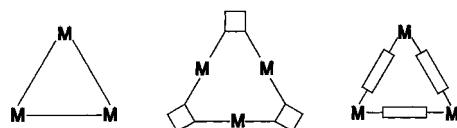


Molekulares Dreieck aus enPt^{II} und 2,2'-Bipyrazin**

Ralf-Dieter Schnebeck, Lucio Randaccio,*
Ennio Zangrandino und Bernhard Lippert*

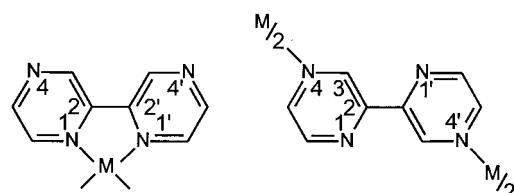
Cyclische Dreikernkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen^[1] oder verbrückenden Liganden^[2,3] sind in großer Zahl bekannt (Schema 1), doch beschränken sich Komplexe, in denen heterocyclische Brückenliganden annähernd senkrecht auf dem Metalldreieck stehen, auf deutlich weniger Beispiele.^[3]



Schema 1.

Wir berichten hier über einen dreikernigen Pt^{II}-Komplex mit 2,2'-Bipyrazin(bpz)-Liganden, der das letztgenannte Kriterium erfüllt und in Selbstorganisation entsteht. Die Verbindung ist im Zusammenhang mit der Diskussion zur Bildung bzw. Stabilität „molekularer Quadrate“^[4] aus 4,4'-Bipyridin-Liganden und rechtwinkligen, quadratisch-planaren Metalleinheiten von Interesse. Der Eindruck, wonach die Kombination dieser Bausteine in allen Fällen zu Quadrate bzw. Rechtecken führt, ist aber nicht richtig. So wurde erstmals von Fujita et al.^[5] darauf hingewiesen, daß mit *cis*-Pd^{II}a₂-Einheiten (a = heterocyclischer Brückenligand) sowohl molekulare Quadrate als auch molekulare Dreiecke entstehen können oder beide in einem konzentrationsabhängigen Gleichgewicht vorliegen.

Wie die vorliegenden Ergebnisse zeigen, reagiert der heterocyclische 2,2'-Bipyrazin-Ligand mit quadratisch-planaren enM^{II}-Einheiten (M = Pd oder Pt, en = Ethylenediamin) entweder unter Chelatbildung oder Verbrückung (Schema 2).



Schema 2.

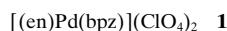
Im ersten Fall ist Bipyrazin nahezu coplanar mit der Koordinationsebene von M, wohingegen es im zweiten Fall,

[*] Prof. Dr. L. Randaccio, Dr. E. Zangrandino
Dipartimento di Scienze Chimiche, Università di Trieste
via L. Giorgieri, I-34127 Trieste (Italien)
Telefax: Int. +40/676-3903
Prof. Dr. B. Lippert, Dipl.-Chem. R.-D. Schnebeck
Fachbereich Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße 6, D-44227 Dortmund
Telefax: Int. +231/755-3797

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Fonds der Chemischen Industrie sowie vom MURST, Rom, gefördert. Sie war Teil eines COST-D1-Projekts. en = Ethylenediamin.

nach Cyclisierung zum Dreikernkomplex, annähernd senkrecht auf dem M-Dreieck steht.

1 entsteht in 40% Ausbeute durch Umsetzung von [(en)Pd(H₂O)₂](NO₃)₂ mit bpz^[6] und anschließender Kristallisation in Gegenwart von NaClO₄. Abbildung 1 zeigt das



Kation von **1**. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse^[7-9] belegen, daß der N(1)-Pd-N(1')-Winkel deutlich von 90° abweicht und mit 80.7(1)^o im Bereich entsprechender Winkel

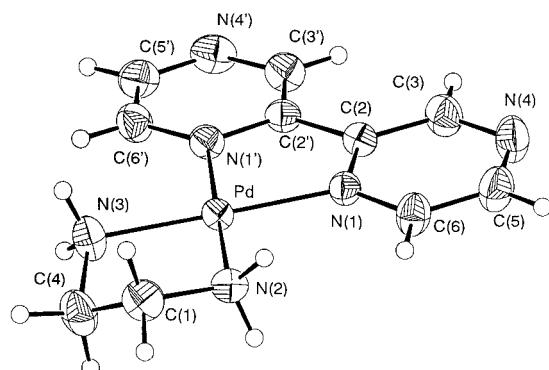
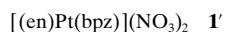


Abb. 1. Struktur des Kations von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-N(1) 2.034(3), Pd-N(1') 2.025(3), Pd-N(2) 2.026(3), Pd-N(3) 2.023(3); N(1)-Pd-N(1') 80.7(1), N(1)-Pd-N(2) 98.8(1), N(1)-Pd-N(3) 178.2(1), N(1')-Pd-N(2) 179.4(1), N(1')-Pd-N(3) 97.6(1), N(2)-Pd-N(3) 83.0(1), N(4)-Pd-N(4') 73.0(1).

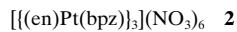
bei ähnlichen Komplexen des 2,2'-Bipyridin^[10] oder *o*-Phenanthrolin^[11] liegt. Im Fall einer Ru^{II}-Verbindung mit einem bpz-Liganden hat dieser Winkel einen Wert von 78.92(6)^o.^[12] Die Pd(en)-Einheit weist keine strukturellen Besonderheiten auf.^[13] Versuche, das Kation von **1** als Eckbaustein für molekulare Quadrate im engeren Sinne^[14] einzusetzen, d.h. über die 4- und 4'-Positionen via lineare Metalleinheiten zu einem Cyclus zu schließen, erwiesen sich bislang als erfolglos. Wir gehen davon aus, daß weniger der nicht ideale N(4)-Pd-N(4')-Winkel (73.0(1)^o) als vielmehr die geringe Basizität^[15] dieser Positionen hierfür ausschlaggebend ist. Es scheint aber denkbar, daß Metalleinheiten mit einem ausgeprägten π -Rückbindungsverhalten, wie Ru^{II}^[16] hierzu prinzipiell in der Lage sind. Außerdem sind eine Vielzahl von Komplexen mit verbrückenden Pyrazin-Liganden bekannt,^[4e,f,17] in denen ähnliche Verhältnisse vorliegen sollten.

Die dem Kation von **1** entsprechende Pt-Verbindung wurde von uns in Form des Nitrat-Salzes **1'** erhalten und ¹H-NMR-



spektroskopisch charakterisiert. Die Empfindlichkeit der Kristalle von **1'** verhinderte bisher die Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse.

Eine zweite Pt-Verbindung, die sich als cyclischer Komplex $\{[(en)Pt(bpz)]_3\}^{6+}$ erwies, wurde als Nitrat-Salz **2** isoliert. Sie unterscheidet sich im ¹H-NMR-Spektrum deutlich vom monomeren Kation von **1'**. Das cyclische Kation von **2**^[18]



(Abb. 2) weist C_2 -Symmetrie auf. Die drei Pt-Atome bilden ein annähernd gleichseitiges Dreieck mit Pt-Pt-Abständen von 9.404(3) Å (Pt(1)-Pt(1)ⁱ) sowie 9.422(1) Å (Pt(1)-Pt(2)).

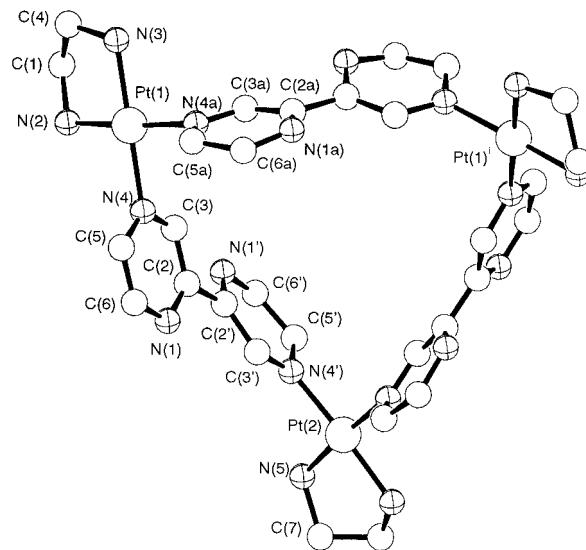


Abb. 2. Struktur des Kations von **2** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängen [Å] und -winkel [°]: Pt(1)-N(4a) 2.017(13), Pt(1)-N(4) 2.075(14), Pt(1)-N(2) 1.97(2), Pt(1)-N(3) 2.043(13); Pt(2)-N(4') 1.98(2), Pt(2)-N(5) 1.982(13); N(4a)-Pt(1)-N(4) 87.1(5), N(1)-Pt(1)-N(2) 175.5(5), N(4a)-Pt(1)-N(3) 93.8(5), N(4)-Pt(1)-N(2) 95.7(7), N(4)-Pt(1)-N(3) 178.6(7), N(2)-Pt(1)-N(3) 83.4(6), N(4')-Pt(2)-N(4') 93.3(9), N(5)-Pt(2)-N(5) 84.6(7), N(4')-Pt(2)-N(5) 91.1(6), N(4')-Pt(2)-N(5) 175.7(6).

Die C_2 -Achse verläuft durch Pt(2). Im Gegensatz zu **1** ist der bpz-Ligand in **2** nach Rotation um die zentrale C(2)-C(2')-Bindung in einer transoiden Anordnung, in der die N(4)-Atome die drei Metalleinheiten verknüpfen. Die Winkel am Pt (N(4)-Pt-N(4')) betragen 87.1(5)° für Pt(1), Pt(1)ⁱ sowie 93.3(9)° für Pt(2).

Die beiden Pyrazin-Ringe des bpz-Liganden in **2** sind deutlich gegeneinander verdrillt (21° bzw. 27°), was offenbar Voraussetzung für die Dreiecksbildung ist. Berücksichtigt man, daß etwa für 2,2'-Bipyridin sowohl in der Gaspause als auch in Lösung ähnliche Verdrillungswinkel vorliegen,^[19] könnte hieraus geschlossen werden, daß die Bildung von **2** und möglicherweise ebenso die des (en)Pd/4,4'-Bipyridin-Dreiecks^[5] durch diese Tatsache begünstigt wird.

Die Bildung des Chelatkomplexes in **1'** sowie des molekularen Dreiecks in **2** aus [(en)Pt(H₂O)₂]²⁺ und bpz muß ausgehend von unterschiedlichen Bindungsisomeren (N(1) für **1'**, N(4) für **2**) erfolgen. Die NMR-spektroskopische (¹H, ¹⁹⁵Pt) Vefolzung der Reaktion bestätigt diese Vermutung. So ist im ¹H-NMR-Spektrum im Verlauf der Reaktion eine deutliche Vereinfachung der Signalmuster zu beobachten, wie sie etwa beim Übergang von [(en)Pt(H₂O)(bpz-N(1))]²⁺ zum Chelatkomplex in **1'** und beim Übergang von [(en)Pt(H₂O)(bpz-N(4))]²⁺ zum molekularen Dreieck in **2** auch zu erwarten ist.

Am Modell wird deutlich, daß **2** sich durch Drehen jeweils eines Pyrazinrings der bpz-Liganden um die C(2)-C(2')-Bindung relativ leicht in andere Rotationsisomere überführen

lassen sollte. Die Dynamik dieser Prozesse sowie Eigenschaften des hydrophoben Innenraumes des Kations von **2** im Hinblick auf Wirt-Gast-Wechselwirkungen werden Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Experimentelles

1: 214 mg (0.90 mmol) [(en)PdCl₂] werden in 30 mL H₂O suspendiert und mit 297 mg (1.75 mmol) AgNO₃ 2 h bei Raumtemperatur (RT) gerührt. Der AgCl-Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mit 138 mg (0.87 mmol) bpz versetzt und 24 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung (pH 3.0) wird filtriert und das Filtrat im Vakuum auf 5 mL eingeeengt. Anschließend werden zu der gelben Lösung 276 mg (2.25 mmol) NaClO₄ hinzugegeben. Nach zwei Tagen kristallisiert bei 4°C gelbes **1** aus (40%). Korrekte Elementaranalyse für PdC₁₀H₁₄N₆O₈Cl₂. ¹H-NMR (200 MHz, D₂O, TSP): δ = 3.10 (s, 4H; CH₂), 8.53 (dd, ³J = 3.2 Hz, ⁵J = 1.1 Hz, 2H; arom.), 9.07 (d, ³J = 3.2 Hz, 2H; arom.), 9.78 (d, ⁵J = 0.9 Hz, 2H; arom.).

1' und **2:** 325 mg (0.99 mmol) [(en)PtCl₂] werden in 30 mL H₂O suspendiert und mit 323 mg (1.90 mmol) AgNO₃ 1 h bei 80°C gerührt. Der AgCl-Niederschlag wird abfiltriert. Zum Filtrat werden 150 mg (0.95 mmol) bpz gegeben, und es wird drei Tage bei 45°C gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und im Vakuum auf 5 mL eingeeengt. Anschließend werden zu der gelben Lösung (pH 4.5) 170 mg (2.0 mmol) NaNO₃ gegeben. Nach sechs bis zehn Tagen bei 4°C kristallisiert gelbes **2** · nH₂O aus (35%). Korrekte Elementaranalyse für Pt₃C₃₀H₅₄N₂₄O₂₄ (für n = 6, Röntgenstrukturanalyse ergibt n = 4). ¹H-NMR (200 MHz, D₂O, TSP): δ = 2.85 (s, 4H; CH₂), 8.84 (dd, ³J = 3.2 Hz, ⁵J = 1.1 Hz, 2H; arom.), 9.10 (d, ³J = 3.2 Hz, 2H; arom.), 9.33 (s, 2H; arom.). ¹⁹⁵Pt-NMR (43 MHz, D₂O): δ = -2753 (PtN₄). **1'** entsteht bei Synthese von **2** als Nebenprodukt in Form kristalliner Nadeln bei Verkürzung der Reaktionszeit um zwei Tage und Verringerung der Reaktionstemperatur auf 25°C in geringer Ausbeute (5%). ¹H-NMR (200 MHz, D₂O, TSP): δ = 2.88 (s, 4H; CH₂), 8.90 (dd, ³J = 3.2 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, 2H; arom.), 9.15 (d, ³J = 3.2 Hz, 2H; arom.), 9.79 (d, ⁵J = 0.8 Hz, 2H; arom.). ¹⁹⁵Pt-NMR (43 MHz, D₂O): δ = -2749 (PtN₄).

Eingegangen am 18. Juni 1997 [Z 10565]

Stichwörter: Metallacylen • N-Liganden • Palladium • Platin • Selbstorganisation

- [1] a) C. H. Wei, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1351; b) F. A. Cotton, J. M. Troup, *ibid.* **1974**, *96*, 4155; c) T. Yamaguchi, N. Nishimura, T. Ito, *ibid.* **1993**, *115*, 1612.
- [2] a) W. Burger, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, *529*, 111; b) H. H. Murray, R. G. Raptis, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 26; c) R. G. Raptis, J. P. Fackler, Jr., *ibid.* **1990**, *29*, 5003.
- [3] a) D. P. Smith, E. Baralt, B. Morales, M. M. Olmstead, M. F. Maestre, R. H. Fish, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10647; b) H. Chen, M. M. Olmstead, D. P. Smith, M. F. Maestre, R. H. Fish, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1514; c) S. Rüttimann, G. Bernardinelli, A. F. Williams, *ibid.* **1993**, *105*, 432 bzw. **1993**, *32*, 392; d) R. W. Saalfrank, S. Trummer, H. Krautscheid, V. Schünemann, A. X. Trautwein, S. Hien, C. Stadler, J. Daub, *ibid.* **1996**, *108*, 2350 bzw. **1996**, *35*, 2206; e) L. Schenetti, G. Bandoli, A. Dolmella, G. Trovó, B. Longato, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3169.
- [4] a) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249, zit. Lit.; b) P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6273, zit. Lit.; c) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313; d) H. Rauter, E. C. Hillgeris, A. Erxleben, B. Lippert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 616; e) J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 923, zit. Lit.; f) R. V. Slone, J. T. Hupp, C. L. Stern, T. E. Albrecht-Schmitt, *ibid.* **1996**, *35*, 4096.
- [5] M. Fujita, O. Sasaki, T. Mitsuhashi, T. Fujita, J. Yazaki, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Chem. Commun.* **1996**, 1535.
- [6] R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2276.
- [7] Kristallstrukturanalyse von **1**: C₁₀H₁₄N₆O₈Pd (M_r = 523.57); orthorhombisch; Raumgruppe *Pbca*; a = 13.612(1), b = 14.899(1), c = 17.258(1) Å, V = 3500.0(3) Å³, Z = 8, ρ_{ber.} = 1.987 g cm⁻³, F(000) =

- 2080, $\mu = 1.42 \text{ mm}^{-1}$, 3430 beobachtete Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, $R_1 = 0.0370$, $wR_2 = 0.0957$, $S = 1.079$, max./min. Restelektronendichte: 0.77/–0.73 e Å^{–3}, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Absorptionskorrektur: ψ -Scan, Korrektur für Lorentz- und Polarisationseffekte; Lösung mit Patterson-Methoden,^[8] Verfeinerung nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren,^[9] Sauerstoffatome der ClO₄[–]-Ionen fehlgeordnet (Besetzungsfaktoren 0.7 und 0.3).^[18]
- [8] SHELXS-86: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-93, Universität Göttingen, **1993**.
- [10] P. C. Chieh, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2** *1972*, 1643.
- [11] A. Hazell, O. Simonsen, O. Wernberg, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1707.
- [12] A. Gerli, J. Reedijk, M. T. Lakin, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1836.
- [13] Beispielsweise D. Holthenrich, E. Zangrandi, E. Chiarparrin, B. Lippert, L. Randaccio, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, im Druck.
- [14] H. Rauter, I. Multikainen, M. Blomberg, C. L. Lock, P. Amo-Ochoa, E. Freisinger, L. Randaccio, E. Zangrandi, E. Chiarparrin, B. Lippert, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1296.
- [15] Eine Protonierung von **1** an den N(4)- und N(4')-Positionen lässt sich aus pH-abhängigen ¹H-NMR-Spektren nicht erkennen.
- [16] P. Ford, F. P. DeRudd, R. Gaunder, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1187.
- [17] L. Carlucci, G. Ciani, D. M. Proserpio, A. Sironi, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4562.
- [18] Kristallstrukturanalyse von **2**: C₃₀H₄₂N₂₄O₁₈Pt₃·4H₂O ($M_r = 1684.11$); monoklin; Raumgruppe C2/c; $a = 18.936(3)$, $b = 15.056(1)$, $c = 20.136(5) \text{ \AA}$, $\beta = 107.84(2)^\circ$, $V = 5464.7(17) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.047 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 3232$, $\mu = 7.76 \text{ mm}^{-1}$, 3272 beobachtete Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, $R_1 = 0.0610$, $wR_2 = 0.1878$, $S = 1.379$, max./min. Restelektronendichte: 1.29/–1.58 e Å^{–3}, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Absorptionskorrektur: ψ -Scan, Korrektur für Lorentz- und Polarisationseffekte; Lösung mit Patterson-Methoden,^[8] Verfeinerung nach dem Kleinste-Fehlerquadrat-Verfahren,^[9] isotrope Betrachtung von Nitrat-Ionen und Wassermolekülen wegen der Datenqualität; möglicherweise noch partiell besetzte Wasserpositionen vorhanden, jedoch Verfeinerung nicht möglich. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100386“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [19] a) C. L. Cheng, D. S. N. Murty, G. L. Rettie, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **1972**, *68*, 1679; b) S. T. Howard, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10269.

Verbände von Komplexen mit 4,7-Phenanthrolin-Liganden: Selbstorganisation von molekularen Pd₆-Sechsecken**

Jeffrey R. Hall, Stephen J. Loeb,* George K. H. Shimizu und Glenn P. A. Yap

Supramolekulare Verbände aus Metall-Ionen und Liganden bilden sich durch metallgesteuerte Selbstorganisation, was Synthesen mit hohen Ausbeuten unter thermodynamischer Kontrolle ermöglicht.^[1] So wurden Komplexe definierter Gestalt synthetisiert, deren Gesamtstruktur ein Ergebnis des Zusammenwirkens starrer Liganden und der für die Metall-Ionen benötigten Koordinationsgeometrien sind.^[2] Vierkernige molekulare Quadrate beispielsweise wurden erstmals unter Nutzung der ca. 90° großen Winkel von quadratisch-planaren Palladiumkomplexen und den linear angeordneten Donoratomen von 4,4'-Bipyridin erhalten.^[3] Auf ähnliche Weise wurden Polypyridinliganden und Metall-Ionen zu faszinierenden Quadraten,^[4] Schachteln,^[3b,5] Heliocaten,^[6] Catenanen,^[7] Rotaxanen,^[8] Rechen,^[9] Gittern^[10] und Leitern^[11] zusammengesetzt.

Um die strukturelle Vielfalt dieser Verbände zu erweitern, haben wir damit begonnen, anstelle von Metall-Ionen vorab entworfene Organometallkomplexe als Baueinheiten zu verwenden.^[12] Eine ähnliche Strategie wurde kürzlich bei der Herstellung von Dendrimeren^[13] und nanometergroßen Quadraten^[14] sowie Sechsecken^[15] verfolgt. Wir berichten hier über die Selbstorganisation eines starren, cyclischen, molekularen Verbandes, der 4,7-Phenanthrolin **1** sowie die linearen Organopalladium-Komplexfragmente **2a** und **2b** (siehe Schema 1) als Baueinheiten enthält. Die Zusammenlagerung dieser komplementären molekularen Bausteine führt unter Nutzung der 60°-Winkel von **1** und der 180°-Winkel von **2** zu einer cyclischen [3+3]-Anordnung aus sechs Einheiten.

Die Komplexe **2a** und **2b** lassen sich leicht durch Palladieren der Thioetherliganden 1,2,4,5-Tetrakis(*n*-butylthiomethyl)benzol bzw. 1,2,4,5-Tetrakis(phenylthiomethyl)benzol mit je zwei Äquivalenten [Pd(MeCN)₄](BF₄)₂ in Acetonitril herstellen. Vereinigt man äquimolare Mengen von **1** und **2a** sowie **1** und **2b** (die Komplexe **2** liegen dabei in Form der BF₄[–]-Salze vor) in einem geeigneten Lösungsmittel (**2a** CH₂Cl₂, **2b** (CH₃)₂CO), so erhält man quantitativ die sechs-kernigen Komplexe **3a** bzw. **3b** (Schema 1). Die Komplexe können in Form luft- und feuchtigkeitsstabilier, schwach gelber Mikrokristalle als BF₄[–]-Salze isoliert werden. In Abhängigkeit von der an das Schwefelzentrum gebundenen Reste R weisen sie unterschiedliche Löslichkeiten auf.

Die ¹H-NMR-Spektren sind mit dem Vorliegen hochsymmetrischer Strukturen in Einklang, und die durch die Koordination bedingte Verschiebung der Protonen des Phenan-

[*] Prof. Dr. S. J. Loeb, J. R. Hall, Dr. G. K. H. Shimizu, Dr. G. P. A. Yap
Department of Chemistry and Biochemistry
University of Windsor
Windsor, Ontario, N9B 3P4 (Kanada)
Telefax: Int. +519/973-7098
E-mail: loeb@uwindsor.ca

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Sciences and Engineering Research Council (Kanada) unterstützt.