
Photoschaltbare Azobenzol-modifizierte selbstorganisierte Monoschichten auf Gold(111)-Oberflächen

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
vorgelegt beim Fachbereich Naturwissenschaften
Institut für Chemie
der Universität Kassel

von
Dipl.-Chem. Frauke Bretthauer
aus Darmstadt

Juli 2007

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2004 bis Mai 2007 an der Universität Kassel im Institut Chemie angefertigt.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 2007

1.Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Siemeling

2.Gutachter: Prof. Dr. Hartmut Follmann

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Selbstorganisierte Monolagen	3
2.2	Azobenzol-modifizierte SAMs	7
2.3	Zielsetzung der Arbeit	13
3	Ergebnisse und Diskussion	15
3.1	Synthesen	15
3.1.1	Synthese der Ankergruppe	15
3.1.2	Funktionalisierung der photoaktiven Einheit	20
3.1.3	Anbindung der Azobenzoleinheit an die Ankergruppe via Ester- und Amidbildung	21
3.1.4	<i>E/Z</i> -Isomerisierung in Lösung	26
3.1.5	Komplexchemisches Verhalten der Ankergruppe gegenüber niedervalentem Edelmetall	27
3.1.6	Thiowolframate	33
3.2	Oberflächencharakterisierung	39
3.2.1	<i>E/Z</i> -Isomerisierung	40
3.2.2	Bildung der Monoschicht	48
3.2.3	Struktur und Orientierung der Monolage	54
4	Experimenteller Teil	63

4.1	Geräteparameter	63
4.2	Probenpräparation	66
4.2.1	Gold(111)-Substrate	66
4.2.2	Präparation	66
4.2.3	Präparation unter UV-Licht ($\lambda = 366$ nm)	66
4.3	Asparagussäure	67
4.4	Thiowolframate	68
4.4.1	[PipH] ₂ [WS ₄] (5)	68
4.4.2	[PipH] ₃ [WS ₄](HS) (6)	68
4.4.3	[PipH] ₄ [WS ₄](WOS ₃) (7)	69
4.5	Azobenzolderivate	70
4.5.1	Methyl-4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]benzoat (9)	71
4.6	Azotolanderivate	72
4.6.1	4-[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazenylphenol (10)	73
4.6.2	4-[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazenylphenol (11)	74
4.7	Esterderivate	75
4.7.1	4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat (1)	76
4.7.2	4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)- carboxylat (16)	77
4.7.3	4-[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazenylphenyl-4-(1,2- dithiolan-4-yl)-carboxylat (17)	78
4.7.4	4-[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazenylphenyl-4-(1,2-dithiolan- 4-yl)-carboxylat (18)	79
4.7.5	4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3-yl)-butylcarboxylat (3)	80
4.7.6	Methyl-4-{[4-(5-(1,2-Dithiolan)pentanoyloxy)phenyl] diazenyl}benzoat (12)	81
4.7.7	4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenyl-4-(1,2-dithiolan-3-yl)- butylcarboxylat (13)	82

4.7.8	4-[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazanylphenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat (14)	83
4.7.9	4-[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazanylphenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat (15)	84
4.8	Amidderivate	85
4.8.1	4-(Phenyldiazanyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxamid (2)	86
4.8.2	4-(Phenyldiazanyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxamid (4)	87
4.9	Platinkomplexe	88
4.9.1	Komplex (19)	89
4.9.2	Komplex (20)	90
4.9.3	Komplex (21)	91
4.9.4	Komplex (22)	92
4.9.5	Komplex (23)	93
4.9.6	Komplex (24)	94
4.9.7	Komplex (25)	95
4.9.8	Komplex (26)	96
5	Zusammenfassung und Ausblick	97
6	Anhang	103
6.1	Verbindungen	103
6.2	Abkürzungen	108
6.3	Kristallstrukturdaten	109
	Literatur	171

Kapitel 1

Einleitung

Seit geraumer Zeit gibt es Bestrebungen, *intelligente* Oberflächen, die auf äußere Reize reagieren können, durch gezielte Modifikation auf Basis von selbstorganisierten Monolagen (engl. self-assembled monolayers, SAMs) herzustellen [1–6]. Mit Hilfe von SAMs lassen sich Oberflächen mit minimalem Materialaufwand denkbar einfach verändern. Es ist bekannt, dass insbesondere die Selbstaggregation langkettiger Alkanthiole und Alkyldisulfide auf Goldoberflächen zu stabilen, hochgeordneten Monolagen führt [7]. Adsorbatmoleküle mit terminaler funktioneller Gruppe können funktionale SAMs liefern, die für unterschiedlichste Anwendungsgebiete interessant sind, beispielsweise für Biosensoren [8,9], molekulare Maschinen [10–12], modifizierte Elektroden [13,14] oder molekulare Elektronik [15].

Oberflächen mit reversibel schaltbaren Eigenschaften sind in diesem Zusammenhang höchst attraktiv und können z.B. durch Integration photoaktiver Einheiten hergestellt werden. Ein besonders eingehend untersuchtes System stellen Azobenzole dar: In Lösung kann das *E*-Isomer durch Einstrahlung von UV-Licht (365 nm) ins energiereichere *Z*-Isomer überführt und dieses durch Licht im sichtbaren Bereich (450 nm) reversibel reisoomerisiert werden. Bei der Chemisorption eines terminal mit Azobenzoleinheit funktionalisierten Alkanthiols entsteht ein hochgeordneter, dichter SAM, in dem nicht genug Raum für diese Photoreaktion zur Verfügung steht. Daraus ergibt sich folgendes Problem: Einerseits ist für die Isomerisierung genügend Abstand zwischen den Azobenzoleinheiten nötig, andererseits entstehen hochgeordnete Monolagen im allgemeinen aus einer hohen Packungsdichte, hervorgerufen durch laterale Wechselwirkungen. Bis heute gibt es für diese Aufgabenstellung keine befriedigende Lösung, da Azobenzol-funktionalisierte SAMs bisher entweder dichtgepackt und hochgeordnet [16–20] oder photoschaltbar [21–25] sind.

Ein möglicher Lösungsansatz besteht in der Chemisorption einer molekularen Komponente, deren Bindungseinheit auf dem Substrat eine Oberfläche beansprucht, deren Durchmesser gleich groß oder größer ist als derjenige der funktionellen Gruppe.

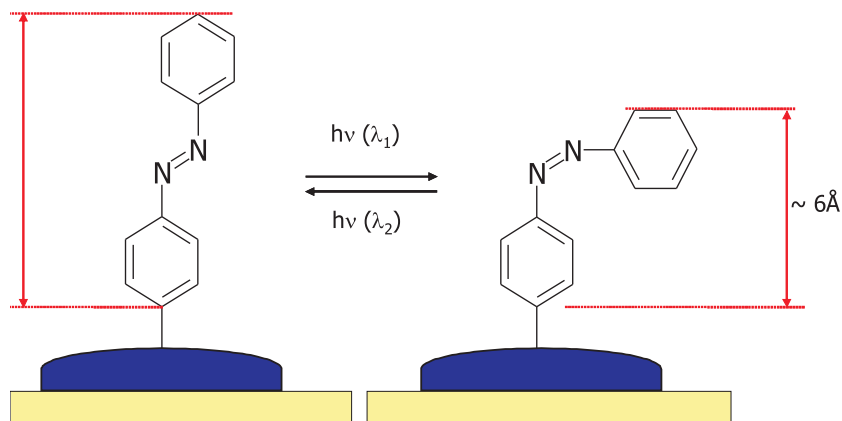


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung eines Azobenzol-funktionalisierten SAMs mit großer Ankergruppe.

Das Ideal besteht, wie in Abbildung 1.1 schematisch angedeutet, aus isolierten funktionellen Gruppen, die stachelartig in rigider Weise vertikal auf der Oberfläche aufgesetzt sind und daher einheitlich auf äußere Reize antworten können. Für diese Strategie sind Adsorbatmoleküle mit mehreren Haftatomen besonders geeignet. In diesem Zusammenhang wurden bereits Adsorbatmoleküle mit höchst aufwendigen Ankergruppen mit drei [25–28], vier [29,30] oder mehr [31,32] Haftatomen realisiert. Durch den Oberflächenchelateffekt binden solche oligodentaten Adsorbatmoleküle prinzipiell besonders stabil an geeignete Substrate. Je nach Größe der Ankergruppe können SAMs dieser Art einen verhältnismäßig großen Abstand zwischen den funktionellen Gruppen aufweisen. Allerdings hat der dafür betriebene enorme Syntheseaufwand bisher noch nicht dazu geführt, dass mit solchen Verbindungen die gewünschten SAMs präpariert worden wären.

In dieser Arbeit werden cyclische Disulfide als Ankergruppen verwendet, um herauszufinden, ob nicht bereits diese denkbar einfachste Variante der oben beschriebenen Strategie Freiraum für die Photoisomerisierung in einem Azobenzol-funktionalisierten SAM schaffen und gleichzeitig den hohen Anspruch an Filmstabilität und -ordnung erfüllen kann.

Kapitel 2

Kennntnisstand

In diesem Kapitel werden der Aufbau und die wichtigsten Eigenschaften selbstorganisierter Monolagen besprochen. Wegen der Fülle an Veröffentlichungen auf diesem Gebiet wird für weitreichendere Informationen auf Übersichtsartikel verwiesen. Im Anschluss wird ein repräsentativer Querschnitt relevanter Publikationen über Azobenzol-modifizierte selbstorganisierte Monolagen auf Goldoberflächen vorgestellt und die Zielsetzung dieser Arbeit hergeleitet.

2.1 Selbstorganisierte Monolagen

Das Feld der selbstorganisierten Monolagen, kurz SAMs, wird seit ungefähr 25 Jahren intensiv erforscht und erfreut sich stetig wachsender Aufmerksamkeit [1–6]. Der Ansatz besteht darin, mit minimalem Materialaufwand Oberflächen gezielt zu verändern. Von den zahlreichen, hochinteressanten Ergebnissen werden im Folgenden einige typische Beispiele vorgestellt und diskutiert.

Unter SAMs versteht man geordnete Molekülensembles, die durch Adsorption geeigneter Moleküle an eine feste Oberfläche gebildet werden (Abbildung 2.1). Durch vertikale (Molekül-Substrat) und laterale (Molekül-Molekül) Wechselwirkungen können dichtgepackte, hochgeordnete molekulare Schichten entstehen. Auf diese Weise bilden sich im Idealfall zweidimensionale Kristalle. Die Moleküle innerhalb einer selbstorganisierten molekularen Schicht bestehen aus drei Bausteinen:

- Ankergruppen sorgen für eine stabile Bindung an die Substratoberfläche.
- So genannte Spacer-Einheiten bilden das Rückgrat der Monolage und erhöhen durch laterale Wechselwirkungen die Stabilität und Ordnung in der Schicht.
- Funktionelle Gruppen definieren die chemischen, physikalischen und elektronischen Eigenschaften der modifizierten Oberfläche.

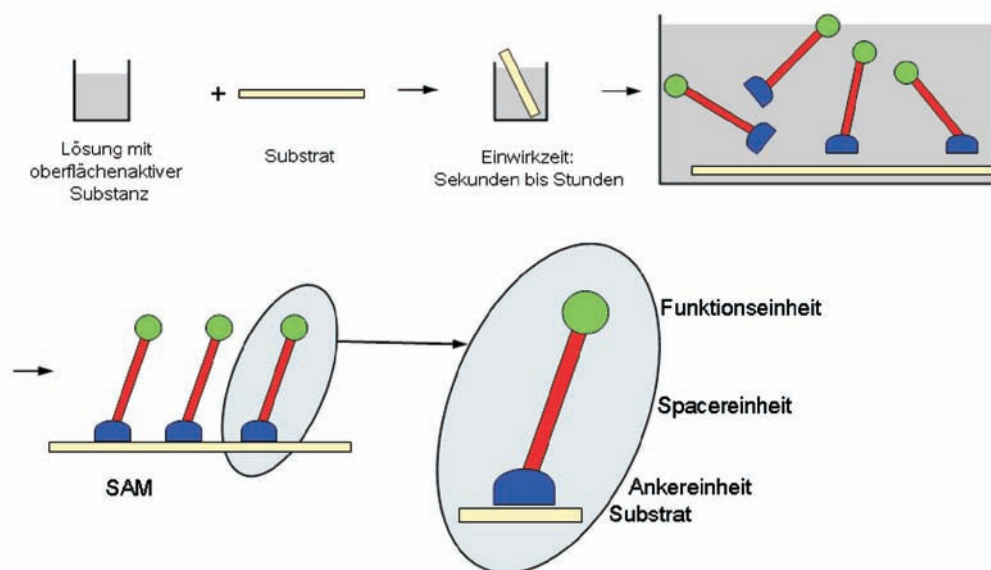


Abbildung 2.1: Bildung einer selbstorganisierten Monolage (SAM) durch Eintauchen eines Substrates in Adsorbatlösung.

Die gesamte Wechselwirkung zwischen einem Adsorbat und einer Festkörperoberfläche setzt sich aus mehreren Wechselwirkungen zusammen. Einige der Beiträge sind attraktiv wie van-der-Waals-Wechselwirkungen und kovalente chemische Bindungen, andere repulsiv wie die Pauli-Abstoßung. Elektrostatische Wechselwirkungen können sowohl anziehend als auch abstoßend wirken. Die Beiträge zur Wechselwirkung hängen sehr stark von den Eigenschaften des Systems ab. Laterale Wechselwirkungen werden nicht nur durch kovalente Bindungen oder π - π -Wechselwirkungen hervorgerufen, sondern auch durch Wasserstoffbrücken-Bindungen. Intermolekulare N–H \cdots O Brücken können z.B. zwischen Amidgruppen entstehen, die in SAMs eingebracht werden. Die Bildung geordneter Monolagen aus Amidverbindungen wurde erstmals von *Lenk* berichtet [33]. Derartige laterale Wasserstoffbrücken-Bindungen wurden an verschiedenen amidhaltigen Systemen, unter anderem auf der Basis kurzkettiger Ferrocenylalkyldisulfide [34] oder langkettiger Alkanthiole [35] studiert. Neben dem positiven Einfluss auf Packungsdichte und Ordnung bewirken Amidgruppen auch eine Erhöhung der thermischen Stabilität [35–37].

Trotz zahlreicher Untersuchungen von SAMs gibt es verhältnismäßig wenig Informationen zu den fundamentalen Adsorptionsmechanismen. In den meisten Studien wird ein zweistufiger Mechanismus favorisiert, der eine schnelle Adsorption innerhalb von Sekunden bis Minuten beinhaltet, gefolgt von einem langsameren Ordnungsprozess, der Stunden bis Tage dauern kann [38].

SAMs stellen ein angenehm flexibles und einfaches System dar, um die Oberflächeneigenschaften zahlreicher Metalle wie zum Beispiel Silber, Kupfer, Palladium, Platin, oder Quecksilber gezielt zu verändern [7]. Da im Rahmen dieser Arbeit aufgrund pragmatischer Überlegungen ausschließlich schwefelhaltige Adsorbatmoleküle auf Goldoberflächen untersucht wurden, liegt der Fokus auf der Struktur und Modifizierung derartiger Monolagen.

Schwefel kann im Adsorbatmolekül in vielfältiger Form vorliegen, zum Beispiel als Thiol, Dialkylsulfid, Dialkyldisulfid oder auch cyclisches Disulfid [2]. Obwohl man heute Alkanthiole auf Gold als Archetyp versteht, wurden zunächst insbesondere auch SAMs offenkettiger und cyclischer Disulfide intensiv erforscht [39,40]. Man unterscheidet im Wesentlichen zwei Bindungsarten des Schwefels an Gold: Entweder liegen kovalente oder koordinative Bindungen vor, wobei die Abgrenzung keineswegs immer einfach und klar ist. Im Fall von Thiolen, Dialkyldisulfiden oder cyclischen Disulfiden wurde der Thiolatcharakter des goldgebundenen Schwefels eindeutig nachgewiesen. Hier kann die Chemisorption formal als oxidative Addition an die Goldoberfläche aufgefasst werden, bei der kovalente S-Au-Bindungen entstehen [6]. Typische Bindungsenergien der Thiolatgruppe auf Gold betragen ~ 40 kcal/mol [41]. Um die Molekül-Substrat Wechselwirkung und die daraus resultierende Ordnung der Monolage besser zu verstehen, lohnt ein Blick auf die Struktur des Substrates. Gold kristallisiert in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter. Besonders leicht zu präparieren sind Gold(111)-Oberflächen. Die (111)-Oberfläche stellt einen Schnitt durch den Kristall dar, der die drei Koordinatensachsen im gleichen Abstand schneidet. Die Atome bilden eine hexagonale Anordnung mit Stapelfolge $ABCABC\dots$. Beim Spalten eines Kristalls in (111) Richtung rekonstruieren Goldoberflächen und bilden so genannte Fischgrätenmuster (engl. herringbone) aus; es entsteht ein charakteristisches Zick-Zack-Muster. Durch Adsorption von Molekülen kann die Rekonstruktion des reinen Goldsubstrates wieder aufgehoben werden. Wenn der Abstand zwischen den Schwefelatomen größer ist als der Abstand zwischen benachbarten Adsorbatmolekülen, neigen sich die Moleküle zur Oberfläche und rotieren um ihre Molekülachse, um die lateralen Wechselwirkungen zu optimieren (siehe Abbildung 2.2). Einen Überblick verschiedener α - und β - Werte diverser Thiolatadsorbate findet man z. B. in Literatur [2,41].

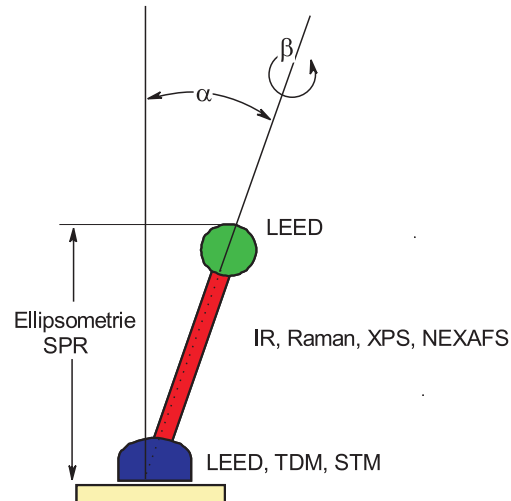


Abbildung 2.2: Schematische Seitenansicht eines adsorbierten Moleküls auf einer Oberfläche. Der Neigungswinkel α beschreibt den Winkel des geneigten Moleküls bezüglich der Oberflächennormalen, während der Twistwinkel β den Winkel angibt, mit dem die CCC-Bindungsebene im Rückgrat des Moleküls aus der Ebene, die durch Molekülachse und Oberflächennormale aufgespannt wird, im Uhrzeigersinn weggedreht ist. Die aufgelisteten Techniken werden genutzt, um die verschiedenen strukturellen Aspekte der Monolage zu untersuchen.

Der Neigungswinkel α variiert je nach Molekülaufbau und Substrat und kann experimentell mit Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) bestimmt werden. So konnte beispielsweise gezeigt werden, dass der Neigungswinkel stark davon abhängt, ob die Anzahl der CH_2 -Gruppen gerade oder ungerade ist (*odd-even-Effekt*). Weitere Informationen über die Orientierung der Moleküle innerhalb einer Monolage erhält man durch IR- oder Ramanspektroskopie; über die Packungsdichte geben Röntgenphotoelektronen-Spektren (XPS) Auskunft, während die Bestimmung der Schichtdicke auch mittels optischer Reflektionstechniken wie der Ellipsometrie oder der Plasmonenresonanz gelingt. Aussagen über die vertikale Anordnung der Moleküle erhält man durch Beugung energiearmer Elektronen (LEED) an der Oberfläche, und die Morphologie lässt sich mit mikroskopischen Methoden (STM, AFM) verifizieren. Außerdem lassen Messungen thermischer Desorptionsprozesse (TDM) Rückschlüsse auf die Stabilität und indirekt auf die Ordnung der Monolage zu. Die Kombination verschiedener Methoden liefert im optimalen Fall ein konsistentes Bild der Monolage.

Generell kann man sagen, dass schon kleine Änderungen im System große Auswirkun-

gen haben können. Makroskopisch betrachtet stellen selbstorganisierte Monolagen zwar einen simplen Ansatz zur Modifikation von Oberflächen dar, doch je mehr man ins Detail geht, desto komplizierter wird es. Bis heute ist es nicht gelungen, allgemein gültige Gesetzmäßigkeiten für den Zusammenhang zwischen Molekül- und Filmstruktur aus den Experimenten abzuleiten [2].

2.2 Azobenzol-modifizierte SAMs

Von besonderem Interesse sind funktionale Oberflächen, deren Eigenschaften auf äußere Reize spezifisch reagieren können. Ein bekanntes Alltagsbeispiel für intelligente Oberflächen sind so genannte *smart windows*, deren Lichtdurchlässigkeit z.B. durch Anlegung einer geringen Spannung an eine elektrochrome Oberflächenschicht reversibel verändert werden.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die SAM-Oberfläche so zu modifizieren, dass sie auf äußere Reize wie Licht, elektrochemisches Potential oder eine pH-Wert-Änderung reagieren kann. Ein spannender Ansatz besteht in der Verwendung einer photoaktiven Gruppe, die durch Licht schaltbar ist. Unter zahlreichen, möglichen Verbindungen wurde in dieser Arbeit das Azobenzol ausgewählt, da es ein besonders intensiv erforschtes photochromes System darstellt [42, 43].

Azobenzol zeigt photoschaltbare Eigenschaften, die auf einer E/Z-Isomerisierung beruhen. Das E-Isomer ist um 56 kJ/mol stabiler als das Z-Isomer und daher im thermischen Gleichgewicht das bei weitem dominante Isomer. Bestrahlung mit Licht einer Wellenlänge von ca. 360 nm bewirkt die Photoisomerisierung, die zu einem temperaturabhängigen photostationären Gleichgewicht führt. Der umgekehrte Vorgang kann thermisch oder photochemisch mit sichtbarem Licht ablaufen. Durch die Isomerisierung ändern sich diverse Eigenschaften wie z.B. das Absorptionsspektrum, das Dipolmoment und der Brechungsindex.

Die mechanistischen Details der E/Z-Isomerisierung sind nach wie vor nicht völlig geklärt. Insbesondere der Mechanismus der Z \rightarrow E Isomerisierung ist Gegenstand kontroverser Diskussionen. Die Absorption erfolgt vom Singulett-Grundzustand in den angeregten Singulettzustand. Die Einstrahlung im Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge führt jeweils zu den $S_1(n \rightarrow \pi^*)$ und $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$ -Zuständen. Diese deaktivieren zu jeweils zwei Triplett-Zuständen (*intersystem crossing*) und das Molekül kann dann über zwei alternative Wege relaxieren, entweder durch Rotation um die N=N-Bindung oder Inversion in der Bindungsebene um ein Stickstoffa-

tom [44, 45]. Da aus allen aktivierten Zuständen *Z*- und *E*-Isomere gebildet werden können, liegt in Lösung immer ein photostationäres Gleichgewicht vor.

Ein besonders spektakuläres Experiment auf der Basis von Azobenzol-modifizierten SAMs wurde 2000 von *Ichimura et al.* durchgeführt. Durch Einstrahlung von Licht wandert ein Tropfen Olivenöl mehrere Millimeter über eine photoaktive Oberfläche, wie in Abbildung 2.3 zu sehen ist. Durch die Photoisomerisierung der Azobenzoleinheiten wird auf der Oberfläche ein Energiegradient erzeugt, der die treibende Kraft für die Bewegung des Tropfens darstellt [21, 22].

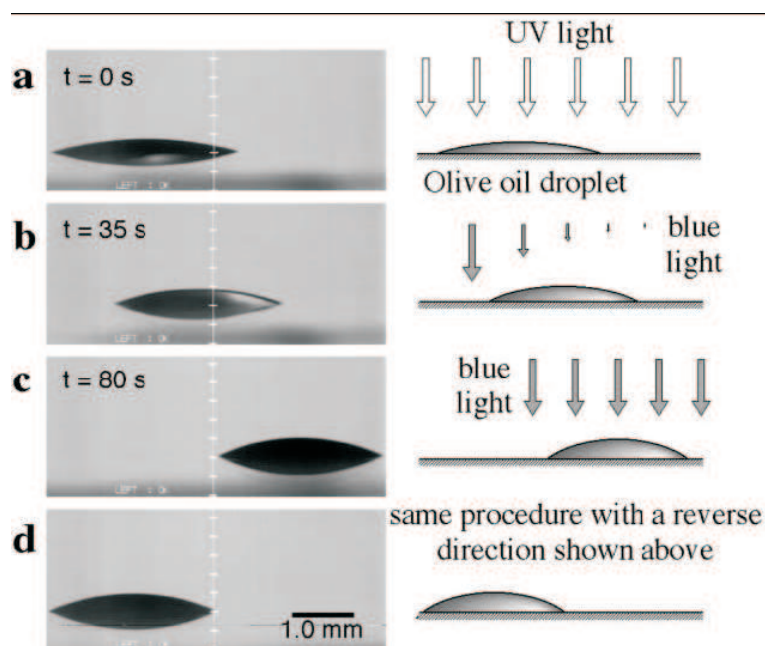


Abbildung 2.3: Die lichtinduzierte Bewegung eines Olivenöltropfens auf einer Azobenzol-modifizierten Oberfläche. (a, b, c) Der Olivenöltropfen bewegt sich in Richtung höherer Oberflächenenergie durch asymmetrische Einstrahlung von Licht bei 436 nm senkrecht zur Oberfläche. Der statische Kontaktwinkel ändert sich von 18° nach 25° . (d) Die Richtung der Bewegung des Tropfens kann durch Variation der Einstrahlrichtung kontrolliert werden.

Durch *Ichimuras* Arbeiten wird ein Effekt der *E/Z*-Isomerisierung, nämlich die Änderung des Oberflächenpotentials, auf besonders faszinierende Weise veranschaulicht. Andere Arbeitsgruppen nutzen die Messung der Änderung des Oberflächenpotentials aus, um Rückschlüsse auf die lichtinduzierte Schaltbarkeit der SAMs zu ziehen [46–49]. Außerdem ändern sich durch die *E/Z*-Isomerisierung auch die Schichtdicke der Monolage, was in den letzten vier Jahren insbesondere von *Tamada* und *Akiyama*, [23, 25, 50, 51] aufbauend auf Arbeiten von *Evans* [52], untersucht wurde,

und es ändert sich die Morphologie der Oberfläche, wie jüngst *Micheletto* [20] zeigen konnte. Wurden für grundlegende Studien zunächst sehr einfache Azobenzolderivate verwendet, gibt es mittlerweile auch komplexere Systeme, die z.B. in der Lage sind Metallionen zu chelatisieren [49, 53, 54].

Tabelle 2.1 fasst die für diese Arbeit relevanten Publikationen zusammen. Es ist deutlich zu sehen, dass in den Arbeiten, in denen die Photoschaltbarkeit der azobenzolmodifizierten SAMs beobachtet werden konnte, Angaben zur Morphologie der Oberfläche fehlen. Die Gründe hierfür sollen im Folgenden näher beleuchtet werden.

Tabelle 2.1

Beschreibung	Methoden zur Charakterisierung	Referenz
Morphologie	AFM, STM, Kontaktwinkelmessungen	[16]
	AFM, XRD, Ellipsometrie, CV	[17]
	AFM, UV/Vis-Spektroskopie, CV	[18]
	AFM, XPS, IRRAS, Kontaktwinkelmessungen	[19]
	Messung des Oberflächenpotentials, STM	[46]
	STM	[20]
Thermische Stabilität	TDS, XPS	[55]
Photoschaltbarkeit	Messung des Oberflächenpotentials	[56]
	Kontaktwinkelmessungen	[21, 22]
	CV	[47]
	CV, IRRAS	[48, 57]
	SPR	[52]
	IRRAS, UV/Vis-Spektroskopie, SPR	
	Kontaktwinkelmessungen	[23, 50, 51]
	IRRAS, SPR	[24]
	NC-AFM	[25]
Chelatisierung von Metallionen	IRRAS, UV/Vis-Spektroskopie	[53]
	CV, STM	[49]
	UV/Vis-Spektroskopie	[54]

Wolf und *Delamarche* konnten zeigen, dass die Ordnung innerhalb der Monolagen von den Interaktionen der Azobenzolmoleküle dominiert wird, da die gefundene hexagonale Struktur mit der Struktur der Goldoberfläche nicht übereinstimmt [16].

In Abbildung 2.4 sind zwei Modelle für SAMs terminal Azobenzol-funktionalisierter n -Alkanthiole zu sehen.

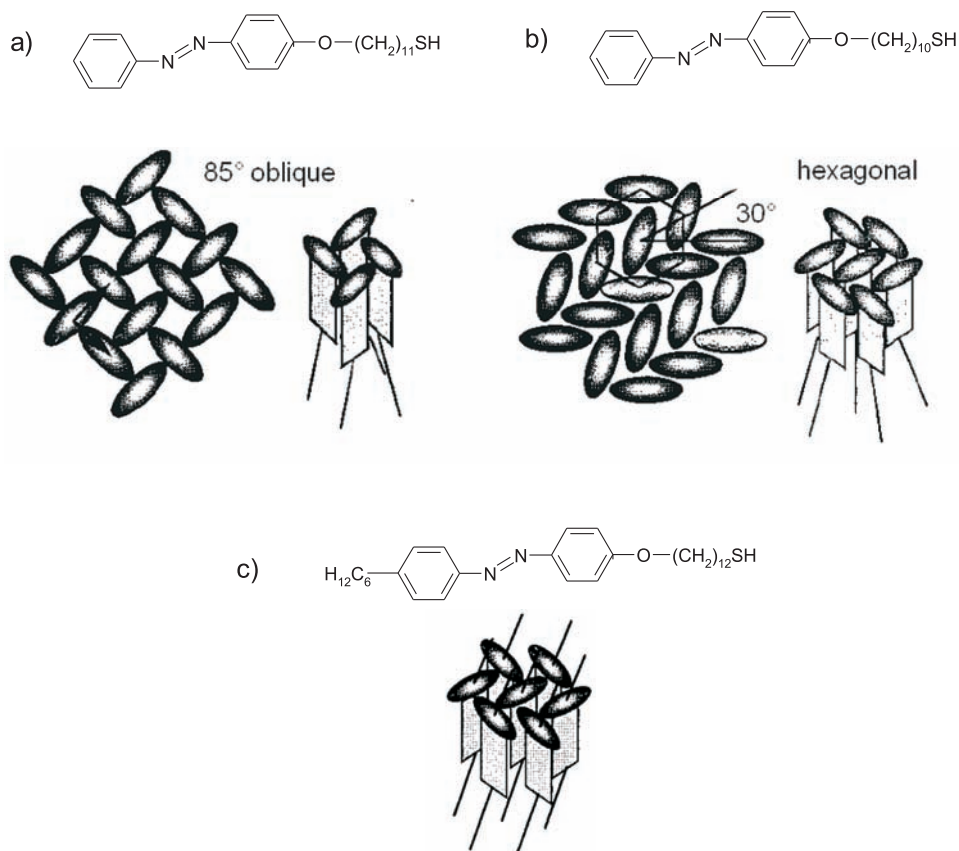


Abbildung 2.4: Modelle für dichtgepackte Azobenzol-terminierte SAMs auf Au(111) nach *R. Wang* (a), *W. B. Caldwell* (b) und *K. Tamada* (c)

Es bemerkenswert, wie stark kleine Veränderungen an der Azobenzolverbindung die Struktur der SAMs beeinflussen: Trotz ähnlicher Azobenzolverbindung, der Unterschied besteht zwischen a) und b) in nur einer Methyleneinheit, sind die gefundenen Gitterstrukturen verschieden. Während Arbeiten von *Wang* eine Anordnung der Azobenzoleinheiten zeigen, die einem Windrad gleicht [18], beobachteten *Caldwell* und *Mirkin* eine hexagonale Struktur [17]. Selbst die Gegenwart einer Hexylkette als terminale Gruppe in para-Position der Azobenzoleinheit verändert die Packungseigenschaften [19].

Aus der Morphologie der oben beschriebenen SAMs folgt, dass bei der Chemisorption von terminal Azobenzol-funktionalisierten n -Alkanthiolen auf Gold zwar hoch geordnete, dichtgepackte SAMs entstehen, in denen der für die E/Z -Isomerisierung notwendige freie Raum jedoch nicht zur Verfügung steht [17, 52]. Um die Konfor-

mation eines Moleküls auf einer Oberfläche durch einen äußeren Reiz wie Licht zu ändern, braucht jedes Molekül genügend Freiraum. Es gibt verschiedene Wege, sich dieser Problematik anzunähern. Eine weitverbreitete Strategie besteht in der Herstellung so genannter gemischter SAMs, die zum einen aus n -Alkanthiolen bestimmter Kettenlänge und zum anderen aus terminal funktionalisierten längerkettigen n -Alkanthiolen bestehen. Bei vergleichsweise kleinem Anteil der funktionalisierten Komponente kann im Idealfall eine statistische Verteilung funktioneller Einheiten an der Oberfläche erreicht werden (siehe Abbildung 2.5).

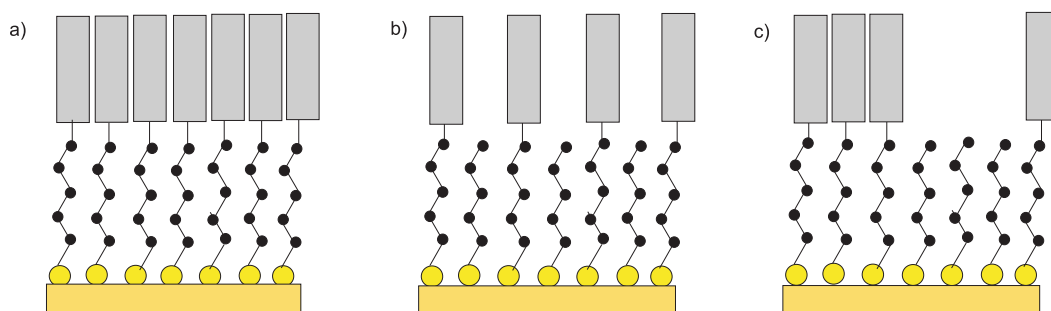


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung Azobenzol-funktionalisierter SAMs. a) Durch laterale Wechselwirkung stabilisierte, dichtgepackte Monolage, gebildet aus funktionalisierten Alkanthiolen. b) Idealierte, statistische Verteilung von funktionalisierten und nicht funktionalisierten Molekülen. c) Phasenseparation in gemischten SAMs aus Alkanthiol und Azobenzol-terminiertem Alkanthiol.

Es besteht aber immer die Gefahr der Phasenseparation auf der Oberfläche, die durch starke laterale Wechselwirkungen zwischen Funktionseinheiten begünstigt wird [58,59]. *Evans* untersuchte solche Systeme, die aus einer Mischung aus Alkanthiol und Azobenzol-terminiertem Alkanthiol gebildet wurden, um den Azobenzolanteil zu verringern und Photoreaktivität zu erzielen [52]. Im Vergleich zu Azobenzol in Lösung wurde jedoch nur eine stark eingeschränkte Photoschaltbarkeit erreicht. Deutlich bessere Resultate erzielten *Tamada et al.* Durch asymmetrische Disulfide mit einer Alkylkette auf der einen und einer azobenzolterminierten Alkylkette auf der anderen Seite wurde eine Phasenseparation weitgehend verhindert. Die Photoisomerisierung konnte hier mittels Kontaktwinkeländerungen und Plasmonenresonanzmessungen nachgewiesen werden [50,51]. Untersuchungen zur thermischen Stabilität derartiger SAMs [55] verdeutlichen die Nachteile eines solchen Zweikomponentensystems. Durch Co-Adsorption zweier Komponenten gebildete SAMs zeigen kein einheitliches Desorptionsverhalten. Zunächst werden die nicht funktionalisierten Alkanthiolatkomponenten bei Temperaturen von $\sim 380\text{K}$ abgebaut, danach erst die

Azobenzol-modifizierten Alkanthiolatkomponenten bei $\sim 450\text{K}$ desorbiert. Auch aus diesem Grund scheint es erstrebenswert, uneingeschränkt photoschaltbare SAMs auf Goldoberflächen auf Grundlage einer einzigen molekularen Komponente herzustellen. Höchst auffällig ist in diesem Zusammenhang der Bericht von *Wang et al.* über die problemlose Schaltbarkeit eines Einkomponenten-SAMs, bei dem als photochrome terminale Gruppe $\text{Py-N=N-p-C}_6\text{H}_4$ (Py = 2-Pyridyl) verwendet wurde [53]. Erwähnenswert ist außerdem die von *Uosaki et al.* gewählte Herangehensweise, bereits bei der Chemisorption eine durch UV-Bestrahlung erzeugte Gleichgewichtsmischung aus *E*- und *Z*-Isomer zu verwenden. Auf diese Weise präparierte Elektroden zeigten eine Potentialänderung, die auf eine *E/Z*-Isomerisierung hindeutet. Die mit Abstand besten Ergebnisse in puncto Photoschaltbarkeit wurden von *Akiyama et al.* beschrieben. Die Autoren integrierten in die Spacereinheiten Carborane, die bei der Chemisorption automatisch als Abstandshalter für vertikal herausragende photochrome Einheiten dienen [23]. Allerdings stehen Untersuchungen zur Orientierung und Ordnung in diesen Schichten noch aus.

Eine alternative Herangehensweise basiert auf der Chemisorption einer einzigen molekularen Komponente, deren Bindungseinheit auf dem Substrat eine Oberfläche beansprucht, deren Durchmesser gleichgroß oder sogar größer ist als derjenige der funktionellen Gruppe. *Park* konnte zeigen, dass die Packungsdichte in SAMs mit Ankergruppen, die zwei oder drei Haftenheiten enthalten, geringer ist als in Monolagen aus simplen Alkanthiolen mit nur einer Haftenheit [27].

In Abhängigkeit von der relativen Größe der Bindungseinheiten weisen SAMs auf Basis der Einkomponentenstrategie zum Teil erheblichen freien Raum zwischen den einzelnen von der Oberfläche fortweisenden Moleküle auf. Die Arbeiten von *Muzikante* sind in diesem Zusammenhang interessant [47, 56]. Verglichen wurden asymmetrisch substituierte Disulfide mit terminal Azobenzol-funktionalisierten *n*-Alkanthiolen unterschiedlicher Kettenlänge mit dipodalen Systemen wie dem 1,3,5-Triazin-4,6-dithiol als Ankergruppe. Die Adsorption der hier verwendeten Ankergruppen erfolgte über zwei kurz-kettige Alkanthiole als Haftenheiten. Entgegen der Erwartung hatten die dipodalen Ankergruppen keinen positiven Einfluss auf die Photoschaltbarkeit. Eine mögliche Erklärung für dieses Resultat stellt die zu hohe Flexibilität der Ankergruppe dar. Die aus der Flexibilität der Alkylketten resultierende Unordnung solcher gepackter SAMs ist in Hinblick auf eine einheitliche Antwort des Films auf äußere Reize von Nachteil. Dafür scheint ein möglichst starres, geordnetes Arrangement der Kopfgruppen wünschenswert. Erst jüngst wurde das erste Azobenzol-funktionalisierte stachel-förmige Adsorbatmolekül beschrieben. Die *E/Z*-Isomerisierung dieser Spezies wurde auf einer Au(111)-Oberfläche an Einzelmolekülen verifiziert; SAMs wurden nicht präpariert [25].

2.3 Zielsetzung der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es herauszufinden, ob durch die Verwendung cyclischer Disulfide wie der Asparagussäure oder der Liponsäure der nötige Freiraum für die Photoisomerisierung geschaffen und gleichzeitig der hohe Anspruch an Struktur und Ordnung erfüllt werden kann. Asparagussäure soll hier als Archetyp eines starren Adsorbatsmoleküls mit terminal angebrachter, vertikal aufgesetzter Funktionseinheit dienen, während Liponsäure über eine kurze flexible Alkylkette verfügt. Das Chemisorptionsverhalten cyclischer Disulfide, die das 1,2-Dithiolanstrukturelement enthalten, ist bekannt [38]; die Unterschiede zu Thiolen und anderen Disulfiden sind marginal. Erstaunlicherweise gibt es bis heute keine Arbeiten, die Asparagussäure als Ankergruppe verwendet, dagegen ist die kommerziell erhältlich Liponsäure Gegenstand zahlreicher Publikationen wie z.B. [14, 34, 60].

In Abbildung 2.6 sind die vier verschiedenen Grundtypen der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierter 1,2-Dithiolanderivate dargestellt.

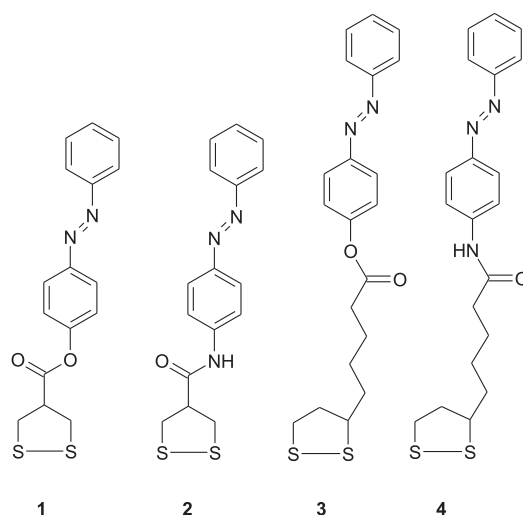


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Verbindungen **1**, **2**, **3** und **4**.

Im Unterschied zur Liponsäure, die zwischen Carbonsäuregruppe und Ankergruppe eine flexible (CH₂)₄-Kette aufweist, ist die Carbonsäuregruppe der Asparagussäure direkt an den Fünfring gebunden. Die Azobenzolderivate werden entweder durch Veresterung oder Amidbildung mit der Carbonsäure verknüpft. Die Verbindungen **1-4** unterscheiden sich also nicht nur durch eine flexible (CH₂)₄-Kette am schwefelhaltigen cyclischen Disulfid, sondern auch in der Art der Anbindung der photoaktiven Einheit.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese von Asparagussäure, der Darstellung von substituierten Azobenzolderivaten und der Anbindung der photoaktiven Einheit an die Ankergruppenbausteine via Ester- bzw. Amidbildung. Die Gegenwart von Amidgruppen soll die Orientierung in der Monolage durch Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken erleichtern [33–37]. Durch eine weitere funktionelle Gruppe in para-Position lassen sich die Eigenschaften der Monoschicht gezielt steuern. So führt die Integration polarer Gruppen wie OCH_3 oder COOCH_3 zu Änderungen in puncto Benetzbarkeit [52], während pyridylfunktionalisierte Verbindungen die Bindung von Metallionen ermöglichen [49, 54, 61]. Die anschließende Untersuchung des komplexchemischen Verhaltens der Ankergruppe gegenüber niedervalentem Platin soll hier einen Brückenschlag zwischen Molekül- und Oberflächenchemie liefern.

Im zweiten Teil der Arbeit wird erläutert, wie mit dem im ersten Teil beschriebenen Adsorbatspezies SAMs auf Gold(111)-Oberflächen präpariert und mit Hilfe verschiedener Kooperationspartner charakterisiert wurden, um zu klären, ob und gegebenenfalls welche Unterschiede es zwischen Monoschichten gibt, die aus Ester- und Amid-verknüpften Asparagus- oder Liponsäurederivaten bestehen. Dabei lag der Fokus auf folgenden Fragestellungen:

- Sind Alkylketten Bedingung für wohldefinierte hochgeordnete SAMs?
- Welche Bedeutung haben $\text{N-H}\cdots\text{O}$ Wechselwirkungen für die Ordnung und Orientierung der Monolage?
- Handelt es sich um photoisomerisierbare monomolekulare Schichten?

Eine umfassende Antwort auf diese Fragen stellt eine große Herausforderung dar, da es ein vielfältiges Repertoire an oberflächensensitiven Methoden voraussetzt: Die Bildung der Monoschicht auf Gold wird *in situ* durch optische Frequenzverdopplung beobachtet, Schichtdicke und Bindungsverhältnisse werden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie analysiert. Die Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche wird mit Hilfe von Infrarot- und Röntgenabsorptionsspektroskopie ermittelt. Die *E/Z*-Isomerie in Lösung wird mittels UV-Vis-Spektroskopie untersucht und auf der Oberfläche anhand von Kontaktwinkeländerungen und ellipsometrischen bzw. Plasmonenresonanz-Messungen verfolgt.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil ist in zwei große Kapitel unterteilt, in denen einerseits die Synthesen der Zielverbindungen und andererseits die Charakterisierung der modifizierten Oberflächen beschrieben und diskutiert werden.

3.1 Synthesen

Die angestrebten Adsorbatmoleküle sind baukastenartig aufgebaut: Sie bestehen aus Ankergruppen auf der Basis von Asparagussäure oder der kommerziell erhältlichen Liponsäure und einer photoschaltbaren Azobenzoleinheit. Die Synthesen der einzelnen Bausteine werden zunächst beschrieben, im Anschluss dann ihre Verknüpfung zu den photoaktiven Adsorbatmolekülen. Um die Chemisorption auf der Goldoberfläche molekülchemisch nachzustellen, wird anschließend das komplexchemische Verhalten der Ankergruppe gegenüber niedervalentem Platin untersucht.

3.1.1 Synthese der Ankergruppe

1,2-Dithiolane sind fünfgliedrige cyclische Disulfide. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften wurden intensiv erforscht. Aufgrund ihrer Ringspannung sind diese Verbindungen generell recht reaktiv; sie neigen zum Teil schon bei Raumtemperatur zum Polymerisieren. Substituenten am Ring wirken in jeder Position stabilisierend [62]. In der Natur wurden zahlreiche Derivate gefunden, insbesondere auch die α -Liponsäure, die von großer biologischer Bedeutung ist [63]. Die kristalline Verbindung wurde erstmals 1951 von *Reed et al.* aus Rinderleber isoliert [64] und ist inzwischen kommerziell erhältlich. Asparagussäure, die von *Schotte* und *Ström*

erstmalig 1956 dargestellt wurde [65], konnte 1972 in Spargel (*Asparagus officinalis*) nachgewiesen werden [66].

Es gibt eine Beziehung zwischen Stabilität und Struktur von 1,2-Dithiolanderivaten [67–69]. Prinzipiell ist die Thiol-Disulfid-Redoxreaktion einzigartig in ihrer Fähigkeit, starke (270 kJ/mol) kovalente Bindungen unter physiologischen Bedingungen reversibel zu brechen und zu bilden. In gesättigten Fünfring-Disulfiden erfolgt die reduktive Öffnung der Disulfidbrücke sehr viel schneller als in offenkettigen Derivaten. Diese erhöhte Reaktivität der 1,2-Dithiolanderivate ist eine Konsequenz der ungünstigen Interaktion der einsamen Elektronenpaare der im Ring benachbarten Schwefelatome, die sich strukturell in Torsionswinkeln (Abbildung 3.1) äußert, die deutlich kleiner sind als bei analogen offenkettigen Disulfiden. Dementsprechend ist die S–S-Bindung in 1,2-Dithiolanen länger und schwächer als in offenkettigen Disulfiden. Letztlich ist die hohe Reaktivität der 1,2-Dithiolane auch für die Chemisorption auf Gold von Vorteil.

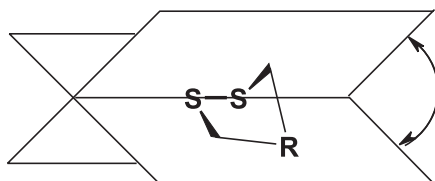


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des CSSC Torsionswinkels in cyclischen Disulfiden.

Es gibt verschiedene Wege, die im Gegensatz zur Liponsäure nicht käufliche Asparagussäure zu synthetisieren. Eine Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Wege gibt Abbildung 3.2. Zunächst wurde der Ansatz von *Dhar* et al. verfolgt, da er unter den beschriebenen nicht nur der aktuellste, sondern auch der mit Abstand kürzeste und ausbeutestärkste ist [70]. Als Schwefelsynthon wird das Tetrathio wolframat-Salz $[\text{PipH}]_2[\text{WS}_4]$ **5** benötigt, dessen einstufige Synthese nach *Dhar* nicht reproduziert werden konnte, so dass statt dessen eine zweistufige Variante entwickelt wurde. Bei den Versuchen, die benötigte Thiowolframat-Spezies zu reproduzieren, wurden neben der Zielverbindung zwei weitere, bisher nicht beschriebene, Wolfram-Schwefel-Verbindungen $[\text{PipH}]_3[\text{WS}_4](\text{HS})$ **6** und $[\text{PipH}]_2[\text{WS}_4][\text{WOS}_3]$ **7** synthetisiert (siehe Kapitel 3.1.6).

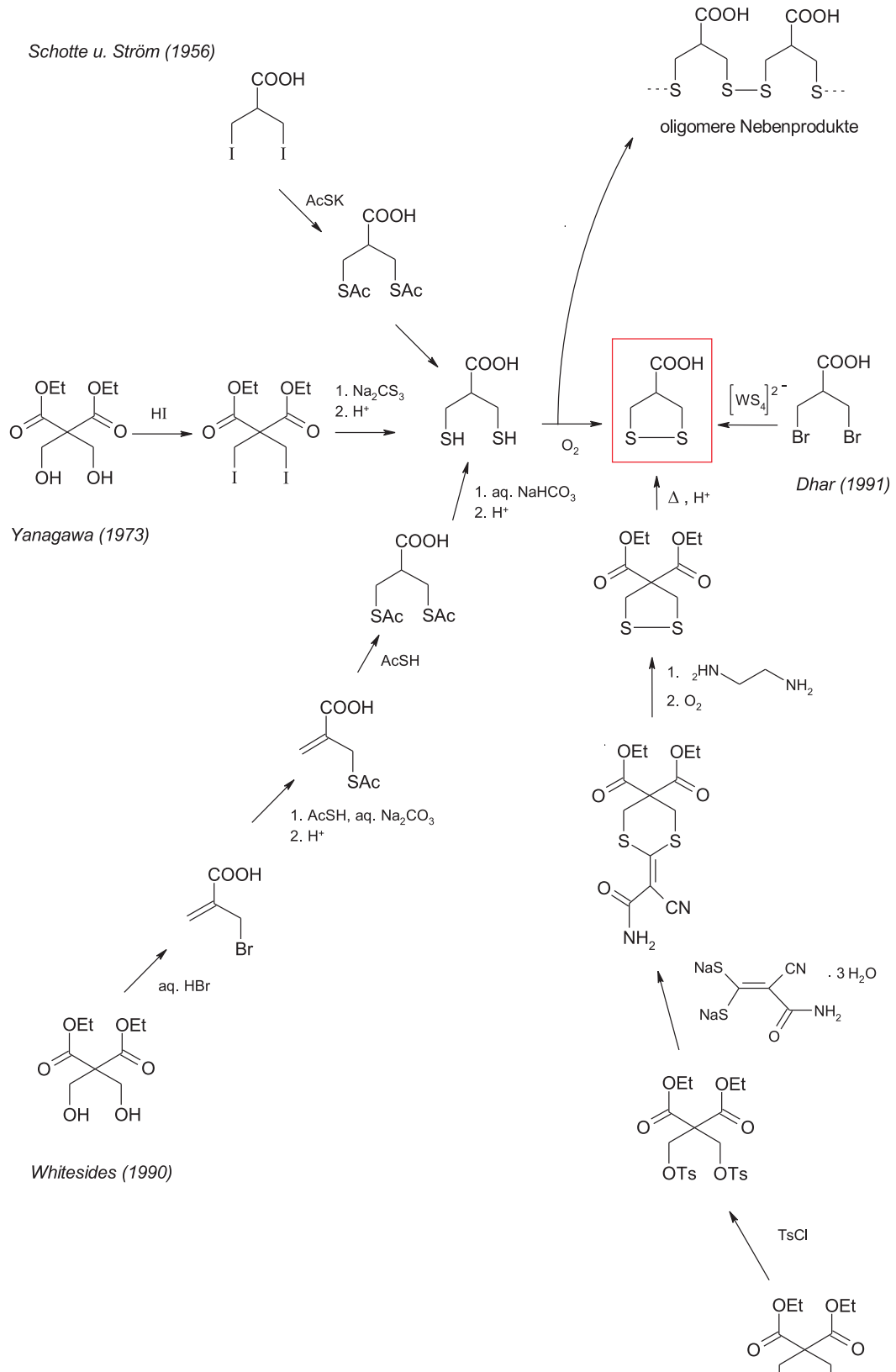


Abbildung 3.2: Schematische Übersicht literaturbekannter Synthesen der Asparagussäure.

Nach Überwindung der Probleme bei der Eduktsynthese stellte sich heraus, dass die von *Dhar* beschriebene Synthese der Asparagussäure nicht nachvollzogen werden konnte. Trotz zahlreicher Modifikationen der Arbeitsvorschrift [70] (Variation von Temperatur, Reaktionszeit, Lösemittel und Aufarbeitung) wurde stets ein komplexes Produktgemisch mit erheblichen Anteilen Edukt isoliert. Es bleibt fraglich, ob es überhaupt möglich ist, den von *Dhar* beschriebenen Syntheseweg zu reproduzieren. Selbst der Versuch, Asparagussäure, die schließlich auf alternativen Synthesewegen erhalten wurde, nach der von *Dhar* beschriebenen Aufarbeitung zu reinigen, scheiterte. Dahingegen konnte der von *Teuber* und *Christophersen* beschriebene Weg leicht reproduziert werden [71]. Hierbei wird ein Schwefelnucleophil nach *Söderbäck* [72] verwendet. Sämtliche Zwischenprodukte sind stabil, gut isolierbar und leicht zu reinigen. Allerdings eignet sich dieser Syntheseweg nicht, um Substanzmengen in der Größenordnung einiger Gramm darzustellen, da die Bildung des Dithiolans nur bei sehr kleinen Ansatzgrößen zu einem reinen Produkt führt und zudem die Asparagussäure auf diesem mehrstufigen Weg nur mit Ausbeuten $< 20\%$ dargestellt werden konnte. Um nicht nur ein möglichst reines Produkt, sondern auch substantielle Mengen an Asparagussäure synthetisieren zu können, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Variante des von *Singh und Whitesides* beschriebenen Verfahrens [73] verwendet. Hierfür wird kommerziell erhältliche 2-(Brommethyl)-acrylsäure in drei Schritten unter Verwendung von Thioessigsäure zum Dithiol umgesetzt und anschließend zum cyclischen Disulfid oxidiert. Die Gesamtausbeute ließ sich durch den Verzicht auf die aufwendige Isolierung und Reinigung der Zwischenprodukte deutlich erhöhen. Die bei der Oxidation des Dithiols zum 1,2-Dithiolan entstehenden oligomeren Nebenprodukte [65, 74] sind in Abbildung 3.2 angedeutet. Nach chromatographischer Reinigung erhält man Asparagussäure mit einer Gesamtausbeute von 50% in 95%-iger Reinheit. Auf diesem Weg ist es schließlich möglich, in relativ kurzer Zeit einige Gramm Asparagussäure herzustellen, da die Synthese des Dithiols problemlos auf große Ansätze übertragbar ist.

Die Synthesewege nach *Schotte* und *Ström* [65] und nach *Yanagawa* [75] über Iod-substituierte Zwischenprodukte wurden wegen der geringen Ausbeuten nicht in Angriff genommen.

In Abbildung 3.3 ist die Molekülstruktur der Asparagussäure zu sehen. Die betreffenden Daten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Werte unterscheiden sich deutlich von nicht-cyclischen Disulfiden; so ist der Torsionswinkel von $25.3(1)$ stark reduziert im Vergleich zu 90° in offenkettigen Disulfiden. Erwähnenswert ist außerdem, dass der Fünfring nicht symmetrisch ist, was an den unterschiedlichen Abständen und Winkeln zwischen den Schwefelatomen und ihren benachbar-

ten Kohlenstoffatomen erkennbar ist. Auch der S(1)-C(3)-C(2) Winkel ist mit $110.27(28)^\circ$ deutlich größer als der S(2)-C(4)-C(2) Winkel von $105.98(16)^\circ$.

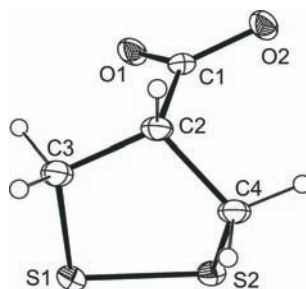


Abbildung 3.3: Molekülstruktur der Asparagussäure im Kristall.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] der Asparagussäure.

S–S	C–S(1)	C–S(2)	\angle S(1)S(2)C	\angle S(2)S(1)C	\angle CSSC
2.0773(11)	1.838(3)	1.810(2)	92.31(9)	96.50(19)	25.3(1)

Die Kristallstruktur von Asparagussäure wurde bereits 1958 von *Foss* und *Tjomsland* bestimmt [76]. Im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Kristalldaten unterscheiden sich deutlich von denjenigen, die diese Autoren publizierten, so dass offenbar ein anderes Polymorph der Verbindung untersucht wurde. Die Bindungsparameter zeigen weitgehende Übereinstimmung – mit einer Ausnahme: Der C(3)-C(2)-C(4) Winkel weicht mit $109.2(2)^\circ$ signifikant vom in der Literatur beschriebenen Wert von 114.1° ab. Das ist vermutlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen und deutet auf eine gewisse Flexibilität des Fünfrings hin.

3.1.2 Funktionalisierung der photoaktiven Einheit

Als photoaktive Einheit dienen Azobenzolderivate, die synthetisch mittels Azo- und Sonogashira-Kupplungen [77,78] gezielt funktionalisiert wurden. Ausgehend von diazotiertem Iodanilin erhält man durch Kupplung mit Phenol nahezu quantitativ 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenol [79]. Analog wurden die in Abbildung 3.4 gezeigten para-substituierten 4-Hydroxyazobenzole **8** und **9** dargestellt. Die Aufreinigung dieser Verbindungen erfolgte durch Kristallisation aus Methanol.

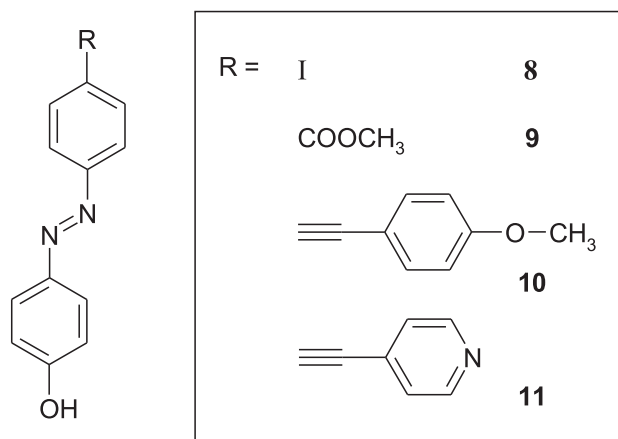


Abbildung 3.4: Para-substituierte 4-Hydroxyazobenzolderivate **8-11**.

Ausgehend von der Iod-funktionalisierten Verbindung **8** lassen sich durch Sonogashira-Kupplung mit den betreffenden Alkinen die in Abbildung 3.4 gezeigten Azotolane **10** und **11** synthetisieren. Eine große Stärke dieser Kupplungsreaktion besteht darin, dass sie auch für Verbindungen geeignet ist, die funktionelle Gruppen wie die Hydroxy- oder Aminogruppe am aromatischen Ring tragen [80]. Für die Synthese der Verbindung **10** wurde eine nach Literatur [80] modifizierte Vorschrift verwendet, bei der als Base wässrige Ammoniaklösung verwendet wird. Der Vorteil gegenüber organischen Basen wie Triethylamin besteht darin, dass die Aufarbeitung und Isolierung der Produkte bei der Reaktion mit Ammoniak deutlich einfacher ist. Das Hydroxyazobenzolderivat mit OCH₃-Gruppe in para-Position (**10**) wurde mit Ausbeuten > 80% gewonnen. Dagegen war das pyridylhaltige Alkin (**11**) empfindlicher gegenüber Luft und Licht und zudem schwerlöslich. Das beste Ergebnis mit Ausbeuten von ~ 50% wurde bei hohen Temperaturen und Triethylamin als Base erzielt.

3.1.3 Anbindung der Azobenzoleinheit an die Ankergruppe via Ester- und Amidbildung

Die in den Ankergruppen vorhandene COOH-Funktion ermöglicht die Anknüpfung der photoaktiven Komponente durch Ester- oder Amidbildung. Beides sind Kondensationsreaktionen. Schonende Varianten umgehen die Synthese reaktiver Carbonsäurederivate (z.B. Carbonsäurechloride oder -anhydride) und setzen beispielsweise Carbodiimide als wasserabspaltende Reagenzien ein. Besonders bewährt hat sich in diesem Zusammenhang Dicyclohexylcarbodiimid (DCC). Bei der Kupplungsreaktion von Amidien mit Dicyclohexylcarbodiimid [81] kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen, die man jedoch leicht durch stöchiometrische Anteile von Hydroxybenzotriazol (HOBt) verhindern kann [82]. Alternativ finden zahlreiche kommerziell erhältliche Kupplungsreagenzien Verwendung; einen Überblick über diverse Variationen zur Ester- und Amidknüpfung bietet der Übersichtsartikel [83].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die DCC-Kupplungsreaktion verwendet. Interessanterweise haben *Weigand* et al. zeitgleich und unabhängig zu dieser Arbeit Liponsäure unter nahezu identischen Bedingungen verestert [84]. Die Veresterung der phenolischen Hydroxygruppe der Azobenzolderivate wird in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran durchgeführt, je nach Löslichkeit der Edukte. Ein Äquivalent der DL- α -Liponsäure wurde mit einem Äquivalent der jeweiligen Azobenzolverbindung sowie mit einem Äquivalent DCC in Dichlormethan oder Tetrahydrofuran gelöst und drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Das ausgefallene Harnstoffderivat wurde abfiltriert und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Auf diesem Weg sind die in Abbildung 3.5 dargestellten Esterderivate **3**, **12-15** der Liponsäure mit Ausbeuten zwischen 60 und 70% zugänglich.

Ein Sonderfall stellt die pyridylfunktionalisierte Verbindung **15** dar; trotz zahlreicher Versuche konnte nur das Rohprodukt isoliert werden. Es erwies sich als unerwartet schwierig, das bei der Reaktion anfallende Harnstoffderivat säulenchromatographisch oder durch Umkristallisation abzutrennen.

Das Amid der Liponsäure **4** in Abbildung 3.5 wurde durch Zusatz von 1-Hydroxybenzotriazol (HOBt) mit 42% Ausbeute erhalten.

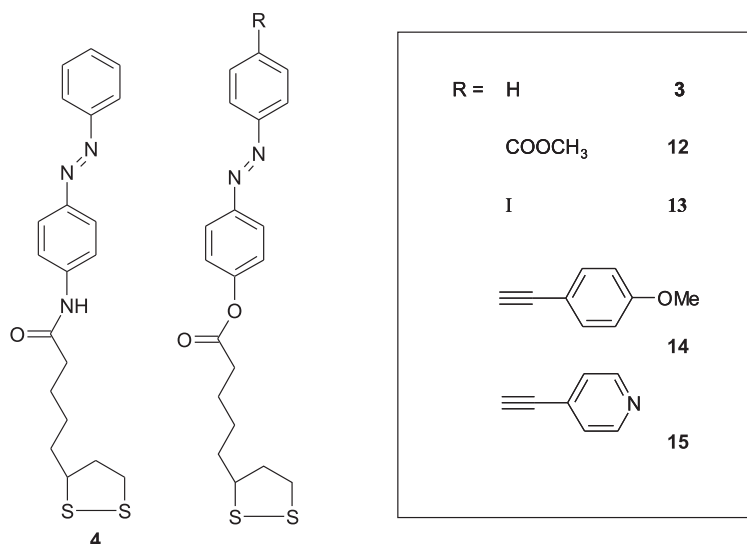


Abbildung 3.5: Esterderivate der Liponsäure.

In Abbildung 3.6 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4** gezeigt, der den Einfluss intermolekularer N–H \cdots O Wechselwirkungen auf die Anordnung der Moleküle im Kristall verdeutlicht.

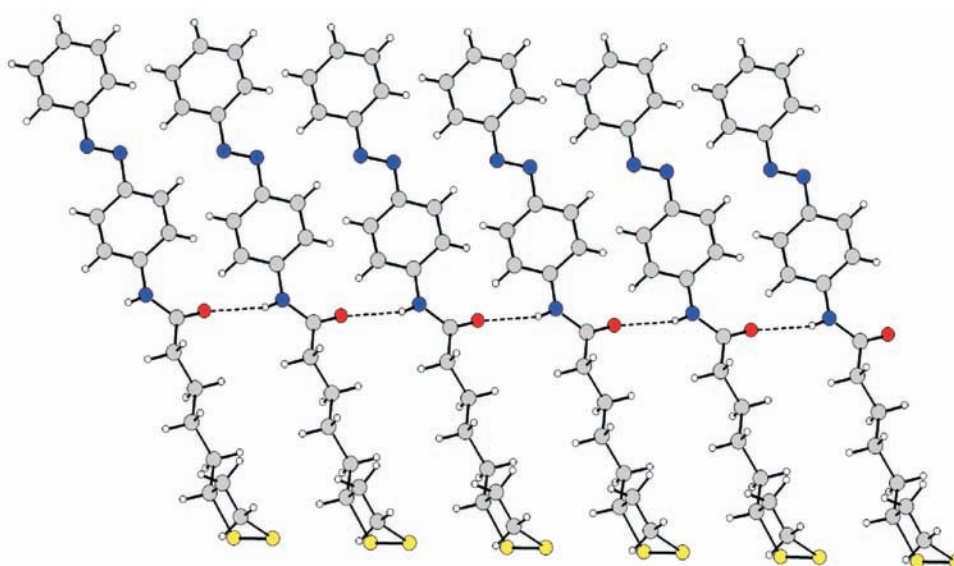


Abbildung 3.6: Intermolekulare N–H \cdots O Wechselwirkung zwischen benachbarten Molekülen im Kristall der Verbindung **4**.

Der N \cdots O-Abstand beträgt 3.161(4) Å, der H \cdots O -Abstand 2.396 Å und der betreffende Winkel 161.5°. Alle übrigen Bindungsparameter und Winkel sind mit den Werten

der unsubstituierten Liponsäure vergleichbar [85]. Im Gegensatz zu sämtlichen im Rahmen dieser Arbeit strukturell charakterisierten Azobenzolderivaten, in denen die Ebenen der beiden C₆-Ringe Winkel zueinander bilden, die zwischen 7° und 40° liegen, sind die C₆-Ringe der Azobenzoleinheit im Liponsäureamid **4** quasi koplanar angeordnet. Die Kristallstruktur verbildlicht eindrucksvoll eine mögliche Anordnung der Moleküle auf Gold.

Im Unterschied zur Liponsäure, die zwischen Carbonsäure und der Ankergruppe eine flexible (CH₂)₄-Kette aufweist, ist die Carbonsäuregruppe der Asparagussäure direkt an den Fünfring gebunden. Für die Ester- und Amidbildung stellt das keinen relevanten Unterschied dar. Die oben für Liponsäure beschriebenen Synthesen ließen sich ohne Schwierigkeiten auf die Asparagussäure übertragen. In Abbildung 3.7 werden die Asparagussäurederivate **1**, **2** und **16-18** gezeigt. Analog zum pyridylfunktionalisierten Liponsäurederivat **15** gelang es auch bei dem betreffenden Asparagussäurederivat **18** nicht, das bei der Reaktion anfallende Harnstoffderivat säulenchromatographisch abzutrennen. Allerdings konnte Verbindung **18** aus Chloroform kristallisiert werden. Die betreffende Molekülstruktur ist zusammen mit den Strukturen von **1** und **16** in Abbildung 3.8 zu sehen.

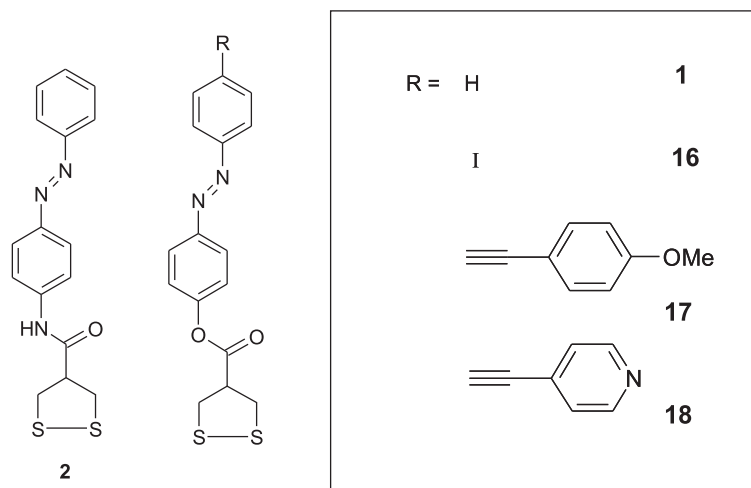


Abbildung 3.7: Asparagussäurederivate **1**, **2**, **16-18**.

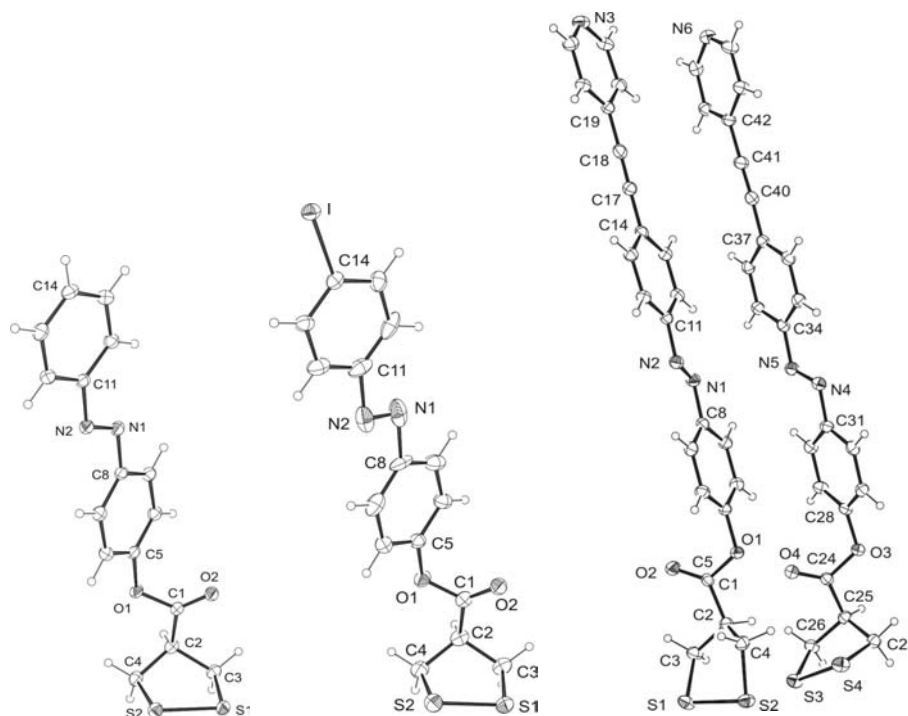


Abbildung 3.8: Molekülstrukturen von **1**, **16** und **18** (2 Individuen) im Kristall.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Asparagussäure und Liponsäure [85] im Vergleich mit ihren Amid- und Esterderivaten **4**, **1**, **16**, **18**.

	S–S	C–S(1)	C–S(2)	\angle S(1)S(2)C	\angle S(2)S(1)C	\angle CSSC
Asparagussäure	2.0773(11)	1.838(3)	1.810(2)	92.31(9)	96.50(19)	25.3(1)
Liponsäure	2.053(4)	1.83(1)	1.79(1)	92.8(4)	95.5(6)	35.0
4	2.049(3)	1.838(6)	1.762(7)	91.0(2)	96.6(2)	31.9(3)
1	2.0944(9)	1.826(3)	1.817(3)	95.53(8)	95.95(8)	4.7(1)
16	2.0916(16)	1.826(5)	1.813(5)	95.33(16)	96.25(16)	6.4(2)
18 (1)	2.0681(12)	1.813(3)	1.805(3)	91.30(11)	93.64(11)	40.4(2)
18 (2)	2.0825(13)	1.826(3)	1.806(4)	94.85(12)	96.11(11)	17.5(2)

Trotz zahlreicher synthetischer und natürlicher Substanzen, die das 1,2-Dithiolansystem beinhalten, existieren erstaunlich wenige Kristallstrukturdaten für diese Verbindungsklasse: Neben der unsubstituierten Liponsäure [85] und Aspa-

ragussäure [76] wurden noch ein adamantylsubstituiertes Liponsäurederivat [86] und zwei Asparagussäurederivate (Boc-Adt-OMe, Boc-Adt-AdtNHMe) [87,88] analysiert. Die von *Bock* beschriebene Korrelation zwischen der Abnahme des Torsionswinkels in Disulfiden und der damit einhergehenden Zunahme der S–S-Bindungslänge [67] spiegelt sich in den Strukturparametern in Tabelle 3.2 wider. Die Torsionswinkel von $4.7(1)^\circ$ (**1**) und $6.4(2)^\circ$ (**16**) sind auffallend klein und korrelieren mit verhältnismäßig großen Schwefel-Schwefel-Abständen. Dieser Zusammenhang wird durch Abbildung 5.2 veranschaulicht.

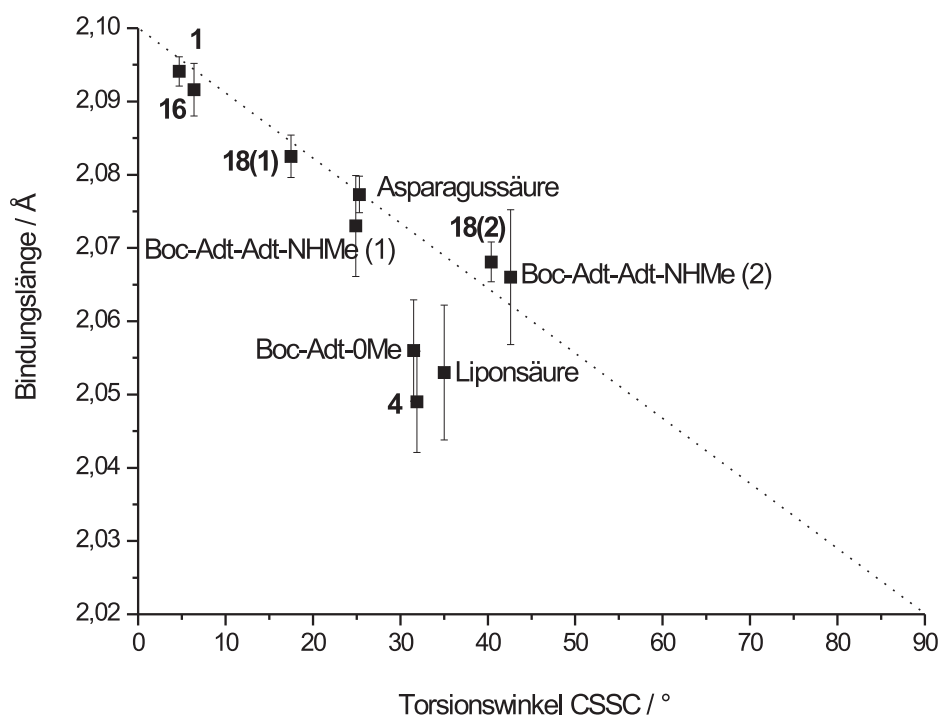


Abbildung 3.9: Korrelation der S–S Bindungslängen mit deren CSSC Torsionswinkeln.

Die von *Bock* beschriebene Korrelation [67] konnte hier erstmals auch für Asparagussäure- und Liponsäurederivate mit besonders kleinen Torsionswinkeln überprüft und betätigt werden.

3.1.4 *E/Z*-Isomerisierung in Lösung

Nach der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Anbindung der photoschaltbaren Azobenzoleinheit an die Ankergruppe soll nun an Hand von zwei Verbindungen (**1** und **2**) exemplarisch die *E/Z*-Isomerisierung zunächst in Lösung beschrieben werden.

Die UV-Vis-Spektren in Abbildung 3.10 illustrieren den Photochromismus der Verbindungen¹. Die beiden Konfigurationsisomere *Z* und *E* unterscheiden sich jeweils in Lage und Intensität der Absorptionsmaxima. Charakteristisch für die Azogruppe ist ein verbotener $n \rightarrow \pi^*$ Übergang geringer Intensität bei ~ 440 nm (verantwortlich für die gelbe Farbe) und ein erlaubter $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang hoher Intensität bei ~ 300 - 350 nm. Wird eine elektronenspendende Gruppe in *para*-Stellung an einen der aromatischen Ringe eingeführt, resultiert ein bathochromer Effekt. Das Spektrum von *E*-**1** zeigt Banden bei 435 nm und 320 nm während die entsprechenden Banden des Amidderivats bei 442 nm und 345 nm die erwartete Rotverschiebung aufweisen. Die jeweilige *E*-Form isomerisiert bei Bestrahlung mit UV-Licht zum *Z*-Isomer und kann sowohl mit Licht im sichtbaren Bereich als auch thermisch reisolmerisiert werden.

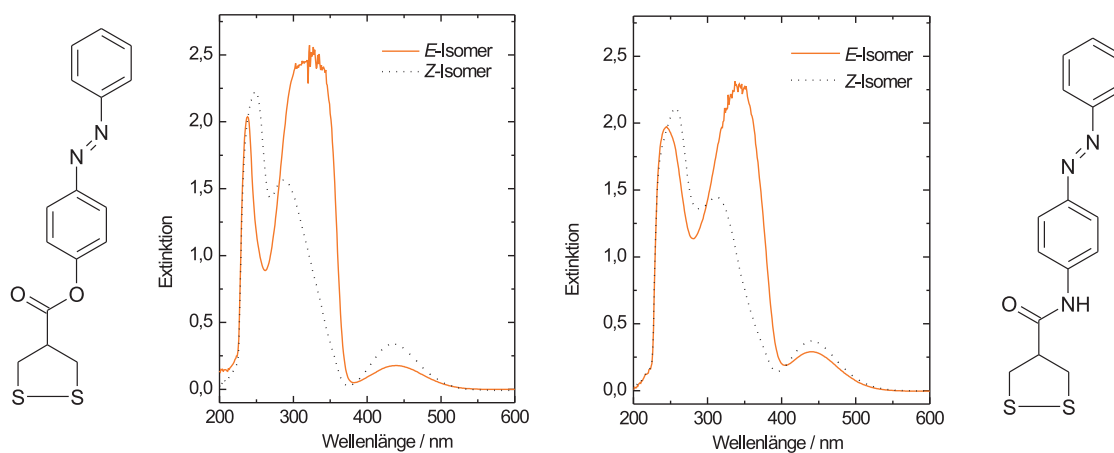


Abbildung 3.10: UV-Vis-Spektren der *E*- und *Z*-Isomeren von **1** (links) und **2** (rechts) in Dichlormethan.

Daraus folgt, dass die untersuchten Azobenzol-funktionalisierten 1,2-Dithiolanderivate in Lösung erwartungsgemäß reversibel isomerisierbar sind.

¹Die UV-Vis-Spektren wurden zusammen mit Dr. Mihaela Badin in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ch. Wöll in Bochum aufgenommen.

3.1.5 Komplexchemisches Verhalten der Ankergruppe gegenüber niedervalentem Edelmetall

Die Chemisorption eines Disulfides an eine Goldoberfläche liefert unter Spaltung der S–S-Bindung zwei Gold-Thiolat-Bindungen. Vom molekülchemischen Standpunkt aus betrachtet entspricht dies einer oxidativen Addition an nullwertige Edelmetallatome. Dieser oberflächenchemische Prozess lässt sich molekülchemisch nachstellen, und zwar unter Verwendung entsprechender niedervalenter Edelmetallkomplexe. Eine solche Untersuchung soll hier den Brückenschlag zwischen der Molekül- und Oberflächenchemie liefern.

Da es keine Gold(0)-Komplexe gibt, fiel die Wahl auf entsprechende Platin(0)-Komplexe, die in großer Zahl bekannt und mitunter, wie das hier verwendete Tetrakis(triphenylphosphan)platin(0), kommerziell erhältlich sind. In benzolischer Lösung wird bereits bei Raumtemperatur Triphenylphosphan abgespalten [89]. Hierbei entsteht ein koordinativ und elektronisch ungesättigtes Metallkomplexfragment, das im Sinne einer oxidativen Reaktion reagieren kann [90].

Platinkomplexe, die durch oxidative Addition cyclischer Disulfide an Platin(0)-Komplexe gebildet werden sind aufgrund ihrer enormen Vielfältigkeit von großem Interesse [91–97]. Eine Übersicht über derartige Platinkomplexe bietet Review [84]. Metallkomplexe mit Thiolatliganden wurden in den vergangenen Jahren intensiv von der Gruppe um *Weigand* untersucht. Dabei wurden auch Komplexe mit Liponsäure-substituierten 4'-Hydroxydithiozimtsäureestern [98] und ein Pt-Komplexe mit 4-Phenyl-1,2-dithiolan [99] synthetisiert und charakterisiert. Bei den Liponsäurederivaten erfolgte die Komplexierung jedoch nicht über die beiden Schwefelatome im Dithiolanring, sondern über die Hydroxydithiozimtsäure.

Im Folgenden wird die Reaktivität der als Ankergruppen dienenden Asparagussäure und Liponsäure sowie einiger 1,2-Dithiolanderivate gegenüber $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ beschrieben. Die oxidative Addition dieser Verbindungen an Platin(0) verläuft in Benzol bei Raumtemperatur rasch und glatt und liefert die in der Abbildung 3.11 dargestellten Platinkomplexe als gelbe bis dunkelorange farbene Feststoffe. Durch langsames Eindiffundieren von Hexan in eine Lösung der jeweiligen Substanz in Benzol wurden zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindungen **20**, **21**, **23** und **24** erhalten (Abbildung 3.14).

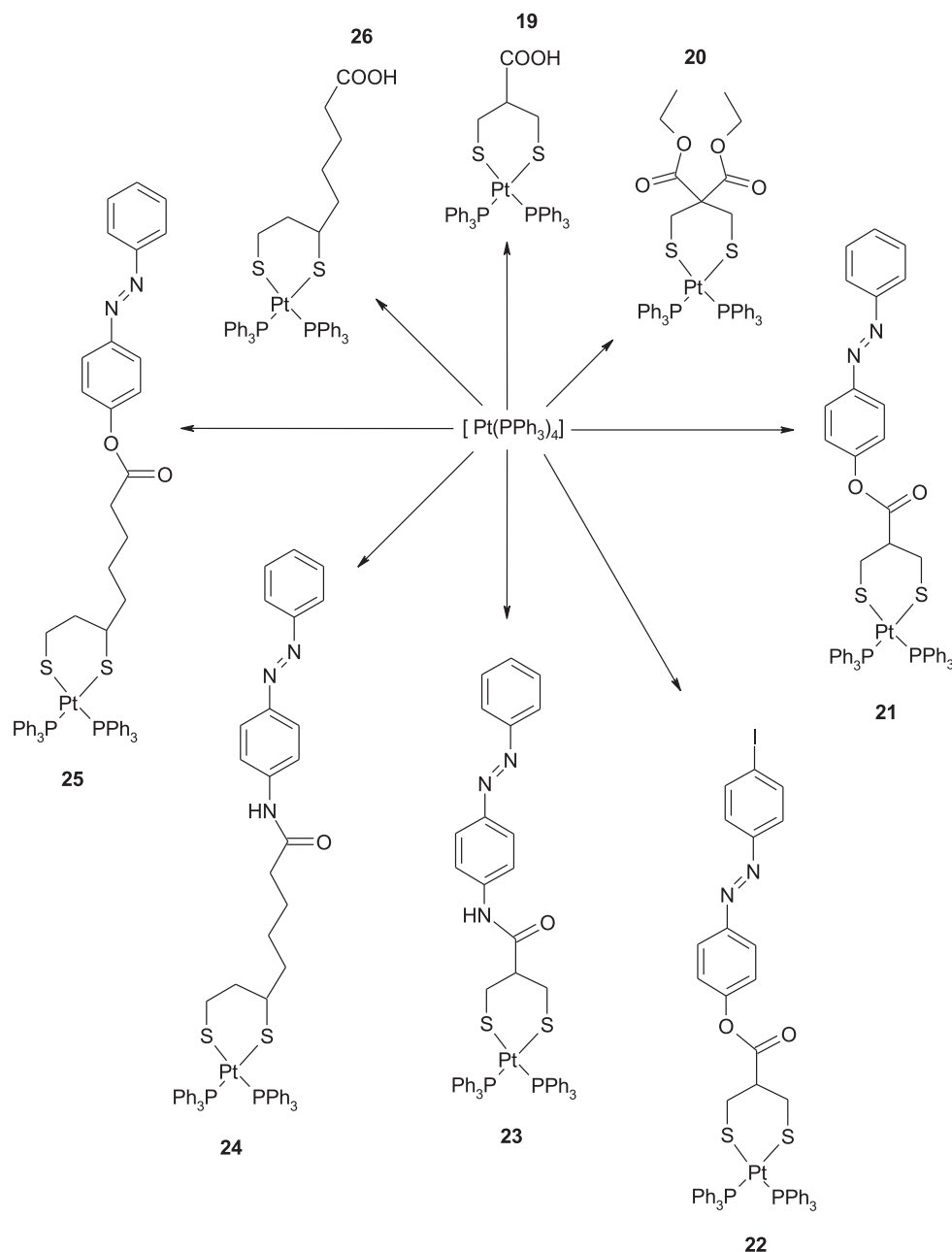


Abbildung 3.11: Übersicht über die Pt(II)-dithiolato-Chelate 19-26.

Sämtliche Versuche wurden ausschließlich in NMR-Röhrchen durchgeführt und *in situ* spektroskopisch untersucht.

In Abbildung 3.12 ist exemplarisch ein ^1H -NMR-Spektrum zu sehen: Teile des Edukts sind noch vorhanden, während ein Teil des Produkts **21** schon gebildet wurde. Im Pt-Komplex sind die Protonen in Nachbarschaft zu den beiden Schwefelatomen im 1,2-Dithiolanring zu tieferem Feld verschoben.

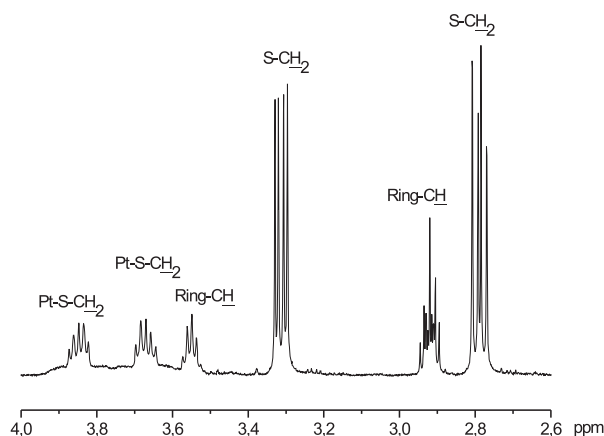


Abbildung 3.12: Ausschnitt aus einem ^1H -NMR-Spektrum von **21**: Edukt und Komplex liegen in einem Verhältnis von 2:1 vor.

Auch die Signale der Carbonyl-Kohlenstoffatome erscheinen im ^{13}C -NMR-Spektrum tieffeldverschoben, während die Signale der S-CH₂ bzw. der S-CH Gruppen um etwa 15 ppm zu hohem Feld verschoben sind. Dies kann auf eine Abschirmung des entsprechenden Kohlenstoffatoms durch eine π -Rückbindung vom Platin auf das Schwefelatom zurückgeführt werden [100].

Tabelle 3.3 zeigt ausgewählte chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten aller in dieser Arbeit untersuchten Pt-Komplexe.

Tabelle 3.3: ^{13}C -, ^{31}P - und ^{195}Pt -NMR-Daten der Platinchelate **19-26**.

	$\delta(^{13}\text{C})$			$\delta(^{31}\text{P}_A)$	$\delta(^{31}\text{P}_B)$	$\delta(^{195}\text{Pt})$	$^1J_{\text{P,Pt}}[\text{Hz}]$	$^2J_{\text{P,P}}[\text{Hz}]$	
	S-CH ₂	S-CH	C=O						
19	25.8		177.5	17.3		-4661	2878		
20	29.2		171.7	25.3		-4692	2836		
21	25.6		173.5	25.5		-4700	2830		
22	26.9		174.0	25.5		-4699	2832		
23	27.2		176.1	23.3		-4612	2838		
24		40.7	179.6	23.0	25.6	-4682	2762	2862	21.0
25		40.1	172.0	24.6	27.1	-4681	2748	2851	21.0
26		40.1	172.1	21.6	24.3	-4683	2748	2848	19.3

In den ^{31}P -NMR-Spektren der aus Liponsäurederivaten gebildeten Komplexe tritt das typische Aufspaltungsmuster eines AB-Spinsystems mit den entsprechenden $^2J_{PP}$ -Kopplungskonstanten auf. Für Platinkomplexe mit zwei nicht äquivalenten Phosphanliganden in *cis*-Konfiguration findet man in der Literatur Kopplungskonstanten von ~ 25 Hz [93], während hier Werte zwischen 19.3 und 21.0 ppm auftreten. Zusätzlich sind noch Platinsatelliten mit zwei verschiedenen $^1J_{PtP}$ Kopplungskonstanten für P_A und P_B sichtbar, die die für diese Verbindungen typischen Werte von 2748 bis 2862 Hz annehmen. Die ^{195}Pt -NMR-Spektren zeigen Triplets zwischen -4600 und -4700 ppm. Diese Verschiebungen sind mit Werten ähnlicher Komplexe vergleichbar [94]. In Abbildung 3.13 sind exemplarisch das ^{31}P -NMR-Spektrum (oben) und das ^{195}Pt -NMR-Spektrum (unten) des Pt-Komplexes **24** zu sehen.

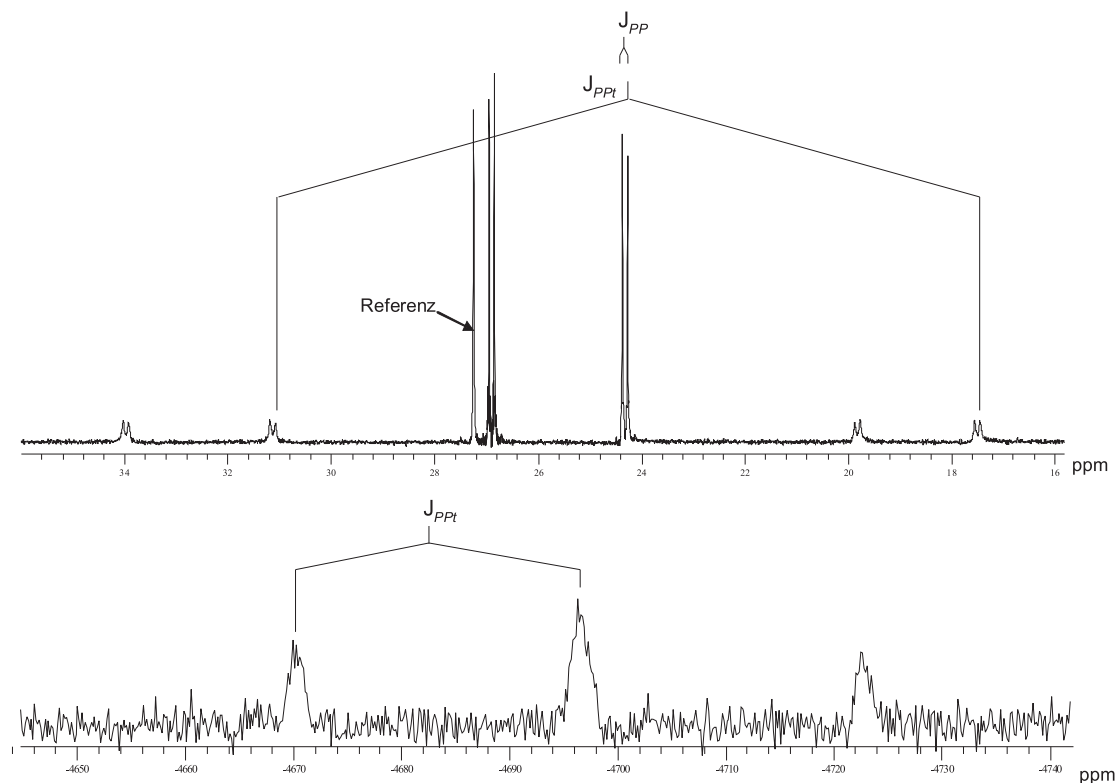


Abbildung 3.13: ^{31}P -NMR-Spektrum (oben) und ^{195}Pt -NMR-Spektren (unten) von **24**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei nicht äquivalente Phosphor- atome, die miteinander koppeln ($^2J_{P,P}$ -Kopplung). Beide Signale werden von Platinsatelliten flankiert, anhand derer man die $^1J_{P,Pt}$ -Kopplung er- mitteln kann. Platin koppelt mit zwei Phosphoratomen, daher erscheint im ^{195}Pt -NMR-Spektrum ein nicht aufgelöstes Dublett vom Dublett mit $^1J_{P_A,Pt} \approx ^1J_{P_B,Pt}$.

Die vierfach koordinierten Komplexe des zweiwertigen Platins (d^8 -Konfiguration) besitzen wie erwartet quadratisch-planare Strukturen. Die Molekülstrukturen der Komplexe **20**, **21**, **23** und **24** sind in Abbildung 3.14 dargestellt.

Sämtliche Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit denen, die in ähnlichen Verbindungen gefunden wurden [93], [98] und in Tabelle 3.4 und 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen [\AA] der Komplexe **20**, **21**, **23** und **24**

	20	21	23	24
Pt-S(1)	2.351(3) / 2.361(4)	2.326(2)	2.335(7)	2.310(3)
Pt-S(2)	2.345(3) / 2.333(3)	2.348(2)	2.358(6)	2.361(3)
Pt-P(1)	2.297(3) / 2.299(3)	2.297(2)	2.290(6)	2.285(3)
Pt-P(2)	2.287(3) / 2.287(3)	2.287(2)	2.290(6)	2.308(3)
C-S(1)	1.860(13) / 1.810(16)	1.812(9)	1.823(7)	1.797(13)
C-S(2)	1.758(12) / 1.789(13)	1.815(9)	1.805(6)	1.802(18)
C=O(1)	1.169(16) / 1.184(15)	1.212(9)	1.232(9)	1.197(19)
N=N		1.227(11)	1.273(9)	1.284(14)

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$] der Komplexe **20**, **21**, **23** und **24**

	\angle S(1)PtS(2)	\angle P(1)PtP(2)	\angle S(1)PtP(1)	\angle S(2)PtP(2)
20 (1)	90.39(11)	100.45(11)	81.57(11)	87.45(11)
20 (2)	90.05(12)	98.01(12)	83.42(12)	88.55(11)
21	91.14(6)	97.55(8)	87.26(8)	84.47(6)
23	91.08(6)	97.65(6)	88.01(6)	84.47(6)
24	92.65(11)	98.63(10)	87.15(19)	81.69(11)

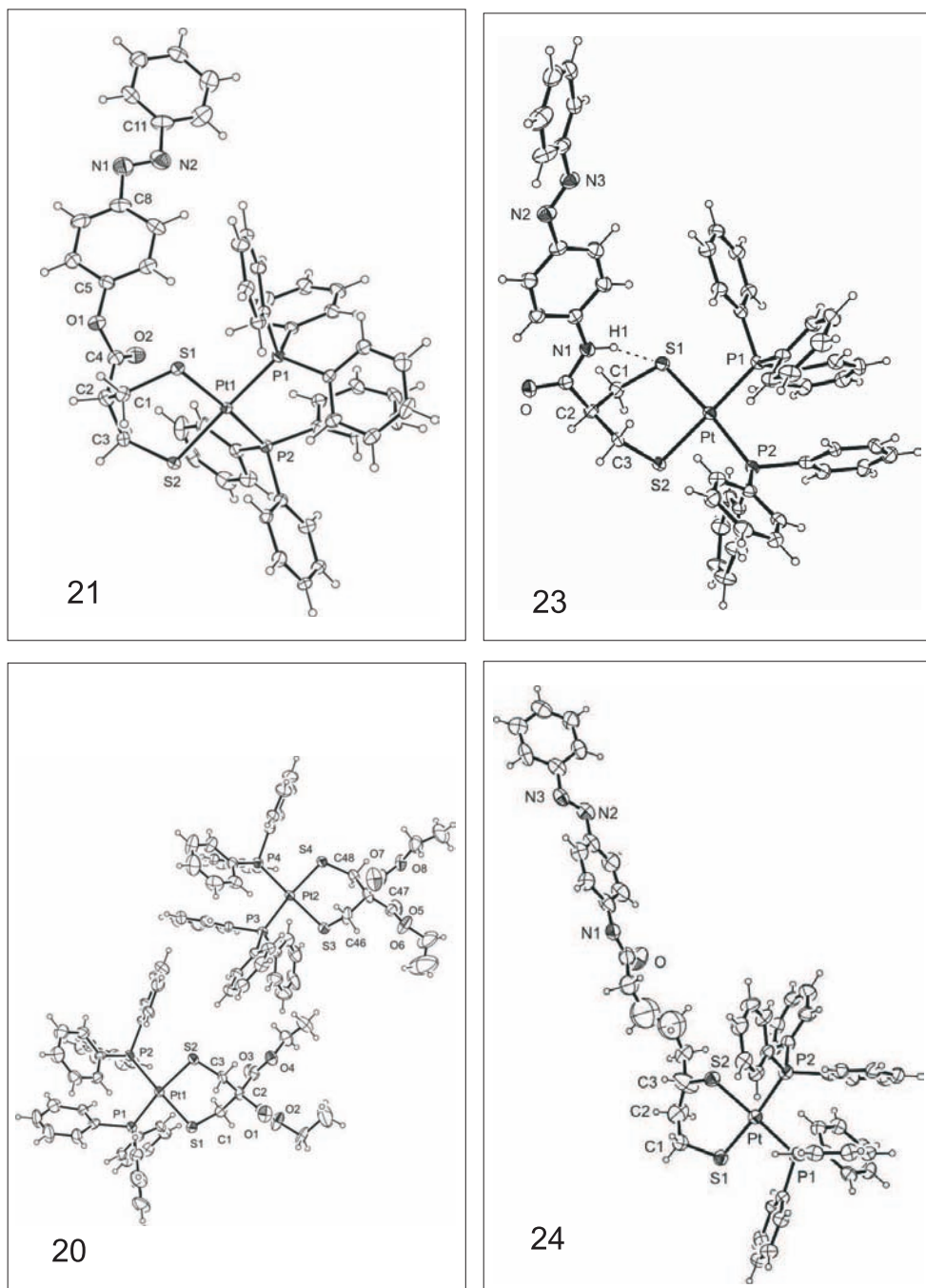


Abbildung 3.14: Molekülstrukturen von **21**, **23**, **20** (2 Individuen) und **24** im Kristall.

In Verbindung **23** treten intramolekulare Wechselwirkungen auf: Wie die Anordnung im Kristall zeigt, bildet sich zwischen dem Proton am Stickstoff N(1) und dem Schwefelatom S(1) eine starke Wasserstoffbrücke mit Abständen von $N\cdots S$ gleich $3.139(2)$ Å und $H\cdots S$ entsprechend $2.408(2)$ Å.

3.1.6 Thiowolframate

Das gegenwärtige Interesse an Wasserstoffbrücken zu Schwefel beruht in erster Linie darauf, dass derartige Wechselwirkungen für biologischen Systeme von großer Wichtigkeit sind [101, 102]. In diesem Zusammenhang sind die Kristallstrukturen der drei Thiowolframate, die bei den Bemühungen erhalten wurden, die von *Dhar* et al. publizierte Synthese (siehe Kapitel 3.1.1) zu reproduzieren, von Bedeutung. Bei den drei Verbindungen handelt es sich $[\text{PipH}]_2[\text{WS}_4]$ **5**, $[\text{PipH}]_3[\text{WS}_4](\text{HS})$ **6** und $[\text{PipH}]_2[\text{WS}_4][\text{WOS}_3]$ **7**. Die beiden letztgenannten sind neue Verbindungen, wohingegen **5** bereits von *Dhar* et al. veröffentlicht und zur Synthese cyclischer Disulfide verwendet wurde [103]. Alle drei Verbindungen enthalten ein Piperidinium-Gegenion (PipH) als Wasserstoffbrückenbindungspartner und zeigen ausgeprägte N–H \cdots S Wasserstoffbrückenbindungen im Festkörper. In der Arbeitsgruppe *Bensch* wurden in den vergangenen Jahren umfangreiche Synthesen sehr ähnlicher Verbindungen durchgeführt [104–107]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Strukturuntersuchungen ergänzen diese systematische Erforschung der N–H \cdots S Wechselwirkung zwischen organischem Ammoniumkation und dem Thiowolframat-anion in derartigen Verbindungen.

In Abbildung 3.15 ist die Molekülstruktur von **5** im Kristall zu sehen. Man erkennt ein $[\text{WS}_4]$ -Dianion und zwei Piperidinium-Kationen, die in Sesselkonformation im Kristall vorliegen. Da jedes dieser Kationen zwei stickstoffgebundene Wasserstoff-

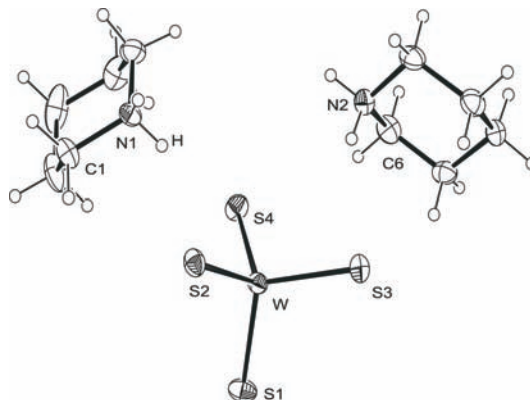


Abbildung 3.15: Molekülstruktur von **5** im Kristall.

atome enthält, gibt es vier solcher Wasserstoffbrückenbindungen zum Schwefel, aus denen ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk resultiert.

Die S–W–S-Winkel liegen in einem Bereich von 107.73(4) bis 110.59(5)°, und die W–S Bindungslängen variieren leicht von 2.187(1) bis 2.201(1) Å. Einschlägi-

ge Daten zu den Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 3.6 zusammengestellt. Alle vier Schwefelatome sind an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. Die W–S-Abstände von S(1) und S(2) (Mittelwert 2.187 Å) sind kürzer als die von S(3) und S(4) (Mittelwert 2.201 Å). Die Bindungslängen jedes Paares sind nicht unterscheidbar innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. S(1) ist an einer einzigen und vergleichsweise starken Wasserstoffbrückenbindung beteiligt, welche die einzige ist, die nicht verzweigt, sondern ungeteilt vorliegt. Diese dient der Verbindung der $([\text{PipH}]_2[\text{WS}_4]_2)$ -Einheiten im Kristall. S(2) ist an zwei schwachen Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt. S(3) und S(4) sind jeweils an einer vergleichsweise starken Wasserstoffbrückenbindung beteiligt sowie an einer zweiten N–H \cdots S-Wechselwirkung, die schwach im Fall von S(4), aber mittelstark für S(3) ist. Das Muster zwei kurzer gegenüber zwei längeren W-S-Abständen mit einer (1-2)- vs. (2-2)-Verteilung der Wasserstoffbrückenbindungen ist dem sehr ähnlich, welches für $[(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2)_2][\text{WS}_4]$ beobachtet wurde, dem Piperaziniumanalogon von **5** [104].

Tabelle 3.6: H-Bindungsparameter in Å und ° von Verbindung **5**.

	W–S	H \cdots S	N \cdots S	\angle (N–H–S)	relative Stärke	Weitere H-Bindungen ^{a)}
S(1)	2.187(1)	2.474	3.307	152.5	stark	0
S(2)	2.187(1)	2.841	3.463	126.7	schwach	<i>1</i>
		2.966	3.432	113.5	sehr schwach	<i>1</i>
S(3)	2.202(1)	2.478	3.254	143.4	stark	1
		2.664	3.522	157.5	mittel	1
S(4)	2.200(1)	2.416	3.297	162.9	stark	1
		2.974	3.462	115.2	sehr schwach	<i>1</i>

^{a)} In der letzten Spalte sind zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen, die stärker als die in der Tabelle beschriebenen sind, kursiv hervorgehoben.

Im Fall von **6** (Abbildung 3.16) konkurriert das Hydrogensulfid-Anion mit dem Tetrathio wolfram-Dianion um die sechs stickstoffgebundenen H-Atome. Das HS-Anion ist an alle drei Kationen über eine sehr starke, ungeteilte N–H \cdots S-Wasserstoffbrückenbindung gebunden, was drei der sechs H-Atome belegt, die für eine derartige Bindung zur Verfügung stehen, während die drei verbleibenden stickstoffgebundenen H-Atome Wasserstoffbrückenbindungen zu den WS₄-Einheiten ausbilden, was jedoch eines der vier Schwefelatome unberührt lässt.

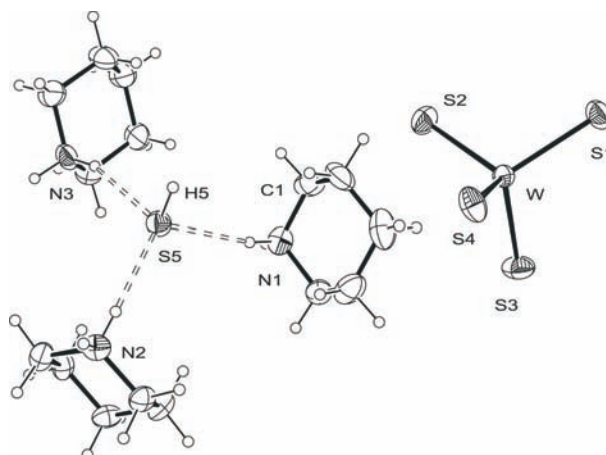


Abbildung 3.16: Molekülstruktur von **6** im Kristall.

Die Wasserstoffbrückenbindungen betreffende relevante Daten sind in Tabelle 3.7 gesammelt. Der WS_4 -Tetraeder ist wiederum leicht verzerrt. Die $S-W-S$ -Winkel reichen von $108.09(5)$ bis $110.81(4)^\circ$, und die $W-S$ -Bindungslängen variieren leicht von $2.170(1)$ bis $2.2042(9)$ Å. Die längste $W-S$ -Bindung ist die zu $S(4)$, welches der Akzeptor einer vergleichsweise starken ungeteilten sowie einer etwas weniger starken verzweigten Wasserstoffbrückenbindung ist. $S(1)$ ist an einer einzigen, verzweigten Wasserstoffbrückenbindung beteiligt, die entsprechend üblicher Strukturkriterien ($H-S(1) > H-S(3)$, $N-S(1) > N-S(3)$, $N-H-S(3) > N-H-S(1)$) als schwächer eingestuft werden kann, als die einzelne, ungeteilte Wasserstoffbrückenbindung, die für $S(3)$ beobachtet wurde. Nichtsdestotrotz ist die $W-S(3)$ -Bindung mit $2.180(1)$ signifikant kürzer als die $W-S(1)$ -Bindung, deren Länge $2.190(1)$ Å beträgt. Eine mögliche Erklärung für diesen Befund ist, dass **6** eine geringe Menge an $[WOS_3]^{2-}$ statt $[WS_4]^{2-}$ im Kristall enthält. Tatsächlich zeigten ESI-Massenspektren Spuren von Trithiowolframat.

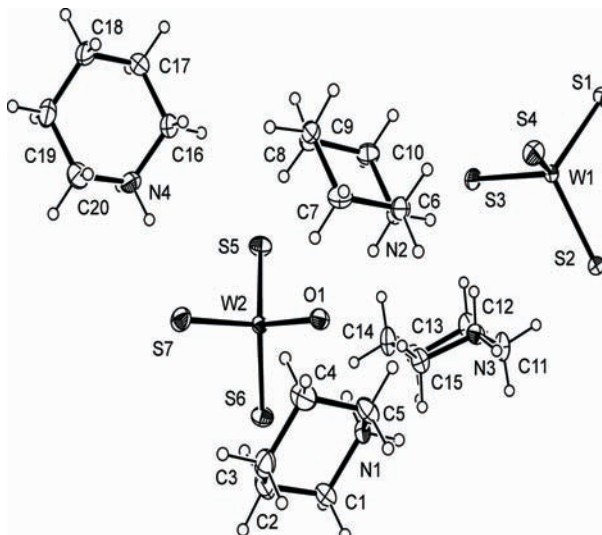
Verbindung **7** (Abbildung 3.17) enthält gleiche Mengen an $[WOS_3]^{2-}$ und $[WS_4]^{2-}$ im Kristall, dabei handelt sich um ein Doppelsalz. Auch wenn die Synthese von Trithiowolframat sehr detailliert untersucht worden ist [108], liegt nur eine einzige strukturechemische Studie vor, die Bindungsparameter vorstellt, welche auf Röntgenbeugungsdaten beruhen [109]. Diese Studie wurde am Doppelsalz $K_3[WOS_3]Cl$ durchgeführt; hierbei wurden eine $W-O$ -Bindungslänge von $1.76(1)$ Å sowie $W-S$ -Bindungslängen zwischen $2.196(6)$ und $2.208(5)$ Å beobachtet. Die Bindungswinkel um das Wolframatom erwiesen sich als sehr nah am idealen Tetraederwinkel und variieren von $108.9(3)$ bis $110.4(5)^\circ$. Im Fall von Verbindung **7** ist der WOS_3 -Tetraeder ein wenig mehr verzerrt und weist Winkel zwischen $107.95(9)$ und $110.95(4)^\circ$ auf.

Tabelle 3.7: H-Bindungsparameter in Å und ° von Verbindung **6**.

	W–S	H··S	N··S	∠ (N–H–S)	relative Stärke	Weitere H-Bindungen ^{a)}
S(1)	2.190(1)	2.674	3.443	144.0	mittel	1
S(2)	2.170(1)					
S(3)	2.180(1)	2.380	3.273	171.6	sehr stark	0
S(4)	2.2042(9)	2.729	3.365	128.6	mittel	1
		2.427	3.289	160.3	stark	0
S(5)		2.339	3.233	171.7	sehr stark	0
		2.346	3.212	161.5	sehr stark	0
		2.350	3.229	165.5	sehr stark	0

^{a)} In der letzten Spalte sind zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen, die stärker als die in der Tabelle beschriebenen sind, kursiv hervorgehoben.

Die W–S-Bindungslängen betragen 2.1666(9), 2.201(1) und 2.207(1) Å für diese Einheit. Der W–O-Abstand liegt bei 1.777(3) Å. Das Sauerstoffatom ist an zwei starken N–H··S-Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, die beide ungeteilt sind. Die relevanten Daten bezüglich der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 3.8 zusammengefasst. Die kürzeste W–S-Bindung in der WOS₃-Einheit von **7** ist die von S(6), welches nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt ist, während die anderen beiden Schwefelatome jeweils in eine einzelne, vergleichsweise starke, ungeteilte N–H··S-Wechselwirkung involviert sind. Die WS₄-Einheit von **7** zeigt S–W–S-Winkel zwischen 108.41(4) und 110.45(4)°; die W–S-Bindungslängen liegen zwischen 2.165(1) und 2.2062(8)Å. Die längste W–S-Bindung ist die zu S(3), das an einer vergleichsweise starken, ungeteilten N–H··S-Wechselwirkung beteiligt ist und möglicherweise auch an einer sehr schwachen dreigeteilten Wasserstoffbrückenbindung. Deren H··S-Separation von 3.091 Å liegt allerdings bereits ein wenig über der Summe der van-der-Waals-Radien von H und S. W-S(4) ist die kürzeste Bindung in der WS₄-Einheit. Das Schwefelatom S(4) ist an zwei Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt, die dreigeteilt und daher inhärent schwach sind, auch wenn die H··S-Abstände und Winkel jeweils in einem mittleren Bereich liegen. S(1) ist an einer einzelnen geteilten Wasserstoffbrückenbindung beteiligt, während S(2) an drei dreigeteilten Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich zu einer einzelnen zweigeteilten teilnimmt, was im Ergebnis bedingt, dass W–S(2) die zweitlängste Bindung der WS₄-Einheit ist. Das Tetrathio wolfram Anion bildet zentrumsymmetrische Dimere, die durch starke N–H··S-Wechselwirkungen verbunden sind.

Abbildung 3.17: Molekülstruktur von **7** im Kristall.Tabelle 3.8: H-Bindungsparameter in Å und ° von **7**.

	W–S	H··S	N··S	∠ (N–H–S)	relative Stärke	Weitere H-Bindungen ^{a)}
S(1)	2.1806(9)	2.595	3.357	141.7	mittel	1
S(2)	2.1955(8)	2.700	3.351	129.3	mittel	<i>1</i>
		2.754	3.441	133.1	mittel	<i>1 + 1</i>
		2.984	3.474	115.5	sehr schwach	<i>1 + 1</i>
		3.008	3.432	110.3	sehr schwach	<i>2</i>
S(3)	2.2062(8)	2.369	3.276	175.0	sehr stark	0
		3.091	3.745	130.3	sehr schwach	<i>2</i>
S(4)	2.165(1)	2.583	3.299	136.1	mittel	2
		2.763	3.421	130.2	mittel	2
S(5)	2.207(1)	2.487	3.360	163.4	stark	0
S(6)	2.1666(9)					
S(7)	2.201(1)	2.387	3.271	163.4	sehr stark	0

^{a)} In der letzten Spalte sind zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen, die stärker als die in der Tabelle beschriebenen sind, kursiv hervorgehoben.

Zusammenfassend kann man sagen, dass Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den organischen Ammonium-Kationen und den Thiowoframat- Anionen eine dominante Rolle in den Kristallstrukturen der Verbindungen **5-7** spielen. Die Stärke und

Anzahl dieser Wechselwirkungen korreliert mit dem Grad der Verzerrung, der für die tetraedrischen Anionen gefunden wurde. Ungeteilte Wasserstoffbrückenbindungen zeigen einen deutlich stärkeren Einfluss als geteilte; die Auswirkung von dreigeteilten Wasserstoffbrückenbindungen ist sehr schwach. Die gefundenen Strukturparameter passen gut mit denen zusammen, die *Bensch* und Mitarbeiter kürzlich für eine Anzahl eng verwandter Tetrathio wolframate mit organischen Ammonium-Gegenionen beschreiben haben [104, 105]. Das Doppelsalz $[\text{PipH}]_3[\text{WS}_4](\text{HS})$ **6** bietet die einzigartige Möglichkeit, in ein und derselben Kristallstruktur Wasserstoffbrückenbindungen des $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anions mit denen des HS-Anions zu vergleichen. Nicht unerwartet erweist sich letzteres eindeutig als der bessere Akzeptor, welcher die stärkeren N–H \cdots S-Bindungen ausbildet und sogar eines der Schwefelatome des $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anions vollständig der Wasserstoffbrückenbindungen beraubt. Im Fall des Doppelsalzes $[\text{PipH}]_2[\text{WS}_4][\text{WOS}_3]$ **7** kann man, wiederum in ein und derselben Kristallstruktur, die Wasserstoffbrückenbindungen des $[\text{WS}_4]^{2-}$ -Anions mit denen des $[\text{WOS}_3]^{2-}$ -Anions vergleichen. Das O-Atom des letzteren ist eindeutig ein viel besserer Akzeptor als das S-Atom des erstgenannten.

3.2 Oberflächencharakterisierung

Die Charakterisierung der modifizierten Oberflächen erfolgte im Rahmen interdisziplinärer Kooperationen mit Mitarbeitern aus den Arbeitskreisen *Salbeck* und *Träger* (CINSA-T, Universität Kassel), *Heinzmann* (Experimentalphysik, Universität Bielefeld), *Zharnikov* (Physikalische Chemie, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg), *Wöll* (Physikalische Chemie, Ruhr-Universität Bochum) und *Motschmann* (MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm). Eine umfassende Charakterisierung der SAMs stellt eine große Herausforderung dar, da sie ein vielfältiges Repertoire komplementärer oberflächensensitiver Methoden voraussetzt, die eher selten an einem einzigen Ort vorhanden sind. Insbesondere, wenn man aus einer Arbeitsgruppe kommt, deren Stärke die Synthese der Adsorbatmoleküle ist, benötigt man enge Kontakte und Kooperationen mit Wissenschaftlern, deren Kernkompetenz in den Bereich der Oberflächenanalytik dünner Filme fällt. Die aus intensiver, erfolgreicher Zusammenarbeit resultierenden Ergebnisse werden im folgenden Kapitel vorgestellt und diskutiert.

Es wurden selbstorganisierte Monoschichten von Ester- und Amidderivaten der Asparagus- und Liponsäure (**1-4**) präpariert und mit zahlreichen Methoden aus der Oberflächenphysik analysiert. Die große Vielfalt an verschiedenen Techniken (Ellipsometrie, Oberflächen-Plasmonen-Resonanz, optische Frequenzverdopplung, Röntgenphotoelektronen-, Infrarot- und Röntgenabsorptionsspektroskopie) ermöglicht sowohl Aussagen über die *E/Z*-Isomerisierung in dünnen Filmen als auch über die Bildung der Monolagen, ihre chemischen Zusammensetzung, die Bindungsverhältnisse auf Oberflächen und die Orientierung der Adsorbate in den molekularen Schichten. Da es sich hierbei um etablierte Techniken handelt, werden einleitend jeweils nur die wichtigsten Grundlagen zum Verständnis der Ergebnisse besprochen und auf umfassendere Literatur verwiesen.

3.2.1 *E/Z*-Isomerisierung

Kontaktwinkelmessungen

Das Benetzungsverhalten stabiler Monolagen kann durch Messung des Wasserkontaktwinkels auf einer Oberfläche ermittelt werden. Die Tropfenform auf einer homogenen Oberfläche wird durch die freie Oberflächenenergie beeinflusst und spiegelt die Oberflächenpolarität wider [7].

Die dynamischen Kontaktwinkel von Wasser auf den hier untersuchten Azobenzolterminierten Monolagen von **1** und **2** werden in Tabelle 3.9 gezeigt². Da das Dipolmoment des *Z*-Isomers größer ist als das des *E*-Isomers [46], führt die *E/Z*-Isomerisierung zu der in Abbildung 3.18 schematisch dargestellten Verkleinerung des Kontaktwinkels. Als Kontaktwinkelhysterese bezeichnet man die Differenz zwischen Benetzungs- (Θ_{adv}) und Entnetzungswinkel (Θ_{rec}). Die Hysterese in SAMs ist stark von der Oberflächenrauigkeit des Substrates abhängig [110].

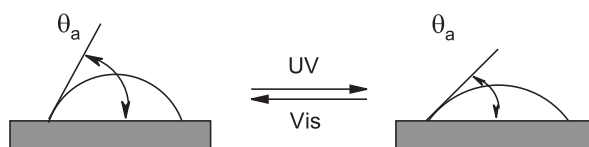


Abbildung 3.18: Schematische Darstellung der Kontaktwinkeländerung durch Photoisomerisierung.

Die Werte für den Benetzungswinkel sind mit 80° (**1**) und 85° (**2**) etwas kleiner als für vergleichbare terminal Azobenzol-funktionalisierte Monolagen berichtet wird [21,23]. Zwei mögliche Ursachen sind für die niedrigeren Kontaktwinkel denkbar: Entweder ist der Film weniger geordnet, oder der Neigungswinkel der Azobenzoleinheiten bezüglich der Oberflächennormalen ist größer [111]. Die Hysterese ($\Delta\Theta_{adv-rec}$) von 15° bzw. 20° ist vergleichbar mit Werten der korrespondierenden Azobenzolthiolat-Monolagen [23]. Wie aus Tabelle 3.9 hervorgeht, führt das Einstrahlen von UV-Licht

²Die Messungen wurden zusammen mit Dr. Frank Hamelmann aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. U. Heinzmann, Universität Bielefeld, durchgeführt.

zur Abnahme des Kontaktwinkels, während Licht im sichtbaren Bereich hilft, den Kontaktwinkel wieder zu erhöhen. Die geringe Änderung der Kontaktwinkel durch Belichtung von nur $\Delta\Theta \simeq 5^\circ$ deutet darauf hin, dass bei der Photoisomerisierung in den Monolagen trotz der dipodalen Ankergruppe Platzprobleme auftreten. Die SAMs sind wahrscheinlich so dicht gepackt, dass die Isomerisierung nur eingeschränkt möglich ist.

Aus diesem Grund wurden SAMs aus Mischungen präpariert, die neben der Azobenzolverbindung **1** bzw. **2** eine photoinaktive Komponente, nämlich Diethyl-1,2-dithiolan-4,4-dicarboxylat, mit identischer Ankergruppe enthielten. Es wurden Mischungsverhältnisse (Azobenzolverbindung : Diethyl-1,2-dithiolan-4,4-dicarboxylat) von 1:1 und 1:4 verwendet. Bei den gemischten Monolagen wurde die lichtinduzierte Änderung des Kontaktwinkels wie erwartet größer ($\Delta\Theta \sim 10^\circ$). Allerdings ist es, wie in Kapitel 2 ausführlich beschrieben, generell schwierig eine stochastische Verteilung der Adsorbatmoleküle zu erzielen.

Tabelle 3.9: Dynamische Kontaktwinkel ($^\circ$) vor und nach Belichtung mit UV-Licht der Azobenzol-funktionalisierten SAMS auf Basis von **1** bzw. **2**. Die Werte in Klammern geben das Mischungsverhältnis bezüglich der photoinactiven Komponente an.

	vor Bestrahlung		nach Bestrahlung mit 366 nm		nach Bestrahlung mit 450 nm		Differenz	
	θ_{adv}	θ_{rec}	θ_{adv}	θ_{rec}	θ_{adv}	θ_{rec}	$\Delta\theta_{adv}$	$\Delta\theta_{rec}$
1								
(1:0)	80	65	75	60	80	65	5	5
(1:1)	78	62	70	55	78	64	8	7
(1:4)	80	65	70	54	78	63	10	11
2								
(1:0)	85	65	80	60	85	65	5	5
(1:1)	85	65	75	58	85	64	10	7
(1:4)	85	65	73	58	84	64	12	7

Alternativ wurden die azobenzolhaltigen Adsorbat-Lösungen von **3** und **4** vor und während der Oberflächenmodifikation mit UV-Licht bestrahlt, um den für die Isomerisierung nötigen Platz zu schaffen. In der Tat ist die Änderung $\Delta\theta_{adv}$ sowie $\Delta\theta_{rec}$, hervorgerufen durch die Photoisomerisierung bei den unter UV-Licht präparierten Monolagen, kurz Z-SAMs, größer als bei den konventionell präparierten E-SAMs. Die Benetzungswinkel (θ_{adv}) liegen zwischen 77° und 90° während die Entnetzungs-

winkel (Θ_{rec}) Werte zwischen 62° und 70° annehmen; die Kontaktwinkelhysterese ($\Delta\Theta_{adv-rec}$) variiert zwischen 10° und 20° . Durch Bestrahlung der unterschiedlich präparierten SAMs mit UV-Licht werden die Kontaktwinkel erwartungsgemäß reduziert (siehe Tabelle 3.10)³.

Tabelle 3.10: Dynamische Kontaktwinkel ($^\circ$) vor und nach Belichtung mit UV-Licht der Azobenzol-funktionalisierten SAMS auf Basis von **3** bzw. **4**.

	vor Bestrahlung		nach Bestrahlung mit 366 nm		Differenz	
	θ_{adv}	θ_{rec}	θ_{adv}	θ_{rec}	$\Delta\theta_{adv}$	$\Delta\theta_{rec}$
3						
<i>E</i> -SAM	77	66	73	62	4	4
<i>Z</i> -SAM	80	70	73	64	7	6
4						
<i>E</i> -SAM	90	70	89	70	1	0
<i>Z</i> -SAM	78	62	74	61	4	1

Zwar sind Kontaktwinkelmessungen empfindlich gegenüber Änderungen von Oberflächeneigenschaften und werden zur Untersuchung von Azobenzolen auf Goldoberflächen aktuell genutzt [22, 27, 112], allerdings sind sie im Vergleich zu anderen, spektroskopischen, Methoden der Oberflächencharakterisierung weniger aussagekräftig. Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser spektroskopischen Methoden vorgestellt.

Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine weit verbreitete optische Reflexionstechnik zur Bestimmung von Schichtdicken und optischen Konstanten dünner Filme. Sie kann aber auch genutzt werden, um den Bedeckungsgrad der Substrate mit Adsorbatmolekülen zu bestimmen oder die Morphologie der Schicht zu visualisieren. Wie später noch zu sehen sein wird, ist es sogar möglich, photoinduzierte Schaltvorgänge in Monolagen in Echtzeit zu beobachten. Bei ellipsometrischen Untersuchungen wird die Änderung des Polarisationszustands des Lichts bei Reflexion an einer Probenoberfläche

³Die Kontaktwinkelmessungen wurden von Dr. Nirmalya Ballav aus der Arbeitsgruppe von PD Dr. M. Zharnikov, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, durchgeführt.

gemessen. Elliptisch polarisiertes Licht kann als Überlagerung zweier linear polarisierter, phasenverschobener Wellen gleicher Frequenz beschrieben werden. Erreicht das eingestrahlte Licht die Grenzfläche zwischen Luft und Oberfläche, können verschiedene Phänomene beobachtet werden: Ein Teil des Lichts wird an der Grenzfläche reflektiert, während der andere Teil des Lichts absorbiert und transmittiert wird. Makroskopisch betrachtet vergleicht man die Phasendifferenz zwischen p- und s-Welle vor und nach der Reflexion (Δ), sowie die Amplitude der eingestrahnten Welle mit der Amplitude der resultierenden, austretenden Welle (Ψ). Die Totalreflexionskoeffizienten R_P und R_S sind definiert über das Verhältnis der Amplitude der austretenden Welle zur Amplitude der eingestrahnten Welle. Ψ ist der Winkel, dessen Tangente dem Verhältnis der Beträge der Totalreflexionskoeffizienten entspricht [113]: $\frac{R_P}{R_S} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$.

Während Ψ und Δ gemessene Werte sind, wird die Dicke und der Brechungsindex mit Hilfe einer Näherung berechnet. In Monolagen sind Schichtdicke und Brechungsindex eines Filmes stark miteinander korreliert [114]. Um die Schichtdicke zu bestimmen, müssen daher Annahmen über den Brechungsindex gemacht werden – eine etablierte Methode, die jedoch nicht unumstritten ist. Zur Kontrolle des geschätzten Wertes wurde der Einstrahlwinkel mehrfach variiert.

In Abbildung 3.19 wird exemplarisch ein Cauchy-Modell zur Bestimmung der Schichtdicke dargestellt. Als Brechungsindex wurde 1.45 angenommen. Es wurden Schichtdicken von $13.0 \pm 0.5 \text{ \AA}$ (**1**) und $14.1 \pm 0.6 \text{ \AA}$ (**2**) ermittelt⁴.

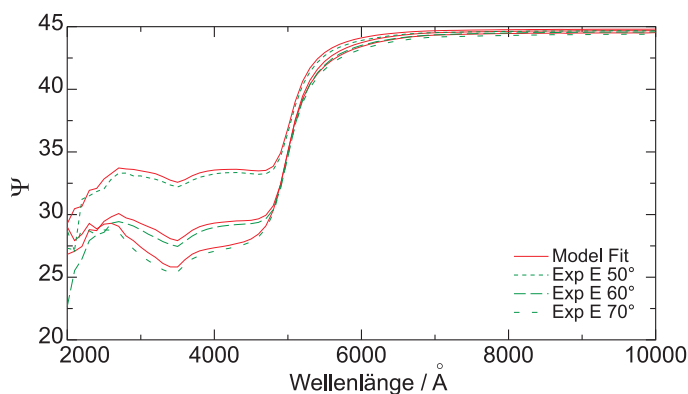


Abbildung 3.19: Ellipsometrische Schichtdickenermittlung von **1** auf Gold.

Wie bereits angedeutet, ist es möglich, dynamische ellipsometrische Messungen durchzuführen und so die E/Z -Isomerisierung in Echtzeit zu beobachten. Erstaun-

⁴Die ellipsometrischen Messungen zur Bestimmung der Schichtdicke wurden zusammen mit Dr. Till Spehr aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Salbeck, Universität Kassel, durchgeführt.

licherweise wird die Schaltbarkeit Azobenzol-funktionalisierter SAMs praktisch ausschließlich mit einer anderen optischen Reflexionstechnik, nämlich der Plasmonenresonanzspektroskopie verfolgt [23, 24, 50–52]. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es erstmals, bei Azobenzol-funktionalisierten Einkomponenten-SAMs mit ellipsometrischen Messungen die Photoisomerisierung in Echtzeit zu verfolgen⁵.

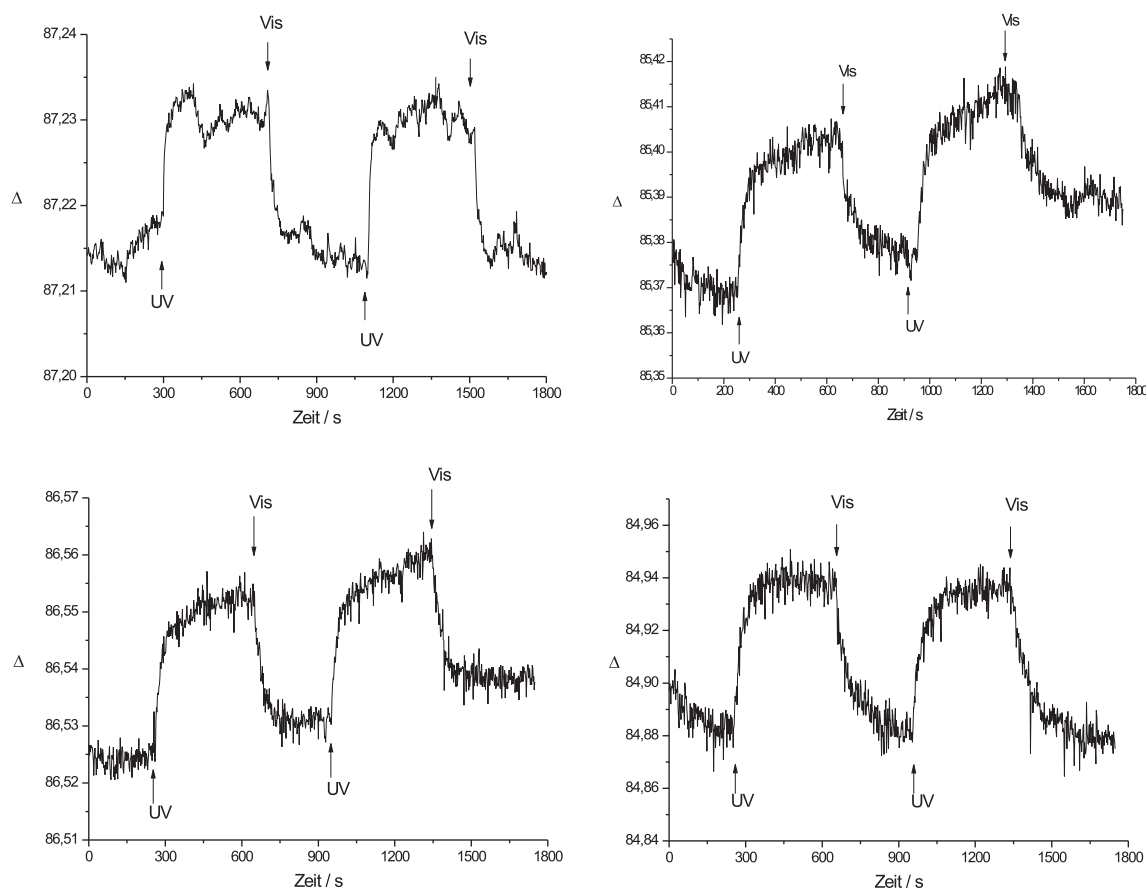


Abbildung 3.20: Photoisomerisierung der Azobenzol-funktionalisierte Monolagen auf Gold in Echtzeit von **2** (oben links), **1** (oben rechts), **4** (unten links) und **3** (unten rechts). Ein- und Ausschalten des eingestrahlt Lichts ist durch Pfeile gekennzeichnet.

Die Bestrahlung der Monolagen mit UV-Licht überführt die *E*-Isomere durch *E/Z*-Isomerisierung in ein photostationäres Gleichgewicht mit erhöhtem *Z*-Isomeranteil.

⁵Die folgenden Messungen (Ellipsometrie und SPR) zwecks *in situ* Beobachtung des Schaltverhaltens resultieren aus der Zusammenarbeit mit Dr. Horst Orendi und Dr. Hubert Motschmann, MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm. Die Messungen erfolgten ausschließlich an SAMS, die während der Präparation mit UV-Licht bestrahlt wurden.

Folglich wird die optische Dicke reduziert. In Abbildung 3.20 sind die Rohdaten der Messungen zu sehen. Hier wird die Änderung der Phase Δ gegen die Zeit aufgetragen. Der erste starke Anstieg des Signals bei Einstrahlung von UV-Licht kann durch Einstrahlung von sichtbarem Licht wieder rückgängig gemacht werden: die Azobenzole werden zurück in ihre *E*-Form isomerisiert. Der Prozess ist reversibel und wiederholbar.

Oberflächen-Plasmonen-Resonanz

Eine weitere optische Reflexionstechnik stellt die Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (SPR) dar, die insbesondere in der Biochemie intensiv genutzt wird, um die Interaktion von Proteinen zu analysieren. Bei dieser Methode wird die Reflektivität des p-polarisierten Lichtes als Funktion des Einfallswinkels gemessen. Trifft Licht auf ein optisch dichteres Medium, wie es am Übergang von Luft in ein Glasprisma der Fall ist, wird ein winkelabhängiger Anteil reflektiert. Ab einem bestimmten Grenzwinkel tritt Totalreflexion ein. Wird das Prisma mit einer Glasplatte verbunden, die mit ~ 50 nm Gold beschichtet ist, wird eine höhere Reflektivität unterhalb der Totalreflexion gemessen, während der Winkel der Totalreflexion gleich bleibt. An der Grenzfläche zwischen Metall und einem Dielektrikum wird bei Erfüllung der Resonanzbedingungen eine evaneszente Welle, ein so genanntes Oberflächenplasmon, erzeugt: die Bildung eines Plasmons hat ein Minimum in der Reflektivitätskurve zur Folge.

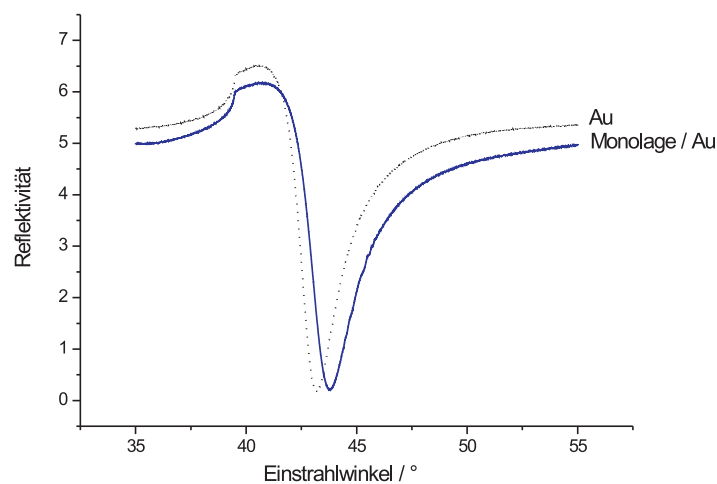


Abbildung 3.21: Oberflächen-Plasmonen-Resonanzkurve eines unbeschichteten Goldsubstrats (···) im Vergleich zu Z-3/Au (-).

Diese experimentelle Anordnung zur Erzeugung von Plasmonen wird als Kretschmann-Konfiguration bezeichnet. Die Beschichtung einer Goldoberfläche mit einer Monolage verändert den Resonanzwinkel, was bei Schichten aus einer molekularen Einheit von wenigen Nanometern Dicke zu einer sehr kleinen, aber messbaren Verschiebung der Kurve zu höheren Winkeln führt (siehe Abb. 3.21).

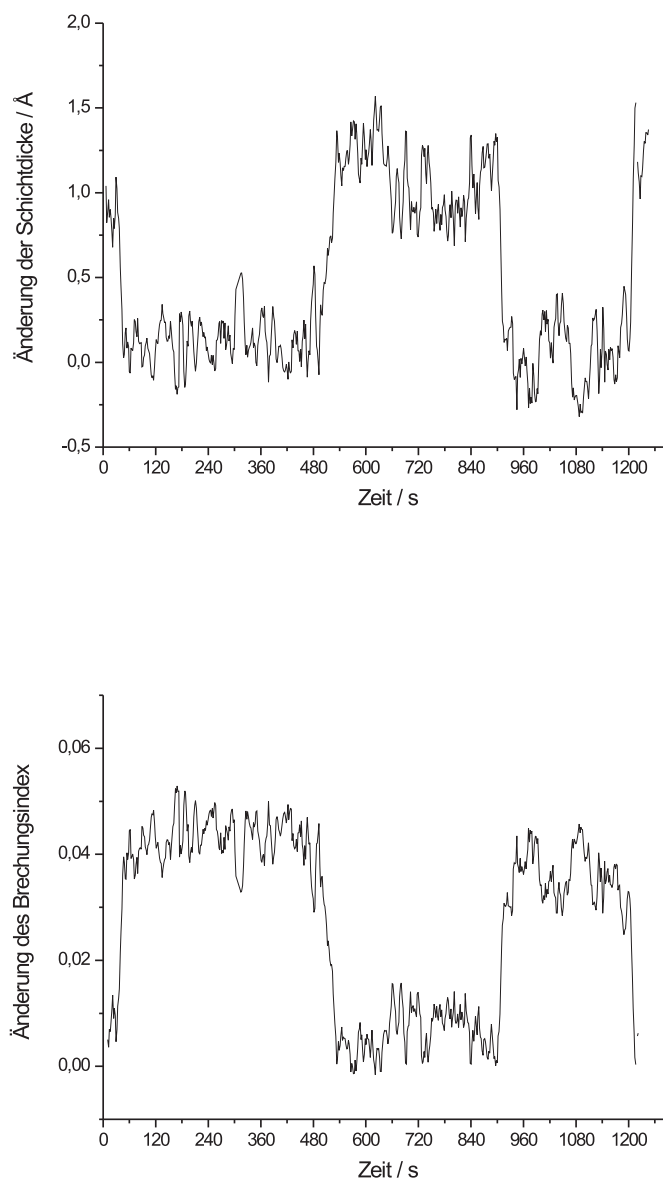


Abbildung 3.22: Änderung des Brechungsindex und der Schichtdicke während der Isomerisierungsreaktion am Beispiel von *Z*-**3**/Au.

Auch das Beleuchten der Azobenzol-funktionalisierten Monolagen bewirkt eine Ände-

rung der Plasmonenresonanz, da sich die optischen Konstanten bei der Isomerisierung ändern [115], wie in Abbildung 3.22 am Beispiel von **3** gezeigt wird. Es ist wichtig zu bemerken, dass die Änderung des Brechungsindex von ~ 0.04 und der optischen Dicke von $\sim 1 \text{ \AA}$ in einem dünnen Film, der nur $15\text{-}20 \text{ \AA}$ dick ist, beobachtet werden kann.

Die Verringerung der optischen Dicke korrespondiert mit einer Verschiebung der Plasmonenresonanz zu kleineren Winkeln. Diese Verschiebung ist jedoch zu klein, um die Plasmonenresonanzkurven vor und nach der Belichtung zu vergleichen. Stattdessen wird der photoinduzierte Wechsel der optischen Dicke bei konstantem Einstrahlwinkel verfolgt, wobei der zeitliche Verlauf der *E/Z*-Isomerisierung, wie in Abbildung 3.23, als Funktion der Reflektivität gemessen wird.

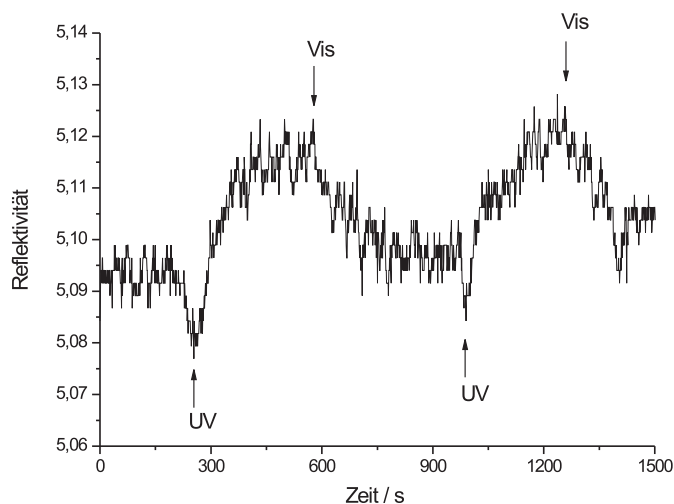


Abbildung 3.23: Photoinduzierter Intensitätswechsel der Reflektivität am Beispiel von *Z-3*/Au (unten).

Die Kombination der Ellipsometrie mit der Oberflächenplasmonenresonanz ermöglicht es, die Schichtdicke und den Brechungsindex zu bestimmen, indem zunächst die optische Dicke der *E*- und der *Z*-Isomere durch Verschiebung der Plasmonenresonanz ermittelt wird, um in einem zweiten Schritt mit Hilfe der Ellipsometrie den Brechungsindex der Monolage zu berechnen. Auf diesem Wege wurde aus dem Plasmon eines gemessenen, unbeschichteten Goldsubstrates das Plasmon eines SAMs mit den oben bestimmten Werten für *n* und *d* simuliert, das deckungsgleich mit der gemessenen Kurve der Monolage war.

3.2.2 Bildung der Monoschicht

Optische Frequenzverdopplung

Marta Borg⁶ hat das Adsorptionsverhalten und die Kinetik der Filmbildung von **1** und **2** mit optischer Frequenzverdopplung im Rahmen ihrer Diplomarbeit untersucht [116]. Frequenzverdopplung (engl. optical second harmonic generation, SHG) ist eine Methode hoher Oberflächensensitivität, die es ermöglicht, Adsorptions- und Ordnungsprozesse an Grenzflächen *in situ* mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis zu verfolgen [117]. Bei dieser Technik wird durch Bestrahlung einer geeigneten Probe mit einem Laser zusätzlich zur Reflexion des Fundamentalstrahls die zweite Harmonische erzeugt. Dieses Licht der doppelten Frequenz entsteht im Gegensatz zur linearen Reflexion nur unmittelbar an der Oberfläche. Das besondere Potential der optischen Frequenzverdopplung für SAM-Studien besteht demnach in der einzigartigen Oberflächenselektivität, die es ermöglicht, die Änderung elektronischer Eigenschaften an der Grenzfläche Metall/Adsorbat instantan zu beobachten.

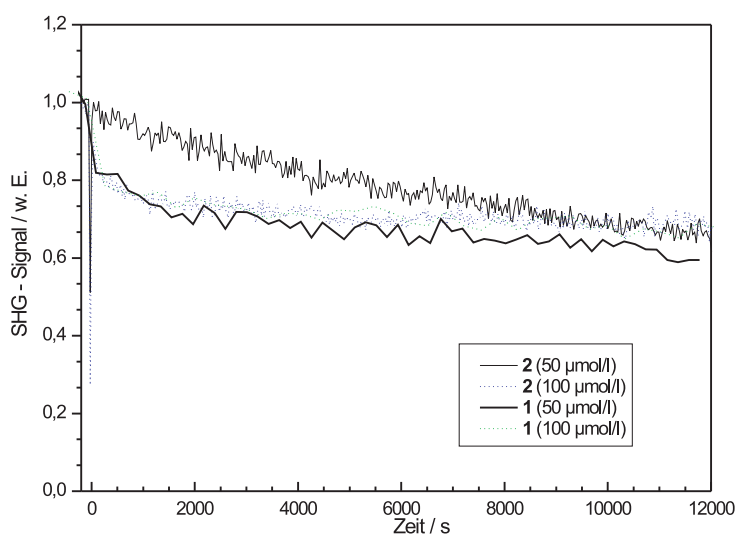


Abbildung 3.24: SHG-Signal aufgenommen während der Adsorption von **1** und **2** auf Gold.

Für Messungen der Adsorptionskinetiken mit SHG wird zunächst das Signal des sauberen Goldsubstrats in reinem Lösungsmittel als Referenz aufgenommen. Anschließend wird das Lösungsmittel durch Adsorbatlösung ersetzt und die Änderung

⁶Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Träger, Universität Kassel

des Signals *in situ* als Funktion der Zeit verfolgt. Dabei ist die Wahl des Lösungsmittels für die Qualität der SAMs von großer Bedeutung [116,118]. Abbildung 3.24 zeigt exemplarisch das zeitabhängige Signal während des Eintauchens des Goldsubstrates in die ethanolische Lösung von **1** und **2**. Das Signal der unbedeckten Goldoberfläche im Bereich $t < 0$ s wurde auf eins normiert. Durch Austausch des Lösungsmittels gegen Adsorbatlösung bei $t = 0$ s sinkt das Signal für kurze Zeit abrupt ab. Anschließend wird der Adsorptionsprozess beobachtet, der sich als langsame Abnahme des Signals manifestiert. Dieser Effekt wurde bereits in früheren Untersuchungen für Thiole beobachtet [119] und kann, bildlich gesprochen mit der Lokalisierung von freien Elektronen an der Grenzfläche durch chemische Bindung erklärt werden. Diese Elektronen stehen nicht mehr für die optische Frequenzverdopplung zur Verfügung, und die Signalintensität sinkt mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche. Der Sättigungswert liegt bei etwa 0.75 und weist durch den weiteren konstanten Verlauf des Signal auf eine vollständige Bedeckung hin. Aus Abbildung 3.24 geht hervor, dass der Ester der Asparagussäure **1** bei Konzentrationen von $50 \mu\text{mol/l}$ schneller an die Goldoberfläche bindet als das Amid **2**. Ursache für die langsamere Filmbildung des Amids **2** sind möglicherweise Wasserstoffbrückenbindungen, die den Adsorptions- und Ordnungsprozess erschweren. Die konstante Signalintensität deutet auf eine vollständige Bedeckung des Substrates mit **1** nach $1\frac{1}{2}$ Stunden hin, während die Chemisorption von **2** erst eine Stunde später abgeschlossen ist.

Für detailliertere quantitative Analysen der Kinetik wird das SHG-Signal mit dem Grad der Oberflächenbedeckung Θ korreliert. Dafür müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Zum Einen muss der Adsorbatbeitrag zur Gesamtsuszeptibilität vernachlässigbar sein, zum Anderen muss die relative Phase konstant sein. Die Konstanz der relativen Phase wurde durch SHG-Phasenmessungen *in situ* überprüft [116]. Die Phasenmessungen vor und nach der Adsorption der Moleküle ergeben für **2** eine Verschiebung von 5° , während die Phasenänderung für **1** 16° beträgt. Innerhalb der großen Fehlergrenze von $\pm 20^\circ$ wird das Signal jedoch als konstant angenommen. Die Abbildungen 3.25 a) und b) zeigen den zeitabhängigen Bedeckungsgrad für **2** und **1**, der aus den kinetischen Daten bestimmt wurde. An diese wurden die Modelle der Langmuir-Kinetik erster und zweiter Ordnung, sowie der diffusionslimitierten Langmuir-Kinetik nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst. Die lineare Darstellung in den Abbildungen 3.25 c) bis f) macht deutlich, dass keine der drei vorgestellten Kinetiken den Anfangsphase der Adsorption richtig beschreibt. Für die hier untersuchten Systeme benötigt man komplexere kinetische Modelle, die intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen mit berücksichtigen [116,120].

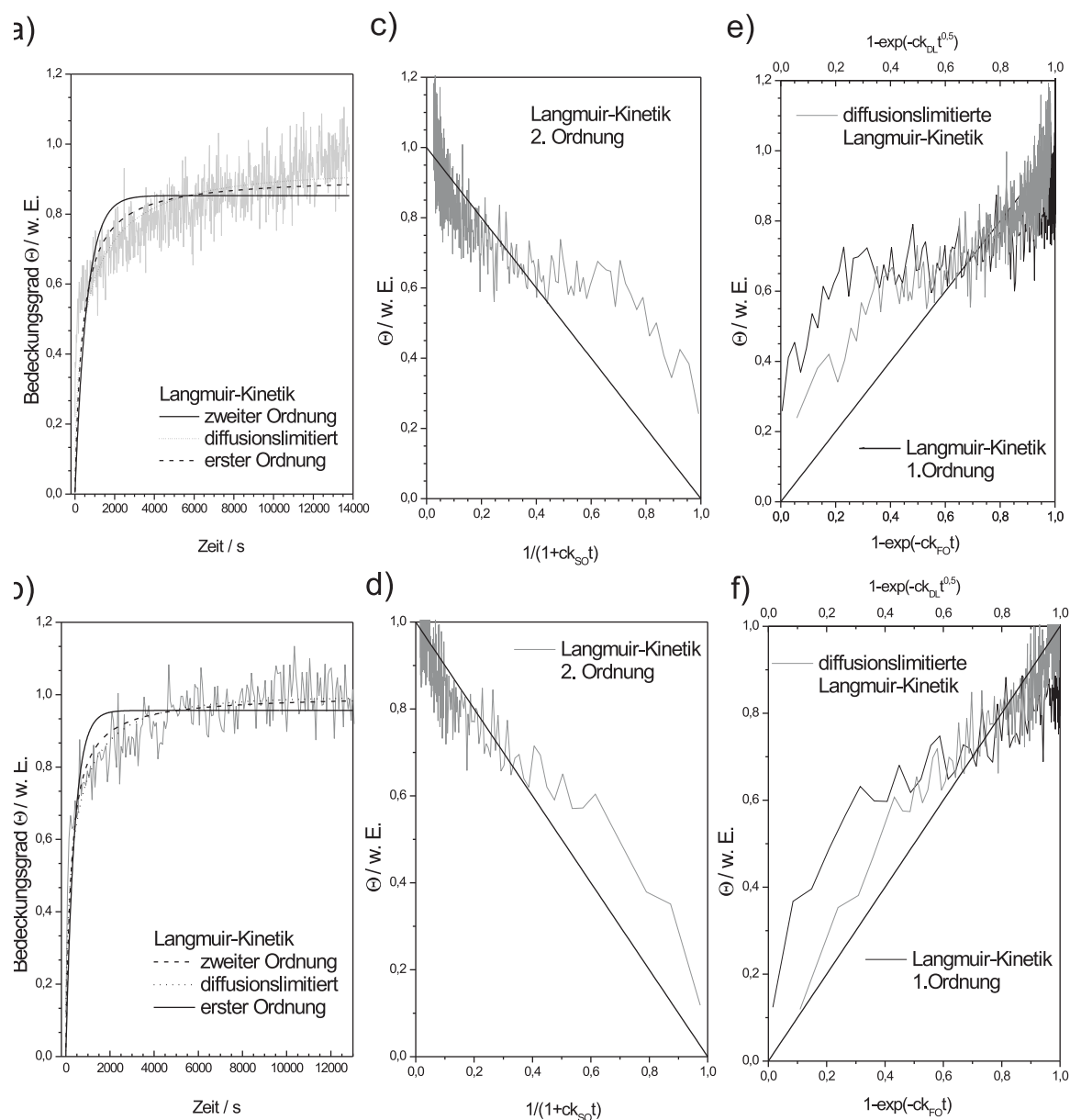


Abbildung 3.25: Adsorption von **1** (oben) und **2** (unten) auf Gold aus einer $100 \mu\text{mol/l}$ Ethanollösung. a) b) Darstellung des Bedeckungsgrads Θ als Funktion der Immersionszeit. c)-f) Zeitabhängiger Bedeckungsgrad für die verschiedenen Langmuir-Kinetiken. Wenn das Modell zutrifft, ergeben die Daten eine Gerade.

Zwar ist es prinzipiell möglich, die molekulare Orientierung der SAMs mit der SHG-Technik zu bestimmen [121], allerdings können diese Informationen auch mit konventionellen linearen Techniken ermittelt werden.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) ist eine etablierte Technik zur Untersuchung der Elementzusammensetzung und der Bindungsverhältnisse selbstorganisierter Monolagen. Hierbei werden Photoelektronen aus einer Probe mit Röntgenstrahlung definierter Energie angeregt. Die kinetische Energie der emittierten Elektronen ist durch die Differenz von eingestrahlten Photonenenergie und Bindungsenergie gegeben. Da die freie Weglänge von Elektronen in Festkörpern auf einige nm begrenzt ist, können nur Elektronen aus einer dünnen, oberflächennahen Schicht den Festkörper ungestreut verlassen und ein scharfes Signal erzeugen [122]. Zur Elementidentifizierung ist eine genaue Kalibrierung der Energieachse notwendig. Besonders interessant sind Verschiebungen der Ionisierungsenergien aufgrund unterschiedlicher chemischer Bindungen. Außerdem kann man die effektive Schichtdicke berechnen, indem man die Abschwächung des Photoelektronenstroms durch Elektronenstreuung ermittelt und mit der Abschwächung einer bekannten Probe vergleicht.

Die normierten Au 4f-, C 1s- und S 2p-XP-Spektren von **2** sind in Abbildung 3.26 zu sehen⁷. Die Energieskala wurde auf das Au 4f_{7/2}-Niveau mit einer Bindungsenergie von 84.0 eV referenziert [123]. Die S 2p_{3/2}-Bindungsenergie von 162.3 eV zeigt, dass thiolatartige Au–S-Bindungen vorliegen. Folglich chemisorbieren beide Schwefelatome des 1,2-Dithiolanderivat an das Au(111). Die effektive Filmdicke kann aus den relativen Intensitäten der Au 4f- und C 1s-Signale unter Verwendung von Decan-thiol auf Gold als Referenzsystem ermittelt werden. Aus dem Vergleich der C 1s- und Au 4f-Signale des Decan-thiol-SAMs mit der azobenzolmodifizierten Monolage folgt, dass die Schichtdicke etwas geringer ist als 15 Å [40], was konsistent zu der ellipsometrisch bestimmten Schichtdicke von 14.1 ± 0.6 Å ist. Die exakte Analyse der Schichtdicke und des S 2p-Spektrums steht noch aus.

⁷Das XP-Spektrum wurde von Dr. Waleed Azzam, Gastwissenschaftler in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ch. Wöll, Ruhr-Universität Bochum, gemessen und ausgewertet.

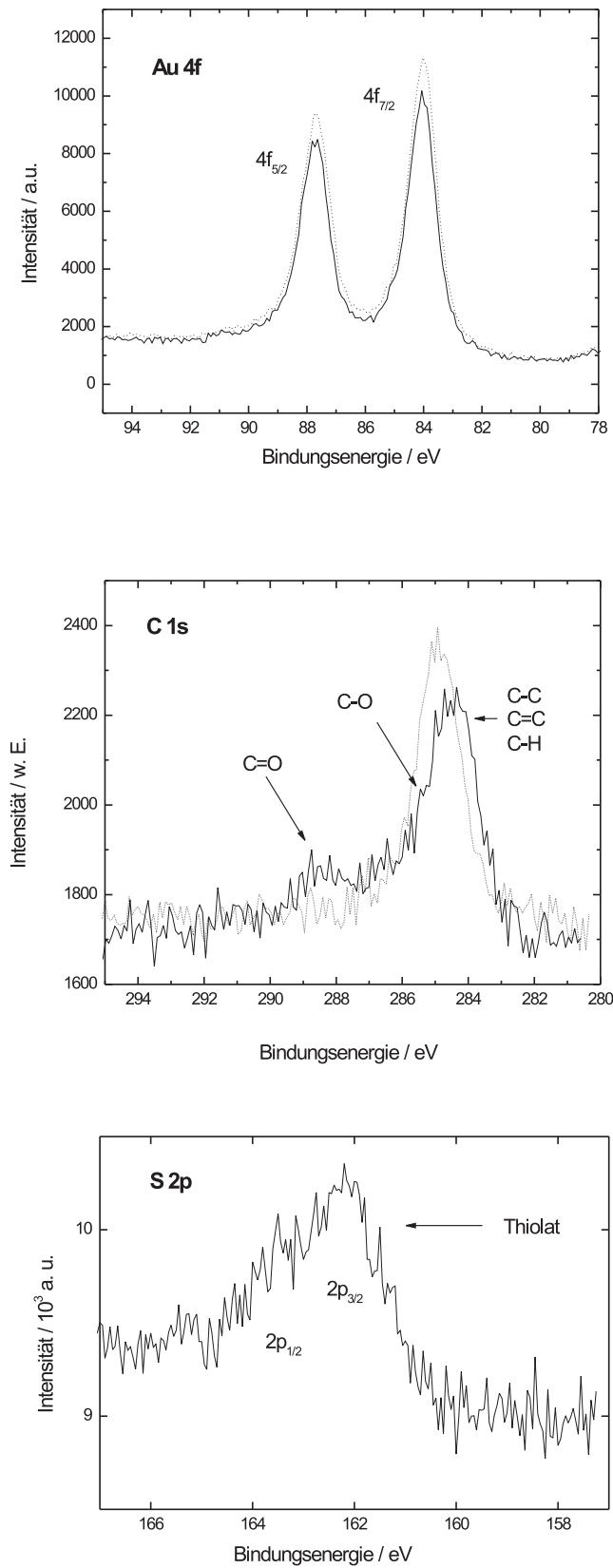


Abbildung 3.26: Au 4f, C 1s und S 2p XP-Spektren von **2**/Au (-) im Vergleich mit $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{S}/\text{Au}$ (\cdots).

In Abbildung 3.27 sind die C 1s-, N 1s-, O 1s- und S 2p-XP-Spektren von **3** (oben) im Vergleich mit **4** (unten) gezeigt⁸. Das C 1s-Spektrum zeigt in beiden Fällen ein dominantes Signal bei 284.7 eV (**3**) bzw. 284.6 eV (**4**), das mit den Kohlenstoffatomen der Methylengruppen und der Phenylringe korrespondiert, und ein schwaches Signal bei 288.6 eV (**3**) bzw. 287.3 eV (**4**) für das Carbonylkohlenstoffatom.

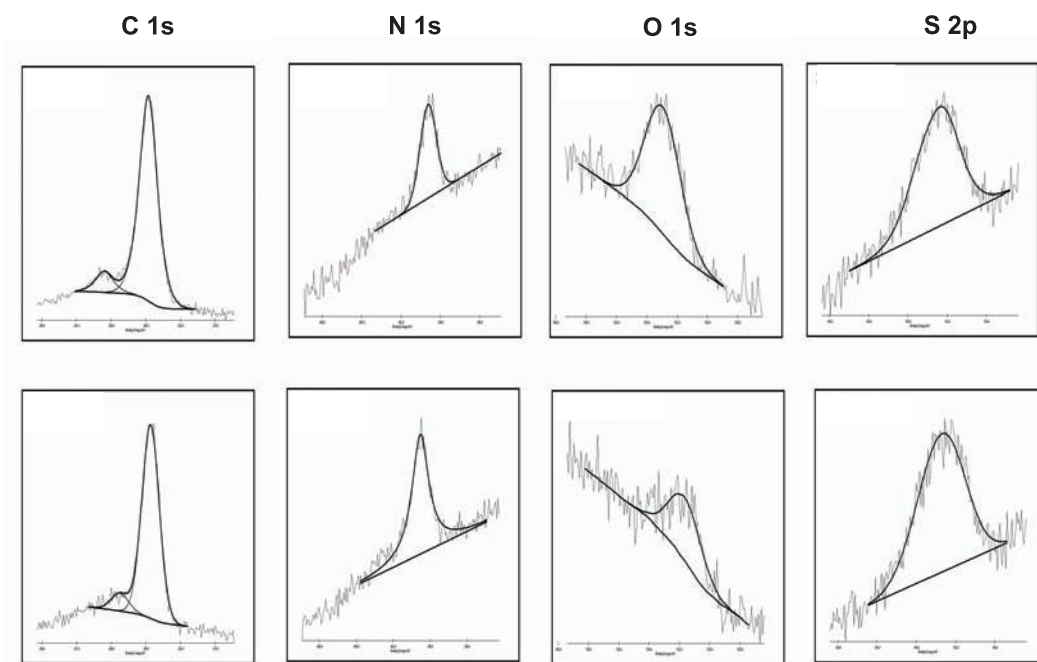


Abbildung 3.27: C 1s, N 1s, O 1s, S 2p XP-Spektren von **3**/Au (oben) im Vergleich mit **4**/Au (unten).

In den S 2p-XP-Spektren ist jeweils nur ein Peak bei 162.4 eV zu sehen was bedeutet, dass der Schwefel kovalent an Gold gebunden ist. Vergleicht man die Flächen der Sauerstoffpeaks bei 162.15 eV bzw. 162.37 eV miteinander, ergibt sich ein Verhältnis von 2:1 gemäß der Anzahl an Sauerstoffatomen in **3** und **4**.

Für den Ester ergibt sich aus den Daten eine effektive Schichtdicke von 18.4 Å und für das Amid 19.2 Å.

Die XP-Spektren der SAMs, die während der Präparation mit UV-Licht bestrahlt wurden, sind auf den ersten Blick nicht von den hier abgebildeten korrespondierenden 'normal' präparierten Monolagen zu unterscheiden. Es wurden keine Abbauprodukte wie oxidierte Schwefelspezies gefunden.

⁸Die XP-Spektren wurden von Dr. Tobias Weidner in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von PD Dr. M. Zharnikov, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, aufgenommen.

3.2.3 Struktur und Orientierung der Monolage

In diesem Abschnitt geht es um die Orientierung der Moleküle in den Monoschichten. Die im Folgenden beschriebenen Resultate der Infrarot- und Röntgenabsorptionsspektroskopie an Oberflächen wurden von Dr. Waleed Azzam⁹ und Dr. Tobias Weidner¹⁰ erbracht. Die Infrarotspektroskopie ist nicht nur eine wichtige analytische Methode zur Identifizierung von funktionellen Gruppen in SAMs, sondern ermöglicht auch Aussagen zur Orientierung dieser Gruppen. Da Messungen an Monolagen auf Metalloberflächen in Reflexion erfolgen, spricht man von Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (engl. Infrared Reflection Absorption Spectroscopy, IRRAS). Die Probe wird mit infrarotem Licht bestrahlt und die Absorption des reflektierten Strahls bei charakteristischen Wellenzahlen zwischen etwa 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} gemessen. Eine Molekülschwingung kann jedoch nur angeregt werden, wenn sich das Dipolmoment des Moleküls periodisch ändert. Zusätzlich gilt die Oberflächenwahlregel: Auf elektrisch leitfähigen Oberflächen werden alle elektrischen Feldkomponenten des anregenden E-Feldes parallel zur Oberfläche unterdrückt. Durch Schwingungsanregung induzierte Dipole senkrecht zur Metalloberfläche werden hingegen verstärkt, während Dipole parallel zur Oberfläche kompensiert werden. Es werden also nur Schwingungen beobachtet, die eine Komponente senkrecht zur Metalloberfläche aufweisen.

Eine weitere sehr aussagekräftige Technik zur Bestimmung der lokalen Geometrie adsorbierter Moleküle stellt die Röntgenabsorptionsspektroskopie dar. Dabei wird durchstimmbare, monochromatische, linear polarisierte Röntgenstrahlung eines Synchrotrons genutzt, um Elektronen kernnaher Zustände anzuregen. Wird der Bereich nahe der Röntgenkante (Fermienergie bis maximal 50 eV oberhalb der Kante) angeregt, spricht man im Englischen von Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) [124]. Man erhält die Absorptionsfeinstruktur im Nahbereich der Röntgenkante eines Moleküls. Die Intensität, mit der das einfallende, gerichtete Röntgenlicht vom Molekül absorbiert wird, lässt sehr genaue Aussagen über den Winkel zwischen dem Röntgenstrahl und der Ebene des Moleküls zu. Aus der Differenz winkelabhängiger Resonanzspektren können Informationen über die molekulare Orientierung abgeleitet werden.

⁹Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Ch. Wöll, Ruhr-Universität Bochum

¹⁰Kooperation mit der Arbeitsgruppe von PD Dr. M. Zharnikov, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Infrarotspektroskopie

Abbildung 3.28 zeigt die Infrarotspektren des Volumenmaterials der Asparagussäurederivate **1** und **2** im Vergleich mit den Spektren der Monoschicht auf Gold. Die wichtigsten Moden sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst. Die Spektren der reinen Feststoffe unterscheiden sich deutlich von denen der auf Gold chemisorbierten Monolagen. Besonders auffällig ist die schwächer werdende Carbonylbande: Während die C=O Schwingung des Esterderivats bei 1741 cm^{-1} im SAM-Spektrum deutlich schwächer ist, fehlt sie bei dem betreffenden Amid im Spektrum der Monolage sogar völlig. Im Gegensatz dazu sind die charakteristischen Absorptionsbanden der aromatischen Ringsysteme bei $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ und bei $\sim 1490\text{ cm}^{-1}$ in allen vier Spektren gut erkennbar. Allerdings führt die Überlappung der aromatischen C–C-Streckschwingung mit der N–H-Deformationsschwingung und der C–N-Streckschwingung im Falle des Amids zu einer breiten Bande. Die Mode der symmetrischen N=N-Streckschwingung bei $\sim 1330\text{ cm}^{-1}$ in **1** und entsprechend $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ in **2** ist in den SAM-Spektren signifikant abgeschwächt. Das Signal bei $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ ist auf die =N–C_{arom.} Schwingung zurückzuführen und tritt in allen vier Spektren auf. Die C–O–C-Streckschwingungsbanden zwischen 1190 und 1230 cm^{-1} sind charakteristisch für die Estergruppe, wobei die Banden im SAM-Spektrum intensiver sind.

Tabelle 3.11: Vergleich ausgewählter IR-Daten der kristallinen Reinsubstanz und der auf Gold adsorbierten Monoschichten von **1** und **2**.

1		2		Mode
Reinsubstanz	SAM	Reinsubstanz	SAM	
1741	1754	1653		$\nu(\text{C}=\text{O})$
1593	1596	1593	1601	$\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{arom.}})$
		1529	1532	$\nu(\text{C}-\text{N}) + \delta(\text{N}-\text{H})$
1485	1493	1451	1466	$\nu(\text{C}-\text{C}_{\text{arom.}})$
1343	1327	1405	1409	$\nu(\text{N}=\text{N})$
1210	1225			$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$
1193	1200			$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{arom.}})$
1138	1153	1151	1156	$\nu(=\text{N}-\text{C}_{\text{arom.}})$

Da bei der IR-Spektroskopie an Oberflächen aufgrund der oben beschriebenen speziellen Auswahlregel keine Schwingungen angeregt werden können, die nur über ein

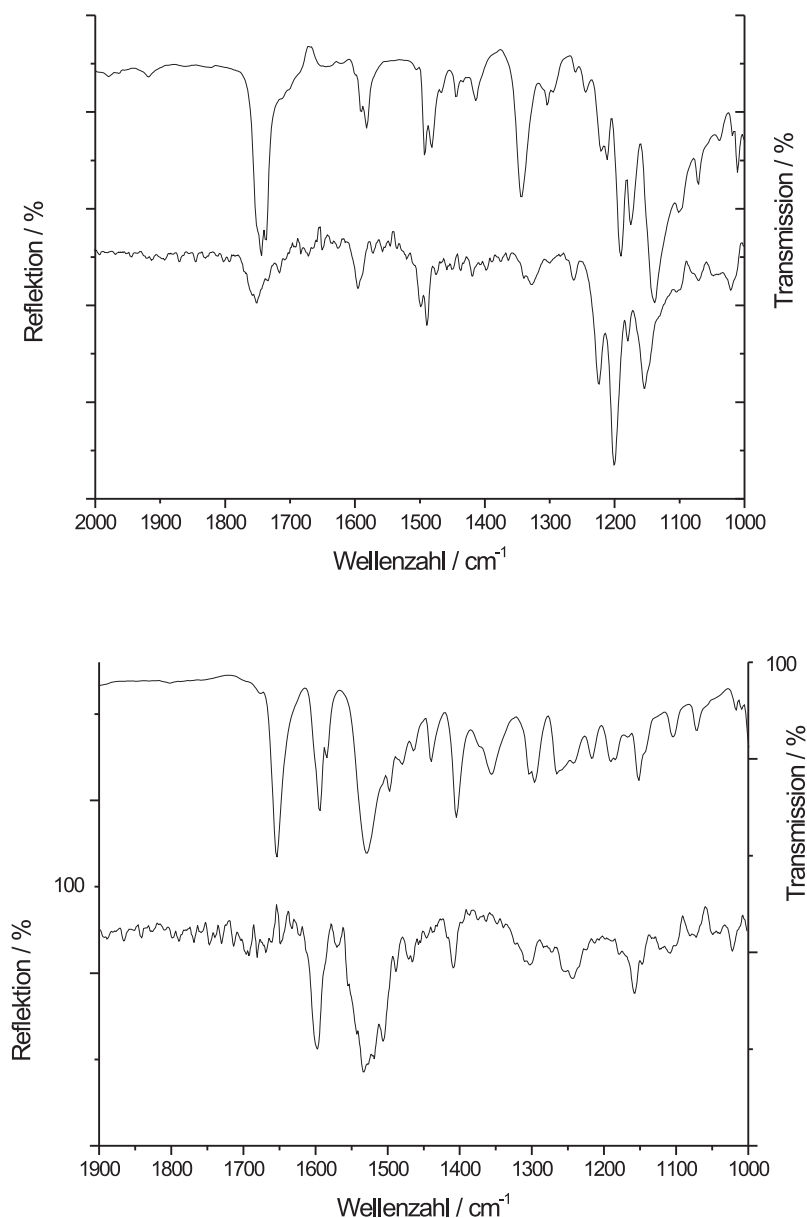


Abbildung 3.28: Infrarotspektren von **1** (oben) und **2** (unten). Die jeweils oberen Spektren zeigen das Resultat der Messungen der kristallinen Reinsubstanz, die jeweils unteren Spektren wurden in Reflektion an der Monolage auf Gold aufgenommen.

Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche verfügen, gibt das Verschwinden einer Mode Auskunft über die Orientierung der Moleküle in der Monolage. Folglich muss die Carbonylgruppe parallel zur Oberfläche angeordnet sein, um IR-inaktiv zu sein. Ebenso weist die geringere Intensität der N=N-Streckmoden auf eine annähernd

parallele Ausrichtung zur Oberfläche hin.

Für die Bestimmung der Orientierung der Moleküle ist es außerdem interessant, die Übergangsdipolmomente der so genannten *out of plane* Schwingungen senkrecht zur Molekülachse und Azobenzolebene bei 845, 812 und 762 cm^{-1} mit denen der *in plane* Schwingungen parallel zur Ringebene bei 1022 und 1002 cm^{-1} zu vergleichen. Das Verhältnis der Signalintensitäten deutet darauf hin, dass die Azobenzoleinheit in Bezug auf die Oberflächennormale um einige Grad geneigt ist.

Außerdem kann man sagen, dass ausschließlich die erwarteten, charakteristischen Schwingungen in den Spektren beobachtet wurden; auf eine mögliche Kontamination oder Reduktion der N=N-Bindung gibt es keinen Hinweis.

Röntgenabsorptionsspektroskopie

Zusätzlich zu den oben beschriebenen IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden auch NEXAFS-Messungen durchgeführt und daraus der mittlere Neigungswinkel α bestimmt. In diesem Zusammenhang ist es erwähnenswert, dass es bisher nur wenige NEXAFS-Daten von Azobenzol-funktionalisierten Schichten gibt und diese wenigen alle an polymeren Systemen ermittelt wurden. Bisher wurden keine NEXAFS-Messungen von Azobenzol-funktionalisierten SAMs veröffentlicht. Ein typisches C-K-Kantenspektrum ist in Abbildung 3.29 zu sehen. Die NEXAFS-Daten des Films auf Gold wurden bei drei verschiedenen Winkeln des elektrischen Feldvektors relativ zur Oberflächennormalen gewonnen. Man erkennt Resonanzen der Anregung von Elektronen aus C 1s-Orbitalen bei ~ 285.4 eV (π^*) und 285.8 eV (π^*), ~ 288.1 eV (Rydberg-Resonanz R^*), ~ 288.9 eV (π_2^*) und breite σ^* -Resonanzen bei höherer Photonenenergie. Die Zuordnung der Absorptionsresonanzen der C 1s-Spektren ist in Anlehnung an NEXAFS-Daten von Biphenyl- und Terphenyl-substituierten Alkanthiolen durchgeführt worden [125–127]. Auffallend sind die zwei nicht getrennt aufgelösten Signale der π^* -Resonanz, während die Rydberg-Resonanz für aliphatische Ketten charakteristisch ist und hier nur als Schulter erscheint. Die Intensität dieser Resonanz ist von der Kettenlänge abhängig [128]. Die Differenz in den bei 90° und 30° aufgenommenen NEXAFS-Spektren ist evident, was ein Zeichen für Orientierung und Ordnung der Schicht ist. Aus dem Dichroismus der aromatischen Resonanzen wurde ein Wert für den mittleren Neigungswinkel α der Azobenzoleinheit bezüglich der Oberflächennormalen von $27 \pm 5^\circ$ ermittelt.

In Abbildung 3.30 sind die bei verschiedenen Einstrahlwinkeln aufgenommenen NEXAFS C 1s-Spektren (links) und N 1s-Spektren (rechts) sowie die jeweiligen Differenzspektren (90° - 20°) von **4** gezeigt. Die Verbindung unterscheidet sich von **2** vor allem nur durch eine aliphatische Kette $(\text{CH}_2)_4$ an der Ankergruppe. Die

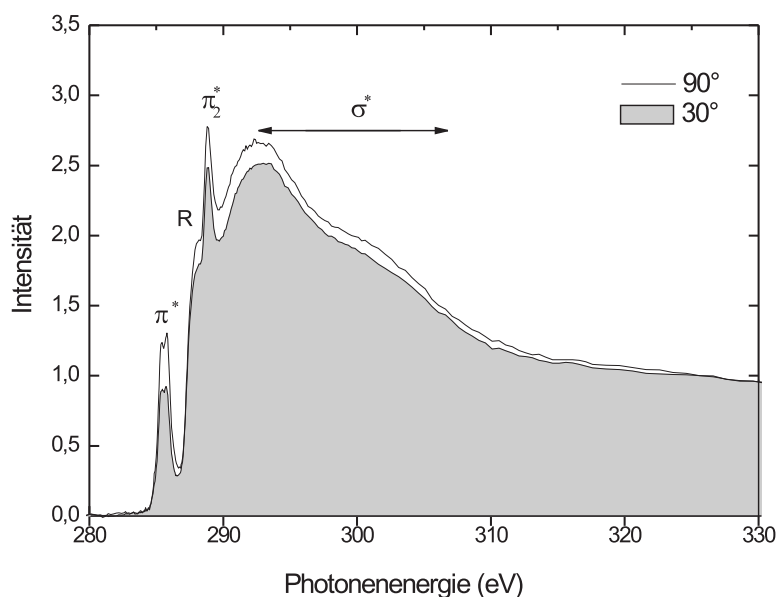


Abbildung 3.29: NEXAFS C1s-Spektren von **2**. Die Spektren wurden unter verschiedenen Einfallswinkeln gegenüber der Oberfläche aufgenommen. Dargestellt sind die Spektren bei einem Einstrahlwinkel von 90° (–) sowie 20° (grau schattiert).

Zuordnung und Lage der Absorptionsresonanzen sind in Tabelle 3.12 zusammengefasst. Die C 1s-Spektren weisen intensive π -Resonanzen auf. Auffallend sind hier die zwei übereinander liegenden Signale der π_2^* -Resonanz. Die R^* -Resonanz ist nur als Schulter bei ~ 287.1 eV zu erkennen, während verschiedene σ^* Resonanzen ein breites Signal ergeben. Die N 1s-Spektren werden durch eine intensive π^* -Resonanz bei ~ 398.4 eV dominiert. Zwischen den Azobenzol-funktionalisierten Filmen auf Liponsäurebasis gibt es keine erkennbare Variation dieser Resonanzlage. Die C 1s- und N 1s-Spektren von *E-4* (oben) zeigen einen ausgeprägten Lineardichroismus, das heißt, eine Abhängigkeit der Intensität der Absorptionsresonanz vom Einstrahlwinkel des Röntgenlichts, wie in den abgebildeten Differenzspektren deutlich erkennbar ist. Sowohl die aliphatische Kette als auch die Azobenzoleinheit ist vorwiegend aufrecht orientiert. Folglich muss das Übergangsdipolmoments der π^* Resonanzen bezüglich der Ebene der Phenyrringe senkrecht orientiert sein. Der Neigungswinkel beträgt $\Theta = 31.5^\circ$. Im Gegensatz dazu zeigen die NEXAFS-Spektren (unten) von *Z-4* wenig Dichroismus. Folglich handelt es sich um einen ungeordneten Film mit geringer Orientierung.

Tabelle 3.12: Charakteristische NEXAFS-Resonanzen in **4**/Au und LAzoE/Au.

	π^*	R*/C-S*	π_2^*	σ^*
<i>E-4</i>	285.2	287.1	287.9, 288.8	293.1
<i>Z-4</i>	285.2	287.1	287.9, 288.8	293.1
<i>E-3</i>	285.2	287.1	288.3, 289.3	293.1
<i>Z-3</i>	285.2	287.1	288.4, 289.8	293.1

Um die Frage zu klären, welche Bedeutung die H \cdots O-Brücken für Ordnung und Orientierung in einer Monolage haben, wurde das Esterderivat der azobenzolmodifizierte Liponsäure **3** ebenfalls mittels NEXAFS untersucht. Die C 1s-Spektren (links) und N 1s-Spektren (rechts) sowie die jeweiligen Differenzspektren (90°–20°) sind in Abbildung 3.31 gezeigt. Auch hier resultieren die beiden unteren Spektren von *Z-3* aus Messungen an Oberflächen, die während des Beschichtens mit UV-Licht bestrahlt wurden. Auf den ersten Blick unterscheiden sich die Spektren von **4** und **3** kaum. In Tabelle 3.12 sind Zuordnung und Signallage der Absorptionsresonanzen gezeigt. Auch hier finden sich intensive π Resonanzen sowohl im C 1s- als auch besonders im N 1s-Spektrum.

Im Gegensatz zu den untersuchten Monolagen basierend auf dem Amidderivat zeigen *E-3*-Spektren (oben) keinen ausgeprägten positiven, sondern nur leichten negativen Dichroismus. Daraus folgt, dass der Film nur wenig orientiert ist und die Moleküle stark gegen die Oberflächennormale geneigt sind. Bemerkenswerterweise zeigen stattdessen die NEXAFS-Spektren von *Z-3* auf Gold Lineardichroismus der π^* - und R*-Resonanzen. Da die Spektren aus Messungen an Oberflächen resultieren, die während des Beschichtens mit UV-Licht belichtet wurden, ist eine geringere Ordnung und Orientierung wie bei *Z-4* deutlich leichter zu verstehen und kann wahrscheinlich auf einen geringeren Bedeckungsgrad zurückgeführt werden. Wie kann es aber unter den gegebenen Umständen zu einer höheren Ordnung mit besser orientierten Molekülen führen? Eine Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten steht noch aus.

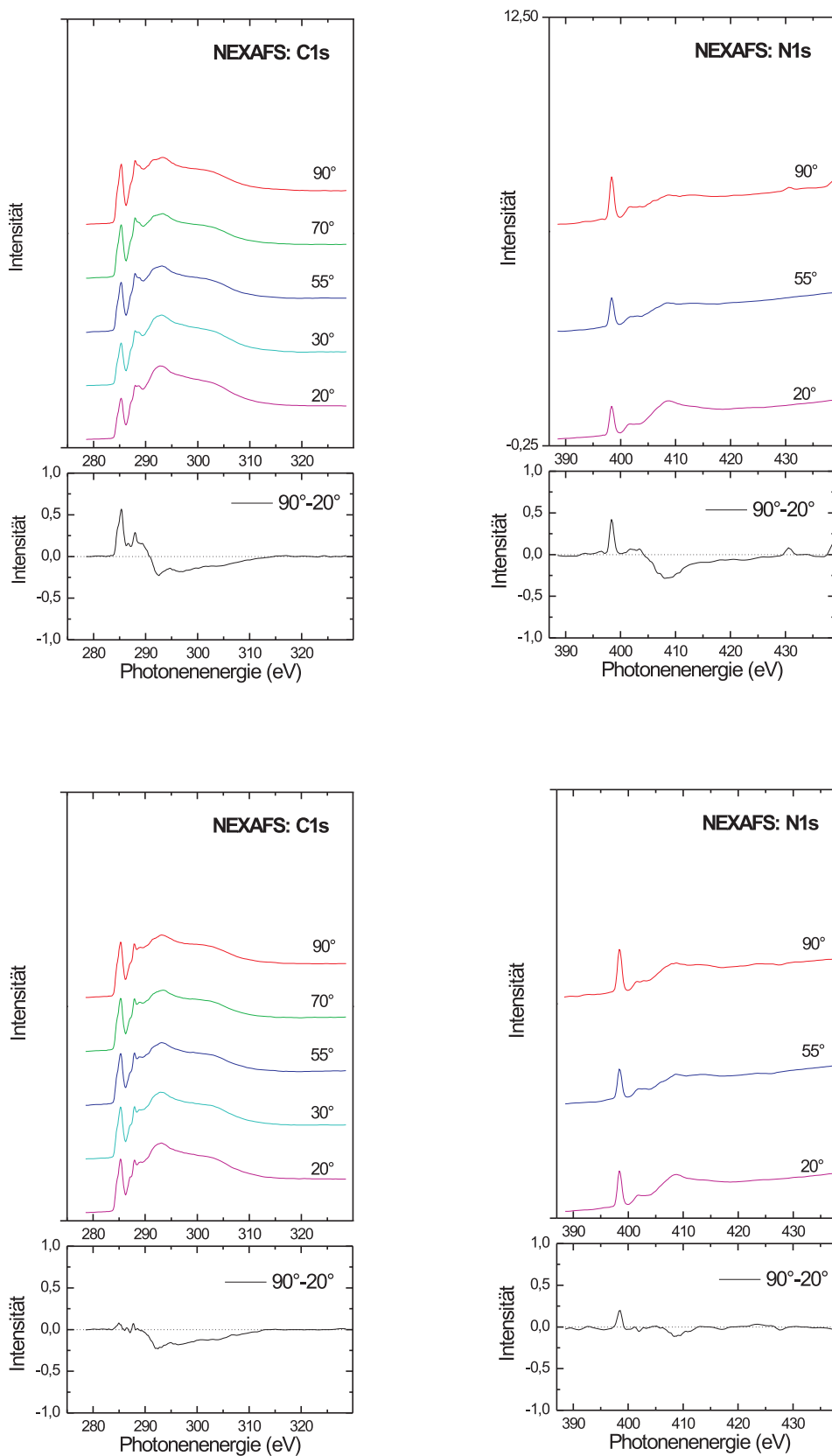


Abbildung 3.30: NEXAFS C 1s-Spektren (links) und N 1s-Spektren (rechts) sowie die jeweiligen Differenzspektren ($90^\circ-20^\circ$) von **4**. Die beiden unteren Spektren von **Z-4** resultieren aus Messungen an Oberflächen, die während des Beschichtens mit UV-Licht bestrahlt wurden.

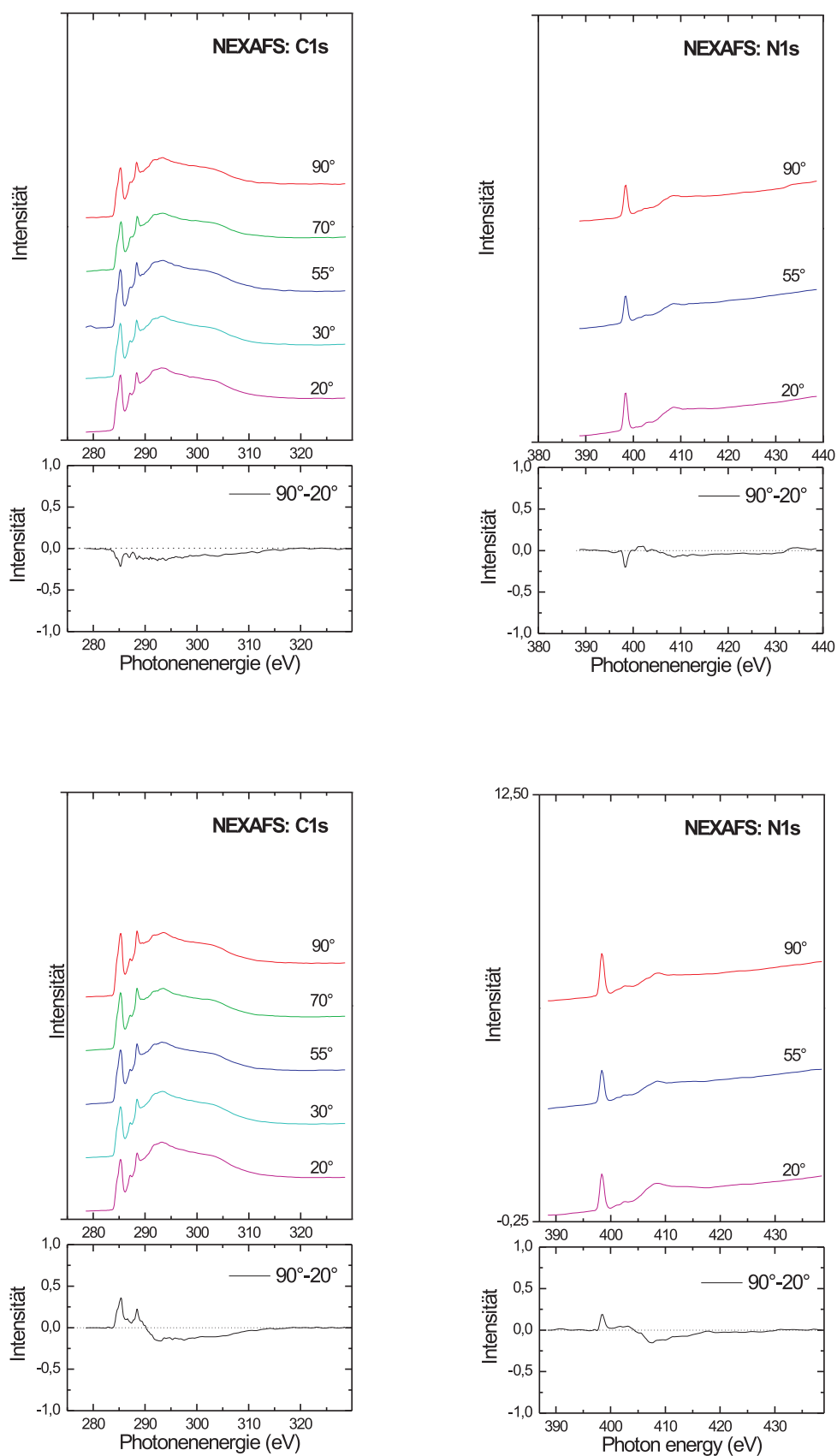


Abbildung 3.31: NEXAFS C1s-Spektren (links) und N1s-Spektren (rechts) sowie die jeweiligen Differenzspektren ($90^\circ - 20^\circ$) von **3**. Die beiden unteren Spektren von **Z-3** resultieren aus Messungen an Oberflächen, die während des Beschichtens mit UV-Licht belichtet wurden.

Kapitel 4

Experimenteller Teil

Soweit nicht anders beschrieben, wurden alle luftempfindlichen Substanzen unter Anwendung von Standard Schlenkbedingungen in einer Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) synthetisiert. Sämtliche Lösungsmittel wurden nach den konventionellen Methoden getrocknet und unter Schutzgas aufbewahrt. Das Entfernen der Lösungsmittel und das Trocknen der Produkte erfolgte am Hochvakuum. Die Ausbeute bezieht sich auf die im molaren Unterschuss eingesetzte Komponente.

Diethyl-1,2-dithiolan-4,4-dicarboxylat [71], 3-(Acetylthio)-2-methenyl-1-propionsäure [73] und 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenol [79] wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt. 4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]benzoat wurde bei der Wallachumlagerung des entsprechenden Azoxybenzols beobachtet [129] und ist folglich literaturbekannt.

Sämtliche sonstigen Edukte waren kommerziell erhältlich und wurden wie vom Anbieter bezogen umgesetzt. Für die Präparation der Goldsubstrate wurde Ethanol p.a verwendet.

4.1 Geräteparameter

Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian INOVA 500 NMR-Spektrometer aufgenommen. (^1H -NMR: 500.15 MHz; ^{13}C NMR: 125.74 MHz; ^{31}P -NMR: 202.42 MHz; ^{195}Pt -NMR: 107.15 MHz). Sämtliche Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Als interne Referenz dienten bei ^1H -NMR-Spektren die Signale der Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel; bei den ^{31}P -NMR-Spektren wurde das Signal des Triphenylphosphinoxids verwendet. Die ^{13}C -Verschiebungen wurden wenn möglich mittels empirischer Inkrement-Systeme abgeschätzt. Die Nomenklatur und

Bezifferung der Verbindungen beruht auf pragmatischen Erwägungen.

MALDI-Massenspektren wurden mit einem BiFlex IV (Bruker Daltonics, Bremen, D) aufgenommen. Es wurde ein N₂-Laser mit 337 nm Wellenlänge verwendet. Als Matrix wurde DCTB (2-[(2*E*)-3-(4-*tert*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enyliden]malononitril) eingesetzt. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Polystyrol (Ag-Addukt). ESI- und APCI-Massenspektren wurden auf einem Finnigan LCQ Deca (ThermoQuest, San José, USA) gemessen. ESI-Exakte Massenbestimmungen wurden auf dem Flugzeit-Massenspektrometer micrOTOF (Bruker Daltonics, Bremen, D) unter Verwendung einer ApolloTM Ion Funnel ESI-Ionenquelle vorgenommen. Die Massenkalisierung erfolgte unmittelbar vor der Probenmessung an Alkaliformiat-Clustern oder mittels ESI-Tune-Mix-Standard (Agilent, Waldbronn).

Die Elementaranalysen wurden im Microanalytische Labor der Universität Halle durchgeführt.

Die Einkristallstrukturanalysen wurden mit einem STOE IPDS II Diffraktometer mit einem Eu dotierten BaFCl Flächendetektor und einer Mo-Röntgenquelle (MoK_α, λ = 0.71069 Å) mit Zirkoniumfilter und Graphitmonochromator gemessen. Die Aufnahmen wurden bei 133 bzw. 153 K im Stickstoffstrom durchgeführt und durch direkte Methoden gelöst (SHELXS97) und verfeinert (SHELX97). Alle Atome wurden anisotrop verfeinert mit Ausnahme der Wasserstoffatome, die mit dem 1,2-fachen des isotropen Auslenkungsparameters ihres Bindungspartners in das Modell einbezogen wurden [130].

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Perkin Elmer Lambda 950 Spektrometer im Arbeitskreis *Hermann* in der Universität Bochum aufgenommen. Als Lichtquelle für den photoinduzierten Isomerisierungsprozess wurde eine 6W Heraeus UV-Handlampe (λ = 366nm) verwendet.

Die dynamischen Kontaktwinkel von destilliertem Wasser wurden mit einem Krüss Goniometer (Model 610 in Bielefeld und Model G10 in Heidelberg) gemessen, wobei die Nadel in Kontakt mit dem Tropfen war. Als Strahlungsquelle für die Isomerisierung wurde eine 6W UV-Handlampe (λ = 366nm) vom Typ NU-6 KL der Firma K. Bende Laborgeräte verwendet.

Die Beobachtung des Schaltverhaltens in Echtzeit mittels Ellipsometrie und Plasmonenresonanz wurden mit einem Multiskop der Firma Optrel untersucht. Einen Überblick beider Methoden bietet Referenz [131]. Für die Photoreaktion wurde eine Quecksilberdampflampe mit Farbfiltern (360 nm und 450 nm) verwendet.

Die Bestimmung der Schichtdicken wurden mit einem spektroskopischen Woollam Vase Ellipsometer durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit einer 300 nm dicken

Oxidschicht auf Silizium als Referenz. Der Einfallswinkel wurde bei konstanter Wellenlänge von 633 nm variiert (50°, 60°, 70°). Als Brechungsindex wurde 1,45 angenommen, um die Schichtdicke mit der Cauchyschen Dispersionsformel parametrisieren zu können.

Die Messungen mit Optischer Frequenzverdopplung wurden mit einem gütegeschalteten Nd:Yag Laser von Spectra Physics, Model GCR-170, unter Verwendung der Fundamentalwellenlänge 1064 nm, mit einer Pulsdauer von 7 ns und einer Repetitionsrate von 10 Hz durchgeführt. Der Einstrahlwinkel des Laserlichts auf die Probe betrug 45° Winkel. Experimentelle Details enthält Literatur [28, 132, 133].

IR-Spektren der Feststoffe wurden an einem Bio-RAD FTS-40A Spektrometer (4000-500cm⁻¹) in Totalreflexion (ATR) erhalten.

Infrarot-Absorptions-Reflektionsspektroskopie an Monolagen auf Goldoberflächen wurde von Dr. Waleed Azzam mit einem BioRad Excalibur FTS-3000 FTIR-Spektrometer zur Ausführung von Messungen in streifender Reflexion in Kooperation mit der Universität Bochum durchgeführt. Details findet man in den ergänzenden Informationen zur Literatur [125].

Das im Arbeitskreis *Wöll* zur Messung der Röntgenphotonenspektren verwendete Spektrometer besteht aus einer unter 54° zur Analysatorachse angeordneten Röntgenröhre mit Doppelanode (VG XR3E2 Mg/Al) und Halbkugel-Energieanalysator (Leybold EA200, Auflösung: 0.8 eV) [134].

Die NEXAFS-Messungen wurden zum einen von Dr. Waleed Azzam und zum anderen von Dr. Tobias Weidner und P.D. Dr. M. Zharnikov am Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II) in Berlin durchgeführt [135, 136].

4.2 Probenpräparation

4.2.1 Gold(111)-Substrate

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Gold(111)-Substrate verwendet: Für die ellipsometrischen Messungen der Schichtdicken in Kassel und die Kontaktwinkelmessungen in Bielefeld wurden flammminierte¹ Goldsubstrate der Firma Arrandee (Werther) verwendet (250 nm Gold auf Glas mit einer 100 nm Zwischenschicht aus Chrom). Die benötigten Substrate mit einer Goldschicht von ≈ 50 nm für die Experimente mit Plasmoneresonanz und Ellipsometrie in Golm wurden von der Firma Xantec (Münster) bezogen. Die Goldsubstrate für die SHG-Messungen wurden im Institut für Nanostrukturtechnologie und Analytik (INA) in Kassel hergestellt (200 nm Au auf einer Si-Scheibe mit 10 nm Titan als Zwischenschicht). Die Substrate (100 nm Au auf Silizium mit 5 nm Titan als Zwischenschicht) für die XPS-, IRRAS- und NEXAFS- Messungen wurden in Heidelberg und in Bochum hergestellt.

4.2.2 Präparation

Die Goldsubstrate werden bei Raumtemperatur 15-20 Stunden in 0.2-0.3 mM ethanolsche Adsorbatlösung getaucht und danach gründlich mit Ethanol abgespült bevor sie unter einem kräftigen Stickstoff- oder Argonstrom getrocknet werden.

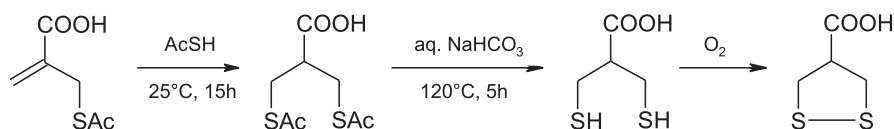
4.2.3 Präparation unter UV-Licht ($\lambda = 366$ nm)

Die jeweilige Verbindung wird in Ethanol gelöst (0.2–0.3 mM) und 10 min mit UV-Licht bestrahlt bevor das Goldsubstrat in die Lösung eingetaucht wird. Nach 15–20 Stunden unter UV-Licht wird gründlich mit Ethanol gespült und unter Stickstoff getrocknet. Die so präparierten SAMs werden mit einem *Z* als Präfix gekennzeichnet.

¹Das Flammminieren glättet die Goldoberfläche zusätzlich und befreit von Schmutzpartikeln. Für einige Sekunden wird die Bunsenbrennerflamme auf das Goldsubstrat gerichtet, bis ein rötliches Glühen des Substrates beobachtet wird. Dieser Vorgang wird bis zu dreimal wiederholt.

4.3 Asparagussäure

modifiziert nach [73]



3.60 g (22.5 mmol) 3-(Acetylthio)-2-methenyl-1-propionsäure werden in 2.4 ml (33.8 mmol) Thioessigsäure gelöst und 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Leichtflüchtige Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Das ölige Rohprodukt wird mit ca. 200 ml entgaster Natriumhydrogencarbonatlösung (10 Gew.-%) 5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen der Lösung wird eine kleine Menge FeCl_3 als Katalysator und Indikator zugegeben. In die Reaktionslösung wird Sauerstoff eingeleitet und bei Raumtemperatur gerührt, bis die dunkelviolette Farbe verschwindet. Nach Ansäuern mit H_2SO_4 ($\text{pH} = 1$) wird mit Diethylether (3 x 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum konzentriert. Das Rohprodukt ist ein gelbes Öl. Durch Zugabe von ca. 50 ml Benzol bildet sich nach kurzer Zeit eine weiße viskose Substanz, die abfiltriert wird. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Man erhält einen hellgelben Feststoff und 5% oligomere Verunreinigung.

Ausbeute: 1.68 g (50%)

Smp.: 76-78°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.31$ (m, 2H, CH_2); 3.48 (m, 3H, (CH, CH_2)).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 41.2$ (CH_2); 50.9 (CH); 170.1 (COOH).

4.4 Thiowolframate

4.4.1 [PipH]₂[WS₄] (**5**)

4.00 g (11.5 mmol) [NH₄]₂[WS₄] gelöst in 50 ml Wasser werden mit 1.96 g (23.0 mmol) Piperidin versetzt. Die Mischung wird bei 50°C im schwachen Stickstoffstrom gerührt bis kein Ammoniak mehr entweicht und der pH-Wert neutral ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Ansatz zur Kristallisation in einer Petrischale gelassen. Man erhält gelbe Nadeln, die mit Ethanol (10 ml) und Diethylether (10 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 3.91 g (70%)

C₁₀H₂₄N₂S₄W (484.4)

gem.: C, 24.81; H, 5.02; N, 5.76%

ber.: C, 24.79; H, 4.99; N, 5.78%

4.4.2 [PipH]₃[WS₄](HS) (**6**)

Die Substanz wurde zufällig erhalten bei dem Versuch, **5** aus 5.00 g (20.0 mmol) Wolframsäure und H₂S in einer Mischung aus Wasser (10 ml) und Piperidin (15 ml) gemäß Dhar et al. [70] zu synthetisieren. Man erhielt einen gelben Feststoff, der filtriert und mit Isopropanol (10 ml) und Diethylether (15 ml) gewaschen wurde. Aus den kombinierten organischen Phasen kristallisierte nach 10 Tagen **6** aus.

Ausbeute: 52 mg (0.4%)

C₁₅H₃₇N₃S₅W (603.6)

gem.: C, 29.90; H, 6.27 ; N, 7.11%

ber.: C, 29.85; H, 6.18 ; N, 6.96%

4.4.3 [PipH]₄[WS₄](WOS₃) (7)

Die Substanz wurde zufällig erhalten bei dem Versuch **5** aus 5.00 g (20.0 mmol) Wolframsäure und H₂S in einer Mischung aus Wasser (10 ml) und Piperidin (15 ml) gemäß Dhar et al. [70] zu synthetisieren. Man erhält einen gelben Feststoff, der filtriert und mit Isopropanol (10 ml) und Diethylether (15 ml) gewaschen wird.

Ausbeute: 4.92 g (52%)

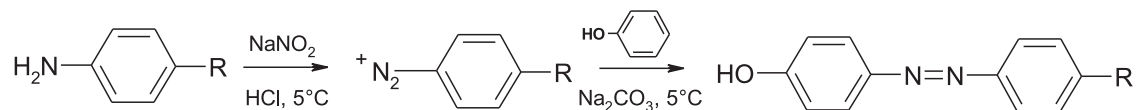
C₂₀H₄₈N₄OS₇W₂ (952.7)

gem.: C, 25.14; H, 5.16 ; N, 5.87%

ber.: C, 25.21; H, 5.08 ; N, 5.88%

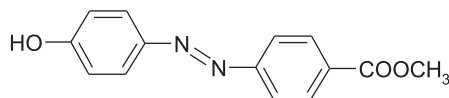
4.5 Azobenzolderivate

Allgemeine Arbeitsvorschrift (Azokupplung)



20 mmol des Anilinderivats werden in 60 ml 6 N Salzsäure suspendiert und auf 5°C abgekühlt. Ein Äquivalent Natriumnitrit in Wasser wird langsam zugetropft. Nach beendeter Diazotierung wird eine Spatelspitze Harnstoff zugegeben. Zu einem Äquivalent des in Natronlauge gelösten Phenols wird die diazotierte Verbindung langsam zugetropft. Die Temperatur darf nicht über 5°C steigen und der pH-Wert sollte stets alkalisch bleiben, gegebenenfalls wird Natriumcarbonat zugefügt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert.

4.5.1 Methyl-4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]benzoat (9)



Synthese nach AAV (Azokupplung)

3.00 g (19.8 mmol) Methyl-4-aminobenzoat, 1.36 g (19.8 mmol) Natriumnitrit in 8 ml Wasser, 4.00 g Natriumhydroxid in 40 ml Wasser, 1.86 g (19.8 mmol) Phenol.

Ausbeute: 4.65 g (92%)

Smp.: 223°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 3.87$ (m, 3H, CH_3); 5.29 (s, 1H, OH);

6.89 (m, 2H, Aromat); 7.84 (m, 2H, Aromat); 7.88 (m, 2H, Aromat);

8.12 (m, 2H, Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): $\delta = 52.3$ (CH_3); 116.9, 122.9, 126.3, 131.2 (CH, Aromat);

131.9, 146.8, 156.4 (C, Aromat); 163.8, 166.6 (CO).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (256.1)

MS/ESI (-)

m/z (%) = 255.1 (100) $[\text{M} - \text{H}]^-$

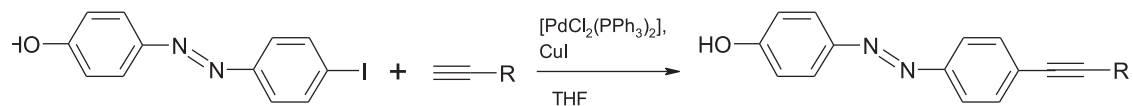
HRMS/ESI (-)

$m/z = 255.0763$ $[\text{M} - \text{H}]^-$

ber.: 255.0764

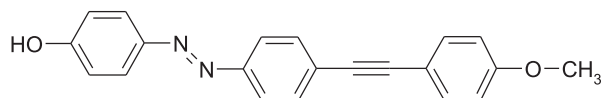
4.6 Azotolanderivate

Allgemeine Arbeitsvorschrift (Sonogashira-Kupplung)



Zu 21 mg (0.03 mmol) [PdCl₂(PPh₃)₂], 11 mg (0.06 mmol) Kupfer-(I)-iodid, 1.00 g (3.00 mmol) 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenol gelöst in 20 ml THF und einem Äquivalent (3.00 mmol) der Acetylenkomponente werden langsam 12 ml einer 0.5 M Ammoniaklösung zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird 15 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit Diethylether (3 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird aus Methanol kristallisiert.

4.6.1 4-[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazenylphenol (10)



Synthese nach AAV (Sonogashira-Kupplung)

0.4 ml (3.00 mmol) 4-Ethynylanisol. Umkristillation aus Methanol.

Ausbeute: 821 mg (83%) gelbes Pulver

Smp.: 199°-202°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 3.85$ (s, 3H, CH_3); 7.02 (m, 4H, Aromat),
7.53 (m, 2H, Aromat), 7.69 (m, 2H, Aromat), 7.89 (m, 4H, Aromat),
9.23 (s, 1H, OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 55.1$ (CH_3); 87.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$); 91.9 ($\text{C}\equiv\text{C}$);
114.5 (CH, Aromat); 115.0 (C, Aromat); 116.1, 122.2, 125.3 (CH, Aromat),
125.7 (C, Aromat), 132.8, 133.4 (CH, Aromat); 146.6, 152.0 (C, Aromat);
160.5, 161.2 (CO).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ (328.1)

MS/ESI (-)

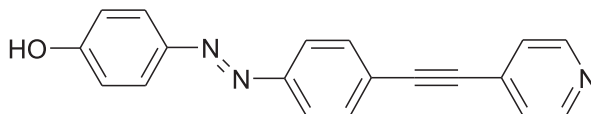
m/z (%) = 327.1 (100) $[\text{M} - \text{H}]^-$

HRMS/ESI (-)

$m/z = 327.1127$ $[\text{M} - \text{H}]^-$

ber.: 327.1128

4.6.2 4-[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazenylphenol (11)



Synthese nach AAV (Sonogashira-Kupplung)

420 mg (3.00 mmol) 4-Ethynylpyridinhydrochlorid, 4 ml abs. Triethylamin als Base anstelle der Ammoniaklösung.

Die Reaktionsmischung wird 48 h unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Kupplung wird mit gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Als organisches Extraktionsmittel wird Essigsäureethylester verwendet. Das Produkt ist ein brauner Feststoff.

Ausbeute: 420 mg (47%)

Smp.: 249°C

E-Isomer:

$^1\text{H NMR}$ (THF- d_8): δ = 2.56 (s, 1H, OH); 6.88 (m, 2H, Aromat);

7.42 (m, 2H, Pyridyl); 7.65 (m, 2H, Aromat); 7.86 (m, 4H, Aromat);

8.61 (m, 2H, Pyridyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF- d_8): δ = 89.3 (C \equiv C); 93.8 (C \equiv C); 116.6, 123.5 (CH, Aromat);

124.6 (C, Aromat); 124.9, 125.9, 133.5, 139.2 (CH, Aromat);

147.2, 150.9, 153.6 (C, Aromat); 162.6 (CO).

$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_1$ (299.1)

MS/ESI (+)

m/z (%) = 300.1 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$

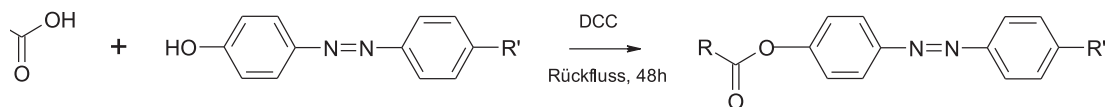
HRMS/ESI (+)

m/z = 300.1127 $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 300.1131

4.7 Esterderivate

Allgemeine Arbeitsvorschrift (Veresterung)

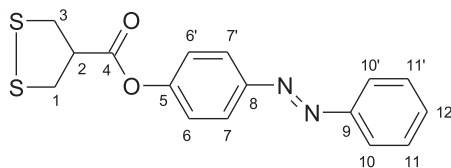


1.00 mmol der Carbonsäure und 1.00 mmol N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid werden in 30 ml Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt.

Nach 10 min wird ein Äquivalent der entsprechenden Hydroxy-Verbindung zugegeben und 48 h unter Rückfluss erhitzt. Der bei der Reaktion entstandene Dicyclohexylharnstoff wird bei 4°C auskristallisiert, abfiltriert und mit wenig Dichlormethan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt mindestens einmal chromatographisch an Kieselgel gereinigt. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff.

E- und Z-Isomer der Azobenzolderivate stehen in Lösung im Gleichgewicht. Bei der photoinduzierten Isomerisierung ändern sich diverse Moleküleigenschaften, unter anderem auch die chemischen Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

4.7.1 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat (1)



Synthese nach AAV (Veresterung)

150 mg (1.00 mmol) Asparagussäure, 206 mg (1.00 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 198 mg (1.00 mmol) 4-Phenylazophenol.

Chromatographische Reinigung: Als Elutionsmittel wird Dichlormethan verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen orangen Feststoff. Durch Umkristallisation aus Essigsäureethylester entstehen dunkelorange Kristallplättchen.

Ausbeute: 243 mg (72%)

Smp.: 124-126°C

E-Isomer:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.46 (m, 2H, CH₂); 3.66 (m, 2H, CH₂); 3.72 (m, 1H, CH); 7.25 (m, 2H, H_{6,6'}); 7.51 (m, 3H, H_{11,11',12}); 7.91 (m, 2H, H_{10,10'}); 7.96 (m, 2H, H_{7,7'}).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 41.4 (C_{1,3}); 50.7 (C₂); 121.9 (C_{6,6'}); 122.8 (C_{10,10'}); 124.1 (C_{7,7'}); 129.1 (C_{11,11'}); 131.1 (C₁₂); 150.4 (C₅); 152.3 (C₉); 152.5 (C₈); 170.1 (C₄).

Z-Isomer:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.38 (m, 2H, CH₂); 3.58 (m, 2H, CH₂); 3.65 (m, 1H, CH); 6.83 (m, 2H, Aromat); 6.87 (m, 2H, Aromat); 6.99 (m, 2H, Aromat); 7.15 (m, 1H, C₁₂); 7.26 (m, 2H, Aromat).

C₁₆H₁₄N₂O₂S₂ (330.0)

gem.: C, 58.10; H, 4.40; N, 8.52; S, 17.94%

ber.: C, 58.17; H, 4.24; N, 8.48; S, 19.39%

MS/APCI (+)

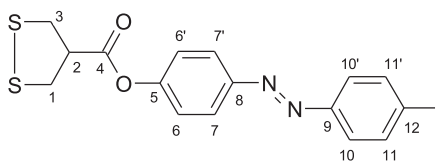
m/z (%) = 331.0 (100) [M + H]⁺

HRMS/ESI (+)

m/z = 331.0567 [M + H]⁺

ber.: 331.0569

4.7.2 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat (16)



Synthese nach AAV (Veresterung)

300 mg (2.00 mmol) Asparagussäure, 412 mg (2.00 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 648 mg (2.00 mmol) 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenol.

Das Rohprodukt wird in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol (30:1) gelöst und chromatographisch gereinigt. Als Elutionsmittel wird Dichlormethan verwendet.

Ausbeute: 540 mg (59%)

Smp.: 167°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.44$ (m, 2H, CH_2); 3.65 (m, 2H, CH_2); 3.71 (m, 1H, CH); 7.23 (m, 2H, H_{6,6'}); 7.62 (m, 2H, H_{11,11'}); 7.84(m, 2H, H_{10,10'}); 7.93 (m, 2H, H_{7,7'}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 41.3$ (C_{1,3}); 50.7 (C₂); 97.9 (C₁₂); 122.0 (C_{6,6'}); 124,2 (C_{7,7'}); 124.5 (C_{10,10'}); 138.3 (C_{11,11'}); 150.2 (C₅); 151.7 (C₉); 152.5 (C₈); 170.1 (C₄).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{IN}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (455.5)

gem.: C, 42.31; H, 3.00; N, 6.19; S, 13.57%

ber.: C, 42.15; H, 2.85; N, 6.15; S, 14.05%

MS/MALDI (+)

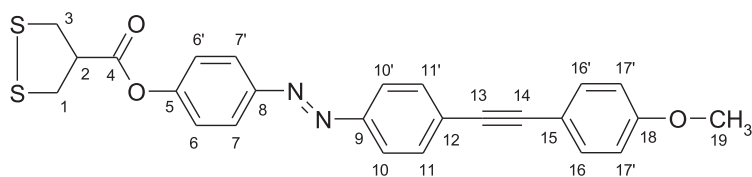
m/z (%) = 456.5 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$

HRMS/ESI(+)

$m/z = 478.9360$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$

ber.: 478.9355

4.7.3 4-[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazenylphenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat (17)



Synthese nach AAV (Veresterung)

180 mg (1.20 mmol) Asparagussäure, 247 mg (1.20 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 400 mg (1.20 mmol) 4-[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazenylphenol (**10**), 30 ml THF.

Das Rohprodukt wird in Dichlormethan suspendiert, filtriert und das Filtrat chromatographisch gereinigt. Als Elutionsmittel wird Dichlormethan verwendet.

Ausbeute: 340 mg (62%)

Smp.: 168°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.45$ (m, 2H, CH_2); 3.65 (m, 2H, CH_2); 3.71 (m, 1H, CH); 3.82 (s, 3H, CH_3) 6.88 (m, 2H, H17,17'); 7.25 (m, 2H, H 6,6'); 7.48 (m, 2H, H16,16'); 7.62 (m, 2H, H11,11'); 7.88 (m, 2H, H10,10'); 7.96 (m, 2H, H7,7').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 41.4$ (C1,3); 50.7 (C2); 55.3 (C19); 87.9 (C13); 92.3 (C14); 114.1 (C17,17'); 114.9 (C15); 121.9 (C6,6'); 122.9 (C10,10'); 124.2 (C7,7'); 126.6 (C12); 132.2 (C11,11'); 133.2 (C16,16'); 150.5 (C5); 151.4 (C9); 152.4 (C8); 159.9 (C18); 170.1 (C4).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (460.1)

gem.: C, 64.26; H, 4.66; N, 5.64%

ber.: C, 65.06; H, 4.34; N, 6.07%

MS/ESI (+)

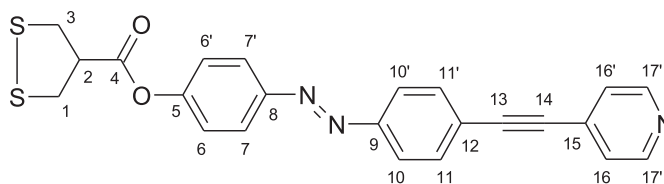
m/z (%) = 461.1 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$

HRMS/ESI (+)

$m/z = 461.0999$ $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 461.0988

4.7.4 4-[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazenylphenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat (18)



Synthese nach AAV (Veresterung)

170 mg (1.10 mmol) Asparagussäure, 227 mg (1.10 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 320 mg (1.10 mmol) 4-[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazenylphenol (**11**), 30 ml THF.

Das Rohprodukt wird in einer Mischung aus Dichlormethan und Ethanol (30:1) gelöst und chromatographisch gereinigt. Als Elutionsmittel wird Dichlormethan verwendet. Umkristallisation aus Chloroform ergibt rote Kristallnadeln.

Ausbeute: 32 mg (6.7%)

Smp.: 177-179°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.44 (m, 2H, CH_2); 3.65 (m, 2H, CH_2); 3.73 (m, 1H, CH); 7.25 (m, 2H, H_{6,6'}); 7.38 (m, 2H, H_{16,16'}); 7.67 (m, 2H, H_{11,11'}); 7.91 (m, 2H, H_{10,10'}); 7.97 (m, 2H, H_{7,7'}); 8.61 (m, 2H, H_{17,17'}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 41.4 (C_{1,2}); 50.7 (C₃); 88.9 (C₁₃); 93.4 (C₁₄); 121.9 (C_{6,6'}); 122.9 (C_{10,10'}); 124.3 (C_{7,7'}); 124.7 (C₁₂); 125.5 (C_{16,16'}); 131.0 (C₁₅); 132.7 (C_{11,11'}); 149.7 (C_{17,17'}); 150.3 (C₅); 152.0 (C₉); 152.6 (C₈); 170.1 (C₄).

$\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2\text{S}_2$ (431.1)

gem.: C, 62.54; H, 4.38; N, 9.23; S, 15.37%

ber.: C, 64.02; H, 3.94; N, 9.74; S, 14.85%

MS/ESI (+)

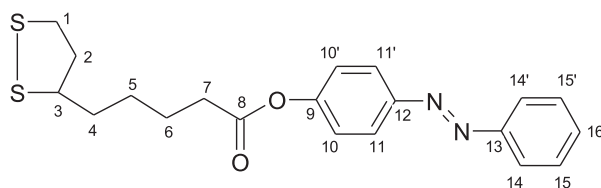
m/z (%) = 432.1 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$

HRMS/ESI(+)

m/z = 432.0835 $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 432.0835

4.7.5 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat (3)



Synthese nach AAV (Veresterung)

1.00 g (4.85 mmol) DL- α -Liponsäure, 1.00 g (4.85 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 961 mg (4.85 mmol) 4-Phenylazophenol.

Das Rohprodukt wird in einer Mischung aus Dichlormethan und Ethanol (30:1) gelöst und chromatographisch gereinigt. Als Elutionsmittel wird Dichlormethan verwendet.

Ausbeute: 1.36 g (71%)

Smp.: 61°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57$ (m, 2H, H4',5'); 1.78 (m, 4H, H4,5,6,6');

1.91 (m, 1H, H2'); 2.47 (m, 1H, H2); 2.60 (m, 2H, H7,7');

3.13 (m, 1H, H1'); 3.18 (m, 1H, H1); 3.59 (m, 1H, H3); 7.23 (m, 2H, H8,8');

7.49 (m, 3H, H11,11',12); 7.89 (m, 2H, H10,10');

7.95 (m, 2H, H9,9');

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.5$ (C6); 28.7 (C5); 34.1 (C4); 34.6 (C7); 38.5 (C1);

40.2 (C2); 56.3 (C3); 122.2 (C10,10'); 122.8 (C14,14');

124.0 (C11,11'); 129.1 (C15,15'); 131.0 (C16); 150.2 (C9); 152.5 (C13); 152.6 (C12); 171.6 (C8).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (386.2)

gem.: C, 62.15; H, 5.72; N, 7.26; S, 15.98%

ber.: C, 62.16; H, 5.70; N, 7.25; S, 16.58%

MS/APCI (+)

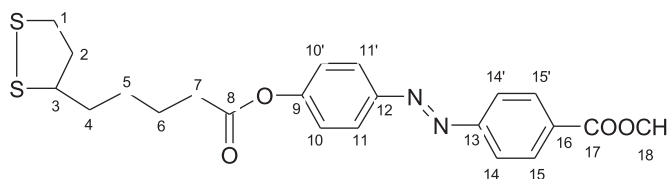
m/z (%) = 387.0 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$

HRMS/ESI (+)

$m/z = 409.1008$ $[\text{M} + \text{Na}]^+$

ber.: 432.1015

4.7.6 Methyl-4- $\{[4-(5-(1,2\text{-Dithiolan})\text{pentanoyloxy})\text{phenyl}]$ diazenyl $\}$ benzoat (**12**)



Synthese nach AAV (Veresterung)

1.00 g (4.85 mmol) DL- α -Liponsäure, 1.00 g (4.85 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 733 mg (4.85 mmol) Methyl-4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]benzoat (**9**), 40 ml THF.

Chromatographische Reinigung: Als Elutionsmittel wird Dichlormethan verwendet.

Ausbeute: 1.46 g (68%)

Smp.: 119-120°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.57 (m, 2H, H4',5'); 1.76 (m, 4H, H4,5,6,6');

1.90 (m, 1H, H2'); 2.47 (m, 1H, H2); 2.60 (m, 2H, H7,7'); 3.12 (m, 1H, H1');

3.17 (m, 1H, H1); 3.58 (m, 1H, H3), 3.94(s, 3H, H18); 7.22 (m, 2H, H10,10');

7.91 (m, 2H, H14,14'); 7.96 (m, 2H, H11,11'); 8.16 (m, 2H, H15,15').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.5 (C6); 28.7 (C5); 34.1 (C4); 34.9 (C7); 38.5 (C1);

40.2 (C2); 56.2 (C3); 122.3 (C10,10'); 124.4 (C14,14'); 130.6 (C15,15'); 131.8 (C16);

150.0 (C9); 153.2 (C12); 154.9 (C13); 171.5 (C8).

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_2$ (444.1)

gem.: C, 59.78; H, 5.49; N, 6.30; S, 14.88 %

ber.: C, 59.44 ; H, 5.40 ; N, 6.30 ; S, 14.41 %

MS/ESI (+)

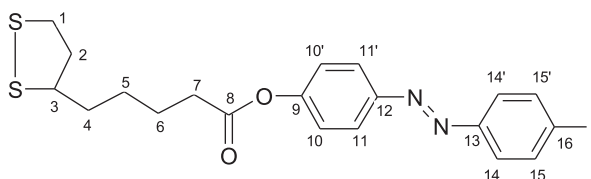
m/z (%) = 467.1 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$

HRMS/ESI (+)

m/z = 467.1067 $[\text{M} + \text{Na}]^+$

ber.: 467.1069

4.7.7 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat (13)



Synthese nach AAV (Veresterung)

536 mg (2.60 mmol) DL- α -Liponsäure, 536 mg (2.60 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid 860 mg (2.60 mmol) 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenol.

Chromatographische Reinigung: Als Elutionsmittel wird Dichlormethan verwendet.

Ausbeute: 800 mg (60%)

Smp.: 121-124 °C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57$ (m, 2H, H4',5'); 1.76 (m, 4H, H4,5,6,6');

1.93 (m, 1H, H2'); 2.47 (m, 1H, H2); 2.60 (m, 2H, H7,7'); 3.12 (m, 1H, H1');

3.18 (m, 1H, H1); 3.59 (m, 1H, H3); 7.23 (m, 2H, H10,10'); 7.61 (m, 2H, H15,15');

7.85 (m, 2H, H14,14'); 7.93 (m, 2H, H7,7').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.5$ (C6); 28.7 (C5); 34.1 (C4); 34.6 (C7); 38.5 (C1);

40.2 (C2); 56.3 (C3); 97.7 (C16); 122.3 (C10,10'); 124.2 (C11,11'); 124.4 (C14,14');

138.3 (C15,15'); 150.0 (C 9); 151.8 (C13); 152.9 (C12); 171.6 (C8).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{I}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$ (512.0)

gem.: C, 46.90; H, 4.19; N, 5.53; S, 12.23%

ber.: C, 46.88; H, 4.10; N, 5.47; S, 12.50%

MS/MALDI (+)

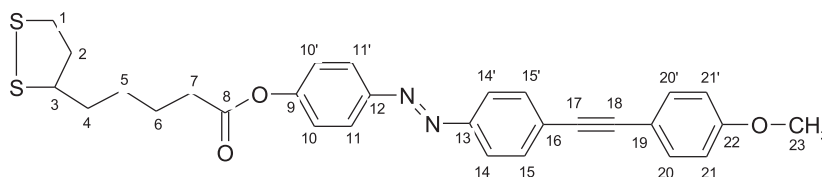
m/z (%) = 512.4 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS/ESI (+)

$m/z = 519.0232$ $[\text{M} + \text{Li}]^+$

ber.: 519.0244

4.7.8 4-[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazenylphenyl-4-(1,2-dithiolan-3-yl)-butylcarboxylat (14)



Synthese nach AAV (Veresterung)

475 mg (2.30 mmol) DL- α -Liponsäure, 475 mg (2.30 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 750 mg (2.30 mmol) 4-[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazenylphenol, 40 ml THF. Chromatographische Reinigung: Als Elutionsmittel wird eine Mischung aus Dichlormethan und Hexan (3:1) verwendet.

Ausbeute: 812 mg (68%)

Smp.: 146-149°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57$ (m, 2H, H4',5'); 1.78 (m, 4H, H4,5,6,6'); 1.92 (m, 1H, H2'); 2.47 (m, 1H, H2); 2.60 (m, 2H, H7,7'); 3.12 (m, 1H, H1'); 3.18 (m, 1H, H1); 3.59 (m, 1H, H3); 3.83 (m, H3, H23); 6.88 (m, 2H, H21,21'); 7.22 (m, 2H, H10,10'); 7.48 (m, 2H, H20,20'); 7.62 (m, 2H, H15,15'); 7.88 (m, 2H, H14,14'); 7.94 (m, 2H, H11,11').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.5$ (C6); 28.7 (C5); 34.1 (C4); 34.6 (C7); 38.5 (C1); 40.2 (C2); 55.3 (C23) 55.6 (C3); 88.0 (C17); 92.2 (C18); 114.1 (C21,21'); 114.9 (C19); 122.2 (C10,10'); 122.9 (C14,14'); 124.1 (C11,11'); 126.5 (C16); 132.2 (C15,15'); 133.2 (C20,20'); 150.2 (C9); 151.4 (C13); 152.8 (C12); 159.8 (C22); 171.5 (C8).

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (516.2)

gem.: C, 67.52; H, 5.58; N, 5.37; S, 12.41%

ber.: C, 67.42; H, 5.46; N, 5.42; S, 12.40%

MS/MALDI (+)

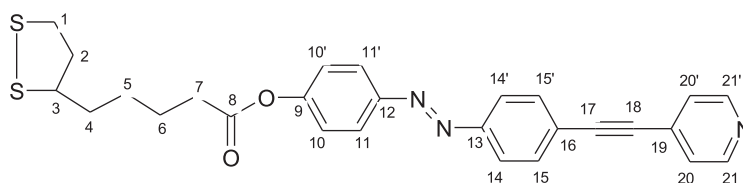
m/z (%) = 516.4 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS/ESI (+)

$m/z = 519.0232$ $[\text{M} + \text{Li}]^+$

ber.: 519.0244

4.7.9 4-[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazenylphenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat (15)



Synthese nach AAV (Veresterung)

619 mg (3.00 mmol) DL- α -Liponsäure, 619 mg (3.00 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 900 mg (3.00 mmol) 4-[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazenylphenol, 50 ml THF.

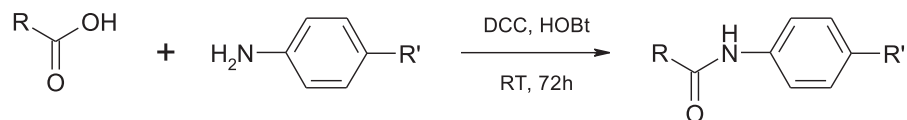
Chromatographische Reinigung: Als Elutionsmittel wird eine Mischung aus Dichlormethan und Hexan (3:1) verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen orangefarbenen Feststoff, der mit Acylisoharnstoff verunreinigt ist. Sämtliche Versuche der Aufreinigung scheiterten.

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57$ (m, 2H, H4',5'); 1.78 (m, 4H, H4,5,6,6'); 1.91 (m, 1H, H2'); 2.46 (m, 1H, H2); 2.60 (m, 2H, H7,7'); 3.10 (m, 1H, H1'); 3.17 (m, 1H, H1); 3.59 (m, 1H, H3); 7.24 (m, 2H, H10,10'); 7.40 (m, 2H, H20,20'); 7.68 (m, 2H, H15,15'); 7.91 (m, 2H, H14,14'); 7.95 (m, 2H, H11,11'); 8.62 (m, 2H, H21,21').

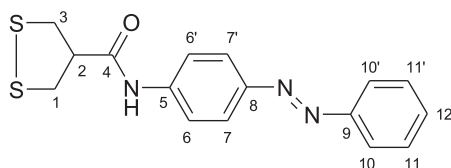
4.8 Amidderivate

Allgemeine Arbeitsvorschrift (Amidbildung)



5-10 mmol der entsprechenden Carbonsäure, ein Äquivalent 1-Hydroxybenzotriazol, ein Äquivalent N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid und ein Äquivalent der Aminoverbindung werden in 30 ml Dichlormethan gelöst und 72 h bei RT gerührt. Der schwerlösliche Niederschlag wird mit wenig Aceton gewaschen und das Filtrat im Hochvakuum zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wird an Kieselgel säulenchromatographisch gereinigt.

4.8.1 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxamid (2)



Synthese nach AAV (Amidbildung)

1.00 g (6.67 mmol) Asparagussäure, 1.38 g (6.67 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 901 mg (6.67 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol, 1.37 g (6.67 mmol) 4-Aminoazobenzol.

Elutionsmittel: Dichlormethan / Methanol (30:1).

Ausbeute: 98 mg (45%)

Smp.: 238-240°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.47$ (m, 5H, H1,1',2,3,3'); 7.45 (m, 1H, H12);

7.50 (m, 2H, H11,11'); 7.68 (m, 2H, H6,6'); 7.76 (s, 1H, NH);

7.90 (m, 4H, H7,7',10,10')

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 43.3$ (C1,3); 53.5 (C2); 119.9 (C6,6'); 122.8 (C10,10');

124.0 (C7,7'); 129.1 (C11,11'); 130.9 (C12); 139.9 (C9); 149.3 (C5); 152.6 (C8);

170.1 (C4).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OS}_2$ (329.1)

gem.: C, 58.25; H, 4.64; N, 12.70; S, 19.19%

ber.: C, 58.34; H, 4.56; N, 12.76; S, 19.45%

MS/APCI (+)

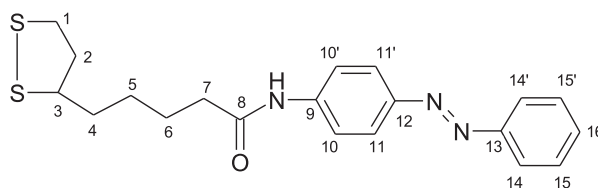
m/z (%) = 330.1 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$

HRMS/ESI (-)

$m/z = 328.0575$ $[\text{M} - \text{H}]^-$

ber.: 328.0573

4.8.2 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxamid (4)



Synthese nach AAV (Amidbildung)

1.00 g (4.85 mmol) DL- α -Liponsäure, 1.00 g (4.85 mmol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, 655 mg (4.85 mmol) 1-Hydroxybenzotriazol, 980 mg (4.85 mmol) 4-Aminoazobenzol.

Elutionsmittel: Dichlormethan / Methanol (30:1). Umkristallisation aus Essigsäureethylester.

Ausbeute: 800 mg (42%)

Smp.: 139-143°C

E-Isomer:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.52$ (m, 2H, H4',5'); 1.74 (m, 4H, H4,5,6,6');

1.90 (m, 1H,H2'); 2.43 (m, 3H, H2,7, 7'); 3.10 (m, 1H, H1'); 3.17 (m, 1H, H1);

3.57 (m, 1H, H3); 7.33 (s, 1H, NH); 7.44 (m, 1H, H16); 7.49 (m, 2H, H15,15');

7.68 (m, 2H, H10,10'); 7.88 (m, 4H, H11,11',14,14').

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.3$ (C6); 28.9 (C5); 34.9 (C4); 37.7 (C7); 38.6 (C1); 40.4 (C2); 56.4 (C3); 119.8 (C10,10'); 122.8 (C14,14'); 124.1 (C11,11'); 129.1 (C15,15'); 130.8 (C16); 140.4 (C13); 149.1 (C9); 152.7 (C12); 171.1 (C8)

$\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{OS}_2$ (385.1)

gem.: C, 61.99; H, 6.11; N, 10.81; S, 16.39%.

ber.: C, 62.32; H, 5.97; N, 10.91; S, 16.62%.

MS/MALDI (+)

m/z (%) = 385.2 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

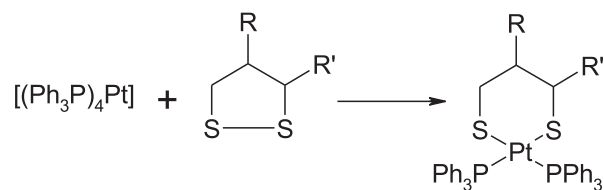
HRMS/ESI (+)

$m/z = 386.1348$ $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 386.1355

4.9 Platinkomplexe

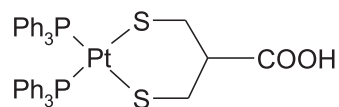
Allgemeine Arbeitsvorschrift (Oxidative Addition)



50 mg (0.04 mmol) $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$ werden mit einem Äquivalent des entsprechenden 1,2-Dithiolanderivats in 2 ml deuteriertem Benzol gelöst. Nach 12 h wird die Lösung zur Kristallisation mit 2 ml Hexan überschichtet.

Eine vollständige Charakterisierung mittels ^{13}C -NMR war bei den folgenden Pt-Komplexen nur in Ausnahmefällen möglich, da i.A. nicht alle Signale detektiert werden konnten.

4.9.1 Komplex (19)



Synthese nach AAV (Oxidative Addition)

6 mg Asparagussäure. Bei Zugabe der in Benzol gelösten Asparagussäure fällt sofort ein hellgelber Niederschlag aus. Der Feststoff wird abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 21 mg (61%)

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.34 (m, 1H, CH); 3.54 (m, 2H, CH₂); 3.67 (m, 2H, CH₂); 7.08 (m, 12H, Aromat); 7.23 (m, 6H, Aromat); 7.37 (m, 12H, Aromat).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.8 (CH₂); 46.7 (CH); 127.5 (m, CH, Aromat); 130.1 (m, C, Aromat); 130.2, 134.6 (m, CH, Aromat); 177.5 (COOH).

³¹P-NMR (CDCl₃): δ = 17.3

¹⁹⁵Pt-NMR (CDCl₃): δ = -4661, ¹J(P,Pt) = 2878 Hz

C₄₀H₃₆O₂P₂PtS₂ (869.1)

gem.: C, 56.76; H, 4.40; S, 7.74%

ber.: C, 55.23; H, 4.14; S, 7.36%

MS/MALDI (+)

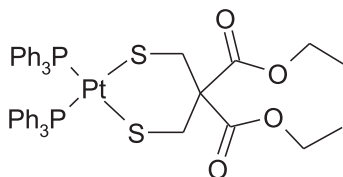
m/z (%) = 869.1 (100) [M]^{•+}

HRMS/ESI(+)

m/z = 870.1366 [M + H]⁺

ber.: 870.1352

4.9.2 Komplex (20)



Synthese nach AAV (Oxidative Addition)

10 mg (0.04 mmol) Diethyl-1,2-dithiolan-4,4-dicarboxylat . Man erhält **20** als hellgelbe Kristallnadeln.

Ausbeute: 23 mg (59%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (t, 6H, CH_3 , $^3J = 7.32\text{ Hz}$); 3.43 (m, 4H, CH_2); 4.23 (q, 4H, CH_2 , $^3J = 7.32\text{ Hz}$); 7.12 (m, 12H, Aromat); 7.22 (m, 6H, Aromat); 7.39 (m, 12H, Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.2$ (CH_2); 171.7 (C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 25.3$

$^{195}\text{Pt-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4692$, $^1J(\text{P,Pt}) = 2836\text{ Hz}$

$\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{P}_2\text{PtS}_2$ (969.1)

gem.: C, 54.78; H, 4.85; S, 8.68%

ber.: C, 55.72; H, 4.54; S, 6.60%

MS/MALDI (+)

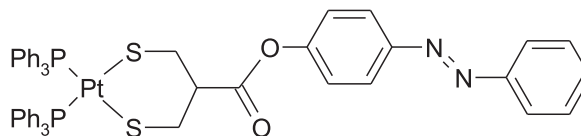
m/z (%) = 969.1 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS/ESI(+)

$m/z = 970.1876$ $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 970.1877

4.9.3 Komplex (21)



Synthese nach AAV (Oxidative Addition)

13 mg (0.04 mmol) 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat (**1**).
Man erhält **21** als rote Kristallnadeln.

Ausbeute: 15 mg (36%)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.58$ (m, 1H, CH); 3.70 (m, 2H, CH_2); 3.88 (m, 2H, CH_2);
6.88-7.22 (m, 35H, Aromat); 7.87 (m, 2H, Aromat); 8.02 (m, 2H, Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 25.6$ (CH_2); 173.5 (C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 25.5$

$^{195}\text{Pt-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4700$, $^1J(\text{P,Pt}) = 2830$ Hz

$\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2$ (1049.2)

gem.: C, 59.64; H, 5.26; N, 0.92%

ber.: C, 59.47; H, 4.19; N, 2.67%

MS/MALDI (+)

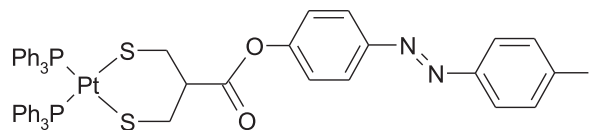
m/z (%) = 1049.2 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS/MALDI (+)

$m/z = 1049.1919$ $[\text{M}]^{\bullet+}$

ber.: 1049.1858

4.9.4 Komplex (22)



Synthese nach AAV (Oxidative Addition)

17 mg (0.04 mmol) 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)carboxylat (16). Man erhält einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 19 mg (41%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 3.50$ (m, 1H, CH); 3.65 (m, 2H, CH_2); 3.80 m, 2H, CH_2); 6.82-7.19 (m, 34H, Aromat); 7.84 (m, 4H, Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 26.9$ (CH_2); 48.9 (CH); 124.3, 125.1, 126.6, 128.5, 129.2 130.8, 136.2 (CH, Aromat); 139.4, 151.0, 153.2, 155.7 (C, Aromat); 174.0 (C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ C_6D_6): $\delta = 25.5$

$^{195}\text{Pt-NMR}$ C_6D_6): $\delta = -4699$, $^1J(\text{P,Pt}) = 2832$ Hz

$\text{C}_{52}\text{H}_{43}\text{I}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2$ (1175.1)

gem.: C, 54.19; H, 4.10; N, 2.49; S, 4.83%

ber.: C, 53.06; H, 3.66; N, 2.38; S, 5.45%

MS/MALDI (+)

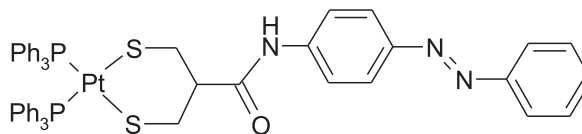
m/z (%) = 1175.0 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS/ESI (+)

$m/z = 1176.1004$ $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 1176.1006

4.9.5 Komplex (23)



Synthese nach AAV (Oxidative Addition)

13 mg (0.04 mmol) 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxamid (**2**). Das in Benzol suspendierte Amid wird zu dem in Benzol gelösten $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$ getropft. Nach einigen Stunden erhält man eine klare Lösung, die mit Hexan überschichtet wird.

Ausbeute: 30 mg (57%) rote Kristallnadeln

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.16$ (m, 1H, CH); 3.30 (m, 2H, CH_2); 3.52 (m, 2H, CH_2); 7.18 (m, 12H, Aromat); 7.30 (m, 6H, Aromat); 7.42 (m, 2H, Aromat); 7.46 (m, 12H, Aromat); 7.50 (m, 3H, Aromat); 7.85 (m, 4H, Aromat); 10.08 (s, 1H, NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.2$ (CH_2); 49.4 (CH); 119.6, 122.6, 123.8, 127.7, 129.0, 130.4, 134.9, 141.9, 148.1, 152.8 (Aromat); 176.1 (C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ C_6D_6 : $\delta = 23.3$

$^{195}\text{Pt-NMR}$ C_6D_6 : $\delta = -4612$, $^1J(\text{P},\text{Pt}) = 2838$ Hz

$\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{OP}_2\text{PtS}_2$ (1048.2) + Benzol

gem.: C, 61.71; H, 5.36; N, 3.79; S, 5.59%

ber.: C, 61.79; H, 4.86; N, 3.73; S, 5.68%

MS/MALDI (+)

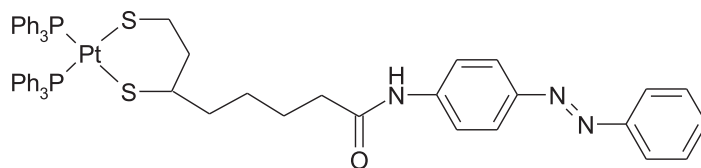
m/z (%) = 1048.2 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS/ESI (+)

$m/z = 1049.2207$ $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 1049.2200

4.9.6 Komplex (24)



Synthese nach AAV (Oxidative Addition)

15 mg (0.04 mmol) 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxamid (**4**). Das in Benzol suspendierte Amid wird zu dem in Benzol gelösten $[\text{Pt}(\text{Ph}_3\text{P})_4]$ getropft. Nach 12 Stunden wird nicht gelöstes Edukt abfiltriert; **24** kristallisiert aus der Mutterlauge.

Ausbeute: 20 mg (45%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.52$ (m, 6H, CH_2); 1.91-2.34 (m, 4H, CH_2); 3.25 (m, 1H, CH); 3.84 (m, 2H, CH_2); 6.89 (m, 12H, Aromat); 7.03 (m, 12H, Aromat); 7.20 (m, 2H, Aromat); 7.39 (m, 7H, Aromat); 8.07 (m, 5H, Aromat, NH); 8.17 (m, 2H, Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 40.7$ (CH); 179.6 (C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ C_6D_6 : $\delta = 23.0$ (P_A); 25.6 (P_B), $^2J(\text{P,P}) = 21.0$ Hz

$^{195}\text{Pt-NMR}$ C_6D_6 : $\delta = -4682$, $^1J(\text{P,Pt}) = 2762, 2862$ Hz

$\text{C}_{56}\text{H}_{53}\text{N}_3\text{OP}_2\text{PtS}_2$ (1104.3) + Benzol

gem.: C, 62.88; H, 5.49; N, 3.16; S, 4.53%

ber.: C, 62.93; H, 4.99; N, 3.55; S, 5.41%

MS/MALDI (+)

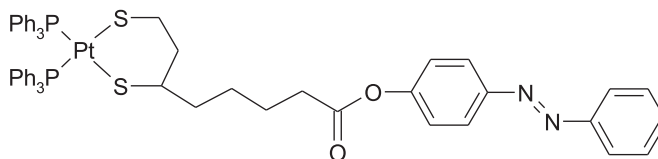
m/z (%) = 1104.3 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS/ESI (+)

$m/z = 1105.2826$ $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 1105.2840

4.9.7 Komplex (25)



Synthese nach AAV (Oxidative Addition)

12 mg (0.04 mmol) 4-(Aromatdiazenyl)Aromat-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat (**3**). Man erhält einen orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 15 mg (34%)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.47$ (m, 6H, CH_2); 1.95-2.42 (m, 4H, CH_2); 3.30 (m, 1H, CH); 3.85 (m, 2H, CH_2); 6.90 (m, 12H, Aromat); 7.02 (m, 12H, Aromat); 7.12 (m, 5H, Aromat); 7.41 (m, 6H, Aromat); 7.98 (m, 2H, Aromat); 8.03 (m, 2H, Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 40.1$ (CH); 172.0 (C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ C_6D_6 : $\delta = 24.6$ (P_A); 27.1 (P_B), $^2J(\text{P,P}) = 21.1$ Hz

$^{195}\text{Pt-NMR}$ C_6D_6 : $\delta = -4681$, $^1J(\text{P,Pt}) = 2748, 2851$ Hz

$\text{C}_{56}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{OP}_2\text{PtS}_2$ (1105.2)

gem.: C, 60.11; H, 5.33; N, 2.30; S, 5.79%

ber.: C, 60.80; H, 4.70; N, 2.53; S, 5.79%

MS/MALDI (+)

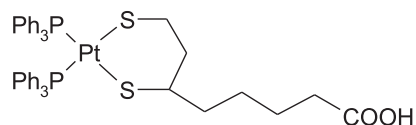
m/z (%) = 1105.2 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS/ESI (+)

$m/z = 1106.2665$ $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 1106.2666

4.9.8 Komplex (26)



Synthese nach AAV (Oxidative Addition)

8 mg (0.04 mmol) DL- α -Liponsäure.

Ausbeute: 17 mg (47%) hellgelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.49$ (m, 6H, CH_2); 1.88-2.35 (m, 4H, CH_2);
3.26 (m, 1H, CH); 3.86 (m, 2H, CH_2); 6.92 (m, 12H, Aromat);
7.04 (m, 12H, Aromat); 7.38 (m, 6H, Aromat).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 26.0, 29.6, 35.1, 35.5, 39.1$ (CH_2), 40.7 (CH), 57.1 (CH, Alkyl), 179.6 (COOH).

$^{31}\text{P-NMR}$ C_6D_6 : $\delta = 21.6$ (P_A); 24.3 (P_B), $^2J(\text{P,P}) = 19.3$ Hz

$^{195}\text{Pt-NMR}$ C_6D_6 : $\delta = -4683$, $^1J(\text{P,Pt}) = 2748, 2848$ Hz

$\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtS}_2$ (925.1)

gem.: C, 56.96; H, 5.06; S, 6.61%

ber.: C, 57.07; H, 4.76; S, 6.92%

MS/MALDI (+)

m/z (%) = 925.1 (100) $[\text{M}]^{\bullet+}$

HRMS/ESI (+)

$m/z = 926.1977$ $[\text{M} + \text{H}]^+$

ber.: 926.1978

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Oberflächen, die auf Lichtreiz reagieren können. Das photoreponsive Verhalten wird durch Modifizierung einer Substratoberfläche mit einer photoaktiven Komponente erzielt, die in Form eines selbstorganisierten monomolekularen Films (engl. self-assembled monolayer, SAM) auf Oberflächen chemisorbiert.

Die Arbeit kombiniert Synthesechemie mit Oberflächenchemie und -physik. Das präparative Ziel der Arbeit bestand primär in der Synthese geeigneter Adsorbatmoleküle, die neben einer für die Chemisorption essentielle Ankergruppe eine terminale photoaktive Einheit enthalten müssen. Als Grundkomponente wurde Azobenzol gewählt, dessen photochromes Verhalten durch detaillierte Untersuchungen gut bekannt ist. Als Substratmaterial wurde aus rein pragmatischen Gründen Gold gewählt, damit war die Verwendung schwefelhaltiger Ankergruppen besonders naheliegend. Die Adsorbatmoleküle sollten so beschaffen sein, dass der nötige Freiraum für die *E/Z*-Isomerisierung im SAM geschaffen und gleichzeitig der hohe Anspruch an Struktur und Ordnung erfüllt werden kann. Die Wahl fiel daher auf die 1,2-Dithiolan-Einheit, einem fünfgliedrigem Ring, der nach Chemisorption auf Gold eine dipodale Verankerung über zwei Gold-Thiolat-Bindungen gewährleisten kann. Dabei wurde auf zwei bekannte Naturstoffe zurückgegriffen, nämlich Asparagussäure und α -Liponsäure. Beide bieten die Möglichkeit, die photoaktive Komponente durch Ester- oder Amidbildung anzuknüpfen. Auf der Basis dieser Überlegung wurden die in Abbildung 5.1 gezeigten Adsorbatspezies synthetisiert.

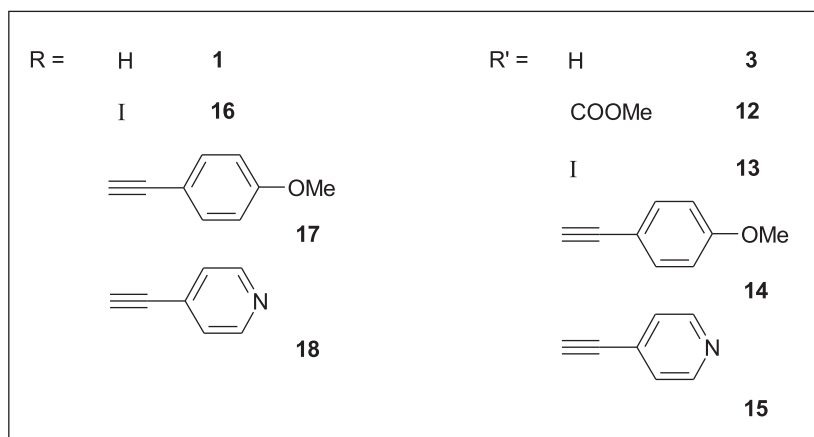
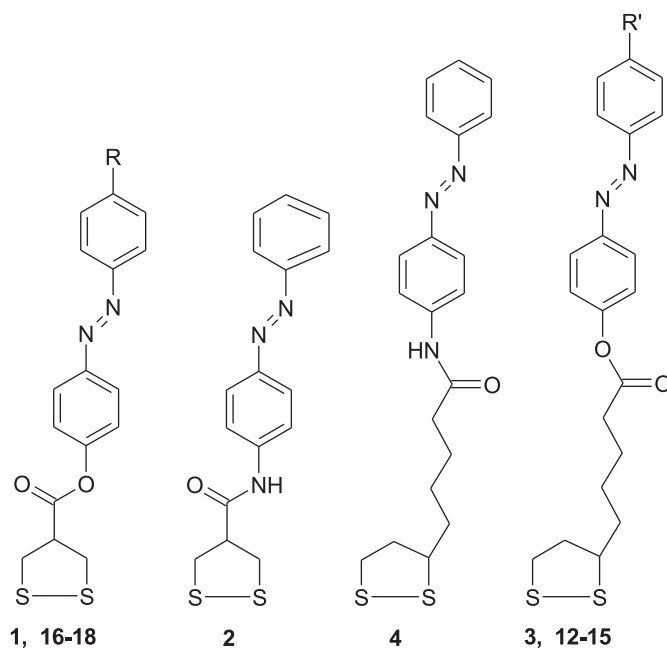


Abbildung 5.1: 1,2-Dithiolanderivate **1-3**, **12-15** und **16-18**.

Dabei wurde auf bewährte Reagenzien der einschlägigen Kupplungschemie zurückgegriffen (Veresterung: DCC; Amidbildung: DCC/HOBt). Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen der 1,2 Dithiolanderivate **1**, **16**, **18** und **4** bestätigen eine auf *Bock* zurückgehende Korrelation von S–S-Bindungslänge und CSSC-Torsionswinkel: Wenn durch eine Ringstruktur ein kleiner Torsionswinkel erzwungen ist, führt dies bedingt durch repulsive Wechselwirkungen der freien Elektronenpaare der Schwefelatome zu einer langen (und damit schwachen, leicht zu spaltenden) S–S-Bindung. Diese Korrelation ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

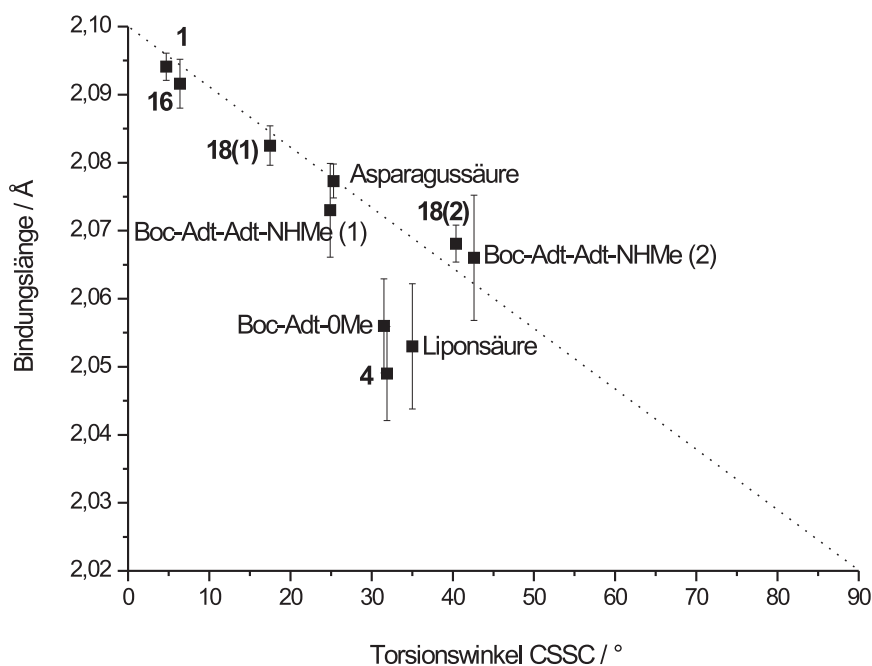


Abbildung 5.2: Korrelation der S–S Bindungslängen mit deren CSSC Torsionswinkeln.

Der oberflächenchemische Aspekt der bei der Chemisorption auf Gold erfolgenden Spaltung der S–S-Bindung wurde molekülchemisch nachgestellt, indem Asparagussäure, Diethyl-1,2-dithiolan-4,4-dicarboxylat, α -Liponsäure sowie die Dithiolanderivate **1-4** und **16** mit der Pt(0)-Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4]$ im Sinne einer oxidativen Addition umgesetzt wurden. Die Reaktionen verliefen rasch und glatt bei Raumtemperatur und lieferten die erwarteten Platinacyklen **19-26**, die zum Teil durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert werden konnten. In den strukturell charakterisierten Azobenzolderivaten bilden die Ebenen der beiden C_6 -Ringe recht unterschiedliche Winkel zueinander, die zwischen 7° und 40° liegen; hier kommen Kristallpackungseffekte zum Ausdruck. Ein Ausnahmefall ist in diesem Zusammenhang das Liponsäureamid **4** mit quasi koplanaren C_6 -Ringern. Die Moleküle sind im Kristall förmlich in Reih und Glied geordnet. Das ist auf starke intermolekulare H-Brückenbindungen zwischen benachbarten Amidgruppen zurückzuführen, sowie auf π - π -Wechselwirkungen parallel angeordneter Azobenzolgruppen. In der Kristallstruktur des aus **4** synthetisierten Platinkomplexes **24** spielen diese vergleichsweise starken sekundären Wechselwirkungen keine dominierende Rolle.

Im Zusammenhang mit der Synthese von Asparagussäure ergab sich ein strukturche-

misch interessanter Nebenaspekt, der ebenfalls H-Brücken zum Thema hat. Konkret wurden die Piperidinium-Thiowolframate $[\text{PipH}]_2[\text{WS}_4]$ **5**, $[\text{PipH}]_3[\text{WS}_4](\text{HS})$ **6** und $[\text{PipH}]_2[\text{WS}_4][\text{WOS}_3]$ **7** untersucht, die mehr oder minder zufällig bei Versuchen anfielen, $[\text{PipH}]_2[\text{WS}_4]$ nach einer Literaturvorschrift zu synthetisieren. N–H··S-Brückenbindungen zwischen den Ammonium-Kationen und den jeweiligen schwefelhaltigen Anionen spielen eine dominante Rolle in den Kristallstrukturen dieser Salze. Die Stärke und Anzahl dieser Wechselwirkungen korreliert mit dem Grad der Verzerrung, der für die tetraedrischen Anionen gefunden wurde.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden von Verbindung **1-4** SAMs auf Gold(111)-Oberflächen präpariert und in Kooperationen mit Mitarbeitern aus den Arbeitskreisen *Salbeck* und *Träger* (CINsaT, Universität Kassel), *Heinzmann* (Universität Bielefeld), *Zharnikov* (Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg), *Wöll* (Ruhr-Universität Bochum) und *Motschmann* (MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm) charakterisiert. Mit einer großen Vielfalt verschiedener Methoden aus der Oberflächenphysik (Ellipsometrie, Oberflächen-Plasmonen-Resonanz, optische Frequenzverdopplung, Röntgenphotoelektronen- Infrarot- und Röntgenabsorptionsspektroskopie) wurden Erkenntnisse über die *E/Z*-Isomerie in dünnen Filmen als auch über die Bildung der Monolagen, ihre chemische Zusammensetzung, die Bindungsverhältnisse auf Oberflächen und die Orientierung der Adsorbate in den molekularen Schichten gewonnen.

Ziel war es, die Frage zu klären, ob und gegebenenfalls welche Unterschiede es zwischen photoschaltbaren Monoschichten gibt, die aus Ester- und Amid-verknüpften Asparagus- oder Liponsäurederivaten bestehen.

Zunächst wurde durch UV-Vis-spektroskopische Studien, die exemplarisch an den Asparagussäurederivaten **1** und **2** durchgeführt wurden, das photochrome Verhalten der Verbindungen in Lösung untersucht. Anschließend gaben Kontaktwinkelmessungen an entsprechenden SAMs erste Hinweise auf die Photoschaltbarkeit der Monolagen. Der geringe Wechsel in den Kontaktwinkeln von $\leq 5^\circ$ durch Einstrahlen von UV-Licht (366 nm) deutete auf Platzprobleme bei der Photoisomerisierung in den Monolagen hin, trotz der dipodalen Ankergruppen.

Die Verwendung von Mischungen, die neben der Azobenzolverbindung die photoinaktive Komponente Diethyl-1,2-dithiolan-4,4-dicarboxylat enthielten, führte wie erwartet zu größeren lichtinduzierten Kontaktwinkeländerungen ($\Delta\Theta \sim 10^\circ$). Alternativ wurden die Adsorbat-Lösungen vor und während der Oberflächenmodifikation mit UV-Licht bestrahlt, um den Anteil der jeweiligen *Z*-Isomeren zu erhöhen. An der-

artig präparierten SAMs konnte die *E/Z*-Isomerisierung mittels Ellipsometrie und Plasmonenresonanz erfolgreich in Echtzeit beobachtet werden. Aus den Messungen wurden Änderungen des Brechungsindex von ~ 0.04 und der optischen Dicke von $\sim 1 \text{ \AA}$ in 15-20 \AA dicken Monolagen der Verbindungen **1-4** ermittelt.

Die Bildung der molekularen Schicht wurde für **1** und **2** durch zeitabhängige Messungen mit optischer Frequenzverdopplung verfolgt. Es zeigte sich, dass die bekannten Langmuir-Kinetiken die tatsächlichen Adsorptionsprozesse hier nur unzureichend beschreiben können. Vielmehr benötigt man komplexere kinetische Modelle, die intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatmolekülen mit berücksichtigen.

Vor ihrem Einsatz in der SAM-Bildung wurde die Reinheit der Adsorbatspezies durch Kernresonanzspektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse verifiziert. Bei keiner der Oberflächenmessungen wurden Hinweise auf Kontaminationen, Abbau- oder Oxidationsprodukte gefunden. In der Elementaranalyse der beschichteten Oberflächen mittels Röntgenphotonelektronenspektroskopie wurden ausschließlich die erwarteten Elemente Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff gefunden. Schwefel wurde ausschließlich in Thiolatform gebunden, das heißt, es lagen wie erwartet kovalente Schwefel-Gold-Bindungen vor. Sämtliche präparierten Schichten waren monomolekular, Multischichten wurden nicht beobachtet. Die experimentell ermittelten Schichtdicken von 13.0 \AA (**1**), 14.1 \AA (**2**), 18.4 \AA (**3**) und 19.2 \AA (**4**) entsprechen den theoretisch erwarteten Werten von ungefähr 15 \AA für **1**/Au und **2**/Au beziehungsweise 20 \AA für **3**/Au und **4**/Au.

Die molekulare Orientierung und Ordnung der aus verdünnter ethanolischer Lösung von Verbindung **1-4** präparierten SAMs unterscheiden sich deutlich von einander. Die Ergebnisse der Infrarotspektroskopie deuten auf die parallele Ausrichtung der Carbonylgruppe und der N=N-Gruppe bezüglich der Oberflächennormalen hin, während die Azobenzoleinheit leicht geneigt ist. Die molekulare Orientierung und Ordnung wurde mit Röntgenabsorptionsspektren für Monolagen der Verbindungen **2**, **3** und **4** ermittelt. Ein direkter Vergleich zwischen den beiden Asparagussäurederivaten war hier nicht möglich, da die vollständige Charakterisierung für das Esterderivat **1** noch aussteht. Es zeigte sich, dass Alkylketten keine Voraussetzung für wohldefinierte geordnete SAMs sind. Dagegen sind die N–H \cdots O-Wechselwirkungen von großer Bedeutung für hohe Ordnung und Orientierung in diesen Monolagen. Während für die dichtgepackten, geordneten Monolagen der Amidderivate Verkipfungswinkel von 27°(**2**) und 31°(**4**) berechnet wurden, zeigte der Liponsäureester keine nennenswerte Ordnung und demgemäß keine Orientierung auf der Oberfläche.

Messungen an Oberflächen, die während des Beschichtens mit UV-Licht bestrahlt wurden, führten zu erstaunlichen Entdeckungen. Diese Art der Präparation wurde erstmals 2001 von *Uosaki* durchgeführt, allerdings ohne die Wirkung auf Ordnung und Orientierung zu beschreiben. Das Liponsäureamid **4** weist in derartig präparierten Filmen nur eine geringere Ordnung auf. Dagegen sind die Filme des Esterderivats **3** besser geordnet, und die Moleküle weisen eine gewisse Orientierung auf! Eine geringe Ordnung unter diesen Bedingungen ist verständlich, da Monolagen, die durch Bestrahlung der Proben mit UV-Licht während der Präparation einen hohen *Z*-Isomeranteil aufweisen, weniger dicht gepackt sein sollten. Die geringere Packungsdichte korreliert mit den lichtinduzierten Änderungen des Wasserkontaktwinkels auf der Oberfläche. Eine Erklärung für das konträre Verhalten des Esters steht dagegen noch aus.

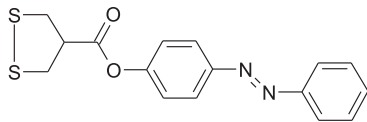
Es bleiben noch viele interessante Problemstellungen offen. So war es zum Beispiel im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich, Monolagen mit Verbindungen zu präparieren, die durch eine weitere funktionelle Gruppe in para-Position modifiziert sind. Bei einer pyridylfunktionalisierten Oberfläche wäre beispielsweise die Bindung und Freisetzung von Metallionen denkbar. Jenseits der Oberflächenchemie kann man ein weiteres interessantes komplexchemisches Verhalten erwarten, da zwei verschiedene koordinationsfähige Gruppen zur Verfügung stehen.

Kapitel 6

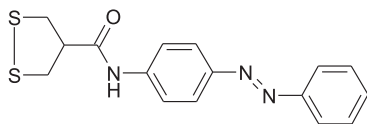
Anhang

6.1 Verbindungen

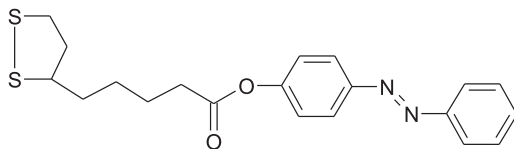
1 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat



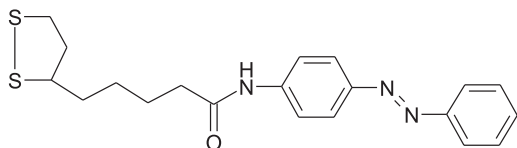
2 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxamid



3 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3-yl)-butylcarboxylat



4 4-(Phenyldiazenyl)phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxamid

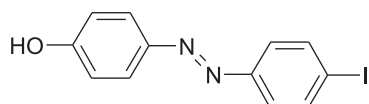


5 [PipH]₂[WS₄]

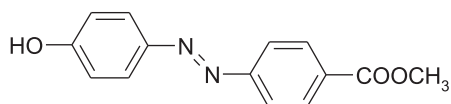
6 [PipH]₃[WS₄](SH)

7 [PipH]₄[WS₄][WOS₃]

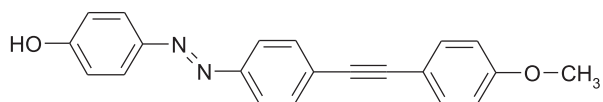
8 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenol



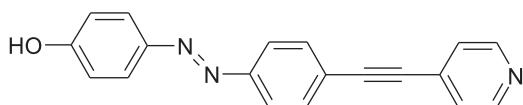
9 Methyl-4-[(4-Hydroxyphenyl)diazenyl]benzoat

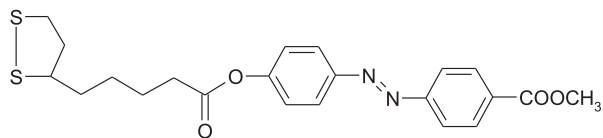
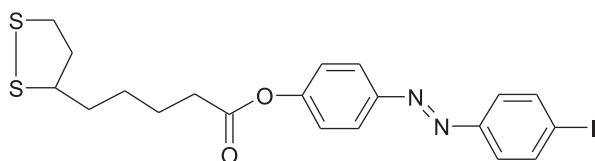
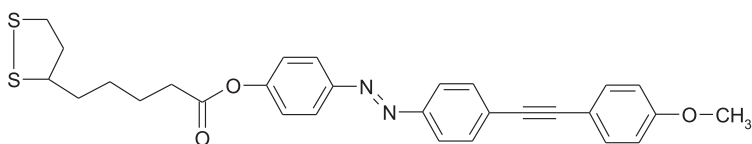
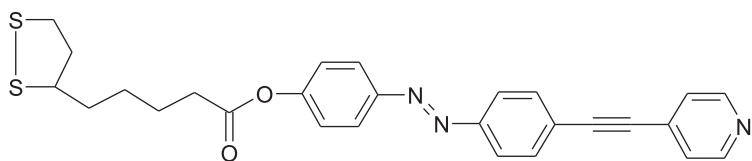
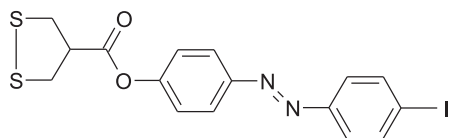


10 4-{[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazenyl}phenol

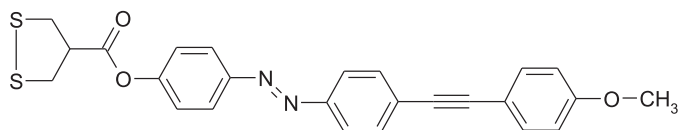


11 4-{[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazenyl}phenol

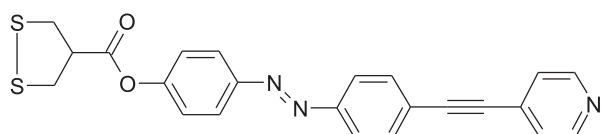


12 Methyl-4-{{4-[5-(1,2-Dithiolan)pentanoyloxy]phenyl}diazyl}benzoat**13** 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat**14** 4-{{4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl}diazanyl}phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat**15** 4-{{4-(4-Pyridylethynyl)phenyl}diazanyl}phenyl-4-(1,2-dithiolan-3yl)-butylcarboxylat**16** 4-[(4-Iodphenyl)diazenyl]phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat

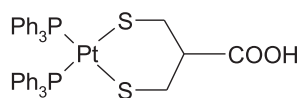
17 4-[4-(4-Methoxyphenylethynyl)phenyl]diazenylphenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat



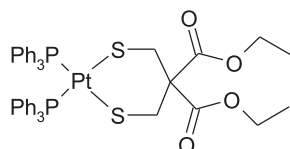
18 4-{[4-(4-Pyridylethynyl)phenyl]diazenyl}phenyl-4-(1,2-dithiolan-4-yl)-carboxylat



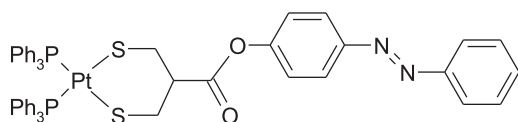
19 Pt-Komplex



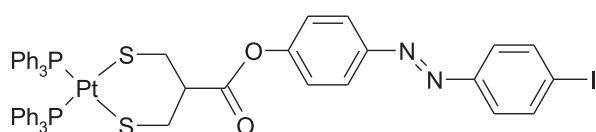
20 Pt-Komplex

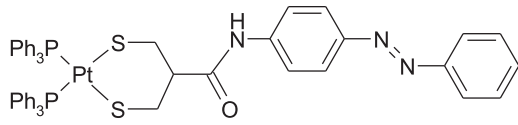
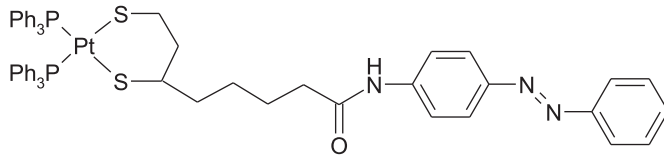
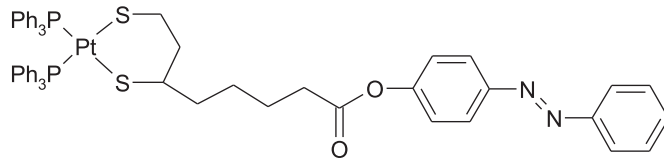
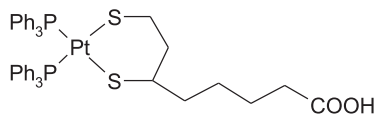


21 Pt-Komplex



22 Pt-Komplex



23 Pt-Komplex**24 Pt-Komplex****25 Pt-Komplex****26 Pt-Komplex**

6.2 Abkürzungen

APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy)
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
AVV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
ber.	berechnet
CV	Cyclovoltammetrie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
ESI	Elektrospray-Ionisation
gem.	gemessen
HOBt	Hydroxybenzotriazol
HRMS	Hochauflösende Massenspektrometrie (engl. High Resolution Mass Spectrometry)
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (engl. Infrared Reflection Absorption Spectroscopy)
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. Low Energy Electron Diffraction)
MS	Massenspektrometrie
MALDI	Matrix unterstützte Laser-Desorption/Ionisierung (engl. Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization)
NMR	Kernresonanzspektroskopie (engl. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)
NEXAFS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure)
SHG	Optische Frequenzverdopplung (engl. Second Harmonic Generation)
SPR	Oberflächen-Plasmonenresonanz (eng. Surface Plasmon Resonance)
STM	Rastertunnelmikroskopie (engl. Scanning Tunnelling Microscopy)
TDS	Thermische Desorptionsspektroskopie
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgen-Diffraktometrie (engl. X-Ray Diffraction)

6.3 Kristallstrukturdaten

Asparagussäure

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Asparagussäure.

Code	i0076	
Summenformel	C ₄ H ₆ O ₂ S ₂	
Formelgewicht	150.21	
Messtemperatur	153(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK _α)	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Elementarzelle	$a = 5.2908(11)$ Å	$\alpha = 86.325(17)^\circ$
	$b = 5.7842(12)$ Å	$\beta = 89.818(17)^\circ$
	$c = 10.625(2)$ Å	$\gamma = 70.457(16)^\circ$
Volumen	305.75(11) Å ³	
Z	2	
Berechnete Dichte	1.632 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient	0.771 1/mm	
F(000)	156	
Kristallgröße	0.629 mm × 0.437 mm × 0.064 mm	
θ -Bereich der Datensammlung	1.92 → 24.98°	
Indexbereich	-6 → h → 6, -6 → k → 6, -12 → l → 12	
Gemessene Reflexe	3225	
Symmetrieunabh. Reflexe	1062 [$R_{int} = 0.1147$]	
Beobachtete Reflexe	979	
Absorptionskorrektur	Integration	
Max. und min. Transmission	0.9514 und 0.5863	
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2	
Daten/Restraints/Parameter	1062 / 0 / 73	
S (gegen F^2)	1.095	
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0551$, $wR_2 = 0.1584$	
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0570$, $wR_2 = 0.1601$	
Restelektronendichte	0.599 und -0.660 e/Å ³	

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0076. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	5500(5)	-2800(5)	1179(2)	26(1)
C(2)	5986(5)	-1151(5)	2132(2)	27(1)
C(3)	3661(6)	1242(5)	2188(2)	32(1)
C(4)	6510(5)	-2492(5)	3450(2)	29(1)
O(1)	3454(4)	-2249(3)	525(2)	35(1)
O(2)	7522(4)	-4857(4)	1108(2)	35(1)
S(1)	1271(1)	909(1)	3387(1)	31(1)
S(2)	3333(1)	-2746(1)	3948(1)	30(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0076.

C(1)-O(1)	1.226(3)	C(1)-C(2)-C(4)	110.4(2)
C(1)-O(2)	1.313(3)	C(3)-C(2)-C(4)	109.2(2)
C(1)-C(2)	1.513(3)	C(1)-C(2)-H(2)	108.2
C(2)-C(3)	1.518(4)	C(3)-C(2)-H(2)	108.2
C(2)-C(4)	1.536(3)	C(4)-C(2)-H(2)	108.2
C(2)-H(2)	1.0000	C(2)-C(3)-S(1)	110.27(18)
C(3)-S(1)	1.838(3)	C(2)-C(3)-H(3A)	109.6
C(3)-H(3A)	0.9900	S(1)-C(3)-H(3A)	109.6
C(3)-H(3B)	0.9900	C(2)-C(3)-H(3B)	109.6
C(4)-S(2)	1.810(2)	S(1)-C(3)-H(3B)	109.6
C(4)-H(4B)	0.9900	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.1
C(4)-H(4A)	0.9900	C(2)-C(4)-S(2)	105.98(16)
S(1)-S(2)	2.0773(11)	C(2)-C(4)-H(4B)	110.5
O(1)-C(1)-O(2)	123.6(2)	S(2)-C(4)-H(4B)	110.5
O(1)-C(1)-C(2)	123.4(2)	C(2)-C(4)-H(4A)	110.5
O(2)-C(1)-C(2)	112.9(2)	S(2)-C(4)-H(4A)	110.5
C(1)-C(2)-C(3)	112.6(2)	H(4B)-C(4)-H(4A)	108.7
C(1)-C(2)-C(4)	110.4(2)	C(3)-S(1)-S(2)	96.50(10)
C(3)-C(2)-C(4)	109.2(2)	C(4)-S(2)-S(1)	92.31(9)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0076. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	32(1)	29(1)	17(1)	-3(1)	5(1)	-8(1)
C(2)	33(1)	30(1)	20(1)	-7(1)	5(1)	-11(1)
C(3)	44(2)	29(1)	26(1)	-6(1)	9(1)	-14(1)
C(4)	30(1)	36(1)	19(1)	-6(1)	3(1)	-8(1)
O(1)	37(1)	36(1)	27(1)	-12(1)	-2(1)	-3(1)
O(2)	35(1)	33(1)	28(1)	-11(1)	-3(1)	1(1)
S(1)	33(1)	30(1)	29(1)	-7(1)	8(1)	-6(1)
S(2)	34(1)	31(1)	25(1)	-2(1)	6(1)	-10(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0076.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	7621	-747	1881	33
H(3A)	2739	1700	1354	39
H(3B)	4346	2570	2398	39
H(4B)	7148	-1544	4042	34
H(4A)	7882	-4142	3416	34

Verbindung 1

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Verbindung 1.

Code	i0097
Summenformel	C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂ S ₂

Formelgewicht	330.41
Messtemperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/a$
Elementarzelle	$a = 11.1961(13)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 5.0195(3)$ Å $\beta = 91.690(10)^\circ$ $c = 26.472(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1487.1(3) Å ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.476 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.366 1/mm
$F(000)$	688
Kristallgröße	0.870 mm \times 0.195 mm \times 0.071 mm
θ -Bereich der Datensammlung	1.54 \rightarrow 25.00°
Indexbereich	-13 \rightarrow $h \rightarrow$ 13, -5 \rightarrow $k \rightarrow$ 5, -31 \rightarrow $l \rightarrow$ 30
Gemessene Reflexe	7146
Symmetrieunabh. Reflexe	2605 [$R_{int} = 0.0591$]
Beobachtete Reflexe	1999
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.9689 und 0.8538
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	2605 / 0 / 199
S (gegen F^2)	1.135
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0315$, $wR_2 = 0.0756$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0476$, $wR_2 = 0.1063$
Restelektronendichte	0.346 und -0.401 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0097. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	1445(2)	7948(5)	3430(1)	27(1)
C(2)	1528(2)	10278(5)	3788(1)	29(1)
C(3)	530(2)	10224(5)	4165(1)	31(1)
C(4)	2715(2)	10411(5)	4085(1)	32(1)
C(5)	2542(2)	5845(5)	2781(1)	29(1)
C(6)	1731(2)	5785(5)	2377(1)	31(1)
C(7)	1888(2)	3937(5)	1998(1)	30(1)
C(8)	2856(2)	2203(5)	2017(1)	27(1)
C(9)	3666(2)	2284(6)	2427(1)	34(1)
C(10)	3505(2)	4113(6)	2810(1)	36(1)
C(11)	3931(2)	-2816(5)	1195(1)	26(1)
C(12)	3032(2)	-3236(5)	827(1)	31(1)
C(13)	3188(2)	-5150(6)	461(1)	34(1)
C(14)	4231(2)	-6642(5)	452(1)	33(1)
C(15)	5122(2)	-6213(5)	814(1)	34(1)
C(16)	4972(2)	-4317(5)	1188(1)	31(1)
N(1)	2922(2)	377(4)	1603(1)	29(1)
N(2)	3877(2)	-941(4)	1602(1)	30(1)
O(1)	2469(2)	7759(4)	3162(1)	34(1)
O(2)	612(2)	6463(4)	3368(1)	33(1)
S(1)	883(1)	7694(1)	4642(1)	32(1)

S(2) 2730(1) 7688(1) 4537(1) 33(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0097.

C(1)-O(2)	1.201(3)	S(1)-C(3)-H(3A)	110.0
C(1)-O(1)	1.370(3)	C(2)-C(3)-H(3B)	110.0
C(1)-C(2)	1.507(3)	S(1)-C(3)-H(3B)	110.0
C(2)-C(3)	1.520(3)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.4
C(2)-C(4)	1.524(4)	C(2)-C(4)-S(2)	107.29(17)
C(2)-H(2)	1.0000	C(2)-C(4)-H(4A)	110.3
C(3)-S(1)	1.826(3)	S(2)-C(4)-H(4A)	110.3
C(3)-H(3A)	0.9900	C(2)-C(4)-H(4B)	110.3
C(3)-H(3B)	0.9900	S(2)-C(4)-H(4B)	110.3
C(4)-S(2)	1.817(3)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.5
C(4)-H(4A)	0.9900	C(6)-C(5)-C(10)	121.5(2)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(6)-C(5)-O(1)	121.5(2)
C(5)-C(6)	1.382(4)	C(10)-C(5)-O(1)	116.9(2)
C(5)-C(10)	1.386(4)	C(5)-C(6)-C(7)	118.8(2)
C(5)-O(1)	1.398(3)	C(5)-C(6)-H(6)	120.6
C(6)-C(7)	1.382(4)	C(7)-C(6)-H(6)	120.6
C(6)-H(6)	0.9500	C(6)-C(7)-C(8)	120.6(2)
C(7)-C(8)	1.390(4)	C(6)-C(7)-H(7)	119.7
C(7)-H(7)	0.9500	C(8)-C(7)-H(7)	119.7
C(8)-C(9)	1.393(4)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(2)
C(8)-N(1)	1.433(3)	C(7)-C(8)-N(1)	115.4(2)
C(9)-C(10)	1.384(4)	C(9)-C(8)-N(1)	124.6(2)
C(9)-H(9)	0.9500	C(10)-C(9)-C(8)	119.6(2)
C(10)-H(10A)	0.9500	C(10)-C(9)-H(9)	120.2
C(11)-C(16)	1.388(4)	C(8)-C(9)-H(9)	120.2
C(11)-C(12)	1.398(4)	C(9)-C(10)-C(5)	119.5(2)
C(11)-N(2)	1.433(3)	C(9)-C(10)-H(10A)	120.3
C(12)-C(13)	1.380(4)	C(5)-C(10)-H(10A)	120.3
C(12)-H(12)	0.9500	C(16)-C(11)-C(12)	119.8(2)
C(13)-C(14)	1.389(4)	C(16)-C(11)-N(2)	115.0(2)
C(13)-H(13)	0.9500	C(12)-C(11)-N(2)	125.3(2)
C(14)-C(15)	1.380(4)	C(13)-C(12)-C(11)	119.5(2)
C(14)-H(14)	0.9500	C(13)-C(12)-H(12)	120.3
C(15)-C(16)	1.386(4)	C(11)-C(12)-H(12)	120.3
C(15)-H(15)	0.9500	C(12)-C(13)-C(14)	120.8(2)
C(16)-H(16)	0.9500	C(12)-C(13)-H(13)	119.6
N(1)-N(2)	1.257(3)	C(14)-C(13)-H(13)	119.6
S(1)-S(2)	2.0944(9)	C(15)-C(14)-C(13)	119.7(3)
O(2)-C(1)-O(1)	123.0(2)	C(15)-C(14)-H(14)	120.2
O(2)-C(1)-C(2)	126.9(2)	C(13)-C(14)-H(14)	120.2
O(1)-C(1)-C(2)	110.0(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.2(2)
C(1)-C(2)-C(3)	111.5(2)	C(14)-C(15)-H(15)	119.9
C(1)-C(2)-C(4)	113.3(2)	C(16)-C(15)-H(15)	119.9
C(3)-C(2)-C(4)	108.0(2)	C(15)-C(16)-C(11)	120.1(2)
C(1)-C(2)-H(2)	108.0	C(15)-C(16)-H(16)	119.9
C(3)-C(2)-H(2)	108.0	C(11)-C(16)-H(16)	119.9
C(4)-C(2)-H(2)	108.0	N(2)-N(1)-C(8)	113.6(2)
C(2)-C(3)-S(1)	108.54(17)	N(1)-N(2)-C(11)	113.7(2)
C(2)-C(3)-H(3A)	110.0	C(1)-O(1)-C(5)	119.29(19)
S(1)-C(3)-H(3A)	110.0	C(3)-S(1)-S(2)	95.95(8)

C(2)-C(3)-H(3B) 110.0 C(4)-S(2)-S(1) 95.53(8)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0097. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	28(1)	28(1)	25(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(2)	35(1)	21(1)	31(1)	2(1)	7(1)	1(1)
C(3)	34(1)	28(1)	31(2)	-5(1)	6(1)	6(1)
C(4)	36(1)	26(1)	36(2)	-5(1)	9(1)	-5(1)
C(5)	31(1)	32(1)	25(1)	-6(1)	9(1)	-9(1)
C(6)	32(1)	30(1)	31(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(7)	32(1)	32(1)	26(1)	1(1)	2(1)	-2(1)
C(8)	29(1)	28(1)	25(1)	-3(1)	6(1)	-6(1)
C(9)	29(1)	40(2)	33(2)	-6(1)	4(1)	1(1)
C(10)	29(1)	47(2)	32(2)	-8(1)	0(1)	-2(1)
C(11)	30(1)	27(1)	23(1)	-1(1)	4(1)	-3(1)
C(12)	31(1)	33(1)	30(2)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(13)	38(1)	36(2)	28(1)	-3(1)	-2(1)	0(1)
C(14)	43(2)	29(1)	29(2)	-4(1)	9(1)	-1(1)
C(15)	33(1)	32(2)	38(2)	-1(1)	7(1)	5(1)
C(16)	32(1)	34(2)	27(1)	1(1)	2(1)	-1(1)
N(1)	29(1)	29(1)	29(1)	-2(1)	5(1)	-2(1)
N(2)	29(1)	31(1)	29(1)	-3(1)	4(1)	-1(1)
O(1)	34(1)	39(1)	30(1)	-13(1)	11(1)	-9(1)
O(2)	32(1)	34(1)	34(1)	-7(1)	6(1)	-6(1)
S(1)	32(1)	34(1)	31(1)	4(1)	4(1)	-3(1)
S(2)	32(1)	33(1)	36(1)	0(1)	3(1)	6(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0097.

	x	y	z	U_{eq}
H(2)	1443	11949	3585	35
H(3A)	-239	9797	3989	37
H(3B)	456	11990	4328	37
H(4A)	2792	12139	4263	39
H(4B)	3389	10229	3853	39
H(6)	1077	6991	2361	37
H(7)	1329	3851	1721	36
H(9)	4325	1091	2443	41
H(10A)	4052	4180	3091	43
H(12)	2318	-2211	828	38
H(13)	2574	-5450	211	41
H(14)	4332	-7952	198	40
H(15)	5840	-7219	808	41
H(16)	5582	-4045	1439	37

Verbindung 4

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Verbindung 4.

Code	i0158
Summenformel	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O S ₂
Formelgewicht	385.53
Messtemperatur	298(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Elementarzelle	$a = 5.3153(6)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 16.7055(19)$ Å $\beta = 93.845(10)^\circ$ $c = 22.204(3)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1967.2(4) Å ³
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte	1.302 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	0.285 1/mm
<i>F</i> (000)	816
θ -Bereich der Datensammlung	1.53 \rightarrow 25.00°
Indexbereich	-5 \rightarrow <i>h</i> \rightarrow 6, -19 \rightarrow <i>k</i> \rightarrow 19, -26 \rightarrow <i>l</i> \rightarrow 26
Gemessene Reflexe	10180
Symmetrieunabh. Reflexe	3471 [<i>R</i> _{int} = 0.1117]
Beobachtete Reflexe	1894
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen <i>F</i> ²
Daten/Restraints/Parameter	3471 / 0 / 239
<i>S</i> (gegen <i>F</i> ²)	1.000
R-Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.1026, <i>wR</i> ₂ = 0.2426
R-Werte (alle Daten)	<i>R</i> ₁ = 0.1464, <i>wR</i> ₂ = 0.2650
Restelektronendichte	0.464 und -0.385 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für I0158. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	7504(14)	1245(4)	1665(2)	83(2)
C(2)	7260(13)	372(4)	1506(2)	82(2)
C(3)	7823(13)	200(4)	871(3)	84(2)
C(4)	8582(12)	1394(4)	2296(2)	77(2)
C(5)	6993(11)	1035(4)	2781(2)	70(1)
C(6)	8024(11)	1199(3)	3420(2)	65(1)
C(7)	6444(10)	825(3)	3886(2)	64(1)
C(8)	7426(10)	976(3)	4531(2)	53(1)
C(9)	5888(9)	1126(3)	5560(2)	49(1)
C(10)	4027(10)	1530(3)	5840(2)	58(1)
C(11)	4149(10)	1619(3)	6459(2)	61(1)
C(12)	6155(9)	1290(3)	6809(2)	52(1)
C(13)	8022(9)	888(3)	6526(2)	60(1)
C(14)	7923(9)	802(3)	5905(2)	59(1)
C(15)	4834(9)	1729(3)	8317(2)	55(1)
C(16)	2939(11)	2141(3)	8577(2)	72(2)
C(17)	2968(12)	2240(4)	9198(3)	77(2)
C(18)	4893(13)	1918(4)	9553(2)	77(2)
C(19)	6758(12)	1502(4)	9307(2)	76(2)
C(20)	6769(11)	1403(3)	8691(2)	69(1)
N(1)	5576(9)	1019(2)	4927(2)	55(1)
N(2)	6403(8)	1331(3)	7449(2)	59(1)

N(3)	4623(8)	1674(2)	7678(2)	59(1)
O	9650(7)	1021(2)	4683(1)	66(1)
S(1)	9350(5)	1735(1)	1099(1)	115(1)
S(2)	10618(4)	706(1)	718(1)	105(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für I0158.

C(1)-C(4)	1.498(8)	C(1)-C(4)-C(5)	113.4(5)
C(1)-C(2)	1.504(8)	C(1)-C(4)-H(4B)	108.9
C(1)-S(1)	1.838(6)	C(5)-C(4)-H(4B)	108.9
C(1)-H(1)	0.9800	C(1)-C(4)-H(4A)	108.9
C(2)-C(3)	1.488(7)	C(5)-C(4)-H(4A)	108.9
C(2)-H(2B)	0.9700	H(4B)-C(4)-H(4A)	107.7
C(2)-H(2A)	0.9700	C(6)-C(5)-C(4)	113.9(5)
C(3)-S(2)	1.762(7)	C(6)-C(5)-H(5A)	108.8
C(3)-H(3A)	0.9700	C(4)-C(5)-H(5A)	108.8
C(3)-H(3B)	0.9700	C(6)-C(5)-H(5B)	108.8
C(4)-C(5)	1.536(7)	C(4)-C(5)-H(5B)	108.8
C(4)-H(4B)	0.9700	H(5A)-C(5)-H(5B)	107.7
C(4)-H(4A)	0.9700	C(7)-C(6)-C(5)	112.6(5)
C(5)-C(6)	1.511(7)	C(7)-C(6)-H(6B)	109.1
C(5)-H(5A)	0.9700	C(5)-C(6)-H(6B)	109.1
C(5)-H(5B)	0.9700	C(7)-C(6)-H(6A)	109.1
C(6)-C(7)	1.510(7)	C(5)-C(6)-H(6A)	109.1
C(6)-H(6B)	0.9700	H(6B)-C(6)-H(6A)	107.8
C(6)-H(6A)	0.9700	C(6)-C(7)-C(8)	114.0(4)
C(7)-C(8)	1.512(7)	C(6)-C(7)-H(7A)	108.8
C(7)-H(7A)	0.9700	C(8)-C(7)-H(7A)	108.8
C(7)-H(7B)	0.9700	C(6)-C(7)-H(7B)	108.8
C(8)-O	1.210(6)	C(8)-C(7)-H(7B)	108.8
C(8)-N(1)	1.365(6)	H(7A)-C(7)-H(7B)	107.6
C(9)-C(10)	1.380(7)	O-C(8)-N(1)	123.4(4)
C(9)-C(14)	1.392(7)	O-C(8)-C(7)	122.9(4)
C(9)-N(1)	1.414(6)	N(1)-C(8)-C(7)	113.7(4)
C(10)-C(11)	1.378(7)	C(10)-C(9)-C(14)	119.7(4)
C(10)-H(10)	0.9300	C(10)-C(9)-N(1)	118.0(4)
C(11)-C(12)	1.390(7)	C(14)-C(9)-N(1)	122.2(4)
C(11)-H(11)	0.9300	C(11)-C(10)-C(9)	121.0(5)
C(12)-C(13)	1.383(7)	C(11)-C(10)-H(10)	119.5
C(12)-N(2)	1.420(6)	C(9)-C(10)-H(10)	119.5
C(13)-C(14)	1.384(7)	C(10)-C(11)-C(12)	119.9(5)
C(13)-H(13)	0.9300	C(10)-C(11)-H(11)	120.1
C(14)-H(14)	0.9300	C(12)-C(11)-H(11)	120.1
C(15)-C(16)	1.377(7)	C(13)-C(12)-C(11)	119.0(4)
C(15)-C(20)	1.389(7)	C(13)-C(12)-N(2)	117.2(4)
C(15)-N(3)	1.419(6)	C(11)-C(12)-N(2)	123.8(4)
C(16)-C(17)	1.388(8)	C(12)-C(13)-C(14)	121.5(4)
C(16)-H(16)	0.9300	C(12)-C(13)-H(13)	119.3
C(17)-C(18)	1.359(9)	C(14)-C(13)-H(13)	119.3
C(17)-H(17)	0.9300	C(13)-C(14)-C(9)	119.0(4)
C(18)-C(19)	1.357(8)	C(13)-C(14)-H(14)	120.5
C(18)-H(18)	0.9300	C(9)-C(14)-H(14)	120.5
C(19)-C(20)	1.376(7)	C(16)-C(15)-C(20)	118.6(5)
C(19)-H(19A)	0.9300	C(16)-C(15)-N(3)	116.1(4)

C(20)-H(20A)	0.9300	C(20)-C(15)-N(3)	125.3(5)
N(1)-H	0.81(4)	C(15)-C(16)-C(17)	121.0(5)
N(2)-N(3)	1.243(6)	C(15)-C(16)-H(16)	119.5
S(1)-S(2)	2.049(3)	C(17)-C(16)-H(16)	119.5
C(4)-C(1)-C(2)	113.8(5)	C(18)-C(17)-C(16)	119.2(5)
C(4)-C(1)-S(1)	112.2(5)	C(18)-C(17)-H(17)	120.4
C(2)-C(1)-S(1)	108.1(4)	C(16)-C(17)-H(17)	120.4
C(4)-C(1)-H(1)	107.5	C(19)-C(18)-C(17)	120.7(5)
C(2)-C(1)-H(1)	107.5	C(19)-C(18)-H(18)	119.7
S(1)-C(1)-H(1)	107.5	C(17)-C(18)-H(18)	119.7
C(3)-C(2)-C(1)	113.0(5)	C(18)-C(19)-C(20)	120.9(5)
C(3)-C(2)-H(2B)	109.0	C(18)-C(19)-H(19A)	119.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.0	C(20)-C(19)-H(19A)	119.5
C(3)-C(2)-H(2A)	109.0	C(19)-C(20)-C(15)	119.6(5)
C(1)-C(2)-H(2A)	109.0	C(19)-C(20)-H(20A)	120.2
H(2B)-C(2)-H(2A)	107.8	C(15)-C(20)-H(20A)	120.2
C(2)-C(3)-S(2)	108.4(4)	C(8)-N(1)-C(9)	127.3(5)
C(2)-C(3)-H(3A)	110.0	C(8)-N(1)-H	116(3)
S(2)-C(3)-H(3A)	110.0	C(9)-N(1)-H	117(3)
C(2)-C(3)-H(3B)	110.0	N(3)-N(2)-C(12)	114.2(4)
S(2)-C(3)-H(3B)	110.0	N(2)-N(3)-C(15)	115.4(4)
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.4	C(1)-S(1)-S(2)	96.6(2)
C(1)-C(4)-C(5)	113.4(5)	C(3)-S(2)-S(1)	91.0(2)
C(1)-C(4)-H(4B)	108.9		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für I0158. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	93(5)	90(4)	66(3)	-6(3)	11(3)	-3(4)
C(2)	100(5)	81(4)	66(3)	-7(3)	15(3)	-27(3)
C(3)	102(5)	70(4)	83(4)	-17(3)	22(3)	-7(3)
C(4)	86(4)	82(4)	61(3)	-4(3)	2(3)	-12(3)
C(5)	66(3)	86(4)	57(3)	-4(2)	6(2)	-5(3)
C(6)	62(3)	83(4)	51(3)	1(2)	5(2)	-6(3)
C(7)	53(3)	80(4)	58(3)	-3(2)	7(2)	-3(3)
C(8)	54(3)	55(3)	51(3)	5(2)	6(2)	-1(2)
C(9)	46(3)	49(3)	53(2)	6(2)	7(2)	-1(2)
C(10)	52(3)	65(3)	57(3)	3(2)	1(2)	7(2)
C(11)	58(3)	62(3)	63(3)	-2(2)	15(2)	6(2)
C(12)	47(3)	53(3)	54(3)	1(2)	2(2)	2(2)
C(13)	46(3)	78(3)	57(3)	6(2)	3(2)	8(2)
C(14)	46(3)	71(3)	59(3)	3(2)	9(2)	12(2)
C(15)	56(3)	52(3)	56(3)	-2(2)	7(2)	-2(2)
C(16)	65(3)	80(4)	71(3)	-5(3)	3(3)	16(3)
C(17)	77(4)	85(4)	69(3)	-16(3)	13(3)	15(3)
C(18)	95(5)	82(4)	54(3)	-13(3)	13(3)	-5(3)
C(19)	83(4)	86(4)	58(3)	2(3)	-5(3)	7(3)
C(20)	63(3)	73(3)	70(3)	-4(3)	7(3)	10(3)
N(1)	44(2)	72(3)	48(2)	3(2)	2(2)	0(2)
N(2)	52(2)	66(2)	59(2)	-1(2)	5(2)	3(2)
N(3)	53(3)	67(2)	58(2)	-3(2)	5(2)	6(2)
O	46(2)	99(3)	55(2)	1(2)	7(2)	0(2)
S(1)	172(2)	100(1)	74(1)	5(1)	13(1)	-52(1)

S(2) 82(1) 148(2) 87(1) 10(1) 18(1) 4(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für I0158.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
H(1)	5807	1477	1631	100
H(2B)	8404	66	1775	98
H(2A)	5557	197	1568	98
H(3A)	6441	381	597	101
H(3B)	8033	-371	816	101
H(4B)	8726	1967	2361	92
H(4A)	10267	1169	2341	92
H(5A)	5297	1249	2729	84
H(5B)	6887	460	2722	84
H(6B)	9730	992	3474	78
H(6A)	8097	1773	3485	78
H(7A)	6366	252	3818	76
H(7B)	4740	1032	3830	76
H(10)	2671	1746	5609	70
H(11)	2892	1898	6641	73
H(13)	9374	671	6759	72
H(14)	9196	533	5721	70
H(16)	1619	2356	8332	86
H(17)	1687	2522	9369	92
H(18)	4931	1985	9970	92
H(19A)	8048	1279	9557	91
H(20A)	8064	1120	8527	82
H	4150(90)	1020(20)	4780(17)	25(10)

Verbindung 16

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Verbindung **16**.

Code	i0194
Summenformel	C ₁₆ H ₁₃ I N ₂ O ₂ S ₂
Formelgewicht	456.30
Messtemperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
Elementarzelle	<i>a</i> = 28.938(3) Å α = 90° <i>b</i> = 5.0191(3) Å β = 96.528(8)° <i>c</i> = 11.4987(12) Å γ = 90°
Volumen	1659.3(3) Å ³
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte	1.827 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2.191 1/mm
<i>F</i> (000)	896
Kristallgröße	0.294 mm × 0.244 mm × 0.064 mm
θ -Bereich der Datensammlung	3.56 → 25.00°

Indexbereich	-27 → <i>h</i> → 34, -5 → <i>k</i> → 5, -13 → <i>l</i> → 13
Gemessene Reflexe	8385
Symmetrieunabh. Reflexe	2891 [$R_{int} = 0.0718$]
Beobachtete Reflexe	2372
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.8572 und 0.6304
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	2891 / 0 / 208
S (gegen F^2)	1.032
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0322$, $wR_2 = 0.0796$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0419$, $wR_2 = 0.0821$
Restelektronendichte	1.009 und $-0.676 e/\text{\AA}^3$

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für I0194. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	3554(1)	23061(9)	13107(3)	35(1)
C(2)	3881(2)	25408(9)	13162(4)	40(1)
C(3)	4241(2)	25274(9)	14232(4)	44(1)
C(4)	4144(2)	25622(10)	12078(4)	47(1)
C(5)	2962(2)	20961(9)	11800(4)	38(1)
C(6)	2603(2)	20594(10)	12478(4)	44(1)
C(7)	2277(2)	18666(10)	12149(5)	54(1)
C(8)	2300(2)	17163(10)	11160(5)	55(2)
C(9)	2666(2)	17541(11)	10487(5)	59(2)
C(10)	3004(2)	19474(11)	10809(4)	48(1)
C(11)	1537(2)	12207(10)	9879(5)	56(1)
C(12)	1199(2)	11457(10)	10594(4)	59(2)
C(13)	862(2)	9551(9)	10206(4)	44(1)
C(14)	872(2)	8455(8)	9105(3)	35(1)
C(15)	1210(1)	9199(9)	8397(4)	39(1)
C(16)	1538(2)	11079(10)	8803(5)	51(1)
I	369(1)	5680(1)	8427(1)	37(1)
N(1)	1885(2)	15140(11)	10984(4)	72(2)
N(2)	1947(2)	14284(10)	10089(4)	64(1)
O(1)	3289(1)	22986(7)	12052(3)	44(1)
O(2)	3516(1)	21471(6)	13871(3)	41(1)
S(1)	4683(1)	22822(3)	13968(1)	44(1)
S(2)	4556(1)	22892(3)	12141(1)	47(1)

Tabelle 3. Bindungslängen ($1/\text{\AA}$) und -winkel ($1/^\circ$) für I0194.

C(1)-O(2)	1.201(5)	S(1)-C(3)-H(3A)	109.9
C(1)-O(1)	1.362(5)	C(2)-C(3)-H(3B)	109.9
C(1)-C(2)	1.506(6)	S(1)-C(3)-H(3B)	109.9
C(2)-C(3)	1.521(6)	H(3A)-C(3)-H(3B)	108.3
C(2)-C(4)	1.536(7)	C(2)-C(4)-S(2)	107.4(3)
C(2)-H(2)	1.0000	C(2)-C(4)-H(4A)	110.2
C(3)-S(1)	1.826(5)	S(2)-C(4)-H(4A)	110.2
C(3)-H(3A)	0.9900	C(2)-C(4)-H(4B)	110.2
C(3)-H(3B)	0.9900	S(2)-C(4)-H(4B)	110.2

C(4)-S(2)	1.813(5)	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.5
C(4)-H(4A)	0.9900	C(10)-C(5)-C(6)	122.5(4)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(10)-C(5)-O(1)	116.3(4)
C(5)-C(10)	1.379(7)	C(6)-C(5)-O(1)	121.1(4)
C(5)-C(6)	1.380(7)	C(7)-C(6)-C(5)	118.4(5)
C(5)-O(1)	1.397(5)	C(7)-C(6)-H(6)	120.8
C(6)-C(7)	1.375(7)	C(5)-C(6)-H(6)	120.8
C(6)-H(6)	0.9500	C(8)-C(7)-C(6)	121.3(5)
C(7)-C(8)	1.372(8)	C(8)-C(7)-H(7)	119.4
C(7)-H(7)	0.9500	C(6)-C(7)-H(7)	119.4
C(8)-C(9)	1.395(8)	C(7)-C(8)-C(9)	119.7(5)
C(8)-N(1)	1.567(8)	C(7)-C(8)-N(1)	110.8(5)
C(9)-C(10)	1.397(7)	C(9)-C(8)-N(1)	129.5(5)
C(9)-H(9)	0.9500	C(8)-C(9)-C(10)	120.0(5)
C(10)-H(10)	0.9500	C(8)-C(9)-H(9)	120.0
C(11)-C(16)	1.361(8)	C(10)-C(9)-H(9)	120.0
C(11)-C(12)	1.399(9)	C(5)-C(10)-C(9)	118.1(5)
C(11)-N(2)	1.577(7)	C(5)-C(10)-H(10)	121.0
C(12)-C(13)	1.402(7)	C(9)-C(10)-H(10)	121.0
C(12)-H(12)	0.9500	C(16)-C(11)-C(12)	119.8(5)
C(13)-C(14)	1.384(6)	C(16)-C(11)-N(2)	109.5(5)
C(13)-H(13)	0.9500	C(12)-C(11)-N(2)	130.7(5)
C(14)-C(15)	1.391(6)	C(11)-C(12)-C(13)	120.2(4)
C(14)-I	2.101(4)	C(11)-C(12)-H(12)	119.9
C(15)-C(16)	1.382(7)	C(13)-C(12)-H(12)	119.9
C(15)-H(15)	0.9500	C(14)-C(13)-C(12)	118.4(5)
C(16)-H(16)	0.9500	C(14)-C(13)-H(13)	120.8
N(1)-N(2)	1.148(6)	C(12)-C(13)-H(13)	120.8
S(1)-S(2)	2.0916(16)	C(13)-C(14)-C(15)	121.2(4)
O(2)-C(1)-O(1)	122.9(4)	C(13)-C(14)-I	121.1(3)
O(2)-C(1)-C(2)	126.8(4)	C(15)-C(14)-I	117.7(3)
O(1)-C(1)-C(2)	110.3(4)	C(16)-C(15)-C(14)	119.1(5)
C(1)-C(2)-C(3)	111.6(4)	C(16)-C(15)-H(15)	120.4
C(1)-C(2)-C(4)	112.8(4)	C(14)-C(15)-H(15)	120.4
C(3)-C(2)-C(4)	107.6(4)	C(11)-C(16)-C(15)	121.2(5)
C(1)-C(2)-H(2)	108.2	C(11)-C(16)-H(16)	119.4
C(3)-C(2)-H(2)	108.2	C(15)-C(16)-H(16)	119.4
C(4)-C(2)-H(2)	108.2	N(2)-N(1)-C(8)	99.4(6)
C(2)-C(3)-S(1)	108.9(3)	N(1)-N(2)-C(11)	101.1(5)
C(2)-C(3)-H(3A)	109.9	C(1)-O(1)-C(5)	120.4(3)
S(1)-C(3)-H(3A)	109.9	C(3)-S(1)-S(2)	96.26(16)
C(2)-C(3)-H(3B)	109.9	C(4)-S(2)-S(1)	95.33(16)

Symmetrietransformation zur Erzeugung äquivalenter Atome:

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für I0194. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	35(2)	30(2)	41(2)	-4(2)	1(2)	7(2)
C(2)	38(2)	29(2)	52(2)	-2(2)	-1(2)	0(2)
C(3)	41(3)	37(2)	51(2)	-13(2)	-2(2)	2(2)
C(4)	46(3)	39(3)	53(3)	10(2)	-4(2)	-17(2)
C(5)	33(2)	37(2)	42(2)	8(2)	-1(2)	-8(2)
C(6)	35(2)	42(3)	55(3)	10(2)	6(2)	-2(2)

C(7)	36(3)	46(3)	77(3)	19(3)	2(2)	-5(2)
C(8)	31(2)	40(3)	87(4)	21(3)	-25(3)	-13(2)
C(9)	67(4)	53(3)	52(3)	-9(2)	-15(3)	-2(3)
C(10)	44(3)	60(3)	40(2)	-1(2)	5(2)	-9(3)
C(11)	45(3)	32(3)	83(4)	10(3)	-22(3)	-6(2)
C(12)	87(4)	35(3)	47(3)	-13(2)	-30(3)	11(3)
C(13)	55(3)	38(2)	38(2)	4(2)	1(2)	0(2)
C(14)	34(2)	30(2)	38(2)	0(2)	-2(2)	3(2)
C(15)	29(2)	39(2)	48(2)	5(2)	2(2)	1(2)
C(16)	39(3)	41(3)	71(3)	8(2)	-6(2)	-7(2)
I	32(1)	33(1)	45(1)	3(1)	-1(1)	-3(1)
N(1)	84(4)	85(4)	50(3)	27(2)	20(2)	51(3)
N(2)	75(3)	73(3)	46(2)	14(2)	21(2)	39(3)
O(1)	43(2)	42(2)	45(2)	11(1)	-8(1)	-16(2)
O(2)	42(2)	39(2)	42(2)	4(1)	3(1)	-4(1)
S(1)	37(1)	48(1)	47(1)	2(1)	2(1)	6(1)
S(2)	50(1)	44(1)	46(1)	-6(1)	7(1)	-6(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für I0194.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
H(2)	3693	27069	13215	48
H(3A)	4089	24756	14928	52
H(3B)	4386	27044	14382	52
H(4A)	4309	27349	12077	56
H(4B)	3923	25503	11355	56
H(6)	2582	21649	13156	53
H(7)	2031	18369	12614	64
H(9)	2686	16483	9810	71
H(10)	3255	19756	10359	58
H(12)	1197	12242	11346	71
H(13)	632	9025	10687	53
H(15)	1214	8425	7644	47
H(16)	1769	11592	8323	62

Komplex 20

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Komplex 20.

Code	i0197	
Summenformel	$C_{47.50} H_{49} O_4 P_2 Pt S_2$	
Formelgewicht	1005.02	
Messtemperatur	298(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Elementarzelle	$a = 21.7211(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.7234(7)$ Å	$\beta = 106.127(6)^\circ$
	$c = 27.1272(18)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	8900.2(10) Å ³	

Z	8
Berechnete Dichte	1.500 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	3.361 1/mm
$F(000)$	4048
θ -Bereich der Datensammlung	1.41 \rightarrow 25.71°
Indexbereich	-26 \rightarrow $h \rightarrow$ 26, -18 \rightarrow $k \rightarrow$ 19, -31 \rightarrow $l \rightarrow$ 33
Gemessene Reflexe	58807
Symmetrieunabh. Reflexe	16806 [$R_{int} = 0.1675$]
Beobachtete Reflexe	7110
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	16806 / 0 / 1022
S (gegen F^2)	0.801
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0576$, $wR_2 = 0.0782$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1612$, $wR_2 = 0.0993$
Restelektronendichte	0.901 und -1.181 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für I0197. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	3269(5)	735(8)	8348(5)	53(3)
C(2)	3948(5)	1096(9)	8467(5)	54(3)
C(3)	4000(5)	1746(8)	8060(4)	51(3)
C(4)	4409(7)	341(10)	8474(5)	64(4)
C(5)	5491(7)	6(11)	8612(7)	98(6)
C(6)	6106(7)	472(13)	8772(8)	133(8)
C(7)	4140(6)	1498(12)	9001(6)	62(4)
C(8)	4415(10)	1118(14)	9883(6)	117(7)
C(9)	5144(12)	1090(30)	10033(11)	310(20)
C(10)	3358(5)	1307(8)	6211(5)	48(3)
C(11)	3732(5)	2034(9)	6266(5)	66(4)
C(12)	4315(7)	2004(12)	6143(6)	77(4)
C(13)	4526(7)	1289(14)	5996(7)	95(6)
C(14)	4171(7)	557(12)	5959(7)	90(5)
C(15)	3571(6)	571(9)	6056(6)	67(4)
C(16)	2238(5)	2310(8)	5962(4)	42(3)
C(17)	1969(5)	2951(9)	6170(5)	58(3)
C(18)	1723(6)	3667(10)	5881(6)	73(4)
C(19)	1782(7)	3742(10)	5395(7)	79(5)
C(20)	2071(7)	3134(10)	5185(6)	83(4)
C(21)	2300(6)	2431(10)	5469(6)	69(4)
C(22)	2162(5)	450(8)	6051(5)	46(3)
C(23)	1820(6)	369(9)	5555(5)	66(4)
C(24)	1497(7)	-376(11)	5372(7)	87(5)
C(25)	1516(8)	-1046(11)	5668(7)	89(5)
C(26)	1890(7)	-1020(10)	6175(7)	85(5)
C(27)	2213(6)	-297(9)	6363(6)	72(4)
C(28)	900(6)	1620(8)	6502(5)	47(3)
C(29)	778(5)	979(10)	6147(5)	53(3)
C(30)	337(6)	1108(12)	5641(6)	78(5)
C(31)	-5(7)	1879(12)	5558(7)	101(6)
C(32)	113(8)	2473(12)	5933(8)	111(6)
C(33)	565(6)	2389(9)	6400(6)	70(4)
C(34)	1281(5)	2176(8)	7542(5)	55(3)

C(35)	1495(7)	2993(12)	7554(6)	78(4)
C(36)	1296(8)	3599(12)	7852(8)	103(6)
C(37)	905(8)	3415(14)	8137(8)	109(7)
C(38)	713(9)	2642(15)	8137(7)	108(6)
C(39)	886(7)	1996(10)	7857(6)	80(5)
C(40)	1257(5)	374(8)	7270(5)	53(3)
C(41)	613(6)	159(8)	7178(5)	57(3)
C(42)	432(6)	-641(9)	7283(6)	71(4)
C(43)	881(7)	-1269(9)	7496(5)	66(4)
C(44)	1526(7)	-1056(11)	7604(6)	73(4)
C(45)	1714(5)	-266(9)	7501(5)	57(3)
C(46)	8443(7)	-387(9)	8306(6)	87(5)
C(47)	9092(5)	-859(9)	8414(6)	63(4)
C(48)	9096(5)	-1442(9)	7974(5)	59(3)
C(49)	9244(6)	-1354(12)	8924(6)	62(4)
C(50)	9634(8)	-176(11)	8459(6)	77(4)
C(51)	9448(14)	-1153(18)	9809(9)	167(11)
C(52)	8980(20)	-1170(30)	10008(14)	340(30)
C(53)	10774(8)	-23(12)	8666(7)	105(6)
C(54)	11350(8)	-481(13)	8933(9)	137(8)
C(55)	6242(6)	-139(8)	7253(5)	55(3)
C(56)	6628(7)	545(9)	7438(5)	65(4)
C(57)	6373(8)	1323(9)	7524(6)	77(4)
C(58)	5703(8)	1369(10)	7436(6)	75(4)
C(59)	5320(6)	707(10)	7260(6)	70(4)
C(60)	5586(6)	-57(9)	7167(5)	62(4)
C(61)	6402(5)	-1980(8)	7490(5)	55(3)
C(62)	6725(7)	-2748(9)	7508(6)	74(4)
C(63)	6565(8)	-3421(11)	7763(7)	95(5)
C(64)	6112(8)	-3378(14)	8021(8)	124(8)
C(65)	5815(9)	-2620(14)	8014(8)	120(7)
C(66)	5959(8)	-1926(11)	7750(7)	94(5)
C(67)	6002(5)	-1411(10)	6468(4)	45(3)
C(68)	5776(6)	-2238(10)	6352(6)	67(4)
C(69)	5341(7)	-2397(12)	5873(7)	89(5)
C(70)	5128(8)	-1771(16)	5534(8)	99(6)
C(71)	5329(7)	-965(15)	5628(6)	93(6)
C(72)	5775(6)	-784(10)	6108(6)	70(4)
C(73)	8355(6)	-1118(9)	6135(5)	57(3)
C(74)	8642(6)	-1859(10)	6062(6)	80(4)
C(75)	9259(7)	-1851(15)	5974(7)	108(7)
C(76)	9531(8)	-1091(17)	5936(7)	108(7)
C(77)	9260(8)	-330(14)	6022(7)	102(6)
C(78)	8669(6)	-353(10)	6108(5)	67(4)
C(79)	7193(5)	-2037(9)	5981(5)	49(3)
C(80)	7353(6)	-2815(10)	6238(6)	71(4)
C(81)	7094(7)	-3559(10)	6027(6)	76(4)
C(82)	6671(8)	-3603(12)	5542(8)	88(5)
C(83)	6494(7)	-2851(11)	5291(6)	80(5)
C(84)	6737(5)	-2060(9)	5481(5)	55(3)
C(85)	7226(5)	-156(8)	5960(5)	53(3)
C(86)	7139(7)	-45(10)	5428(6)	77(4)
C(87)	6874(9)	671(13)	5196(7)	114(6)
C(88)	6673(9)	1304(12)	5460(9)	114(7)
C(89)	6764(8)	1239(11)	5973(9)	98(6)

C(90)	7056(6)	495(9)	6231(6)	68(4)
C(91)	7250(20)	-1610(70)	10290(30)	400(70)
C(92)	7287(18)	-1190(40)	9460(20)	260(30)
C(93)	7096(14)	-2200(30)	9490(30)	270(30)
C(94)	7430(30)	-970(40)	10040(40)	380(60)
C(95)	7240(30)	-2290(40)	10060(30)	310(50)
O(1)	4274(5)	2210(7)	9099(4)	80(3)
O(2)	4168(5)	887(7)	9349(4)	91(3)
O(3)	4245(5)	-375(7)	8392(4)	86(3)
O(4)	5006(4)	646(5)	8597(4)	70(3)
O(5)	9285(5)	-2078(7)	8962(5)	89(4)
O(6)	9296(6)	-792(8)	9299(4)	106(4)
O(7)	9554(6)	563(8)	8386(5)	129(5)
O(8)	10199(4)	-560(6)	8602(4)	76(3)
P(1)	1509(1)	1421(2)	7123(1)	48(1)
P(2)	2584(1)	1393(2)	6361(1)	44(1)
P(3)	6582(1)	-1143(2)	7090(1)	48(1)
P(4)	7587(1)	-1095(2)	6298(1)	47(1)
S(1)	2635(1)	1536(2)	8079(1)	58(1)
S(2)	3711(1)	1445(2)	7412(1)	56(1)
S(3)	7763(2)	-1077(3)	8046(2)	83(1)
S(4)	8773(1)	-1097(3)	7325(1)	62(1)
Pt(1)	2589(1)	1486(1)	7204(1)	42(1)
Pt(2)	7660(1)	-1098(1)	7156(1)	48(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für I0197.

C(1)-C(2)	1.529(14)	C(20)-C(21)-C(16)	122.3(14)
C(1)-S(1)	1.860(13)	C(20)-C(21)-H(21A)	118.8
C(1)-H(1B)	0.9700	C(16)-C(21)-H(21A)	118.8
C(1)-H(1A)	0.9700	C(23)-C(22)-C(27)	116.2(12)
C(2)-C(7)	1.527(19)	C(23)-C(22)-P(2)	127.2(11)
C(2)-C(3)	1.531(17)	C(27)-C(22)-P(2)	116.6(10)
C(2)-C(4)	1.550(19)	C(22)-C(23)-C(24)	121.4(14)
C(3)-S(2)	1.758(12)	C(22)-C(23)-H(23A)	119.3
C(3)-H(3B)	0.9700	C(24)-C(23)-H(23A)	119.3
C(3)-H(3A)	0.9700	C(25)-C(24)-C(23)	122.0(16)
C(4)-O(3)	1.184(15)	C(25)-C(24)-H(24A)	119.0
C(4)-O(4)	1.335(15)	C(23)-C(24)-H(24A)	119.0
C(5)-O(4)	1.450(15)	C(24)-C(25)-C(26)	119.4(16)
C(5)-C(6)	1.48(2)	C(24)-C(25)-H(25A)	120.3
C(5)-H(5A)	0.9700	C(26)-C(25)-H(25A)	120.3
C(5)-H(5B)	0.9700	C(27)-C(26)-C(25)	119.7(17)
C(6)-H(6A)	0.9600	C(27)-C(26)-H(26A)	120.2
C(6)-H(6B)	0.9600	C(25)-C(26)-H(26A)	120.2
C(6)-H(6C)	0.9600	C(26)-C(27)-C(22)	121.1(16)
C(7)-O(1)	1.169(16)	C(26)-C(27)-H(27A)	119.5
C(7)-O(2)	1.337(18)	C(22)-C(27)-H(27A)	119.5
C(8)-O(2)	1.446(17)	C(29)-C(28)-C(33)	120.7(13)
C(8)-C(9)	1.52(3)	C(29)-C(28)-P(1)	117.7(10)
C(8)-H(8B)	0.9700	C(33)-C(28)-P(1)	121.6(10)
C(8)-H(8A)	0.9700	C(28)-C(29)-C(30)	120.6(14)
C(9)-H(9A)	0.9600	C(28)-C(29)-H(29A)	119.7
C(9)-H(9B)	0.9600	C(30)-C(29)-H(29A)	119.7

C(9)-H(9C)	0.9600	C(31)-C(30)-C(29)	116.9(15)
C(10)-C(15)	1.357(16)	C(31)-C(30)-H(30A)	121.5
C(10)-C(11)	1.387(17)	C(29)-C(30)-H(30A)	121.6
C(10)-P(2)	1.841(10)	C(32)-C(31)-C(30)	119.5(16)
C(11)-C(12)	1.398(17)	C(32)-C(31)-H(31A)	120.2
C(11)-H(11A)	0.9300	C(30)-C(31)-H(31A)	120.3
C(12)-C(13)	1.32(2)	C(31)-C(32)-C(33)	124.3(16)
C(12)-H(12A)	0.9300	C(31)-C(32)-H(32A)	117.8
C(13)-C(14)	1.37(2)	C(33)-C(32)-H(32A)	117.8
C(13)-H(13A)	0.9300	C(32)-C(33)-C(28)	117.5(15)
C(14)-C(15)	1.399(17)	C(32)-C(33)-H(33A)	121.2
C(14)-H(14A)	0.9300	C(28)-C(33)-H(33A)	121.2
C(15)-H(15A)	0.9300	C(35)-C(34)-C(39)	116.0(12)
C(16)-C(17)	1.363(16)	C(35)-C(34)-P(1)	119.0(10)
C(16)-C(21)	1.395(16)	C(39)-C(34)-P(1)	125.0(11)
C(16)-P(2)	1.835(12)	C(34)-C(35)-C(36)	120.1(14)
C(17)-C(18)	1.392(18)	C(34)-C(35)-H(35A)	119.9
C(17)-H(17A)	0.9300	C(36)-C(35)-H(35A)	120.0
C(18)-C(19)	1.364(19)	C(37)-C(36)-C(35)	122.6(18)
C(18)-H(18A)	0.9300	C(37)-C(36)-H(36A)	118.7
C(19)-C(20)	1.352(19)	C(35)-C(36)-H(36A)	118.7
C(19)-H(19A)	0.9300	C(38)-C(37)-C(36)	117.7(18)
C(20)-C(21)	1.360(18)	C(38)-C(37)-H(37A)	121.1
C(20)-H(20A)	0.9300	C(36)-C(37)-H(37A)	121.1
C(21)-H(21A)	0.9300	C(37)-C(38)-C(39)	123.9(17)
C(22)-C(23)	1.350(17)	C(37)-C(38)-H(38A)	118.1
C(22)-C(27)	1.436(18)	C(39)-C(38)-H(38A)	118.0
C(22)-P(2)	1.821(12)	C(38)-C(39)-C(34)	119.7(15)
C(23)-C(24)	1.385(18)	C(38)-C(39)-H(39A)	120.2
C(23)-H(23A)	0.9300	C(34)-C(39)-H(39A)	120.2
C(24)-C(25)	1.32(2)	C(41)-C(40)-C(45)	116.6(11)
C(24)-H(24A)	0.9300	C(41)-C(40)-P(1)	122.0(10)
C(25)-C(26)	1.39(2)	C(45)-C(40)-P(1)	121.4(9)
C(25)-H(25A)	0.9300	C(42)-C(41)-C(40)	121.2(12)
C(26)-C(27)	1.357(18)	C(42)-C(41)-H(41A)	119.4
C(26)-H(26A)	0.9300	C(40)-C(41)-H(41A)	119.4
C(27)-H(27A)	0.9300	C(41)-C(42)-C(43)	121.8(12)
C(28)-C(29)	1.368(17)	C(41)-C(42)-H(42A)	119.1
C(28)-C(33)	1.398(17)	C(43)-C(42)-H(42A)	119.1
C(28)-P(1)	1.858(13)	C(44)-C(43)-C(42)	117.6(13)
C(29)-C(30)	1.452(19)	C(44)-C(43)-H(43A)	121.2
C(29)-H(29A)	0.9300	C(42)-C(43)-H(43A)	121.2
C(30)-C(31)	1.41(2)	C(45)-C(44)-C(43)	121.3(13)
C(30)-H(30A)	0.9300	C(45)-C(44)-H(44A)	119.4
C(31)-C(32)	1.35(2)	C(43)-C(44)-H(44A)	119.4
C(31)-H(31A)	0.9300	C(44)-C(45)-C(40)	121.4(11)
C(32)-C(33)	1.38(2)	C(44)-C(45)-H(45A)	119.3
C(32)-H(32A)	0.9300	C(40)-C(45)-H(45A)	119.3
C(33)-H(33A)	0.9300	C(47)-C(46)-S(3)	112.9(10)
C(34)-C(35)	1.363(18)	C(47)-C(46)-H(46B)	109.0
C(34)-C(39)	1.397(16)	S(3)-C(46)-H(46B)	109.0
C(34)-P(1)	1.804(12)	C(47)-C(46)-H(46A)	109.0
C(35)-C(36)	1.39(2)	S(3)-C(46)-H(46A)	109.0
C(35)-H(35A)	0.9300	H(46B)-C(46)-H(46A)	107.8
C(36)-C(37)	1.33(2)	C(48)-C(47)-C(49)	110.9(12)

C(36)-H(36A)	0.9300	C(48)-C(47)-C(46)	110.3(11)
C(37)-C(38)	1.29(2)	C(49)-C(47)-C(46)	111.7(12)
C(37)-H(37A)	0.9300	C(48)-C(47)-C(50)	107.9(12)
C(38)-C(39)	1.38(2)	C(49)-C(47)-C(50)	107.8(12)
C(38)-H(38A)	0.9300	C(46)-C(47)-C(50)	108.1(12)
C(39)-H(39A)	0.9300	C(47)-C(48)-S(4)	120.5(10)
C(40)-C(41)	1.392(15)	C(47)-C(48)-H(48A)	107.2
C(40)-C(45)	1.429(17)	S(4)-C(48)-H(48A)	107.2
C(40)-P(1)	1.813(13)	C(47)-C(48)-H(48B)	107.2
C(41)-C(42)	1.371(16)	S(4)-C(48)-H(48B)	107.2
C(41)-H(41A)	0.9300	H(48A)-C(48)-H(48B)	106.8
C(42)-C(43)	1.396(18)	O(5)-C(49)-O(6)	127.1(16)
C(42)-H(42A)	0.9300	O(5)-C(49)-C(47)	125.2(15)
C(43)-C(44)	1.390(18)	O(6)-C(49)-C(47)	107.6(14)
C(43)-H(43A)	0.9300	O(7)-C(50)-O(8)	125.3(16)
C(44)-C(45)	1.361(18)	O(7)-C(50)-C(47)	125.8(15)
C(44)-H(44A)	0.9300	O(8)-C(50)-C(47)	108.9(13)
C(45)-H(45A)	0.9300	C(52)-C(51)-O(6)	115(3)
C(46)-C(47)	1.548(16)	C(52)-C(51)-H(51B)	108.7
C(46)-S(3)	1.810(16)	O(6)-C(51)-H(51B)	108.6
C(46)-H(46B)	0.9700	C(52)-C(51)-H(51A)	108.4
C(46)-H(46A)	0.9700	O(6)-C(51)-H(51A)	108.7
C(47)-C(48)	1.508(18)	H(51B)-C(51)-H(51A)	107.6
C(47)-C(49)	1.54(2)	C(51)-C(52)-H(52C)	110.4
C(47)-C(50)	1.57(2)	C(51)-C(52)-H(52B)	110.1
C(48)-S(4)	1.789(13)	H(52C)-C(52)-H(52B)	108.8
C(48)-H(48A)	0.9700	C(51)-C(52)-H(52A)	110.0
C(48)-H(48B)	0.9700	H(52C)-C(52)-H(52A)	108.7
C(49)-O(5)	1.145(17)	H(52B)-C(52)-H(52A)	108.8
C(49)-O(6)	1.329(17)	C(54)-C(53)-O(8)	110.9(14)
C(50)-O(7)	1.183(16)	C(54)-C(53)-H(53B)	109.5
C(50)-O(8)	1.325(17)	O(8)-C(53)-H(53B)	109.5
C(51)-C(52)	1.28(3)	C(54)-C(53)-H(53A)	109.4
C(51)-O(6)	1.45(2)	O(8)-C(53)-H(53A)	109.4
C(51)-H(51B)	0.9700	H(53B)-C(53)-H(53A)	108.0
C(51)-H(51A)	0.9700	C(53)-C(54)-H(54C)	109.5
C(52)-H(52C)	0.9659	C(53)-C(54)-H(54B)	109.5
C(52)-H(52B)	0.9657	H(54C)-C(54)-H(54B)	109.5
C(52)-H(52A)	0.9656	C(53)-C(54)-H(54A)	109.5
C(53)-C(54)	1.45(2)	H(54C)-C(54)-H(54A)	109.5
C(53)-O(8)	1.478(16)	H(54B)-C(54)-H(54A)	109.5
C(53)-H(53B)	0.9700	C(56)-C(55)-C(60)	119.0(12)
C(53)-H(53A)	0.9700	C(56)-C(55)-P(3)	120.9(10)
C(54)-H(54C)	0.9600	C(60)-C(55)-P(3)	120.0(10)
C(54)-H(54B)	0.9600	C(55)-C(56)-C(57)	121.4(13)
C(54)-H(54A)	0.9600	C(55)-C(56)-H(56A)	119.3
C(55)-C(56)	1.369(18)	C(57)-C(56)-H(56A)	119.3
C(55)-C(60)	1.384(15)	C(56)-C(57)-C(58)	117.3(14)
C(55)-P(3)	1.848(12)	C(56)-C(57)-H(57A)	121.4
C(56)-C(57)	1.390(17)	C(58)-C(57)-H(57A)	121.4
C(56)-H(56A)	0.9300	C(59)-C(58)-C(57)	122.1(13)
C(57)-C(58)	1.408(19)	C(59)-C(58)-H(58A)	118.9
C(57)-H(57A)	0.9300	C(57)-C(58)-H(58A)	118.9
C(58)-C(59)	1.335(19)	C(58)-C(59)-C(60)	119.4(13)
C(58)-H(58A)	0.9300	C(58)-C(59)-H(59A)	120.3

C(59)-C(60)	1.387(17)	C(60)-C(59)-H(59A)	120.3
C(59)-H(59A)	0.9300	C(55)-C(60)-C(59)	120.7(13)
C(60)-H(60A)	0.9300	C(55)-C(60)-H(60A)	119.6
C(61)-C(66)	1.344(17)	C(59)-C(60)-H(60A)	119.6
C(61)-C(62)	1.390(16)	C(66)-C(61)-C(62)	117.7(13)
C(61)-P(3)	1.817(12)	C(66)-C(61)-P(3)	124.9(11)
C(62)-C(63)	1.361(19)	C(62)-C(61)-P(3)	117.4(9)
C(62)-H(62A)	0.9300	C(63)-C(62)-C(61)	119.7(14)
C(63)-C(64)	1.36(2)	C(63)-C(62)-H(62A)	120.2
C(63)-H(63A)	0.9300	C(61)-C(62)-H(62A)	120.2
C(64)-C(65)	1.35(2)	C(64)-C(63)-C(62)	123.2(16)
C(64)-H(64A)	0.9300	C(64)-C(63)-H(63A)	118.4
C(65)-C(66)	1.39(2)	C(62)-C(63)-H(63A)	118.4
C(65)-H(65A)	0.9300	C(63)-C(64)-C(65)	116.7(16)
C(66)-H(66A)	0.9300	C(63)-C(64)-H(64A)	121.7
C(67)-C(72)	1.378(19)	C(65)-C(64)-H(64A)	121.6
C(67)-C(68)	1.395(18)	C(64)-C(65)-C(66)	121.5(16)
C(67)-P(3)	1.853(12)	C(64)-C(65)-H(65A)	119.3
C(68)-C(69)	1.40(2)	C(66)-C(65)-H(65A)	119.3
C(68)-H(68A)	0.9300	C(61)-C(66)-C(65)	121.2(15)
C(69)-C(70)	1.34(2)	C(61)-C(66)-H(66A)	119.4
C(69)-H(69A)	0.9300	C(65)-C(66)-H(66A)	119.4
C(70)-C(71)	1.34(2)	C(72)-C(67)-C(68)	118.3(13)
C(70)-H(70A)	0.9300	C(72)-C(67)-P(3)	120.1(11)
C(71)-C(72)	1.42(2)	C(68)-C(67)-P(3)	121.6(11)
C(71)-H(71A)	0.9300	C(67)-C(68)-C(69)	118.6(15)
C(72)-H(72A)	0.9300	C(67)-C(68)-H(68A)	120.7
C(73)-C(74)	1.362(18)	C(69)-C(68)-H(68A)	120.7
C(73)-C(78)	1.394(17)	C(70)-C(69)-C(68)	121.4(18)
C(73)-P(4)	1.843(11)	C(70)-C(69)-H(69A)	119.3
C(74)-C(75)	1.425(18)	C(68)-C(69)-H(69A)	119.3
C(74)-H(74A)	0.9300	C(69)-C(70)-C(71)	122(2)
C(75)-C(76)	1.35(2)	C(69)-C(70)-H(70A)	118.9
C(75)-H(75A)	0.9300	C(71)-C(70)-H(70A)	118.9
C(76)-C(77)	1.38(2)	C(70)-C(71)-C(72)	117.8(19)
C(76)-H(76A)	0.9300	C(70)-C(71)-H(71A)	121.1
C(77)-C(78)	1.368(18)	C(72)-C(71)-H(71A)	121.1
C(77)-H(77A)	0.9300	C(67)-C(72)-C(71)	121.6(16)
C(78)-H(78A)	0.9300	C(67)-C(72)-H(72A)	119.2
C(79)-C(80)	1.403(18)	C(71)-C(72)-H(72A)	119.2
C(79)-C(84)	1.442(16)	C(74)-C(73)-C(78)	118.7(11)
C(79)-P(4)	1.805(13)	C(74)-C(73)-P(4)	122.2(11)
C(80)-C(81)	1.354(19)	C(78)-C(73)-P(4)	119.0(10)
C(80)-H(80A)	0.9300	C(73)-C(74)-C(75)	120.4(15)
C(81)-C(82)	1.38(2)	C(73)-C(74)-H(74A)	119.8
C(81)-H(81A)	0.9300	C(75)-C(74)-H(74A)	119.8
C(82)-C(83)	1.37(2)	C(76)-C(75)-C(74)	118.3(17)
C(82)-H(82A)	0.9300	C(76)-C(75)-H(75A)	120.8
C(83)-C(84)	1.392(18)	C(74)-C(75)-H(75A)	120.9
C(83)-H(83A)	0.9300	C(75)-C(76)-C(77)	122.5(15)
C(84)-H(84A)	0.9300	C(75)-C(76)-H(76A)	118.8
C(85)-C(90)	1.370(17)	C(77)-C(76)-H(76A)	118.8
C(85)-C(86)	1.414(18)	C(78)-C(77)-C(76)	118.1(17)
C(85)-P(4)	1.799(14)	C(78)-C(77)-H(77A)	121.0
C(86)-C(87)	1.34(2)	C(76)-C(77)-H(77A)	121.0

C(86)-H(86A)	0.9300	C(77)-C(78)-C(73)	121.8(15)
C(87)-C(88)	1.37(2)	C(77)-C(78)-H(78A)	119.1
C(87)-H(87A)	0.9300	C(73)-C(78)-H(78A)	119.1
C(88)-C(89)	1.35(2)	C(80)-C(79)-C(84)	117.2(12)
C(88)-H(88A)	0.9300	C(80)-C(79)-P(4)	117.3(11)
C(89)-C(90)	1.42(2)	C(84)-C(79)-P(4)	125.5(10)
C(89)-H(89A)	0.9300	C(81)-C(80)-C(79)	121.8(15)
C(90)-H(90A)	0.9300	C(81)-C(80)-H(80A)	119.1
C(91)-C(95)	1.23(11)	C(79)-C(80)-H(80A)	119.1
C(91)-C(94)	1.32(12)	C(80)-C(81)-C(82)	122.3(17)
C(91)-H(91A)	0.9700	C(80)-C(81)-H(81A)	118.9
C(91)-H(91B)	0.9700	C(82)-C(81)-H(81A)	118.9
C(92)-C(94)	1.57(7)	C(83)-C(82)-C(81)	116.9(16)
C(92)-C(93)	1.65(5)	C(83)-C(82)-H(82A)	121.6
C(92)-H(92A)	0.9700	C(81)-C(82)-H(82A)	121.6
C(92)-H(92B)	0.9700	C(82)-C(83)-C(84)	124.3(15)
C(93)-C(95)	1.51(6)	C(82)-C(83)-H(83A)	117.8
C(93)-H(93A)	0.9700	C(84)-C(83)-H(83A)	117.8
C(93)-H(93B)	0.9700	C(83)-C(84)-C(79)	117.5(13)
C(94)-H(94A)	0.9700	C(83)-C(84)-H(84A)	121.3
C(94)-H(94B)	0.9700	C(79)-C(84)-H(84A)	121.3
C(95)-H(95A)	0.9700	C(90)-C(85)-C(86)	118.5(14)
C(95)-H(95B)	0.9700	C(90)-C(85)-P(4)	118.9(11)
P(1)-Pt(1)	2.297(3)	C(86)-C(85)-P(4)	122.6(11)
P(2)-Pt(1)	2.287(3)	C(87)-C(86)-C(85)	120.2(16)
P(3)-Pt(2)	2.299(3)	C(87)-C(86)-H(86A)	119.9
P(4)-Pt(2)	2.287(3)	C(85)-C(86)-H(86A)	119.9
S(1)-Pt(1)	2.351(3)	C(86)-C(87)-C(88)	121.5(18)
S(2)-Pt(1)	2.345(3)	C(86)-C(87)-H(87A)	119.3
S(3)-Pt(2)	2.361(4)	C(88)-C(87)-H(87A)	119.2
S(4)-Pt(2)	2.333(3)	C(89)-C(88)-C(87)	120.6(18)
C(2)-C(1)-S(1)	113.4(9)	C(89)-C(88)-H(88A)	119.7
C(2)-C(1)-H(1B)	108.9	C(87)-C(88)-H(88A)	119.7
S(1)-C(1)-H(1B)	108.9	C(88)-C(89)-C(90)	119.2(17)
C(2)-C(1)-H(1A)	108.9	C(88)-C(89)-H(89A)	120.4
S(1)-C(1)-H(1A)	108.9	C(90)-C(89)-H(89A)	120.4
H(1B)-C(1)-H(1A)	107.7	C(85)-C(90)-C(89)	120.0(16)
C(7)-C(2)-C(1)	110.3(10)	C(85)-C(90)-H(90A)	120.0
C(7)-C(2)-C(3)	110.6(12)	C(89)-C(90)-H(90A)	120.0
C(1)-C(2)-C(3)	110.8(9)	C(95)-C(91)-C(94)	111(6)
C(7)-C(2)-C(4)	107.5(11)	C(95)-C(91)-H(91A)	109.4
C(1)-C(2)-C(4)	107.5(11)	C(94)-C(91)-H(91A)	109.0
C(3)-C(2)-C(4)	110.0(10)	C(95)-C(91)-H(91B)	109.4
C(2)-C(3)-S(2)	117.7(9)	C(94)-C(91)-H(91B)	109.6
C(2)-C(3)-H(3B)	107.9	H(91A)-C(91)-H(91B)	108.1
S(2)-C(3)-H(3B)	107.9	C(94)-C(92)-C(93)	98(4)
C(2)-C(3)-H(3A)	107.9	C(94)-C(92)-H(92A)	112.2
S(2)-C(3)-H(3A)	107.9	C(93)-C(92)-H(92A)	112.0
H(3B)-C(3)-H(3A)	107.2	C(94)-C(92)-H(92B)	112.4
O(3)-C(4)-O(4)	127.5(15)	C(93)-C(92)-H(92B)	112.1
O(3)-C(4)-C(2)	124.6(13)	H(92A)-C(92)-H(92B)	109.8
O(4)-C(4)-C(2)	107.9(12)	C(95)-C(93)-C(92)	99(4)
O(4)-C(5)-C(6)	104.8(14)	C(95)-C(93)-H(93A)	111.7
O(4)-C(5)-H(5A)	110.8	C(92)-C(93)-H(93A)	112.0
C(6)-C(5)-H(5A)	110.8	C(95)-C(93)-H(93B)	111.9

O(4)-C(5)-H(5B)	110.8	C(92)-C(93)-H(93B)	112.1
C(6)-C(5)-H(5B)	110.8	H(93A)-C(93)-H(93B)	109.6
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.9	C(91)-C(94)-C(92)	111(6)
C(5)-C(6)-H(6A)	109.5	C(91)-C(94)-H(94A)	109.9
C(5)-C(6)-H(6B)	109.5	C(92)-C(94)-H(94A)	109.5
H(6A)-C(6)-H(6B)	109.5	C(91)-C(94)-H(94B)	109.6
C(5)-C(6)-H(6C)	109.5	C(92)-C(94)-H(94B)	109.2
H(6A)-C(6)-H(6C)	109.5	H(94A)-C(94)-H(94B)	108.1
H(6B)-C(6)-H(6C)	109.5	C(91)-C(95)-C(93)	114(5)
O(1)-C(7)-O(2)	124.6(15)	C(91)-C(95)-H(95A)	108.8
O(1)-C(7)-C(2)	126.8(16)	C(93)-C(95)-H(95A)	108.9
O(2)-C(7)-C(2)	108.6(14)	C(91)-C(95)-H(95B)	108.7
O(2)-C(8)-C(9)	109.3(17)	C(93)-C(95)-H(95B)	108.6
O(2)-C(8)-H(8B)	109.8	H(95A)-C(95)-H(95B)	107.6
C(9)-C(8)-H(8B)	109.8	C(7)-O(2)-C(8)	117.3(13)
O(2)-C(8)-H(8A)	109.9	C(4)-O(4)-C(5)	114.0(12)
C(9)-C(8)-H(8A)	109.9	C(49)-O(6)-C(51)	114.8(16)
H(8B)-C(8)-H(8A)	108.3	C(50)-O(8)-C(53)	117.2(13)
C(8)-C(9)-H(9A)	109.5	C(34)-P(1)-C(40)	107.9(6)
C(8)-C(9)-H(9B)	109.5	C(34)-P(1)-C(28)	102.1(6)
H(9A)-C(9)-H(9B)	109.5	C(40)-P(1)-C(28)	99.8(6)
C(8)-C(9)-H(9C)	109.4	C(34)-P(1)-Pt(1)	111.2(4)
H(9A)-C(9)-H(9C)	109.5	C(40)-P(1)-Pt(1)	112.4(4)
H(9B)-C(9)-H(9C)	109.5	C(28)-P(1)-Pt(1)	122.0(3)
C(15)-C(10)-C(11)	119.8(10)	C(22)-P(2)-C(16)	107.2(6)
C(15)-C(10)-P(2)	122.9(9)	C(22)-P(2)-C(10)	102.2(5)
C(11)-C(10)-P(2)	117.3(9)	C(16)-P(2)-C(10)	100.2(5)
C(10)-C(11)-C(12)	119.2(14)	C(22)-P(2)-Pt(1)	112.1(4)
C(10)-C(11)-H(11A)	120.4	C(16)-P(2)-Pt(1)	115.3(4)
C(12)-C(11)-H(11A)	120.4	C(10)-P(2)-Pt(1)	118.3(4)
C(13)-C(12)-C(11)	121.1(15)	C(61)-P(3)-C(55)	108.0(6)
C(13)-C(12)-H(12A)	119.5	C(61)-P(3)-C(67)	100.1(6)
C(11)-C(12)-H(12A)	119.4	C(55)-P(3)-C(67)	101.3(6)
C(12)-C(13)-C(14)	120.1(14)	C(61)-P(3)-Pt(2)	111.0(4)
C(12)-C(13)-H(13A)	119.9	C(55)-P(3)-Pt(2)	114.9(4)
C(14)-C(13)-H(13A)	119.9	C(67)-P(3)-Pt(2)	119.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)	120.4(15)	C(85)-P(4)-C(79)	110.4(6)
C(13)-C(14)-H(14A)	119.8	C(85)-P(4)-C(73)	100.8(6)
C(15)-C(14)-H(14A)	119.8	C(79)-P(4)-C(73)	102.2(6)
C(10)-C(15)-C(14)	119.2(14)	C(85)-P(4)-Pt(2)	114.7(4)
C(10)-C(15)-H(15A)	120.4	C(79)-P(4)-Pt(2)	111.9(4)
C(14)-C(15)-H(15A)	120.4	C(73)-P(4)-Pt(2)	115.7(4)
C(17)-C(16)-C(21)	117.7(12)	C(1)-S(1)-Pt(1)	101.1(4)
C(17)-C(16)-P(2)	119.2(9)	C(3)-S(2)-Pt(1)	107.0(4)
C(21)-C(16)-P(2)	122.7(10)	C(46)-S(3)-Pt(2)	104.0(5)
C(16)-C(17)-C(18)	120.3(12)	C(48)-S(4)-Pt(2)	107.1(4)
C(16)-C(17)-H(17A)	119.9	P(2)-Pt(1)-P(1)	100.45(11)
C(18)-C(17)-H(17A)	119.9	P(2)-Pt(1)-S(2)	87.45(11)
C(19)-C(18)-C(17)	119.4(13)	P(1)-Pt(1)-S(2)	170.82(13)
C(19)-C(18)-H(18A)	120.3	P(2)-Pt(1)-S(1)	177.24(12)
C(17)-C(18)-H(18A)	120.3	P(1)-Pt(1)-S(1)	81.57(11)
C(20)-C(19)-C(18)	121.6(15)	S(2)-Pt(1)-S(1)	90.39(11)
C(20)-C(19)-H(19A)	119.2	P(4)-Pt(2)-P(3)	98.01(12)
C(18)-C(19)-H(19A)	119.2	P(4)-Pt(2)-S(4)	88.55(11)
C(19)-C(20)-C(21)	118.5(15)	P(3)-Pt(2)-S(4)	173.22(13)

C(19)-C(20)-H(20A)	120.8	P(4)-Pt(2)-S(3)	178.34(14)
C(21)-C(20)-H(20A)	120.8	P(3)-Pt(2)-S(3)	83.42(12)
C(20)-C(21)-C(16)	122.3(14)	S(4)-Pt(2)-S(3)	90.05(12)
C(20)-C(21)-H(21A)	118.8		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für I0197. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	55(7)	55(8)	50(8)	-4(6)	16(6)	-21(6)
C(2)	44(6)	54(8)	51(8)	-10(7)	-5(5)	-9(6)
C(3)	31(5)	61(9)	52(8)	6(7)	-3(5)	-1(5)
C(4)	76(10)	57(10)	49(9)	-8(7)	1(7)	-14(8)
C(5)	85(11)	102(13)	101(13)	28(10)	15(10)	49(10)
C(6)	64(11)	180(20)	150(20)	11(15)	28(12)	32(11)
C(7)	71(8)	48(10)	58(9)	-3(9)	4(7)	5(8)
C(8)	155(17)	149(18)	29(8)	-23(10)	-3(9)	-13(13)
C(9)	115(19)	580(70)	180(30)	-100(40)	-42(18)	90(30)
C(10)	32(5)	64(9)	50(7)	5(6)	15(5)	0(5)
C(11)	45(7)	85(11)	69(9)	24(8)	16(6)	8(6)
C(12)	64(9)	106(14)	63(10)	21(9)	19(7)	-15(8)
C(13)	47(8)	144(19)	97(13)	-5(12)	22(8)	10(10)
C(14)	70(10)	109(14)	99(14)	-14(11)	37(9)	28(9)
C(15)	47(7)	74(10)	82(11)	-10(8)	25(7)	16(6)
C(16)	40(6)	50(8)	42(7)	-3(6)	20(5)	-8(5)
C(17)	56(7)	74(10)	46(8)	5(7)	17(6)	-9(7)
C(18)	59(7)	65(12)	89(12)	-15(9)	11(8)	9(7)
C(19)	97(11)	52(11)	87(12)	22(9)	24(9)	15(8)
C(20)	97(11)	75(11)	79(11)	26(9)	32(9)	9(9)
C(21)	69(8)	74(10)	68(10)	10(8)	27(7)	19(7)
C(22)	33(6)	53(9)	52(8)	-10(7)	14(5)	-12(5)
C(23)	66(8)	82(11)	50(8)	1(8)	15(7)	-2(7)
C(24)	82(10)	87(13)	83(12)	-27(10)	4(8)	-34(9)
C(25)	115(12)	57(11)	85(12)	4(10)	14(10)	-34(9)
C(26)	86(10)	53(10)	115(15)	-20(10)	27(10)	-26(8)
C(27)	65(8)	63(10)	92(12)	-2(9)	29(8)	-7(7)
C(28)	66(7)	39(9)	41(7)	8(6)	24(6)	-13(6)
C(29)	35(6)	68(10)	52(8)	-3(8)	7(5)	-5(6)
C(30)	58(8)	100(13)	73(11)	-17(10)	14(8)	-30(9)
C(31)	75(10)	118(15)	77(12)	-11(11)	-32(8)	21(10)
C(32)	94(12)	115(15)	100(15)	23(12)	-14(10)	39(10)
C(33)	66(8)	69(10)	63(10)	11(8)	-1(7)	16(7)
C(34)	46(6)	52(8)	63(9)	-3(7)	10(6)	8(6)
C(35)	64(9)	109(14)	61(10)	-12(9)	15(7)	-3(8)
C(36)	73(10)	97(14)	129(16)	-40(13)	12(10)	-7(9)
C(37)	82(11)	101(15)	144(18)	-39(15)	33(11)	31(11)
C(38)	102(13)	143(19)	97(14)	-7(14)	60(12)	25(13)
C(39)	95(10)	76(11)	90(12)	-11(9)	63(10)	14(8)
C(40)	52(7)	61(9)	50(8)	3(7)	24(6)	-5(6)
C(41)	57(7)	61(9)	50(8)	16(7)	10(6)	-6(6)
C(42)	60(8)	73(11)	81(11)	5(8)	20(8)	-19(7)
C(43)	89(10)	47(9)	59(9)	0(7)	16(7)	-5(7)
C(44)	65(8)	74(11)	84(11)	12(9)	26(8)	8(8)
C(45)	38(6)	79(11)	56(8)	18(7)	14(6)	2(6)

C(46)	97(11)	84(12)	57(9)	-31(8)	-18(8)	51(9)
C(47)	43(6)	47(9)	85(11)	-15(8)	-5(7)	-1(6)
C(48)	42(6)	55(8)	73(9)	-11(8)	4(6)	5(6)
C(49)	62(8)	71(12)	55(9)	-3(9)	17(7)	-5(8)
C(50)	108(13)	45(10)	61(10)	8(8)	-7(9)	9(9)
C(51)	220(30)	200(30)	102(18)	70(18)	83(19)	60(20)
C(52)	410(60)	430(60)	260(40)	190(40)	210(50)	270(50)
C(53)	83(12)	128(16)	90(13)	2(11)	-1(10)	-37(10)
C(54)	75(11)	163(19)	160(20)	-39(15)	6(12)	-53(11)
C(55)	54(7)	49(8)	62(9)	-8(7)	18(7)	1(6)
C(56)	80(9)	57(10)	65(10)	-3(7)	31(8)	-3(7)
C(57)	100(11)	49(10)	82(11)	-9(8)	22(9)	5(8)
C(58)	96(11)	62(11)	73(10)	14(8)	32(9)	30(9)
C(59)	56(8)	76(11)	81(11)	-3(9)	25(7)	18(7)
C(60)	55(7)	67(10)	65(9)	-7(7)	18(7)	6(6)
C(61)	51(7)	66(9)	52(8)	17(7)	21(6)	4(6)
C(62)	92(10)	46(9)	87(11)	13(8)	28(9)	24(8)
C(63)	79(10)	69(12)	125(15)	32(11)	5(9)	15(9)
C(64)	58(9)	131(18)	160(20)	106(15)	0(10)	-3(10)
C(65)	98(13)	146(19)	133(18)	70(15)	62(13)	21(13)
C(66)	100(12)	91(13)	105(14)	19(10)	49(11)	26(9)
C(67)	50(6)	47(8)	37(7)	-8(7)	9(5)	17(6)
C(68)	47(7)	95(12)	64(10)	-30(8)	22(7)	-15(7)
C(69)	64(9)	108(14)	92(14)	-34(11)	20(9)	-21(9)
C(70)	67(10)	137(19)	84(14)	-8(13)	5(9)	-14(11)
C(71)	62(9)	150(20)	58(11)	0(12)	4(8)	24(11)
C(72)	62(8)	65(10)	87(12)	-22(9)	30(9)	7(7)
C(73)	53(7)	67(9)	49(8)	-7(7)	12(6)	-8(7)
C(74)	59(8)	84(11)	99(13)	-17(9)	24(8)	1(7)
C(75)	56(9)	154(19)	121(16)	-53(13)	35(10)	9(10)
C(76)	72(11)	170(20)	95(14)	-10(14)	41(10)	-28(13)
C(77)	68(10)	137(17)	107(15)	20(13)	34(10)	-26(10)
C(78)	49(7)	85(11)	67(9)	8(8)	16(7)	-7(7)
C(79)	46(7)	61(9)	47(8)	-4(7)	23(6)	-4(6)
C(80)	67(8)	87(12)	59(9)	3(9)	18(7)	3(8)
C(81)	90(10)	54(9)	92(12)	-15(9)	38(9)	-13(8)
C(82)	109(12)	56(12)	110(15)	-35(12)	46(12)	-30(10)
C(83)	78(9)	95(13)	63(10)	-33(10)	13(8)	-39(9)
C(84)	48(6)	71(9)	46(7)	4(7)	10(6)	-5(6)
C(85)	47(7)	56(9)	53(8)	-13(7)	7(6)	-4(6)
C(86)	103(11)	67(11)	56(10)	-3(9)	14(8)	0(8)
C(87)	156(17)	82(14)	73(12)	-4(11)	-21(11)	3(12)
C(88)	134(15)	68(15)	117(18)	12(13)	-2(13)	31(10)
C(89)	114(13)	61(13)	128(17)	6(13)	50(13)	25(9)
C(90)	67(8)	54(10)	87(11)	-5(8)	27(8)	3(7)
C(91)	110(30)	800(200)	280(60)	-80(90)	110(30)	50(70)
C(92)	180(30)	330(60)	290(50)	190(50)	120(40)	140(40)
C(93)	130(20)	170(40)	500(90)	-120(50)	70(40)	30(20)
C(94)	200(40)	380(90)	580(140)	-320(100)	160(60)	-90(50)
C(95)	330(60)	300(70)	350(80)	240(70)	170(60)	100(50)
O(1)	96(7)	53(7)	82(8)	-7(6)	10(6)	-4(5)
O(2)	135(9)	73(8)	48(6)	-9(6)	-3(6)	-13(6)
O(3)	84(7)	66(7)	98(8)	-7(6)	7(6)	6(6)
O(4)	62(5)	59(6)	83(7)	-2(5)	9(5)	6(4)
O(5)	92(7)	54(7)	106(9)	12(7)	3(6)	5(5)

O(6)	166(11)	101(9)	45(7)	5(6)	16(7)	20(7)
O(7)	126(10)	76(9)	151(13)	15(8)	-20(8)	-14(7)
O(8)	74(6)	70(7)	67(6)	5(5)	-8(5)	-10(5)
P(1)	35(1)	60(2)	48(2)	3(2)	9(1)	2(1)
P(2)	38(2)	48(2)	47(2)	2(2)	10(1)	0(1)
P(3)	43(2)	57(2)	45(2)	-2(2)	14(1)	6(1)
P(4)	43(2)	50(2)	49(2)	-10(2)	14(2)	-8(1)
S(1)	49(2)	79(2)	45(2)	-5(2)	10(2)	-3(2)
S(2)	36(1)	72(2)	58(2)	6(2)	9(1)	2(1)
S(3)	54(2)	139(4)	54(2)	-2(2)	14(2)	30(2)
S(4)	40(2)	94(3)	51(2)	-14(2)	9(1)	1(2)
Pt(1)	34(1)	50(1)	42(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
Pt(2)	35(1)	65(1)	45(1)	-4(1)	10(1)	6(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für I0197.

	x	y	z	U_{eq}
H(1B)	3203	503	8661	64
H(1A)	3228	272	8105	64
H(3B)	4448	1898	8124	61
H(3A)	3772	2255	8110	61
H(5A)	5432	-249	8277	118
H(5B)	5476	-438	8857	118
H(6A)	6128	873	8511	160
H(6B)	6455	76	8823	160
H(6C)	6135	769	9087	160
H(8B)	4257	724	10095	140
H(8A)	4271	1685	9938	140
H(9A)	5283	588	9897	372
H(9B)	5307	1094	10400	372
H(9C)	5302	1584	9896	372
H(11A)	3597	2537	6384	80
H(12A)	4558	2497	6165	93
H(13A)	4917	1280	5918	114
H(14A)	4330	49	5868	108
H(15A)	3321	81	6014	80
H(17A)	1950	2909	6508	70
H(18A)	1520	4091	6017	87
H(19A)	1620	4223	5203	95
H(20A)	2112	3196	4855	99
H(21A)	2506	2016	5329	83
H(23A)	1801	823	5332	79
H(24A)	1259	-405	5029	105
H(25A)	1283	-1532	5539	106
H(26A)	1919	-1495	6385	102
H(27A)	2471	-287	6700	86
H(29A)	980	456	6230	64
H(30A)	284	700	5385	93
H(31A)	-311	1979	5247	121
H(32A)	-128	2971	5871	133
H(33A)	645	2827	6640	84
H(35A)	1773	3146	7364	94
H(36A)	1443	4155	7851	124

H(37A)	775	3832	8330	131
H(38A)	440	2510	8337	129
H(39A)	741	1444	7878	96
H(41A)	301	564	7042	68
H(42A)	-2	-768	7209	86
H(43A)	753	-1811	7564	79
H(44A)	1834	-1461	7750	88
H(45A)	2149	-140	7583	69
H(46B)	8436	72	8065	105
H(46A)	8404	-137	8622	105
H(48A)	8868	-1955	8016	71
H(48B)	9538	-1605	8014	71
H(51B)	9603	-1729	9796	200
H(51A)	9794	-826	10032	200
H(52C)	8920	-619	10136	406
H(52B)	9070	-1576	10285	406
H(52A)	8597	-1340	9752	406
H(53B)	10807	154	8332	127
H(53A)	10734	484	8859	127
H(54C)	11287	-745	9235	165
H(54B)	11704	-93	9030	165
H(54A)	11439	-911	8711	165
H(56A)	7070	487	7506	79
H(57A)	6633	1794	7636	93
H(58A)	5522	1878	7502	90
H(59A)	4879	758	7201	84
H(60A)	5321	-520	7045	74
H(62A)	7050	-2801	7347	89
H(63A)	6775	-3935	7760	115
H(64A)	6012	-3846	8193	148
H(65A)	5506	-2563	8191	144
H(66A)	5746	-1415	7753	113
H(68A)	5912	-2675	6589	81
H(69A)	5197	-2949	5788	106
H(70A)	4831	-1899	5224	119
H(71A)	5180	-539	5387	112
H(72A)	5918	-228	6182	84
H(74A)	8434	-2374	6070	96
H(75A)	9468	-2356	5944	130
H(76A)	9916	-1079	5849	130
H(77A)	9473	182	6021	122
H(78A)	8471	156	6149	81
H(80A)	7646	-2820	6562	85
H(81A)	7204	-4058	6216	91
H(82A)	6513	-4121	5393	106
H(83A)	6191	-2868	4972	96
H(84A)	6611	-1566	5291	66
H(86A)	7265	-470	5239	92
H(87A)	6826	739	4846	137
H(88A)	6473	1782	5287	137
H(89A)	6637	1677	6153	117
H(90A)	7132	450	6585	82
H(91A)	7541	-1655	10633	480
H(91B)	6823	-1494	10328	480
H(92A)	7663	-1113	9336	307

H(92B)	6934	-855	9249	307
H(93A)	6649	-2304	9314	327
H(93B)	7364	-2567	9348	327
H(94A)	7880	-866	10188	450
H(94B)	7195	-461	10085	450
H(95A)	6917	-2657	10137	371
H(95B)	7651	-2566	10193	371

Komplex 21

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Komplex **21**.

Code	i0176		
Summenformel	C ₅₈ H ₅₀ N ₂ O ₂ P ₂ Pt S ₂		
Formelgewicht	1128.15		
Messtemperatur	153(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)		
Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 11.3328(10)$ Å	$\alpha = 98.983(7)^\circ$	
	$b = 14.7162(13)$ Å	$\beta = 92.568(7)^\circ$	
	$c = 15.1442(13)$ Å	$\gamma = 99.832(7)^\circ$	
Volumen	2451.4(4) Å ³		
Z	2		
Berechnete Dichte	1.528 g/cm ³		
Absorptionskoeffizient	3.058 1/mm		
$F(000)$	1136		
θ -Bereich der Datensammlung	1.42 \rightarrow 25.00°		
Indexbereich	-13 \rightarrow $h \rightarrow$ 12, -17 \rightarrow $k \rightarrow$ 17, -17 \rightarrow $l \rightarrow$ 17		
Gemessene Reflexe	15978		
Symmetrieunabh. Reflexe	8122 [$R_{int} = 0.0749$]		
Beobachtete Reflexe	5744		
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2		
Daten/Restraints/Parameter	8122 / 0 / 604		
S (gegen F^2)	0.864		
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0435$, $wR_2 = 0.0739$		
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0738$, $wR_2 = 0.0802$		
Restelektronendichte	0.933 und -1.132 e/Å ³		

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für I0176. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-1463(7)	5828(5)	3247(6)	42(2)
C(2)	-808(7)	5404(6)	3943(6)	44(2)
C(3)	300(7)	5016(6)	3584(6)	40(2)
C(4)	-1662(8)	4705(6)	4320(6)	43(2)
C(5)	-3514(7)	4483(6)	5002(6)	40(2)
C(6)	-4280(8)	3840(6)	4404(7)	48(2)
C(7)	-5212(8)	3256(7)	4735(8)	63(3)

C(8)	-5336(8)	3397(7)	5676(7)	54(3)
C(9)	-4609(8)	4077(7)	6226(7)	59(3)
C(10)	-3673(8)	4625(6)	5905(6)	49(2)
C(11)	-7453(8)	1482(7)	6151(7)	55(3)
C(12)	-7855(11)	603(8)	5692(8)	75(4)
C(13)	-8718(10)	-15(7)	6011(8)	69(3)
C(14)	-9148(8)	251(7)	6817(7)	53(3)
C(15)	-8757(8)	1129(7)	7299(7)	58(3)
C(16)	-7888(8)	1756(6)	6962(7)	53(2)
C(17)	-1227(6)	1518(5)	695(6)	32(2)
C(18)	-1456(7)	1343(5)	-224(6)	38(2)
C(19)	-2066(7)	468(5)	-658(6)	42(2)
C(20)	-2412(7)	-230(6)	-168(7)	46(2)
C(21)	-2167(7)	-72(5)	740(6)	40(2)
C(22)	-1583(7)	795(5)	1181(6)	35(2)
C(23)	600(6)	3019(5)	490(5)	30(2)
C(24)	1266(7)	2408(6)	43(6)	37(2)
C(25)	2066(7)	2676(5)	-565(6)	37(2)
C(26)	2182(7)	3570(5)	-769(5)	35(2)
C(27)	1514(7)	4178(5)	-365(5)	37(2)
C(28)	713(7)	3933(5)	278(5)	31(2)
C(29)	355(7)	2334(5)	2215(5)	33(2)
C(30)	1293(7)	1827(6)	2081(6)	44(2)
C(31)	1899(8)	1587(7)	2792(7)	55(3)
C(32)	1613(9)	1841(6)	3650(7)	57(3)
C(33)	684(10)	2316(6)	3794(6)	62(3)
C(34)	63(8)	2565(6)	3085(6)	42(2)
C(35)	-3815(6)	1931(5)	1597(5)	30(2)
C(36)	-4503(6)	1109(5)	1103(6)	37(2)
C(37)	-4793(7)	308(6)	1488(7)	46(2)
C(38)	-4408(8)	314(6)	2349(7)	49(2)
C(39)	-3753(9)	1109(6)	2852(6)	57(3)
C(40)	-3458(7)	1925(6)	2483(6)	40(2)
C(41)	-4667(6)	3597(5)	1410(5)	29(2)
C(42)	-5629(7)	3296(5)	1915(5)	36(2)
C(43)	-6561(7)	3781(6)	2048(6)	43(2)
C(44)	-6593(7)	4572(6)	1687(6)	43(2)
C(45)	-5665(7)	4896(5)	1177(6)	38(2)
C(46)	-4731(7)	4416(5)	1042(5)	34(2)
C(47)	-3532(7)	2832(5)	-33(5)	27(2)
C(48)	-4638(7)	2451(5)	-527(6)	38(2)
C(49)	-4744(8)	2353(6)	-1442(6)	46(2)
C(50)	-3742(9)	2653(6)	-1906(6)	48(2)
C(51)	-2673(8)	3070(6)	-1429(6)	42(2)
C(52)	-2567(7)	3155(5)	-504(5)	35(2)
C(53)	-3610(19)	1555(16)	5438(11)	124(7)
C(54)	-3914(17)	816(14)	5801(11)	134(8)
C(55)	-3074(13)	696(8)	6416(10)	86(4)
C(56)	-1972(13)	1206(13)	6635(10)	105(5)
C(57)	-1652(17)	1986(15)	6233(14)	150(8)
C(58)	-2480(30)	2139(11)	5609(13)	147(11)
N(1)	-6193(8)	2802(7)	6158(7)	69(3)
N(2)	-6611(7)	2056(7)	5675(7)	68(2)
O(1)	-2566(5)	5089(4)	4698(4)	49(2)
O(2)	-1593(5)	3895(4)	4340(4)	52(2)

P(1)	-476(2)	2671(1)	1294(1)	27(1)
P(2)	-3403(2)	3028(1)	1184(2)	27(1)
S(1)	-2538(2)	4956(1)	2507(1)	30(1)
S(2)	318(2)	4687(2)	2379(2)	34(1)
Pt(1)	-1562(1)	3799(1)	1816(1)	23(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für I0176.

C(1)-C(2)	1.532(12)	C(12)-C(11)-N(2)	113.5(9)
C(1)-S(1)	1.812(9)	C(16)-C(11)-N(2)	126.7(10)
C(1)-H(1B)	0.9900	C(11)-C(12)-C(13)	121.4(10)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(11)-C(12)-H(12A)	119.3
C(2)-C(4)	1.487(11)	C(13)-C(12)-H(12A)	119.3
C(2)-C(3)	1.551(10)	C(14)-C(13)-C(12)	119.1(10)
C(2)-H(2A)	1.0000	C(14)-C(13)-H(13A)	120.5
C(3)-S(2)	1.815(9)	C(12)-C(13)-H(13A)	120.5
C(3)-H(3B)	0.9900	C(13)-C(14)-C(15)	121.0(9)
C(3)-H(3A)	0.9900	C(13)-C(14)-H(14A)	119.5
C(4)-O(2)	1.212(9)	C(15)-C(14)-H(14A)	119.5
C(4)-O(1)	1.359(9)	C(14)-C(15)-C(16)	119.4(9)
C(5)-C(6)	1.360(12)	C(14)-C(15)-H(15A)	120.3
C(5)-C(10)	1.375(12)	C(16)-C(15)-H(15A)	120.3
C(5)-O(1)	1.417(9)	C(11)-C(16)-C(15)	119.3(9)
C(6)-C(7)	1.405(12)	C(11)-C(16)-H(16A)	120.4
C(6)-H(6A)	0.9500	C(15)-C(16)-H(16A)	120.4
C(7)-C(8)	1.425(14)	C(18)-C(17)-C(22)	118.7(7)
C(7)-H(7A)	0.9500	C(18)-C(17)-P(1)	121.8(6)
C(8)-C(9)	1.330(14)	C(22)-C(17)-P(1)	119.5(6)
C(8)-N(1)	1.489(11)	C(17)-C(18)-C(19)	120.5(7)
C(9)-C(10)	1.374(11)	C(17)-C(18)-H(18A)	119.7
C(9)-H(9A)	0.9500	C(19)-C(18)-H(18A)	119.7
C(10)-H(10A)	0.9500	C(20)-C(19)-C(18)	119.7(8)
C(11)-C(12)	1.361(15)	C(20)-C(19)-H(19A)	120.1
C(11)-C(16)	1.373(13)	C(18)-C(19)-H(19A)	120.1
C(11)-N(2)	1.456(11)	C(21)-C(20)-C(19)	120.3(8)
C(12)-C(13)	1.376(13)	C(21)-C(20)-H(20A)	119.8
C(12)-H(12A)	0.9500	C(19)-C(20)-H(20A)	119.8
C(13)-C(14)	1.360(14)	C(20)-C(21)-C(22)	120.6(8)
C(13)-H(13A)	0.9500	C(20)-C(21)-H(21A)	119.7
C(14)-C(15)	1.371(14)	C(22)-C(21)-H(21A)	119.7
C(14)-H(14A)	0.9500	C(21)-C(22)-C(17)	120.1(8)
C(15)-C(16)	1.402(12)	C(21)-C(22)-H(22A)	120.0
C(15)-H(15A)	0.9500	C(17)-C(22)-H(22A)	120.0
C(16)-H(16A)	0.9500	C(24)-C(23)-C(28)	118.5(6)
C(17)-C(18)	1.379(11)	C(24)-C(23)-P(1)	122.6(5)
C(17)-C(22)	1.401(9)	C(28)-C(23)-P(1)	118.8(5)
C(17)-P(1)	1.839(8)	C(25)-C(24)-C(23)	122.0(7)
C(18)-C(19)	1.401(11)	C(25)-C(24)-H(24A)	119.0
C(18)-H(18A)	0.9500	C(23)-C(24)-H(24A)	119.0
C(19)-C(20)	1.373(11)	C(24)-C(25)-C(26)	119.5(7)
C(19)-H(19A)	0.9500	C(24)-C(25)-H(25A)	120.3
C(20)-C(21)	1.366(12)	C(26)-C(25)-H(25A)	120.3
C(20)-H(20A)	0.9500	C(27)-C(26)-C(25)	120.0(6)
C(21)-C(22)	1.385(11)	C(27)-C(26)-H(26A)	120.0

C(21)-H(21A)	0.9500	C(25)-C(26)-H(26A)	120.0
C(22)-H(22A)	0.9500	C(26)-C(27)-C(28)	121.8(7)
C(23)-C(24)	1.386(10)	C(26)-C(27)-H(27A)	119.1
C(23)-C(28)	1.417(9)	C(28)-C(27)-H(27A)	119.1
C(23)-P(1)	1.829(7)	C(27)-C(28)-C(23)	118.1(7)
C(24)-C(25)	1.376(10)	C(27)-C(28)-H(28A)	121.0
C(24)-H(24A)	0.9500	C(23)-C(28)-H(28A)	121.0
C(25)-C(26)	1.383(10)	C(34)-C(29)-C(30)	117.1(8)
C(25)-H(25A)	0.9500	C(34)-C(29)-P(1)	120.2(6)
C(26)-C(27)	1.360(10)	C(30)-C(29)-P(1)	122.7(6)
C(26)-H(26A)	0.9500	C(31)-C(30)-C(29)	121.0(9)
C(27)-C(28)	1.407(9)	C(31)-C(30)-H(30A)	119.5
C(27)-H(27A)	0.9500	C(29)-C(30)-H(30A)	119.5
C(28)-H(28A)	0.9500	C(32)-C(31)-C(30)	121.0(9)
C(29)-C(34)	1.378(11)	C(32)-C(31)-H(31A)	119.5
C(29)-C(30)	1.404(10)	C(30)-C(31)-H(31A)	119.5
C(29)-P(1)	1.827(8)	C(33)-C(32)-C(31)	119.0(9)
C(30)-C(31)	1.376(12)	C(33)-C(32)-H(32A)	120.5
C(30)-H(30A)	0.9500	C(31)-C(32)-H(32A)	120.5
C(31)-C(32)	1.363(13)	C(32)-C(33)-C(34)	120.9(9)
C(31)-H(31A)	0.9500	C(32)-C(33)-H(33A)	119.6
C(32)-C(33)	1.367(13)	C(34)-C(33)-H(33A)	119.6
C(32)-H(32A)	0.9500	C(29)-C(34)-C(33)	121.1(9)
C(33)-C(34)	1.388(13)	C(29)-C(34)-H(34A)	119.4
C(33)-H(33A)	0.9500	C(33)-C(34)-H(34A)	119.4
C(34)-H(34A)	0.9500	C(40)-C(35)-C(36)	118.0(7)
C(35)-C(40)	1.386(11)	C(40)-C(35)-P(2)	116.7(6)
C(35)-C(36)	1.405(11)	C(36)-C(35)-P(2)	125.2(6)
C(35)-P(2)	1.817(7)	C(37)-C(36)-C(35)	120.8(8)
C(36)-C(37)	1.392(10)	C(37)-C(36)-H(36A)	119.6
C(36)-H(36A)	0.9500	C(35)-C(36)-H(36A)	119.6
C(37)-C(38)	1.355(13)	C(38)-C(37)-C(36)	120.0(8)
C(37)-H(37A)	0.9500	C(38)-C(37)-H(37A)	120.0
C(38)-C(39)	1.370(13)	C(36)-C(37)-H(37A)	120.0
C(38)-H(38A)	0.9500	C(37)-C(38)-C(39)	120.4(8)
C(39)-C(40)	1.398(10)	C(37)-C(38)-H(38A)	119.8
C(39)-H(39A)	0.9500	C(39)-C(38)-H(38A)	119.8
C(40)-H(40A)	0.9500	C(38)-C(39)-C(40)	120.7(9)
C(41)-C(42)	1.409(9)	C(38)-C(39)-H(39A)	119.7
C(41)-C(46)	1.415(10)	C(40)-C(39)-H(39A)	119.7
C(41)-P(2)	1.799(7)	C(35)-C(40)-C(39)	120.0(8)
C(42)-C(43)	1.378(11)	C(35)-C(40)-H(40A)	120.0
C(42)-H(42A)	0.9500	C(39)-C(40)-H(40A)	120.0
C(43)-C(44)	1.366(12)	C(42)-C(41)-C(46)	115.9(6)
C(43)-H(43A)	0.9500	C(42)-C(41)-P(2)	126.0(6)
C(44)-C(45)	1.395(10)	C(46)-C(41)-P(2)	118.2(5)
C(44)-H(44A)	0.9500	C(43)-C(42)-C(41)	121.6(7)
C(45)-C(46)	1.375(10)	C(43)-C(42)-H(42A)	119.2
C(45)-H(45A)	0.9500	C(41)-C(42)-H(42A)	119.2
C(46)-H(46A)	0.9500	C(44)-C(43)-C(42)	121.1(7)
C(47)-C(52)	1.389(9)	C(44)-C(43)-H(43A)	119.5
C(47)-C(48)	1.411(11)	C(42)-C(43)-H(43A)	119.5
C(47)-P(2)	1.815(8)	C(43)-C(44)-C(45)	119.5(7)
C(48)-C(49)	1.368(12)	C(43)-C(44)-H(44A)	120.2
C(48)-H(48A)	0.9500	C(45)-C(44)-H(44A)	120.2

C(49)-C(50)	1.405(11)	C(46)-C(45)-C(44)	119.7(7)
C(49)-H(49A)	0.9500	C(46)-C(45)-H(45A)	120.1
C(50)-C(51)	1.377(13)	C(44)-C(45)-H(45A)	120.1
C(50)-H(50A)	0.9500	C(45)-C(46)-C(41)	122.2(6)
C(51)-C(52)	1.384(11)	C(45)-C(46)-H(46A)	118.9
C(51)-H(51A)	0.9500	C(41)-C(46)-H(46A)	118.9
C(52)-H(52A)	0.9500	C(52)-C(47)-C(48)	117.6(7)
C(53)-C(54)	1.30(2)	C(52)-C(47)-P(2)	120.4(6)
C(53)-C(58)	1.40(3)	C(48)-C(47)-P(2)	121.7(5)
C(53)-H(53A)	0.9500	C(49)-C(48)-C(47)	121.4(7)
C(54)-C(55)	1.35(2)	C(49)-C(48)-H(48A)	119.3
C(54)-H(54A)	0.9500	C(47)-C(48)-H(48A)	119.3
C(55)-C(56)	1.341(18)	C(48)-C(49)-C(50)	119.9(9)
C(55)-H(55A)	0.9500	C(48)-C(49)-H(49A)	120.1
C(56)-C(57)	1.38(2)	C(50)-C(49)-H(49A)	120.1
C(56)-H(56A)	0.9500	C(51)-C(50)-C(49)	119.3(8)
C(57)-C(58)	1.37(3)	C(51)-C(50)-H(50A)	120.3
C(57)-H(57A)	0.9500	C(49)-C(50)-H(50A)	120.3
C(58)-H(58A)	0.9500	C(50)-C(51)-C(52)	120.5(7)
N(1)-N(2)	1.227(11)	C(50)-C(51)-H(51A)	119.7
P(1)-Pt(1)	2.297(2)	C(52)-C(51)-H(51A)	119.7
P(2)-Pt(1)	2.287(2)	C(51)-C(52)-C(47)	121.2(8)
S(1)-Pt(1)	2.326(2)	C(51)-C(52)-H(52A)	119.4
S(2)-Pt(1)	2.348(2)	C(47)-C(52)-H(52A)	119.4
C(2)-C(1)-S(1)	112.3(6)	C(54)-C(53)-C(58)	123.5(18)
C(2)-C(1)-H(1B)	109.1	C(54)-C(53)-H(53A)	118.3
S(1)-C(1)-H(1B)	109.1	C(58)-C(53)-H(53A)	118.3
C(2)-C(1)-H(1A)	109.1	C(53)-C(54)-C(55)	113.7(19)
S(1)-C(1)-H(1A)	109.1	C(53)-C(54)-H(54A)	123.2
H(1B)-C(1)-H(1A)	107.9	C(55)-C(54)-H(54A)	123.1
C(4)-C(2)-C(1)	110.7(7)	C(56)-C(55)-C(54)	127.9(15)
C(4)-C(2)-C(3)	113.1(7)	C(56)-C(55)-H(55A)	116.1
C(1)-C(2)-C(3)	112.8(7)	C(54)-C(55)-H(55A)	116.1
C(4)-C(2)-H(2A)	106.6	C(55)-C(56)-C(57)	117.7(15)
C(1)-C(2)-H(2A)	106.6	C(55)-C(56)-H(56A)	121.1
C(3)-C(2)-H(2A)	106.6	C(57)-C(56)-H(56A)	121.2
C(2)-C(3)-S(2)	117.5(6)	C(58)-C(57)-C(56)	116.3(17)
C(2)-C(3)-H(3B)	107.9	C(58)-C(57)-H(57A)	121.8
S(2)-C(3)-H(3B)	107.9	C(56)-C(57)-H(57A)	121.8
C(2)-C(3)-H(3A)	107.9	C(57)-C(58)-C(53)	120.6(16)
S(2)-C(3)-H(3A)	107.9	C(57)-C(58)-H(58A)	119.7
H(3B)-C(3)-H(3A)	107.2	C(53)-C(58)-H(58A)	119.7
O(2)-C(4)-O(1)	121.1(7)	N(2)-N(1)-C(8)	110.6(9)
O(2)-C(4)-C(2)	127.4(8)	N(1)-N(2)-C(11)	110.2(10)
O(1)-C(4)-C(2)	111.5(7)	C(4)-O(1)-C(5)	117.7(6)
C(6)-C(5)-C(10)	122.3(7)	C(29)-P(1)-C(23)	107.7(3)
C(6)-C(5)-O(1)	120.2(7)	C(29)-P(1)-C(17)	100.9(3)
C(10)-C(5)-O(1)	117.3(8)	C(23)-P(1)-C(17)	100.7(3)
C(5)-C(6)-C(7)	118.3(9)	C(29)-P(1)-Pt(1)	111.1(3)
C(5)-C(6)-H(6A)	120.8	C(23)-P(1)-Pt(1)	114.0(2)
C(7)-C(6)-H(6A)	120.8	C(17)-P(1)-Pt(1)	121.0(2)
C(6)-C(7)-C(8)	118.2(9)	C(41)-P(2)-C(47)	100.1(3)
C(6)-C(7)-H(7A)	120.9	C(41)-P(2)-C(35)	103.2(3)
C(8)-C(7)-H(7A)	120.9	C(47)-P(2)-C(35)	110.5(4)
C(9)-C(8)-C(7)	121.1(8)	C(41)-P(2)-Pt(1)	117.3(3)

C(9)-C(8)-N(1)	112.9(9)	C(47)-P(2)-Pt(1)	114.4(2)
C(7)-C(8)-N(1)	126.0(10)	C(35)-P(2)-Pt(1)	110.4(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.6(9)	C(1)-S(1)-Pt(1)	109.3(3)
C(8)-C(9)-H(9A)	119.7	C(3)-S(2)-Pt(1)	108.7(3)
C(10)-C(9)-H(9A)	119.7	P(2)-Pt(1)-P(1)	97.55(8)
C(9)-C(10)-C(5)	119.3(9)	P(2)-Pt(1)-S(1)	87.26(8)
C(9)-C(10)-H(10A)	120.4	P(1)-Pt(1)-S(1)	173.23(9)
C(5)-C(10)-H(10A)	120.3	P(2)-Pt(1)-S(2)	174.94(9)
C(12)-C(11)-C(16)	119.8(8)	P(1)-Pt(1)-S(2)	84.47(8)
C(12)-C(11)-N(2)	113.5(9)	S(1)-Pt(1)-S(2)	91.14(8)
C(16)-C(11)-N(2)	126.7(10)		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für I0176. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	43(5)	38(5)	43(6)	-1(4)	9(5)	7(4)
C(2)	39(5)	48(5)	41(6)	3(5)	-3(4)	1(4)
C(3)	38(5)	38(5)	37(5)	-6(4)	3(4)	-1(4)
C(4)	45(5)	45(5)	37(5)	6(4)	6(5)	3(4)
C(5)	33(4)	42(5)	42(6)	7(4)	4(4)	1(4)
C(6)	45(5)	53(5)	46(6)	9(5)	13(5)	11(5)
C(7)	34(5)	71(7)	73(8)	0(6)	-2(5)	-6(5)
C(8)	42(5)	59(6)	65(7)	25(6)	19(5)	8(5)
C(9)	54(6)	69(6)	57(7)	14(6)	26(6)	7(5)
C(10)	49(5)	53(5)	41(6)	4(5)	8(5)	1(4)
C(11)	47(5)	57(6)	72(8)	39(6)	20(5)	10(5)
C(12)	100(9)	61(7)	76(9)	24(7)	33(7)	30(6)
C(13)	98(9)	44(6)	66(8)	18(6)	12(7)	8(6)
C(14)	40(5)	62(6)	61(7)	29(6)	-5(5)	2(5)
C(15)	54(6)	71(7)	51(7)	10(6)	6(5)	13(5)
C(16)	45(5)	49(5)	61(7)	14(5)	-9(5)	-5(4)
C(17)	29(4)	28(4)	41(5)	6(4)	3(4)	11(3)
C(18)	41(5)	36(4)	35(5)	1(4)	-3(4)	9(4)
C(19)	40(5)	39(5)	41(5)	-5(4)	-9(4)	2(4)
C(20)	34(4)	36(5)	62(7)	-6(5)	-11(5)	5(4)
C(21)	37(4)	27(4)	56(6)	9(4)	-1(5)	5(3)
C(22)	37(4)	29(4)	38(5)	7(4)	5(4)	7(3)
C(23)	27(4)	35(4)	30(5)	4(4)	0(4)	9(3)
C(24)	37(4)	40(4)	41(5)	17(4)	7(4)	15(4)
C(25)	37(4)	37(4)	36(5)	2(4)	9(4)	7(4)
C(26)	35(4)	41(4)	27(5)	5(4)	11(4)	1(4)
C(27)	49(5)	29(4)	33(5)	8(4)	5(4)	3(4)
C(28)	34(4)	28(4)	31(5)	2(4)	4(4)	7(3)
C(29)	38(4)	29(4)	33(5)	12(4)	1(4)	1(3)
C(30)	43(5)	49(5)	46(6)	18(5)	0(4)	14(4)
C(31)	49(5)	53(6)	69(8)	31(6)	-11(5)	9(4)
C(32)	69(6)	43(5)	54(7)	16(5)	-36(6)	-6(5)
C(33)	111(9)	43(5)	31(5)	13(5)	-16(6)	9(6)
C(34)	55(5)	37(4)	31(5)	4(4)	5(5)	1(4)
C(35)	28(4)	23(4)	37(5)	4(4)	6(4)	2(3)
C(36)	33(4)	34(4)	45(5)	7(4)	4(4)	4(3)
C(37)	40(5)	34(4)	56(7)	4(5)	7(5)	-9(4)
C(38)	59(6)	30(5)	55(7)	13(5)	14(5)	-4(4)

C(39)	90(7)	47(5)	37(6)	21(5)	23(6)	3(5)
C(40)	37(4)	39(4)	42(6)	9(4)	6(4)	2(4)
C(41)	25(4)	34(4)	24(4)	1(4)	1(3)	4(3)
C(42)	36(4)	34(4)	36(5)	8(4)	5(4)	2(4)
C(43)	25(4)	52(5)	43(6)	-10(5)	10(4)	-3(3)
C(44)	29(4)	54(5)	48(6)	5(5)	0(4)	15(4)
C(45)	40(4)	41(4)	34(5)	7(4)	-1(4)	16(4)
C(46)	29(4)	46(5)	28(5)	8(4)	-1(4)	8(4)
C(47)	30(4)	26(4)	25(4)	2(3)	6(4)	9(3)
C(48)	36(4)	42(4)	35(5)	6(4)	3(4)	8(4)
C(49)	44(5)	47(5)	48(6)	8(5)	-6(5)	17(4)
C(50)	70(6)	54(5)	26(5)	2(4)	4(5)	33(5)
C(51)	48(5)	52(5)	32(5)	12(4)	11(5)	18(4)
C(52)	37(4)	35(4)	36(5)	11(4)	9(4)	12(3)
C(53)	175(18)	177(18)	63(10)	13(13)	14(13)	155(16)
C(54)	149(15)	202(19)	103(13)	73(14)	27(11)	132(15)
C(55)	93(9)	50(6)	118(12)	16(7)	29(9)	15(7)
C(56)	77(9)	174(16)	78(10)	36(11)	8(8)	48(10)
C(57)	117(14)	190(20)	122(16)	12(15)	59(13)	-42(13)
C(58)	330(40)	66(9)	66(12)	34(10)	73(19)	67(15)
N(1)	55(5)	70(6)	79(7)	1(6)	0(5)	18(5)
N(2)	52(5)	73(6)	77(7)	10(6)	-7(5)	11(5)
O(1)	43(3)	54(4)	46(4)	5(3)	15(3)	3(3)
O(2)	47(3)	55(4)	59(5)	19(3)	8(3)	14(3)
P(1)	27(1)	27(1)	27(1)	5(1)	1(1)	5(1)
P(2)	25(1)	30(1)	26(1)	5(1)	1(1)	3(1)
S(1)	29(1)	31(1)	30(1)	3(1)	5(1)	7(1)
S(2)	25(1)	37(1)	35(1)	-1(1)	3(1)	-1(1)
Pt(1)	22(1)	23(1)	24(1)	4(1)	3(1)	2(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für I0176.

	x	y	z	U_{eq}
H(1B)	-866	6145	2886	50
H(1A)	-1886	6306	3561	50
H(2A)	-497	5925	4450	53
H(3B)	373	4460	3861	48
H(3A)	1023	5495	3796	48
H(6A)	-4188	3787	3779	57
H(7A)	-5744	2780	4342	76
H(9A)	-4739	4185	6846	71
H(10A)	-3140	5096	6303	59
H(12A)	-7532	412	5139	90
H(13A)	-9009	-619	5673	83
H(14A)	-9728	-178	7049	64
H(15A)	-9073	1310	7857	70
H(16A)	-7603	2364	7292	64
H(18A)	-1198	1821	-565	45
H(19A)	-2241	357	-1290	51
H(20A)	-2823	-825	-462	55
H(21A)	-2400	-562	1072	48
H(22A)	-1425	899	1813	41
H(24A)	1167	1785	161	44

H(25A)	2535	2251	-844	44
H(26A)	2728	3759	-1192	42
H(27A)	1590	4785	-521	45
H(28A)	260	4367	561	37
H(30A)	1512	1646	1489	53
H(31A)	2527	1240	2685	66
H(32A)	2053	1691	4139	69
H(33A)	460	2477	4388	74
H(34A)	-574	2901	3201	51
H(36A)	-4775	1101	499	45
H(37A)	-5260	-243	1147	55
H(38A)	-4594	-238	2606	59
H(39A)	-3497	1107	3457	68
H(40A)	-3012	2476	2840	48
H(42A)	-5635	2745	2170	43
H(43A)	-7193	3561	2396	51
H(44A)	-7241	4899	1783	52
H(45A)	-5679	5445	923	45
H(46A)	-4106	4643	691	41
H(48A)	-5324	2258	-218	45
H(49A)	-5493	2082	-1763	55
H(50A)	-3803	2570	-2542	57
H(51A)	-2003	3301	-1737	50
H(52A)	-1820	3440	-186	42
H(53A)	-4182	1709	5035	149
H(54A)	-4657	397	5650	160
H(55A)	-3291	189	6731	103
H(56A)	-1430	1039	7052	126
H(57A)	-900	2393	6380	180
H(58A)	-2288	2645	5290	177

Komplex 23

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Komplex **23**.

Code	i0188
Summenformel	C ₅₈ H ₅₁ N ₃ O P ₂ Pt S ₂
Formelgewicht	1127.17
Messtemperatur	153(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	$a = 19.2645(14)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 14.7195(9)$ Å $\beta = 116.214(7)^\circ$ $c = 19.8911(19)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	5060.3(7) Å ³
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte	1.480 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	2.962 1/mm
<i>F</i> (000)	2272
Kristallgröße	0.382 mm × 0.187 mm × 0.046 mm
θ -Bereich der Datensammlung	1.79 → 25.00°

Indexbereich	-22 → $h \rightarrow 22$, -17 → $k \rightarrow 17$, -15 → $l \rightarrow 23$
Gemessene Reflexe	19815
Symmetrieunabh. Reflexe	8517 [$R_{int} = 0.0656$]
Beobachtete Reflexe	5715
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.8535 und 0.4195
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	8517 / 0 / 608
S (gegen F^2)	0.892
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0397$, $wR_2 = 0.0831$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0720$, $wR_2 = 0.0908$
Restelektronendichte	1.200 und -1.501 $e/\text{\AA}^3$

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0188. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	6196(4)	1287(4)	7053(4)	42(2)
C(2)	6565(3)	2079(4)	7604(4)	40(2)
C(3)	6947(3)	2775(5)	7291(3)	37(1)
C(4)	6023(3)	2554(4)	7858(4)	39(2)
C(5)	4693(4)	3241(4)	7297(4)	41(2)
C(6)	4023(4)	3257(5)	6626(5)	50(2)
C(7)	3389(4)	3737(5)	6567(5)	55(2)
C(8)	3402(4)	4212(4)	7163(5)	44(2)
C(9)	4063(4)	4201(5)	7832(5)	46(2)
C(10)	4720(4)	3718(4)	7910(4)	43(2)
C(11)	1534(4)	5216(5)	6526(5)	52(2)
C(12)	792(4)	4911(7)	6099(5)	63(2)
C(13)	192(5)	5498(9)	5988(6)	81(3)
C(14)	318(6)	6347(8)	6278(6)	82(3)
C(15)	1055(6)	6640(7)	6694(7)	83(3)
C(16)	1673(5)	6068(6)	6822(6)	66(3)
C(17)	5365(3)	1356(4)	3780(4)	36(2)
C(18)	5079(4)	1479(5)	3005(4)	45(2)
C(19)	5185(4)	801(5)	2580(5)	51(2)
C(20)	5558(4)	2(5)	2893(5)	53(2)
C(21)	5834(4)	-120(5)	3649(5)	48(2)
C(22)	5744(3)	553(4)	4100(4)	41(2)
C(23)	4324(3)	1735(4)	4407(4)	34(1)
C(24)	4013(4)	886(4)	4126(4)	42(2)
C(25)	3307(4)	619(4)	4099(4)	44(2)
C(26)	2912(4)	1200(5)	4352(5)	48(2)
C(27)	3221(4)	2046(5)	4644(5)	47(2)
C(28)	3916(3)	2315(4)	4666(4)	41(2)
C(29)	4904(3)	3240(4)	3973(4)	38(2)
C(30)	4236(4)	3323(5)	3282(4)	44(2)
C(31)	3992(4)	4176(5)	2970(5)	55(2)
C(32)	4400(4)	4944(5)	3326(5)	59(2)
C(33)	5039(4)	4876(5)	4014(5)	57(2)
C(34)	5290(4)	4019(4)	4328(5)	48(2)
C(35)	8058(3)	2097(4)	5586(4)	37(1)
C(36)	8787(4)	2525(5)	5873(5)	60(2)
C(37)	9457(4)	2005(6)	6234(6)	65(2)

C(38)	9420(4)	1087(5)	6299(6)	64(3)
C(39)	8714(4)	659(5)	6019(5)	55(2)
C(40)	8033(4)	1157(5)	5687(4)	45(2)
C(41)	7413(3)	3910(4)	5324(4)	38(2)
C(42)	7202(4)	4386(4)	5803(4)	44(2)
C(43)	7417(4)	5296(5)	5984(5)	50(2)
C(44)	7839(4)	5728(5)	5650(5)	53(2)
C(45)	8038(4)	5257(5)	5177(4)	44(2)
C(46)	7825(4)	4362(4)	4995(4)	42(2)
C(47)	6940(3)	2609(4)	4144(4)	40(2)
C(48)	6530(3)	3275(5)	3607(4)	40(2)
C(49)	6386(4)	3169(5)	2873(4)	49(2)
C(50)	6618(4)	2414(6)	2635(5)	59(2)
C(51)	7021(4)	1746(6)	3130(5)	54(2)
C(52)	7182(4)	1845(5)	3880(5)	46(2)
C(53)	873(10)	1907(13)	5283(10)	138(6)
C(54)	731(9)	1006(14)	5248(11)	144(6)
C(55)	1342(9)	424(9)	5588(9)	102(4)
C(56)	2064(7)	747(8)	6008(8)	101(4)
C(57)	2184(7)	1651(8)	6035(8)	96(4)
C(58)	1590(9)	2243(9)	5673(8)	101(4)
N(1)	5318(3)	2757(5)	7287(4)	47(1)
N(2)	2780(3)	4767(4)	7146(4)	49(2)
N(3)	2138(3)	4593(4)	6586(4)	55(2)
O	6203(3)	2758(4)	8515(3)	56(1)
P(1)	5223(1)	2139(1)	4413(1)	35(1)
P(2)	7153(1)	2714(1)	5122(1)	35(1)
S(1)	5544(1)	1575(1)	6086(1)	38(1)
S(2)	7377(1)	2292(1)	6729(1)	41(1)
Pt	6296(1)	2195(1)	5546(1)	33(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0188.

C(1)-C(2)	1.541(10)	C(16)-C(11)-N(3)	123.5(7)
C(1)-S(1)	1.823(7)	C(12)-C(11)-N(3)	115.0(8)
C(1)-H(1A)	0.9900	C(13)-C(12)-C(11)	117.5(9)
C(1)-H(1B)	0.9900	C(13)-C(12)-H(12)	121.2
C(2)-C(4)	1.517(9)	C(11)-C(12)-H(12)	121.2
C(2)-C(3)	1.545(9)	C(14)-C(13)-C(12)	122.0(9)
C(2)-H(2)	1.0000	C(14)-C(13)-H(13)	119.0
C(3)-S(2)	1.805(6)	C(12)-C(13)-H(13)	119.0
C(3)-H(3A)	0.9900	C(13)-C(14)-C(15)	119.7(9)
C(3)-H(3B)	0.9900	C(13)-C(14)-H(14)	120.2
C(4)-O	1.232(9)	C(15)-C(14)-H(14)	120.2
C(4)-N(1)	1.364(9)	C(14)-C(15)-C(16)	120.0(10)
C(5)-C(10)	1.388(10)	C(14)-C(15)-H(15)	120.0
C(5)-C(6)	1.389(10)	C(16)-C(15)-H(15)	120.0
C(5)-N(1)	1.406(8)	C(11)-C(16)-C(15)	119.4(8)
C(6)-C(7)	1.371(9)	C(11)-C(16)-H(16)	120.3
C(6)-H(6)	0.9500	C(15)-C(16)-H(16)	120.3
C(7)-C(8)	1.367(11)	C(22)-C(17)-C(18)	119.1(6)
C(7)-H(7)	0.9500	C(22)-C(17)-P(1)	115.6(5)
C(8)-C(9)	1.376(10)	C(18)-C(17)-P(1)	125.1(5)
C(8)-N(2)	1.438(8)	C(19)-C(18)-C(17)	119.2(7)

C(9)-C(10)	1.399(9)	C(19)-C(18)-H(18)	120.4
C(9)-H(9)	0.9500	C(17)-C(18)-H(18)	120.4
C(10)-H(10)	0.9500	C(20)-C(19)-C(18)	122.0(8)
C(11)-C(16)	1.361(12)	C(20)-C(19)-H(19)	119.0
C(11)-C(12)	1.376(11)	C(18)-C(19)-H(19)	119.0
C(11)-N(3)	1.445(9)	C(21)-C(20)-C(19)	118.8(7)
C(12)-C(13)	1.381(12)	C(21)-C(20)-H(20)	120.6
C(12)-H(12)	0.9500	C(19)-C(20)-H(20)	120.6
C(13)-C(14)	1.352(15)	C(20)-C(21)-C(22)	121.0(7)
C(13)-H(13)	0.9500	C(20)-C(21)-H(21)	119.5
C(14)-C(15)	1.360(15)	C(22)-C(21)-H(21)	119.5
C(14)-H(14)	0.9500	C(17)-C(22)-C(21)	119.9(7)
C(15)-C(16)	1.386(11)	C(17)-C(22)-H(22)	120.1
C(15)-H(15)	0.9500	C(21)-C(22)-H(22)	120.1
C(16)-H(16)	0.9500	C(24)-C(23)-C(28)	118.8(6)
C(17)-C(22)	1.388(9)	C(24)-C(23)-P(1)	122.3(5)
C(17)-C(18)	1.400(10)	C(28)-C(23)-P(1)	118.9(4)
C(17)-P(1)	1.814(7)	C(23)-C(24)-C(25)	120.5(6)
C(18)-C(19)	1.381(10)	C(23)-C(24)-H(24)	119.7
C(18)-H(18)	0.9500	C(25)-C(24)-H(24)	119.7
C(19)-C(20)	1.376(10)	C(26)-C(25)-C(24)	119.9(6)
C(19)-H(19)	0.9500	C(26)-C(25)-H(25)	120.1
C(20)-C(21)	1.369(11)	C(24)-C(25)-H(25)	120.1
C(20)-H(20)	0.9500	C(25)-C(26)-C(27)	120.3(6)
C(21)-C(22)	1.397(10)	C(25)-C(26)-H(26)	119.9
C(21)-H(21)	0.9500	C(27)-C(26)-H(26)	119.9
C(22)-H(22)	0.9500	C(28)-C(27)-C(26)	120.0(7)
C(23)-C(24)	1.392(9)	C(28)-C(27)-H(27)	120.0
C(23)-C(28)	1.403(9)	C(26)-C(27)-H(27)	120.0
C(23)-P(1)	1.826(6)	C(27)-C(28)-C(23)	120.5(6)
C(24)-C(25)	1.394(9)	C(27)-C(28)-H(28)	119.7
C(24)-H(24)	0.9500	C(23)-C(28)-H(28)	119.7
C(25)-C(26)	1.378(10)	C(34)-C(29)-C(30)	118.6(6)
C(25)-H(25)	0.9500	C(34)-C(29)-P(1)	120.3(5)
C(26)-C(27)	1.391(10)	C(30)-C(29)-P(1)	121.0(5)
C(26)-H(26)	0.9500	C(31)-C(30)-C(29)	119.8(7)
C(27)-C(28)	1.379(9)	C(31)-C(30)-H(30)	120.1
C(27)-H(27)	0.9500	C(29)-C(30)-H(30)	120.1
C(28)-H(28)	0.9500	C(32)-C(31)-C(30)	120.6(7)
C(29)-C(34)	1.381(9)	C(32)-C(31)-H(31)	119.7
C(29)-C(30)	1.412(9)	C(30)-C(31)-H(31)	119.7
C(29)-P(1)	1.815(7)	C(33)-C(32)-C(31)	120.3(7)
C(30)-C(31)	1.387(9)	C(33)-C(32)-H(32)	119.9
C(30)-H(30)	0.9500	C(31)-C(32)-H(32)	119.9
C(31)-C(32)	1.380(11)	C(32)-C(33)-C(34)	119.4(7)
C(31)-H(31)	0.9500	C(32)-C(33)-H(33)	120.3
C(32)-C(33)	1.382(11)	C(34)-C(33)-H(33)	120.3
C(32)-H(32)	0.9500	C(29)-C(34)-C(33)	121.3(7)
C(33)-C(34)	1.395(10)	C(29)-C(34)-H(34)	119.3
C(33)-H(33)	0.9500	C(33)-C(34)-H(34)	119.3
C(34)-H(34)	0.9500	C(40)-C(35)-C(36)	118.3(6)
C(35)-C(40)	1.402(9)	C(40)-C(35)-P(2)	118.6(5)
C(35)-C(36)	1.409(9)	C(36)-C(35)-P(2)	123.0(5)
C(35)-P(2)	1.816(6)	C(37)-C(36)-C(35)	119.5(7)
C(36)-C(37)	1.395(10)	C(37)-C(36)-H(36)	120.2

C(36)-H(36)	0.9500	C(35)-C(36)-H(36)	120.2
C(37)-C(38)	1.363(10)	C(38)-C(37)-C(36)	121.2(7)
C(37)-H(37)	0.9500	C(38)-C(37)-H(37)	119.4
C(38)-C(39)	1.374(10)	C(36)-C(37)-H(37)	119.4
C(38)-H(38)	0.9500	C(37)-C(38)-C(39)	119.9(7)
C(39)-C(40)	1.389(9)	C(37)-C(38)-H(38)	120.0
C(39)-H(39)	0.9500	C(39)-C(38)-H(38)	120.0
C(40)-H(40)	0.9500	C(38)-C(39)-C(40)	120.6(7)
C(41)-C(42)	1.382(10)	C(38)-C(39)-H(39)	119.7
C(41)-C(46)	1.400(10)	C(40)-C(39)-H(39)	119.7
C(41)-P(2)	1.826(6)	C(39)-C(40)-C(35)	120.2(6)
C(42)-C(43)	1.400(9)	C(39)-C(40)-H(40)	119.9
C(42)-H(42)	0.9500	C(35)-C(40)-H(40)	119.9
C(43)-C(44)	1.408(11)	C(42)-C(41)-C(46)	118.8(6)
C(43)-H(43)	0.9500	C(42)-C(41)-P(2)	120.3(5)
C(44)-C(45)	1.352(11)	C(46)-C(41)-P(2)	120.9(5)
C(44)-H(44)	0.9500	C(41)-C(42)-C(43)	121.2(7)
C(45)-C(46)	1.380(9)	C(41)-C(42)-H(42)	119.4
C(45)-H(45)	0.9500	C(43)-C(42)-H(42)	119.4
C(46)-H(46)	0.9500	C(42)-C(43)-C(44)	118.5(7)
C(47)-C(52)	1.404(9)	C(42)-C(43)-H(43)	120.7
C(47)-C(48)	1.407(9)	C(44)-C(43)-H(43)	120.7
C(47)-P(2)	1.810(8)	C(45)-C(44)-C(43)	119.8(7)
C(48)-C(49)	1.370(10)	C(45)-C(44)-H(44)	120.1
C(48)-H(48)	0.9500	C(43)-C(44)-H(44)	120.1
C(49)-C(50)	1.359(11)	C(44)-C(45)-C(46)	121.9(7)
C(49)-H(49)	0.9500	C(44)-C(45)-H(45)	119.0
C(50)-C(51)	1.365(12)	C(46)-C(45)-H(45)	119.0
C(50)-H(50)	0.9500	C(45)-C(46)-C(41)	119.7(7)
C(51)-C(52)	1.391(11)	C(45)-C(46)-H(46)	120.2
C(51)-H(51)	0.9500	C(41)-C(46)-H(46)	120.2
C(52)-H(52)	0.9500	C(52)-C(47)-C(48)	116.3(7)
C(53)-C(58)	1.34(2)	C(52)-C(47)-P(2)	121.0(5)
C(53)-C(54)	1.35(2)	C(48)-C(47)-P(2)	122.7(5)
C(53)-H(53)	0.9500	C(49)-C(48)-C(47)	120.7(7)
C(54)-C(55)	1.369(19)	C(49)-C(48)-H(48)	119.7
C(54)-H(54)	0.9500	C(47)-C(48)-H(48)	119.6
C(55)-C(56)	1.353(16)	C(50)-C(49)-C(48)	121.4(8)
C(55)-H(55)	0.9500	C(50)-C(49)-H(49)	119.3
C(56)-C(57)	1.347(14)	C(48)-C(49)-H(49)	119.3
C(56)-H(56)	0.9500	C(49)-C(50)-C(51)	120.5(8)
C(57)-C(58)	1.364(15)	C(49)-C(50)-H(50)	119.7
C(57)-H(57)	0.9500	C(51)-C(50)-H(50)	119.7
C(58)-H(58)	0.9500	C(50)-C(51)-C(52)	119.0(7)
N(1)-H(1)	0.87(9)	C(50)-C(51)-H(51)	120.5
N(2)-N(3)	1.273(9)	C(52)-C(51)-H(51)	120.5
P(1)-Pt	2.2904(16)	C(51)-C(52)-C(47)	122.1(7)
P(2)-Pt	2.2909(16)	C(51)-C(52)-H(52)	119.0
S(1)-Pt	2.3355(17)	C(47)-C(52)-H(52)	119.0
S(2)-Pt	2.3585(16)	C(58)-C(53)-C(54)	121.6(15)
C(2)-C(1)-S(1)	117.4(4)	C(58)-C(53)-H(53)	119.2
C(2)-C(1)-H(1A)	107.9	C(54)-C(53)-H(53)	119.2
S(1)-C(1)-H(1A)	107.9	C(53)-C(54)-C(55)	118.7(15)
C(2)-C(1)-H(1B)	107.9	C(53)-C(54)-H(54)	120.7
S(1)-C(1)-H(1B)	107.9	C(55)-C(54)-H(54)	120.7

H(1A)-C(1)-H(1B)	107.2	C(56)-C(55)-C(54)	120.6(13)
C(4)-C(2)-C(1)	114.6(5)	C(56)-C(55)-H(55)	119.7
C(4)-C(2)-C(3)	110.5(5)	C(54)-C(55)-H(55)	119.7
C(1)-C(2)-C(3)	111.6(6)	C(57)-C(56)-C(55)	118.9(12)
C(4)-C(2)-H(2)	106.5	C(57)-C(56)-H(56)	120.6
C(1)-C(2)-H(2)	106.5	C(55)-C(56)-H(56)	120.6
C(3)-C(2)-H(2)	106.5	C(56)-C(57)-C(58)	121.4(12)
C(2)-C(3)-S(2)	114.8(5)	C(56)-C(57)-H(57)	119.3
C(2)-C(3)-H(3A)	108.6	C(58)-C(57)-H(57)	119.3
S(2)-C(3)-H(3A)	108.6	C(53)-C(58)-C(57)	118.6(13)
C(2)-C(3)-H(3B)	108.6	C(53)-C(58)-H(58)	120.7
S(2)-C(3)-H(3B)	108.6	C(57)-C(58)-H(58)	120.7
H(3A)-C(3)-H(3B)	107.6	C(4)-N(1)-C(5)	130.0(7)
O-C(4)-N(1)	122.6(6)	C(4)-N(1)-H(1)	119(5)
O-C(4)-C(2)	123.6(6)	C(5)-N(1)-H(1)	111(5)
N(1)-C(4)-C(2)	113.7(7)	N(3)-N(2)-C(8)	112.6(6)
C(10)-C(5)-C(6)	119.6(6)	N(2)-N(3)-C(11)	112.3(7)
C(10)-C(5)-N(1)	124.6(6)	C(29)-P(1)-C(17)	110.8(3)
C(6)-C(5)-N(1)	115.7(7)	C(29)-P(1)-C(23)	99.7(3)
C(7)-C(6)-C(5)	120.4(7)	C(17)-P(1)-C(23)	102.9(3)
C(7)-C(6)-H(6)	119.8	C(29)-P(1)-Pt	114.1(2)
C(5)-C(6)-H(6)	119.8	C(17)-P(1)-Pt	111.0(2)
C(8)-C(7)-C(6)	121.0(7)	C(23)-P(1)-Pt	117.3(2)
C(8)-C(7)-H(7)	119.5	C(47)-P(2)-C(35)	102.3(3)
C(6)-C(7)-H(7)	119.5	C(47)-P(2)-C(41)	103.2(3)
C(7)-C(8)-C(9)	119.1(6)	C(35)-P(2)-C(41)	105.1(3)
C(7)-C(8)-N(2)	125.0(7)	C(47)-P(2)-Pt	120.68(19)
C(9)-C(8)-N(2)	115.8(7)	C(35)-P(2)-Pt	109.5(2)
C(8)-C(9)-C(10)	121.3(7)	C(41)-P(2)-Pt	114.4(2)
C(8)-C(9)-H(9)	119.3	C(1)-S(1)-Pt	107.4(2)
C(10)-C(9)-H(9)	119.3	C(3)-S(2)-Pt	101.34(19)
C(5)-C(10)-C(9)	118.5(6)	P(1)-Pt-P(2)	97.65(6)
C(5)-C(10)-H(10)	120.7	P(1)-Pt-S(1)	88.01(6)
C(9)-C(10)-H(10)	120.7	P(2)-Pt-S(1)	173.30(6)
C(16)-C(11)-C(12)	121.4(7)	P(1)-Pt-S(2)	177.90(6)
C(16)-C(11)-N(3)	123.5(7)	P(2)-Pt-S(2)	83.38(6)
C(12)-C(11)-N(3)	115.0(8)	S(1)-Pt-S(2)	91.08(6)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0188. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	46(4)	39(3)	42(4)	8(3)	20(3)	5(3)
C(2)	33(3)	46(4)	37(4)	10(3)	11(3)	10(3)
C(3)	36(3)	45(3)	25(3)	-4(3)	9(2)	-6(3)
C(4)	35(3)	42(3)	41(5)	1(3)	17(3)	0(2)
C(5)	40(3)	43(3)	45(5)	-1(3)	22(3)	3(3)
C(6)	43(4)	62(4)	42(5)	0(4)	15(3)	12(3)
C(7)	42(4)	76(5)	44(5)	5(4)	15(3)	14(4)
C(8)	38(3)	43(4)	57(5)	-2(3)	26(3)	3(3)
C(9)	42(4)	45(4)	51(5)	-10(3)	22(3)	-2(3)
C(10)	41(3)	43(4)	45(5)	-5(3)	21(3)	-5(3)
C(11)	44(4)	64(5)	59(6)	20(4)	32(4)	21(3)
C(12)	51(4)	101(7)	36(5)	4(4)	18(4)	19(4)

C(13)	51(5)	151(10)	36(6)	1(6)	14(4)	29(6)
C(14)	68(6)	125(9)	65(7)	38(6)	40(5)	47(6)
C(15)	92(7)	70(6)	115(10)	31(6)	71(7)	32(5)
C(16)	52(4)	59(5)	100(8)	10(5)	47(5)	5(4)
C(17)	34(3)	38(3)	37(4)	-7(3)	16(3)	-5(3)
C(18)	45(4)	41(4)	47(5)	-1(3)	18(3)	-2(3)
C(19)	56(4)	61(4)	34(5)	-6(3)	20(3)	0(4)
C(20)	56(4)	47(4)	64(6)	-11(4)	34(4)	-4(3)
C(21)	55(4)	42(4)	53(5)	-3(3)	29(4)	3(3)
C(22)	38(3)	39(3)	42(4)	-1(3)	15(3)	2(3)
C(23)	36(3)	28(3)	33(4)	5(3)	9(3)	4(2)
C(24)	43(3)	38(3)	49(5)	1(3)	24(3)	3(3)
C(25)	45(4)	37(3)	49(5)	-2(3)	18(3)	-8(3)
C(26)	33(3)	60(4)	47(5)	6(4)	13(3)	-3(3)
C(27)	42(3)	47(4)	54(5)	2(4)	24(3)	2(3)
C(28)	38(3)	38(3)	46(4)	-4(3)	17(3)	-1(3)
C(29)	31(3)	37(3)	44(4)	0(3)	15(3)	2(3)
C(30)	38(3)	44(4)	42(5)	5(3)	12(3)	0(3)
C(31)	49(4)	60(4)	48(5)	14(4)	15(4)	13(3)
C(32)	54(4)	39(4)	77(7)	7(4)	24(4)	6(3)
C(33)	47(4)	37(4)	77(7)	3(4)	19(4)	-2(3)
C(34)	39(3)	41(4)	59(6)	-12(3)	17(3)	-5(3)
C(35)	29(3)	44(3)	35(4)	-1(3)	13(2)	4(3)
C(36)	38(4)	46(4)	78(7)	-2(4)	10(4)	2(3)
C(37)	35(4)	68(6)	74(7)	-7(4)	7(4)	-1(3)
C(38)	36(4)	53(5)	82(7)	3(4)	8(4)	10(3)
C(39)	46(4)	49(4)	67(6)	3(4)	21(4)	14(3)
C(40)	45(4)	49(4)	40(5)	4(3)	19(3)	4(3)
C(41)	27(3)	44(3)	39(4)	-3(3)	12(3)	2(3)
C(42)	36(3)	46(4)	47(5)	-1(3)	17(3)	-2(3)
C(43)	59(4)	48(4)	48(5)	-15(3)	29(4)	-8(3)
C(44)	50(4)	43(4)	58(6)	-3(4)	16(4)	-7(3)
C(45)	41(4)	48(4)	45(5)	0(3)	20(3)	-3(3)
C(46)	36(3)	46(4)	38(4)	-1(3)	10(3)	3(3)
C(47)	30(3)	38(3)	48(5)	-5(3)	15(3)	-5(2)
C(48)	36(3)	52(4)	29(4)	-3(3)	12(3)	-1(3)
C(49)	42(4)	59(4)	38(5)	1(3)	10(3)	-12(3)
C(50)	58(4)	77(6)	47(5)	-18(4)	28(4)	-25(4)
C(51)	56(4)	65(5)	48(5)	-9(4)	30(4)	1(4)
C(52)	46(4)	51(4)	47(5)	-5(3)	24(3)	3(3)
C(53)	133(13)	152(16)	123(15)	57(12)	52(11)	32(11)
C(54)	97(10)	166(16)	159(18)	25(13)	47(10)	-12(11)
C(55)	126(10)	97(8)	97(10)	-4(8)	62(8)	0(9)
C(56)	97(8)	77(7)	119(12)	-5(7)	40(8)	2(6)
C(57)	101(8)	82(7)	106(11)	1(7)	45(7)	-9(7)
C(58)	137(10)	80(7)	102(10)	24(7)	68(9)	7(8)
N(1)	39(3)	59(4)	38(4)	4(3)	12(3)	11(3)
N(2)	42(3)	46(3)	60(5)	7(3)	25(3)	11(3)
N(3)	47(3)	59(4)	62(5)	16(3)	26(3)	10(3)
O	49(3)	83(4)	35(3)	-6(3)	18(2)	4(3)
P(1)	31(1)	35(1)	32(1)	0(1)	9(1)	2(1)
P(2)	31(1)	39(1)	31(1)	-2(1)	11(1)	1(1)
S(1)	36(1)	39(1)	39(1)	1(1)	15(1)	-1(1)
S(2)	30(1)	57(1)	32(1)	1(1)	9(1)	3(1)
Pt	29(1)	35(1)	30(1)	0(1)	9(1)	2(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0188.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	5906	906	7253	51
H(1B)	6619	909	7050	51
H(2)	6990	1811	8062	48
H(3A)	7353	3106	7716	44
H(3B)	6552	3224	6983	44
H(6)	4003	2933	6205	60
H(7)	2933	3740	6105	66
H(9)	4073	4527	8248	55
H(10)	5175	3717	8373	51
H(12)	696	4318	5889	75
H(13)	-325	5299	5700	98
H(14)	-106	6737	6190	99
H(15)	1147	7236	6898	100
H(16)	2188	6270	7113	79
H(18)	4815	2023	2775	54
H(19)	4994	889	2055	61
H(20)	5623	-456	2589	64
H(21)	6091	-670	3871	57
H(22)	5942	460	4625	49
H(24)	4284	485	3951	51
H(25)	3098	39	3907	53
H(26)	2428	1022	4328	58
H(27)	2952	2439	4827	57
H(28)	4120	2897	4858	49
H(30)	3955	2797	3033	52
H(31)	3541	4232	2508	65
H(32)	4241	5522	3096	70
H(33)	5304	5407	4271	68
H(34)	5736	3972	4796	58
H(36)	8822	3163	5822	72
H(37)	9947	2297	6437	78
H(38)	9882	742	6538	77
H(39)	8691	17	6053	67
H(40)	7548	860	5528	54
H(42)	6906	4091	6015	52
H(43)	7281	5614	6324	60
H(44)	7984	6347	5757	64
H(45)	8333	5551	4964	53
H(46)	7957	4054	4647	51
H(48)	6350	3803	3756	48
H(49)	6118	3634	2523	59
H(50)	6500	2351	2120	71
H(51)	7188	1221	2964	64
H(52)	7464	1381	4225	56
H(53)	456	2314	5025	165
H(54)	218	781	4992	173
H(55)	1259	-213	5528	122
H(56)	2479	344	6278	121
H(57)	2693	1881	6313	115

H(58)	1680	2879	5696	121
H(1)	5240(40)	2650(50)	6830(50)	60(30)

Komplex 24

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für Komplex **24**.

Code	i0195		
Summenformel	C ₈₆ H ₈₂ N ₃ O P ₂ Pt S ₂		
Formelgewicht	1494.70		
Messtemperatur	153(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)		
Kristallsystem	Triklin		
Raumgruppe	$P\bar{1}$		
Elementarzelle	$a = 10.2245(10)$ Å	$\alpha = 108.640(8)^\circ$	
	$b = 18.390(2)$ Å	$\beta = 100.170(8)^\circ$	
	$c = 21.869(2)$ Å	$\gamma = 100.785(8)^\circ$	
Volumen	3702.1(7) Å ³		
Z	2		
Berechnete Dichte	1.341 g/cm ³		
Absorptionskoeffizient	2.043 1/mm		
$F(000)$	1534		
Kristallgröße	0.48 mm × 0.26 mm × 0.09 mm		
θ -Bereich der Datensammlung	1.84 → 25.00°		
Indexbereich	-11 → h → 11, -21 → k → 21, -26 → l → 26		
Gemessene Reflexe	24127		
Symmetrieunabh. Reflexe	12246 [$R_{int} = 0.1365$]		
Beobachtete Reflexe	6730		
Absorptionskorrektur	Integration		
Max. und min. Transmission	0.8416 und 0.5052		
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2		
Daten/Restraints/Parameter	12246 / 0 / 842		
S (gegen F^2)	0.860		
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0737$, $wR_2 = 0.1799$		
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.1158$, $wR_2 = 0.1962$		
Extinktionskoeffizient	0.0003(3)		
Restelektronendichte	1.195 und -1.545 e/Å ³		

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für Di0195. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	8066(16)	1779(8)	2730(7)	87(4)
C(2)	8505(17)	1928(12)	2129(9)	121(6)
C(3)	7430(20)	1794(15)	1574(10)	140(8)
C(4)	7791(17)	1935(9)	976(7)	94(4)
C(5)	6830(40)	1350(20)	339(17)	236(14)
C(6)	7290(40)	840(20)	-50(20)	266(17)
C(7)	6564(19)	238(10)	-697(8)	110(5)
C(8)	6910(20)	346(10)	-1302(9)	101(5)
C(9)	6201(14)	-312(7)	-2495(9)	88(4)

C(10)	6905(16)	286(8)	-2694(9)	98(5)
C(11)	6871(16)	74(8)	-3378(8)	95(5)
C(12)	6114(13)	-644(8)	-3839(8)	80(4)
C(13)	5388(14)	-1197(8)	-3655(8)	82(4)
C(14)	5430(13)	-1046(7)	-3001(7)	78(4)
C(15)	5659(14)	-1555(9)	-5596(7)	85(4)
C(16)	5557(14)	-1005(8)	-5879(8)	85(4)
C(17)	5558(17)	-1170(9)	-6551(8)	95(4)
C(18)	5571(15)	-1898(11)	-6930(9)	101(5)
C(19)	5749(15)	-2465(10)	-6674(8)	91(4)
C(20)	5686(14)	-2319(9)	-6018(9)	95(5)
C(21)	6851(11)	3814(6)	4397(5)	51(2)
C(22)	8310(12)	4078(6)	4552(5)	59(3)
C(23)	9082(12)	4004(6)	5124(6)	66(3)
C(24)	8440(13)	3663(6)	5492(6)	63(3)
C(25)	7042(15)	3432(7)	5347(6)	74(3)
C(26)	6237(12)	3497(6)	4789(5)	61(3)
C(27)	6678(12)	4912(6)	3751(5)	60(3)
C(28)	7278(12)	5060(7)	3247(6)	65(3)
C(29)	7909(13)	5818(7)	3328(6)	72(3)
C(30)	7972(13)	6463(7)	3907(7)	73(3)
C(31)	7424(13)	6329(6)	4395(6)	72(3)
C(32)	6774(13)	5540(7)	4329(6)	70(3)
C(33)	4179(11)	3806(6)	3733(5)	56(3)
C(34)	3383(12)	3015(6)	3596(5)	57(3)
C(35)	2036(13)	2891(7)	3651(6)	69(3)
C(36)	1458(13)	3522(7)	3826(6)	72(3)
C(37)	2257(14)	4303(7)	3967(5)	68(3)
C(38)	3570(12)	4422(6)	3926(5)	55(3)
C(39)	3219(13)	3899(7)	2226(5)	62(3)
C(40)	1809(13)	3637(7)	2235(5)	64(3)
C(41)	1094(14)	4181(8)	2402(6)	77(4)
C(42)	1691(14)	4997(7)	2633(5)	66(3)
C(43)	3031(15)	5228(7)	2634(5)	71(3)
C(44)	3799(12)	4707(6)	2445(5)	58(3)
C(45)	2867(12)	2259(5)	1474(5)	57(3)
C(46)	2224(14)	2010(7)	784(6)	77(4)
C(47)	1158(14)	1307(7)	490(6)	82(4)
C(48)	724(15)	848(6)	847(6)	79(4)
C(49)	1360(13)	1112(7)	1528(6)	73(3)
C(50)	2461(12)	1796(6)	1821(5)	63(3)
C(51)	4909(12)	3573(6)	1369(5)	57(3)
C(52)	4022(14)	3787(8)	912(6)	76(4)
C(53)	4617(16)	4083(8)	468(7)	80(4)
C(54)	5982(16)	4186(7)	484(6)	76(4)
C(55)	6847(15)	4032(7)	943(7)	78(4)
C(56)	6293(14)	3718(7)	1381(5)	71(3)
C(57)	8140(20)	2442(13)	6784(11)	125(6)
C(58)	8380(20)	2012(8)	6241(8)	99(5)
C(59)	9530(20)	1742(9)	6183(10)	101(5)
C(60)	10440(20)	1915(13)	6755(14)	127(7)
C(61)	10280(30)	2360(30)	7324(14)	223(17)
C(62)	9170(30)	2649(18)	7348(11)	181(11)
C(63)	10723(14)	1435(8)	4478(7)	83(4)
C(64)	9816(15)	1922(7)	4473(6)	77(3)

C(65)	8438(14)	1584(6)	4402(6)	70(3)
C(66)	8010(15)	819(8)	4347(7)	84(4)
C(67)	8935(17)	326(8)	4353(7)	88(4)
C(68)	10310(15)	667(7)	4431(6)	74(3)
C(69)	-70(20)	2807(11)	-287(11)	125(6)
C(70)	440(20)	3141(16)	-717(8)	131(7)
C(71)	1000(20)	3904(17)	-562(13)	134(7)
C(72)	1099(18)	4384(12)	28(13)	115(6)
C(73)	632(15)	4151(10)	509(9)	95(4)
C(74)	70(17)	3373(11)	353(10)	109(5)
C(75)	4350(40)	6074(14)	1423(14)	171(16)
C(76)	3350(60)	6360(30)	1363(19)	270(40)
C(77)	3470(30)	6950(30)	1238(16)	230(20)
C(78)	4640(40)	7411(12)	1152(10)	152(11)
C(79)	5730(30)	7115(14)	1250(10)	134(7)
C(80)	5570(30)	6445(18)	1397(10)	159(9)
C(81)	1090(30)	863(14)	-1446(16)	142(9)
C(82)	710(40)	660(30)	-2080(30)	240(20)
C(83)	1430(70)	390(20)	-2460(20)	260(40)
C(84)	2750(60)	374(17)	-2230(20)	240(30)
C(85)	3130(30)	595(17)	-1590(20)	182(13)
C(86)	2350(30)	785(11)	-1213(9)	120(6)
N(2)	6104(11)	-748(7)	-4534(6)	84(3)
N(3)	5692(11)	-1479(7)	-4929(6)	80(3)
N(1)	6095(12)	-239(6)	-1865(6)	76(3)
O	7782(13)	918(7)	-1240(6)	129(4)
P(1)	5903(3)	3884(2)	3631(1)	56(1)
P(2)	4228(3)	3187(2)	1943(1)	58(1)
S(1)	7627(3)	2616(2)	3263(2)	64(1)
S(2)	5740(3)	1881(2)	1662(2)	69(1)
Pt	5905(1)	2945(1)	2651(1)	55(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0195.

C(1)-C(2)	1.55(2)	C(12)-C(13)-H(13A)	119.9
C(1)-S(1)	1.797(13)	C(14)-C(13)-H(13A)	119.9
C(1)-H(1A)	0.9900	C(13)-C(14)-C(9)	121.9(13)
C(1)-H(1B)	0.9900	C(13)-C(14)-H(14A)	119.0
C(2)-C(3)	1.41(2)	C(9)-C(14)-H(14A)	119.0
C(2)-H(2B)	0.9900	C(16)-C(15)-N(3)	128.0(14)
C(2)-H(2A)	0.9900	C(16)-C(15)-C(20)	117.2(14)
C(3)-C(4)	1.51(2)	N(3)-C(15)-C(20)	114.7(13)
C(3)-S(2)	1.802(18)	C(15)-C(16)-C(17)	121.1(14)
C(3)-H(3)	1.0000	C(15)-C(16)-H(16A)	119.5
C(4)-C(5)	1.49(3)	C(17)-C(16)-H(16A)	119.5
C(4)-H(4A)	0.9900	C(18)-C(17)-C(16)	119.6(14)
C(4)-H(4B)	0.9900	C(18)-C(17)-H(17A)	120.2
C(5)-C(6)	1.28(4)	C(16)-C(17)-H(17A)	120.2
C(5)-H(5A)	0.9900	C(17)-C(18)-C(19)	122.3(16)
C(5)-H(5B)	0.9900	C(17)-C(18)-H(18A)	118.9
C(6)-C(7)	1.44(4)	C(19)-C(18)-H(18A)	118.9
C(6)-H(6B)	0.9900	C(18)-C(19)-C(20)	117.9(16)
C(6)-H(6A)	0.9900	C(18)-C(19)-H(19A)	121.0
C(7)-C(8)	1.49(2)	C(20)-C(19)-H(19A)	121.1

C(7)-H(7B)	0.9900	C(19)-C(20)-C(15)	121.0(14)
C(7)-H(7A)	0.9900	C(19)-C(20)-H(20A)	119.5
C(8)-O	1.197(19)	C(15)-C(20)-H(20A)	119.5
C(8)-N(1)	1.35(2)	C(26)-C(21)-C(22)	120.2(10)
C(9)-N(1)	1.365(18)	C(26)-C(21)-P(1)	123.6(9)
C(9)-C(14)	1.417(18)	C(22)-C(21)-P(1)	116.2(7)
C(9)-C(10)	1.429(18)	C(23)-C(22)-C(21)	117.9(10)
C(10)-C(11)	1.41(2)	C(23)-C(22)-H(22A)	121.0
C(10)-H(10A)	0.9500	C(21)-C(22)-H(22A)	121.0
C(11)-C(12)	1.360(18)	C(24)-C(23)-C(22)	120.4(12)
C(11)-H(11A)	0.9500	C(24)-C(23)-H(23A)	119.8
C(12)-C(13)	1.353(17)	C(22)-C(23)-H(23A)	119.8
C(12)-N(2)	1.467(17)	C(23)-C(24)-C(25)	120.8(12)
C(13)-C(14)	1.358(18)	C(23)-C(24)-H(24A)	119.6
C(13)-H(13A)	0.9500	C(25)-C(24)-H(24A)	119.6
C(14)-H(14A)	0.9500	C(24)-C(25)-C(26)	120.7(12)
C(15)-C(16)	1.354(18)	C(24)-C(25)-H(25A)	119.6
C(15)-N(3)	1.414(17)	C(26)-C(25)-H(25A)	119.6
C(15)-C(20)	1.42(2)	C(21)-C(26)-C(25)	119.9(12)
C(16)-C(17)	1.40(2)	C(21)-C(26)-H(26A)	120.1
C(16)-H(16A)	0.9500	C(25)-C(26)-H(26A)	120.1
C(17)-C(18)	1.33(2)	C(32)-C(27)-C(28)	119.6(10)
C(17)-H(17A)	0.9500	C(32)-C(27)-P(1)	122.2(8)
C(18)-C(19)	1.36(2)	C(28)-C(27)-P(1)	118.1(8)
C(18)-H(18A)	0.9500	C(29)-C(28)-C(27)	120.0(11)
C(19)-C(20)	1.39(2)	C(29)-C(28)-H(28A)	120.0
C(19)-H(19A)	0.9500	C(27)-C(28)-H(28A)	120.0
C(20)-H(20A)	0.9500	C(28)-C(29)-C(30)	120.7(12)
C(21)-C(26)	1.356(14)	C(28)-C(29)-H(29A)	119.7
C(21)-C(22)	1.421(15)	C(30)-C(29)-H(29A)	119.7
C(21)-P(1)	1.837(11)	C(31)-C(30)-C(29)	119.9(11)
C(22)-C(23)	1.417(15)	C(31)-C(30)-H(30A)	120.0
C(22)-H(22A)	0.9500	C(29)-C(30)-H(30A)	120.0
C(23)-C(24)	1.352(16)	C(30)-C(31)-C(32)	120.7(11)
C(23)-H(23A)	0.9500	C(30)-C(31)-H(31A)	119.7
C(24)-C(25)	1.361(17)	C(32)-C(31)-H(31A)	119.7
C(24)-H(24A)	0.9500	C(27)-C(32)-C(31)	119.1(11)
C(25)-C(26)	1.399(16)	C(27)-C(32)-H(32A)	120.4
C(25)-H(25A)	0.9500	C(31)-C(32)-H(32A)	120.4
C(26)-H(26A)	0.9500	C(38)-C(33)-C(34)	118.1(11)
C(27)-C(32)	1.386(15)	C(38)-C(33)-P(1)	126.6(8)
C(27)-C(28)	1.426(15)	C(34)-C(33)-P(1)	115.3(9)
C(27)-P(1)	1.821(11)	C(35)-C(34)-C(33)	119.7(10)
C(28)-C(29)	1.362(15)	C(35)-C(34)-H(34A)	120.1
C(28)-H(28A)	0.9500	C(33)-C(34)-H(34A)	120.1
C(29)-C(30)	1.412(17)	C(36)-C(35)-C(34)	120.1(11)
C(29)-H(29A)	0.9500	C(36)-C(35)-H(35A)	120.0
C(30)-C(31)	1.358(17)	C(34)-C(35)-H(35A)	120.0
C(30)-H(30A)	0.9500	C(35)-C(36)-C(37)	119.8(12)
C(31)-C(32)	1.428(16)	C(35)-C(36)-H(36A)	120.1
C(31)-H(31A)	0.9500	C(37)-C(36)-H(36A)	120.1
C(32)-H(32A)	0.9500	C(38)-C(37)-C(36)	119.8(11)
C(33)-C(38)	1.378(15)	C(38)-C(37)-H(37A)	120.1
C(33)-C(34)	1.434(14)	C(36)-C(37)-H(37A)	120.1
C(33)-P(1)	1.800(12)	C(37)-C(38)-C(33)	122.4(10)

C(34)-C(35)	1.386(16)	C(37)-C(38)-H(38A)	118.8
C(34)-H(34A)	0.9500	C(33)-C(38)-H(38A)	118.8
C(35)-C(36)	1.377(17)	C(44)-C(39)-C(40)	117.8(11)
C(35)-H(35A)	0.9500	C(44)-C(39)-P(2)	120.8(9)
C(36)-C(37)	1.419(17)	C(40)-C(39)-P(2)	121.4(8)
C(36)-H(36A)	0.9500	C(41)-C(40)-C(39)	118.7(11)
C(37)-C(38)	1.343(16)	C(41)-C(40)-H(40A)	120.6
C(37)-H(37A)	0.9500	C(39)-C(40)-H(40A)	120.6
C(38)-H(38A)	0.9500	C(40)-C(41)-C(42)	123.0(13)
C(39)-C(44)	1.380(14)	C(40)-C(41)-H(41A)	118.5
C(39)-C(40)	1.437(16)	C(42)-C(41)-H(41A)	118.5
C(39)-P(2)	1.837(12)	C(43)-C(42)-C(41)	116.7(11)
C(40)-C(41)	1.343(16)	C(43)-C(42)-H(42A)	121.6
C(40)-H(40A)	0.9500	C(41)-C(42)-H(42A)	121.7
C(41)-C(42)	1.394(17)	C(42)-C(43)-C(44)	123.2(11)
C(41)-H(41A)	0.9500	C(42)-C(43)-H(43A)	118.4
C(42)-C(43)	1.356(17)	C(44)-C(43)-H(43A)	118.4
C(42)-H(42A)	0.9500	C(43)-C(44)-C(39)	120.3(12)
C(43)-C(44)	1.359(16)	C(43)-C(44)-H(44A)	119.8
C(43)-H(43A)	0.9500	C(39)-C(44)-H(44A)	119.8
C(44)-H(44A)	0.9500	C(50)-C(45)-C(46)	119.2(10)
C(45)-C(50)	1.367(15)	C(50)-C(45)-P(2)	117.0(8)
C(45)-C(46)	1.419(16)	C(46)-C(45)-P(2)	123.8(8)
C(45)-P(2)	1.841(10)	C(47)-C(46)-C(45)	118.2(11)
C(46)-C(47)	1.403(16)	C(47)-C(46)-H(46A)	120.9
C(46)-H(46A)	0.9500	C(45)-C(46)-H(46A)	120.9
C(47)-C(48)	1.385(17)	C(48)-C(47)-C(46)	122.5(11)
C(47)-H(47A)	0.9500	C(48)-C(47)-H(47A)	118.8
C(48)-C(49)	1.399(17)	C(46)-C(47)-H(47A)	118.8
C(48)-H(48A)	0.9500	C(47)-C(48)-C(49)	118.2(11)
C(49)-C(50)	1.401(16)	C(47)-C(48)-H(48A)	120.9
C(49)-H(49A)	0.9500	C(49)-C(48)-H(48A)	120.9
C(50)-H(50A)	0.9500	C(48)-C(49)-C(50)	119.8(12)
C(51)-C(56)	1.384(16)	C(48)-C(49)-H(49A)	120.1
C(51)-C(52)	1.429(16)	C(50)-C(49)-H(49A)	120.1
C(51)-P(2)	1.806(11)	C(45)-C(50)-C(49)	121.8(11)
C(52)-C(53)	1.425(16)	C(45)-C(50)-H(50A)	119.1
C(52)-H(52A)	0.9500	C(49)-C(50)-H(50A)	119.1
C(53)-C(54)	1.365(18)	C(56)-C(51)-C(52)	118.0(10)
C(53)-H(53A)	0.9500	C(56)-C(51)-P(2)	122.1(9)
C(54)-C(55)	1.352(18)	C(52)-C(51)-P(2)	119.7(9)
C(54)-H(54A)	0.9500	C(53)-C(52)-C(51)	117.1(12)
C(55)-C(56)	1.413(16)	C(53)-C(52)-H(52A)	121.5
C(55)-H(55A)	0.9500	C(51)-C(52)-H(52A)	121.5
C(56)-H(56A)	0.9500	C(54)-C(53)-C(52)	122.4(13)
C(57)-C(58)	1.29(2)	C(54)-C(53)-H(53A)	118.8
C(57)-C(62)	1.37(3)	C(52)-C(53)-H(53A)	118.8
C(57)-H(57A)	0.9500	C(55)-C(54)-C(53)	121.0(11)
C(58)-C(59)	1.37(2)	C(55)-C(54)-H(54A)	119.5
C(58)-H(58A)	0.9500	C(53)-C(54)-H(54A)	119.5
C(59)-C(60)	1.33(3)	C(54)-C(55)-C(56)	118.5(13)
C(59)-H(59A)	0.9500	C(54)-C(55)-H(55A)	120.8
C(60)-C(61)	1.31(3)	C(56)-C(55)-H(55A)	120.8
C(60)-H(60A)	0.9500	C(51)-C(56)-C(55)	122.9(12)
C(61)-C(62)	1.34(3)	C(51)-C(56)-H(56A)	118.6

C(61)-H(61A)	0.9500	C(55)-C(56)-H(56A)	118.6
C(62)-H(62A)	0.9500	C(58)-C(57)-C(62)	114.8(19)
C(63)-C(68)	1.360(17)	C(58)-C(57)-H(57A)	122.6
C(63)-C(64)	1.405(18)	C(62)-C(57)-H(57A)	122.6
C(63)-H(63A)	0.9500	C(57)-C(58)-C(59)	126.7(18)
C(64)-C(65)	1.389(17)	C(57)-C(58)-H(58A)	116.6
C(64)-H(64A)	0.9500	C(59)-C(58)-H(58A)	116.6
C(65)-C(66)	1.352(16)	C(60)-C(59)-C(58)	115.2(18)
C(65)-H(65A)	0.9500	C(60)-C(59)-H(59A)	122.4
C(66)-C(67)	1.428(19)	C(58)-C(59)-H(59A)	122.4
C(66)-H(66A)	0.9500	C(61)-C(60)-C(59)	121(2)
C(67)-C(68)	1.385(18)	C(61)-C(60)-H(60A)	119.3
C(67)-H(67A)	0.9500	C(59)-C(60)-H(60A)	119.3
C(68)-H(68A)	0.9500	C(60)-C(61)-C(62)	121(2)
C(69)-C(70)	1.40(3)	C(60)-C(61)-H(61A)	119.5
C(69)-C(74)	1.42(2)	C(62)-C(61)-H(61A)	119.5
C(69)-H(69A)	0.9500	C(61)-C(62)-C(57)	121(2)
C(70)-C(71)	1.32(3)	C(61)-C(62)-H(62A)	119.7
C(70)-H(70A)	0.9500	C(57)-C(62)-H(62A)	119.7
C(71)-C(72)	1.28(3)	C(68)-C(63)-C(64)	122.9(13)
C(71)-H(71A)	0.9500	C(68)-C(63)-H(63A)	118.5
C(72)-C(73)	1.38(2)	C(64)-C(63)-H(63A)	118.5
C(72)-H(72A)	0.9500	C(65)-C(64)-C(63)	117.2(12)
C(73)-C(74)	1.34(2)	C(65)-C(64)-H(64A)	121.4
C(73)-H(73A)	0.9500	C(63)-C(64)-H(64A)	121.4
C(74)-H(74A)	0.9500	C(66)-C(65)-C(64)	120.5(12)
C(75)-C(76)	1.24(7)	C(66)-C(65)-H(65A)	119.8
C(75)-C(80)	1.33(4)	C(64)-C(65)-H(65A)	119.8
C(75)-H(75A)	0.9500	C(65)-C(66)-C(67)	122.1(14)
C(76)-C(77)	1.19(6)	C(65)-C(66)-H(66A)	118.9
C(76)-H(76A)	0.9500	C(67)-C(66)-H(66A)	118.9
C(77)-C(78)	1.41(4)	C(68)-C(67)-C(66)	117.2(12)
C(77)-H(77A)	0.9500	C(68)-C(67)-H(67A)	121.4
C(78)-C(79)	1.34(3)	C(66)-C(67)-H(67A)	121.4
C(78)-H(78A)	0.9500	C(63)-C(68)-C(67)	119.9(13)
C(79)-C(80)	1.36(3)	C(63)-C(68)-H(68A)	120.0
C(79)-H(79A)	0.9500	C(67)-C(68)-H(68A)	120.0
C(80)-H(80A)	0.9500	C(70)-C(69)-C(74)	113.4(17)
C(81)-C(82)	1.29(4)	C(70)-C(69)-H(69A)	123.3
C(81)-C(86)	1.35(3)	C(74)-C(69)-H(69A)	123.3
C(81)-H(81A)	0.9500	C(71)-C(70)-C(69)	125.1(19)
C(82)-C(83)	1.25(6)	C(71)-C(70)-H(70A)	117.4
C(82)-H(82A)	0.9500	C(69)-C(70)-H(70A)	117.4
C(83)-C(84)	1.37(6)	C(72)-C(71)-C(70)	118(2)
C(83)-H(83A)	0.9500	C(72)-C(71)-H(71A)	120.9
C(84)-C(85)	1.28(5)	C(70)-C(71)-H(71A)	120.9
C(84)-H(84A)	0.9500	C(71)-C(72)-C(73)	124.0(19)
C(85)-C(86)	1.27(3)	C(71)-C(72)-H(72A)	118.0
C(85)-H(85A)	0.9500	C(73)-C(72)-H(72A)	118.0
C(86)-H(86A)	0.9500	C(74)-C(73)-C(72)	117.8(18)
N(2)-N(3)	1.284(14)	C(74)-C(73)-H(73A)	121.1
P(1)-Pt	2.285(3)	C(72)-C(73)-H(73A)	121.1
P(2)-Pt	2.308(3)	C(73)-C(74)-C(69)	121.5(17)
S(1)-Pt	2.310(3)	C(73)-C(74)-H(74A)	119.2
S(2)-Pt	2.361(3)	C(69)-C(74)-H(74A)	119.2

C(2)-C(1)-S(1)	112.6(11)	C(76)-C(75)-C(80)	121(3)
C(2)-C(1)-H(1A)	109.1	C(76)-C(75)-H(75A)	119.5
S(1)-C(1)-H(1A)	109.1	C(80)-C(75)-H(75A)	119.5
C(2)-C(1)-H(1B)	109.1	C(77)-C(76)-C(75)	119(5)
S(1)-C(1)-H(1B)	109.1	C(77)-C(76)-H(76A)	120.5
H(1A)-C(1)-H(1B)	107.8	C(75)-C(76)-H(76A)	120.5
C(3)-C(2)-C(1)	116.1(14)	C(76)-C(77)-C(78)	129(5)
C(3)-C(2)-H(2B)	108.3	C(76)-C(77)-H(77A)	115.4
C(1)-C(2)-H(2B)	108.3	C(78)-C(77)-H(77A)	115.4
C(3)-C(2)-H(2A)	108.3	C(79)-C(78)-C(77)	111(3)
C(1)-C(2)-H(2A)	108.3	C(79)-C(78)-H(78A)	124.6
H(2B)-C(2)-H(2A)	107.4	C(77)-C(78)-H(78A)	124.6
C(2)-C(3)-C(4)	118.5(16)	C(78)-C(79)-C(80)	119(3)
C(2)-C(3)-S(2)	121.4(14)	C(78)-C(79)-H(79A)	120.4
C(4)-C(3)-S(2)	114.8(13)	C(80)-C(79)-H(79A)	120.4
C(2)-C(3)-H(3)	97.6	C(75)-C(80)-C(79)	120(3)
C(4)-C(3)-H(3)	97.6	C(75)-C(80)-H(80A)	119.8
S(2)-C(3)-H(3)	97.6	C(79)-C(80)-H(80A)	119.8
C(5)-C(4)-C(3)	112(2)	C(82)-C(81)-C(86)	115(3)
C(5)-C(4)-H(4A)	109.3	C(82)-C(81)-H(81A)	122.6
C(3)-C(4)-H(4A)	109.3	C(86)-C(81)-H(81A)	122.6
C(5)-C(4)-H(4B)	109.3	C(83)-C(82)-C(81)	123(5)
C(3)-C(4)-H(4B)	109.3	C(83)-C(82)-H(82A)	118.5
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.9	C(81)-C(82)-H(82A)	118.3
C(6)-C(5)-C(4)	119(4)	C(82)-C(83)-C(84)	122(4)
C(6)-C(5)-H(5A)	107.6	C(82)-C(83)-H(83A)	118.8
C(4)-C(5)-H(5A)	107.6	C(84)-C(83)-H(83A)	119.2
C(6)-C(5)-H(5B)	107.6	C(85)-C(84)-C(83)	115(3)
C(4)-C(5)-H(5B)	107.6	C(85)-C(84)-H(84A)	123.0
H(5A)-C(5)-H(5B)	107.0	C(83)-C(84)-H(84A)	122.5
C(5)-C(6)-C(7)	128(4)	C(86)-C(85)-C(84)	123(3)
C(5)-C(6)-H(6B)	105.2	C(86)-C(85)-H(85A)	118.6
C(7)-C(6)-H(6B)	105.2	C(84)-C(85)-H(85A)	118.4
C(5)-C(6)-H(6A)	105.2	C(85)-C(86)-C(81)	122(2)
C(7)-C(6)-H(6A)	105.2	C(85)-C(86)-H(86A)	119.0
H(6B)-C(6)-H(6A)	105.9	C(81)-C(86)-H(86A)	119.1
C(6)-C(7)-C(8)	118(2)	N(3)-N(2)-C(12)	113.0(10)
C(6)-C(7)-H(7B)	107.8	N(2)-N(3)-C(15)	111.5(11)
C(8)-C(7)-H(7B)	107.8	C(8)-N(1)-C(9)	124.5(13)
C(6)-C(7)-H(7A)	107.8	C(33)-P(1)-C(27)	108.5(5)
C(8)-C(7)-H(7A)	107.8	C(33)-P(1)-C(21)	103.4(5)
H(7B)-C(7)-H(7A)	107.2	C(27)-P(1)-C(21)	101.0(5)
O-C(8)-N(1)	129.3(16)	C(33)-P(1)-Pt	110.6(3)
O-C(8)-C(7)	119.5(17)	C(27)-P(1)-Pt	116.1(4)
N(1)-C(8)-C(7)	111.1(16)	C(21)-P(1)-Pt	116.1(3)
N(1)-C(9)-C(14)	115.0(11)	C(51)-P(2)-C(39)	99.0(5)
N(1)-C(9)-C(10)	127.0(13)	C(51)-P(2)-C(45)	109.7(5)
C(14)-C(9)-C(10)	117.8(15)	C(39)-P(2)-C(45)	101.8(5)
C(11)-C(10)-C(9)	117.0(14)	C(51)-P(2)-Pt	112.2(4)
C(11)-C(10)-H(10A)	121.5	C(39)-P(2)-Pt	123.9(4)
C(9)-C(10)-H(10A)	121.5	C(45)-P(2)-Pt	109.1(4)
C(12)-C(11)-C(10)	122.0(14)	C(1)-S(1)-Pt	109.8(5)
C(12)-C(11)-H(11A)	119.0	C(3)-S(2)-Pt	110.5(8)
C(10)-C(11)-H(11A)	119.0	P(1)-Pt-P(2)	98.63(10)
C(13)-C(12)-C(11)	120.9(15)	P(1)-Pt-S(1)	87.15(10)

C(13)-C(12)-N(2)	123.9(13)	P(2)-Pt-S(1)	174.16(10)
C(11)-C(12)-N(2)	115.1(12)	P(1)-Pt-S(2)	174.06(11)
C(12)-C(13)-C(14)	120.2(13)	P(2)-Pt-S(2)	81.69(11)
C(12)-C(13)-H(13A)	119.9	S(1)-Pt-S(2)	92.65(11)
C(14)-C(13)-H(13A)	119.9		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0195. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	107(12)	71(8)	76(8)	22(7)	8(8)	28(8)
C(2)	64(12)	154(16)	113(13)	14(11)	13(9)	29(10)
C(3)	103(16)	240(20)	156(17)	146(18)	69(13)	74(15)
C(4)	96(12)	87(9)	91(10)	20(8)	34(8)	15(8)
C(8)	117(15)	88(11)	112(12)	40(10)	36(11)	46(10)
C(9)	62(10)	62(8)	137(13)	59(8)	-3(8)	-1(6)
C(10)	83(12)	74(9)	127(13)	50(9)	0(9)	-3(7)
C(11)	87(12)	73(9)	117(12)	41(8)	15(9)	-2(8)
C(12)	53(9)	77(9)	120(11)	57(8)	16(7)	11(6)
C(13)	63(10)	75(8)	106(11)	38(7)	25(7)	4(6)
C(14)	64(10)	63(7)	95(10)	24(7)	18(7)	1(6)
C(15)	64(10)	106(11)	103(10)	61(9)	25(7)	23(8)
C(16)	76(10)	71(8)	122(12)	51(8)	34(8)	17(7)
C(17)	120(14)	79(9)	105(11)	53(9)	43(10)	26(9)
C(18)	67(11)	121(13)	115(12)	63(11)	5(8)	7(9)
C(19)	65(10)	112(11)	98(11)	44(9)	24(8)	15(8)
C(20)	67(10)	82(9)	164(15)	68(10)	41(10)	32(7)
C(21)	52(8)	49(5)	53(5)	18(4)	16(5)	9(5)
C(22)	66(9)	59(6)	57(6)	27(5)	10(5)	20(6)
C(23)	47(8)	54(6)	83(8)	20(6)	1(6)	6(5)
C(24)	59(9)	66(7)	62(6)	27(5)	10(6)	12(6)
C(25)	77(11)	82(8)	58(7)	27(6)	11(6)	13(7)
C(26)	49(8)	69(7)	67(7)	28(5)	15(5)	10(5)
C(27)	56(8)	58(6)	58(6)	18(5)	16(5)	2(5)
C(28)	60(8)	62(7)	64(7)	20(5)	9(6)	5(6)
C(29)	61(9)	72(8)	80(8)	33(7)	15(6)	5(6)
C(30)	65(9)	53(7)	94(9)	29(6)	10(7)	7(6)
C(31)	77(9)	45(6)	74(8)	6(5)	12(7)	2(6)
C(32)	64(9)	74(8)	79(8)	41(6)	15(6)	14(6)
C(33)	58(8)	64(6)	43(5)	21(5)	13(5)	4(5)
C(34)	72(9)	49(6)	56(6)	28(5)	18(5)	17(5)
C(35)	66(9)	68(7)	70(7)	32(6)	9(6)	2(6)
C(36)	60(9)	81(8)	76(8)	29(6)	24(6)	12(7)
C(37)	86(10)	72(8)	46(6)	16(5)	16(6)	31(7)
C(38)	56(8)	53(6)	58(6)	23(5)	17(5)	11(5)
C(39)	66(9)	71(7)	55(6)	35(5)	17(5)	12(6)
C(40)	72(9)	59(6)	56(6)	21(5)	14(6)	9(6)
C(41)	67(9)	99(10)	60(7)	17(7)	18(6)	30(7)
C(42)	72(10)	58(7)	65(7)	17(5)	19(6)	18(6)
C(43)	93(11)	56(6)	61(7)	28(5)	11(6)	12(7)
C(44)	59(8)	50(6)	59(6)	16(5)	14(5)	8(5)
C(45)	72(8)	36(5)	60(6)	14(4)	26(5)	5(5)
C(46)	87(10)	59(7)	63(7)	1(5)	22(6)	3(6)
C(47)	97(11)	68(7)	53(6)	11(6)	4(6)	-7(7)

C(48)	99(11)	45(6)	79(8)	17(6)	19(7)	-1(6)
C(49)	61(9)	74(8)	80(8)	20(6)	28(7)	9(6)
C(50)	57(8)	66(7)	54(6)	8(5)	13(5)	13(6)
C(51)	60(8)	53(6)	64(6)	26(5)	21(6)	14(5)
C(52)	61(9)	106(10)	61(7)	29(7)	17(6)	24(7)
C(53)	92(12)	94(9)	86(9)	61(7)	42(8)	27(8)
C(54)	109(12)	68(7)	64(7)	32(6)	41(8)	20(7)
C(55)	82(10)	79(8)	86(9)	32(7)	57(8)	14(7)
C(56)	87(11)	65(7)	57(6)	21(5)	20(6)	15(6)
C(57)	113(17)	179(19)	112(14)	67(14)	45(12)	67(14)
C(58)	130(16)	67(8)	90(11)	35(8)	15(10)	3(9)
C(59)	114(16)	85(10)	118(13)	52(9)	43(12)	23(10)
C(60)	88(16)	172(19)	180(20)	106(17)	62(15)	61(13)
C(61)	120(20)	450(50)	130(20)	110(30)	26(16)	130(30)
C(62)	180(30)	280(30)	91(14)	25(16)	56(16)	130(20)
C(63)	56(9)	84(9)	106(10)	38(8)	16(7)	12(7)
C(64)	76(10)	64(7)	81(8)	24(6)	11(7)	7(7)
C(65)	82(10)	49(6)	89(8)	32(6)	26(7)	22(6)
C(66)	78(10)	72(8)	109(10)	39(7)	26(8)	25(7)
C(67)	107(13)	71(8)	95(10)	39(7)	35(9)	24(8)
C(68)	79(10)	66(8)	81(8)	25(6)	25(7)	25(7)
C(69)	126(17)	85(11)	144(17)	26(12)	10(13)	33(10)
C(70)	150(20)	161(19)	54(8)	21(11)	7(10)	36(15)
C(71)	121(18)	170(20)	141(19)	96(18)	32(15)	36(16)
C(72)	85(13)	114(14)	175(19)	97(15)	28(13)	16(10)
C(73)	69(11)	101(11)	118(12)	44(9)	23(9)	19(8)
C(74)	88(13)	107(13)	152(16)	77(12)	30(11)	21(10)
C(75)	340(50)	84(13)	144(19)	62(13)	150(30)	60(20)
C(76)	330(70)	190(40)	130(20)	-70(30)	120(30)	-110(40)
C(77)	90(30)	350(60)	150(20)	20(30)	-35(18)	20(30)
C(78)	260(40)	88(13)	90(12)	39(10)	13(18)	30(18)
C(79)	160(20)	116(17)	112(14)	45(13)	40(14)	-1(15)
C(80)	230(30)	190(20)	106(14)	73(16)	86(17)	90(20)
C(81)	170(30)	147(18)	190(20)	117(19)	110(20)	85(18)
C(82)	100(30)	360(70)	250(50)	170(50)	-20(30)	-10(30)
C(83)	450(100)	160(30)	120(20)	60(20)	-10(40)	40(40)
C(84)	500(80)	105(17)	280(40)	130(30)	320(50)	160(30)
C(85)	160(30)	200(30)	290(40)	150(30)	130(30)	120(20)
C(86)	160(20)	115(13)	90(11)	46(10)	24(13)	39(14)
N(2)	57(8)	90(8)	110(9)	53(7)	17(6)	7(6)
N(3)	70(8)	78(7)	106(8)	53(7)	21(6)	22(6)
N(1)	80(8)	64(6)	81(7)	25(6)	13(6)	25(6)
O	117(10)	85(7)	141(10)	4(7)	34(8)	-10(7)
P(1)	56(2)	53(2)	60(2)	25(1)	15(1)	10(1)
P(2)	62(2)	55(2)	57(2)	21(1)	20(1)	11(1)
S(1)	64(2)	56(2)	67(2)	19(1)	14(1)	15(1)
S(2)	67(2)	74(2)	66(2)	23(2)	24(2)	20(2)
Pt	56(1)	53(1)	56(1)	20(1)	15(1)	10(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0195.

	x	y	z	U_{eq}
H(1A)	8828	1657	2994	104

H(1B)	7262	1309	2563	104
H(2B)	9058	2486	2284	145
H(2A)	9111	1582	1981	145
H(3)	7211	1201	1390	168
H(4A)	7757	2479	1006	113
H(4B)	8743	1894	975	113
H(5A)	6059	1052	454	283
H(5B)	6438	1654	87	283
H(6B)	7675	552	215	319
H(6A)	8090	1158	-136	319
H(7B)	5567	192	-746	132
H(7A)	6720	-276	-692	132
H(10A)	7374	804	-2380	118
H(11A)	7393	443	-3521	114
H(13A)	4848	-1691	-3984	98
H(14A)	4928	-1445	-2880	94
H(16A)	5483	-498	-5617	101
H(17A)	5550	-767	-6734	114
H(18A)	5451	-2024	-7397	121
H(19A)	5911	-2947	-6935	109
H(20A)	5662	-2736	-5848	114
H(22A)	8753	4298	4280	71
H(23A)	10056	4195	5249	79
H(24A)	8971	3584	5856	75
H(25A)	6607	3225	5628	89
H(26A)	5262	3319	4684	74
H(28A)	7238	4631	2855	78
H(29A)	8311	5914	2992	86
H(30A)	8398	6990	3954	87
H(31A)	7474	6764	4784	87
H(32A)	6412	5447	4676	84
H(34A)	3777	2579	3468	68
H(35A)	1512	2369	3569	83
H(36A)	527	3435	3851	87
H(37A)	1865	4741	4091	82
H(38A)	4099	4949	4035	66
H(40A)	1391	3089	2124	76
H(41A)	138	4002	2362	92
H(42A)	1184	5373	2782	79
H(43A)	3454	5780	2773	85
H(44A)	4741	4900	2464	70
H(46A)	2508	2312	528	92
H(47A)	716	1139	30	98
H(48A)	14	368	634	95
H(49A)	1046	827	1792	88
H(50A)	2939	1943	2275	76
H(52A)	3076	3735	904	91
H(53A)	4044	4214	149	97
H(54A)	6329	4367	169	92
H(55A)	7805	4134	970	94
H(56A)	6897	3601	1698	85
H(57A)	7309	2602	6791	150
H(58A)	7683	1869	5840	119
H(59A)	9660	1452	5763	121
H(60A)	11236	1714	6751	153

H(61A)	10950	2469	7726	268
H(62A)	9111	3003	7760	217
H(63A)	11666	1652	4517	99
H(64A)	10132	2460	4515	92
H(65A)	7792	1893	4394	84
H(66A)	7063	602	4301	100
H(67A)	8620	-214	4306	105
H(68A)	10965	366	4450	89
H(69A)	-470	2254	-412	149
H(70A)	370	2792	-1155	157
H(71A)	1335	4092	-878	160
H(72A)	1514	4932	140	139
H(73A)	707	4529	937	114
H(74A)	-242	3198	679	131
H(75A)	4238	5582	1488	205
H(76A)	2495	6111	1416	323
H(77A)	2664	7133	1189	273
H(78A)	4655	7870	1040	182
H(79A)	6596	7371	1217	160
H(80A)	6345	6240	1481	191
H(81A)	528	1054	-1161	171
H(82A)	-164	708	-2276	289
H(83A)	1049	203	-2933	307
H(84A)	3325	210	-2509	288
H(85A)	4053	617	-1393	219
H(86A)	2652	876	-752	144

Komplex 5

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für [PipH]₂[WS₄] **5**.

Code	i0022
Summenformel	C ₁₀ H ₂₄ N ₂ S ₄ W
Formelgewicht	484.40
Messtemperatur	220 K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
Elementarzelle	$a = 9.5617(8)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.3402(9)$ Å $\beta = 101.725(6)^\circ$ $c = 14.7708(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	1706.5(2) Å ³
<i>Z</i>	4
Berechnete Dichte	1.885 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	7.242 1/mm
<i>F</i> (000)	944
Kristallgröße	0.68 mm × 0.65 mm × 0.11 mm
θ -Bereich der Datensammlung	2.17 → 25.00°
Indexbereich	-11 → <i>h</i> → 11, -14 → <i>k</i> → 14, -17 → <i>l</i> → 17
Gemessene Reflexe	21508
Symmetrieunabh. Reflexe	2977 [<i>R</i> _{int} = 0.1174]
Beobachtete Reflexe	2740

Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.5003 und 0.0844
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	2977 / 0 / 155
S (gegen F^2)	1.030
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0354$, $wR_2 = 0.0920$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0376$, $wR_2 = 0.0937$
Extinktionskoeffizient	0.0037(4)
Restelektronendichte	1.848 und -2.216 $e/\text{\AA}^3$

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0022. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	3113(6)	4295(4)	3905(5)	45(1)
C(2)	4175(7)	4996(5)	3556(6)	65(2)
C(3)	3699(9)	5172(5)	2518(7)	79(3)
C(4)	2231(9)	5685(5)	2302(5)	62(2)
C(5)	1164(7)	5006(4)	2681(4)	47(1)
C(6)	-1435(6)	9084(4)	3764(5)	48(1)
C(7)	-1870(6)	9709(4)	4544(4)	43(1)
C(8)	-3439(6)	9558(4)	4547(4)	45(1)
C(9)	-3783(6)	8358(5)	4600(4)	46(1)
C(10)	-3328(6)	7714(4)	3824(4)	44(1)
N(1)	1668(4)	4796(3)	3682(3)	32(1)
N(2)	-1771(5)	7911(4)	3840(4)	42(1)
S(1)	3699(2)	7627(1)	6729(1)	45(1)
S(2)	1823(1)	5149(1)	6005(1)	37(1)
S(3)	-152(1)	7543(1)	6183(1)	37(1)
S(4)	1846(2)	7335(1)	4390(1)	40(1)
W	1824(1)	6910(1)	5833(1)	28(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0022.

C(1)-N(1)	1.488(6)	C(5)-C(4)-C(3)	110.9(5)
C(1)-C(2)	1.502(8)	C(5)-C(4)-H(4A)	109.5
C(1)-H(1A)	0.9800	C(3)-C(4)-H(4A)	109.5
C(1)-H(1B)	0.9800	C(5)-C(4)-H(4B)	109.5
C(2)-C(3)	1.523(13)	C(3)-C(4)-H(4B)	109.5
C(2)-H(2A)	0.9800	H(4A)-C(4)-H(4B)	108.0
C(2)-H(2B)	0.9800	N(1)-C(5)-C(4)	111.0(5)
C(3)-C(4)	1.514(11)	N(1)-C(5)-H(5A)	109.4
C(3)-H(3A)	0.9800	C(4)-C(5)-H(5A)	109.4
C(3)-H(3B)	0.9800	N(1)-C(5)-H(5B)	109.4
C(4)-C(5)	1.512(9)	C(4)-C(5)-H(5B)	109.4
C(4)-H(4A)	0.9800	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.0
C(4)-H(4B)	0.9800	N(2)-C(6)-C(7)	109.9(5)
C(5)-N(1)	1.483(7)	N(2)-C(6)-H(6A)	109.7
C(5)-H(5A)	0.9800	C(7)-C(6)-H(6A)	109.7
C(5)-H(5B)	0.9800	N(2)-C(6)-H(6B)	109.7
C(6)-N(2)	1.492(7)	C(7)-C(6)-H(6B)	109.7
C(6)-C(7)	1.513(9)	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.2

C(6)-H(6A)	0.9800	C(8)-C(7)-C(6)	111.5(5)
C(6)-H(6B)	0.9800	C(8)-C(7)-H(7A)	109.3
C(7)-C(8)	1.513(8)	C(6)-C(7)-H(7A)	109.3
C(7)-H(7A)	0.9800	C(8)-C(7)-H(7B)	109.3
C(7)-H(7B)	0.9800	C(6)-C(7)-H(7B)	109.3
C(8)-C(9)	1.522(8)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.0
C(8)-H(8A)	0.9800	C(7)-C(8)-C(9)	110.2(4)
C(8)-H(8B)	0.9800	C(7)-C(8)-H(8A)	109.6
C(9)-C(10)	1.529(8)	C(9)-C(8)-H(8A)	109.6
C(9)-H(9A)	0.9800	C(7)-C(8)-H(8B)	109.6
C(9)-H(9B)	0.9800	C(9)-C(8)-H(8B)	109.6
C(10)-N(2)	1.504(7)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1
C(10)-H(10A)	0.9800	C(8)-C(9)-C(10)	111.7(5)
C(10)-H(10B)	0.9800	C(8)-C(9)-H(9A)	109.3
N(1)-H(1C)	0.9100	C(10)-C(9)-H(9A)	109.3
N(1)-H(1D)	0.9100	C(8)-C(9)-H(9B)	109.3
N(2)-H(2C)	0.9100	C(10)-C(9)-H(9B)	109.3
N(2)-H(2D)	0.9100	H(9A)-C(9)-H(9B)	107.9
S(1)-W	2.1872(13)	N(2)-C(10)-C(9)	109.6(4)
S(2)-W	2.1871(12)	N(2)-C(10)-H(10A)	109.7
S(3)-W	2.2013(12)	C(9)-C(10)-H(10A)	109.7
S(4)-W	2.1998(13)	N(2)-C(10)-H(10B)	109.7
N(1)-C(1)-C(2)	110.3(4)	C(9)-C(10)-H(10B)	109.7
N(1)-C(1)-H(1A)	109.6	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.2
C(2)-C(1)-H(1A)	109.6	C(5)-N(1)-C(1)	113.1(4)
N(1)-C(1)-H(1B)	109.6	C(5)-N(1)-H(1C)	109.0
C(2)-C(1)-H(1B)	109.6	C(1)-N(1)-H(1C)	109.0
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.1	C(5)-N(1)-H(1D)	109.0
C(1)-C(2)-C(3)	110.1(6)	C(1)-N(1)-H(1D)	109.0
C(1)-C(2)-H(2A)	109.6	H(1C)-N(1)-H(1D)	107.8
C(3)-C(2)-H(2A)	109.6	C(6)-N(2)-C(10)	112.5(4)
C(1)-C(2)-H(2B)	109.6	C(6)-N(2)-H(2C)	109.1
C(3)-C(2)-H(2B)	109.6	C(10)-N(2)-H(2C)	109.1
H(2A)-C(2)-H(2B)	108.2	C(6)-N(2)-H(2D)	109.1
C(4)-C(3)-C(2)	110.2(5)	C(10)-N(2)-H(2D)	109.1
C(4)-C(3)-H(3A)	109.6	H(2C)-N(2)-H(2D)	107.8
C(2)-C(3)-H(3A)	109.6	S(2)-W-S(1)	110.59(5)
C(4)-C(3)-H(3B)	109.6	S(2)-W-S(4)	110.49(5)
C(2)-C(3)-H(3B)	109.6	S(1)-W-S(4)	108.74(5)
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.1	S(2)-W-S(3)	107.73(4)
C(5)-C(4)-C(3)	110.9(5)	S(1)-W-S(3)	110.59(5)
C(5)-C(4)-H(4A)	109.5	S(4)-W-S(3)	108.69(5)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0022. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	37(3)	43(3)	55(3)	12(2)	6(2)	9(2)
C(2)	31(3)	50(3)	118(7)	6(3)	21(4)	2(2)
C(3)	98(6)	49(3)	118(8)	9(4)	86(6)	6(3)
C(4)	91(5)	55(3)	44(4)	10(3)	30(4)	6(3)
C(5)	51(3)	47(3)	38(3)	0(2)	-3(3)	3(2)
C(6)	41(3)	46(3)	58(4)	9(3)	14(3)	-4(2)
C(7)	47(3)	34(2)	43(3)	1(2)	-1(2)	-2(2)

C(8)	40(3)	44(3)	48(4)	-5(2)	4(3)	14(2)
C(9)	35(3)	55(3)	48(4)	2(3)	10(3)	-4(2)
C(10)	38(3)	36(2)	53(3)	-1(2)	-2(2)	-6(2)
N(1)	25(2)	36(2)	35(2)	3(2)	6(2)	-5(2)
N(2)	39(3)	39(2)	47(3)	-4(2)	6(2)	7(2)
S(1)	40(1)	45(1)	45(1)	1(1)	-3(1)	-15(1)
S(2)	34(1)	27(1)	48(1)	3(1)	7(1)	3(1)
S(3)	34(1)	33(1)	45(1)	2(1)	12(1)	5(1)
S(4)	52(1)	36(1)	34(1)	2(1)	11(1)	2(1)
W	27(1)	26(1)	31(1)	1(1)	3(1)	-1(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0012.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U_{eq}</i>
H(1A)	3083	3577	3619	55
H(1B)	3410	4205	4576	55
H(2A)	5115	4648	3687	78
H(2B)	4256	5697	3874	78
H(3A)	4385	5643	2298	95
H(3B)	3676	4475	2196	95
H(4A)	2278	6411	2574	74
H(4B)	1916	5758	1631	74
H(5A)	244	5384	2581	57
H(5B)	1021	4315	2348	57
H(6A)	-1948	9367	3169	57
H(6B)	-409	9175	3793	57
H(7A)	-1300	9462	5136	51
H(7B)	-1673	10481	4477	51
H(8A)	-4015	9870	3983	54
H(8B)	-3677	9937	5078	54
H(9A)	-4813	8269	4558	55
H(9B)	-3291	8070	5198	55
H(10A)	-3491	6939	3905	53
H(10B)	-3899	7938	3225	53
H(1C)	1036	4349	3881	38
H(1D)	1687	5433	3995	38
H(2C)	-1244	7644	4376	50
H(2D)	-1517	7546	3363	50

Komplex ?

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für [PipH]₃[WS₄](HS) 6.

Code	i0012
Summenformel	C ₁₅ H ₃₇ N ₃ S ₅ W
Formelgewicht	603.63
Messtemperatur	298(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Monoklin

Raumgruppe	$P2_1/c$
Elementarzelle	$a = 12.1976(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.8833(10) \text{ \AA}$ $\beta = 96.987(6)^\circ$ $c = 17.0023(11) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volumen	$2446.1(3) \text{ \AA}^3$
Z	4
Berechnete Dichte	1.639 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	5.153 1/mm
$F(000)$	1208
Kristallgröße	$0.064 \text{ mm} \times 0.046 \text{ mm} \times 0.029 \text{ mm}$
θ -Bereich der Datensammlung	$1.68 \rightarrow 24.99^\circ$
Indexbereich	$-14 \rightarrow h \rightarrow 14, -14 \rightarrow k \rightarrow 14, -20 \rightarrow l \rightarrow 20$
Gemessene Reflexe	23090
Symmetrieunabh. Reflexe	4308 [$R_{int} = 0.1382$]
Beobachtete Reflexe	3489
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.8714 und 0.6459
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	4308 / 0 / 221
S (gegen F^2)	1.008
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0252, wR_2 = 0.0581$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0316, wR_2 = 0.0595$
Extinktionskoeffizient	$0.00496(8)$
Restelektronendichte	0.777 und -1.376 e/\AA^3

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0012. U_{eq} ist definiert als $1/3$ der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	8603(3)	1623(5)	9791(3)	77(2)
C(2)	8436(4)	2869(6)	9734(4)	85(2)
C(3)	7574(5)	3274(5)	10235(3)	91(2)
C(4)	6522(5)	2623(5)	10037(4)	85(2)
C(5)	6715(4)	1380(5)	10091(3)	69(1)
C(6)	3815(3)	1408(4)	7554(3)	54(1)
C(7)	4005(4)	467(4)	8150(2)	58(1)
C(8)	3834(3)	-675(4)	7754(3)	56(1)
C(9)	4562(3)	-784(4)	7102(2)	51(1)
C(10)	4386(3)	174(4)	6503(2)	58(1)
C(11)	8615(4)	-1574(5)	7539(3)	73(1)
C(12)	9540(3)	-1297(5)	8150(3)	73(1)
C(13)	10578(3)	-1057(5)	7795(3)	69(1)
C(14)	10401(3)	-142(5)	7202(3)	79(2)
C(15)	9477(3)	-420(5)	6565(3)	74(2)
N(1)	7560(3)	1027(3)	9604(2)	58(1)
N(2)	4528(2)	1269(3)	6919(2)	51(1)
N(3)	8459(2)	-684(3)	6923(2)	62(1)
S(1)	8535(1)	8723(1)	10703(1)	53(1)
S(2)	8468(1)	6367(1)	9399(1)	56(1)
S(3)	6410(1)	6619(1)	10672(1)	60(1)
S(4)	6410(1)	8529(1)	9057(1)	55(1)
S(5)	7081(1)	1237(1)	7699(1)	54(1)
W	7465(1)	7561(1)	9961(1)	34(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0012.

C(1)-N(1)	1.457(5)	N(1)-C(5)-H(5B)	109.3
C(1)-C(2)	1.496(8)	C(4)-C(5)-H(5B)	109.3
C(1)-H(1A)	0.9700	H(5A)-C(5)-H(5B)	108.0
C(1)-H(1B)	0.9700	N(2)-C(6)-C(7)	110.7(3)
C(2)-C(3)	1.511(8)	N(2)-C(6)-H(6A)	109.5
C(2)-H(2A)	0.9700	C(7)-C(6)-H(6A)	109.5
C(2)-H(2B)	0.9700	N(2)-C(6)-H(6B)	109.5
C(3)-C(4)	1.501(7)	C(7)-C(6)-H(6B)	109.5
C(3)-H(3A)	0.9700	H(6A)-C(6)-H(6B)	108.1
C(3)-H(3B)	0.9700	C(6)-C(7)-C(8)	111.3(4)
C(4)-C(5)	1.496(6)	C(6)-C(7)-H(7A)	109.4
C(4)-H(4A)	0.9700	C(8)-C(7)-H(7A)	109.4
C(4)-H(4B)	0.9700	C(6)-C(7)-H(7B)	109.4
C(5)-N(1)	1.460(5)	C(8)-C(7)-H(7B)	109.4
C(5)-H(5A)	0.9700	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.0
C(5)-H(5B)	0.9700	C(9)-C(8)-C(7)	109.9(3)
C(6)-N(2)	1.476(5)	C(9)-C(8)-H(8A)	109.7
C(6)-C(7)	1.509(6)	C(7)-C(8)-H(8A)	109.7
C(6)-H(6A)	0.9700	C(9)-C(8)-H(8B)	109.7
C(6)-H(6B)	0.9700	C(7)-C(8)-H(8B)	109.7
C(7)-C(8)	1.518(6)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.2
C(7)-H(7A)	0.9700	C(8)-C(9)-C(10)	112.3(3)
C(7)-H(7B)	0.9700	C(8)-C(9)-H(9A)	109.1
C(8)-C(9)	1.508(5)	C(10)-C(9)-H(9A)	109.1
C(8)-H(8A)	0.9700	C(8)-C(9)-H(9B)	109.1
C(8)-H(8B)	0.9700	C(10)-C(9)-H(9B)	109.1
C(9)-C(10)	1.526(6)	H(9A)-C(9)-H(9B)	107.9
C(9)-H(9A)	0.9700	N(2)-C(10)-C(9)	109.7(3)
C(9)-H(9B)	0.9700	N(2)-C(10)-H(10A)	109.7
C(10)-N(2)	1.481(5)	C(9)-C(10)-H(10A)	109.7
C(10)-H(10A)	0.9700	N(2)-C(10)-H(10B)	109.7
C(10)-H(10B)	0.9700	C(9)-C(10)-H(10B)	109.7
C(11)-C(12)	1.475(5)	H(10A)-C(10)-H(10B)	108.2
C(11)-N(3)	1.484(6)	C(12)-C(11)-N(3)	111.1(4)
C(11)-H(11A)	0.9700	C(12)-C(11)-H(11A)	109.4
C(11)-H(11B)	0.9700	N(3)-C(11)-H(11A)	109.4
C(12)-C(13)	1.495(5)	C(12)-C(11)-H(11B)	109.4
C(12)-H(12A)	0.9700	N(3)-C(11)-H(11B)	109.4
C(12)-H(12B)	0.9700	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.0
C(13)-C(14)	1.480(6)	C(11)-C(12)-C(13)	111.8(4)
C(13)-H(13A)	0.9700	C(11)-C(12)-H(12A)	109.3
C(13)-H(13B)	0.9700	C(13)-C(12)-H(12A)	109.3
C(14)-C(15)	1.503(5)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.3
C(14)-H(14A)	0.9700	C(13)-C(12)-H(12B)	109.3
C(14)-H(14B)	0.9700	H(12A)-C(12)-H(12B)	107.9
C(15)-N(3)	1.481(5)	C(14)-C(13)-C(12)	110.8(4)
C(15)-H(15A)	0.9700	C(14)-C(13)-H(13A)	109.5
C(15)-H(15B)	0.9700	C(12)-C(13)-H(13A)	109.5
N(1)-H(1C)	0.9000	C(14)-C(13)-H(13B)	109.5
N(1)-H(1D)	0.9000	C(12)-C(13)-H(13B)	109.5
N(2)-H(2C)	0.9000	H(13A)-C(13)-H(13B)	108.1
N(2)-H(2D)	0.9000	C(13)-C(14)-C(15)	111.3(4)
N(3)-H(3C)	0.9000	C(13)-C(14)-H(14A)	109.4

N(3)-H(3D)	0.9000	C(15)-C(14)-H(14A)	109.4
S(1)-W	2.1904(10)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.4
S(2)-W	2.1700(10)	C(15)-C(14)-H(14B)	109.4
S(3)-W	2.1795(10)	H(14A)-C(14)-H(14B)	108.0
S(4)-W	2.2042(9)	N(3)-C(15)-C(14)	110.1(4)
S(5)-H(5)	1.31(5)	N(3)-C(15)-H(15A)	109.6
N(1)-C(1)-C(2)	111.1(4)	C(14)-C(15)-H(15A)	109.6
N(1)-C(1)-H(1A)	109.4	N(3)-C(15)-H(15B)	109.6
C(2)-C(1)-H(1A)	109.4	C(14)-C(15)-H(15B)	109.6
N(1)-C(1)-H(1B)	109.4	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.2
C(2)-C(1)-H(1B)	109.4	C(1)-N(1)-C(5)	113.2(4)
H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0	C(1)-N(1)-H(1C)	108.9
C(1)-C(2)-C(3)	112.1(5)	C(5)-N(1)-H(1C)	108.9
C(1)-C(2)-H(2A)	109.2	C(1)-N(1)-H(1D)	108.9
C(3)-C(2)-H(2A)	109.2	C(5)-N(1)-H(1D)	108.9
C(1)-C(2)-H(2B)	109.2	H(1C)-N(1)-H(1D)	107.7
C(3)-C(2)-H(2B)	109.2	C(6)-N(2)-C(10)	113.7(3)
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.9	C(6)-N(2)-H(2C)	108.8
C(4)-C(3)-C(2)	110.1(4)	C(10)-N(2)-H(2C)	108.8
C(4)-C(3)-H(3A)	109.6	C(6)-N(2)-H(2D)	108.8
C(2)-C(3)-H(3A)	109.6	C(10)-N(2)-H(2D)	108.8
C(4)-C(3)-H(3B)	109.6	H(2C)-N(2)-H(2D)	107.7
C(2)-C(3)-H(3B)	109.6	C(15)-N(3)-C(11)	113.5(3)
H(3A)-C(3)-H(3B)	108.2	C(15)-N(3)-H(3C)	108.9
C(5)-C(4)-C(3)	111.8(4)	C(11)-N(3)-H(3C)	108.9
C(5)-C(4)-H(4A)	109.3	C(15)-N(3)-H(3D)	108.9
C(3)-C(4)-H(4A)	109.3	C(11)-N(3)-H(3D)	108.9
C(5)-C(4)-H(4B)	109.3	H(3C)-N(3)-H(3D)	107.7
C(3)-C(4)-H(4B)	109.3	S(2)-W-S(3)	108.09(5)
H(4A)-C(4)-H(4B)	107.9	S(2)-W-S(1)	109.74(4)
N(1)-C(5)-C(4)	111.4(4)	S(3)-W-S(1)	110.81(4)
N(1)-C(5)-H(5A)	109.3	S(2)-W-S(4)	110.31(4)
C(4)-C(5)-H(5A)	109.3	S(3)-W-S(4)	108.69(4)
N(1)-C(5)-H(5B)	109.3	S(1)-W-S(4)	109.18(4)
C(4)-C(5)-H(5B)	109.3		

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0012. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*2U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	47(2)	117(5)	65(3)	8(3)	5(2)	10(3)
C(2)	85(3)	100(5)	67(3)	-4(4)	1(3)	-51(4)
C(3)	141(5)	61(4)	66(3)	-7(3)	-2(3)	-7(4)
C(4)	75(3)	101(6)	80(4)	6(3)	20(3)	34(3)
C(5)	69(3)	75(4)	66(3)	0(3)	21(2)	-20(3)
C(6)	50(2)	41(3)	71(3)	-7(2)	11(2)	8(2)
C(7)	73(3)	55(3)	51(2)	4(2)	28(2)	10(2)
C(8)	53(2)	49(3)	70(3)	9(2)	17(2)	4(2)
C(9)	55(2)	47(3)	49(2)	-7(2)	1(2)	12(2)
C(10)	60(2)	68(3)	44(2)	0(2)	0(2)	21(2)
C(11)	68(3)	74(4)	81(3)	-5(3)	17(3)	-29(3)
C(12)	75(3)	90(4)	51(3)	16(2)	1(2)	-23(3)
C(13)	51(2)	94(4)	58(3)	13(3)	-3(2)	-2(3)
C(14)	62(2)	111(5)	63(3)	26(3)	-1(2)	-34(3)

C(15)	61(2)	111(5)	49(3)	20(3)	-3(2)	-4(3)
N(1)	76(2)	48(2)	52(2)	6(2)	11(2)	1(2)
N(2)	46(2)	52(2)	54(2)	15(2)	2(2)	8(2)
N(3)	37(2)	79(3)	66(2)	-26(2)	-9(2)	5(2)
S(1)	46(1)	57(1)	53(1)	-11(1)	-10(1)	-4(1)
S(2)	56(1)	57(1)	57(1)	-10(1)	14(1)	8(1)
S(3)	45(1)	80(1)	55(1)	15(1)	11(1)	-8(1)
S(4)	63(1)	43(1)	51(1)	2(1)	-20(1)	2(1)
S(5)	50(1)	57(1)	54(1)	-1(1)	2(1)	3(1)
W	33(1)	39(1)	31(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0012.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
H(1A)	9113	1391	9427	92
H(1B)	8925	1429	10323	92
H(2A)	8211	3071	9185	102
H(2B)	9131	3244	9903	102
H(3A)	7843	3176	10791	109
H(3B)	7434	4069	10139	109
H(4A)	6002	2837	10399	102
H(4B)	6198	2813	9504	102
H(5A)	6943	1175	10638	83
H(5B)	6030	989	9917	83
H(6A)	3047	1411	7325	65
H(6B)	3973	2124	7817	65
H(7A)	3499	550	8545	70
H(7B)	4752	515	8419	70
H(8A)	4011	-1265	8143	68
H(8B)	3066	-759	7536	68
H(9A)	4408	-1495	6831	61
H(9B)	5329	-791	7334	61
H(10A)	4914	112	6122	69
H(10B)	3648	127	6217	69
H(11A)	7942	-1655	7785	88
H(11B)	8761	-2286	7293	88
H(12A)	9667	-1922	8516	87
H(12B)	9346	-645	8446	87
H(13A)	11156	-840	8210	82
H(13B)	10815	-1732	7543	82
H(14A)	11075	-22	6964	95
H(14B)	10229	550	7464	95
H(15A)	9342	214	6207	89
H(15B)	9682	-1062	6262	89
H(1C)	7681	284	9672	70
H(1D)	7308	1141	9090	70
H(2C)	5238	1339	7130	61
H(2D)	4381	1826	6563	61
H(3C)	7931	-905	6538	74
H(3D)	8219	-53	7141	74
H(5)	7420(20)	2250(40)	7530(20)	65

Komplex ?

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Parameter der Strukturverfeinerung für $[\text{PipH}]_2[\text{WS}_4][\text{WOS}_3]$ **7**.

Code	i0016
Summenformel	$\text{C}_{20} \text{H}_{48} \text{N}_4 \text{O} \text{S}_7 \text{W}_2$
Formelgewicht	952.74
Messtemperatur	220 K
Wellenlänge	0.71073 Å (MoK α)
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Elementarzelle	$a = 12.3853(7)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.1728(9)$ Å $\beta = 97.316(4)^\circ$ $c = 17.6496(10)$ Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	3289.7(3) Å ³
Z	4
Berechnete Dichte	1.924 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	7.453 1/mm
$F(000)$	1856
Kristallgröße	0.669 mm × 0.628 mm × 0.421 mm
θ -Bereich der Datensammlung	1.78 → 25.70°
Indexbereich	-15 → h → 15, -18 → k → 18, -21 → l → 21
Gemessene Reflexe	33255
Symmetrieunabh. Reflexe	6210 [$R_{int} = 0.0444$]
Beobachtete Reflexe	5762
Absorptionskorrektur	Integration
Max. und min. Transmission	0.1086 und 0.0467
Verfeinerungsmethode	kleinste Fehlerquadrate der gesamten Matrix gegen F^2
Daten/Restraints/Parameter	6210 / 0 / 308
S (gegen F^2)	1.077
R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0205$, $wR_2 = 0.0465$
R-Werte (alle Daten)	$R_1 = 0.0238$, $wR_2 = 0.0476$
Extinktionskoeffizient	0.00057(4)
Restelektronendichte	0.736 und -0.816 e/Å ³

Tabelle 2. Lageparameter ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter für i0016. U_{eq} ist definiert als 1/3 der Spur des orthonormalisierten Tensors U_{ij} .

	x	y	z	U_{eq}
C(1)	-248(3)	-2969(3)	-2663(3)	46(1)
C(2)	517(4)	-3393(3)	-3146(2)	48(1)
C(3)	931(4)	-2742(3)	-3697(2)	50(1)
C(4)	1445(4)	-1953(3)	-3257(3)	55(1)
C(5)	631(4)	-1525(2)	-2800(2)	47(1)
C(6)	2913(3)	-355(2)	-1345(2)	37(1)
C(7)	3673(3)	-771(3)	-1850(2)	41(1)
C(8)	4791(3)	-920(2)	-1411(2)	39(1)
C(9)	4700(3)	-1472(2)	-703(2)	41(1)
C(10)	3923(3)	-1078(3)	-207(2)	40(1)
C(11)	-485(4)	-1794(2)	1411(2)	44(1)
C(12)	76(4)	-2475(2)	1946(2)	46(1)
C(13)	202(4)	-3339(2)	1533(2)	45(1)

C(14)	826(4)	-3185(3)	863(2)	51(1)
C(15)	294(3)	-2492(2)	316(2)	42(1)
C(16)	6331(3)	-3513(3)	-588(3)	48(1)
C(17)	7522(3)	-3614(3)	-297(3)	53(1)
C(18)	8165(3)	-3823(3)	-953(3)	51(1)
C(19)	7714(3)	-4636(3)	-1382(3)	47(1)
C(20)	6523(4)	-4536(3)	-1655(2)	50(1)
N(1)	257(3)	-2179(2)	-2260(2)	37(1)
N(2)	2836(2)	-919(2)	-658(2)	33(1)
N(3)	99(2)	-1663(2)	733(2)	34(1)
N(4)	5919(3)	-4333(2)	-993(2)	40(1)
O(1)	2112(2)	-2573(2)	-1198(2)	40(1)
S(1)	2283(1)	1507(1)	2088(1)	42(1)
S(2)	-42(1)	575(1)	983(1)	31(1)
S(3)	2406(1)	-721(1)	1398(1)	40(1)
S(4)	2326(1)	1083(1)	116(1)	43(1)
S(5)	3655(1)	-3734(1)	76(1)	40(1)
S(6)	1185(1)	-4518(1)	-1015(1)	46(1)
S(7)	3501(1)	-4083(1)	-1955(1)	45(1)
W(1)	1745(1)	612(1)	1148(1)	27(1)
W(2)	2589(1)	-3668(1)	-1024(1)	27(1)

Tabelle 3. Bindungslängen (1/Å) und -winkel (1/°) für i0016.

C(1)-N(1)	1.489(5)	C(6)-C(7)-H(7A)	109.4
C(1)-C(2)	1.499(6)	C(8)-C(7)-H(7A)	109.4
C(1)-H(1A)	0.9800	C(6)-C(7)-H(7B)	109.4
C(1)-H(1B)	0.9800	C(8)-C(7)-H(7B)	109.4
C(2)-C(3)	1.521(6)	H(7A)-C(7)-H(7B)	108.0
C(2)-H(2A)	0.9800	C(7)-C(8)-C(9)	110.1(3)
C(2)-H(2B)	0.9800	C(7)-C(8)-H(8A)	109.6
C(3)-C(4)	1.522(6)	C(9)-C(8)-H(8A)	109.6
C(3)-H(3B)	0.9800	C(7)-C(8)-H(8B)	109.6
C(3)-H(3A)	0.9800	C(9)-C(8)-H(8B)	109.6
C(4)-C(5)	1.515(6)	H(8A)-C(8)-H(8B)	108.1
C(4)-H(4A)	0.9800	C(10)-C(9)-C(8)	112.3(3)
C(4)-H(4B)	0.9800	C(10)-C(9)-H(9A)	109.1
C(5)-N(1)	1.490(5)	C(8)-C(9)-H(9A)	109.1
C(5)-H(5A)	0.9800	C(10)-C(9)-H(9B)	109.1
C(5)-H(5B)	0.9800	C(8)-C(9)-H(9B)	109.1
C(6)-N(2)	1.498(5)	H(9A)-C(9)-H(9B)	107.9
C(6)-C(7)	1.514(5)	N(2)-C(10)-C(9)	110.7(3)
C(6)-H(6A)	0.9800	N(2)-C(10)-H(10B)	109.5
C(6)-H(6B)	0.9800	C(9)-C(10)-H(10B)	109.5
C(7)-C(8)	1.515(5)	N(2)-C(10)-H(10A)	109.5
C(7)-H(7A)	0.9800	C(9)-C(10)-H(10A)	109.5
C(7)-H(7B)	0.9800	H(10B)-C(10)-H(10A)	108.1
C(8)-C(9)	1.519(5)	N(3)-C(11)-C(12)	111.3(3)
C(8)-H(8A)	0.9800	N(3)-C(11)-H(11A)	109.4
C(8)-H(8B)	0.9800	C(12)-C(11)-H(11A)	109.4
C(9)-C(10)	1.506(6)	N(3)-C(11)-H(11B)	109.4
C(9)-H(9A)	0.9800	C(12)-C(11)-H(11B)	109.4
C(9)-H(9B)	0.9800	H(11A)-C(11)-H(11B)	108.0
C(10)-N(2)	1.494(5)	C(11)-C(12)-C(13)	111.0(3)

C(10)-H(10B)	0.9800	C(11)-C(12)-H(12A)	109.4
C(10)-H(10A)	0.9800	C(13)-C(12)-H(12A)	109.4
C(11)-N(3)	1.488(5)	C(11)-C(12)-H(12B)	109.4
C(11)-C(12)	1.510(5)	C(13)-C(12)-H(12B)	109.4
C(11)-H(11A)	0.9800	H(12A)-C(12)-H(12B)	108.0
C(11)-H(11B)	0.9800	C(14)-C(13)-C(12)	109.7(3)
C(12)-C(13)	1.518(5)	C(14)-C(13)-H(13B)	109.7
C(12)-H(12A)	0.9800	C(12)-C(13)-H(13B)	109.7
C(12)-H(12B)	0.9800	C(14)-C(13)-H(13A)	109.7
C(13)-C(14)	1.511(6)	C(12)-C(13)-H(13A)	109.7
C(13)-H(13B)	0.9800	H(13B)-C(13)-H(13A)	108.2
C(13)-H(13A)	0.9800	C(13)-C(14)-C(15)	112.3(3)
C(14)-C(15)	1.520(5)	C(13)-C(14)-H(14B)	109.1
C(14)-H(14B)	0.9800	C(15)-C(14)-H(14B)	109.1
C(14)-H(14A)	0.9800	C(13)-C(14)-H(14A)	109.1
C(15)-N(3)	1.493(4)	C(15)-C(14)-H(14A)	109.1
C(15)-H(15A)	0.9800	H(14B)-C(14)-H(14A)	107.9
C(15)-H(15B)	0.9800	N(3)-C(15)-C(14)	110.8(3)
C(16)-N(4)	1.493(5)	N(3)-C(15)-H(15A)	109.5
C(16)-C(17)	1.507(6)	C(14)-C(15)-H(15A)	109.5
C(16)-H(16A)	0.9800	N(3)-C(15)-H(15B)	109.5
C(16)-H(16B)	0.9800	C(14)-C(15)-H(15B)	109.5
C(17)-C(18)	1.520(6)	H(15A)-C(15)-H(15B)	108.1
C(17)-H(17A)	0.9800	N(4)-C(16)-C(17)	109.7(3)
C(17)-H(17B)	0.9800	N(4)-C(16)-H(16A)	109.7
C(18)-C(19)	1.515(6)	C(17)-C(16)-H(16A)	109.7
C(18)-H(18A)	0.9800	N(4)-C(16)-H(16B)	109.7
C(18)-H(18B)	0.9800	C(17)-C(16)-H(16B)	109.7
C(19)-C(20)	1.500(6)	H(16A)-C(16)-H(16B)	108.2
C(19)-H(19A)	0.9800	C(16)-C(17)-C(18)	110.3(4)
C(19)-H(19B)	0.9800	C(16)-C(17)-H(17A)	109.6
C(20)-N(4)	1.498(5)	C(18)-C(17)-H(17A)	109.6
C(20)-H(20A)	0.9800	C(16)-C(17)-H(17B)	109.6
C(20)-H(20B)	0.9800	C(18)-C(17)-H(17B)	109.6
N(1)-H(1C)	0.9100	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.1
N(1)-H(1D)	0.9100	C(19)-C(18)-C(17)	110.8(3)
N(2)-H(2C)	0.9100	C(19)-C(18)-H(18A)	109.5
N(2)-H(2D)	0.9100	C(17)-C(18)-H(18A)	109.5
N(3)-H(3C)	0.9100	C(19)-C(18)-H(18B)	109.5
N(3)-H(3D)	0.9100	C(17)-C(18)-H(18B)	109.5
N(4)-H(4C)	0.9100	H(18A)-C(18)-H(18B)	108.1
N(4)-H(4D)	0.9100	C(20)-C(19)-C(18)	111.3(3)
O(1)-W(2)	1.776(2)	C(20)-C(19)-H(19A)	109.4
S(1)-W(1)	2.1806(9)	C(18)-C(19)-H(19A)	109.4
S(2)-W(1)	2.1955(8)	C(20)-C(19)-H(19B)	109.4
S(3)-W(1)	2.2062(8)	C(18)-C(19)-H(19B)	109.4
S(4)-W(1)	2.1646(10)	H(19A)-C(19)-H(19B)	108.0
S(5)-W(2)	2.2065(10)	N(4)-C(20)-C(19)	109.8(3)
S(6)-W(2)	2.1666(9)	N(4)-C(20)-H(20A)	109.7
S(7)-W(2)	2.2009(10)	C(19)-C(20)-H(20A)	109.7
N(1)-C(1)-C(2)	111.0(3)	N(4)-C(20)-H(20B)	109.7
N(1)-C(1)-H(1A)	109.4	C(19)-C(20)-H(20B)	109.7
C(2)-C(1)-H(1A)	109.4	H(20A)-C(20)-H(20B)	108.2
N(1)-C(1)-H(1B)	109.4	C(1)-N(1)-C(5)	112.1(3)
C(2)-C(1)-H(1B)	109.4	C(1)-N(1)-H(1C)	109.2

H(1A)-C(1)-H(1B)	108.0	C(5)-N(1)-H(1C)	109.2
C(1)-C(2)-C(3)	112.0(3)	C(1)-N(1)-H(1D)	109.2
C(1)-C(2)-H(2A)	109.2	C(5)-N(1)-H(1D)	109.2
C(3)-C(2)-H(2A)	109.2	H(1C)-N(1)-H(1D)	107.9
C(1)-C(2)-H(2B)	109.2	C(10)-N(2)-C(6)	112.2(3)
C(3)-C(2)-H(2B)	109.2	C(10)-N(2)-H(2C)	109.2
H(2A)-C(2)-H(2B)	107.9	C(6)-N(2)-H(2C)	109.2
C(2)-C(3)-C(4)	109.6(3)	C(10)-N(2)-H(2D)	109.2
C(2)-C(3)-H(3B)	109.7	C(6)-N(2)-H(2D)	109.2
C(4)-C(3)-H(3B)	109.7	H(2C)-N(2)-H(2D)	107.9
C(2)-C(3)-H(3A)	109.7	C(11)-N(3)-C(15)	114.2(3)
C(4)-C(3)-H(3A)	109.7	C(11)-N(3)-H(3C)	108.7
H(3B)-C(3)-H(3A)	108.2	C(15)-N(3)-H(3C)	108.7
C(5)-C(4)-C(3)	110.3(4)	C(11)-N(3)-H(3D)	108.7
C(5)-C(4)-H(4A)	109.6	C(15)-N(3)-H(3D)	108.7
C(3)-C(4)-H(4A)	109.6	H(3C)-N(3)-H(3D)	107.6
C(5)-C(4)-H(4B)	109.6	C(16)-N(4)-C(20)	111.8(3)
C(3)-C(4)-H(4B)	109.6	C(16)-N(4)-H(4C)	109.3
H(4A)-C(4)-H(4B)	108.1	C(20)-N(4)-H(4C)	109.3
N(1)-C(5)-C(4)	109.7(3)	C(16)-N(4)-H(4D)	109.3
N(1)-C(5)-H(5A)	109.7	C(20)-N(4)-H(4D)	109.3
C(4)-C(5)-H(5A)	109.7	H(4C)-N(4)-H(4D)	107.9
N(1)-C(5)-H(5B)	109.7	S(4)-W(1)-S(1)	109.45(4)
C(4)-C(5)-H(5B)	109.7	S(4)-W(1)-S(2)	109.50(4)
H(5A)-C(5)-H(5B)	108.2	S(1)-W(1)-S(2)	108.80(3)
N(2)-C(6)-C(7)	110.3(3)	S(4)-W(1)-S(3)	108.41(4)
N(2)-C(6)-H(6A)	109.6	S(1)-W(1)-S(3)	110.45(4)
C(7)-C(6)-H(6A)	109.6	S(2)-W(1)-S(3)	110.22(3)
N(2)-C(6)-H(6B)	109.6	O(1)-W(2)-S(6)	107.95(9)
C(7)-C(6)-H(6B)	109.6	O(1)-W(2)-S(7)	109.26(10)
H(6A)-C(6)-H(6B)	108.1	S(6)-W(2)-S(7)	108.89(4)
C(6)-C(7)-C(8)	111.0(3)	O(1)-W(2)-S(5)	110.02(9)
C(6)-C(7)-H(7A)	109.4	S(6)-W(2)-S(5)	110.95(4)
C(8)-C(7)-H(7A)	109.4	S(7)-W(2)-S(5)	109.73(4)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0016. Der Exponent des anisotropen Auslenkungsfaktors hat die Form: $-2\pi^2[h^2a^*U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	41(2)	42(2)	55(2)	-11(2)	4(2)	-4(2)
C(2)	51(2)	40(2)	49(2)	-16(2)	-6(2)	9(2)
C(3)	51(2)	62(2)	36(2)	-11(2)	3(2)	11(2)
C(4)	57(3)	65(3)	43(2)	-7(2)	14(2)	-15(2)
C(5)	59(3)	33(2)	47(2)	-6(2)	4(2)	-5(2)
C(6)	33(2)	34(2)	44(2)	6(2)	2(2)	3(1)
C(7)	39(2)	49(2)	33(2)	1(2)	3(2)	-7(2)
C(8)	30(2)	42(2)	47(2)	-8(2)	14(2)	-4(2)
C(9)	29(2)	36(2)	57(2)	4(2)	0(2)	3(1)
C(10)	36(2)	46(2)	36(2)	3(2)	-2(2)	-4(2)
C(11)	57(3)	37(2)	42(2)	6(2)	20(2)	13(2)
C(12)	62(3)	39(2)	37(2)	5(2)	10(2)	6(2)
C(13)	57(2)	29(2)	47(2)	7(2)	-1(2)	0(2)
C(14)	64(3)	42(2)	46(2)	1(2)	11(2)	19(2)
C(15)	52(2)	36(2)	37(2)	-2(2)	7(2)	4(2)

C(16)	41(2)	41(2)	63(3)	-11(2)	12(2)	4(2)
C(17)	37(2)	50(2)	71(3)	-22(2)	4(2)	-5(2)
C(18)	34(2)	40(2)	81(3)	-3(2)	17(2)	-2(2)
C(19)	45(2)	42(2)	56(3)	-3(2)	17(2)	8(2)
C(20)	52(3)	60(2)	40(2)	-6(2)	6(2)	-1(2)
N(1)	37(2)	36(2)	38(2)	-8(1)	5(1)	7(1)
N(2)	28(2)	30(1)	44(2)	-4(1)	10(1)	-1(1)
N(3)	37(2)	30(1)	35(2)	4(1)	2(1)	-1(1)
N(4)	28(2)	44(2)	46(2)	2(1)	2(1)	-1(1)
O(1)	43(2)	27(1)	47(2)	0(1)	-7(1)	3(1)
S(1)	34(1)	43(1)	47(1)	-14(1)	-4(1)	0(1)
S(2)	23(1)	33(1)	35(1)	-3(1)	3(1)	0(1)
S(3)	33(1)	31(1)	55(1)	3(1)	1(1)	7(1)
S(4)	39(1)	48(1)	44(1)	6(1)	10(1)	1(1)
S(5)	40(1)	46(1)	34(1)	7(1)	-3(1)	-6(1)
S(6)	35(1)	42(1)	62(1)	-3(1)	8(1)	-15(1)
S(7)	34(1)	64(1)	37(1)	-7(1)	7(1)	3(1)
W(1)	23(1)	26(1)	32(1)	-2(1)	3(1)	1(1)
W(2)	25(1)	24(1)	32(1)	0(1)	3(1)	-1(1)

Tabelle 5. Wasserstoffatomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$) für i0016.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
H(1A)	-916	-2794	-2986	55
H(1B)	-445	-3395	-2286	55
H(2A)	143	-3878	-3436	57
H(2B)	1138	-3640	-2814	57
H(3B)	326	-2545	-4071	60
H(3A)	1471	-3029	-3975	60
H(4A)	2083	-2146	-2911	66
H(4B)	1686	-1524	-3614	66
H(5A)	970	-1022	-2514	56
H(5B)	6	-1308	-3147	56
H(6A)	3184	231	-1182	44
H(6B)	2189	-285	-1635	44
H(7A)	3737	-385	-2287	49
H(7B)	3371	-1335	-2045	49
H(8A)	5127	-352	-1260	47
H(8B)	5256	-1223	-1738	47
H(9A)	4452	-2066	-860	49
H(9B)	5421	-1526	-406	49
H(10B)	3841	-1480	217	48
H(10A)	4219	-520	9	48
H(11A)	-1233	-1983	1242	53
H(11B)	-517	-1233	1683	53
H(12A)	-349	-2574	2370	55
H(12B)	796	-2257	2160	55
H(13B)	592	-3765	1885	54
H(13A)	-518	-3582	1352	54
H(14B)	875	-3741	586	61
H(14A)	1568	-2997	1053	61
H(15A)	765	-2367	-77	50
H(15B)	-400	-2718	61	50

H(16A)	5920	-3399	-158	58
H(16B)	6228	-3010	-938	58
H(17A)	7618	-4090	81	64
H(17B)	7797	-3068	-46	64
H(18A)	8129	-3320	-1304	61
H(18B)	8930	-3921	-753	61
H(19A)	8110	-4737	-1820	56
H(19B)	7825	-5150	-1045	56
H(20A)	6414	-4059	-2032	60
H(20B)	6242	-5083	-1902	60
H(1C)	835	-2352	-1922	44
H(1D)	-236	-1919	-1991	44
H(2C)	2393	-651	-354	40
H(2D)	2530	-1445	-810	40
H(3C)	751	-1402	887	41
H(3D)	-295	-1287	404	41
H(4C)	5199	-4268	-1164	47
H(4D)	5990	-4793	-660	47

Literatur

- [1] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt: Gestaltung der Siliciumoxidoberfläche durch selbstorganisierte Monoschichten, *Angew. Chem.* **117**, 6438 (2005).
- [2] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides: Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology, *Chem. Rev.* **105**, 1103 (2005).
- [3] F. Schreiber: Self-assembled Monolayers: from 'simple' model systems to bio-functionalized interfaces, *J. Phys.:Condens. Matter* **16**, R881 (2004).
- [4] F. Schreiber: Structure and growth of self-assembling monolayers, *Prog. Surf. Sci.* **65**, 151 (2000).
- [5] V. Chechik, M. C. Crooks, C. J. M. Stirling: Reactions and Reactivity in Self-Assembled Monolayers, *Adv. Mater.* **12**, 1161 (2000).
- [6] A. Ulman: Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers, *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996).
- [7] A. Ulman: *Self-Assembled Monolayers of Thiols*, Bd. 24, Academic Press, San Diego, 1. Aufl. (1998).
- [8] D. S. Chaki, K. Vijamohanam: Self-assembled monolayers as a tunable platform for biosensor applications, *Biosens. Bioelectron.* **17**, 1 (2002).
- [9] K. E. Komolov, I. I. Senin, P. P. Philippov, K. W. Koch: Surface Plasmon Resonance Study of G Protein/ Receptor Coupling in a Lipid Bilayer-Free System, *Anal. Chem.* **78**, 1228 (2006).
- [10] K. Kim, W. S. Jean, J.-K. Kang, J. W. Lee, S. Y. Jon, T. Kim, K. Kim: A Pseudorotaxane on Gold: Formation of Self-Assembled Monolayers, Reversible Dethreading and Rethreading of the Ring and Ion-Gating Behavior, *Angew. Chem.* **115**, 2395 (2003).
- [11] S. Saha, L. E. Johansson, A. H. Flood, H.-R. Tseng, J. I. Zink, J. F. Stoddart: Powering a Supramolecular Machine with a Photoactive Molecular Triad, *Small* **1**, 87 (2005).

- [12] B. C. Bunker, D. L. Huber, J. G. Kushmerick, T. Dunbar, M. Kelly, C. Matzke, J. Cao, J. Jeppesen, J. Perkins, A. H. Flood, J. F. Stoddart: Switching Surface Chemistry with Supramolecular Machines, *Langmuir* **23**, 31 (2007).
- [13] J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, L. Liu: Self-Assembled Monolayers into the 21st Century: Recent Advances and Applications, *Elektronalyse* **15**, 81 (2003).
- [14] J. Kunze, J. Leith, A. L. Schwan, R. J. Faragher, R. Naumann, S. Schiller, W. Knoll, J. R. Dutcher, J. Lipkowski: New Method to Measure Packing Densities of Self-Assembled Thiolipid Monolayers, *Langmuir* **22**, 5509 (2006).
- [15] J. M. Tour: Molecular Electronics. Synthesis and Testing of Components, *Acc. Chem. Res.* **33**, 791 (2005).
- [16] H. Wolf, H. Ringsdorf, E. Delamarche, T. Takami, H. Kang, B. Michel, C. Gerber, M. Jaschke, H.-J. Butt, E. Bamberg: End-Group-Dominated Order in Self-Assembled Monolayers, *J. Phys. Chem.* **99**, 7102 (1995).
- [17] W. B. Caldwell, J. D. Campbell, K. Chen, B. R. Herr, C. A. Mirkin, A. Malik, M. K. Durbin, P. Dutta, K. G. Huang: A Highly Ordered Self-Assembled Monolayer Film of an Azobenzenealkanethiol on Au(111): Electrochemical Properties and Structural Characterization by Synchrotron in-Plane X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy, and Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6071 (1995).
- [18] R. Wang, T. Iyoda, L. Jiang, D. A. Tryk, K. Hashimoto, A. Fujishima: Structural investigation of azobenzene-containing self-assembled monolayer films, *J. Electroanal. Chem.* **438**, 213 (1997).
- [19] K. Tamada, J. Nagasawa, F. Nakanishi, K. Abe: Structure and Growth of Hexyl Azobenzene Thiol SAMs on Au(111), *Langmuir* **14**, 3264 (1998).
- [20] R. Micheletto, M. Yokokawa, M. Schroeder, D. Hobara, Y. Ding, T. Kakiuchi: Real time observation of trans-cis isomerisation on azobenzene SAM induced by optical near field enhancement, *Applied Surface Science* **228**, 265 (2004).
- [21] K. Ichimura, S.-K. Oh, M. Nakagawa: Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface, *Science* **288**, 1624 (2000).
- [22] S.-K. Oh, M. Nakagawa, K. Ichimura: Photocontrol of liquid motion on an azobenzene monolayer, *J. Mater. Chem.* **12**, 2262 (2002).
- [23] H. Akiyama, K. Tamada, J. Nagasawa, K. Abe, T. Tamaki: Photoreactivity in Self-Assembled Monolayers Formed from Asymmetric Disulfides Having para-Substituted Azobenzenes, *J. Phys. Chem. B.* **107**, 130 (2003).
- [24] M. Ito, T. X. Wei, P.-L. Chen, H. Akiyama, M. Matsumoto, K. Tamada, Y. Yamamoto: A novel method for creation of free volume in a one-component self-assembled monolayer. Dramatic size effect of *para*-carborane, *J. Mater. Chem.* **15**, 478 (2005).

- [25] D. Tamatsu, Y. Yamakoshi, K. Fukui: Photoswitching Behavior of a Novel Single Molecular Tip for Atomic Force Microscopy Designed for Chemical Identification, *J. Phys. Chem.* **110**, 1968 (2006).
- [26] L. Wei, K. Padmaja, W. J. Youngblood, A. B. Lysenko, J. S. Lindsey, D. F. Bocian: Diverse Redox-Active Molecules Bearing Identical Thiol-Terminated Tripodal Ethers for Studies of Molecular Informational Storage, *J. Org. Chem.* **69**, 1461 (2004).
- [27] J.-S. Park, A. N. Vo, D. Barriet, Y. S. Shon, T. R. Lee: Systematic Control of the Packing Density of Self-Assembled Monolayers Using Bidentate and Tridentate Chelating Alkanethiols, *Langmuir* **21**, 2902 (2005).
- [28] T. Weidner, A. Krämer, C. Bruhn, M. Zharnikov, A. Shaporenko, U. Siemeling, F. Traeger: Novel tripod ligands for prickly self-assembled monolayers, *Dalton Trans.*, 2767 (2006).
- [29] B.-H. Huisman, E. U. T. van Velzen, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoud: Self-Assembled Monolayers of Calix[4]arene derivatives on Gold, *Tetrahedron Letters* **36**, 3273 (1995).
- [30] B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoud: Self-Assembled Monolayers of Carceplexes on Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3523 (1996).
- [31] M. W. J. Beulen, J. Bügler, B. Lammerink, F. A. J. Geurts, E. M. E. F. Biemond, K. G. C. van Leerdam, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt: Self-Assembled Monolayers of Heptapodant β -Cyclodextrins on Gold, *Langmuir* **6424**, 1998 (14).
- [32] L. Zobbi, M. Mannini, M. Pacchioni, G. Chastanet, D. Bonacchi, C. Zanardi, R. Biagi, U. D. Pennino, D. Gatteschi, A. Cornia, R. Sessoli: Isolated single-molecule magnets on native gold, *Chem. Commun.* **1640**, 2005 (12).
- [33] T. J. Lenk, V. M. Hallmark, C. L. Hoffmann, J. Rabolt: Structural Investigation of Molecular Organization in Self-Assembled Monolayers of a Semifluorinated Amidethiol, *Langmuir* **10**, 4610 (1994).
- [34] R. C. Sabapathy, S. Bhattacharyya, M. C. Leavy, W. E. Cleland, C. L. Hussey: Electrochemical and Spectroscopic Characterization of Self-Assembled Monolayers of Ferrocenylalkyl Compounds with Amide Linkages, *Langmuir* **14**, 124 (1998).
- [35] R. S. Clegg, J. E. Hutchison: Control of Monolayer Assembly Structure by Hydrogen Bonding Rather Than by Adsorbate-Substrate Templating, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 5319 (1999).
- [36] S.-W. Tam-Chang, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides, N. Jeon, R. A. Nuzzo: Self-Assembled Monolayers on Gold Generated from Alkanethiols with the Structure RNHCOCH₂SH, *Langmuir* **11**, 4371 (1996).

- [37] R. Valiokas, M. Östblom, S. Svedhem, S. C. T. Svensson, B. Liedberg: Thermal Stability of Self-Assembled Monolayers: Influence of Lateral Hydrogen Bonding, *J. Phys. Chem.* **106**, 10401 (2002).
- [38] Y. Shon, T. R. Lee: A Steady-State Kinetic Model Can Be Used to Describe the Growth of Self-Assembled Monolayers (SAMs) on Gold, *J. Phys. Chem. B.* **104**, 8182 (2000).
- [39] R. G. Nuzzo, D. L. Allara: Adsorption of Bifunctional Organic Disulfides on Gold Surfaces, *Am. J. Chem. Soc.* **105**, 4481 (1983).
- [40] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Evall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo: Formation of Monolayer Films by the spontaneous Assembly of Organic Thiols from Solution onto Gold, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 321 (1989).
- [41] L. H. Dubois, R. A. Nuzzo: Synthesis, Structure, properties of model organic surfaces, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **431**, 43743 (1992).
- [42] H. Rau: *Photochemistry and Photophysics*, Ed. J.F. Rabek, Section 4, 119, CRC Press, Boca Raton (1988).
- [43] D. Wöhrle, M. W. Tausch, W. D. Stohrer: *Photochemie*, Kap. 4, 167, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [44] H. Rau: *Photoreactive Organic Thin Films*, Eds. Z. Sekkat and W. Knoll, Kap. 1, 5, Academic Press (2002).
- [45] W. A. Sokalski, R. W. Góra, W. Bartkowiak, P. Kobylński, J. Sworakowski, A. Chyla: New theoretical insight into the thermal cis-trans isomerization of azo compounds: Protonation lowers the activation barrier, *J. Chem. Phys.* **114**, 5504 (2001).
- [46] B. Stiller, G. Knochenbauer, E. Markava, D. Gustina, I. Muzikante, P. Karageorgiev, L. Brehmer: Self-assembled monolayers of novel azobenzenes for optically induced switching, *Mater. Sci. Eng. C.* **8/9**, 385 (1999).
- [47] D. Gustina, E. Markava, I. Muzikante, B. Stiller, L. Brehmer: Photoisomerisation Process of Selfassembled Monolayers of Some Novel Azobenzenes, *Adv. Mater. Opt. Electron.* **9**, 245 (1999).
- [48] T. Kondo, T. Kanai, K. Uosaki: Control of the Charge-Transfer Rate at a Gold Electrode Modified with a Self-Assembled Monolayer Containing Ferrocene and Azobenzene by Electro- and Photochemical Structural Conversion of Cis and Trans Forms of the Azobenzene Moiety, *Langmuir* **17**, 6317 (2001).
- [49] K. Kanaizuka, M. murata, Y. Nishimori, I. Mori, K. Nishio, H. Masuda, H. Nishihara: Stepwise Preparation of Linear π -Conjugated Bis(terpyridine)metal Polymer Chains at Gold Surface, *Chem. Lett.* **34**, 534 (2005).

- [50] K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wei: Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers Studied by Surface Plasmon Spectroscopy: Influences of Side Chain Length and Contacting Medium, *Langmuir* **18**, 5239 (2002).
- [51] K. Tamada, H. Akiyama, T. X. Wei, S.-A. Kim: Photoisomerization Reaction of Unsymmetrical Azobenzene Disulfide Self-Assembled Monolayers: Modification of Azobenzene Dyes to Improve Thermal Endurance for Photoreaction, *Langmuir* **19**, 2306 (2003).
- [52] S. D. Evans, S. Johnson, H. Ringsdorf, L. M. Williams, H. Wolf: Photoswitching of Azobenzene Derivates Formed on Planar and Colloidal Surfaces, *Langmuir* **14**, 6436 (1998).
- [53] Z. W. Wang, M. J. Cook, A.-M. Nygård, D. A. Russell: Metal-Ion Chelating and Sensing Using a Self-Assembled Molecular Photoswitch, *Langmuir* **19**, 3779 (2003).
- [54] M. J. Cook, A.-M. Nygård, Z. Wang, D. A. Russell: An evanescent field driven mono-molecular layer photoswitch: coordination and release of metallated macrocycles, *Chem. Commun.* **22**, 1056 (2002).
- [55] M. Onoue, M. R. Han, E. Ito, M. Hara: Step-wise decomposition process of azobenzene self-assembled monolayers, *Surf. Sci.* **600**, 3999 (2006).
- [56] I. Muzikante, L. Gerca, E. Fonavs, M. Rutkis, D. Gustina, E. Markava, B. Stiller, L. Brehmer, G. Knochenbauer: Self-assembled monolayers of azobenzenes funktionalized 1,3,5-triazine-4,6-dithiols, *Mater. Sci. Eng. C.* **22**, 339 (2002).
- [57] H.-Z. Yu, S. Ye, H.-L. Zhang, K. Uosaki, Z.-F. Liu: Molecular Orientation and Electrochemical Stability of Azobenzene Self-Assembled Monolayers on Gold: An In-Situ FTIR Study, *Langmuir* **16**, 6948 (2000).
- [58] D. Colin, D. Bain, G. M. Whitesides: Formation of Two-Component Surfaces by the Spontaneous Assembly of Monolayers on Gold from Solutions Containing Mixtures of Organic Thiols, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 6560 (1988).
- [59] R. C. Chambers, h. E. Inman, J. E. Hutchison: Electrochemical Detection of Nanoscale Phase Separation in Binary Self-Assembled Monolayers, *Langmuir* **21**, 4615 (2005).
- [60] T. M. Willey, A. L. Vance, C. Bostedt, T. van Buuren, R. W. Meulenberg, L. J. Terminello, C. S. Fadly: Surface Structure and Chemical Switching of Thioctic Acid Adsorbed on Au(111)As Observed Using Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, *Langmuir* **20**, 4938 (2004).
- [61] O. Shekhah, C. Busse, A. Bashir, F. Turcu, X. Yin, P. Cyganik, A. Birkner, W. Schumann, C. Wöll: Electrochemically deposited Pd islands on an organic surface: The presence of Coulomb blockade in STM I(V) curves at room temperature, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 3375 (2006).

- [62] D. S. Breslow, H. Skolnik: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds. Part I*, Section 5, 315, Interscience New York (1966).
- [63] D. B. McCormick, J. W. Suite, C. W. (Eds.): *Methods in Enzymology: Vitamins and Coenzymes*, Bd. 279, Section III, 159, Academic Press (1997).
- [64] J. Reed, B. G. DeBusk, et al.: Crystalline α -Lipoic Acid: A Catalytic Agent Associated with Pyruvate Dehydrogenase, *Science* **114**, 93 (1951).
- [65] L. Schotte, H. Ström: The Preparation of 1,2-Dithiolane-4-carboxylic Acid, *Acta. Chem. Scand.* **10**, 687 (1956).
- [66] H. Yanagawa, T. Kato, Y. Kitahara: Asparagusic acid, Dihydroasparagusic acid and S-Acetyldihydroasparagusic acid, a new plant growth inhibitors in etiolated young *Asparagus officinalis*, *Tetrahedron Lett.* **25**, 2552 (1972).
- [67] H. Bock, U. Stein, A. Semkow: 1,2-Dithiolan-Bindungsmodell für α -Liponsäure, *Chem. Ber.* **113**, 3208 (1980).
- [68] J. A. Burns, G. M. Whitesides: Predicting the Stability of Cyclic Disulfides by Molecular Modeling: Effective Concentrations in Thiol-Disulfide Interchange and the Design of Strongly Reducing Dithiols, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 6296 (1990).
- [69] S. M. Bachrach, J. T. Woody, D. C. Mulhearn: Effect of Ring Strain on the Thiolate-Disulfide Exchange. A Computational Study, *J. Org. Chem.* **67**, 8983 (2002).
- [70] P. Dhar, S. Chidambaram: Piperidinium Tetrathiotungstate as Sulfur Transfer Reagent: Synthesis of Cyclic Disulfides, *J. Org. Chem.* **57**, 1699 (1992).
- [71] L. Teuber, C. Christophersen: Synthesis and Thermal Stability of 4-Substituted 1,2-Dithiolanes, *Acta. Chem. Scand.* **42**, 629 (1988).
- [72] E. Söderbäck: Kondensation von Schwefelkohlenstoff mit Cyanacetamid, *Acta. Chem. Scand.* **24**, 228 (1970).
- [73] R. Singh, G. M. Whitesides: Comparisons of Rate Constants for Thiolate-Disulfide Interchange in Water and in Polar Aprotic Solvents Using Dynamic ^1H NMR Line Shape Analysis, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 1190 (1990).
- [74] J. P. Danehy, V. J. Elia: Alkaline decomposition of organic disulfides. VI. Further examples of elimination reactions (1,2-dithiolanecarboxylic acids) and of nucleophilic substitution, *J. Org. Chem.* **37**, 369 (1972).
- [75] H. Yanagawa, K. Tadahiro, H. Sagami, Y. Kitahara: Convenient procedure for the synthesis of asparagusic acid, *Synthesis* **10**, 607 (1973).
- [76] O. Foss, O. Tjomsland: The Crystal and Molecular Structure of 1,2-Dithiolane-4-carboxylic Acid, *Acta. Chem. Scand.* **12**, 1810 (1958).

- [77] K. Sonogashira, Y. Tamura and N. Hagihara: A convenient Synthesis of Acetylene: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromalkenes, Iodarenes, and Bromopyridines, *Tetrahedron Lett.* **50**, 4470 (1975).
- [78] R. Chinchilla, C. Nájera: The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry, *Chem. Rev.* **107**, 874 (2007).
- [79] F. D. Chattaway, A. B. Constable: Derivatives of p-Iodoaniline, *Proc. Chem. Soc.* **29**, 304 (1914).
- [80] M. S. Ahmed, A. Mori: Sonogashira coupling with aqueous ammonia directed to the synthesis of azotolane derivatives, *Tetrahedron* **60**, 9977 (2004).
- [81] J. C. Sheehan, G. P. Hess: New method of forming peptide bonds, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1067 (1955).
- [82] R. Brückner: *Reaktionsmechanismen*, Spektrum Verlag (1996).
- [83] C. A. G. N. Montalbetti, V. Falque: Amide bond formation and peptide coupling, *Tetrahedron* **61**, 10827 (2005).
- [84] W. Weigand, S. Bräutigam, G. Mloston: Selected cyclic oligosulfides and oligosulfide S-oxides and their reactions with $(Ph_3)_2Pt(\eta^2 - C_2H_4)$, *Coord. Chem. Rev.* **245**, 167 (2003).
- [85] R. M. Stroud, C. H. Carlisle: A Single-Crystal Structure Determination of DL-6-Thioctic Acid, $C_8H_{14}O_2S_2$, *Acta Cryst. B* **28**, 304 (1972).
- [86] M. Wilhelm, R. Koch, H. Strasdeit: Coordination chemistry of Lipoic acid and related compounds. Part 4. Experimental and theoretical studies on the 1 : 2 proton complex of *N*-(1-adamantyl)lipoamide, *New J. Chem.* **26**, 560 (2002).
- [87] E. Morera, G. Lucente, G. Otari, M. Nalli, F. Mazza, E. Gavuzzo, S. Spisani: Exploring the Interest of 1,2-Dithiolane Ring System in Peptide Chemistry. Synthesis of a Chemotactic Tripeptide and X-ray Crystal Structure of a 4-Amino-1,2-Dithiolane-4-carboxylic Acid Derivate, *Bioorg. Med. Chem.* **10**, 147 (2002).
- [88] E. Morera, M. Nalli, A. Mollica, M. P. Paradisi, M. Aschi, E. Gavuzzo, F. Mazza, G. Lucente: Peptide containing 4-amino-1,2-dithiolane-4-carboxylic acid(Adt): conformation of Boc-Adt-Adt-NHMe and $NH \cdots S$ interactions, *J. Peptide Sci.* **11**, 104 (2005).
- [89] C. A. Tolman, W. S. Seidel, D. H. Gerlach: Triarylphosphine and Ethylene Complexes of Zerovalent Nickel, Palladium and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2669 (1972).
- [90] R. Zanella, R. Ros, M. Graziani: Sulfur-Sulfur Bond Cleavage Promoted by Palladium(0) and Platinum(0) Triphenylphosphine Complexes, *Inorg. Chem.* **12**, 2736 (1973).

- [91] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas, D. Bautista: Mononuclear (Pd, Pt), Heterodinuclear (PdAg, PtAg), and Tetranuclear (Pd₂Ag₂, Pt₂Ag₂) 1,1-Ethylenedithiolato Complexes, *Inorg. Chem.* **40**, 2051 (2001).
- [92] J. Vicente, M. T. Chicote, S. Huertas: Heterodi- [M₂Ag, M₂Au (M = Pd, Pt), Tri[PdAg₂, PtAg₂, PtAu₂] (M = Ni, Pt, Cd, Hg), and Tetranuclear (Pd₂Ag₂, Pt₂Ag₂) 1,1-Ethylenedithiolato Complexes (Pt₂Ag₂, Pt₂Au₂) 1,1-Ethylenedithiolato Complexes, *Inorg. Chem.* **40**, 6193 (2001).
- [93] S. M. Aucott, H. L. Milton, S. D. R. A. M. Z. Slawin, G. D. Walker, J. D. Woollins: Platinum Complexes of Naphthalene-1,8-dichalcogen and Related Polyaromatic Hydrocarbon Ligands, *Chem. Eur. J.* **10**, 1666 (2004).
- [94] S. M. Aucott, P. K. Kilian, S. D. R. A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins: Platinum Complexes of Dibenzo[1,2]Dithiin, Dibenzo[1,2]Dithiin Oxides and Related Polyaromatic Hydrocarbon Ligands, *Chem. Eur. J.* **12**, 895 (2004).
- [95] K. Schubert, H. Goerls, W. Weigand: Synthesis and Analytical Characterization of Novel Pyridyl-Substituted 1,1'-Ethylenedithiolato Complexes, *Heteroat. Chem.* **16**, 369 (2005).
- [96] H. Petzold, S. B. H. Görls, W. Weigand, M. Celeda, G. Mloston: Study on Platinum(II) Induced Formation of Dithiiranes, *Chem. Eur. J.* **12**, 8090 (2006).
- [97] A. Ishii, S. Kashiura, Y. Hayashi, W. Weigand: Rearrangement of a (Dithiolato)platinum(II) Complex Formed by Reaction of Cyclic Disulfide 7,8-Dithiabicyclo[4.2.1]nona-2,4-diene with Platinum(0) Complex: Oxidation of the Rearranged (Dithiolato)platinum(II) Complex, *Chem. Eur. J.* **13**, 4326 (2007).
- [98] K. Schubert, T. Alpermann, T. Nicksch, H. Görls, W. Weigand: Synthesis and Charakterization of Functionalized β -Hydroxydithiocinnamic Acids and their Esters. Complex Chemistry towards Nickel(II), Palladium(II), and Platin(II), *Z. Anorg. Allg. Chem.* **632**, 1033 (2006).
- [99] W. Weigand, G. Bosl, B. von Dielingen, K. Gollnick: Metallkomplexe mit funktionalisierten Schwefeliganden, VIII [1]. 4-Phenyl-1,2-dithiolan-1-oxid, ein stabiles, fünfgliedriges cyclisches Thiosulfinat, *Z. Naturforsch.* **49b**, 513 (1994).
- [100] K. Schubert, R. Saumweber, H. Görls, W. Weigand: Funktionalisierte β -Hydroxydithiozimtsäurederivate als Liganden. Kristallstrukturanalyse von 4'-Hydroxy- β -hydroxydithiozimtsäuremethylester, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 2091 (2003).
- [101] M. L. Ludwig, L. Noodleman: *Handbook of Metalloproteins*, Eds. K. Wieghardt and R. Huber and T. Poules and A. Messerschmidt, 652, Wiley, Chichester (2001).

- [102] L. Noodleman, T. Lovell, T. Liu, F. Himo, R. A. Rhonda: Insights into properties and energetics of iron-sulfur proteins from simple clusters to nitrogenase., *Curr. Opin. Chem. Biol.* **6**, 259 (2002).
- [103] P. Dhar, S. Chandrasekaran: Novel Alkylation with Tetrathiotungstates and Tetrathiomolybdates: Facile Synthesis of Disulfides from Alkyl Halides, *J. Org. Chem.* **54**, 2998 (1989).
- [104] B. S. Srinivasan, S. N. Dhuri, M. Poisot, C. Näther, W. Bensch: Synthesis, X-ray structures, spectroscopic and thermal characterization of two new organic ammonium tetrathiotungstates, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **631**, 1087 (2005).
- [105] B. S. Srinivasan, C. Näther, S. N. Dhuri, W. Bensch: Cation-anion interactions in [bis(\pm)*trans*-2-aminocyclohexylammonium] tetrathiotungstate, 1,7-diazonia-4-azaheptane tetrathiotungstate and 1,5-diazonia-9-azanonane tetrathiotungstate, *Polyhedron* **25**, 3269 (2006).
- [106] B. S. Srinivasan, C. Näther, S. N. Dhuri, W. Bensch: On the Importance of H-Bonding Interactions in Organic Ammonium Tetrathiotungstates, *Monats. Chem.* **137**, 397 (2006).
- [107] B. S. Srinivasan, A. R. Naik, C. Näther, W. Bensch: Synthesis, spectroscopy and crystal structures of chiral organic ammonium tetrathiometalates showing N-H \cdots S and C-H \cdots S interactions, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633**, 582 (2007).
- [108] A. Müller, E. Diemann, U. Heidborn: Übergangsmetallchalkogenverbindungen. Darstellung, Eigenschaften, IR-Spektren und röntgenographische Untersuchungen von Trithiomolybdaten und -wolframaten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **371**, 136 (1969).
- [109] B. Krebs, B. Buss, A. Ferwanah: Die Kristallstruktur von Kaliumtrithiowolframchlorid $K_3(WOS_3)Cl$, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **387**, 142 (1972).
- [110] P. Gupta, K. Loos, A. Korniaikov, C. Spagnoli, M. Cowman, A. Ulman: Eine Methode zur Herstellung von ultraglaten SAM-geschützten Goldoberflächen durch Amphiphilspaltung, *Angew. Chem.* **116**, 527 (2004).
- [111] H.-L. Zhang, J. Zhang, H.-Y. Li, Z.-F. Liu, H.-L. Li: Structural investigation of a new series of azobenzene-containing self-assembled monolayers on gold, *Mater. Sci. Eng. C* **8-9**, 179 (1999).
- [112] N. Delorne, J. F. Bardeau, A. Bulou, F. Poncin-Epaillard: Azobenzene-Containing Monolayer with Photoswitchable Wettability, *Langmuir* **21**, 12278 (2005).
- [113] H. G. Tompkins, W. A. McGahan: *Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry*, John Wiley & Sons, New York (1999).
- [114] D. L. Allara, R. G. Nuzzo: Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface, *Langmuir* **1**, 45 (1985).

- [115] Z. Sekkat, J. Wood, Y. Geerts, W. Knoll: Surface Plasmon Investigations of Light-Induced Modulation in the Optical Thickness of Molecular Thin Photochromic Layers, *Langmuir* **12**, 2976 (1996).
- [116] M. Borg: *Selbstorganisierte Monolagen auf Goldoberflächen: Untersuchungen mit optischer Frequenzverdopplung*, Dissertation, Universität Kassel, Institut für Physik, Kassel (2006).
- [117] Y. R. Shen: *The Principles of Nonlinear Optics*, John Wiley & Sons, New York, 1. Aufl. (1984).
- [118] D. Käfer, G. Witte, P. Cyanik, A. Terfort, C. Wöll: A Comprehensive Study of Self-Assembled Monolayers of Anthracenethiol on Gold: Solvent Effects, Structure and Stability, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1723 (2006).
- [119] M. Buck, F. Eisert, M. Grunze, F. Träger: Second-order nonlinear susceptibilities of surfaces. A systematic study of the wavelength and coverage dependence of thiol adsorption on polycrystalline gold, *Appl. Phys. A.* **60**, 1 (1995).
- [120] S. Liao, Y. Shnidman, A. Ulman: Adsorption Kinetics of Rigid 4-Mercaptobiphenyls on Gold, *J. Chem. Soc.* **122**, 3688 (2000).
- [121] F. Eisert, O. Dannenberger, M. Buck: Molecular orientation determined by second-harmonic generation: Self-assembled monolayers, *Phys. Rev. B.* **58**, 10860 (1998).
- [122] D. Briggs, M. P. Seah: *Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, 2. Aufl. (1994).
- [123] H. J. Himmel, K. Weiss, B. Jäger, O. Dannenberger, M. Grunze, C. Wöll: X-Ray Ultrathin vacuumstudy on the reactivity of organic surfaces terminated by OH and COOH groups prepared by self-assembly of functionalized alkanethiols on Au substrates, *Langmuir* **13**, 4943 (1997).
- [124] J. Stöhr: *NEXAF Spectroscopy.*, Bd. 25 von *Springer Series in Surface Science*, Springer-Verlag, New York (1996).
- [125] P. Cyganik, M. Buck, T. Strunskus, A. Shaporenko, J. D. E. T. Wilton-Ely, M. Zharnikov, C. Wöll: Competition as a Design Concept: Polymorphism in Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Based Thiols, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 13868 (2006).
- [126] C. Fuxen, W. Azzam, R. Arnold, G. Witte, A. Terfort, C. Wöll: Structural Characterization of Organothiolate Adlayers on Gold: The Case of Rigid, Aromatic Backbones, *Langmuir* **17**, 3689 (2001).
- [127] A. Shaporenko, M. Brunnbauer, A. Terfort, M. Grunze, M. Zharnikov: Structural Forces in Self-Assembled Monolayers: Terphenyl-Substituted Alkanethiols on Noble Metal Substrates, *J. Phys. Chem.* **108**, 14462 (2004).

- [128] G. Hähner, M. Kinzler, C. Thümmeler, C. Wöll, M. J. Grunze: Structure of self-organizing organic films: a near edge X-ray absorption fine structure investigation of thiol layers adsorbed on gold, *Vac. Sci. Technol* **10**, 2758 (1992).
- [129] J. Yamamoto: Studies on the reactivities of azoxybenzenes. XVI. The reaction of para-substituted azoxybenzenes having a proton accepting group with sulfuric acid, *Nippon Kagaku Kaishi* **5**, 851 (1987).
- [130] G. M. Sheldrick: SHELX97 and SHELXL97, Programs for crystal structure solution and refinement, *University of Göttingen, Germany* (1997).
- [131] H. Harke, R. Teppner, O. Schulz, H. Orendi, H. Motschmann: Description of a single modular optical setup for ellipsometry, surface plasmons, waveguide modes, and their imaging techniques including Brewster angle microscopy, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 8 (1997).
- [132] T. Weidner, J. V. der Brueggen, U. Siemeling, F. Traeger: Self-assembled nanostructures of redox-functionalized terpyridines monitored by optical second-harmonic generation, *Appl. Phys. B.* **77**, 31 (2003).
- [133] U. Siemeling, D. Rother, C. Bruhn, H. Fink, T. Weidner, F. Traeger, A. Rothenberger, D. Fenske, A. Priebe, J. Maurer, R. Winter: The Interaction of 1,1'-Diisocyanoferrocene with Gold: Formation of Monolayers and Supramolecular Polymerization of an Auophilic Ferrocenophane, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 1102 (2005).
- [134] G. Loepp, S. Vollmer, G. Witte, C. Wöll: Adsorption of Heptanethiol on Cu(110), *Langmuir* **15**, 3767 (1999).
- [135] S. Reiss, H. Krumm, A. Niklewski, V. Staemmler, C. Wöll: The adsorption of acenes on rutile TiO₂(110): A multi-technique investigation, *J. Chem. Phys.* **116**, 7704 (2002).
- [136] A. Shaporenko, M. Zharnikov, P. Feulner, D. Menzel: Quantitative analysis of temperature effects in radiation damage of thiolate-based self-assembled monolayers, *Condens. Matter* **18**, 1677 (2006).

Danksagung

Für das vielschichtige Thema und die Förderung von Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen, sowie für die Anregungen während der Bearbeitung der Dissertation danke ich Herrn Prof. Dr. Ulrich Siemeling sehr.

Herrn Prof. Dr. Hartmut Follmann, der meine Diplomarbeit betreute und mich ermutigt hat interdisziplinär zu arbeiten, danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferats.

Meinen Kooperationspartnern in Kassel, Bielefeld, Heidelberg, Bochum und Golm danke ich für die oft intensive Zusammenarbeit und die lehrreichen Gespräche über Oberflächenphysik.

Meinen Kolleginnen und Kollegen in der Metallorganischen Chemie danke ich vor allem für ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.

Mein spezieller Dank gilt Dr. Tobias Weidner, der mich mit seiner Freude an der Wissenschaft stets motivierte und durch seine Diskussionsbereitschaft entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat, Dr. Till Spehr für die vielen Stunden und anregenden Diskussionen am Ellipsometer, Marta und Nils Borg sowie Jürgen Nistal für ihre Hilfestellungen bei Computerproblemen aller Art, Dr. Kirstin Kahlke und Dr. Tanja Corinna Auch für die schönen gemeinsamen Zeiten im Labor, Dag Rother und Jens Hoßbach für ihre mentale Unterstützung, Dr. Jochen Uebach und Dr. Martin Maurer, die mir über Jahre hinweg stets helfend zur Seite standen und meiner Familie für all die Liebe und Geduld.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und andere als die in der Dissertation angegebenen Hilfsmittel nicht benutzt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht. Kein Teil dieser Arbeit ist in einem anderen Promotions- oder Habilitationsverfahren verwendet worden.

Zur Wahrung der Priorität wurden Teile der Arbeit bereits publiziert:

U. Siemeling, F. Bretthauer und C. Bruhn: Hydrogen Bonds as Essential Elements in the Crystal Structures of Three Piperidinium Thioesters, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **632**, 1027 (2006).

Kassel, den 3. Juli 2007