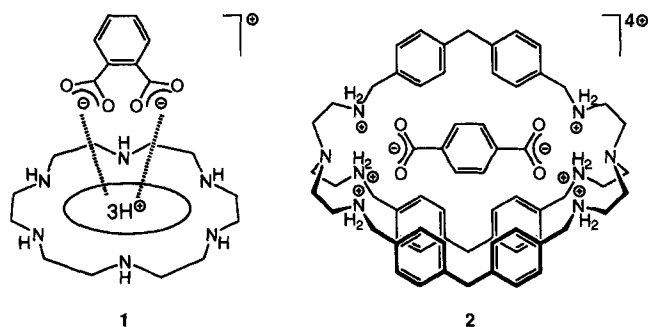
beiden  $z$ -Komponenten weisen auf eine rechteckige Elementarzelle mit den Gitterkonstanten  $a = 5.08$  und  $b = 8.73$  Å hin. Die Modellierung ergab eine Multischichtstruktur (drei Schichten), in der die Moleküle um ca.  $30^\circ$  aus der Vertikalen heraus in  $b$ -Richtung geneigt sind.

- [23] Zur Ableitung eines Strukturmodells wurden die Intensitätsprofile der  $\{0,2\}$ - und  $\{2,0\}$ -Reflexe der Monolagenphase  $\alpha$  (in Abb. 4a nicht gezeigt) verwendet. Die berechnete Intensitätsverteilung dieser Modellstruktur wurde vom Intensitätsprofil des nichtaufgelösten  $\{1,1\}$ -Reflexes abgezogen. Die Restintensität paßte zusammen mit dem aufgelösten  $\{0,2\}$ -Reflex der  $\beta$ -Phase gut zur berechneten Struktur der zuvor bestimmten Doppelschicht (Abb. 3). Es wurde festgestellt, daß die Monoschicht hinsichtlich der Abmessungen ihrer Elementarzelle etwas von der Doppelschicht abweicht:  $a = 5.0$ ,  $b = 7.43$  Å.
- [24] Eine detaillierte Bestimmung der Multischichtstruktur könnte von Berechnungen zur interatomaren potentiellen Energie, wie sie für amphiphile Monoschichtstrukturen durchgeführt wurden [12], profitieren.
- [25] Die Strukturen der  $C_{16}$ -,  $C_{23}$ - und  $C_{30}$ -Diole werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

## Molekulare Erkennung von Terephthalsäure durch supramolekulare Selbstorganisation eines Cyclen-Zn<sup>II</sup>-Komplexes mit Acridin-Seitenarm\*\*

Eiichi Kimura\*, Takuya Ikeda, Mitsuhiko Shionoya und Motoo Shiro

Die selektive molekulare Erkennung von anionischen Substraten ist gegenwärtig von besonderem Interesse. Ein klassisches Beispiel für einen Rezeptor ist eine kationische makrocyclische Polyammonium-Verbindung, die Phthalat unter Bildung des Komplexes **1** aufgrund günstigerer elektrostatischer und Wasserstoffbrückenbindungs-Wechselwirkungen stärker bindet als die  $m$ - und  $p$ -Isomere<sup>[1]</sup>. Weiterhin wurde ein Cryptat **2** be-



schrieben, in dem das in den Hohlraum passende Substrat, das Terephthalsäure-Dianion, durch mehrere Wasserstoffbrückenbindungen sowie durch elektrostatische und hydrophobe Wech-

[\*] Prof. Dr. E. Kimura, T. Ikeda, Dr. M. Shionoya  
Department of Medicinal Chemistry, School of Medicine  
Hiroshima University  
Kasumi 1-2-3, Minami-ku, Hiroshima 734 (Japan)  
Telefax: Int. + 82/257-5324

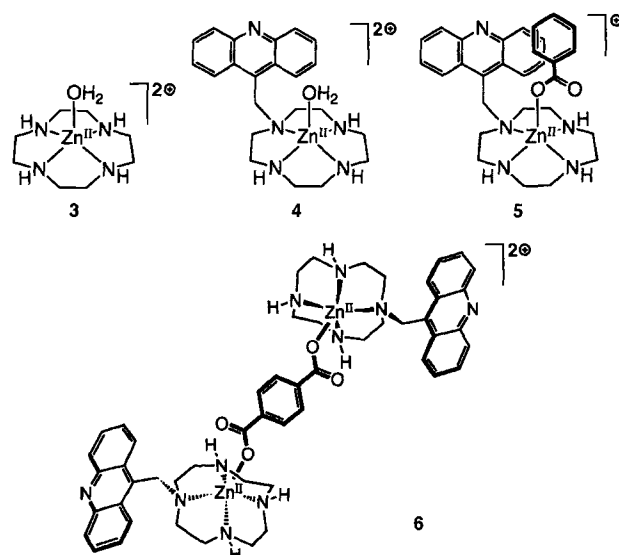
Dr. M. Shiro  
Rigaku Corporation  
Matsubaracho 3-9-12, Akishima, Tokio 196 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur (Grants 04403024 und 06807172), von der Kato Memorial Bioscience Foundation, von der Tokyo Biochemical Research Foundation und von der Japan Science Society (Sasagawa Scientific Research Grant für T. I.) gefördert. Es wurden die NMR-Instrumente und das Computergrafik-System CACH (Tektronix) im Medical Molecules Exploring Center der Hiroshima University verwendet. – Cyclen = 1,4,7,10-Tetraazacyclododecan.

selwirkungen innerhalb des makrobicyclischen Polyammoniumcryptanden gebunden wird<sup>[2]</sup>.

Ein anderer supramolekularer Ansatz für die selektive molekulare Erkennung von Anionen besteht in der Bildung von Aggregaten durch Selbstorganisation von zwei oder mehr molekularen Einheiten aufgrund nichtkovalenter Wechselwirkungen. Sind die Bindungspartner hinreichend komplementär, können sie spontan ein geordnetes Aggregat bilden.

Im Rahmen unserer Arbeiten an Zink(II)-Komplexen von Cyclen, **3**, und von dessen Acridinylderivat, **4**, die ursprünglich zur selektiven Erkennung von Thymin und seinen Derivaten konzipiert worden waren<sup>[3]</sup>, stellten wir eine recht hohe Affinität von **4** zum Benzoat-Ion fest<sup>[4]</sup>, die in wäßriger Lösung zur Bildung eines 1:1-Komplexes **5** führt ( $\log K = 2.25 \pm 0.05$ , Stabilitätskonstante  $K = [5]/([4][\text{Anion}])$   $[M^{-1}]$ , Ionenstärke  $I = 0.10$  M ( $\text{NaNO}_3$ ),  $25^\circ\text{C}$ ). Mit Terephthalsäure (5 mM) bildet **4** (10 mM) in wäßriger Lösung mit 25 mM  $\text{ClO}_4^-$  bei pH = 8.4 [25 mM TAPS-Puffer (TAPS = *N*-Tris(hydroxymethyl)methyl-3-aminopropansulfonsäure)] spontan kristallines **6** in hoher Ausbeute (90 % bezogen auf Terephthalsäure).



Der isolierte Komplex ist aus zwei Einheiten **4** und einem Terephthalat-Ion zusammengesetzt. Er wurde vollständig durch  $^1\text{H}$ -NMR- und IR-Spektroskopie ( $\tilde{\nu} = 1599\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{COO}^-$ ),  $1360$  ( $\text{COO}^-$ )) sowie eine korrekte Elementaranalyse charakterisiert<sup>[5]</sup>.

Zunächst vermuteten wir, daß dieser 2:1-Komplex ausgeprägte  $\pi(\text{Gast})-\pi(\text{Wirt})$ -Stapelwechselwirkungen aufweisen würde. Die Kristallstrukturanalyse von  $6 \cdot \text{BF}_4^- \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[5]</sup> (Abb. 1)<sup>[6]</sup> deutet jedoch auf komplexere Wechselwirkungen hin. Das Zink(II)-Ion ist verzerrt quadratisch-pyramidal von den vier Stickstoffatomen des Cyclens und dem Sauerstoffatom des Terephthalats umgeben ( $\text{O1}^*-\text{Zn1}$  1.946(7),  $\text{O3}^*-\text{Zn2}$  1.906(7) Å). Weitaus interessanter ist die Anordnung der Komplexe untereinander (Abb. 2). Die Gegenionen liegen mittig zwischen zwei Zink(II)-Komplexen und vermindern die Abstoßung zwischen den positiven Ladungen erheblich. Zwei der drei Wassermoleküle befinden sich in der Nachbarschaft der Zink(II)-Ionen, das dritte in der eines Gegenions. Es wird angenommen, daß alle Moleküle der Elementarzelle – zwei Zink(II)-Komplexe, ein Terephthalsäure-Dianion, ein  $\text{ClO}_4^-$ - und ein  $\text{BF}_4^-$ -Ion sowie drei Wassermoleküle – an der Stabilisierung beteiligt sind. Darüber hinaus führen die intermolekularen Wechselwirkungen

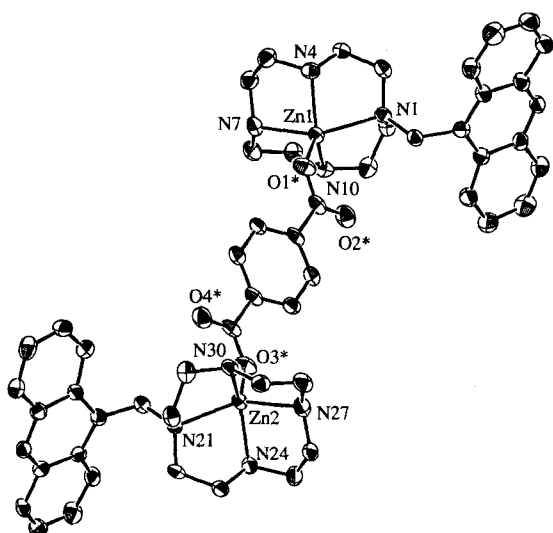


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von  $6 \cdot \text{BF}_4^- \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Ellipsoide für 30% Wahrscheinlichkeit). Der Übersicht halber wurden das Perchlorat-Ion, das Tetrafluoroborat-Ion und drei Wassermoleküle weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Zn1-O1\* 1.946(7), Zn2-O3\* 1.906(7), Zn1-N1 2.283(7), Zn1-N4 2.096(6), Zn1-N7 2.184(8), Zn1-N10 2.099(8), Zn2-N21 2.296(6), Zn2-N24 2.105(6), Zn2-N27 2.184(8), Zn2-N30 2.093(8); O1\*-Zn1-N1 119.8(3), O1\*-Zn1-N4 110.3(3), O1\*-Zn1-N7 101.3(3), O1\*-Zn1-N10 117.4(3), O3\*-Zn2-N21 116.7(3), O3\*-Zn2-N24 113.4(3), O3\*-Zn2-N27 104.7(3), O3\*-Zn2-N30 113.9(3).

zwischen je zwei Acridinresten (kürzester interplanarer Abstand 3.78 Å) und zwischen einem Acridinrest und der Ethyleneinheit eines Cyclenringes (kürzester Abstand 3.40 Å) zu einem hochorganisierten kettenförmigen Aggregat **7** (Schema 1). Die außerordentliche Stabilität dieser supramolekularen Verbindung ist wahrscheinlich der Grund für ihre extrem geringe Löslichkeit in Wasser. Bei Versuchen, die Stabilitätskonstante durch potentiometrische Titration zu bestimmen, fiel der 2:1-Komplex unmittelbar nach Zugabe des Titranden aus.

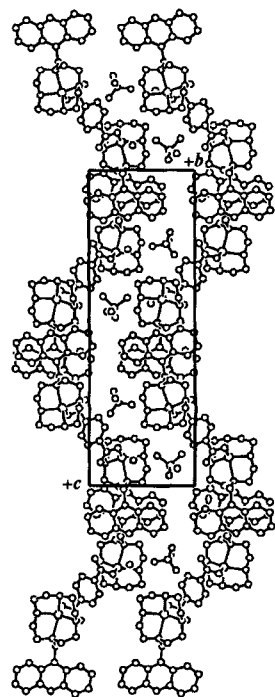
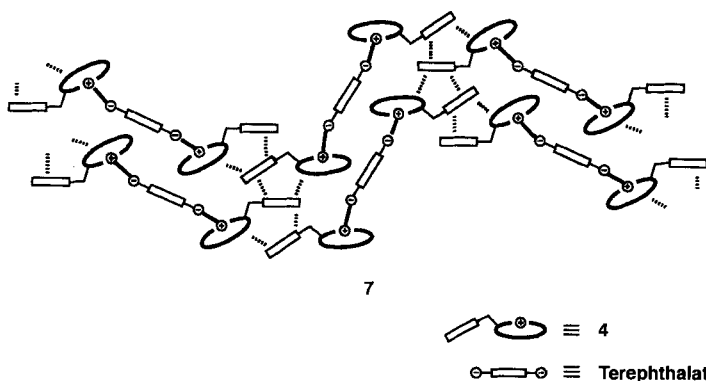


Abb. 2. Anordnung des Komplexes  $6 \cdot \text{BF}_4^- \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  im Kristall. Blick entlang der kristallographischen Achse a.

Wegen der Neigung von **6** zur Selbstorganisation zum in Wasser unlöslichen Supramolekül **7** sollte die Trennung von Terephthalat von seinen Isomeren Phthalat und Isophthalat möglich sein. Zunächst wurden unabhängig voneinander die 2:1-Komplexe von Phthalat und Isophthalat mit **4** hergestellt, wie für Terephthalat beschrieben. Beide sind in wässriger Lösung lange ohne Niederschlagsbildung haltbar. Die Isomerentrennung wurde folgendermaßen getestet: 0.4 mL einer wässrigen Lösung von 20 mM **4** · 2NO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>(18)</sup> wurden zu 0.4 mL einer Lösung des *o*-, *m*- und *p*-Isomers (jeweils 10 mM) gegeben (pH = 8.4, 25 mM TAPS-Puffer, 25 mM NaClO<sub>4</sub>, 25 °C), worauf sich sofort ein Niederschlag bildete. Dieser wurde nach 6 h abzentrifugiert und der überstehenden Lösung ein Aliquot von 0.54 mL ent-



Schema 1. Schematische Darstellung des aus **6** gebildeten kettenförmigen Aggregats **7**.

nommen, das mit D<sub>2</sub>O (0.06 mL, 0.3 % Natrium[2,2,3,3-D<sub>4</sub>]-3-(trimethylsilyl)propionat) versetzt wurde. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum dieser Lösung zeigte, daß das *p*-Isomer fast vollständig aus der Lösung verschwunden war und vom *o*-Isomer über 95 % sowie vom *m*-Isomer über 90 % in Lösung verblieben waren. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des in [D<sub>6</sub>]DMSO aufgelösten Niederschlags bestand dieser zu 80 % aus dem *p*-Isomer **6** und zu 8 % aus dem 2:1-Komplex aus **4** und Isophthalat (Isomerenverhältnis *p*:*m*:*o* = 10:1:0). Die beste Trennung der Isomere mit **4** wurde durch Zugabe von 5 % CH<sub>3</sub>CN zur oben beschriebenen Testlösung erreicht (*p*:*m*:*o* = 15:1:0).

Mit **4** gelingt also die selektive Abtrennung von Terephthalat von seinen Isomeren Phthalat und Isophthalat durch die Bildung in Wasser unlöslicher Kristalle mit Terephthalat, allerdings nicht weil der 2:1-Komplex **6** an sich besonders stabil ist, sondern weil er durch Selbstorganisation als geordnetes Aggregat zusätzlich stabilisiert wird. Metallkomplexe mit aromatischen Seitenketten in den Liganden sollten auch für die molekulare Erkennung von anderen Anionen in wässriger Lösung geeignet sein.

Eingegangen am 20. September 1994 [Z 7334]

**Stichworte:** Komplexe mit Stickstoffliganden · Molekulare Erkennung · Supramolekulare Chemie · Zinkverbindungen

- [1] a) E. Kimura, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 355–359; b) *J. Inclusion Phenomena* **1989**, 7, 183–191; c) *Pure Appl. Chem.* **1989**, 61, 823–828; d) E. Kimura, A. Sakonaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4984–4985; e) E. Kimura, A. Sakonaka, T. Yatsunami, M. Kodama, *ibid.* **1981**, 103, 3041–3045; f) E. Kimura, A. Watanabe, M. Kodama, *ibid.* **1983**, 105, 2063–2066; g) E. Kimura, M. Kodama, T. Yatsunami, *ibid.* **1982**, 104, 3182–3187.
- [2] a) J.-M. Lehn, R. Méric, J.-P. Vigneron, I. Bkouche-Waksman, C. Pascard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 62–64; b) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112.
- [3] a) M. Shionoya, E. Kimura, M. Shiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6730–6737; M. Shionoya, T. Ikeda, E. Kimura, M. Shiro, *ibid.* **1994**, 116, 3848–3859; c) M. Shionoya, M. Sugiyama, E. Kimura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1747–1748.
- [4] E. Kimura, T. Shiota, T. Koike, M. Shiro, M. Kodama, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5805–5811.
- [5]  $6 \cdot \text{BF}_4^- \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : Zu einer Lösung von Diammoniumterephthalat (5.0 mg, 0.025 mmol) in 3 mL H<sub>2</sub>O wird eine Lösung von **4** · 2ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> (32.3 mg, 0.05 mmol) in 3 mL heißem CH<sub>3</sub>CN gegeben. Man läßt abkühlen, fügt dann 0.5 mL einer 1 M NaBF<sub>4</sub>-Lösung hinzu und trocknet die Mischung in einem Exsikkator über KOH bei reduziertem Druck. Man erhält orangefarbene Prismen, die für die Kristallstrukturanalyse [6] geeignet sind (28 mg, 88 %). IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 1599 (COO<sup>-</sup>), 1451, 1360 (COO<sup>-</sup>), 1098, 1084, 974, 765, 714, 627 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 20 mM, 30 °C, TMS):  $\delta$  = 2.40–2.46 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>), 2.65–2.90 (m, 24H; NCH<sub>2</sub>), 3.05–3.15 (m, 4H; NCH<sub>2</sub>), 4.1–4.2 (br, 2H; Cyclen-NH), 4.5–4.6 (br, 4H; Cyclen-NHs), 5.11 (br.s, 4H; ArCH<sub>2</sub>), 7.59 (t, *J* = 7.56 Hz, 4H; ArH), 7.80 (pseudo-t, *J* = 7.80/6.84 Hz, 4H;

- ArH), 8.10 (s, 4H, Terephthalat), 8.16 (dd,  $J = 8.78, 0.98$  Hz, 4H; ArH), 8.50 (d,  $J = 8.78$  Hz, 4H; ArH);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 20 mm,  $30^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 42.78, 43.55, 44.69, 45.32, 49.77, 125.08, 126.41, 126.43, 129.14, 129.84, 129.89, 137.38, 137.66, 148.12, 171.21$ . C,H,N-Analyse für  $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Zn}_2 \cdot \text{BF}_4 \cdot \text{ClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : ber.: C 49.48, H 5.43, N 11.10; gef.: C 49.43, H 5.49, N 11.03.
- [6] Kristalldaten von  $6 \cdot \text{BF}_4^- \cdot \text{ClO}_4^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : Gelber, prismatischer Kristall ( $0.2 \times 0.15 \times 0.05$  mm<sup>3</sup>), Rigaku-AFC7R-Diffraktometer, Graphitmonochromator, 12 kW-Generator mit rotierender Anode. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden und erweiterten Fouriertechniken gelöst. Einige Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop, die anderen isotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden mit einbezogen, aber nicht verfeinert.  $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{O}_{11} \cdot \text{BF}_4\text{ClZn}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $a = 9.406(2)$ ,  $b = 29.651(2)$ ,  $c = 10.766(2)$  Å,  $\beta = 111.7641^\circ$ ,  $V = 2788.6(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.503$  g cm<sup>-3</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 120.2^\circ$ ,  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54178$  Å),  $\mu = 21.99$  cm<sup>-1</sup>,  $T = 20.0^\circ\text{C}$ , Scantyp  $\omega$ -2 $\theta$ , Verfeinerung mit Volle-Matrix-Kleinst-Quadrate-Methode. Der letzte Cyclus dieser Verfeinerung basierte auf 3572 gemessenen Reflexen:  $R = 0.047$  und  $R_w = 0.070$ . Alle Berechnungen wurden mit dem Programmpaket teXsan [7] durchgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] teXsan: Crystal Structure Analysis Package, Molecular Structure Corporation (1985, 1992).
- [8] Die Verbindung wurde nach einem modifizierten Verfahren [3b] mit  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  statt  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  hergestellt.

### <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektroskopie an Phosphanübergangsmetall-Komplexen: „J-Recoupling“ zwischen chemisch äquivalenten <sup>31</sup>P-Kernen in polykristallinen Verbindungen des Typs *trans*-[(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>], M = Pd, Pt\*\*

Elke Klaus und Angelika Sebald\*

Spektroskopische Eigenschaften von Übergangsmetall-Komplexen sind in vielen Bereichen der Chemie von Interesse. Für Phosphan-Pd- und -Pt-Komplexe ist die NMR-Spektroskopie in Lösung seit langem ein bewährtes analytisches Werkzeug zur Charakterisierung von Strukturen und Bindungsverhältnissen<sup>[1]</sup>. Hochauflösende Festkörper-NMR-Methoden wie Kreuzpolarisation in Kombination mit „Magic Angle Spinning“ (CP/MAS-NMR)<sup>[2]</sup> werden immer häufiger eingesetzt und sind eine zusätzliche Quelle für Informationen, die weder aus Lösungs-NMR-Studien noch aus Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen zugänglich sind. Besonders der <sup>31</sup>P-Kern wird häufig eingesetzt, da es normalerweise unproblematisch ist, <sup>31</sup>P-MAS- oder -CP/MAS-NMR-Spektren von polykristallinen Festkörpern zu erhalten. Eine große und weiterhin zunehmende Zahl von Publikationen, die sich mit der <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektroskopie von Phosphanübergangsmetall-Komplexen beschäftigen, belegt dies eindrucksvoll<sup>[3]</sup>. Wir diskutieren hier <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren quadratisch-planarer Pd<sup>II</sup>- und Pt<sup>II</sup>-Komplexe des Typs *trans*-[(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>], in denen die beiden Phosphoratome kristallographisch äquivalent sind. Die beiden Phosphanliganden R<sub>3</sub>P in diesen Komplexen bilden ein homonucleares <sup>31</sup>P-Spinpaar. Die Festkörper-NMR-Eigenschaften

homonuclearer Spinpaare unter MAS-Bedingungen waren in letzter Zeit das Thema intensiver theoretischer und experimenteller NMR-Untersuchungen<sup>[4]</sup>. Wir wollen zeigen, daß scheinbar minimale, unwichtige chemische Modifikationen in Verbindungen des Typs *trans*-[(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>] die MAS-NMR-Eigenschaften des entsprechenden <sup>31</sup>P-Spinpaares drastisch verändern können und daß deshalb die verlässliche Interpretation von routinemäßig erhältlichen <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren solcher Verbindungen auf die Betrachtung orientierungsabhängiger Wechselwirkungen im <sup>31</sup>P-Spinpaar nicht verzichten kann.

Unsere <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Resultate für die Verbindungen *trans*-[(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>] **1** (M = Pd) und **2** (M = Pt) sind in Tabelle 1

Tabelle 1. <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Ergebnisse für die Komplexe **1** und **2** [a].

Komplex	$\delta_{\text{iso}}$ [b]	$^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ [Hz]	$^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ [Hz]	$\sigma_{11}$	$\sigma_{22}$	$\sigma_{33}$	$\eta$ [c]
<i>trans</i> -[(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> ] <b>1a</b>	18.3			16	5	-76	0.2
<i>trans</i> -[(PnBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PdCl <sub>2</sub> ] <b>1b</b>	10.9		537	16	9	-57	0.2
<i>trans</i> -[(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> ] <b>2a</b>	13.0	2393		60	-4	-95	0.8
<i>trans</i> -[(PnBu <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> ] <b>2b</b>	5.6	2414	437	53	0	-70	0.8
<i>trans</i> -[(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PtHCl] <b>2c</b>	26.1	2673		13	-18	-74	0.6
<i>trans</i> -[(PEt <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(SC≡CtBu) <sub>2</sub> ] <b>2d</b>	15.5	2537		52	-6	-92	0.6
<i>trans</i> -[(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Pt(SC≡CtBu) <sub>2</sub> ] <b>2e</b>	30.0	2807	447				
	35.0	3112					

[a] Alle <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren wurden auf Bruker-MSL-100-, -MSL-300- oder -MSL-500-NMR-Spektrometern unter Verwendung von Standard-CP/MAS-Probenköpfen erhalten. Experimentelle Parameter: Kontaktzeiten 0.3–1.5 ms, Wartezeiten 2–10 s, MAS-Frequenzen 0.8–12 kHz;  $\delta_{\text{iso}}$  und  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  wurden aus Spektren mit hoher MAS-Frequenz bestimmt. [b] Relativ zu externer H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ( $\delta = 0$ ). [c] Haeblerens Notation [6] wird zur Charakterisierung der Abschirmungstensor-Komponenten verwendet:  $\delta_{\text{iso}} = -\sigma_{\text{iso}}$ ;  $|\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{11} - \sigma_{\text{iso}}| \geq |\sigma_{22} - \sigma_{\text{iso}}|$ ;  $\eta = (\sigma_{22} - \sigma_{11})(\sigma_{33} - \sigma_{\text{iso}})^{-1}$ .

zusammengefaßt; auch die Komponenten der <sup>31</sup>P-Abschirmungstensoren für **1** und **2** finden sich dort. Der allgemeine Hamilton-Operator für ein homonucleares Spinpaar – wie etwa die beiden <sup>31</sup>P-Kerne in **1** und **2** – ist gemäß (a) definiert, wobei

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{\text{CS}} + \mathcal{H}_J + \mathcal{H}_{\text{DD}} \quad (\text{a})$$

$\mathcal{H}_Z$  die Zeeman-Wechselwirkung,  $\mathcal{H}_{\text{CS}}$  die Abschirmung,  $\mathcal{H}_{\text{DD}}$  die homodipolare und  $\mathcal{H}_J$  die indirekte homonucleare Spin-Spin-Kopplung ( $J$ -Kopplung) bezeichnen. Die Werte von  $\mathcal{H}_{\text{CS}}$ ,  $\mathcal{H}_{\text{DD}}$  und  $\mathcal{H}_J$  sind von der Orientierung der Spins zum externen statischen Magnetfeld  $B_0$  abhängig. Für sich rasch und isotrop reorientierende Moleküle (wie etwa in nichtviskosen Lösungen) werden  $\mathcal{H}_J$  und  $\mathcal{H}_{\text{CS}}$  zu den entsprechenden isotropen Werten  $J_{\text{iso}}$  bzw.  $\delta_{\text{iso}}$  gemittelt, während  $\mathcal{H}_{\text{DD}}$  komplett ausgemittelt wird. In Lösung ist unser <sup>31</sup>P-Spinpaar in **1** und **2** ein A<sub>2</sub>-Spinsystem, für das nur eine einzige, scharfe <sup>31</sup>P-Resonanz beobachtet wird: Beide <sup>31</sup>P-Kerne haben identische isotrope chemische Verschiebungen  $\delta(^{31}\text{P})$ ; die isotrope  $J$ -Kopplung  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$  ist zwar vorhanden, aber nicht beobachtbar, da die Intensität der beiden äußeren Übergänge für ein A<sub>2</sub>-Spinsystem Null ist<sup>[5]</sup>. Die <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektren der Verbindungen **1a**, **2a**, **2c** und **2d** zeigen genau dieses „Lösungs-NMR“-Verhalten: Bei allen Magnetfeldstärken  $B_0$  von 2.4–11.7 T und für alle MAS-Frequenzen von 0.8–12 kHz findet sich eine einzige, scharfe <sup>31</sup>P-Resonanz, die im Falle der Verbindungen **2** (M = Pt) von <sup>195</sup>Pt-Satelliten ( $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ ) flankiert wird. Abbildung 1 zeigt als typisches Beispiel das <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektrum der Verbindung **2d** bei zwei unterschiedlichen MAS-Frequenzen. Nun ist es außerordentlich verführerisch, in Analogie zum

[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Sebald, Dipl.-Chem. E. Klaus  
Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth  
D-95440 Bayreuth  
Telefax: Int. + 921/553769

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken der Degussa AG, Hanau, für eine Spende von Edelmetallsalzen und Dr. W. Weigand, Universität München, für die Verbindungen **2d**, e. Prof. D. Michel, Leipzig, hat uns freundlicherweise Zugang zum MSL-500-Spektrometer ermöglicht.