

**Die Reaktion eines molekularen
Alumopolysiloxans
mit Lewis-Säuren**

Dissertation

Zur Erlangung des Grades
des Doktors der Naturwissenschaften
der Naturwissenschaftlich -Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

vorgelegt von

Sandra Nadig, geb. Litzenburger

Saarbrücken

2014

Tag des Kolloquiums: 18.06.2014
Dekan: Prof. Dr. Volkhard Helms
Vorsitz: Prof. Dr. Claus Jacob
Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h.c. Michael Veith
Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler
Akad. Mitarbeiter: Dr. Torsten Burkholz

Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. Michael Veith gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, der steten Diskussionsbereitschaft, der großzügigen Unterstützung während der Durchführung und Anfertigung dieser Arbeit, sowie der Ermutigung die Promotion zum Abschluss zu bringen.

Herrn Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Volker Huch danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und seiner Hilfe bei meinen Fragen.

Herrn Dr. Andreas Rammo danke ich für das erste Korrekturlesen der Arbeit.

Frau Susanne Harling danke ich für Durchführung der Elementaranalysen.

Bei Herrn Hermann Recktenwald, Frau Sylvia Beetz und Herrn Günther Berlin möchte ich mich für die große Hilfsbereitschaft während des Umzugs nach Dudweiler bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt den Mitgliedern und Angestellten des Arbeitskreises für ihre stete Hilfsbereitschaft, Unterstützung und das gute Arbeitsklima.

Ein weiterer Dank geht an die Mitarbeiter der Gruppe CVD/Biooberflächen des Leibniz-Instituts für Neue Materialien in Saarbrücken.

Abschließend möchte ich mich besonders bei meiner Familie für die Unterstützung bedanken.

Abkürzungsverzeichnis

%	Prozent
°	Grad
°C	Grad Celcius
Å	Ångström
δ	chem. Verschiebung NMR
λ	Wellenlänge
Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
ber.	berechnet
d	Dublett
d. Th	der Theorie
Et ₂ O	Diethylether
g	Gramm
gef.	gefunden
gem.	gemessen
Gl.	Gleichung
h	Stunden
i.V.	im Vakuum
L	Lanthanoid (Pr, Er, Eu, Tb, La, Gd, Sm, Nd)
m	Masse
M/ Me	Metall
m	Multipllett
ml	Milliliter
mmol	Millimol
nm	Nanometer
NEt ₃	Triethylamin
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
Ph ₂ Si(OH) ₂	Diphenylsilandiol
ppm	parts per million
q	Quartett
RT	Raumtemperatur

s	Singulett
t	Triplett
Tab.	Tabelle
tBu	tert-Butyl
tBuOH	tert-Butanol
THF	Tetrahydrofuran
Ga(CH ₃) ₃ *Et ₂ O	Trimethylgallium-Diethyletherat
In(CH ₃) ₃ *Et ₂ O	Trimethylindium-Diethyletherat
UV/vis	Ultraviolett/visuelles Spektrum

Verbindungscharakterisierung

[(Ph ₂ Si) ₂ O ₃] ₄ Al ₄ (OH) ₄ *4Et ₂ O Verbindung 1	[7]
L[N(SiCH ₃) ₂] ₃ (L = Lanthanoide Pr, Er, Eu, Tb, La, Gd, Sm, Nd)	[30,31,34]
In(CH ₃) ₃ *Et ₂ O	[1,35,36]
Ga(CH ₃) ₃ *Et ₂ O	[1,35,36]
[(Ph ₂ Si) ₂ O ₃] ₄ [AlO(OLi)] ₄ *6THF	[27]
[(OPh ₂ Si-O-Si-Ph ₂ O) ₃ Al ₃ (OH) ₄] ₂ Co*[CoCl ₂ *NEt ₃]*[CoCl ₄ *HNEt ₃] ₂	sh3013a
[(Ph ₂ Si) ₂ O ₃] ₄ Al ₄ (OH) ₄ O ₂](CoCl) ₂ (HNEt ₃) ₂	sh3025
Fe(H ₂ O) ₂ [O(OPh ₂ Si) ₂] ₂ Al ₂ (acac) ₄ *Et ₂ O	sh3107
[(Ph ₂ Si) ₂ O ₃] ₄ [Al ₄ (OH) ₂ O ₂] ₂ In(CH ₃) ₃ *2THF	sh2683
[(Ph ₂ Si) ₂ O ₃] ₄ [Al ₄ (OH) ₃ O]Ga(CH ₃) ₂ *3THF /	sh2686
[(Ph ₂ Si) ₂ O ₃] ₄ [Al ₄ (OH) ₂ O ₂] ₂ Ga ₂ (CH ₃) ₄ *2THF	

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung und Modifikation des von Veith et al. hergestellten Alumopolysiloxans $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ **1** mit typischen Lewis-Säuren als auch mit Übergangmetallverbindungen. In der Vergangenheit konnte bereits gezeigt werden, dass sich die Protonen der zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit durch Metallkationen wie z.B. Zinn, Blei oder Lithium substituieren lassen.

Ein Ziel dieser Arbeit war die Herstellung neuartiger Komplexe des Alumopolysiloxans **1** mit Übergangsmetallchloridverbindungen. Syntheseveruche mit Kobaltchlorid führen zur Herstellung neuartiger Kobalt-Alumopolysiloxan-Verbindungen. Dabei konnte von der Umsetzung der Verbindung **1** mit zwei Moläquivalenten Kobaltchlorid und vier Moläquivalenten Triethylamin zwei neue Strukturen erhalten werden:

$[(\text{OPh}_2\text{Si-O-Si-Ph}_2\text{O})_3\text{Al}_3(\text{OH})_4]_2\text{Co} \cdot [\text{CoCl}_2 \cdot \text{NEt}_3] \cdot [\text{CoCl}_4 \cdot \text{HNEt}_3]_2$ und Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{O}_2(\text{CoCl})_2 \cdot (\text{HNEt}_3)_2$. In beiden Fällen kommt es zu einer Umstrukturierung der ursprünglichen Grundeinheit des Alumopolysiloxans **1** durch Einlagerung von Kobalt in die $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beinhaltet die Umsetzung mit Übergangsmetallacetylacetonatverbindungen. Mit der Verbindung $\text{Fe}(\text{acac})_2$ konnte eine neuartige Struktur $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{O}(\text{OPh}_2\text{Si})_2]_2\text{Al}_2(\text{acac})_4 \cdot \text{Et}_2\text{O})$ erhalten werden, bei der die ursprüngliche Grundstruktur des Alumopolysiloxans **1** komplett verändert wurde.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Umsetzungen von Verbindung **1** mit den Trimethylderivaten der Hauptgruppenelemente Indium und Gallium. Hierbei konnte gezeigt werden, dass es relativ leicht ist, die Protonen der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit durch diese beiden Metalle zu substituieren.

Ein weiterer Syntheseversuch wurde mit $\text{L}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ ($\text{L} = \text{Pr, Er, Eu, Tb, La, Gd, Sm, Nd}$) durchgeführt, jedoch konnten hierbei keine zur Strukturanalyse geeigneten Produkte erhalten werden.

Abstract

The subject of this work is the study of the reactivity and modification of the alumopolysiloxane $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ **1** by introduction of Lewis acids and transition metals. The compound was first time synthesized by Veith et. al. Until now it is shown that it is possible to substitute the hydrogen atoms of the central $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ unit by metals like tin, lead or lithium.

One aim of this work was the preparation of new alumopolysiloxane compounds with transition metals. In this case it was possible to synthesize two new metallic compounds with cobalt chloride and triethylamine:

$[(\text{OPh}_2\text{Si-O-Si-Ph}_2\text{O})_3\text{Al}_3(\text{OH})_4]_2\text{Co} \cdot [\text{CoCl}_2 \cdot \text{NEt}_3] \cdot [\text{CoCl}_4 \cdot \text{HNEt}_3]_2$ and compound $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{O}_2(\text{CoCl})_2(\text{HNEt}_3)_2$.

These two compounds have a new basic structure different from the basic unit of alumopolysiloxane **1** by introducing CoCl_2 .

One more part of the work was devoted to the reactions between alumopolysiloxane **1** and acetylacetonate compounds of transition metals. The reaction with $\text{Fe}(\text{acac})_2$ also results in a new product $(\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{O}(\text{OPh}_2\text{Si})_2]_2\text{Al}_2(\text{acac})_4 \cdot \text{Et}_2\text{O})$ that shows a new basic unit compared to the basic unit of alumopolysiloxane **1**.

Another aspect of this work was the research of the alumopolysiloxane **1** by the introduction of the main group metals Indium and Gallium. In both cases it could be shown that the substitution of hydrogen atoms of the central $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -ring is simple by introducing these metals.

Furthermore, the modification of compound **1** with $\text{L}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ ($\text{L} = \text{Pr, Er, Eu, Tb, La, Gd, Sm, Nd}$) was researched, but in this case it was not possible to receive new products which could structurally be investigated.

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung	1
II Zielsetzung	18
III Ergebnisse und Diskussion	19
3.1 Umsetzungen des Alumopolysiloxan 1 mit Übergangsmetallchloriden	19
3.2 Umsetzung von Verbindung 1 mit CoCl_2 und NEt_3	19
3.3 Umsetzungen von 1 mit weiteren Übergangsmetallchloriden	29
3.4 Umsetzungen des Alumopolysiloxan 1 mit Übergangsmetall- acetylacetonatverbindungen	30
3.5 Umsetzung des Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Fe}(\text{acac})_2$	31
3.6 Umsetzungen von Verbindung 1 mit weiteren Übergangsmetallacetylacetonaten	36
3.7 Umsetzungen des Alumopolysiloxans 1 mit Indium- und Galliumorganyle	37
3.8 Umsetzungen des Alumopolysiloxan 1 mit Lanthanoidamiden	49
3.8.1 Eigenschaften von Lanthanoiden	49
3.8.2 Umsetzungen von Verbindung 1 mit Lanthanoidamiden	50
3.9 Umsetzung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ mit Übergangsmetallchloriden	57
IV Zusammenfassung und Ausblick	60
V Experimenteller Teil	63
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken	63
5.2 Synthesen	64
5.2.1 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit CoCl_2 und NEt_3	64
5.2.2 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Fe}(\text{acac})_2$	65
5.2.3 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ in THF	66
5.2.4 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Er}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ in Et_2O	67
5.2.5 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ in Toluol	67
5.2.6 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Tb}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ in Toluol	68
5.2.7 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit $\text{La}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ in THF	68
5.2.8 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Gd}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ in Et_2O	68
5.2.9 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ in THF	69

5.2.10 Umsetzung Alumopolysiloxan 1 mit Nd[N(SiCH ₃) ₂] ₃ in THF	69
5.2.11 Umsetzung Alumopolyloxan 1 mit In(CH ₃) ₃ *Et ₂ O im Molverhältnis 1:2	70
5.2.12 Umsetzung des Alumopolysiloxans 1 mit Ga(CH ₃) ₃ *Et ₂ O im Molverhältnis 1:2	71
5.2.13 Umsetzung des Alumopolysiloxans 1 mit Ga(CH ₃) ₃ *Et ₂ O im Molverhältnis 1:4	72
5.2.14 Umsetzung [(Ph ₂ Si) ₂ O ₃] ₄ [AlO(OLi)] ₄ *6THF mit FeCl ₂	72
VI Literaturverzeichnis	73
VII Anhang	76
7.1 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 3013a	76
7.2 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 3025	93
7.3 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 3107	102
7.4 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 2683	109
7.5 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 2686	120

I Einleitung

Silizium wird als Träger des anorganischen „Lebens“ bezeichnet, während Kohlenstoff als Träger des organischen Lebens bezeichnet wird. Neben Sauerstoff ist Silizium das meistverbreitete Element, wobei der uns zugängliche Teil der Erdrinde zu mehr als ein Viertel seiner Masse aus Silizium besteht. Aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff kommt Silizium auf der Erde nicht elementar vor, sondern nur gebunden in Form von Silikaten. Silikate, die Salze der Kieselsäure, sind Hauptbestandteil der Erdkruste und die artenreichsten Klasse der Mineralien, wobei im Mineralreich besonders Magnesium-, Calcium-, Eisen- und Aluminiumsilikate weit verbreitet sind. Auch das Siliziumdioxid SiO_2 kommt in der Natur in verschiedenster Form vor, z.B. als Seesand, Kieselstein, Quarz, Bergkristall, Amethyst usw.^[1] In allen Silikatmineralien weist das Silizium die Koordinationszahl 4 auf, d.h. jedes Siliziumatom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Diese SiO_4 -Tetraeder sind über gemeinsame O-Atome der Tetraederecken miteinander verknüpft, nicht über Kanten und Flächen. Durch diese Verknüpfungsmöglichkeiten ergibt sich eine Vielzahl an Insel (Neso)-, Gruppen (Soro)-, Ring (Cyclo)-, Ketten-/Band (Ino)-, Schicht (Phyllo)-, Gerüst (Tekto)-Silikaten. Ersetzt man einen Teil der Siliziumatome in den Silikaten durch Aluminium kommt man zur Verbindungsklasse der Alumosilikate. Da hier jedoch der Einbau jedes Aluminiumatoms mit dem Auftreten einer negativen Ladung verbunden ist (Si^{+4} wird gegen Al^{+3} ersetzt) müssen zur Ladungsneutralisation die entsprechenden Kationen in die Hohlräume der betreffenden Alumosilikate eingebaut werden. Ein Beispiel hierfür sind die Feldspäte, wobei jedes zweite bzw. jedes dritte Siliziumatom durch Aluminium ersetzt ist.^[1-3,38]

Die interessantesten Gerüstsilikate stellen die Zeolithe dar. Dies sind kristalline, hydratisierte Alumosilikate mit der allgemeinen Zusammensetzung $(\text{Me}^{+1}, \text{Me}_{0,5}^{+2})_x(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$ die Alkali- (Me^+) bzw. Erdalkalimetallkationen (Me^{+2}) enthalten.^[2]

Die primären Baueinheiten sind SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder, wobei das Verhältnis von Silizium zu Aluminium bei den Zeolithen 2, 2.5 bzw. 1.5 beträgt.^[1]

Charakteristisch für Zeolithe sind Hohlräume in ihrer Struktur, die durch kleinere Kanäle verbunden sind. In den Hohlräumen befinden sich Kationen (Alkali-, Erdalkali- bzw. andere Ionen) und Wassermoleküle, wobei die Kationen nicht fest gebunden sind und somit ausgetauscht werden können. Ebenfalls ist eine reversible Entwässerung möglich.^[1-3,40]

I Einleitung

Zeolithe kommen in zahlreichen Modifikationen in der Natur vor, können aber auch synthetisch hergestellt werden. Bekannte Vertreter sind Zeolith A und Faujasit. Zeolithe sind von hohem technischem Interesse und finden bereits Verwendung als Ionenaustauscher, Katalysator, Molekularsieb oder Adsorptionsmittel. ^[1-5,40]

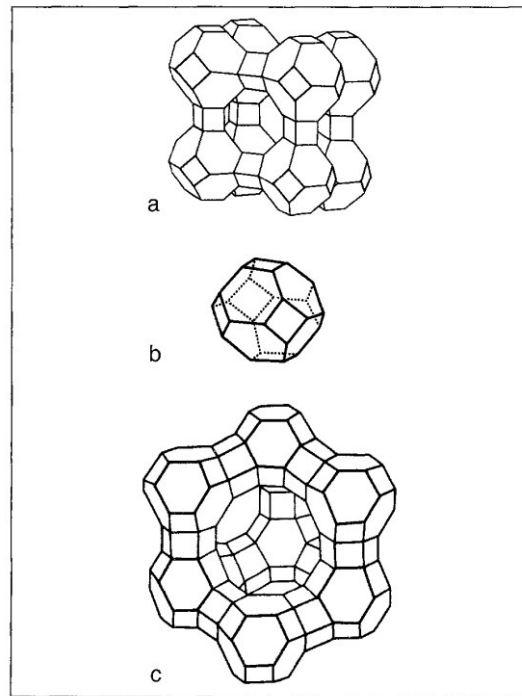


Abb. 1 Strukturprinzipien von a) Zeolith, b) Kubooktaeder, c) Zeolith X/Y ^[4]

Eine weitere wichtige Verbindungsklasse des Siliziums stellen die Silikone (Polysiloxane) mit der allgemeinen Zusammensetzung $(R_2SiO)_n$ dar. Silikone sind chemisch und thermisch sehr beständige Kunststoffe, da die Si-C-Bindung thermisch sehr stabil und chemisch nicht sehr reaktiv ist. Technisches Interesse besitzen sie deshalb als anorganische Kunst-, Werk- und Hilfsstoffe (Beispiele hierfür sind Öle, Kautschuk, Harze).^[1] Die Silikonherstellung erfolgt mittels Rochow-Synthese, wobei Alkylchlorsilane als Ausgangsprodukt dienen. ^[2]

Durch Hydrolyse dieser Alkylchlorsilane erhält man die zur Darstellung der Silikone erforderlichen Ausgangsverbindungen Silanole R_3SiOH , Silandiole $R_2Si(OH)_2$ und Silantrirole $RSi(OH)_3$. Durch Hydrolyse von Silandiolen mit definierten Mengen an Silanol und/oder Silantriol ist es möglich ring-, ketten- oder raumvernetzte Siloxane eines bestimmten Kondensationsgrades aufzubauen. Durch Kondensation von Silantriolen erhält man die Polysiloxane:^[1]

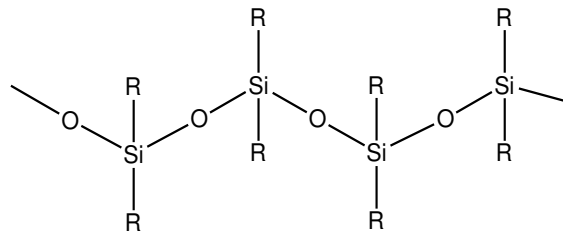


Abb. 2 Grundgerüst eines Polysiloxans

Werden im Silikongrundgerüst ein Teil der Siliziumatome durch Aluminium- oder andere Metallatome ersetzt, kommt man zur Verbindungsklasse der Alumo- bzw. Metallsiloxane:

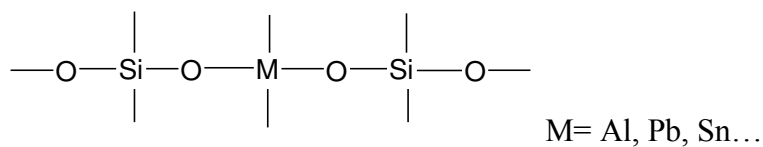


Abb. 3 Grundgerüst der Metallsiloxane

Alumosiloxane sind modifizierte, molekulare, lösliche Analoga von Alumosilikaten. [41-47,50]

Sie können als ein-, zwei- oder dreidimensionale zeolithartige Struktur erhalten werden. [10,47-49,51]

1968 wurde von Bonamico et al. zum ersten Mal eine Struktur eines Alumopolysiloxans $(\text{Me}_2\text{SiO})_4(\text{OAlBr}_2)(\text{AlBr})$ veröffentlicht. Dabei handelt es sich um einen zwölfgliedrigen $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_6$ Ring, welcher spirozyklisch an eine Al-Br-Einheit gebunden ist. [6,9]

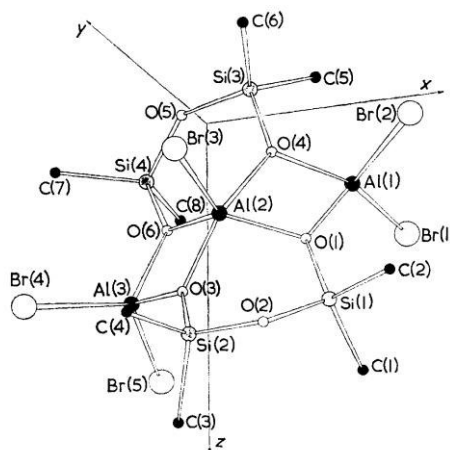


Abb. 4 Struktur von $(\text{Me}_2\text{SiO})_4(\text{OAlBr}_2)(\text{AlBr})$ [6]

I Einleitung

Der Arbeitsgruppe von M. Veith et al. gelang es 1997 in einer einfachen Reaktion durch Umsetzung von (*tert*-Butoxy) aluminiumdihydrid ^[28] mit Diphenylsilandiol in Diethylether ein Alumopolysiloxan **1** herzustellen, das als zentrale Einheit einen Al₄(OH)₄-Ring enthält. ^[7] Man geht davon aus, dass die Reaktion in zwei Schritten verläuft. Zuerst kondensieren zwei Moleküle Ph₂Si(OH)₂ zu (HO)SiPh₂-O-Ph₂Si(OH), welches anschließend mit dem (*tert*-Butoxy) aluminiumdihydrid weiter reagiert. ^[8]

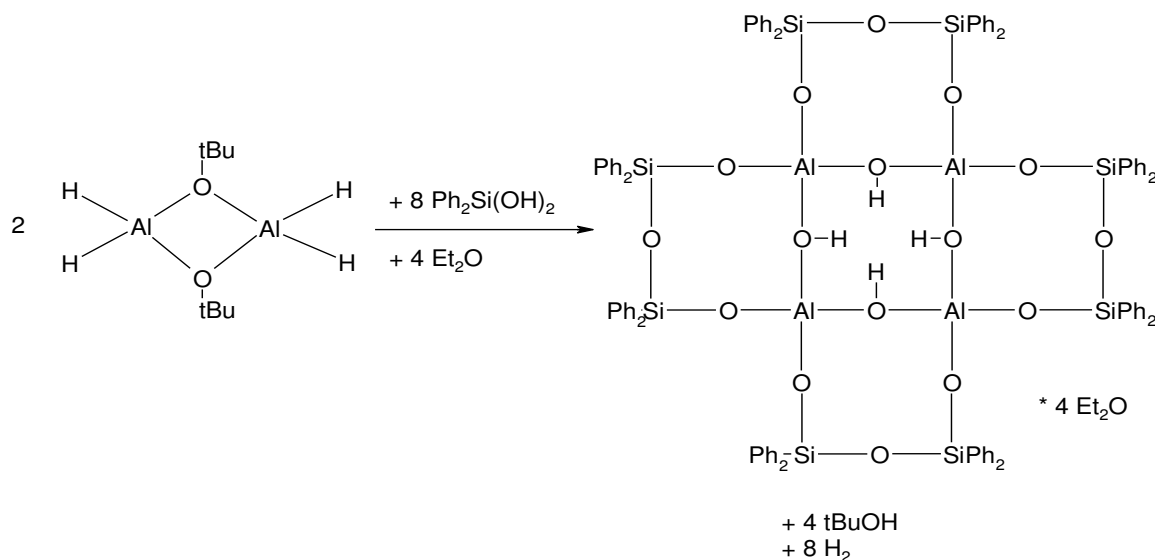


Abb. 5 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$

Der systematische Name der Verbindung mit der Summenformel $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4\text{O}_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ lautet: Tetrakis((μ^2 -hydroxo)-(μ^2 tetraphenyldisilanoxy diolato)-aluminium)diethylether solvat. Dabei handelt es sich um ein isoliertes Alumopolysiloxan, das mit vier Diethylethermolekülen auskristallisiert. Das Alumopolysiloxan **1** ist aus Aluminium-, Silizium-, und Sauerstoffatomen aufgebaut, wobei die Siliziumatome noch einen organischen Rest tragen. Das Zentrum bildet ein Al₄(OH)₄-Ring, dessen AlO(H)Al-Kanten von vier Disiloxanbrücken überspannt sind, wodurch ein Gerüst aus vier annelierten Achtringen entsteht. Zusammen mit der zentralen Al₄(OH)₄-Einheit entsteht somit ein Alumopolysiloxan aus fünf annelierten Achtringen. Jeweils zwei sich gegenüberliegende Siloxanbrücken weisen in eine Richtung, die beiden anderen weisen in die entgegengesetzte Richtung. Der zentrale Achtring ist nicht planar, die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch von den Sauerstoffatomen umgeben und über zwei Ecken miteinander verbunden. Die vier Hydroxygruppen der Al₄(OH)₄-Einheit besitzen eine hohe Brönsted-Säure-Acidität und stehen somit zur Koordination durch Lewis-Basen zur Verfügung. Untersuchungen haben gezeigt, dass von den vier Diethylethermolekülen aus sterischen Gründen nur drei über ihr Sauerstoffatom an die

I Einleitung

Wasserstoffatome der zentralen OH-Gruppen der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit koordinieren, das vierte Diethylethermolekül dient lediglich als Platzfüller im van-der-Waals-Gitter. Durch diese Dreifachkoordination wird die S_4 -Symmetrie gestört. [7-11]

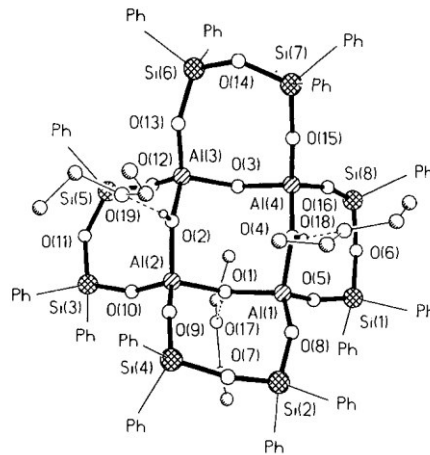


Abb. 6 Darstellung des Kugel-Stab-Modells von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ [7]

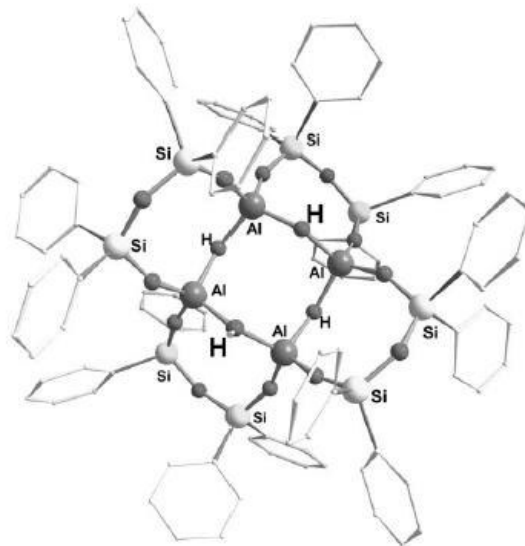


Abb. 7 Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4$ ohne koordinierende Diethylethermoleküle [9]

Eine alternative Synthesemöglichkeit stellt die Reaktion von Diphenylsilandiol mit den Alkoxiden Aluminium-*tert*-butanolat bzw. Aluminium-*iso*-propanolat dar.

Dabei wird das entsprechende Aluminiumalkoxid mit Diphenylsilandiol in etherischer Lösung umgesetzt. Es kristallisieren die Verbindungen a): $\{[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2.5\text{Et}_2\text{O} \cdot 1t\text{BuOH}\}$ bzw. (b): $\{[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 2i\text{PrOH}\}$ aus. [12]

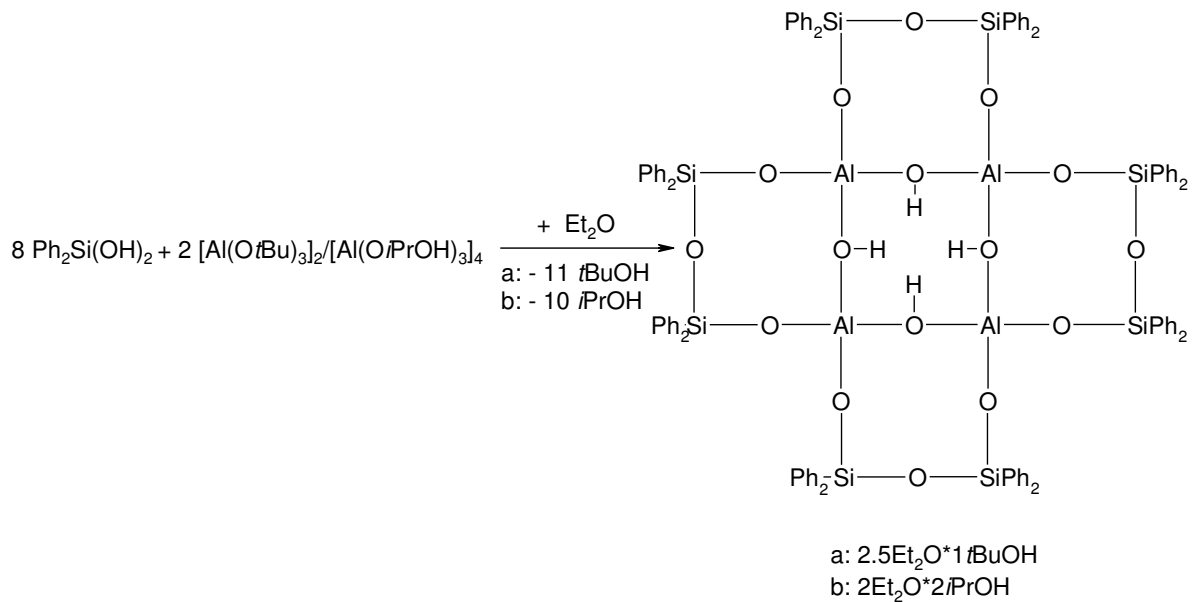


Abb. 8 Darstellung von (a) $\{[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2.5\text{Et}_2\text{O} \cdot 1t\text{BuOH}\}$
 und (b): $\{[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O} \cdot 2i\text{PrOH}\}$ [12]

Eine weitere Darstellungsmethode stellt die Umsetzung des Bicyklus $\text{Al}_2[(\text{OPh}_2\text{Si})_2\text{O}]_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ mit Wasser in Aceton als Lösemittel dar, wobei das Acetonderivat des Alumopolysiloxans **1** erhalten wird. Dabei wird in einem ersten Reaktionsschritt aus *tert*(butoxy)aluminiumdihydrid und 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan, dem Kondensationsprodukt aus zwei Diphenylsilandioleinheiten, das bicyclische Alumopolysiloxan $\text{Al}_2[(\text{OPh}_2\text{Si})_2\text{O}]_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ hergestellt. [13]

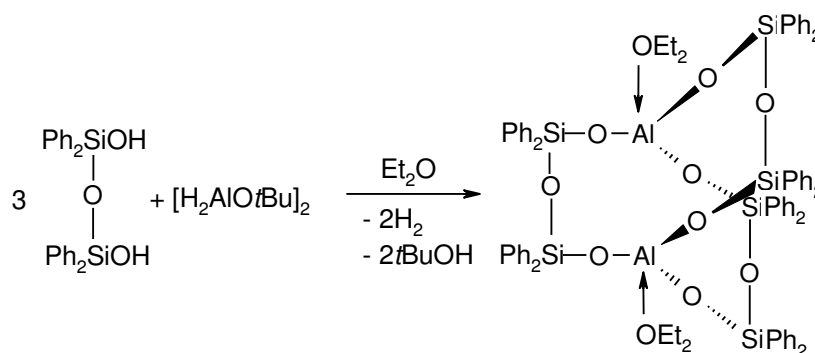


Abb. 9 Herstellung des Bicyklus $\text{Al}_2[(\text{OPh}_2\text{Si})_2\text{O}]_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$

In einem weiteren Reaktionsschritt wird dieser Bicyklus mit Wasser und Aceton versetzt, wobei sich das Alumopolysiloxan **1** bildet. [13]

I Einleitung

Diese Umsetzungen haben gezeigt, dass nicht nur die Basenstärke ($\text{NEt}_3 > \text{Et}_2\text{O} > \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) Einfluss auf die Anzahl der koordinierenden Moleküle hat, sondern auch die Sterik eine entscheidende Rolle bei der Koordination spielt.^[8,14]

Weitere Austauschreaktionen wurden mit *iso*-Propanol, *tert*-Butanol, Tetrahydrofuran, Aceton und Dimethylamin durchgeführt. Bei allen Reaktionen wurde der koordinierte Diethylether durch die eingesetzte Base ausgetauscht, wobei auch hier die Sterik und die Basenstärke wieder Einfluss darauf nehmen, wie viele Basenmoleküle an die OH-Gruppen der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit koordinieren.^[9,11,12,14]

Das Alumopolysiloxan **1** ohne koordinierende Basen an den OH-Gruppen der zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit konnte bisher nicht synthetisiert werden.^[9,11,12,14]

Übersicht über verschiedene Donormoleküle und die Anzahl der Koordination:

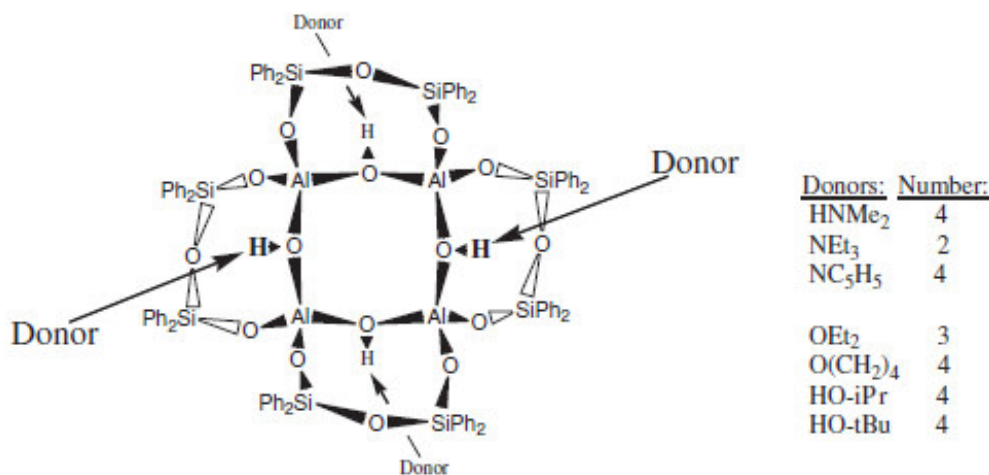


Abb. 12 Übersicht über die verschiedenen Donormoleküle und ihrer Anzahl^[9]

Weitere Austauschreaktionen von **1** wurden mit den kleineren Lewis-Basen Wasser und Ammoniak durchgeführt, wobei es in beiden Fällen zur Ausbildung neuer Reaktionsprodukte kam.^[9,14]

Das Alumopolysiloxan **1** reagiert mit Wasser erst nach längerer Exposition. Dabei bildet sich eine Komponente mit folgender Zusammensetzung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_6\text{Al}_6(\text{OH})_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$. Es ist zu sehen, dass es zu einer Umstrukturierung des Alumopolysiloxans gekommen ist, da der zentrale $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ring gespalten wurde. Diese neue Verbindung weist ein oktaedrisch koordiniertes Aluminiumatom auf, sowie sechs AlO_4 -Tetraeder.^[9,14]

I Einleitung

Eine weitere Reaktion mit Hexamethyldisilazan und Pyridin führt ebenfalls zu einer neuen Struktur. Das Alumosiloxan **1** setzt sich in einer spontanen Reaktion mit Hexamethyldisilazan in THF um, wobei die neue Verbindung $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_2]_2 \cdot [\text{AlO}(\text{O}-\text{SiMe}_3)]_2[\text{NH}_4^+\text{THF}]_2 \cdot 2\text{THF}$ isoliert werden kann. Lässt man das Alumopolysiloxan in Gegenwart von Hexamethyldisiloxan und Pyridin reagieren, erhält man neben der ersten oben beschriebenen Struktur das Pyridin-Addukt des Alumosiloxans: $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{py}$ sowie eine weitere neue Verbindung $\{[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1,5}]_4 \cdot 2\text{py}\}$, die man formal als Kondensationsprodukt von $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_2]_2 \cdot [\text{AlO}(\text{O}-\text{SiMe}_3)]_2[\text{NH}_4^+\text{THF}]_2 \cdot 2\text{THF}$ auffassen kann.^[15]

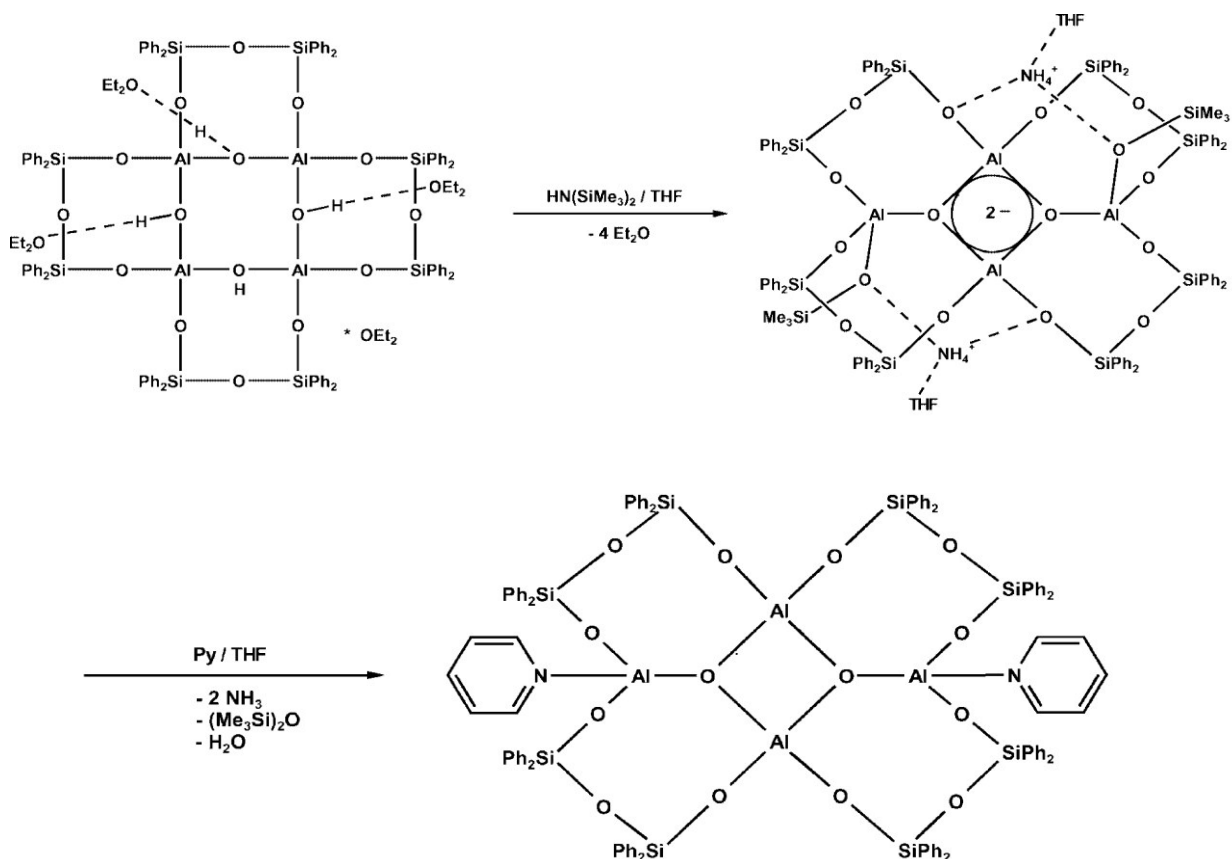
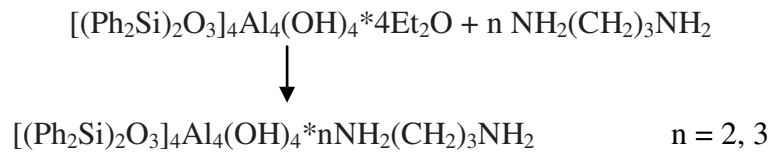


Abb. 15 Reaktion des Alumopolysiloxan **1** mit HN(SiMe₃)₂ und Pyridin/THF^[15]

Setzt man das Alumopolysiloxan **1** mit 1,3-Diaminpropan- um, so erhält man zwei neue Basenaddukte, bei denen der zuvor an die Hydroxylgruppen koordinierende Diethylether durch die Stickstoffbase ersetzt wird^[16]:

I Einleitung



Dadurch erhält man abhängig vom eingesetzten Molverhältnis der Base folgende Produkte:

(a) $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ für $n = 2$ und (Abb.16)

(b) $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 3 \text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ für $n = 3$ (Abb. 17)

Das dreifache Basenaddukt wird zudem in zwei verschiedenen Molekülstrukturen erhalten.^[16]

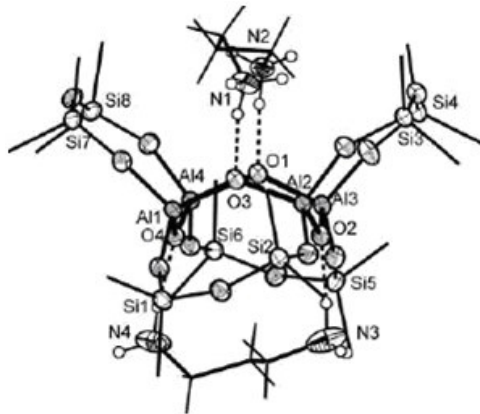


Abb. 16 Darstellung des zweifach substituierten Basenaddukts (a)^[16]

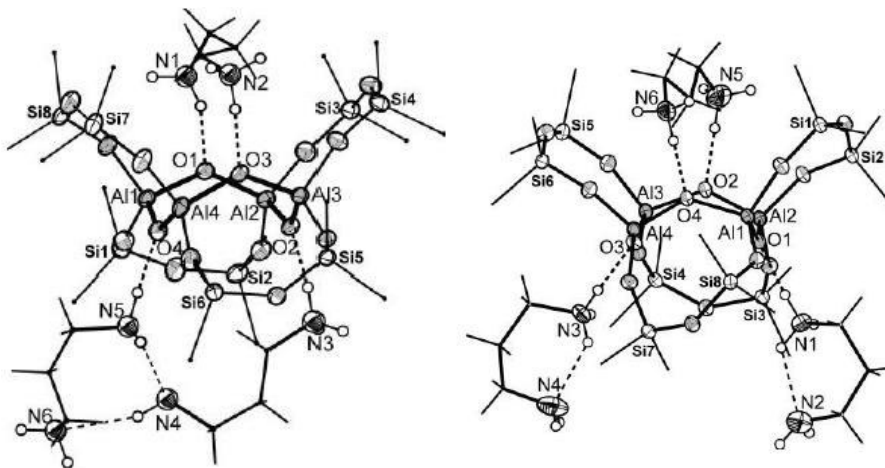


Abb. 17 Dreifach substituiertes Basenaddukt (b)^[16]

Setzt man das Alumopolysiloxan **1** mit zweizähligen Basen wie z.B: Alkyldiaminen um, so können diese abhängig von der Kettenlänge sowohl intra- als auch intermolekular mit dem

I Einleitung

Alumopolysiloxan wechselwirken wodurch entweder molekulare oder polymere Addukte entstehen. ^[17]

Polymere Produkte erhält man durch Umsetzung mit den Basen 4,4'-Bipyridin 4,4'-Azobipyridin und 3,3'-Azobipyridin.

Als Produkte erhält man $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{p}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$, $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 1,5\text{p}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ und $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{m}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}$. Diese Basen sind in der Lage mehrere Alumopolysiloxan-Einheiten miteinander zu vernetzen. ^[17]

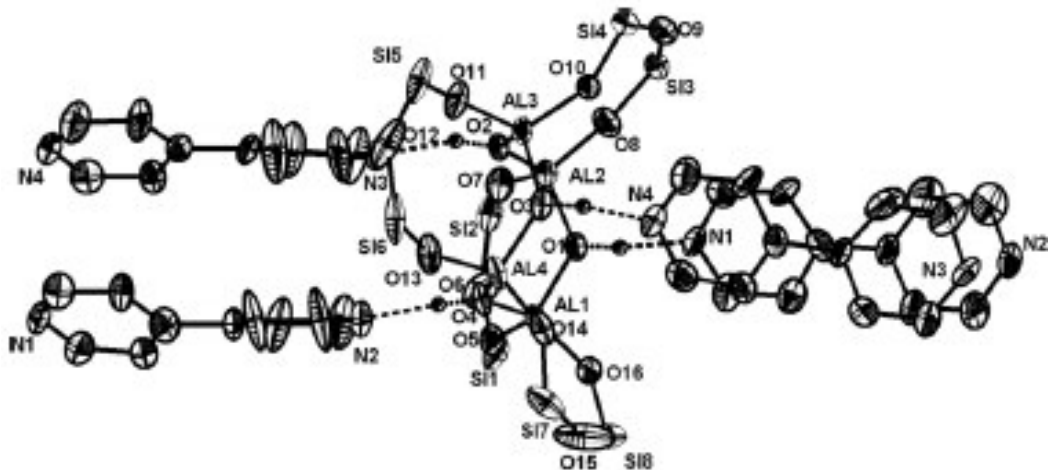


Abb. 18 Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{p}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ ohne Phenylgruppen ^[17]

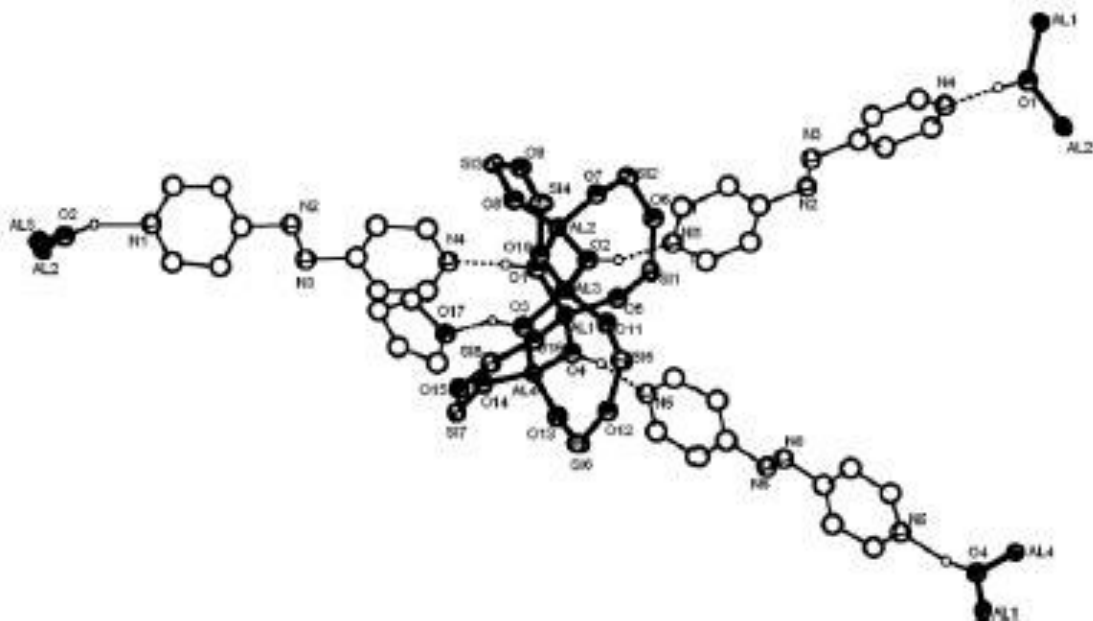


Abb. 19 Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 1,5\text{p}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ohne Phenylgruppen ^[17]

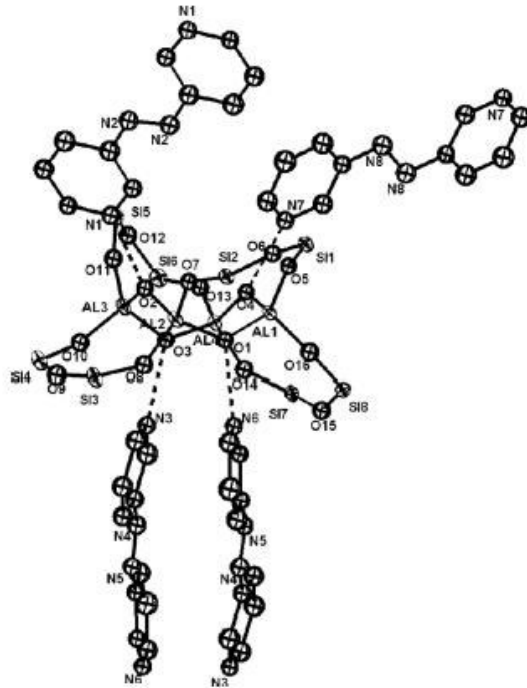


Abb. 20 Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{ m}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}$ ohne Phenylgruppen ^[17]

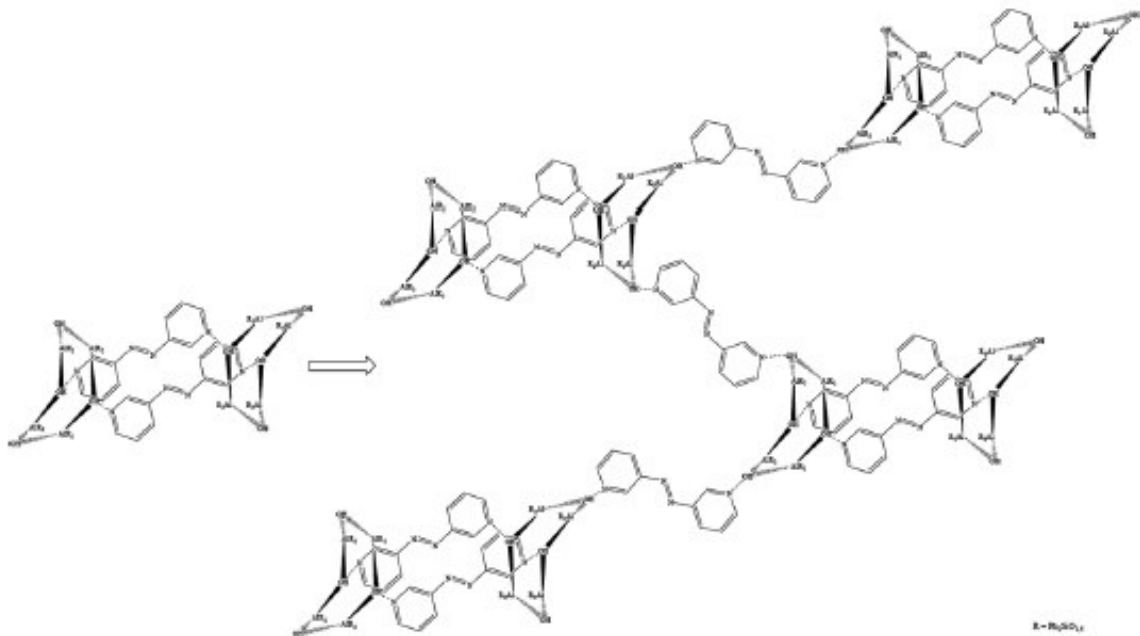


Abb. 21 Schematischer Aufbau der gebildeten Schichtstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{ m}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}$ ^[17]

I Einleitung

Lässt man das Alumopolysiloxan **1** mit $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot 2\text{nmp}$ und tris(ethylen)diamin reagieren, so erhält man zwei neue Produkte (a) und (b).^[18] Die Umsetzung mit $\text{AlH}_2\text{Cl} \cdot 2\text{nmp}$ liefert die Verbindung (a) $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8 [\text{AlO}(\text{O})_{0,5}]_4 \cdot 2\text{nmp}$. Diese Verbindung kann als Kondensationsprodukt aufgefasst werden, dem formal zwei Moleküle Wasser fehlen. Die Reaktion mit tris(ethylen)diamin (= ted) führt zur Verbindung (b) mit der Zusammensetzung $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8 [\text{AlO}(\text{O})_{0,25}]_4 \cdot (\text{OH} \cdot \text{ted})_2 \cdot (\text{OH}_2 \cdot \text{ted})$. Diese Verbindung besitzt die gleiche Anzahl an Aluminium-, Sauerstoff-, Wasserstoff- und Siliziumatomen wie die zentrale Einheit der Ausgangsverbindung, jedoch mit einer anderen Struktur.^[18]

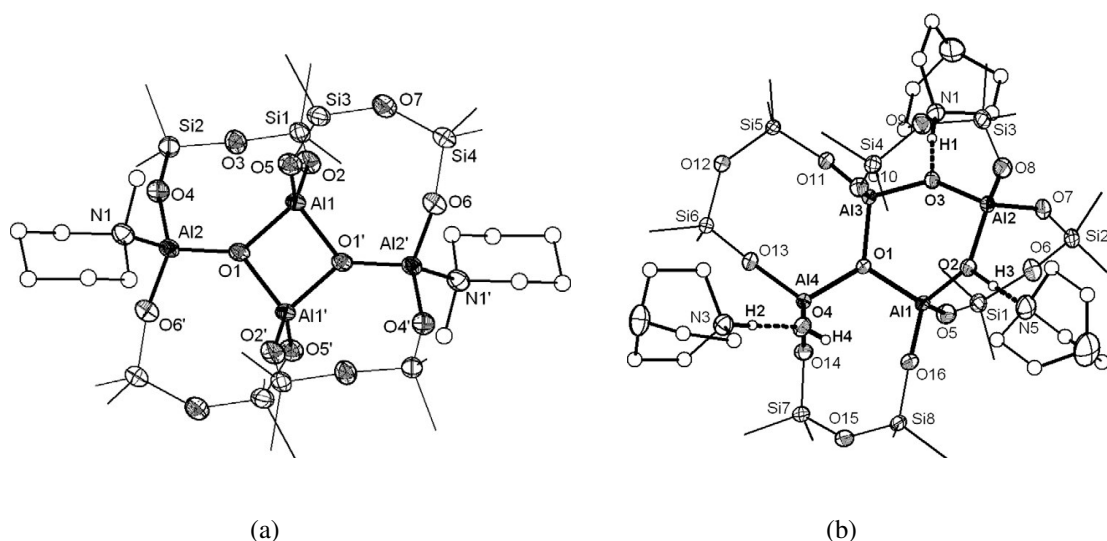


Abb. 22 Molekülstruktur von (a) $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8 [\text{AlO}(\text{O})_{0,5}]_4 \cdot 2\text{nmp}$ ^[18] und (b) $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8 [\text{AlO}(\text{O})_{0,25}]_4 \cdot (\text{OH} \cdot \text{ted})_2 \cdot (\text{OH}_2 \cdot \text{ted})$ ^[18]

Weitere Reaktionsmöglichkeiten, die mit dem Alumopolysiloxan **1** untersucht wurden, sind der Austausch der Protonen der zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit durch Metallkationen um sogenannte „molekulare Alumosilikate“ herzustellen. Bisher wurden dabei ausschließlich ein- und zweiwertige Metallkationen untersucht. Der Austausch aller vier Protonen kann durch Natrium^[19] und Lithium^[20] unter Erhalt der Grundstruktur der Ausgangsverbindung erreicht werden.

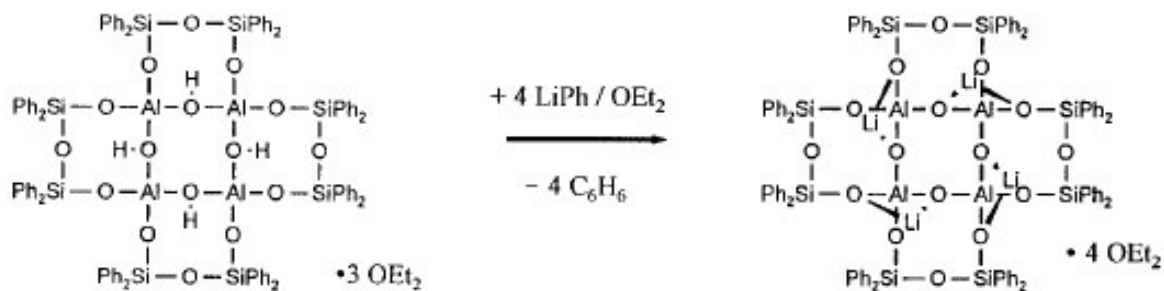
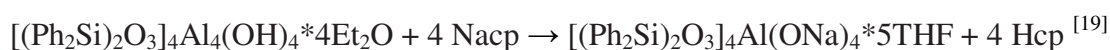
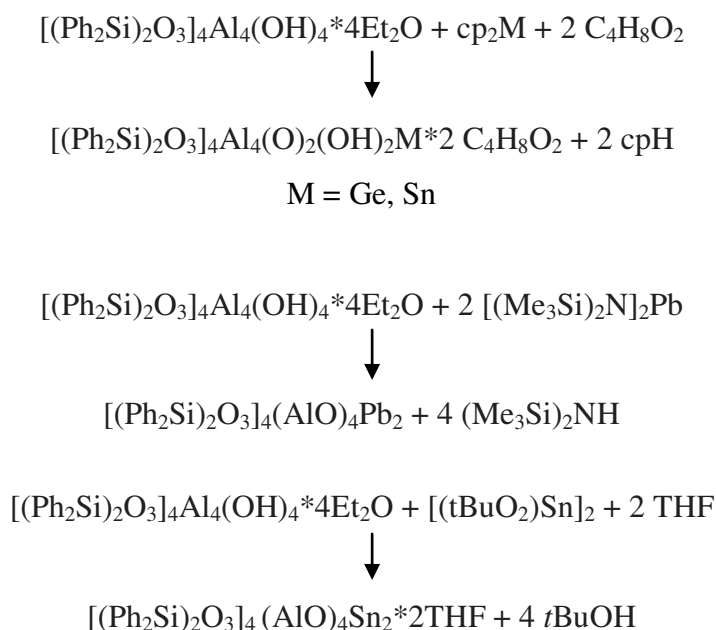


Abb. 23 Reaktion des Alumopolysiloxans **1** mit Phenyllithium ^[20]



In weiteren Studien konnte gezeigt werden, dass die Protonen der Hydroxylgruppen durch die zweiwertigen Metalle Sn, Pb und Ge substituiert werden können. Dabei kommt es nicht zur Umstrukturierung des Alumopolysiloxan-Grundgerüsts. Durch Umsetzung mit den Cyclopentadienylverbindungen können monometallische Produkte mit den höchsten Ausbeuten erhalten werden. Die Umsetzungen mit den Amiden und Alkoholaten dieser Elemente führt nur zu schlechten Ausbeuten bzw. ist es unmöglich, die erhaltenen Produktgemische zu trennen. Zweifach substituierte Alumosiloxane können durch Umsetzung mit $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ und $[\text{Sn}(\text{OtBu})_2]_2$ erhalten werden: ^[22]



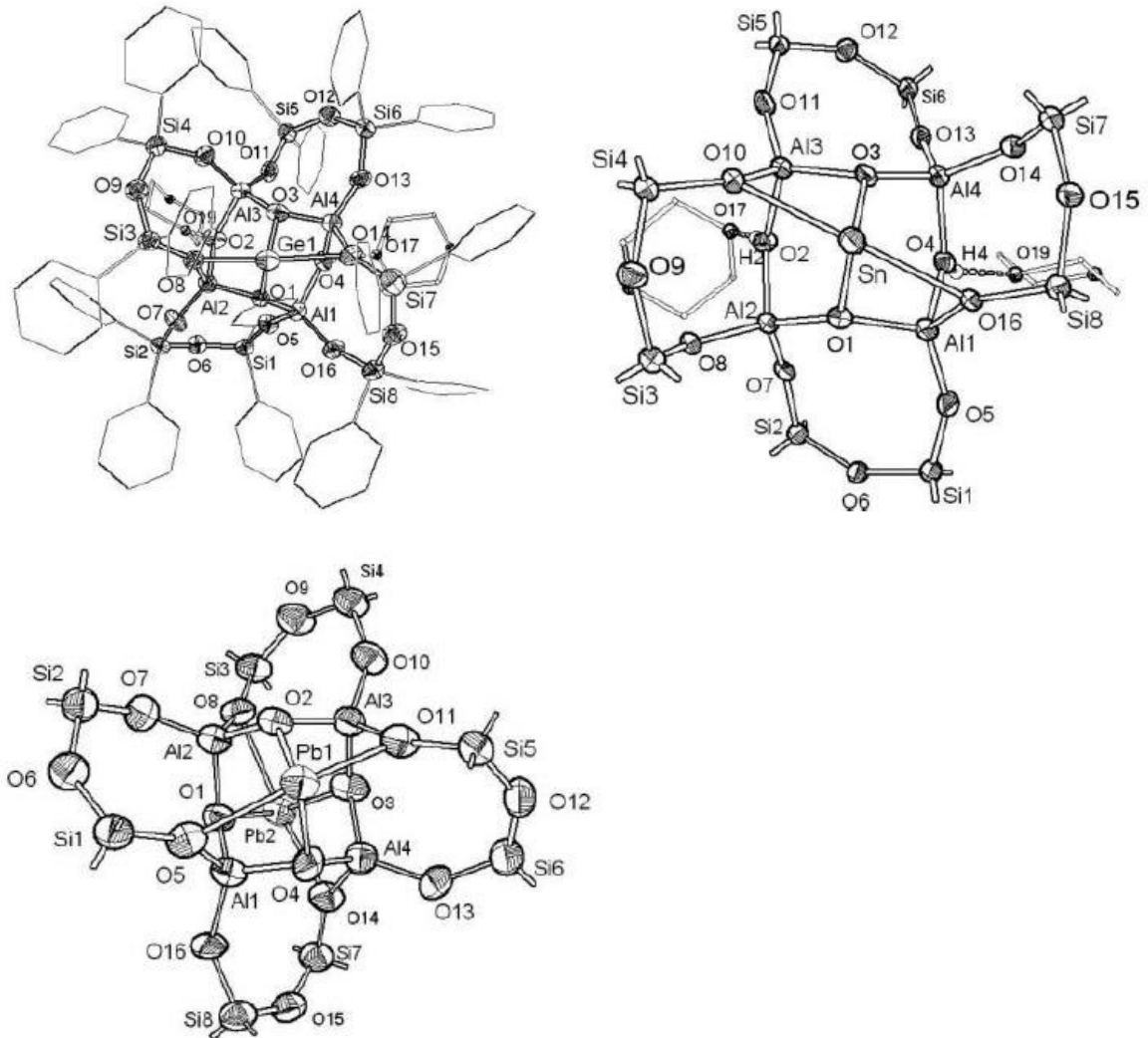


Abb. 24 Molekülstrukturen von Verbindung 1 mit Ge (oben links), Sn (oben rechts) und Pb (unten links) ^[22]

Die Umsetzung des Alumopolysiloxans mit Dimethylzink führt zu einer neuen Verbindung.



Die $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit des Alumopolysiloxans wird durch die Einlagerung von zwei Zinkatomen zerstört. Das neue Grundgerüst besteht aus zwei $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Zn}$ Sechsringen. ^[23]

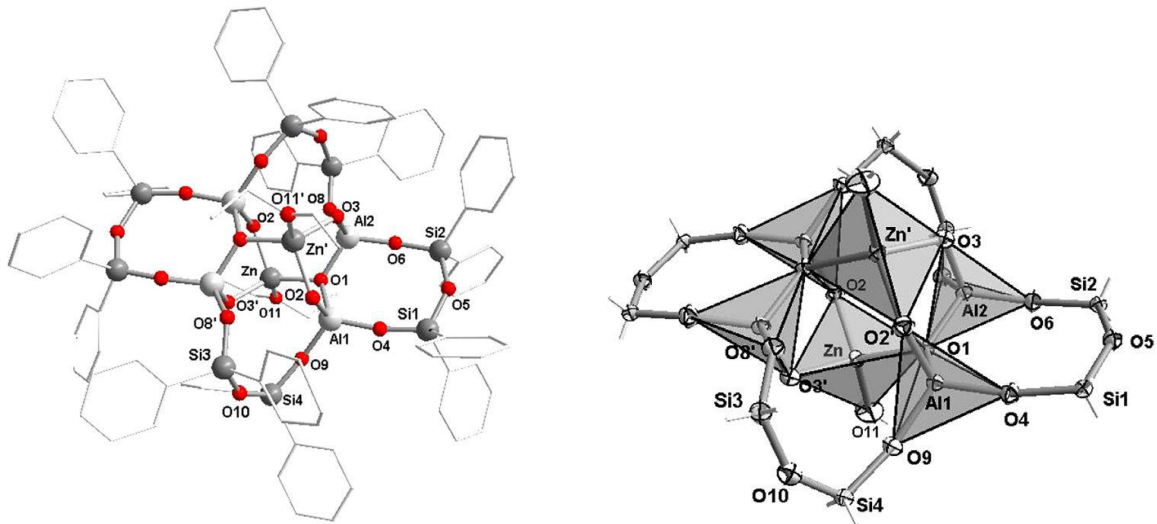


Abb. 25 Molekülstruktur und Polyederdarstellung von $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}(\text{OH})]_2[\text{AlO}_2]_2[\text{Zn}(\text{OH})]_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ^[23]

Neben der Substitution der Protonen durch Metallatome ist auch eine Erweiterung des zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ Rings durch Metallatome möglich. Hierbei können durch Umsetzung mit NaOEt und LiOH neue zwölfgliedrige Alumopolysiloxan-Ringe synthetisiert werden, da eine Insertion des Metallalkoxids bzw. Metallhydroxids in die Gerüststruktur erfolgt. Eine Besonderheit stellt die Reaktion von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OLi})_4$ dar. Hierbei entsteht durch einen vierfachen Überschuss an Kupferiodidhydrat ebenfalls ein zwölfgliedriger Alumopolysiloxan-Ring, wobei das Kupfer nicht in den Ring eingebaut wird. Es dient als Katalysator und Wasserlieferant. ^[24]

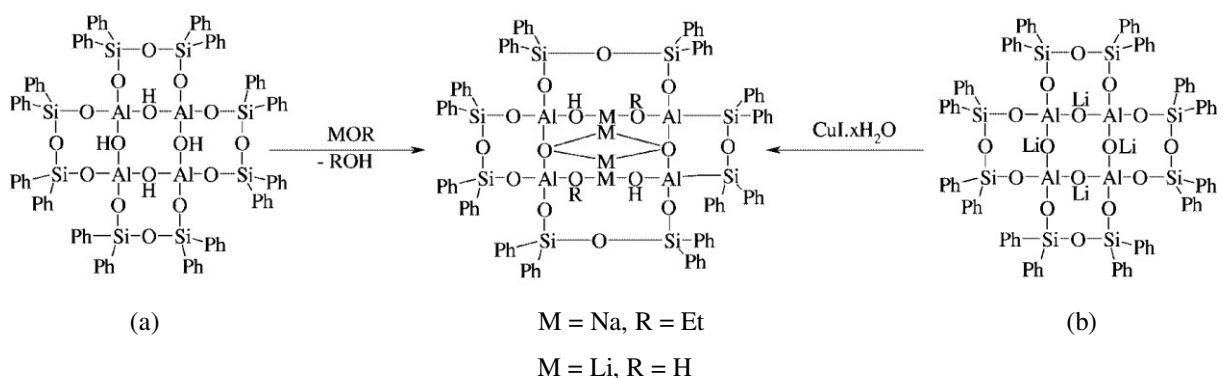


Abb. 26 Reaktion von Alumopolysiloxan **1** mit (a) MOR und (b) $\text{CuI} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ^[24]

II Zielsetzung

Die vorliegende Arbeit behandelt die Reaktionen des Alumopolysiloxans $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ **1**^[7,9] mit typischen Lewis-Säuren als auch mit Übergangsmetallelement-Verbindungen. Wie bereits in der Einleitung beschrieben, ist es möglich die Protonen der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit durch Metallkationen auszutauschen. Reaktionen des Alumopolysiloxans **1** mit Metallderivaten wurden in der Vergangenheit bereits mehrfach untersucht^[19,20,22,24,26,27], jedoch wurden dabei ausschließlich die Reaktionen mit ein- und zweiwertigen Hauptgruppenmetallen betrachtet.^[22,26] Bei den Übergangsmetallen wurden hauptsächlich Umsetzungen mit zweiwertigen Übergangsmetallacetylacetonathydraten untersucht.^[27]

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Reaktionen des Alumopolysiloxans **1** mit dreiwertigen Metallen und weiteren wasserfreien Übergangsmetallenderivaten zu untersuchen. Dabei sollen kristalline Verbindungen synthetisiert werden, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden können.

Für die Aufgabenstellung kann man folgende Einteilung machen:

- Umsetzung von Verbindung **1** mit Übergangsmetallchloriden.
- Umsetzung von Verbindung **1** mit wasserfreien Übergangsmetallacetylacetonaten.
- Umsetzung von Verbindung **1** mit den dreiwertigen Lanthanoidamiden von: Pr, Er, Tb, La, Eu, Gd, Sm, Nd.
- Umsetzung von Verbindung **1** mit Trimethylgallium und -Indium.
- Umsetzung der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ ^[27] mit Übergangsmetallchloriden.

III Ergebnisse und Diskussion

3.1 Umsetzungen des Alumopolysiloxan 1 mit Übergangsmetallchloriden

Das Alumopolysiloxan **1** wurde mit verschiedenen Übergangsmetallchloriden umgesetzt. Dabei wurde angenommen, dass das Metallzentrum mit der zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit wechselwirkt, wobei sich eventuell HCl bilden könnte. Da das HCl jedoch mit dem Polyzyklus **1** reagiert, wurde NEt_3 als HCl -Fänger eingesetzt. Allerdings hat NEt_3 den Nachteil, ebenfalls mit dem Polyzyklus **1** zu reagieren.^[8,14] Somit stellt sich die Frage ob nur NEt_3 mit **1** reagiert oder auch das Metall und welches Produkt oder Produktgemisch daraus resultiert.

Eine der zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten ist in der folgenden Gleichung angegeben:

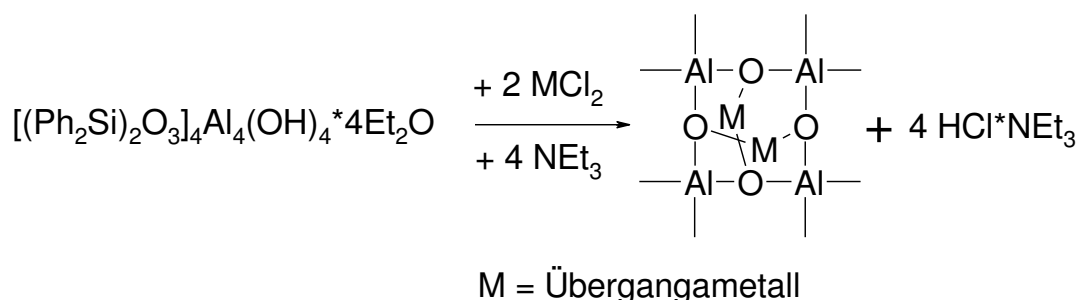
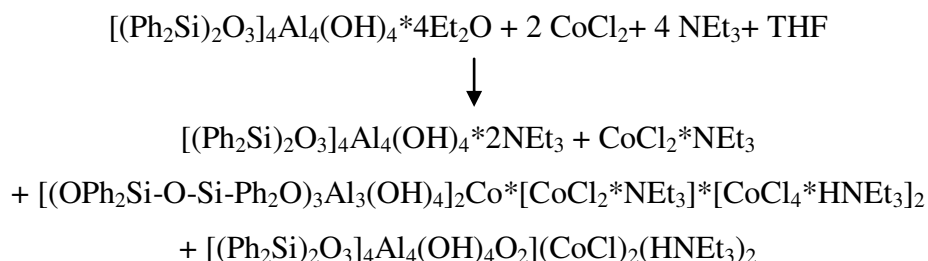


Abb. 27 Darstellung der Reaktion von Verbindung **1** mit zwei Äquivalenten eines Metallsalzes

3.2 Umsetzung von Verbindung 1 mit CoCl_2 und NEt_3

Die Umsetzung des Alumopolysiloxans **1** mit zwei Moläquivalenten wasserfreiem Kobaltchlorid und vier Moläquivalenten NEt_3 führt zu einem Produktgemisch, von dem vier verschiedene Verbindungen auskristallisieren. Folgende Verbindungen konnten isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden: $\text{[(Ph}_2\text{Si)}_2\text{O}_3\text{]}_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{NEt}_3$, $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$ + zwei neue Strukturen.



III Ergebnisse und Diskussion

Das Alumopolysiloxan **1** wird in Toluol gelöst und mit NEt_3 versetzt. Diese Lösung tropft man langsam zu CoCl_2 in Toluol. Dabei entsteht eine hellblaue Reaktionslösung. Diese wird 30 min unter Rückfluss erhitzt, wobei eine klare dunkelblaue Reaktionslösung entsteht, die bei RT über Nacht gerührt wird. Die Lösung wird geteilt, ein Teil wird zum Auskristallisieren bei RT stengelassen. Vom anderen Teil wird das Lösemittel i.V. entfernt und man erhält einen blauen Feststoff, der mittels C-H-N-Analyse und Metallgehaltsbestimmung untersucht wird. Nach einiger Zeit bilden sich aus der Reaktionslösung Kristalle, die über Röntgenstrukturanalyse strukturell charakterisiert werden. Diese ergibt, dass bei der Reaktion ein Produktgemisch entstanden ist. Von den vier unterschiedlich auskristallisierten Produkten ist eines die bereits bekannte Verbindung von **1** mit koordiniertem NEt_3 .^[8,14]

Bei der zweiten auskristallisierten Spezies handelt es sich lediglich um Kobaltchlorid mit koordiniertem NEt_3 . Daneben entstehen zwei neue Verbindungen:

Struktur 1: $[(\text{OPh}_2\text{Si-O-Si-Ph}_2\text{O})_3\text{Al}_3(\text{OH})_4]_2\text{Co}^*[\text{CoCl}_2\cdot\text{NEt}_3]^*[\text{CoCl}_4\cdot\text{HNEt}_3]_2$

Struktur 2: $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{O}_2[(\text{CoCl})_2(\text{HNEt}_3)_2]$

Das entstandene feste Produktgemisch ist in THF löslich, jedoch schwerlöslich in Diethylether.

Elementaranalyse des Produktgemischs:

	C	H	N	Co
gefunden (%)	59,11	5,79	2,041	5,61

UV/vis-Spektrum:

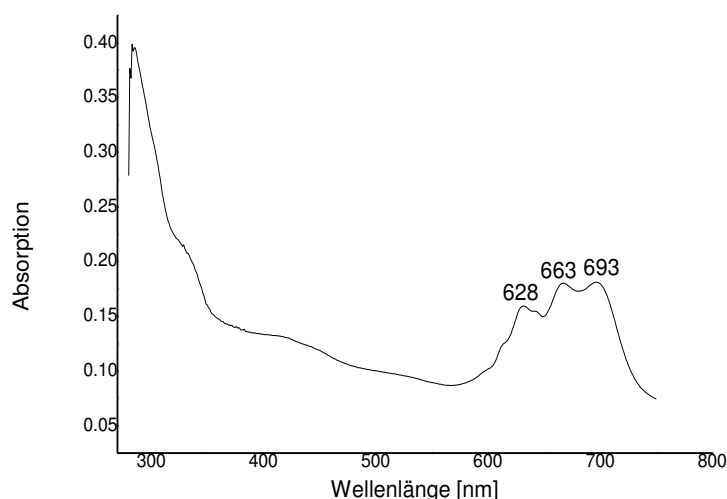


Abb. 28 UV/vis Spektrum des erhaltenen Produktgemischs von der Umsetzung **1** mit CoCl_2 und NEt_3

III Ergebnisse und Diskussion

Die Maxima im UV/vis-Spektrum liegen bei 628, 663 und 693 nm. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es sich um Kobalt +2 handelt, jedoch nicht um vierfach koordiniertes Kobalt. Die Maxima hierfür liegen laut Literatur^[29] bei 518 nm und 570 nm.

Struktur 1:

Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur der Verbindung



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten Toluol-Lösung gewonnen werden. Die Kristalle wurden entnommen und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Sämtliche Nichtwasserstoffe wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Zur Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von $R_1 = 0,1113$. Die Daten zur Molekülstruktur sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Identifikationsnummer	sh3013a
Summenformel	$\text{C}_{188} \text{H}_{193} \text{Al}_6 \text{Cl}_6 \text{Co}_3 \text{N}_3 \text{O}_{26} \text{Si}_{12}$
Molmasse [g/mol]	3798.90
Messtemperatur [K]	122(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 19.0905(6) \text{ \AA} \quad \alpha = 62.6200(10)^\circ$ $b = 19.3407(6) \text{ \AA} \quad \beta = 83.5800(10)^\circ$ $c = 19.3953(6) \text{ \AA} \quad \gamma = 65.6880(10)^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	5768.4(3)
Anzahl der Formeleinheiten Z	1
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.094
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.423
F(000)	1979
Kristallabmessungen [mm ³]	0.21 x 0.20 x 0.07
Gemessener Theta-Bereich θ [°]	1.18 to 26.46°

III Ergebnisse und Diskussion

hkl-Indexbereich	-23<=h<=21, -24<=k<=14, -24<=l<=22
Anzahl gemessener Reflexe	59819
Symmetrieunabhängige Reflexe	22410 [R(int) = 0.0615]
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 26.46^\circ$)	94.1%
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und Min. Transmission	0.9726 and 0.9161
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Einschränkungen/ Parameter	22410 / 72 / 1276
Goodness-of-fit on F^2	1.926
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.1113, wR2 = 0.2740
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.2109, wR2 = 0.2982
Restelektronendichte (min./max.) [$e/\text{Å}^{-3}$]	1.458 and -0.774

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh3013a

Die Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 18 (Seite 80) zusammengefasst.

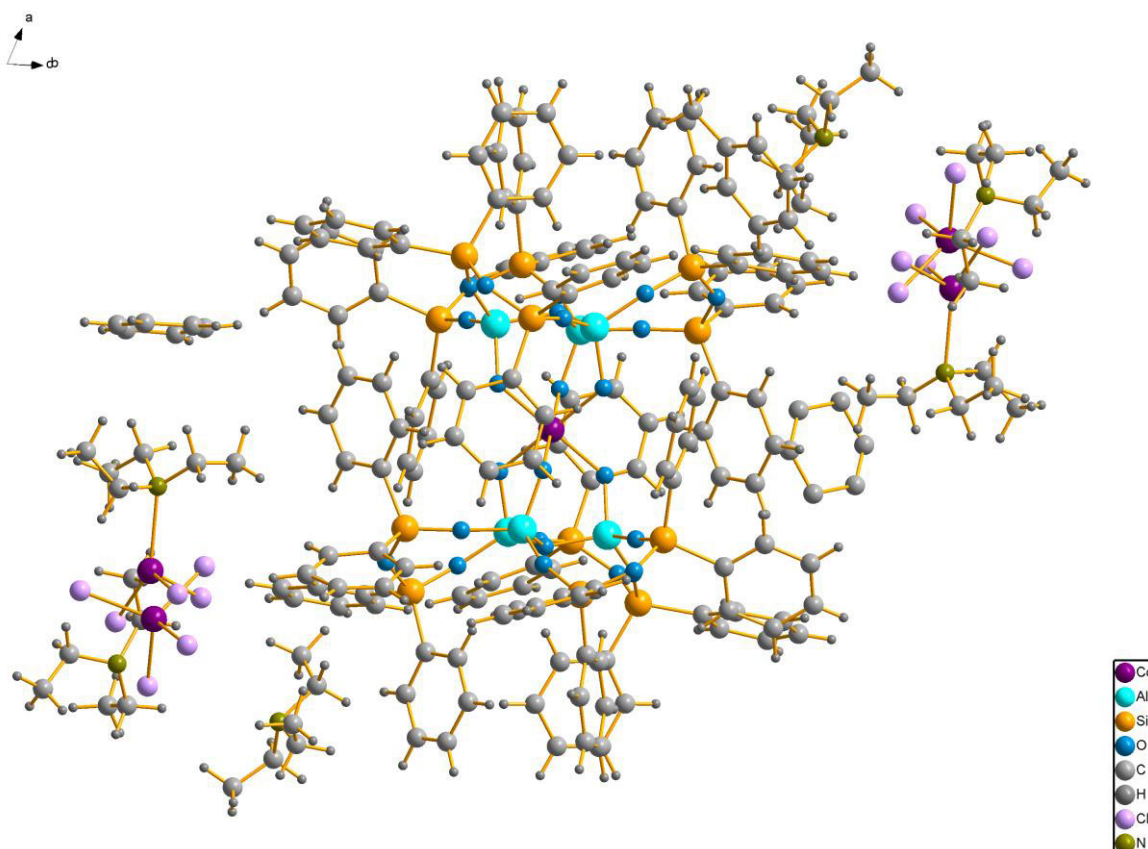


Abb. 29 Molekülstruktur der Umsetzung von **1** mit CoCl_2 , Darstellung mit Phenylgruppen

III Ergebnisse und Diskussion

Das Bild der Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass die Kristallstruktur aus drei verschiedenen Komponenten besteht:

- Verbindung $[(\text{O-Ph}_2\text{Si-O-SiPh}_2\text{O})_3\text{Al}_3(\text{OH})_4]_2\text{Co}$
- NEt_3
- $[\text{CoCl}_2]_2 \cdot 2\text{NEt}_3$

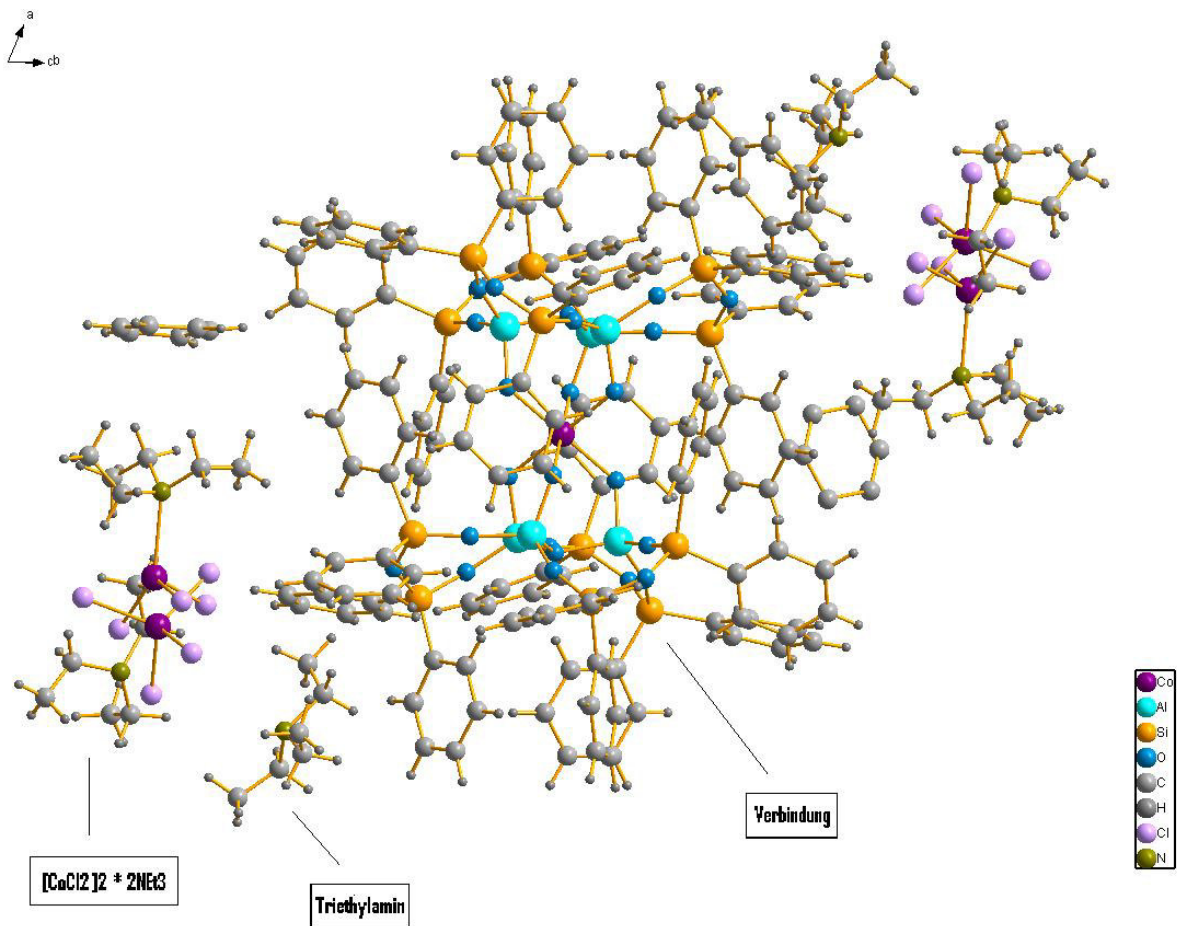


Abb. 30 Molekülstruktur mit Zuordnung der drei Verbindungen, Darstellung mit Phenylgruppen

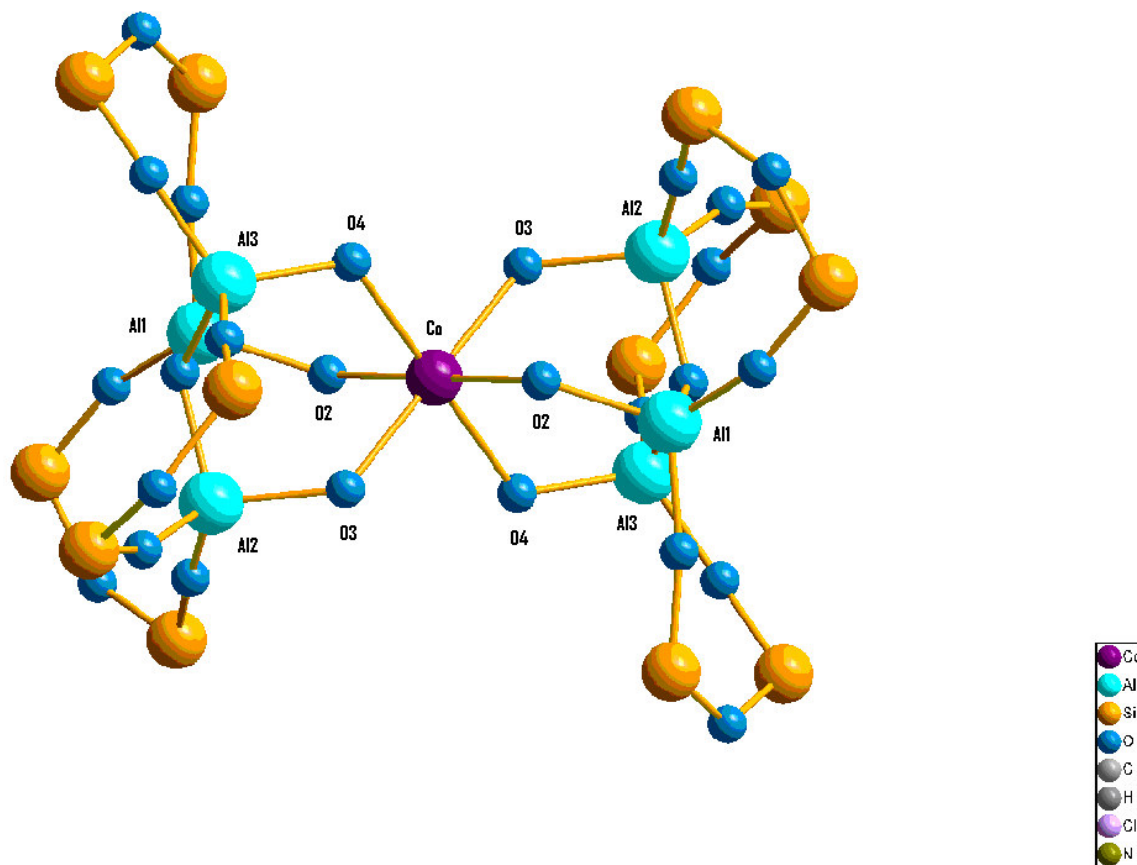


Abb. 31 Ausschnitt aus der Kristallstruktur, Darstellung ohne Phenylgruppen

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist nicht eindeutig zu interpretieren. Das Molekül kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1.

Das ursprüngliche Grundgerüst des Alumooligosiloxans **1** ist nicht mehr intakt, es kam bei der Umsetzung zu einer vollständigen Umstrukturierung. Das Zentralatom ist ein Kobaltatom, das von sechs Sauerstoffatomen umgeben ist. Jedes Sauerstoffatom wiederum ist von je einem Aluminiumatom umgeben. Es liegt somit eine Verbindung vor bestehend aus sechs Aluminiumatomen, Hydroxidgruppen und einem Kobaltatom. An den Aluminiumatomen sind weiterhin noch Disiloxanbrücken gebunden. Die Besonderheit in dieser Verbindung liegt in dem sechsfach koordinierten Kobaltatom. Normalerweise liegen Kobaltatome meist vierfach koordiniert vor.

Die Bindungsabstände der Kobaltatome zu den Sauerstoffatomen betragen Co-O2 2,124(4) Å, Co-O3 2,101(4) Å und Co-O4 2,097(4) Å. Die Abstände der Sauerstoffatome der Hydroxylgruppe zu den Aluminiumatomen betragen O2-Al1 1,761(4) Å, O3-Al2 1,762(4) Å und O4-Al3 1,771(4) Å. Die Bindungswinkel zwischen den Sauerstoffatomen und den Kobaltatomen betragen O3-Co-O4 88,94(16)°, O2-Co-O4 90,14(16)°, O2-Co-O3 90,47(17)°, O4-Co-O4 180,00° und O3-Co-O3 180,00°.

III Ergebnisse und Diskussion

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse liefert folgende Schlussfolgerungen zu den auskristallisierten Komponenten:

Bei den im Kristall enthaltenen Nebenprodukten handelt es sich um

1. $\text{CoCl}_2 \cdot \text{NEt}_3$, das nur schwach besetzt ist $< 20\%$. Für die Chlor-Atome sind drei Lagen in der Struktur zu finden, was die Struktur etwas unübersichtlich macht.
2. Des Weiteren ist noch $\text{CoCl}_4 \cdot [\text{HN}(\text{Et})_3]_2$ auskristallisiert. Dabei wäre Kobalt +2 dann neutral

Bei der Hauptkomponente muss man genau rechnen, damit Neutralität entsteht.

Die Protonen konnten bei der der Strukturbestimmung nicht gefunden werden. Es lässt sich aber sagen, dass es sich bei den Kobalt koordinierenden Sauerstoffatomen sicher um OH-Gruppen handelt. Jedoch hätte der Alumopolysiloxanligand damit immer noch -2 als Partialladung. Da es sich in der Verbindung mit Sicherheit um Kobalt +2 handelt, da erstens kein starkes Oxidationsmittel vorhanden ist und zweitens das UV-vis-Spektrum (Abb. 28) ebenfalls zeigt, dass es sich um Co +2 handelt, müssen als Ladungsausgleich noch zwei Protonen vorhanden sein. Diese sind vermutlich je an dem Sauerstoffatom gebunden, das die drei Aluminiumatome verbindet, was jedoch in Abb. 31 nicht zu sehen ist.

Struktur 2:

Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur der Verbindung



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten THF-Lösung gewonnen werden. Ein Kristall wurde entnommen und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die triklinische Raumgruppe P-1. Sämtliche Nichtwasserstoffe wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Zur Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von $R_1 = 0,0395$. Die Daten zur Molekülstruktur sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Identifikationsnummer	sh3025
Summenformel	$\text{C}_{122} \text{H}_{132} \text{Al}_4 \text{Cl}_2 \text{Co}_2 \text{N}_2 \text{O}_{18} \text{Si}_8$
Molmasse [g/mol]	2435.70
Messtemperatur [K]	122(2)

III Ergebnisse und Diskussion

Wellenlänge [\AA]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	a = 11.3900(4) \AA α = 97.293(2) $^\circ$ b = 15.2485(5) \AA β = 93.222(2) $^\circ$ c = 17.8686(6) \AA γ = 93.868(2) $^\circ$
Zellvolumen [\AA^3]	3064.72(18)
Anzahl der Formeleinheiten Z	1
Dichte (berechnet) [g/cm^3]	1.320
Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.486
F(000)	1274
Kristallabmessungen [mm^3]	0.48 x 0.15 x 0.13
Gemessener Theta-Bereich θ [$^\circ$]	1.35 to 27.39 $^\circ$.
hkl-Indexbereich	-14 \leq h \leq 14, -19 \leq k \leq 19, -22 \leq l \leq 22
Anzahl gemessener Reflexe	49845
Symmetrieunabhängige Reflexe	13515 [R(int) = 0.0503]
Vollständigkeit des Datensatzes (bis θ = 27.39 $^\circ$)	97.0 %
Absorptionskorrektur	keine
Max. und Min. Transmission	0.9387 and 0.8011
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Einschränkungen/ Parameter	13515 / 624 / 750
Goodness-of-fit on F^2	1.022
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0836
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0688, wR2 = 0.0959
Restelektronendichte (min./max.) [e/\AA^{-3}]	0.497 and -0.331

Tabelle 2: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh3025

Die Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 21 (Seite 93) zusammengefasst.

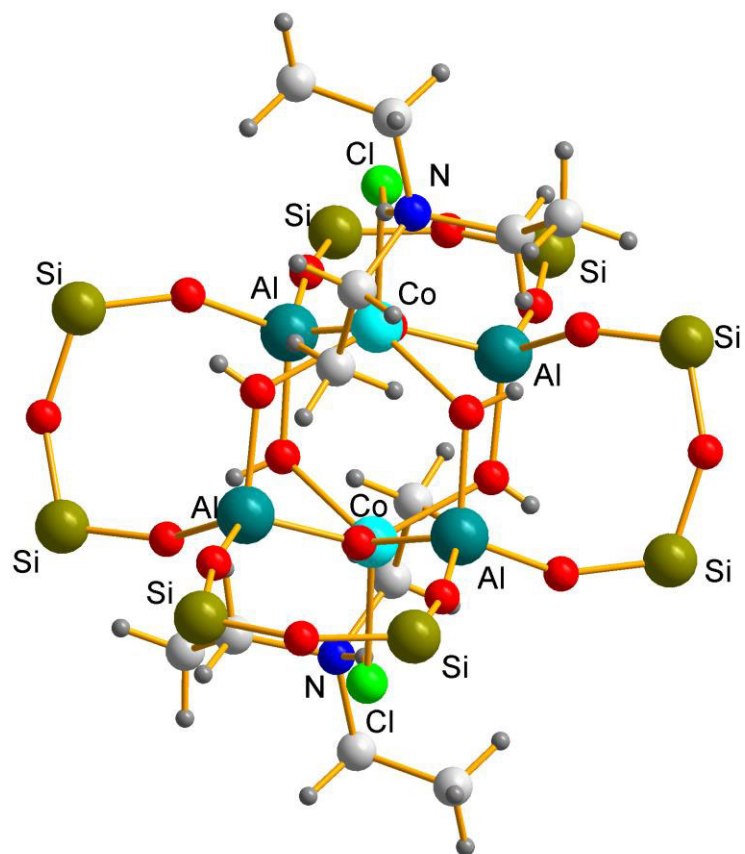


Abb. 32 Molekülstruktur der Verbindung mit Triethylammonium an den Co-Atomen,
Darstellung ohne Phenylgruppen

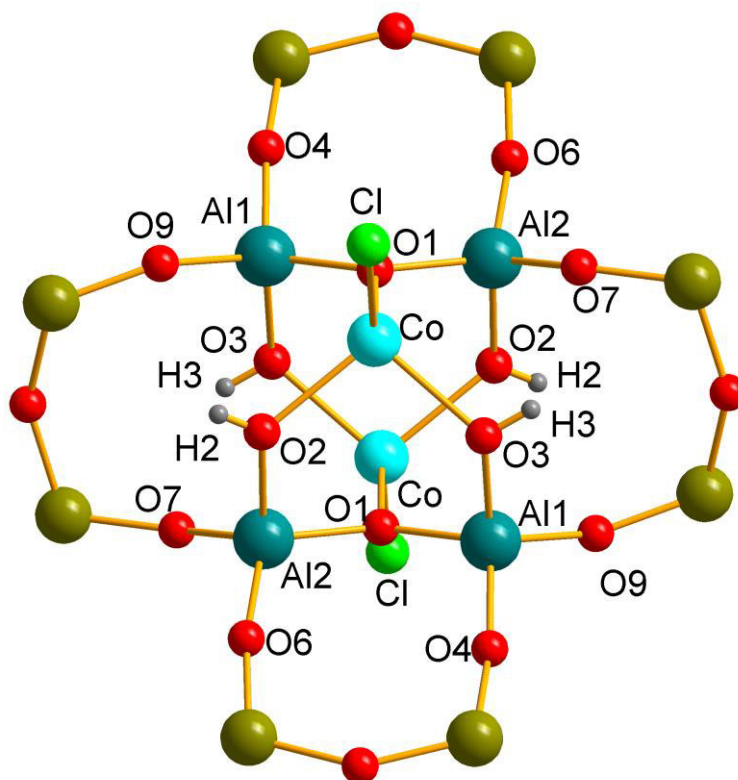


Abb. 33 Molekülstruktur der Verbindung, Darstellung ohne Phenylgruppen und Triethylammonium

Das Molekül kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Das Molekül besitzt $C_i(-1)$ -Symmetrie. Die ursprüngliche Grundstruktur des Alumopolysiloxans **1** wurde in der $Al_4(OH)_4$ -Einheit verändert, es kam zu einer Umstrukturierung. In die ursprüngliche $Al_4(OH)_4$ -Einheit hat sich formal O-Co-Cl eingelagert. Das Grundgerüst besteht jetzt aus zwei Al_2O_3Co Sechsringen, wobei die Sechsringe über Siloxanbrücken miteinander verbunden sind. Der Bindungsabstand der beiden Kobaltatome zu den Sauerstoffatomen O2 beträgt $1,9867(17) \text{ \AA}$ und $2,0033(16) \text{ \AA}$ zu den Sauerstoffatomen O3. Der Abstand der Kobaltatome zu den Sauerstoffen O1 der Al-O1-Al-Einheit ist mit $1,9705(14) \text{ \AA}$ kürzer, da O1 formal die höhere Partialladung besitzt. An den Sauerstoffatomen O2 und O3 sind noch Wasserstoffatome (H2, H3) gebunden. Die Kobaltatome sind vierfach koordiniert von drei Sauerstoffatomen und einem Chloratom. Die Bindungslänge Co-Cl beträgt $2,2504(6) \text{ \AA}$, was einer normalen Co-Cl-Bindungslänge entspricht. Am Chlor ist außerdem noch über ein Wasserstoffatom ein Triethylaminmolekül gebunden, dabei beträgt die Bindungslänge Cl-H $2,248 \text{ \AA}$ und N-H $0,962 \text{ \AA}$. Die Aluminiumatome sind vierfach koordiniert von den Sauerstoffatomen der Disiloxanbrücken, den OH-Atomen (O2, O3) und dem Sauerstoffatom O1 der Al-O-Al-Brücke. An den Siliziumatomen sind jeweils noch zwei Phenylgruppen gebunden.

III Ergebnisse und Diskussion

Diese Verbindung ist strukturell der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4(\text{ZnO}) \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ sehr ähnlich^[23,26]. Bei dem Kobalt-Derivat handelt es sich jedoch um eine andere Struktur. Während bei der Zink-Verbindung am Zink ein Diethylethermolekül koordiniert, ist es beim Kobalt ein Chlorid, weshalb zur Ladungskompensation noch ein Kation, nämlich $[\text{HNEt}_3]^+$ nötig ist.

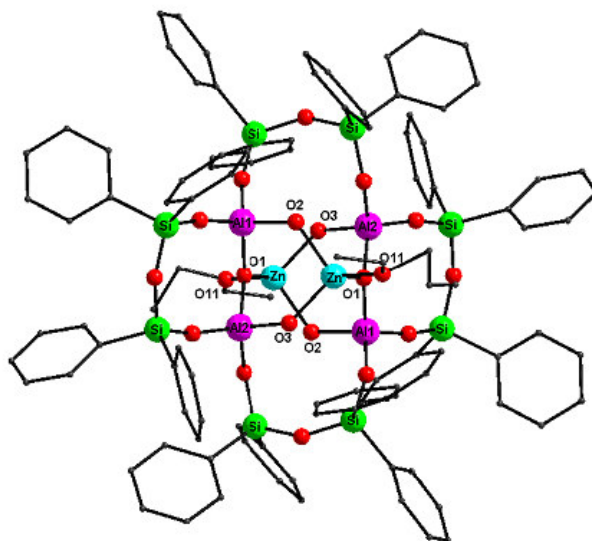


Abb. 34 Molekülstruktur der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4(\text{ZnO}) \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ ^[26]

3.3 Umsetzungen von 1 mit weiteren Übergangsmetallchloriden

Es wurden weitere Umsetzungen mit Verbindung **1** und Übergangsmetallchloriden durchgeführt. Diese wurden in gleicher Weise wie die Reaktion mit Kobalt durchgeführt, d.h. das Alumopolysiloxan **1** wurde in Toluol gelöst, mit NEt_3 versetzt und zu dem Übergangsmetallchlorid in Toluol getropft. Das Reaktionsgemisch wurde kurz erhitzt und über Nacht gerührt. Die Lösungen wurden zum Auskristallisieren aufbewahrt, wobei keine der Umsetzungen zu neuartigen Metallkomplexen führte.

Von den Umsetzungen der Verbindung **1** mit zwei Moläquivalenten MnCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 und CuCl_2 konnten Kristalle erhalten werden, die röntgenographisch untersucht wurden. Die Röntgenstrukturanalyse hat jedoch ergeben, dass sich bei diesen Umsetzungen keine neue Metallstruktur gebildet hat, sondern lediglich die bereits bekannte Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 2\text{NEt}_3$ ^[14] entstanden ist. Im Falle von Mangan könnte das dadurch erklärt werden, dass das Mangan eine katalytische Wirkung besitzt und somit lediglich die

III Ergebnisse und Diskussion

Reaktion des Alumopolysiloxans mit NEt_3 katalysiert. Die Umsetzung der Verbindung **1** mit 1,33 Moläquivalenten CrCl_3 war unter den gewählten Reaktionsbedingungen nicht erfolgreich, da sich auch nach mehrtägigem Rühren und Erhitzen das CrCl_3 nicht umgesetzt im Reaktionskolben befand und somit keine Reaktion stattgefunden hat.

Es hat sich gezeigt, dass die direkte Umsetzung des Alumopolysiloxan **1** mit Übergangsmetallchloriden in den meisten Fällen zu keinem neuen Metallprodukt führt. Es war lediglich möglich mit CoCl_2 zwei neue Strukturen zu synthetisieren. Ungewöhnlich war, dass sich mit FeCl_2 und NiCl_2 keine neuen Verbindungen herstellen ließen, da diese in ihren chemischen Eigenschaften dem Kobalt sehr ähneln ^[1] und man davon ausgehen könnte auch hier neue Produkte zu erhalten. Es wäre daher sinnvoll, andere Reaktionswege zu wählen um neue metallierte Produkte zu synthetisieren. Es wäre denkbar, diese Reaktionen bei höheren Temperaturen und längerer Zeit (zwei Tage oder länger rühren lassen) durchzuführen. Eine weitere Möglichkeit wäre, anstelle der Übergangsmetallchloride die Hexamethyldisilazanverbindungen der Übergangsmetalle einzusetzen.

3.4 Umsetzungen des Alumopolysiloxan **1 mit Übergangsmetallacetylacetonatverbindungen**

Das Alumopolysiloxan **1** wurde mit den wasserfreien Übergangsmetallacetylacetonaten $\text{Fe}(\text{acac})_2$, $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$ und $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}i\text{Pr})_2$ umgesetzt. Die Umsetzungen wurden alle unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dazu wurde das Alumopolysiloxan **1** in Toluol gelöst (mit Ausnahme der Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{acac})_2$, hier wurde **1** in Et_2O suspendiert) und das Übergangsmetallacetylacetonat wurde langsam zugetropft. Die Lösungen wurden über Nacht gerührt, anschließend eingengt, mit wenig Et_2O versetzt und zum Auskristallisieren bei $+4^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Von der Umsetzung mit $\text{Fe}(\text{acac})_2$ bildeten sich nach wenigen Tagen Kristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

Von den Umsetzungen von Verbindung **1** mit den Übergangsmetallacetylacetonaten $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$ und $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}i\text{Pr})_2$ konnten keine Kristalle erhalten werden.

Einige mögliche Reaktionstypen:

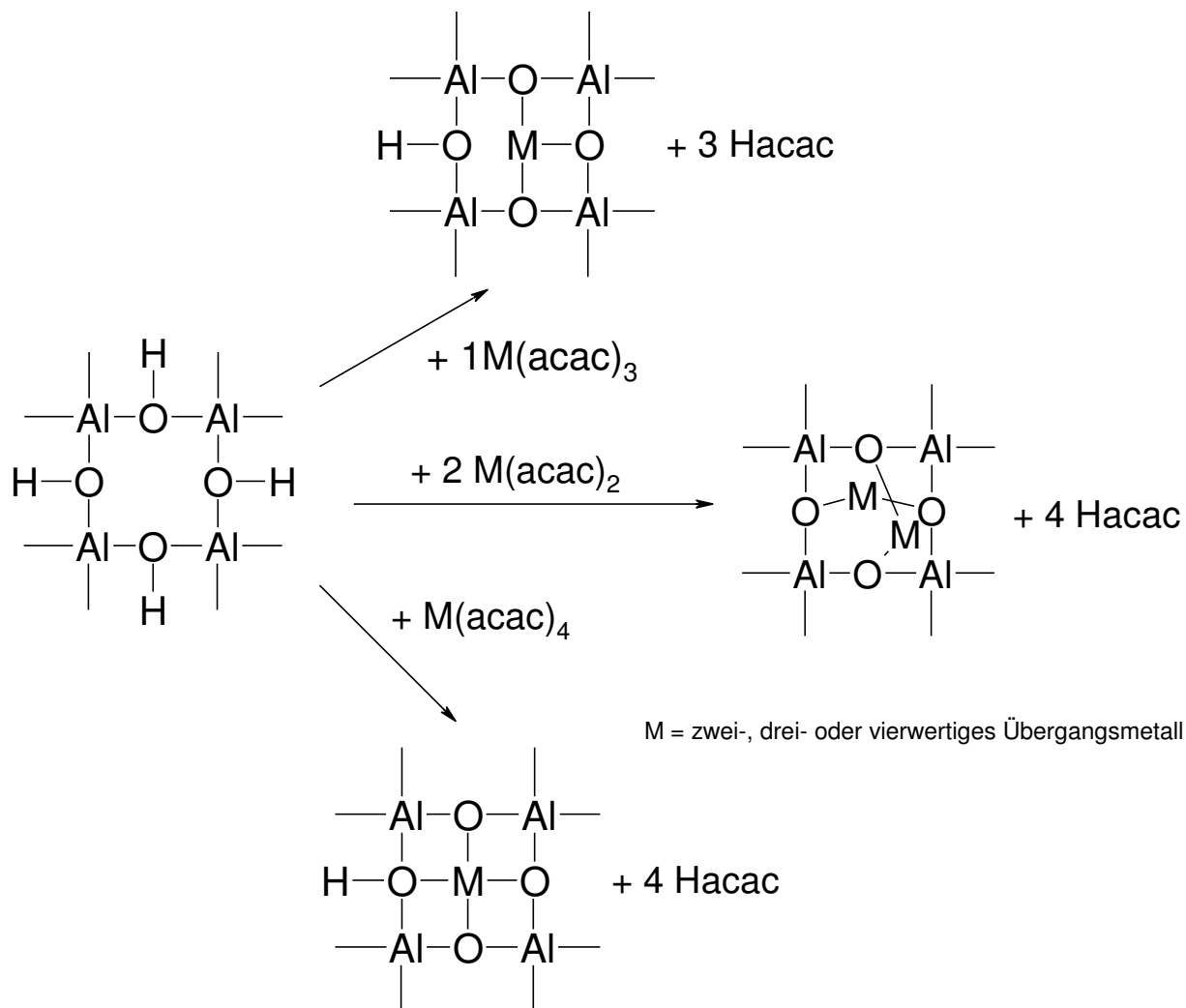


Abb. 35 Mögliche Reaktionen von Alumopolysiloxan **1** mit Acetylacetonatverbindungen in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen

3.5 Umsetzung des Alumopolysiloxan **1** mit $\text{Fe}(\text{acac})_2$

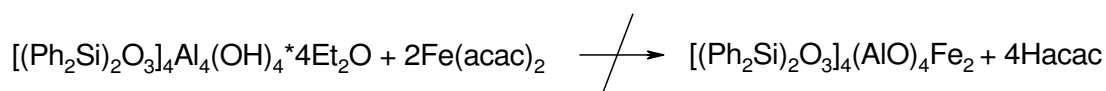
Synthese und Charakterisierung von $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{O}(\text{OPh}_2\text{Si})_2]_2\text{Al}_2(\text{acac})_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Zu einer farblosen Suspension von Alumopolysiloxan **1** in Et_2O tropfte man eine braune Lösung von $\text{Fe}(\text{acac})_2$ in Et_2O . Dabei bildete sich zunächst eine ockergelbe Reaktionssuspension, die sich nach einiger Zeit ins dunkelbraune verfärbte. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Da sich wenig Niederschlag gebildet hatte,

III Ergebnisse und Diskussion

wurde die Reaktionslösung filtriert, und man erhielt eine klare dunkelbraune Reaktionslösung, die um ca. 1/3 eingengt und zum Auskristallisieren bei + 4°C aufbewahrt wurde. Nach wenigen Tagen bildeten sich Kristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden. Bei dieser Umsetzung wurde postuliert, dass die beiden Eisenatome die vier Protonen der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit substituieren unter Bildung eines bimetallichen Produktes und unter Abspalten von Acetylaceton. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, ist die ursprüngliche Grundstruktur des Alumopolysiloxans **1** zerstört worden. Es hat sich ein neues Molekül gebildet mit einem Eisen als Zentralatom.

Postulierte Reaktion:



Tatsächlich abgelaufene Reaktion:

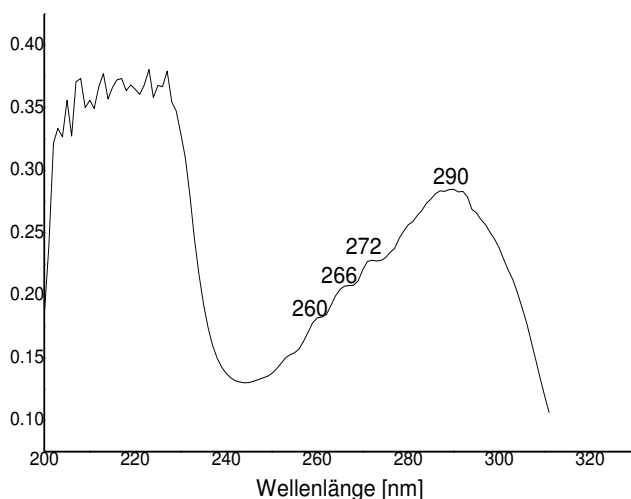
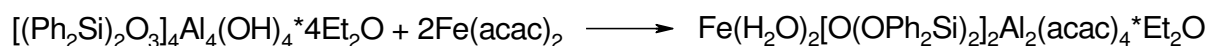


Abb. 36 UV/vis-Spektrum der Umsetzung von Verbindung **1** mit $\text{Fe}(\text{acac})_2$

Das Maximum des UV/vis-Spektrums liegt bei 290 nm.

III Ergebnisse und Diskussion

Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur der Verbindung

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{O}(\text{OPh}_2\text{Si})_2]_2\text{Al}_2(\text{acac})_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten Diethylether-Lösung bei +4°C gewonnen werden. Ein Kristall wurde entnommen und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe C2/c im monoklinen Kristallsystem. Sämtliche Nichtwasserstoffe wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Zur Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von $R_1 = 0.0449$. Die Daten zur Molekülstruktur sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Identifikationsnummer	sh3107
Summenformel	$\text{C}_{68} \text{H}_{71} \text{Al}_2 \text{Fe} \text{O}_{16} \text{Si}_4 \times \text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O} \times \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$
Molmasse [g/mol]	1448.54
Messtemperatur [K]	122(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	$a = 25.4853(4) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$ $b = 11.5758(2) \text{ \AA} \quad \beta = 108.4730(10)^\circ$ $c = 25.7585(4) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	7207.5(2)
Anzahl der Formeleinheiten Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.335
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.368
F(000)	3044
Kristallabmessungen [mm ³]	0.28 x 0.17 x 0.04
Gemessener Theta-Bereich [°]	1.67 to 27.13
hkl-Indexbereich	-31 ≤ h ≤ 32, -14 ≤ k ≤ 14, -30 ≤ l ≤ 33
Anzahl gemessener Reflexe	30637
Symmetrieunabhängige Reflexe	7967 [R(int) = 0.0390]
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 27.13^\circ$)	100.0 %

III Ergebnisse und Diskussion

Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max. und Min. Transmission	0.9854 and 0.9030
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Einschränkungen/ Parameter	7967 / 2 / 449
Goodness-of-fit on F^2	1.020
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1145
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1271
Restelektronendichte (min./max.) [$e/\text{Å}^{-3}$]	0.885 and -0.512

Tabelle 3: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh3107

Die Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 27 (Seite 104) zusammengefasst.

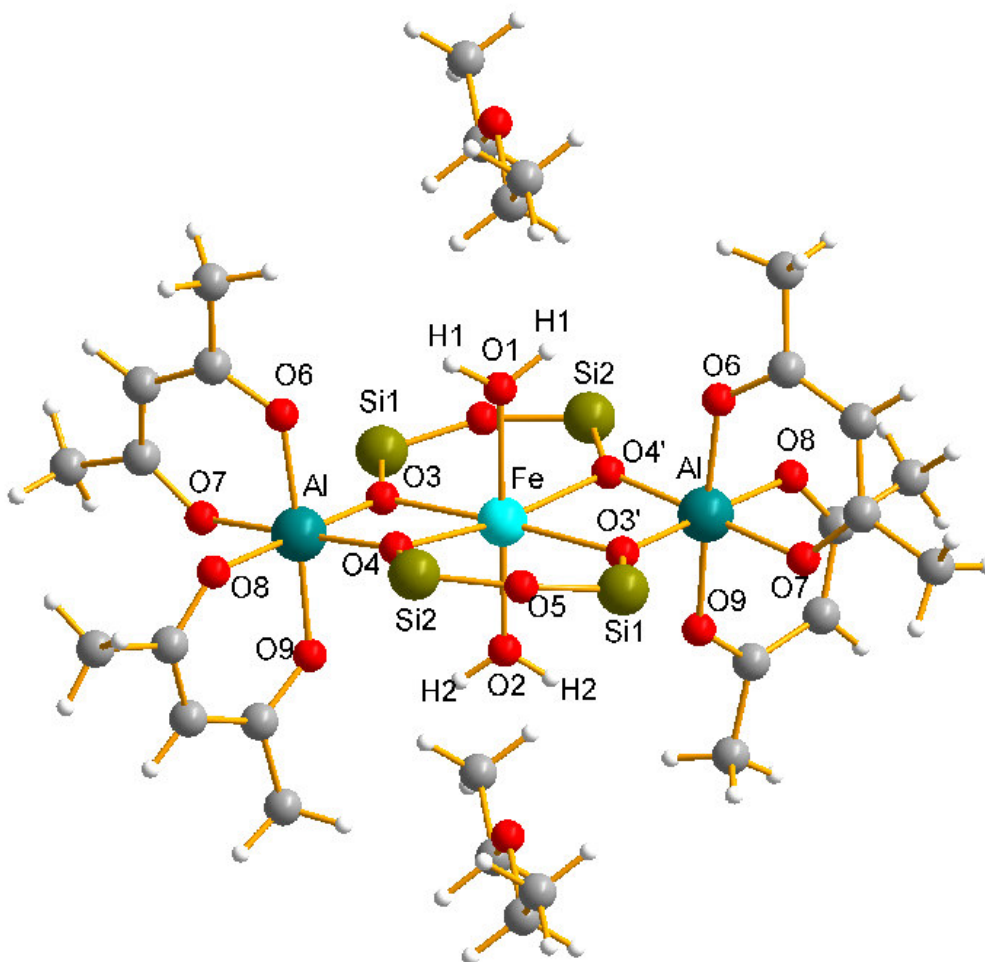


Abb. 37 Molekülstruktur der Verbindung ohne Phenylgruppen an den Siliziumatomen

III Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Hierbei hat sich ein neues Molekül gebildet, die ursprüngliche Grundstruktur des Alumopolysiloxans **1** wurde komplett verändert. Das zentrale Atom bildet ein Eisenatom, an welches zwei Wassermoleküle und zwei Disilanolatliganden ($\text{OSi}(\text{Ph}_2)\text{OSi}(\text{Ph}_2)\text{O}$) gebunden sind. Spirozyklisch zum Eisen sind außerdem zwei Aluminiumatome angeordnet, an die jeweils zwei Acetylacetonatliganden gebunden sind. In der Verbindung ist das Eisen sechsfach verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Grundeinheit des Moleküls besteht aus zwei planaren FeO_2Al - Vierringen. An das Fe sind in axialer Position noch zwei Wassermoleküle gebunden. An den Aluminiumatomen befinden sich jeweils zwei Acetylacetonatmoleküle. Die FeO_2Al -Ringe sind pro Seite von einem Disilanolliganden umgeben. Die Verbindung kristallisiert mit einem Diethylethermolekül pro Formeleinheit aus, wobei dieser nicht an das azide Zentrum der Verbindung koordiniert. Das Molekül besitzt C_2 -Symmetrie.

Der Bindungsabstand von Eisen zu den beiden Sauerstoffatomen O3 und O3' beträgt 2,1298(16) Å. Der Abstand Fe-O4 und Fe-O4' beträgt 2,1330(16) Å. Die Bindungsabstände von Eisen zu den beiden axial angeordneten Wassermolekülen sind unterschiedlich lang. Der Abstand Fe zu dem oberen Wassermolekül (Fe-O1) ist mit 2,156(3)Å länger als der Abstand zwischen Fe und dem unteren Wassermolekül (Fe-O2) 2,087(3) Å.

Die Bindungsabstände zwischen den Sauerstoffatomen O3/O3' und Al sind symmetriebedingt gleich lang, sie betragen 1,8743(17) Å, ebenso die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen O4/O4' und Aluminium mit 1,8734 (17) Å.

Die Winkel O3-Al-O4 und O3'-Al-O4' betragen 86,71(7)°. Die Winkel O3-Fe-O4 und O4'-Fe-O3' betragen 74,25(6)°.

Die Winkel O3-Fe-O4' und O4-Fe-O3' sind ebenfalls gleich groß, sie betragen 106,05(6)°.

Die Verbindung ist iso-strukturell zu den bereits synthetisierten Verbindungen von **1** mit Nickel und Kobalt. ^[27]

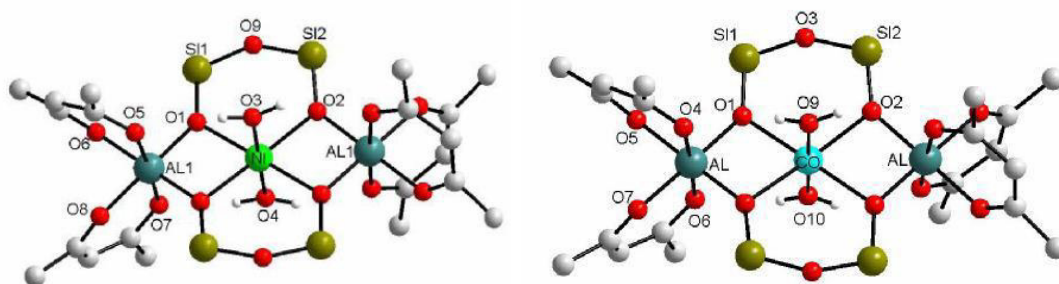


Abb. 38 Molekülstrukturen der Verbindung Ni und Co ^[27]

3.6. Umsetzungen von Verbindung 1 mit weiteren Übergangmetallacetylacetonaten

Es wurden weitere Umsetzungen mit $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$ und $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_2(\text{acac})_2$ durchgeführt, wobei diese analog der Umsetzung von Verbindung 1 mit $\text{Fe}(\text{acac})_2$ durchgeführt wurden, allerdings mit Toluol als Lösungsmittel. Diese Umsetzungen scheinen analog zur derjenigen mit Eisen zu verlaufen, was sich an den jeweiligen Farbänderungen der Reaktionslösungen erkennen lässt. Im Unterschied zur Reaktion mit Eisen konnten jedoch keine Kristalle bzw. definierte Reaktionsprodukte erhalten werden.

Übergangmetallacetonatverbindung	Farbverlauf während der Reaktion
$\text{Mn}(\text{acac})_2$	Farbänderung der Reaktionslösung von braun-gelb zu gelb-braun
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	Farbänderung der Reaktionslösung von blau zu grün
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	Farbänderung der Reaktionslösung von rot-braun über dunkelrot zu dunkelbraun
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	Farbänderung der Reaktionslösung von braun zu dunkelbraun
$\text{Zr}(\text{acac})_4$	Keine Farbänderung der Reaktionslösung
$\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{O}i\text{Pr})_2$	Farbänderung der Reaktionslösung von orangefarben zu gelb

Tab.4 Farbänderungen während der Reaktion von Verbindung 1 mit verschiedenen Übergangmetallacetylacetonaten

3.7. Umsetzungen des Alumopolysiloxans 1 mit Gallium- und Indiumorganyle

Postulierte Reaktion:

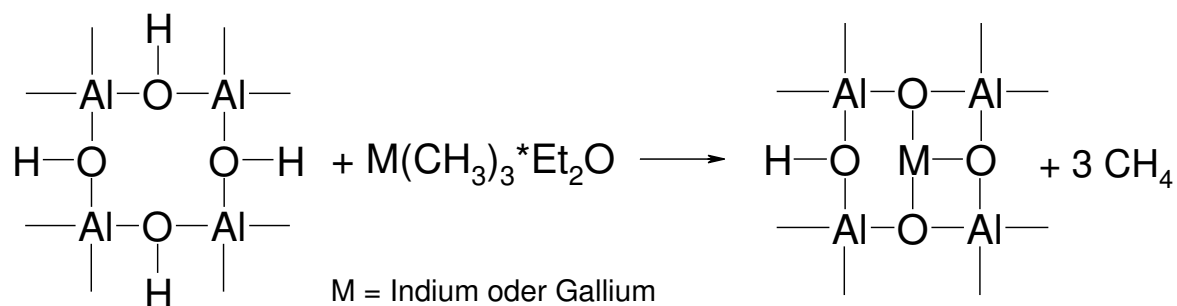


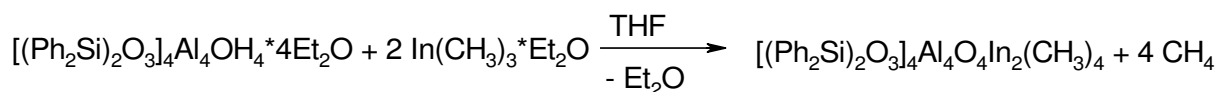
Abb. 39 Mögliche Reaktion von Verbindung 1 mit Trimethylindium und Trimethylgallium

Das Alumopolysiloxan 1 wurde mit den Organyleverbindungen der Hauptgruppenmetalle Indium und Gallium umgesetzt. Dabei wird postuliert, dass das dreiwertige Metallatom drei Protonen der aziden OH-Gruppen substituiert und eine OH-Gruppe an der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ Einheit verbleibt. Die Metalle wurden als Trimethyldiethyletherat-Verbindungen eingesetzt, daher sollte bei der Umsetzung Methangas freiwerden. Die Umsetzungen wurden alle unter den gleichen Reaktionsbedingungen in den Molverhältnissen ein Moläquivalent der Verbindung 1 und einem, zwei bzw. vier Moläquivalenten der Indium- und Galliumverbindung durchgeführt. Als Produkte erhielt man farblose Feststoffe in sehr hoher Ausbeute. Zum Auskristallisieren wurde ein Teil des Produkts in THF gelöst und bei $+4^\circ\text{C}$ stehengelassen, wo sich nach einiger Zeit von den Umsetzungen mit zwei Moläquivalenten $\text{In}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ sowie zwei und vier Moläquivalenten $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ Kristalle bildeten, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht wurden.

Umsetzung des Alumosiloxans 1 mit $\text{In}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ im Molverhältnis 1:2

Synthese und Charakterisierung von Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2]\text{In}(\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{THF}$

Postulierte Reaktion



III Ergebnisse und Diskussion

berechnet (%) (bezogen auf Verbindung [(Ph ₂ Si) ₂ O ₃] ₄ [Al ₄ (OH) ₂ O ₂]In(CH ₃) *2THF)	60,1	4,85	5,47
--	------	------	------

Die Elementaranalyse stimmt jedoch nicht mit den theoretischen Werten überein, woraus sich schließen lässt, dass noch Nebenprodukte entstanden sind und somit die Verbindung [(Ph₂Si)₂O₃]₄[Al₄(OH)₂O₂]In(CH₃) *2THF nicht rein vorliegt.

Beschreibung und Diskussion der Kristallstruktur [(Ph₂Si)₂O₃]₄[Al₄(OH)₂O₂]In(CH₃) *2THF

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten THF-Lösung gewonnen werden. Ein Kristall wurde entnommen und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die monokline Raumgruppe C 2/c. Sämtliche Nichtwasserstoffe wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Zur Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von $R_1 = 0,0385$. Die Daten zur Molekülstruktur sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Identifikationsnummer	sh2683
Summenformel	C ₁₁₂ H ₁₀₈ Al ₄ In O ₁₈ Si ₈
Molmasse [g/mol]	2189,44
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0,71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
Gitterkonstanten	a = 19.9703(17) Å α = 90° b = 21.0495(17) Å β = 93.355(6)° c = 26.166(2) Å γ = 90°
Zellvolumen [Å ³]	10980.4(16)
Anzahl der Formeleinheiten Z	4
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.324

III Ergebnisse und Diskussion

Absorptionskoeffizient [mm^{-1}]	0.399
F(000)	4548
Kristallabmessungen [mm^3]	0.55 x 0.46 x 0.25
Gemessener Theta-Bereich [$^\circ$]	1.41 to 33.15
hkl-Indexbereich	$-30 \leq h \leq 30, -32 \leq k \leq 32, -40 \leq l \leq 40$
Anzahl gemessener Reflexe	184707
Symmetrieunabhängige Reflexe	20841 [R(int) = 0.0322]
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 33.15^\circ$)	99.4 %
Absorptionskorrektur	multiscan
Max. und Min. Transmission	0.9081 und 0.8117
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/ Einschränkungen/ Parameter	20841 / 0 / 662
Goodness-of-fit on F^2	1.079
Endgültige R-Werte [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0938
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1091
Restelektronendichte (min./max.) [$\text{e}/\text{Å}^{-3}$]	1.603 und -0.791

Tabelle 5: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh2683

Die Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 31 (Seite 112) zusammengefasst.

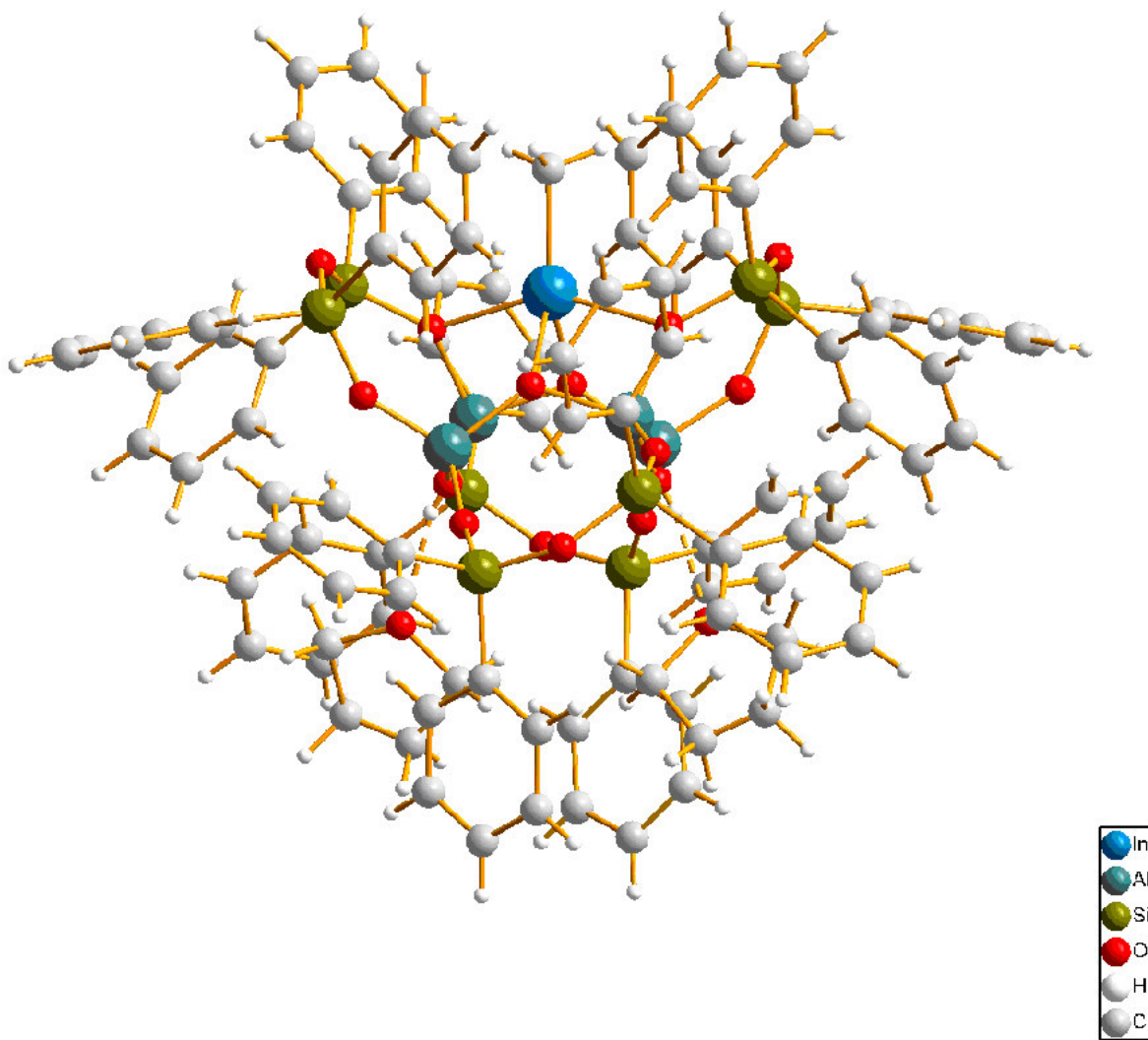


Abb. 40 Molekülstruktur der Verbindung **8** $((\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3)_4[\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2]\text{In}(\text{CH}_3) \cdot 2\text{THF}$

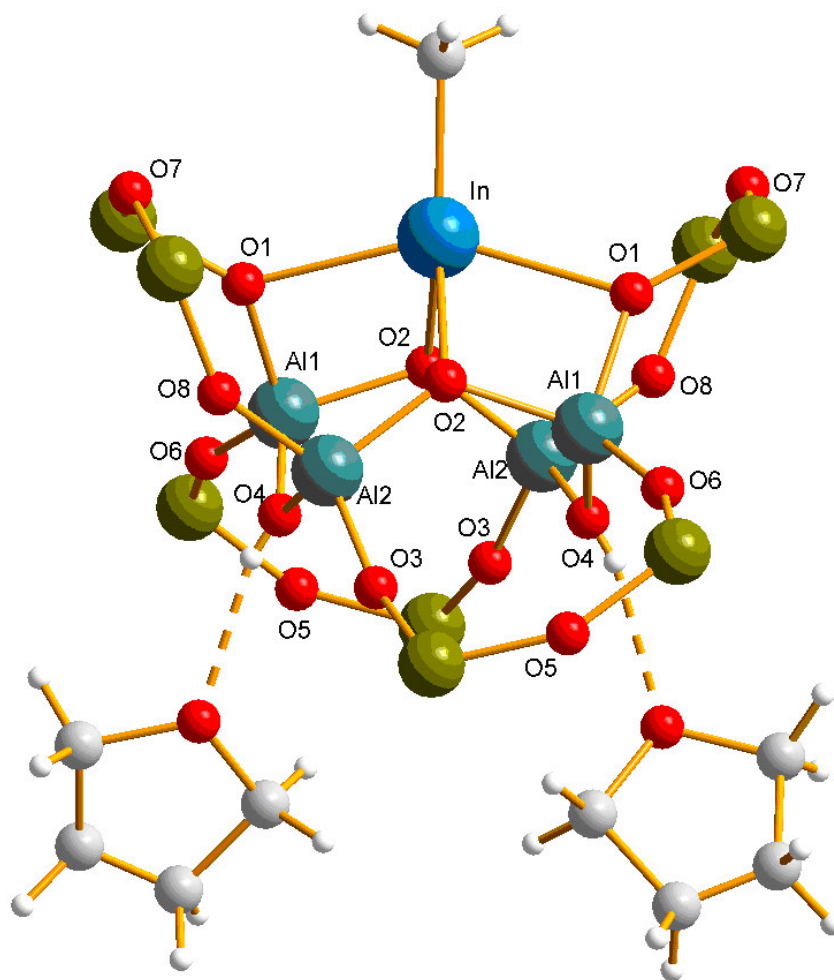


Abb. 41 Molekülstruktur der Verbindung $((\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3)_4[\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2]\text{In}(\text{CH}_3) \cdot 2\text{THF}$
ohne Phenylgruppen

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$. Die polyzyklische Grundstruktur des Alumopolysiloxan **1**, sowie die zentrale, zyklische $[\text{Al}_4\text{O}_4]$ -Einheit sind noch intakt. Das Molekül besitzt eine C_2 -Symmetrie. Die zweizählige Drehachse verläuft durch das Indiumatom und das Zentrum des Alumopolysiloxans. Zwei der vier Wasserstoffatome der zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit wurden durch ein Indiumatom ersetzt, wobei das Indium zwei kovalente Bindungen mit den Sauerstoffatomen bildet. Des Weiteren bildet das Indium zwei koordinative Bindungen mit den Sauerstoffen der Siloxylreste, die trans zueinander stehen. Am Indium selbst ist noch eine Methylgruppe gebunden, die nicht als Methan abgespalten wurde. Dadurch ergibt sich für das Indiumatom die Koordinationszahl fünf. Zwei der vier Wasserstoffatome der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit sind nicht durch das Metall substituiert worden, der koordinierte Diethylether wurde durch THF-Moleküle ersetzt. Der Bindungsabstand des Indium zu den beiden Sauerstoffatomen O2 der zentralen Al_4O_4 -Einheit beträgt $2,130(0) \text{ \AA}$, wobei der Abstand zu den beiden koordinierenden Sauerstoffatomen O1 der Siloxylreste mit $2,352(11) \text{ \AA}$ erwartungsgemäß länger ist. Die Indium- Methyl-Bindung

III Ergebnisse und Diskussion

hat eine Länge von 2,104(3) Å. Der Abstand zwischen den Wasserstoffatomen und den koordinierenden THF-Molekülen beträgt 1,986 Å. Die Koordination am Indiumatom kann als verzerrt trigonal bipyramidal betrachtet werden mit der Methylgruppe und den zwei Sauerstoffatomen der Al-O-Einheit als trigonale Basis. Das Indiumatom ist Knotenpunkt zweier Vier- und Fünfringe, die durch den Einbau des Metallatoms aus dem zentralen Achtring entstanden sind. Die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedisch von Sauerstoffatomen umgeben. Auffällig ist die Verkürzung der Al-O2-Bindungen auf 1,7652(11) Å durch die Anbindung des Indiumatoms. Der Al-O-Achtring ist stark gewellt, die Sauerstoffatome liegen 0,75 Å oberhalb bzw. 0,855 Å unterhalb der vier Aluminiumatome. Die Winkel der Ringebene der "Siloxyhenkel" zum zentralen Al-O-Ring haben sich stark verändert. Während sie auf der unveränderten OH-Gruppen-Seite des Zentralrings mit 141,7° etwas aufgeklappt sind, haben sie auf der Seite des eingebauten Indiumatoms einen Winkel von 129,7°. Dies scheint wohl auch der Grund zu sein, weshalb sich kein Produkt mit zwei eingebauten Indiumatomen bildet, obwohl das $\text{In}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ im doppelten Molverhältnis eingesetzt wurde. Die nötige Verzerrung des Al-O-Si-Gerüsts bei der Einbindung von zwei $\text{In}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Einheiten scheint eine derartig starke Hemmung darzustellen, so dass diese Reaktion unter normalen Bedingungen verhindert wird.

Die Struktur der Indium-Verbindung kann man aufgrund des Isosterieprinzips mit der bekannten Molekülstruktur der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_2)_2[\text{AlO}(\text{OH})]_2\text{Sn} \cdot 2\text{THF}$ [22,26] vergleichen. Beide Kristallstrukturen kristallisieren isotyp in der Raumgruppe C 2/c mit ganz ähnlichen Gitterkonstanten.

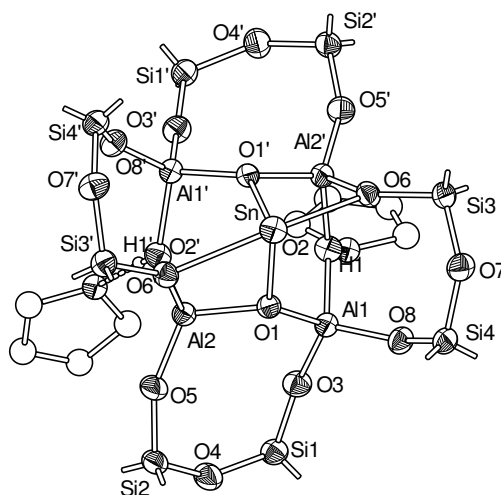


Abb. 42 Molekülstruktur der Verbindung $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_2)_2[\text{AlO}(\text{OH})]_2\text{Sn} \cdot 2\text{THF}$ ohne Phenylgruppen [22,26]

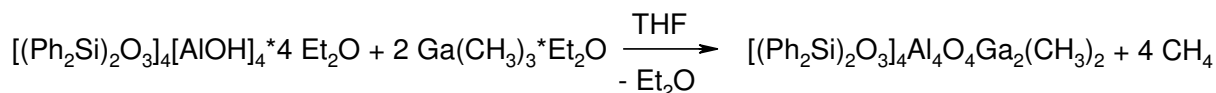
III Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung des Alumopolysiloxans **1** mit $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in den Molverhältnissen 1:2 und 1:4

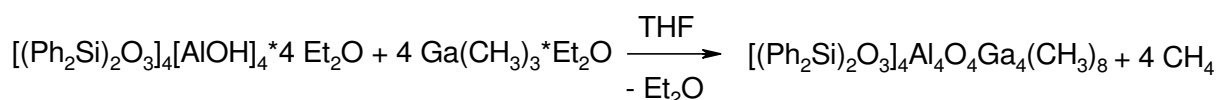
Synthese und Charakterisierung der Kristallstruktur



Postulierte Reaktion 1:2:



Postulierte Reaktion 1:4



$\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ wurde in THF verdünnt und in den Molverhältnissen 1:2 und 1:4 langsam zu Verbindung **1** in THF getropft. Bei beiden Umsetzungen war keine spontane Gasentwicklung zu beobachten, was vermuten lässt, dass keine Substitutionsreaktion stattgefunden hat. Die klaren Reaktionslösungen wurden über Nacht gerührt, anschließend wurde das THF vollständig unter vermindertem Druck entfernt. Von beiden Umsetzungen konnten farblose Feststoffe in hoher Ausbeute erhalten werden. Die Produkte wurden jeweils in THF aufgenommen und zum Auskristallisieren bei + 4°C im Kühlschrank aufbewahrt. Nach kurzer Zeit bildeten sich bei beiden Umsetzungen Kristalle, die röntgenographisch untersucht wurden. Hierbei hat sich gezeigt, dass jeweils die gleiche Spezies auskristallisierte, d.h. die Umsetzungen 1:2 und 1:4 lieferten das gleiche Produkt.

Die NMR-spektroskopische Untersuchung beider Kristalle lieferte folgende Ergebnisse:

Bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 weist das ^1H -NMR-Spektrum bei 9,9 ppm das Singulett für die freien OH-Gruppen am Aluminium auf. Im Bereich von -0,2 ppm ist ein Singulett zu sehen, das den Methylgruppen am Gallium zuzuordnen ist. Durch Integration ergibt sich für die freien OH-Gruppen ein Wert von drei, d.h. es wurde nur ein Wasserstoffatom durch ein Gallium substituiert. Bei der Methylgruppe erhält man einen Wert von sechs, d.h. am Gallium sind noch zwei Methylgruppen gebunden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die charakteristischen Signale der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen. Allerdings ist im Bereich von 0 ppm kein Signal für die Methylgruppen am Gallium zu sehen.

III Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:4 weist das $^1\text{H-NMR}$ bei $-0,026$ ppm ein Singulett auf, das man der Methylgruppe am Gallium zuordnen kann, allerdings ist der Peak nicht groß genug um ihm die erwarteten 24 H-Atome zuzuordnen. Im Bereich von 9 ppm ist kein Signal für die Protonen der OH-Gruppen zu sehen. Der Peak für die Methylgruppen fehlt im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum. Die charakteristischen Signale der Kohlenstoffatome der Phenylgruppen sind ebenfalls nicht vorhanden, im Bereich von 134,58 ppm – 134,41 ppm ist lediglich ein Multiplett zu sehen. Das $^{29}\text{Si-NMR}$ weist viele Signale auf, woraus sich schließen lässt, dass entweder mehrere Produkte entstanden sind oder die Grundstruktur des Alumopolysiloxans zerstört wurde.

Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur der Verbindung



Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus einer konzentrierten THF-Lösung gewonnen werden. Ein Kristall wurde entnommen und einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die triklinen Raumgruppe P-1. Sämtliche Nichtwasserstoffe wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Zur Berechnung der Positionen der Wasserstoffatome wurden idealisierte Geometrien verwendet. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur hat einen Wert von $R_1 = 0,0889$. Die Daten zur Molekülstruktur sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst.

Identifikationsnummer	sh2686
Summenformel	$\text{C}_{114} \text{H}_{104} \text{Al}_4 \text{Ga}_{1.50} \text{O}_{19} \text{Si}_8 \times \text{C}_4 \text{H}_8 \text{O} \times 0.5$ $\text{C}_6 \text{H}_6$
Molmasse [g/mol]	2310.35
Messtemperatur [K]	130(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Gitterkonstanten	$a = 15.6589(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 96.066(3)^\circ$ $b = 16.5358(11) \text{ \AA}$ $\beta = 91.079(3)^\circ$ $c = 24.6428(16) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.183(3)^\circ$
Zellvolumen [Å ³]	6325.9

III Ergebnisse und Diskussion

Anzahl der Formeleinheiten Z	2
Dichte (berechnet) [g/cm ³]	1.213
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.486
F(000)	2407
Kristallabmessungen [mm ³]	0.53 x 0.34 x 0.28
Gemessener Theta-Bereich θ [°]	1.24 bis 28.67
hkl-Indexbereich	-21<=h<=21, -22<=k<=22, -33<=l<=33
Anzahl gemessener Reflexe	152226
Symmetrieunabhängige Reflexe	32432 [R(int) = 0.0351]
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 28.67^\circ$)	99.5 %
Absorptionskorrektur	multiscan
Max. und Min. Transmission	0.8759 und 0.7827
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/ Einschränkungen/ Parameter	32432 / 0 / 1288
Goodness-of-fit on F ²	2.199
Endgültige R-Werte [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0889, wR2 = 0.2877
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1160, wR2 = 0.3027
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å ⁻³]	2.606 und -1.812

Tabelle 6: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh2686

Die Bindungslängen und Winkel sind in Tabelle 36 (Seite 125) zusammengefasst.

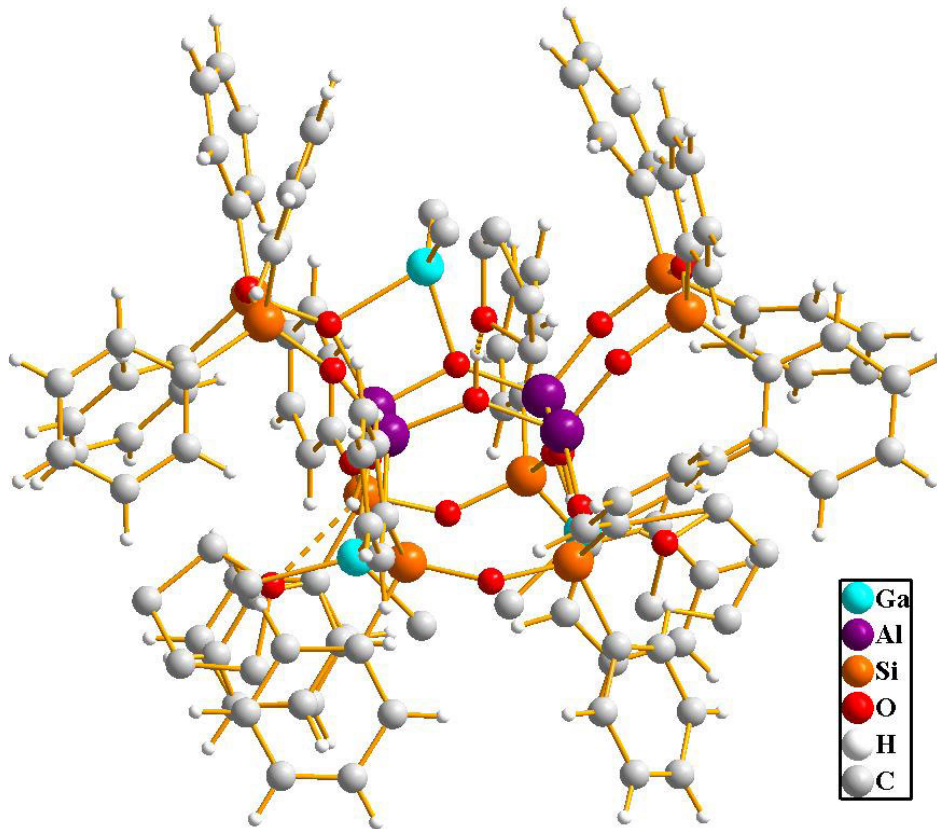


Abb. 43 Kristallstruktur der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{Al}_4(\text{OH})_3\text{O}]\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 \cdot 3\text{THF} /$
 $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2]\text{Ga}_2(\text{CH}_3)_4 \cdot 2\text{THF}$

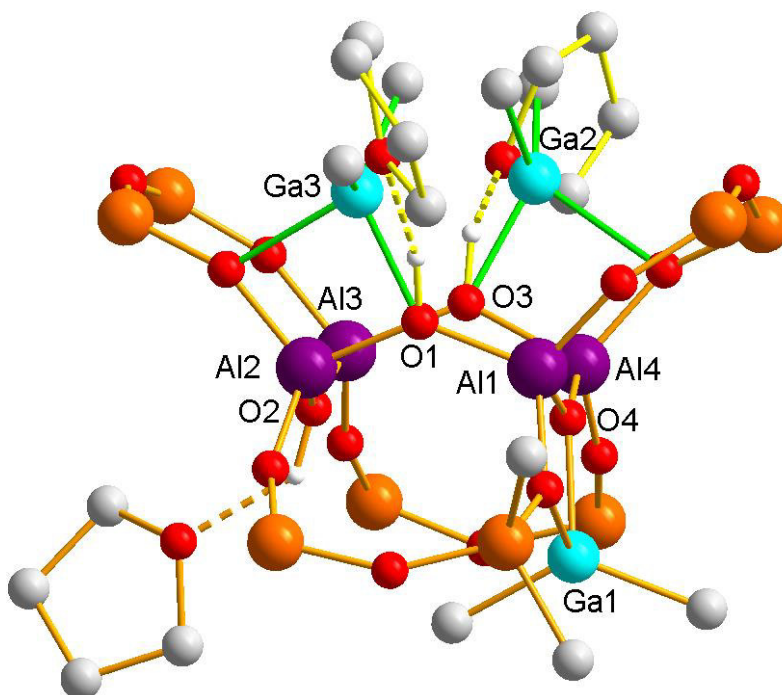


Abb. 44 Kristallstruktur von Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{Al}_4(\text{OH})_3\text{O}]\text{Ga}(\text{CH}_3)_2 \cdot 3\text{THF} /$
 $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{Al}_4(\text{OH})_2\text{O}_2]\text{Ga}_2(\text{CH}_3)_4 \cdot 2\text{THF}$ ohne Phenylgruppen

III Ergebnisse und Diskussion

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist nicht eindeutig, da die Kristalle kein einheitliches Produkt enthalten. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Grundstruktur des Alumopolysiloxans **1** und der $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit sind noch intakt.

Betrachtet man in Abb. 44 zuerst den Molekülteil unterhalb der Al_4O_4 -Ringebeine ist zu erkennen, dass ein Proton der beiden OH-Gruppen durch ein Galliumatom substituiert wurde. Das Galliumatom **1** ist nahezu tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen und zwei Kohlenstoffatomen der beiden verbliebenen Methylgruppen koordiniert. Es bildet sich somit ein Ga-O-Al-O-Vierring aus. Die Ga1-O4-Bindung hat einen Wert von 1,9426 Å, was auf eine kovalente Bindung schließen lässt. Die koordinative Bindung Ga1-O5-Bindung vom Siloxyring ist mit 2,1193 Å erwartungsgemäß länger. Die zweite OH-Gruppe ist unverändert, wobei der im Edukt koordinierte Diethylether durch THF ersetzt wurde. Wenn man sich nun die Anordnung oberhalb der zentralen Al_4O_4 -Ebene betrachtet, fällt die Interpretation schwerer. Es ist zu erkennen, dass an die beiden Protonen der Al_4O_4 -Einheit ein THF-Molekül koordiniert, was darauf hindeutet, dass die OH-Gruppen unverändert sind. Allerdings sind an die beiden Sauerstoffatome dieser OH-Gruppen (Sauerstoffatome O1 und O3) noch Galliumatome (Ga2, Ga3) gebunden. Die Substitution der Wasserstoffatome durch Ga2 und Ga3 beträgt jedoch nur 5% und 30%, was sehr gering ist und woraus sich schließen lässt, dass als Hauptprodukt das monosubstituierte Alumosiloxan vorliegt. Die Kristallstruktur enthält also neben der Verbindung mit einer Dimethylgalliumgruppe (65%) noch eine Digallium-Verbindung (35%), die zudem noch fehlgeordnet ist.

Die Röntgenstrukturanalyse hat somit ergeben, dass das Gallium jeweils nur ein Proton bzw. zwei Protonen der Al_4O_4 -Einheit substituiert und eine Position besetzt wie sie auch von den kleineren einwertigen Kationen Lithium und Natrium eingenommen wird ^[20]. Die Substitution eines weiteren Protons scheint wegen der geringen Größe des Galliumatoms nicht möglich zu sein. Daraus ist zu folgern, dass es unter diesen Reaktionsbedingungen offenbar nicht möglich ist zwei Sauerstoffatome durch eine Galliummonomethylgruppe zu überbrücken.

3.8. Umsetzungen des Alumopolysiloxan 1 mit Lanthanoidamiden

3.8.1. Eigenschaften von Lanthanoiden

Als Lanthanoide bezeichnet man die Elemente Cer bis Lutetium, also die Elemente 58-71. Der Begriff "Seltene Erden" umfasst die Lanthanoide und die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan. Diese Elemente sind den Metallen zuzuordnen. Die Lanthanoide weisen ein chemisch sehr ähnliches Verhalten auf. Sie unterscheiden sich von den anderen Elementen, da bei ihnen bereits die 5s- und 5p-Schale besetzt ist und somit die 4f-Schale aufgefüllt wird. Mit steigender Ordnungszahl steigt die Anzahl der Kernprotonen. Diese befinden sich aufgrund der Coulombanziehung näher am Kern, daraus resultiert ein kleinerer Ionenradius mit steigender Ordnungszahl. Dies bezeichnet man auch als Lanthanoidenkontraktion. Die f-Elektronen sind nur wenig an der Bindung beteiligt, sie schirmen den Kern ab. Deshalb sind die Lanthanoide in ihren Eigenschaften sehr ähnlich. ^[1-3,32,52]

Mit Ausnahme von La^{+3} , Lu^{+3} , Y^{+3} , Sc^{+3} und Ln^{+3} sind alle Lanthanoidkationen paramagnetisch, d.h. sie besitzen ungepaarte Elektronen und stören somit das NMR-Signal. Die Lanthanoide sind sehr reaktive und elektropositive Metalle. Die Oxidationsstufe +3 ist die stabilste, wobei auch die Oxidationsstufen +2 (Sm^{+2} , Eu^{+2} und Yb^{+2}) und +4 (Ce^{+4} , Pr^{+4} und Tb^{+4}) existieren ^[1,2,3,30,32,52]. Aufgrund ihrer großen Ionenradien bevorzugen Lanthanoidionen hohe Koordinationszahlen, typischerweise zwischen 6-9. Sperrige Liganden wie z.B. $[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ führen zu Koordinationszahlen kleiner als 6, da die Verbindungen meist molekular vorliegen. Chelatbildende Liganden führen zu Koordinationszahlen größer als 9. ^[1,3]

Die Suszeptibilität ist ein Maß für die Stärke des Paramagnetismus. Paramagnetismus tritt nur in den Stoffen auf, die ungepaarte Elektronen besitzen (Radikale, Übergangsmetallkationen, Lanthanoidkationen) und deren Atome bzw. Moleküle ein magnetisches Moment besitzen. Ursachen dafür sind u.a. der Eigendrehimpuls (Spin) sowie Bahndrehimpuls der Elektronen bei ihrer Bewegung um den Atomkern. Je größer dabei die magnetische Suszeptibilität χ des Stoffes ist, desto leichter lässt sich dieser demnach magnetisieren. ^[3,33,52]

3.8.2 Umsetzungen von Verbindung 1 mit Lanthanoidamiden

Ein exploratorisches Ziel dieser Arbeit war es, das Alumopolysiloxan **1** mit dreiwertigen Lanthanoidamiden umzusetzen. Dabei wurden folgende Lanthanoide gewählt: Pr, Er, Tb, La, Eu, Gd, Sm, Nd. In einem ersten Schritt wurden aus den Lanthanoidchloriden die Metallhexamethyldisilazanderivate hergestellt. Diese wurden in einem weiteren Reaktionsschritt mit dem Alumopolysiloxan **1** im Molverhältnis 1:1 umgesetzt um neue Verbindungen zu synthetisieren, die eventuell Lanthanoidionen aufweisen. Eine Substitution der aziden OH-Gruppen durch die starke Base der Lanthanoidhexamthylidisilazan-Basen sollte theoretisch möglich sein. Das Problem bei den Umsetzungen ist die Konkurrenzreaktion von **1** mit den Hexamethyldisilazan^[15], welches bei der Reaktion gebildet wird und schon bei Raumtemperatur mit dem Polyzyklus **1** reagiert. Des Weiteren wurde in früheren Arbeiten gezeigt, dass die Umsetzungen von Verbindung **1** mit den Metallhexamethyldisilazanverbindungen keine hohen Ausbeuten ergeben, da es bei diesen Reaktionen zur Bildung von Nebenprodukten kommt.^[22]

Eine der vielen möglichen Reaktionen (Mono-, Di-, Tri-, Tetrasubstitution) ist in der folgenden Gleichung aufgeschrieben:

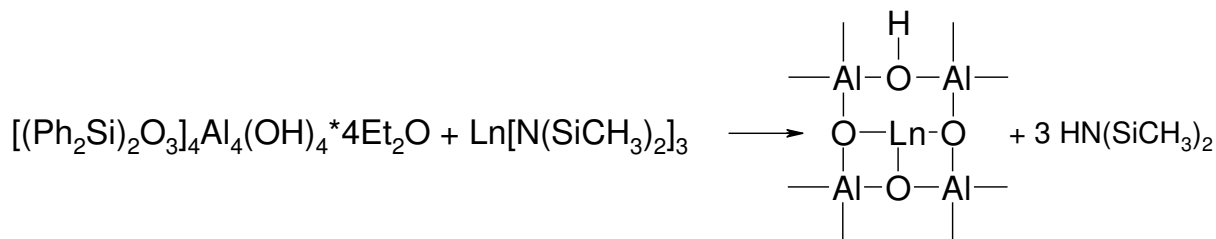


Abb. 45 Mögliche Reaktion des Alumopolysiloxans **1** mit $\text{L}[\text{N}(\text{SiCH}_3)_2]_3$ (L = Pr, Er, Eu, Tb, La, Gd, Sm, Nd)

Die Reaktionen wurden in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt: in THF, Diethylether und Toluol. Bei THF ergaben sich offenbar Umsetzungen in hoher Ausbeute, da nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck keine Edukte mehr vorhanden waren. Bei den Lösemitteln Toluol und Diethylether fiel während der Umsetzung ein Niederschlag aus, der abfiltriert wurde. Die Ausbeute an Produkt war hierbei jedoch gering.

Lösemittel THF: In diesem Lösungsmittel wurden die Umsetzungen mit $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{La}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und $\text{Nd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ durchgeführt. Hierbei wurden das Alumopolysiloxan **1** und das Lanthanoidamid in THF gelöst. Das Amid wurde langsam zum

III Ergebnisse und Diskussion

Alumopolysiloxan zugetropft und die klare Reaktionslösung über Nacht gerührt. Da sich kein Niederschlag gebildet hatte, wurden das Lösemittel und flüchtige Produkte komplett unter reduziertem Druck entfernt. Dabei konnte jeweils ein farbloser Feststoff in hoher Ausbeute erhalten werden.

Für die C-H-N-Analysen konnten folgende Werte erhalten werden:

	C	H	N	Pr
gefunden (%)	56,74	5,92	-	6,87

	C	H	N	Sm
gefunden (%)	56,05	5,87	-	7,83

	C	H	N	La
gefunden (%)	54,69	5,96	weniger als 0,5	6,77

	C	H	N	Nd
gefunden (%)	56,82	5,86	-	7,11

Lösemittel Diethylether: Darin wurden die Umsetzungen von Alumopolysiloxan **1** mit $\text{Er}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und $\text{Gd}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ durchgeführt. Hierbei wurde das Alumopolysiloxan **1** in Et_2O suspendiert. Das Lanthanoidamid wurde in Et_2O gelöst und langsam zugetropft. Die Reaktionsmischungen wurden jeweils über Nacht oder zwei Tage gerührt. Dabei hat sich in beiden Fällen ein Niederschlag in geringer Ausbeute gebildet, der abfiltriert wurde.

Für die C-H-N-Analyse ergaben sich folgende Werte:

	C	H	N	Er
gefunden (%)	53,73	5,34	-	7,96

	C	H	N	Gd
gefunden (%)	51,07	5,48	-	7,14

III Ergebnisse und Diskussion

Lösemittel Toluol: Darin wurden die Umsetzungen mit $\text{Eu}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und $\text{Tb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ durchgeführt. Beide Reaktanden wurden dazu in Toluol gelöst und das Lanthanoidamid zu dem Alumopolysiloxan zugetropft. Nach kurzer Zeit bildete sich eine trübe Reaktionslösung. Diese wurde über Nacht gerührt und der Niederschlag am nächsten Tag abfiltriert. Die Ausbeute an erhaltenem Niederschlag war auch bei diesen Umsetzungen nur gering.

Die C-H-N-Analyse lieferte folgende Werte:

	C	H	N	Eu
gefunden (%)	56,45	5,24	0,73	7,98

	C	H	N	Tb
gefunden (%)	61,91	5,60	1,25	7,95

Die C-H-N-Analysen und Metallgehaltsbestimmungen (siehe Tab 7- Tab. 13) stimmen mit den berechneten Werten nur näherungsweise überein. Aus den Berechnungen lässt sich schlussfolgern, dass die erwarteten Produkte zwar entstanden sein könnten, jedoch liegen dabei vermutlich Produktgemische vor. Eine weitere Möglichkeit könnte sein, dass sich die Grundstruktur des Alumopolysiloxans **1** durch Einlagerung eines Lanthanoidkations vollständig geändert hat. Ohne Röntgenstrukturanalyse ist jedoch keine genaue Aussage über die exakte Struktur zu treffen. Von den Umsetzungen mit dem Samariumamid und Europiumamid konnten zwar Kristalle erhalten werden, jedoch waren diese nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet.

Die NMR-spektroskopischen Messungen der Umsetzungen führten zu keinem Ergebnis, da die eingesetzten Lanthanoide paramagnetisch sind ^[1,52], mit Ausnahme von Lanthan. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Lanthanverbindung war nur ein breites Signal im Phenylbereich zu sehen, jedoch war hierbei keine Zuordnung möglich, d.h. die charakteristischen Signale der Phenylgruppen der Verbindung **1** waren nicht zu erkennen, woraus man nicht folgern kann ob das Alumopolysiloxan **1** noch intakt ist oder zerstört wurde. Im ¹H-NMR- und ²⁹Si-NMR-Spektrum waren keine Signale zu sehen. Ursache dafür ist, dass bei der Lanthanverbindung keine bzw. im ¹³C-NMR-Spektrum nur ganz schwache Signale zu sehen sind, könnte an einem schwach ausgeprägten Paramagnetismus von Lanthan liegen.

III Ergebnisse und Diskussion

Mögliche Produkte, die bei der Reaktion von Verbindung **1** mit den Lanthanoidamiden entstanden sein könnten:

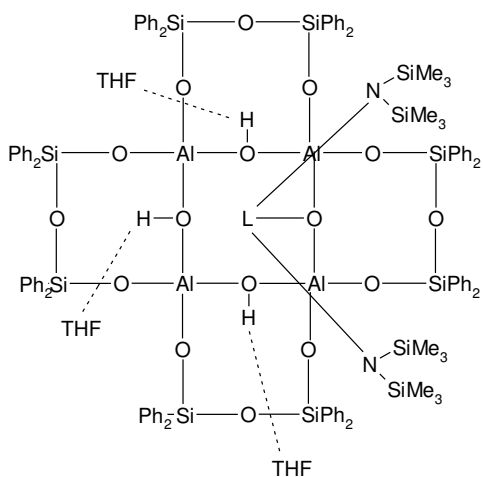


Abb. 46a: Monosubstituiertes Produkt mit drei koordinierenden Molekülen THF

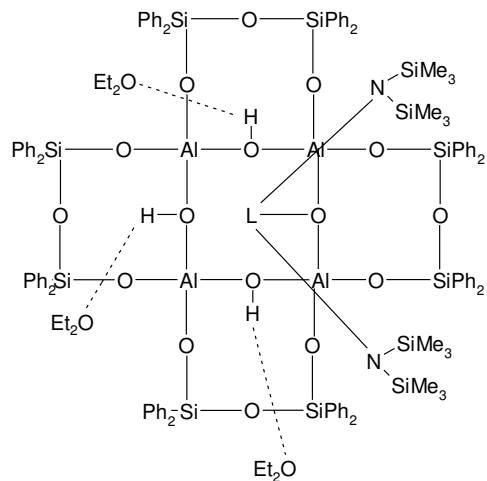


Abb. 46b Monosubstituiertes Produkt mit drei koordinierenden Molekülen Et₂O

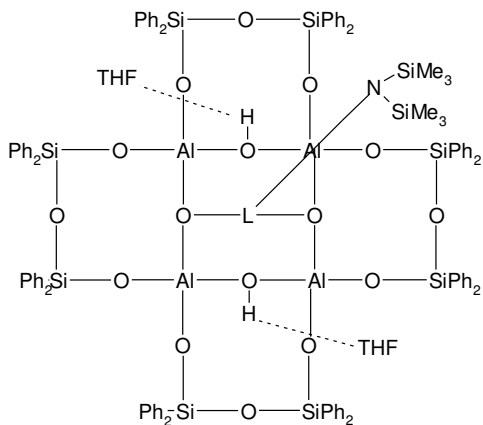


Abb. 47a: Disubstituiertes Produkt mit zwei koordinierenden Molekülen THF

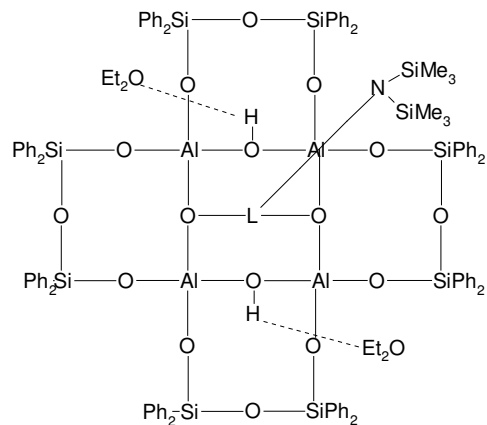


Abb. 47b Disubstituiertes Produkt mit zwei koordinierenden Molekülen Et₂O

III Ergebnisse und Diskussion

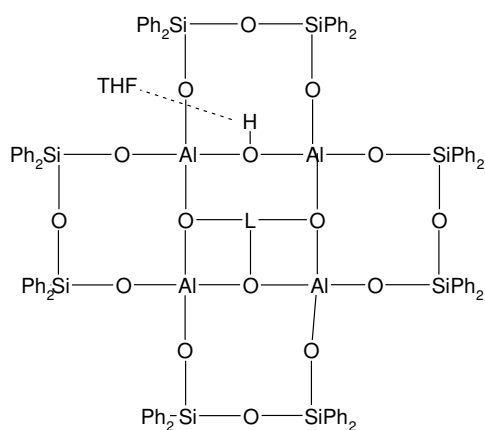


Abb. 48a: Trisubstituiertes Produkt mit drei koordinierenden Molekülen THF

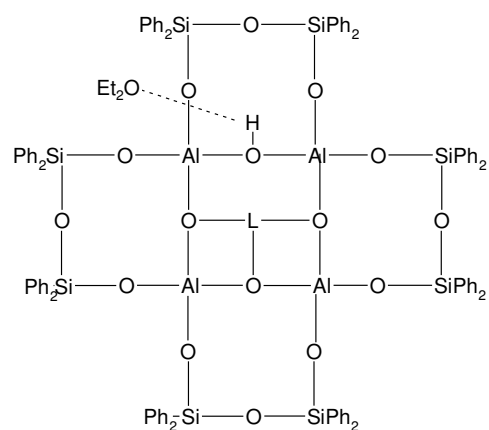


Abb. 48b Trisubstituiertes Produkt mit drei koordinierenden Molekülen Et₂O

L = Lanthanoid

Tabellen zum Vergleich von berechneten C-H-N- Werten von möglichen Produkten, die bei den Umsetzungen entstanden sein könnten und den bei der C-H-N-Analyse gefundenen Werten:

Pr		C	H	N	Pr
	gefunden (%)	56,74	5,92	-	6,87
46a	berechnet (%)	57,58	5,76	1,12	5,63
46b	berechnet (%)	57,44	5,98	1,12	5,62
47a	berechnet (%)	58,21	5,15	0,62	6,21
47b	berechnet (%)	58,10	5,32	0,62	6,20
48a	berechnet (%)	58,98	4,41	-	6,92
48b	berechnet (%)	58,93	4,50	-	6,91

Tab. 7: Gefundene und berechnete Werte von Verbindung **1** mit Pr

Er		C	H	N	Er
	gefunden (%)	53,73	5,34	-	7,96

III Ergebnisse und Diskussion

46a	berechnet (%)	56,98	5,70	1,11	6,61
46b	berechnet (%)	56,84	5,92	1,10	6,60
47a	berechnet (%)	57,54	5,09	0,61	7,28
47b	berechnet (%)	57,44	5,26	0,61	7,27
48a	berechnet (%)	58,23	4,35	-	8,11
48b	berechnet (%)	58,17	4,44	-	8,10

Tab. 8: Gefundene und berechnete Werte von Verbindung **1** mit Er

Tb		C	H	N	Tb
	gefunden (%)	61,91	5,60	1,25	7,95
46a	berechnet (%)	57,17	5,72	1,11	6,30
46b	berechnet (%)	57,03	5,94	1,11	6,29
47a	berechnet (%)	57,75	5,11	0,61	6,95
47b	berechnet (%)	57,65	5,28	0,61	6,93
48a	berechnet (%)	58,47	4,37	-	7,74
48b	berechnet (%)	58,41	4,46	-	7,73

Tab. 9: Gefundene und berechnete Werte von Verbindung **1** mit Tb

La		C	H	N	La
	gefunden (%)	54,69	5,96	weniger als 0,5	6,77
46a	berechnet (%)	57,62	5,76	1,12	5,55
46b	berechnet (%)	57,48	5,99	1,12	5,54
47a	berechnet (%)	58,26	5,16	0,62	6,13
47b	berechnet (%)	58,16	5,32	0,62	6,11
48a	berechnet (%)	59,04	4,41	-	6,83
48b	berechnet (%)	58,98	4,50	-	6,82

Tab. 10: Gefundene und berechnete Werte von Verbindung **1** mit La

III Ergebnisse und Diskussion

Eu		C	H	N	Eu
	gefunden (%)	56,45	5,24	0,73	7,98
46a	berechnet (%)	57,32	5,73	1,11	6,04
46b	berechnet (%)	57,19	5,96	1,11	6,03
47a	berechnet (%)	57,93	5,13	0,61	6,66
47b	berechnet (%)	57,82	5,29	0,61	6,65
48a	berechnet (%)	58,67	4,38	-	7,42
48b	berechnet (%)	58,61	4,48	-	7,41

Tab. 11: Gefundene und berechnete Werte von Verbindung **1** mit Eu

Gd		C	H	N	Gd
	gefunden (%)	51,07	5,48	-	7,14
46a	berechnet (%)	57,20	5,72	1,11	6,24
46b	berechnet (%)	57,07	5,95	1,11	6,23
47a	berechnet (%)	57,79	5,11	0,61	6,88
47b	berechnet (%)	57,69	5,28	0,61	6,87
48a	berechnet (%)	58,51	4,37	-	7,66
48b	berechnet (%)	58,46	4,46	-	7,65

Tab. Gefundene und berechnete Werte von Verbindung **1** mit Gd

Sm		C	H	N	Sm
	gefunden (%)	56,05	5,87	-	7,83
46a	berechnet (%)	57,36	5,74	1,11	5,98
46b	berechnet (%)	57,22	5,96	1,11	5,97
47a	berechnet (%)	57,97	5,13	0,61	6,60
47b	berechnet (%)	57,86	5,30	0,61	6,59

III Ergebnisse und Diskussion

48a	berechnet (%)	58,71	4,38	-	7,35
48b	berechnet (%)	58,65	4,48	-	7,34

Tab.12: Gefundene und berechnete Werte von Verbindung **1** mit Sm

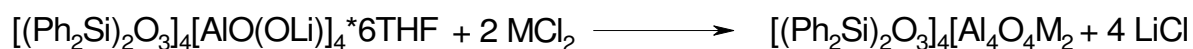
Nd		C	H	N	Nd
	gefunden (%)	56,82	5,86	-	7,11
46a	berechnet (%)	57,50	5,75	1,12	5,75
46b	berechnet (%)	57,36	5,98	1,11	5,74
47a	berechnet (%)	58,12	5,14	0,62	6,35
47b	berechnet (%)	58,02	5,31	0,62	6,33
48a	berechnet (%)	58,89	4,40	-	7,07
48b	berechnet (%)	58,83	4,49	-	7,06

Tab. 13: Gefundene und berechnete Werte von Verbindung **1** mit Nd

3.9 Umsetzung der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ mit Übergangsmetallchloriden

Die lithiierte Alumopolysiloxanverbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ ^[27] wurde mit verschiedenen Übergangsmetallchloriden umgesetzt. Ziel dieser Umsetzungen war der Austausch der Lithiumatome durch Übergangsmetallatome.

Mögliche Reaktion des lithiierten Alumopolysiloxans mit zwei Moläquivalenten eines zweiwertigen Übergangsmetallchlorids:



Die Umsetzungen wurden alle unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ in Toluol langsam zu einer Suspension von FeCl_2 in Toluol getropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt.

III Ergebnisse und Diskussion

Die gelb-bräunliche Reaktionsmischung wurde anschließend filtriert und es bleibt eine klare, gelbliche Flüssigkeit zurück, die zum Auskristallisieren aufbewahrt wird.

Die Umsetzung der lithiierten Alumopolysiloxanverbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ mit zwei Moläquivalenten FeCl_2 führt zwar zu einer neuen Struktur, die jedoch nur mit vielen Fehlordnungen gelöst werden kann. Aus diesen Fehlordnungen lässt sich jedoch keine genaue Struktur abbilden, daher ist auch keine genaue Strukturbeschreibung möglich. Es wird deshalb nur die Struktur, wie sie sich aus den Röntgendaten darstellt, abgebildet (Abb.49), so dass man sich eine ungefähre Vorstellung von der Zusammensetzung machen kann. Somit konnte ansatzweise gezeigt werden, dass es möglich ist unter geeigneten Reaktionsbedingungen ein den Alumosilikaten verwandtes molekulares Derivat zur Seite zu stellen.

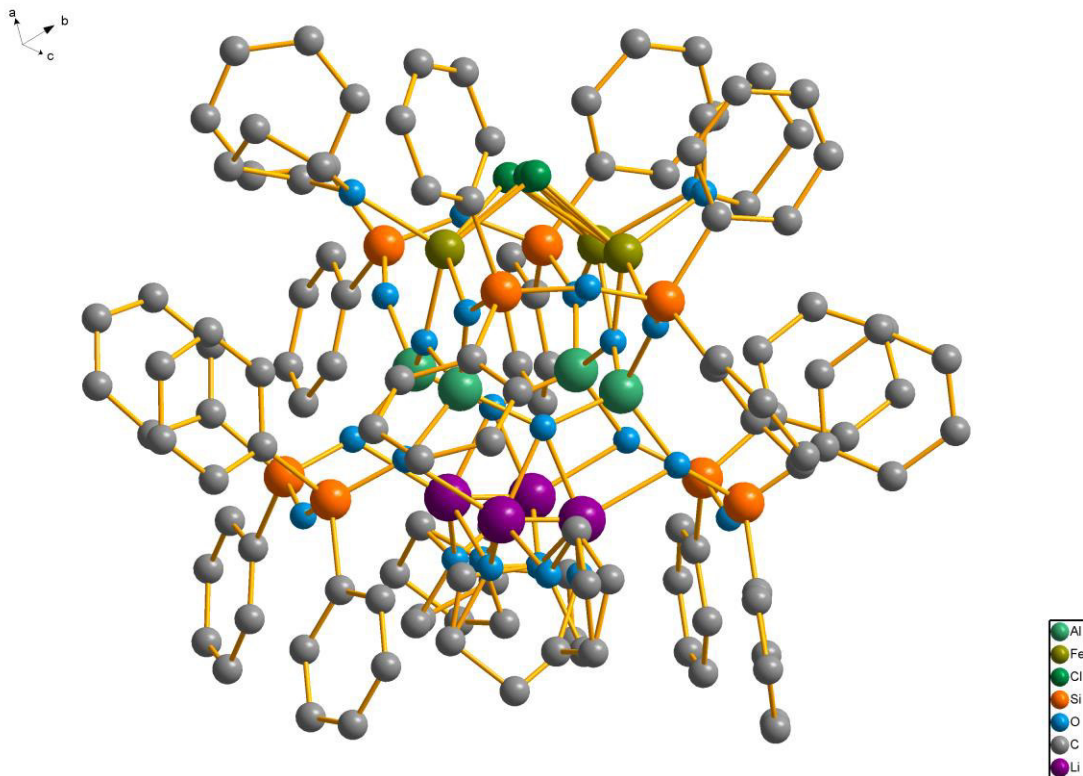


Abb. 49 Erhaltene Kristallstruktur von der Umsetzung mit FeCl_2

III Ergebnisse und Diskussion

Die Kristallstruktur lässt folgende Verbindungen vermuten:

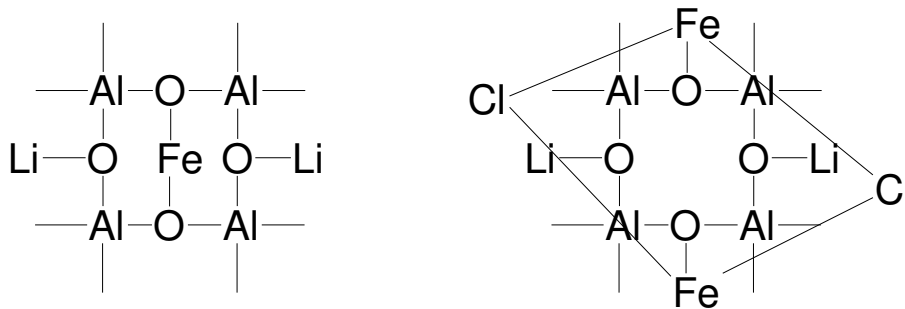


Abb. 50 Darstellung der möglichen Produkte, die bei der Umsetzung entstanden sein könnten

Von der Umsetzung der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ mit vier Moläquivalenten CuCl_2 konnten zwar ebenfalls Kristalle erhalten werden, jedoch hat die Röntgenstrukturanalyse hierbei ergeben, dass nur das Edukt $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ auskristallisiert ist. Das bedeutet, es hat keine Reaktion mit dem Übergangsmetallchlorid stattgefunden.

Prinzipiell scheint es möglich zu sein die Lithiumatome durch Übergangsmetallatome auszutauschen, wie die Umsetzung von $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ mit zwei Moläquivalenten FeCl_2 ansatzweise gezeigt hat. Man müsste allerdings neue Reaktionsmöglichkeiten finden. Eine Möglichkeit wäre, nicht von der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ auszugehen, sondern von der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$. Die sechs THF-Moleküle bewirken unter Umständen eine zu große Abschirmung, so dass die Metallatome sterisch keine Möglichkeit mehr haben an der $\text{Al}_4(\text{OLi})_4$ -Einheit anzugreifen. Die Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ mit nur vier koordinierenden Diethylethermolekülen könnte somit eine bessere Alternative sein, da hier das Molekül nur von vier Basen umgeben ist. Diese sind, wie in früheren Studien gezeigt wurde, leicht abzuspalten. Außerdem ist THF gegenüber Diethylether die stärkere Base und bindet somit stärker.

IV Zusammenfassung und Ausblick

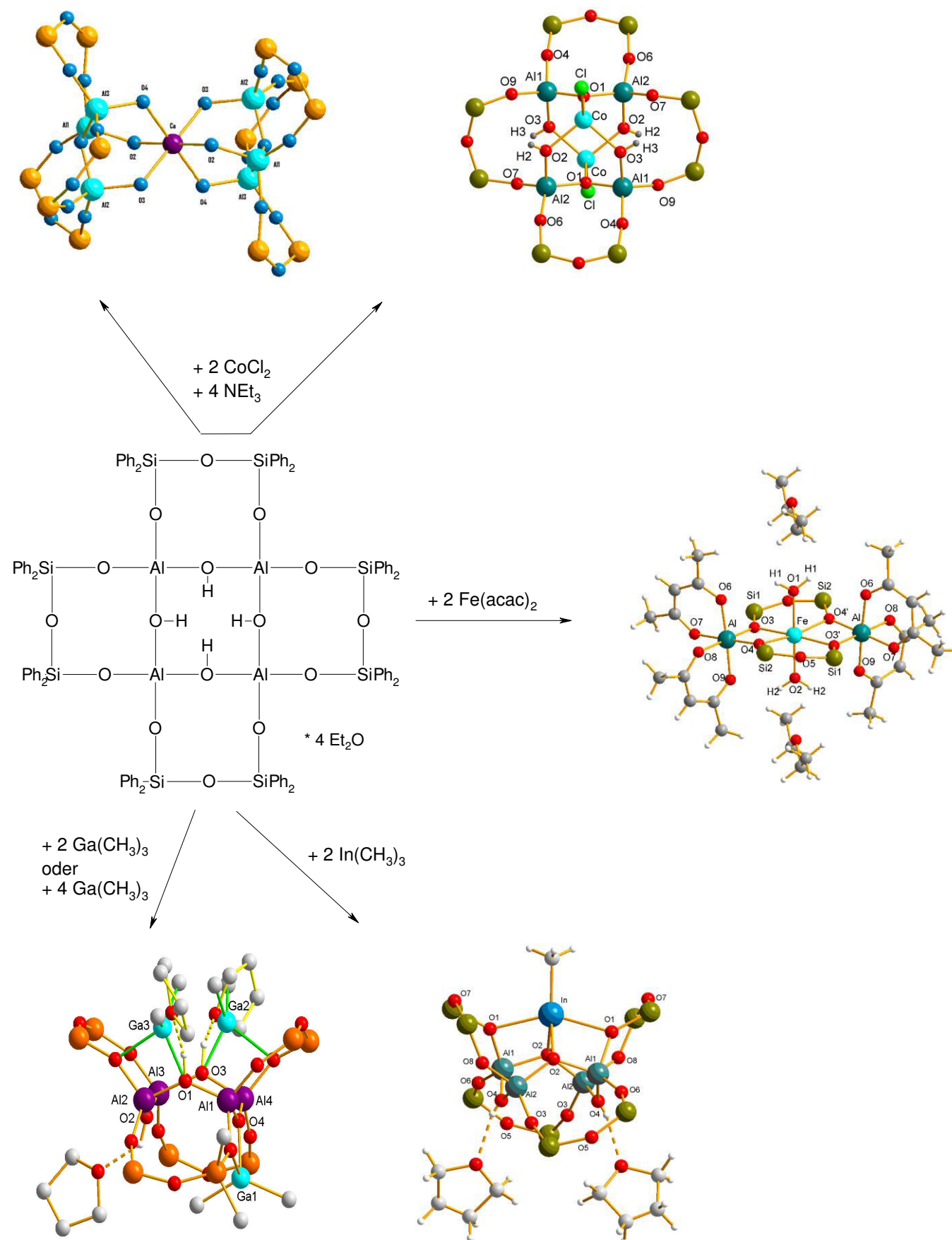


Abb. 51 Übersicht über die durchgeführten Reaktionen und erhaltenen Strukturen

IV Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit hat folgendes gezeigt:

I Übergangsmetallatome lassen sich nur mühsam in das Alumopolysiloxangerüst **1** $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ einbauen, bilden sich jedoch unter bestimmten Voraussetzungen, wie bei der Reaktion von Verbindung **1** mit zwei Moläquivalenten CoCl_2 gezeigt werden konnte. Dabei kann gezeigt werden, dass man zwei unterschiedliche Strukturvarianten erhalten kann:

Eine im Vergleich zur Zinkverbindung ^[23] sehr ähnliche Struktur $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4\text{O}_2(\text{OH})_4[\text{CoCl}]_2[\text{HNEt}_3]_2$.

Eine völlig neuartige Struktur eines molekularen Alumopolysiloxans mit Umstrukturierung des Alumopolysiloxangerüsts. Kobalt +2 ist dabei von zwei $[\text{OPh}_2\text{Si-O-SiPh}_2\text{O}]_3\text{Al}_3(\text{OH})_4$ -Einheiten koordiniert.

Hier müssten neue Synthesewege gefunden werden, die den Einbau der Übergangsmetallatome erleichtern. Eine Möglichkeit wäre, nicht von den Chloriden auszugehen, sondern von anderen, reaktiveren Verbindungen, beispielsweise den Übergangsmetall-Hexamethyldisilazanen.

II Acetylacetonate von Übergangsmetallen reagieren mit $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ **1** unter Zerstörung der ursprünglichen Grundstruktur des Alumopolysiloxans. Eisen(II) acetylacetonat reagiert mit dem Polyzyklus **1** unter Bildung eines Metallsiloxans mit $\text{Al}(\text{acac})_2$ -Einheiten. Das unter den Reaktionsbedingungen entstehende Wasser findet sich als Donor am Übergangsmetall wieder.

III Die Umsetzungen des Alumopolysiloxans **1** mit den Trimethylgallium- und Trimethylindiumverbindungen haben gezeigt, dass sich Gallium- und Indium-Atome relativ leicht an Stelle der Wasserstoffatome in den $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4$ Polyzyklus **1** einbauen lassen. Dabei übernimmt das Indiumatom zwei Sauerstoffatome der zentralen $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheit, während Gallium nur terminal bindet. Am Indium bleibt noch eine Methylgruppe gebunden, die nicht als Methan abgespalten wird, während am Gallium zwei Methylgruppen gebunden bleiben.

IV Exploratorische Arbeiten zur Umsetzung von Lanthanoidamiden mit $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4\text{Al}_4(\text{OH})_4$ wurden durchgeführt, ergeben jedoch kein einheitliches Bild. Es konnten keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Produkte erhalten werden. Auch hier

IV Zusammenfassung und Ausblick

wäre es möglich entweder durch Änderung der Reaktionsbedingungen oder von anderen Lanthanoidverbindungen auszugehen, um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Produkte zu erhalten.

V Reaktionen verschiedener Übergangsmetallchloride mit dem modifizierten Alumopolysiloxan $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})_4]_4 \cdot 6\text{THF}$ wurden durchgeführt. Ansatzweise konnte dabei die Struktur eines gemischten Metallderivats bei der Reaktion des lithiierten Alumopolysiloxans $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})_4]_4 \cdot 6\text{THF}$ mit zwei Moläquivalenten FeCl_2 gezeigt werden. Jedoch müssten hier neue Reaktionsmöglichkeiten gefunden werden. Beispielsweise könnte man von der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})_4]_4 \cdot 4\text{Et}_2\text{O}$ ausgehen und untersuchen ob der Einfluss der Et_2O Liganden eine Rolle bei der Umsetzung spielt. Unter Umständen bewirken die THF-Liganden bei der Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})_4]_4 \cdot 6\text{THF}$ eine zu große sterische Abschirmung der $\text{Al}_4(\text{OLi})_4$ -Einheit und verhindern dadurch die Anlagerung der Metallatome.

V Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der dargestellten Produkte und Edukte wurden alle Reaktionen in einer modifizierten Stock'schen Hochvakuumapparatur unter getrocknetem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Literaturbekannten Standardverfahren getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre über Natriumdraht oder Molekularsieb aufbewahrt.

Die verwendeten Chemikalien wurden von Standardbezugsquellen bezogen bzw. nach Literaturvorschrift ^[39] (siehe Tab. 14) dargestellt. Metallchloride wurden nach Literaturvorschrift von Kristallwasser befreit. ^[39]

Die ¹H- (200,1 MHz) und ¹³C-(50,3 MHz) NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer AC200F der Firma Bruker mit einem Volumenanteil von ca. 5-10% C₆D₆ in den angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen.

Die Aufnahme der ²⁹Si-NMR-Spektren (39,7 MHz) erfolgte an einem NMR-Spektrometer AC200P (Fa. Bruker) mittels refokussierender Inept Pulsfrequenz und einem Volumenanteil von ca. 5-10% C₆D₆ in den angegebenen Lösungsmitteln.

Als Standard zur Bestimmung der Verschiebung diente TMS. Die Verschiebung wird in ppm gegen C₆D₆ mit 7,15 ppm für ¹H- und 128 ppm für ¹³C-NMR-Spektren angegeben.

Die C-H-N-Bestimmungen der Substanzen erfolgte mit einem CHN-900 Elemental Analysator der Firma LECO Corporation (St. Joseph, Mi, USA).

Die Metallgehaltsbestimmungen erfolgten über literaturbekannte komplexometrische und titrimetrische Verfahren.

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR-Spektrometer FT 165 der Firma Bio-Rad in direkter Transmission aufgenommen

UV/Vis-Spektren wurden auf einem UV/Vis-Spektrometer des Typs Lambda 35 der Fa. Perkin-Elmer aufgenommen.

V Experimenteller Teil

Die Einkristalle wurden auf einem X8 Apex III CCD Diffraktometer der Firma Bruker AXS vermessen. Die Lösung und Verfeinerung der Kristallstruktur erfolgte mit Hilfe des Programmes SHELXS^[53,54] und die Darstellung der Molekülstrukturen mit dem Programm Diamond.^[55]

Verbindung	Literatur
[H ₂ AlOtBu] ₂	[28]
Verbindung 1 [Ph ₂ Si) ₂ O ₃]Al ₄ O ₄ *4Et ₂ O	[7]
Ga(CH ₃) ₃ *Et ₂ O	[1], [35], [36]
In(CH ₃) ₃ *Et ₂ O	[1], [35], [36]
LiN(SiCH ₃) ₂	[37]
L[N(SiCH ₃) ₂] ₃ L = Lanthanoide Pr, Er, Eu, Tb, La, Gd, Sm, Nd	[30], [31], [34]
[(Ph ₂ Si) ₂ O ₃] ₄ [AlO(OLi)] ₄ *6THF	[27]

Tab.14: Nach Literaturvorschrift dargestellte Edukte

5.2 Synthesen

5.2.1 Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit CoCl₂ und NEt₃

0,960 g (0,452 mmol) Alumosiloxan **1** werden in 30 ml Toluol gelöst. Anschließend gibt man 0,3 ml NEt₃ hinzu und tropft die Reaktionslösung langsam zu 0,117 g (0,901 mmol) CoCl₂ in 10 ml Toluol. Die hellblaue Reaktionslösung wird erhitzt und ca. 30 min unter Rückfluss gekocht. Dabei entsteht eine klare dunkelblaue Reaktionslösung, die bei RT über Nacht gerührt wird. Die Lösung wird geteilt, wobei ein Teil zum Auskristallisieren stengelassen wird. Von der anderen Lösung wird das Lösemittel i.V. entfernt und man erhält einen blauen Feststoff.

V Experimenteller Teil

Charakterisierung:

UV/vis-Spektroskopie: 628, 663, 693 nm

Elementaranalyse:

	C	H	N	Co
gefunden (%)	59,11	5,79	2,041	5,61

Anmerkung:

Alle weiteren Umsetzungen mit den Metallchloriden wurden in gleicher Weise durchgeführt, d.h. das Alumopolysiloxan **1** wurde in Toluol gelöst, mit NEt_3 versetzt und anschließend wurde das Übergangsmetallchlorid in Toluol gelöst und zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde kurz erhitzt, über Nacht gerührt und am nächsten Tag aufgearbeitet.

5.2.2 Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Fe}(\text{acac})_2$

0,231 g (0,909 mmol) $\text{Fe}(\text{acac})_2$ in 10 ml Diethylether tropft man zu 0,960 g (0,452 mmol) Alumosiloxan **1** in 30 ml Et_2O . Es bildet sich eine ockergelbe Reaktionssuspension, die sich nach einiger Zeit ins dunkelbraune färbt. Es wird über Nacht gerührt. Die dunkelbraune Reaktionslösung wird filtriert, da sich ein Niederschlag am Boden absetzt. Man erhält eine dunkelbraune Reaktionslösung, die zum Auskristallisieren etwa um 1/3 eingeeengt wird. Nach einigen Tagen bilden sich bei $+4^\circ\text{C}$ Kristalle, die vermessen wurden.

Charakterisierung:

UV/vis-Spektroskopie: 260, 266, 272, 290 nm

Anmerkung:

Alle weiteren Umsetzungen mit den Übergangsmetallacetylacetonatverbindungen $\text{Mn}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$, $\text{Zr}(\text{acac})_4$, $\text{Ti}(\text{acac})_2(\text{OiPr})_2$ wurden in gleicher Weise durchgeführt, d.h. das Alumopolysiloxan wurde in Toluol gelöst. Anschließend wurde die in Toluol gelöste Übergangsmetallacetylacetonatverbindung zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde jeweils über Nacht gerührt und am nächsten Tag aufgearbeitet.

V Experimenteller Teil

Beobachtungen während der Reaktion von Verbindung **1** mit verschiedenen Übergangsmetallacetylacetonaten:

Übergangsmetallacetonatverbindung	Farbverlauf während der Reaktion
Mn(acac)₂	Farbänderung der Reaktionslösung von braun-gelb zu gelb-braun Mn(acac) ₂ hat sich vollständig gelöst
Cu(acac)₂	Farbänderung der Reaktionslösung von blau zu grün Cu(acac) ₂ hat sich vollständig gelöst
Cr(acac)₃	Farbänderung der Reaktionslösung von rot-braun über dunkelrot zu dunkelbraun Cr(acac) ₃ hat sich vollständig gelöst
Mn(acac)₃	Farbänderung der Reaktionslösung von braun zu dunkelbraun Mn(acac) ₃ hat sich vollständig gelöst
Zr(acac)₄	Keine Farbänderung der Reaktionslösung Zr(acac) ₄ löst sich in Toluol, ergibt eine klare Lösung
Ti(acac)₂(OiPr)₂	Farbänderung der Reaktionslösung von orangefarben zu gelb Ti(acac) ₂ Cl ₂ hat sich vollständig gelöst

Tab. 15: Farbänderungen während der Reaktion von Verbindung **1** mit verschiedenen Übergangsmetallacetylacetonaten

5.2.3 Umsetzung von Alumopolysiloxan **1** mit Pr[N(SiCH₃)₂]₃ in THF

0,337 g (0,542 mmol) Pr[N(SiCH₃)₂]₃ löst man in 15 ml THF und tropft diese klare Lösung langsam zu 1,156 g (0,545 mmol) Alumosiloxan in 20 ml THF. Das klare Reaktionsgemisch wird über Nacht bei RT gerührt. Das Lösemittel wird vollständig unter reduziertem Druck entfernt. Man erhält einen farblosen Feststoff von 1,3 g Ausbeute.

V Experimenteller Teil

Charakterisierung:

Elementaranalyse:

	C	H	N	Pr
gefunden (%)	56,74	5,92	-	6,87

5.2.4 Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit Er[N(SiCH₃)₂]₃ in Et₂O

1,187 g (0,559 mmol) Alumosiloxan werden in 25 ml Et₂O suspendiert. Dazu gibt man in kleinen Portionen 0,365 g (0,563 mmol) pinkfarbendes Er[N(SiCH₃)₂]₃. Es entsteht eine leicht hellrosa farbene Suspension, die über Nacht gerührt wird. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert und die schwach pinkfarbene Reaktionslösung zum Auskristallisieren aufbewahrt. Die Ausbeute an dem farblosen Niederschlag beträgt 0,442 g.

Charakterisierung:

Elementaranalyse:

	C	H	N	Er
gefunden (%)	53,73	5,34	-	7,96

5.2.5 Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit Eu[N(SiCH₃)₂]₃ in Toluol

1,046 g (0,493 mmol) Alumosiloxan wird in 20 ml Toluol gelöst. Dazu tropft man langsam 0,319 g (0,504 mmol) Eu[N(SiCH₃)₂]₃ in 15 ml Toluol (orangefarbene Reaktionslösung). Beim Zutropfen entfärbt sich Eu[N(SiCH₃)₂]₃, es entsteht eine klare farblose Reaktionslösung. Nach kurzer Zeit entsteht eine trübe Reaktionslösung, die man über Nacht rühren lässt. Es ist ein farbloser Feststoff ausgefallen welcher abfiltriert wird. Das klare farblose Filtrat wird zum Auskristallisieren stehengelassen. Die Ausbeute an Feststoff beträgt 0,181 g.

Charakterisierung:

Elementaranalyse:

	C	H	N	Eu
gefunden (%)	56,45	5,24	0,73	7,98

5.2.6. Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit Tb[N(SiCH₃)₂]₃ in Toluol

1,025 g (0,483 mmol) Alumosiloxan werden in 20 ml Toluol gelöst. Dazu tropft man langsam 0,312 g (0,488 mmol) trübes, leicht gelbliches Tb[N(SiCH₃)₂]₃ in 15 ml Toluol. Die leicht gelblich trübe Reaktionslösung trübt sich nach kurzer Zeit noch mehr. Der Reaktionsansatz wird 2 Tage gerührt. Anschließend wird der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, die Ausbeute beträgt 0,231 g. Das leicht gelbliche Filtrat wird zum Auskristallisieren stehengelassen.

Charakterisierung:

Elementaranalyse:

	C	H	N	Tb
gefunden (%)	61,91	5,60	1,25	7,95

5.2.7 Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit La[N(SiCH₃)₂]₃ in THF

0,299 g LaHMDS (0,482 mmol) werden in 15 ml THF gelöst und zu 1,020 g Alumosiloxan (0,480 mmol) in 20 ml THF getropft. Das klare Reaktionsgemisch rührt über Nacht. Da kein Feststoff ausgefallen ist wird das Lösemittel unter reduziertem Druck entfernt. Man erhält 1,206 g eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:

Elementaranalyse:

	C	H	N	La
gefunden (%)	54,69	5,96	weniger als 0,5	6,77

5.2.8 Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit Gd[N(SiCH₃)₂]₃ in Et₂O

1,241 g (0,585 mmol) Alumosiloxan suspendiert man in 20 ml Et₂O. Dazu tropft man 0,379 g (mmol) Gd[N(SiCH₃)₂]₃ in 15 ml Et₂O. Die Reaktionssuspension rührt 2 Tage bei RT. Anschließend wird der farblose Feststoff abfiltriert und die klare Reaktionslösung zum Auskristallisieren stehengelassen. Die Ausbeute an Feststoff beträgt 0,504 g.

V Experimenteller Teil

Charakterisierung:

Elementaranalyse:

	C	H	N	Gd
gefunden (%)	51,07	5,48	-	7,14

5.2.9 Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit Sm[N(SiCH₃)₂]₃ in THF

Zu einer klaren Lösung von 0,981 g (0,462 mmol) Alumosiloxan in 20 ml THF tropft man 0,291 g (0,461 mmol) Sm[N(SiCH₃)₂]₃ in 15 ml THF. Die klare Reaktionslösung wird über Nacht gerührt. Anschließend wird das Lösemittel i.V. entfernt. Man erhält 1,073 g eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:

Elementaranalyse:

	C	H	N	Sm
gefunden (%)	56,05	5,87	-	7,83

5.2.10 Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit Nd[N(SiCH₃)₂]₃ in THF

0,998 g (0,471 mmol) Alumosiloxan löst man in 25 ml THF. Dazu tropft man 0,294 g (0,471 mmol) Nd[N(SiMe₃)₂]₃, gelöst in 25 ml THF, wobei eine leicht bläuliche Lösung entsteht. Diese wird für man 2 Tage bei RT gerührt. Danach wird das THF vollständig entfernt. Der erhaltene Feststoff wird versucht in Toluol zu lösen, was jedoch nicht komplett gelingt, es entsteht eine trübe Lösung. Diese wird nochmals über Nacht gerührt und danach filtriert. Die Reaktionslösung wird zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Der erhaltene Niederschlag wird in Toluol gelöst, erhitzt und zum Auskristallisieren bei RT aufbewahrt.

Charakterisierung:

Elementaranalyse:

	C	H	N	Nd
gefunden (%)	56,82	5,86	-	7,11

5.2.11 Umsetzung von Alumopolyloxan 1 mit $\text{In}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ im Molverhältnis 1:2

Zu einer Lösung von 1,121 g (0,528 mmol) Alumosiloxan **1** in 8 ml THF lässt man langsam eine Lösung von 0,247 g (1,055 mmol) $\text{TMI} \cdot \text{Et}_2\text{O}$ **7** in 2 ml THF tropfen. Die klare Reaktionslösung lässt man über Nacht rühren. Da kein Niederschlag ausgefallen ist wird das Lösemittel vollständig i.V. entfernt. Als Produkt erhält man 1,214 g (97%) eines farblosen Feststoffs. Kristalle erhält man, indem man das Produkt in THF oder Toluol löst und einige Zeit bei + 4°C stehen lässt.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol, C_6D_6):

1,18 pp, breites s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

3,30 ppm, breites s, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

7,91 ppm, breites s, phenyl-H

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol, C_6D_6):

24,88 ppm, THF

67,43 ppm, THF

126,86-127,59 ppm, m

134,82-134,36 ppm, m

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Benzol, C_6D_6):

-42,32 ppm, -43,91 ppm, -45,00 ppm, -45,22 ppm, -45,28 ppm, Ph_2Si

Elementaranalyse des Feststoffs:

	C	H	In
gefunden (%)	39,42	4,455	11,74

Kristalle:

$^1\text{H-NMR}$ (THF, C_6D_6):

9,3 ppm, s, 2H, Al-OH

7,2 ppm-6,8 ppm, m, 48H, meta-, para-H

7,8 ppm-7,6 ppm, m, 32H, ortho-H

-0,5 ppm, s, 3H, $\text{In}(\text{CH}_3)$

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF, C_6D_6):

137,91 ppm-125,55 ppm, keine Zuordnung

möglich

5.2.12 Umsetzung von Alumopolysiloxans 1 mit Ga(CH₃)₃*Et₂O im Molverhältnis 1:2

Zu einer Lösung von 1,072 g (0,505 mmol) [((Ph₂Si)₂O₃)]₄Al₄ (OH)₄*Et₂O **1** in 10 ml THF tropft man langsam eine Lösung von 0,190 g (1,006 mmol) TMG*Et₂O **6** in 3 ml THF. Man lässt die klare Reaktionslösung über Nacht bei RT rühren. Es ist kein Niederschlag ausgefallen, daher wird das Lösemittel THF komplett i.V. entfernt. Als Produkt erhält man 1,288 g eines farblosen Feststoffs. Das Produkt wird in THF aufgenommen und zum Auskristallisieren bei + 4°C aufbewahrt, wo sich nach kurzer Zeit Kristalle bilden.

Charakterisierung:

Feststoff:

¹H-NMR (Benzol, C₆D₆):

1,18 ppm, breites s, Et₂O

3,32 ppm, breites s, Et₂O

7,99-7,786 ppm, breites s, phenyl-H

¹³C-NMR (Benzol, C₆D₆):

24,85 ppm, THF

67,39 ppm, THF

138,28 ppm – 134,37 ppm, keine Zuordnung der Signale möglich

²⁹Si-NMR (Benzol, C₆D₆):

-41,74 ppm - -45,54 ppm, Ph₂Si

Elementaranalyse des Feststoffs:

	C	H	Ga
gefunden (%)	47,91	6,419	3,70

Kristalle:

¹H-NMR (THF, C₆D₆):

9,9 ppm, s, 3 H, Al-OH

7,6 ppm-7,7 ppm, m, 32H, ortho-**H**

7,2 ppm-7,0 ppm, m, 48H, meta-, para-**H**

-0,2 ppm, s, 6 H, Ga(CH₃)

¹³C-NMR (THF, C₆D₆):

139,01 ppm, 138,57 ppm, C-Si

134,91 ppm, 134,87 ppm, ortho-**C**

129,33 ppm, 129,19 ppm, para-**C**

127,52 ppm, meta-**C**

5.2.13 Umsetzung von Alumopolysiloxan 1 mit $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ im Molverhältnis 1:4

0,360 g (1,905 mmol) $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ werden in 2 ml THF verdünnt und langsam zu 1,050 g (0,495 mmol) Alumopolysiloxan **1** in 10 ml THF getropft. Die klare Reaktionslösung wird über Nacht bei RT gerührt. Es ist kein Niederschlag ausgefallen, das THF wird unter vermindertem Druck entfernt. Als Produkt erhält man einen farblosen Feststoff mit einer Ausbeute von 1,223 g. Das Produkt wird in THF aufgenommen und zum Auskristallisieren bei + 4°C aufbewahrt, wobei sich nach kurzer Zeit Kristalle bilden.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol, C_6D_6):

-0,026 ppm, s, methyl-**H**

1,20 ppm, Et_2O

3,31 ppm, Et_2O

7,89 – 6,74 ppm, phenyl-**H**

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol, C_6D_6):

24,91 ppm, THF

67,39 ppm, THF

134,58 ppm – 134,41 ppm, m, keine Zuordnung möglich

$^{29}\text{Si-NMR}$ (Benzol, C_6D_6):

-30,45 ppm - -46,11 ppm, Ph_2Si

Elementaranalyse des Feststoffs:

	C	H	Ga
gefunden (%)	45,96	6,932	4,98

5.2.14 Umsetzung $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ mit FeCl_2

Eine Lösung von 1,548 g (0,642 mmol) $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]_4[\text{AlO}(\text{OLi})]_4 \cdot 6\text{THF}$ löst man in 30 ml Toluol und tropft diese langsam zu einer Suspension von 0,162 g (1,278 mmol) FeCl_2 in 10 ml Toluol. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt. Die gelb-bräunliche Reaktionsmischung wird anschließend filtriert und man erhält eine klare, gelbliche Flüssigkeit, die zum Auskristallisieren aufbewahrt wird.

VI Literaturverzeichnis

- [1] Hollemann A.F.; Wiberg E.; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; 101. Auflage, **1995**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [2] Riedel E.; *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, **1999**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [3] Huheey J.; Keiter E.; Keiter R.; *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Auflage, **2003**, Walter de Gruyter, Berlin, New York.
- [4] Puppe L.; Büchner W.; *Naturwissenschaften*, **1984**, 71, 192.
- [5] Montero M.L.; Voigt A.; Teichert M.; Uson I.; Roesky H.W.; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2761; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, 34, 2504.
- [6] Bonamico M.; Dessy G.J.; *J. Chem. Soc.*, **1968**, 291.
- [7] Veith M.; Jarczyk M.; Huch V.; *Angew. Chem.*, **1997**, 109,140-142; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, 117.
- [8] Veith M.; Rammo A.; Jarczyk M.; Huch V.; *Monatshefte für Chemie*, **1999**, 130, 15.
- [9] Veith M.; *Advances in Organometallic Chemistry*, **2006**, 54, 49-72.
- [10] Gun'ko Y. K., Reilly R., Kessler V. G., *New J. Chem*, **2001**, 25, 528.
- [11] Veith M., Hreleva H., Biegler J., Huch V., Rammo A., *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **2004**, 179, 651-660.
- [12] Veith M.; Rammo A.; Huch V.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2009**, 635, 1110.
- [13] Veith M.; Sahin F.; Rammo A.; Huch V.; *C. R. Chimie*, **2009**, 12, 1181.
- [14] Veith M.; Jarczyk M.; Huch V.; *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*, **1997**, 124, 213.
- [15] Veith M.; Rammo A.; Huch V.; Biegler J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2007**, 633, 246.
- [16] Veith M.; Caparrotti H.; Huch V.; *Organometallics*, **2010**, 29, 5269.
- [17] Veith M.; Kolano D.; Huch V.; Setter J P.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2011**, 637, 1922.
- [18] Veith M.; Kolano D.; Kirs T., Huch V.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2010**, 695, 1074.
- [19] Veith M.; Hreleva-Caparrotti H.; Huch V.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2007**, 692, 2784.
- [20] Veith M.; Jarczyk M.; Huch V.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 105.
- [22] Veith M.; Hreleva H.; Gasthauer M.; Rammo A.; Huch V.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2006**, 985-991.
- [23] Veith M.; Hreleva H.; Huch V.; *Journal of Organometallic Chemistry.*, **2007**,692, 2784-2788.
- [24] Veith M.; Smail H.; Huch V.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2008**, 634, 2867.

- [25] Kolano D.; *Dissertation*, **2011**, Universität des Saarlandes.
- [26] Hreleva-Caparrotti H.; *Dissertation*, **2006**, Universität des Saarlandes.
- [27] Smail H.; *Dissertation*, **2008**, Universität des Saarlandes
- [28] Veith M.; Faber S.; Wolfanger H.; Huch V.; *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 381.
- [29] Ferguson J.; *Prog. Inorg. Chem.*, **1970**, 12, 249.
- [30] Belot C.; *Dissertation*, **2009**, Universität des Saarlandes.
- [31] Rapalaviciute R.; *Dissertation*, **2004**, Universität des Saarlandes.
- [32] Greenwood, Earshaw, *Chemistry of the Elements*, second edition, **1997**, Butterworth Heinemann.
- [33] Hesse M.; Meier H.; Zeeh B.; *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Auflage, **1995**, Thieme Verlag, Stuttgart.
- [34] Bradley D.C., Ghotra J.S., Hart A.F., *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1973**, 10, 1021.
- [35] Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage, **2003**, Teubner Verlag, Stuttgart.
- [36] Litzenburger S.; *Diplomarbeit*, **2008**, Universität des Saarlandes.
- [37] Wannagat U., Niederprüm H., *Chemische Berichte*, **1961**, 94, 1540
- [38] Müller U.; *Anorganische Strukturchemie*, 3. überarb. und erw. Auflage, **1996**, Teubner Verlag, Stuttgart.
- [39] So J.-H.; Boudjouk P.; *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1592-1593.
- [40] Cundy C.S.; Cox P.A.; *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 663.
- [41] Feher, F. J.; Weller, K. J.; *Organometallics*, **1990**, 9, 2638.
- [42] Feher, F. J.; Weller, K. J.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9686.
- [43] Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Weller, K. J.; *Polyhedron* **1993**, 12, 591.
- [44] Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Weller, K. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 7288.
- [45] Montero, M. L.; Voigt, A.; Teichert, M.; Usón, I.; Roesky, H. W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2504.
- [46] Montero, M. L.; Uson, I.; Roesky, H. W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33, 2103.
Angew. Chem., **1994**, 105, 2198.
- [47] Murugavel, R.; Chandrasekhar, V.; Roesky, H. W.; *Acc. Chem. Res.*, **1996**, 29, 183.
- [48] Murugavel, R.; Voigt, A.; Walawalkar, M. G.; Roesky, H. W. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2205.
- [49] Murugavel, R.; Walawalkar, M. G.; Dan, M.; Roesky, H. W.; Rao, C. N. R. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 763.
- [50] Chandrasekhar, V.; Murugavel, R.; Voigt, A.; Roesky, H. W.; Schmidt, H.; Noltemeyer, M. *Organometallics* **1996**, 15, 918.

VI Literaturverzeichnis

- [51] McMahon, C. N.; Obrey, S. J.; Keys, A.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2151.
- [52] Cotton, S., *Lanthanide and actinide chemistry*, **2006**; Vol. 2 Rev Ed edition, John Wiley and Sons LTd: England.
- [53] Sheldrick G.; *Program for Crystal Structure Dermination, Version SHELXL93*, Göttingen, **1990**.
- [54] Sheldrick G.; *Program for Crystal Structure Solution, Version SHELXS86*, Göttingen, **1990**.
- [55] Branderburg K.; *Diamond Version 2.1 e*, Copyright Crystal Impact GbR 1996-2001, **2001**.

VII Anhang

7.1 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 3013a

Tabelle 16: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh3013a.

Identification code	sh3013a	
Empirical formula	C188 H193 Al6 Cl6 Co3 N3 O26 Si12	
Formula weight	3798.90	
Temperature	122(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 19.0905(6) Å	$\alpha = 62.6200(10)^\circ$.
	b = 19.3407(6) Å	$\beta = 83.5800(10)^\circ$.
	c = 19.3953(6) Å	$\gamma = 65.6880(10)^\circ$.
Volume	5768.4(3) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.094 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.423 mm ⁻¹	
F(000)	1979	
Crystal size	0.21 x 0.20 x 0.07 mm ³	
Theta range for data collection	1.18 to 26.46°.	
Index ranges	-23<=h<=21, -24<=k<=14, -24<=l<=22	
Reflections collected	59819	
Independent reflections	22410 [R(int) = 0.0615]	
Completeness to theta = 26.46°	94.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9726 and 0.9161	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	22410 / 72 / 1276	
Goodness-of-fit on F ²	1.926	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1113, wR2 = 0.2740	
R indices (all data)	R1 = 0.2109, wR2 = 0.2982	
Largest diff. peak and hole	1.458 and -0.774 e.Å ⁻³	

Tabelle 17: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3025. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Co(1)	5000	5000	5000	22(1)
Al(1)	3316(1)	4744(1)	5286(1)	23(1)
Al(2)	3340(1)	6282(1)	3806(1)	25(1)
Al(3)	3332(1)	6260(1)	5378(1)	24(1)
Si(1)	2261(1)	4496(1)	4287(1)	32(1)
Si(2)	3255(1)	5109(1)	3034(1)	36(1)
Si(3)	2298(1)	8324(1)	3059(1)	37(1)
Si(4)	3270(1)	8184(1)	4270(1)	34(1)
Si(5)	2283(1)	5901(1)	6829(1)	31(1)
Si(6)	3255(1)	4094(1)	7179(1)	32(1)
O(1)	3095(2)	5866(3)	4796(2)	22(1)
O(2)	4292(2)	4357(3)	5104(3)	31(1)
O(3)	4314(2)	6051(3)	3988(2)	30(1)
O(4)	4307(2)	5526(3)	5701(2)	28(1)
O(5)	2730(2)	4486(3)	4925(3)	33(1)
O(6)	2708(2)	4616(3)	3496(3)	36(1)
O(7)	3270(3)	5714(3)	3367(3)	37(1)
O(8)	2769(2)	7350(3)	3256(2)	35(1)
O(9)	2724(3)	8666(3)	3454(3)	39(1)
O(10)	3272(2)	7270(3)	4792(3)	35(1)
O(11)	3217(2)	4419(3)	6262(2)	32(1)
O(12)	2759(2)	4865(3)	7392(2)	34(1)
O(13)	2746(2)	6260(3)	6120(2)	32(1)
C(1)	2190(4)	3457(5)	4642(5)	42(2)
C(2)	2060(5)	3011(6)	5402(6)	74(3)
C(3)	2014(6)	2217(7)	5661(7)	100(4)
C(4)	2109(6)	1894(7)	5141(9)	101(5)
C(5)	2234(6)	2333(7)	4377(8)	91(4)
C(6)	2284(4)	3091(6)	4146(6)	63(3)
C(7)	1283(4)	5406(5)	3989(4)	35(2)
C(8)	594(4)	5278(5)	4089(4)	44(2)
C(9)	-113(4)	5964(6)	3851(5)	55(2)
C(10)	-165(5)	6767(6)	3522(5)	64(3)
C(11)	492(4)	6931(6)	3419(5)	56(2)

VII Anhang

C(12)	1203(4)	6250(5)	3658(4)	44(2)
C(13)	2841(4)	5771(6)	1999(4)	47(2)
C(14)	2727(6)	5385(7)	1575(6)	85(3)
C(15)	2395(6)	5863(9)	805(6)	94(4)
C(16)	2188(7)	6769(9)	443(6)	102(4)
C(17)	2236(6)	7138(7)	857(6)	87(3)
C(18)	2587(6)	6633(7)	1627(5)	72(3)
C(19)	4220(4)	4259(5)	3111(4)	40(2)
C(20)	4318(5)	3430(6)	3345(5)	62(3)
C(21)	5066(5)	2778(6)	3404(6)	79(3)
C(22)	5696(5)	2993(7)	3229(5)	63(3)
C(23)	5605(4)	3806(6)	2984(4)	49(2)
C(24)	4879(4)	4438(5)	2930(4)	42(2)
C(25)	2210(4)	9045(5)	1975(5)	48(2)
C(26)	1967(6)	8877(7)	1452(5)	80(3)
C(27)	1862(6)	9402(8)	652(6)	92(4)
C(28)	1995(6)	10114(9)	383(6)	103(5)
C(29)	2224(8)	10290(8)	881(7)	116(5)
C(30)	2354(6)	9758(6)	1684(5)	81(3)
C(31)	1326(4)	8493(5)	3426(4)	37(2)
C(32)	1247(4)	8034(5)	4199(5)	47(2)
C(33)	530(5)	8158(5)	4515(5)	52(2)
C(34)	-143(5)	8774(6)	4025(6)	59(2)
C(35)	-86(5)	9225(6)	3245(6)	70(3)
C(36)	635(4)	9109(5)	2940(5)	54(2)
C(37)	2880(4)	8834(5)	4823(4)	40(2)
C(38)	2186(5)	8897(5)	5162(5)	58(2)
C(39)	1937(5)	9316(6)	5616(6)	71(3)
C(40)	2342(6)	9670(6)	5760(5)	65(3)
C(41)	3006(5)	9640(5)	5431(5)	60(2)
C(42)	3279(5)	9209(5)	4959(5)	50(2)
C(43)	4251(4)	8147(5)	4011(5)	42(2)
C(44)	4882(4)	7614(5)	4608(6)	56(2)
C(45)	5619(5)	7576(6)	4445(7)	71(3)
C(46)	5734(6)	8098(8)	3696(9)	95(4)
C(47)	5146(6)	8624(7)	3131(7)	84(3)
C(48)	4380(5)	8650(6)	3277(5)	55(2)
C(49)	2148(4)	6449(5)	7448(4)	40(2)
C(50)	1955(6)	6104(6)	8228(5)	69(3)

VII Anhang

C(51)	1810(8)	6562(9)	8651(6)	116(5)
C(52)	1919(9)	7328(8)	8308(7)	120(5)
C(53)	2103(6)	7640(7)	7594(6)	81(3)
C(54)	2212(5)	7211(6)	7160(5)	57(2)
C(55)	1326(4)	6089(5)	6466(4)	34(2)
C(56)	1255(4)	5930(5)	5855(4)	42(2)
C(57)	549(4)	6084(5)	5550(5)	51(2)
C(58)	-115(4)	6415(5)	5889(5)	51(2)
C(59)	-74(4)	6593(6)	6476(5)	61(3)
C(60)	642(4)	6418(5)	6772(5)	50(2)
C(61)	4263(4)	3594(5)	7634(4)	39(2)
C(62)	4832(4)	2948(5)	7496(4)	51(2)
C(63)	5562(5)	2560(7)	7811(6)	73(3)
C(64)	5780(6)	2765(9)	8273(7)	93(4)
C(65)	5255(7)	3375(8)	8462(6)	87(3)
C(66)	4494(5)	3803(6)	8122(5)	59(2)
C(67)	2851(4)	3268(5)	7641(4)	40(2)
C(68)	2815(9)	2867(9)	8398(6)	142(7)
C(69)	2537(8)	2222(9)	8738(6)	128(6)
C(70)	2287(6)	1988(7)	8291(7)	86(4)
C(71)	2303(8)	2393(9)	7541(6)	127(6)
C(72)	2549(8)	3049(9)	7224(6)	120(5)
Co(2A)	1580(2)	3396(2)	1170(1)	64(1)
Cl(1)	1981(3)	2462(4)	692(3)	86(2)
Cl(2)	499(3)	3278(3)	1688(3)	68(1)
Cl(3)	2485(4)	3064(4)	2040(4)	97(2)
Cl(4)	1157(4)	4848(4)	342(3)	106(2)
Co(2B)	2357(5)	3092(4)	1087(3)	75(2)
Cl(1B)	1975(9)	4468(7)	211(7)	76(4)
Cl(2B)	1516(8)	2562(8)	1438(18)	214(15)
Cl(3B)	1979(12)	2969(9)	2318(8)	106(7)
N(1)	9995(6)	5946(7)	1319(6)	49(4)
C(73)	9404(8)	5641(11)	1834(8)	67(6)
C(74)	8904(9)	5547(13)	1432(10)	63(5)
C(75)	9633(10)	6843(13)	797(9)	84(7)
C(76)	9941(11)	7198(13)	193(10)	87(7)
C(77)	10625(7)	5834(10)	1839(8)	48(4)
C(78)	11101(7)	4970(9)	2309(8)	38(4)
N(2)	869(7)	1491(8)	2967(8)	54(4)

VII Anhang

C(79)	212(8)	1478(10)	3466(9)	46(4)
C(80)	212(8)	704(11)	3983(9)	55(5)
C(81)	990(12)	1032(17)	2557(12)	190(20)
C(82)	396(15)	1256(15)	2105(12)	136(11)
C(83)	1608(8)	1097(11)	3503(10)	72(6)
C(84)	2271(11)	1021(13)	3130(10)	96(8)
N(3)	3731(12)	2705(12)	1014(8)	102(7)
C(85)	4270(13)	1791(14)	1533(17)	132(13)
C(86)	3937(16)	1222(16)	1698(16)	190(20)
C(87)	4135(18)	3198(16)	975(14)	440(70)
C(88)	4180(20)	3278(19)	1582(15)	280(30)
C(89)	3652(14)	2860(30)	168(13)	430(50)
C(90)	4230(30)	2211(17)	37(13)	360(40)
C(91)	9616(8)	9219(9)	1312(8)	98(4)
C(92)	8979(10)	9149(10)	1688(8)	130(5)
C(93)	8378(8)	9828(11)	1777(9)	129(5)
C(94)	8476(8)	10605(9)	1405(8)	118(5)
C(95)	9109(8)	10684(9)	1023(7)	102(4)
C(96)	9660(6)	9990(9)	986(6)	87(3)
C(97)	10187(10)	8452(10)	1291(9)	165(7)
C(98)	6370(30)	1490(30)	908(16)	500(40)
C(99)	6335(11)	710(20)	1308(12)	206(15)
C(100)	6282(9)	162(11)	2100(20)	277(19)
C(101)	6255(12)	580(20)	2548(12)	280(20)
C(102)	6360(30)	1330(30)	2180(20)	440(40)
C(103)	6370(40)	1830(30)	1400(30)	1000(100)
C(104)	4415(11)	5475(13)	10251(11)	106(5)
C(105)	4230(14)	5633(17)	9402(15)	163(9)
C(106)	5084(13)	4915(15)	10733(12)	132(7)
C(107)	5104(8)	9653(10)	4580(8)	116(4)
C(108)	5613(12)	9051(14)	5145(12)	189(8)
C(109)	5736(9)	9112(11)	5995(10)	155(6)

Tabelle 18: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh3013a.

Co(1)-O(4)	2.097(4)	Si(5)-O(13)	1.584(5)
Co(1)-O(4)#1	2.097(4)	Si(5)-O(12)	1.655(5)
Co(1)-O(3)#1	2.101(4)	Si(5)-C(55)	1.863(7)
Co(1)-O(3)	2.101(4)	Si(5)-C(49)	1.872(7)

VII Anhang

Co(1)-O(2)	2.124(4)	Si(6)-O(11)	1.590(4)
Co(1)-O(2)#1	2.124(4)	Si(6)-O(12)	1.615(5)
Al(1)-O(11)	1.715(5)	Si(6)-C(61)	1.864(7)
Al(1)-O(5)	1.715(5)	Si(6)-C(67)	1.869(7)
Al(1)-O(2)	1.761(4)	C(1)-C(2)	1.379(10)
Al(1)-O(1)	1.798(4)	C(1)-C(6)	1.394(10)
Al(2)-O(7)	1.718(5)	C(2)-C(3)	1.418(12)
Al(2)-O(8)	1.725(5)	C(3)-C(4)	1.372(13)
Al(2)-O(3)	1.762(4)	C(4)-C(5)	1.380(13)
Al(2)-O(1)	1.801(4)	C(5)-C(6)	1.364(11)
Al(3)-O(10)	1.710(5)	C(7)-C(12)	1.398(10)
Al(3)-O(13)	1.721(4)	C(7)-C(8)	1.412(9)
Al(3)-O(4)	1.771(4)	C(8)-C(9)	1.377(10)
Al(3)-O(1)	1.803(4)	C(9)-C(10)	1.344(12)
Si(1)-O(5)	1.596(5)	C(10)-C(11)	1.386(11)
Si(1)-O(6)	1.637(5)	C(11)-C(12)	1.379(10)
Si(1)-C(1)	1.859(8)	C(13)-C(18)	1.358(12)
Si(1)-C(7)	1.876(7)	C(13)-C(14)	1.420(12)
Si(2)-O(7)	1.585(5)	C(14)-C(15)	1.395(13)
Si(2)-O(6)	1.621(5)	C(15)-C(16)	1.443(16)
Si(2)-C(13)	1.858(8)	C(16)-C(17)	1.326(14)
Si(2)-C(19)	1.860(7)	C(17)-C(18)	1.406(12)
Si(3)-O(8)	1.588(5)	C(19)-C(20)	1.384(11)
Si(3)-O(9)	1.654(5)	C(19)-C(24)	1.405(10)
Si(3)-C(31)	1.865(7)	C(20)-C(21)	1.436(12)
Si(3)-C(25)	1.893(8)	C(21)-C(22)	1.387(13)
Si(4)-O(10)	1.580(5)	C(22)-C(23)	1.355(12)
Si(4)-O(9)	1.634(5)	C(23)-C(24)	1.395(10)
Si(4)-C(43)	1.866(7)	C(25)-C(30)	1.363(12)
Si(4)-C(37)	1.892(8)	C(25)-C(26)	1.371(12)
		C(26)-C(27)	1.390(13)
		C(27)-C(28)	1.353(16)
C(28)-C(29)	1.326(16)	C(64)-C(65)	1.367(16)
C(29)-C(30)	1.397(13)	C(65)-C(66)	1.398(13)
C(31)-C(32)	1.376(10)	C(67)-C(68)	1.318(11)
C(31)-C(36)	1.414(10)	C(67)-C(72)	1.336(12)
C(32)-C(33)	1.409(10)	C(68)-C(69)	1.407(15)
C(33)-C(34)	1.394(11)	C(69)-C(70)	1.348(15)
C(34)-C(35)	1.375(12)	C(70)-C(71)	1.301(13)

VII Anhang

C(35)-C(36)	1.407(11)	C(71)-C(72)	1.384(14)
C(37)-C(42)	1.359(10)	Co(2A)-Cl(1)	2.224(5)
C(37)-C(38)	1.396(10)	Co(2A)-Cl(3)	2.234(6)
C(38)-C(39)	1.380(12)	Co(2A)-Cl(2)	2.243(5)
C(39)-C(40)	1.344(12)	Co(2A)-Cl(4)	2.323(6)
C(40)-C(41)	1.345(11)	Co(2B)-Cl(2B)	2.136(17)
C(41)-C(42)	1.429(11)	Co(2B)-Cl(1B)	2.241(12)
C(43)-C(48)	1.370(11)	Co(2B)-Cl(3B)	2.347(13)
C(43)-C(44)	1.430(10)	Cl(2B)-Cl(3B)	2.54(4)
C(44)-C(45)	1.386(11)	N(1)-C(75)	1.44(2)
C(45)-C(46)	1.394(15)	N(1)-C(73)	1.540(14)
C(46)-C(47)	1.344(15)	N(1)-C(77)	1.538(15)
C(47)-C(48)	1.442(12)	C(73)-C(74)	1.410(16)
C(49)-C(54)	1.369(11)	C(75)-C(76)	1.275(18)
C(49)-C(50)	1.421(11)	C(77)-C(78)	1.408(17)
C(50)-C(51)	1.397(13)	N(2)-C(81)	1.38(2)
C(51)-C(52)	1.414(15)	N(2)-C(79)	1.497(15)
C(52)-C(53)	1.305(13)	N(2)-C(83)	1.537(16)
C(53)-C(54)	1.379(11)	C(79)-C(80)	1.366(17)
C(55)-C(56)	1.387(9)	C(81)-C(82)	1.31(2)
C(55)-C(60)	1.398(9)	C(83)-C(84)	1.373(18)
C(56)-C(57)	1.393(10)	N(3)-C(87)	1.43(2)
C(57)-C(58)	1.407(10)	N(3)-C(85)	1.515(19)
C(58)-C(59)	1.349(11)	N(3)-C(89)	1.538(19)
C(59)-C(60)	1.390(10)	C(85)-C(86)	1.39(2)
C(61)-C(66)	1.359(10)	C(87)-C(88)	1.27(2)
C(61)-C(62)	1.392(11)	C(89)-C(90)	1.40(2)
C(62)-C(63)	1.337(11)	C(91)-C(92)	1.369(14)
C(63)-C(64)	1.295(15)	C(91)-C(96)	1.362(13)
C(91)-C(97)	1.450(17)	O(11)-Al(1)-O(1)	109.8(2)
C(92)-C(93)	1.413(15)	O(5)-Al(1)-O(1)	112.6(2)
C(93)-C(94)	1.421(14)	O(2)-Al(1)-O(1)	98.9(2)
C(94)-C(95)	1.371(14)	O(7)-Al(2)-O(8)	109.6(2)
C(95)-C(96)	1.351(13)	O(7)-Al(2)-O(3)	110.5(2)
C(98)-C(99)	1.371(18)	O(8)-Al(2)-O(3)	114.3(2)
C(98)-C(103)	1.39(2)	O(7)-Al(2)-O(1)	110.3(2)
C(99)-C(100)	1.435(17)	O(8)-Al(2)-O(1)	112.6(2)
C(100)-C(101)	1.421(18)	O(3)-Al(2)-O(1)	99.2(2)
C(101)-C(102)	1.382(19)	O(10)-Al(3)-O(13)	109.7(2)

VII Anhang

C(102)-C(103)	1.36(2)	O(10)-Al(3)-O(4)	110.8(2)
C(104)-C(106)	1.37(2)	O(13)-Al(3)-O(4)	114.1(2)
C(104)-C(105)	1.58(3)	O(10)-Al(3)-O(1)	109.4(2)
C(105)-C(106)#2	1.39(3)	O(13)-Al(3)-O(1)	112.8(2)
C(106)-C(105)#2	1.39(3)	O(4)-Al(3)-O(1)	99.7(2)
C(107)-C(108)	1.28(2)	O(5)-Si(1)-O(6)	111.3(2)
C(108)-C(109)	1.76(2)	O(5)-Si(1)-C(1)	111.2(3)
		O(6)-Si(1)-C(1)	104.8(3)
O(4)-Co(1)-O(4)#1	180.0(2)	O(5)-Si(1)-C(7)	110.9(3)
O(4)-Co(1)-O(3)#1	88.94(16)	O(6)-Si(1)-C(7)	107.0(3)
O(4)#1-Co(1)-O(3)#1	91.06(16)	C(1)-Si(1)-C(7)	111.5(3)
O(4)-Co(1)-O(3)	91.06(16)	O(7)-Si(2)-O(6)	111.9(2)
O(4)#1-Co(1)-O(3)	88.94(16)	O(7)-Si(2)-C(13)	108.8(3)
O(3)#1-Co(1)-O(3)	179.998(1)	O(6)-Si(2)-C(13)	106.8(3)
O(4)-Co(1)-O(2)	90.14(16)	O(7)-Si(2)-C(19)	113.5(3)
O(4)#1-Co(1)-O(2)	89.86(16)	O(6)-Si(2)-C(19)	105.7(3)
O(3)#1-Co(1)-O(2)	89.52(17)	C(13)-Si(2)-C(19)	109.9(3)
O(3)-Co(1)-O(2)	90.47(17)	O(8)-Si(3)-O(9)	113.4(3)
O(4)-Co(1)-O(2)#1	89.86(16)	O(8)-Si(3)-C(31)	110.1(3)
O(4)#1-Co(1)-O(2)#1	90.14(16)	O(9)-Si(3)-C(31)	107.1(3)
O(3)#1-Co(1)-O(2)#1	90.48(17)	O(8)-Si(3)-C(25)	111.2(3)
O(3)-Co(1)-O(2)#1	89.53(17)	O(9)-Si(3)-C(25)	104.0(3)
O(2)-Co(1)-O(2)#1	180.0	C(31)-Si(3)-C(25)	110.8(3)
O(11)-Al(1)-O(5)	108.3(2)	O(10)-Si(4)-O(9)	110.2(2)
O(11)-Al(1)-O(2)	111.8(2)	O(10)-Si(4)-C(43)	113.0(3)
O(5)-Al(1)-O(2)	115.1(2)	O(9)-Si(4)-C(43)	107.3(3)
O(10)-Si(4)-C(37)	108.8(3)	C(6)-C(5)-C(4)	118.8(10)
O(9)-Si(4)-C(37)	109.3(3)	C(5)-C(6)-C(1)	122.9(10)
C(43)-Si(4)-C(37)	108.0(3)	C(12)-C(7)-C(8)	116.8(7)
O(13)-Si(5)-O(12)	111.8(2)	C(12)-C(7)-Si(1)	121.1(5)
O(13)-Si(5)-C(55)	110.3(3)	C(8)-C(7)-Si(1)	122.2(6)
O(12)-Si(5)-C(55)	108.5(3)	C(9)-C(8)-C(7)	120.4(8)
O(13)-Si(5)-C(49)	108.9(3)	C(10)-C(9)-C(8)	121.0(7)
O(12)-Si(5)-C(49)	107.3(3)	C(9)-C(10)-C(11)	121.1(8)
C(55)-Si(5)-C(49)	109.9(3)	C(12)-C(11)-C(10)	118.6(9)
O(11)-Si(6)-O(12)	111.3(2)	C(11)-C(12)-C(7)	122.1(7)
O(11)-Si(6)-C(61)	112.5(3)	C(18)-C(13)-C(14)	116.8(8)
O(12)-Si(6)-C(61)	107.9(3)	C(18)-C(13)-Si(2)	123.0(6)
O(11)-Si(6)-C(67)	109.2(3)	C(14)-C(13)-Si(2)	120.1(8)

VII Anhang

O(12)-Si(6)-C(67)	108.4(3)	C(15)-C(14)-C(13)	121.8(11)
C(61)-Si(6)-C(67)	107.3(3)	C(14)-C(15)-C(16)	117.3(10)
Al(1)-O(1)-Al(3)	114.7(2)	C(17)-C(16)-C(15)	120.6(10)
Al(1)-O(1)-Al(2)	116.0(2)	C(16)-C(17)-C(18)	120.0(11)
Al(3)-O(1)-Al(2)	114.4(2)	C(13)-C(18)-C(17)	123.0(9)
Al(1)-O(2)-Co(1)	121.7(2)	C(20)-C(19)-C(24)	117.3(7)
Al(2)-O(3)-Co(1)	122.1(2)	C(20)-C(19)-Si(2)	121.6(6)
Al(3)-O(4)-Co(1)	120.9(2)	C(24)-C(19)-Si(2)	121.0(6)
Si(1)-O(5)-Al(1)	157.8(3)	C(19)-C(20)-C(21)	121.2(8)
Si(2)-O(6)-Si(1)	135.4(3)	C(22)-C(21)-C(20)	118.6(10)
Si(2)-O(7)-Al(2)	174.5(3)	C(23)-C(22)-C(21)	120.8(8)
Si(3)-O(8)-Al(2)	157.9(3)	C(22)-C(23)-C(24)	120.6(8)
Si(4)-O(9)-Si(3)	131.8(3)	C(23)-C(24)-C(19)	121.5(8)
Si(4)-O(10)-Al(3)	176.4(3)	C(30)-C(25)-C(26)	117.6(8)
Si(6)-O(11)-Al(1)	171.5(3)	C(30)-C(25)-Si(3)	122.2(7)
Si(6)-O(12)-Si(5)	131.3(3)	C(26)-C(25)-Si(3)	120.2(7)
Si(5)-O(13)-Al(3)	157.3(3)	C(25)-C(26)-C(27)	122.7(11)
C(2)-C(1)-C(6)	117.3(8)	C(28)-C(27)-C(26)	118.2(11)
C(2)-C(1)-Si(1)	122.0(6)	C(29)-C(28)-C(27)	119.8(10)
C(6)-C(1)-Si(1)	120.6(7)	C(28)-C(29)-C(30)	122.7(12)
C(1)-C(2)-C(3)	121.0(9)	C(25)-C(30)-C(29)	118.9(10)
C(4)-C(3)-C(2)	118.6(10)	C(32)-C(31)-C(36)	116.4(7)
C(5)-C(4)-C(3)	121.3(10)	C(32)-C(31)-Si(3)	121.1(5)
C(36)-C(31)-Si(3)	122.5(6)	C(58)-C(59)-C(60)	119.4(7)
C(31)-C(32)-C(33)	123.5(7)	C(59)-C(60)-C(55)	122.3(7)
C(34)-C(33)-C(32)	119.0(8)	C(66)-C(61)-C(62)	115.6(7)
C(35)-C(34)-C(33)	118.9(8)	C(66)-C(61)-Si(6)	124.3(6)
C(34)-C(35)-C(36)	121.5(8)	C(62)-C(61)-Si(6)	120.1(6)
C(35)-C(36)-C(31)	120.6(8)	C(63)-C(62)-C(61)	122.9(9)
C(42)-C(37)-C(38)	116.8(7)	C(64)-C(63)-C(62)	121.3(11)
C(42)-C(37)-Si(4)	122.3(6)	C(63)-C(64)-C(65)	120.0(10)
C(38)-C(37)-Si(4)	120.7(6)	C(64)-C(65)-C(66)	119.5(10)
C(39)-C(38)-C(37)	120.2(8)	C(61)-C(66)-C(65)	120.7(9)
C(40)-C(39)-C(38)	122.6(8)	C(68)-C(67)-C(72)	113.8(8)
C(39)-C(40)-C(41)	119.0(8)	C(68)-C(67)-Si(6)	123.6(7)
C(40)-C(41)-C(42)	119.5(8)	C(72)-C(67)-Si(6)	122.5(6)
C(37)-C(42)-C(41)	121.7(8)	C(67)-C(68)-C(69)	122.8(10)
C(48)-C(43)-C(44)	118.8(7)	C(70)-C(69)-C(68)	120.6(10)
C(48)-C(43)-Si(4)	122.2(6)	C(71)-C(70)-C(69)	117.1(10)

VII Anhang

C(44)-C(43)-Si(4)	118.9(6)	C(70)-C(71)-C(72)	120.8(11)
C(45)-C(44)-C(43)	121.0(9)	C(67)-C(72)-C(71)	124.5(9)
C(44)-C(45)-C(46)	119.1(9)	Cl(1)-Co(2A)-Cl(3)	110.4(2)
C(47)-C(46)-C(45)	121.0(9)	Cl(1)-Co(2A)-Cl(2)	102.5(2)
C(46)-C(47)-C(48)	121.0(10)	Cl(3)-Co(2A)-Cl(2)	113.6(3)
C(43)-C(48)-C(47)	119.1(9)	Cl(1)-Co(2A)-Cl(4)	120.7(2)
C(54)-C(49)-C(50)	117.2(7)	Cl(3)-Co(2A)-Cl(4)	106.8(3)
C(54)-C(49)-Si(5)	121.3(6)	Cl(2)-Co(2A)-Cl(4)	102.8(2)
C(50)-C(49)-Si(5)	121.4(6)	Cl(2B)-Co(2B)-Cl(1B)	118.5(7)
C(51)-C(50)-C(49)	119.5(9)	Cl(2B)-Co(2B)-Cl(3B)	68.9(11)
C(50)-C(51)-C(52)	118.5(10)	Cl(1B)-Co(2B)-Cl(3B)	110.4(6)
C(53)-C(52)-C(51)	121.6(9)	Co(2B)-Cl(2B)-Cl(3B)	59.5(7)
C(52)-C(53)-C(54)	120.0(10)	Co(2B)-Cl(3B)-Cl(2B)	51.6(7)
C(49)-C(54)-C(53)	122.9(8)	C(75)-N(1)-C(73)	110.3(11)
C(56)-C(55)-C(60)	116.3(6)	C(75)-N(1)-C(77)	106.2(11)
C(56)-C(55)-Si(5)	121.1(5)	C(73)-N(1)-C(77)	109.2(10)
C(60)-C(55)-Si(5)	122.6(5)	C(74)-C(73)-N(1)	112.7(13)
C(55)-C(56)-C(57)	123.1(7)	C(76)-C(75)-N(1)	121.7(18)
C(56)-C(57)-C(58)	117.3(7)	C(78)-C(77)-N(1)	112.4(12)
C(59)-C(58)-C(57)	121.6(7)	C(81)-N(2)-C(79)	113.6(13)
C(81)-N(2)-C(83)	108.0(13)	C(91)-C(92)-C(93)	123.3(13)
C(79)-N(2)-C(83)	107.9(12)	C(92)-C(93)-C(94)	113.7(13)
C(80)-C(79)-N(2)	118.2(12)	C(95)-C(94)-C(93)	123.5(12)
C(82)-C(81)-N(2)	116(2)	C(96)-C(95)-C(94)	118.1(13)
C(84)-C(83)-N(2)	114.6(14)	C(95)-C(96)-C(91)	123.0(12)
C(87)-N(3)-C(85)	104.6(18)	C(99)-C(98)-C(103)	112(2)
C(87)-N(3)-C(89)	104.1(18)	C(98)-C(99)-C(100)	137(2)
C(85)-N(3)-C(89)	111.0(18)	C(99)-C(100)-C(101)	106.8(17)
C(86)-C(85)-N(3)	112.5(19)	C(102)-C(101)-C(100)	117.9(19)
C(88)-C(87)-N(3)	116(3)	C(103)-C(102)-C(101)	130(2)
C(90)-C(89)-N(3)	112(2)	C(102)-C(103)-C(98)	116(2)
C(92)-C(91)-C(96)	118.3(12)	C(106)-C(104)-C(105)	127.6(17)
C(92)-C(91)-C(97)	116.1(16)	C(106)#2-C(105)-C(104)	103.1(19)
C(96)-C(91)-C(97)	125.6(15)	C(104)-C(106)-C(105)#2	129(2)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:		C(107)-C(108)-C(109)	122.8(17)

#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+2

VII Anhang

Tabelle 19: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3013a. Der anisotropische Exponentenfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Co(1)	18(1)	25(1)	24(1)	-11(1)	2(1)	-11(1)
Al(1)	19(1)	27(1)	27(1)	-13(1)	3(1)	-12(1)
Al(2)	20(1)	30(1)	25(1)	-11(1)	0(1)	-12(1)
Al(3)	20(1)	26(1)	26(1)	-11(1)	1(1)	-11(1)
Si(1)	24(1)	43(1)	43(1)	-26(1)	6(1)	-18(1)
Si(2)	28(1)	51(1)	37(1)	-25(1)	4(1)	-19(1)
Si(3)	30(1)	33(1)	38(1)	-8(1)	-3(1)	-12(1)
Si(4)	29(1)	31(1)	40(1)	-13(1)	1(1)	-15(1)
Si(5)	28(1)	38(1)	32(1)	-18(1)	5(1)	-15(1)
Si(6)	30(1)	36(1)	30(1)	-12(1)	3(1)	-17(1)
O(1)	17(2)	26(3)	21(2)	-8(2)	0(2)	-9(2)
O(2)	23(2)	33(3)	41(3)	-16(2)	3(2)	-16(2)
O(3)	23(2)	35(3)	30(3)	-14(2)	-3(2)	-10(2)
O(4)	20(2)	35(3)	35(3)	-21(2)	7(2)	-11(2)
O(5)	29(3)	40(3)	36(3)	-17(2)	1(2)	-19(2)
O(6)	30(3)	57(3)	45(3)	-37(3)	10(2)	-25(2)
O(7)	39(3)	48(3)	34(3)	-22(2)	6(2)	-24(2)
O(8)	30(3)	35(3)	31(3)	-10(2)	-1(2)	-9(2)
O(9)	35(3)	32(3)	45(3)	-7(2)	-5(2)	-19(2)
O(10)	36(3)	32(3)	38(3)	-14(2)	-1(2)	-17(2)
O(11)	36(3)	35(3)	28(3)	-13(2)	7(2)	-19(2)
O(12)	33(3)	39(3)	28(3)	-16(2)	5(2)	-13(2)
O(13)	28(3)	39(3)	35(3)	-20(2)	7(2)	-17(2)
C(1)	27(4)	42(5)	69(6)	-33(5)	5(4)	-16(4)
C(2)	74(7)	45(6)	101(8)	-36(6)	33(6)	-25(5)
C(3)	91(9)	56(7)	138(11)	-34(7)	57(8)	-41(6)
C(4)	60(7)	43(7)	210(15)	-68(9)	44(8)	-26(5)
C(5)	61(7)	83(9)	172(13)	-86(9)	29(7)	-39(6)
C(6)	39(5)	61(6)	119(8)	-63(6)	8(5)	-24(4)
C(7)	33(4)	44(5)	40(4)	-24(4)	6(3)	-22(4)
C(8)	34(5)	53(5)	51(5)	-22(4)	-1(4)	-24(4)
C(9)	22(5)	59(6)	64(6)	-13(5)	-4(4)	-16(4)
C(10)	26(5)	54(6)	73(6)	-11(5)	-7(4)	1(4)
C(11)	37(5)	45(6)	75(6)	-21(5)	1(4)	-13(4)

VII Anhang

C(12)	33(5)	44(5)	54(5)	-17(4)	2(4)	-19(4)
C(13)	43(5)	73(7)	38(5)	-36(5)	5(4)	-24(5)
C(14)	103(9)	92(9)	54(7)	-37(6)	-5(6)	-28(7)
C(15)	96(9)	132(12)	55(7)	-45(7)	-8(6)	-40(8)
C(16)	120(10)	97(10)	46(7)	-35(7)	-20(6)	5(8)
C(17)	106(9)	68(8)	61(7)	-21(6)	-30(6)	-12(6)
C(18)	94(8)	65(7)	47(6)	-26(5)	-16(5)	-16(6)
C(19)	33(4)	53(6)	42(5)	-28(4)	7(4)	-20(4)
C(20)	33(5)	54(6)	97(7)	-31(5)	16(5)	-21(4)
C(21)	61(7)	52(6)	117(9)	-43(6)	13(6)	-13(5)
C(22)	36(5)	85(8)	76(7)	-49(6)	14(5)	-19(5)
C(23)	35(5)	77(7)	52(5)	-41(5)	9(4)	-26(5)
C(24)	33(5)	58(5)	44(5)	-31(4)	6(4)	-20(4)
C(25)	42(5)	50(6)	39(5)	-11(4)	-9(4)	-14(4)
C(26)	108(9)	64(7)	50(7)	-5(5)	-4(6)	-41(6)
C(27)	102(9)	107(10)	41(7)	-8(6)	-15(6)	-45(8)
C(28)	90(9)	127(12)	36(6)	21(7)	-16(6)	-55(8)
C(29)	154(12)	92(10)	65(8)	18(7)	-20(8)	-73(9)
C(30)	107(8)	69(7)	45(6)	16(5)	-7(5)	-60(6)
C(31)	33(4)	33(4)	41(5)	-9(4)	-1(4)	-16(4)
C(32)	18(4)	52(5)	55(6)	-17(4)	-3(4)	-7(4)
C(33)	45(5)	52(6)	65(6)	-30(5)	13(5)	-24(4)
C(34)	34(5)	55(6)	78(7)	-27(5)	13(5)	-15(5)
C(35)	27(5)	66(7)	84(8)	-24(6)	-12(5)	1(4)
C(36)	42(5)	45(5)	59(6)	-17(4)	0(4)	-9(4)
C(37)	35(5)	28(4)	50(5)	-11(4)	-3(4)	-11(4)
C(38)	44(5)	50(6)	96(7)	-47(5)	30(5)	-25(4)
C(39)	61(6)	66(7)	105(8)	-52(6)	42(6)	-36(5)
C(40)	79(7)	48(6)	75(7)	-39(5)	36(6)	-27(5)
C(41)	79(7)	51(6)	66(6)	-39(5)	13(5)	-28(5)
C(42)	56(5)	42(5)	56(5)	-23(4)	4(4)	-20(4)
C(43)	36(5)	33(5)	70(6)	-30(4)	12(4)	-20(4)
C(44)	36(5)	41(5)	96(7)	-33(5)	-6(5)	-15(4)
C(45)	30(5)	38(6)	155(10)	-51(6)	2(6)	-14(4)
C(46)	38(6)	67(8)	195(14)	-74(9)	34(8)	-25(6)
C(47)	74(8)	59(7)	125(10)	-40(7)	52(7)	-46(6)
C(48)	43(5)	64(6)	63(6)	-29(5)	21(4)	-32(4)
C(49)	36(4)	46(5)	40(5)	-22(4)	4(4)	-16(4)
C(50)	119(8)	77(7)	36(5)	-30(5)	14(5)	-57(6)

VII Anhang

C(51)	234(15)	121(11)	44(6)	-58(7)	31(8)	-99(11)
C(52)	246(16)	100(10)	74(9)	-66(8)	33(9)	-97(11)
C(53)	150(10)	74(7)	57(7)	-42(6)	33(6)	-72(7)
C(54)	70(6)	63(6)	58(6)	-40(5)	25(5)	-37(5)
C(55)	29(4)	38(5)	43(5)	-21(4)	7(3)	-17(3)
C(56)	27(4)	67(6)	54(5)	-40(5)	14(4)	-27(4)
C(57)	40(5)	68(6)	59(6)	-37(5)	4(4)	-25(4)
C(58)	23(4)	61(6)	76(6)	-37(5)	2(4)	-16(4)
C(59)	33(5)	91(8)	87(7)	-66(6)	17(5)	-24(5)
C(60)	37(5)	68(6)	71(6)	-51(5)	14(4)	-25(4)
C(61)	36(4)	42(5)	31(4)	-5(4)	1(3)	-21(4)
C(62)	36(5)	48(6)	44(5)	-8(4)	1(4)	-9(4)
C(63)	44(6)	74(8)	60(7)	-6(6)	5(5)	-16(5)
C(64)	42(7)	98(10)	84(9)	5(7)	-16(6)	-28(7)
C(65)	80(8)	105(10)	85(8)	-36(7)	-24(7)	-45(7)
C(66)	53(6)	70(7)	58(6)	-26(5)	-12(5)	-27(5)
C(67)	43(5)	48(5)	29(4)	-8(4)	4(4)	-29(4)
C(68)	242(16)	193(15)	36(6)	12(7)	-18(8)	-196(14)
C(69)	171(13)	147(13)	49(7)	27(7)	-8(7)	-128(11)
C(70)	94(8)	79(8)	83(9)	-2(6)	-19(6)	-67(7)
C(71)	213(15)	172(14)	47(7)	-11(8)	6(8)	-167(13)
C(72)	177(13)	153(12)	50(7)	13(7)	-26(7)	-144(11)
Co(2A)	70(2)	70(2)	53(2)	-20(1)	6(1)	-40(2)
Cl(1)	105(4)	93(4)	72(3)	-71(3)	12(3)	-14(3)
Cl(2)	55(3)	55(3)	79(3)	-27(2)	37(2)	-23(2)
Cl(3)	88(4)	106(5)	108(5)	-75(5)	-22(4)	-13(4)
Cl(4)	170(7)	80(4)	84(4)	-28(3)	34(4)	-81(4)
Co(2B)	143(8)	41(4)	10(3)	-4(3)	-9(4)	-14(4)
Cl(1B)	102(11)	35(7)	46(7)	7(5)	-1(7)	-14(7)
Cl(2B)	37(8)	16(7)	460(40)	2(13)	-65(14)	-2(6)
Cl(3B)	170(17)	52(8)	45(8)	-12(6)	75(10)	-29(10)
N(1)	31(7)	51(9)	38(7)	21(6)	-8(6)	-38(6)
C(73)	38(10)	59(12)	60(11)	28(9)	-22(8)	-37(9)
C(74)	62(12)	94(15)	61(12)	-35(11)	10(9)	-56(11)
C(75)	90(15)	130(20)	33(11)	4(11)	6(10)	-96(15)
C(76)	81(15)	68(15)	70(14)	6(11)	-17(12)	-32(12)
C(77)	30(9)	59(12)	51(10)	-16(9)	18(8)	-29(8)
C(78)	24(8)	74(12)	36(9)	-32(9)	5(7)	-29(8)
N(2)	64(10)	40(9)	60(11)	-19(8)	-18(8)	-22(7)

VII Anhang

C(79)	35(9)	43(11)	58(11)	-27(9)	14(8)	-13(8)
C(80)	25(9)	88(15)	60(11)	-43(11)	9(8)	-22(9)
C(81)	90(20)	290(50)	53(17)	80(20)	-69(15)	-110(30)
C(82)	260(40)	64(16)	88(19)	-31(14)	60(20)	-80(20)
C(83)	37(11)	42(11)	86(15)	20(10)	-18(10)	-20(9)
C(84)	120(20)	69(15)	68(14)	25(11)	-71(14)	-54(14)
N(3)	112(17)	80(14)	29(11)	35(9)	-30(11)	-22(12)
C(85)	74(18)	160(30)	220(40)	-140(30)	30(20)	-38(19)
C(86)	140(30)	170(40)	72(19)	-10(20)	-14(19)	60(30)
C(87)	240(60)	300(60)	100(30)	140(40)	100(40)	200(50)
C(88)	570(80)	80(20)	54(19)	-31(17)	60(30)	-20(40)
C(89)	180(30)	1140(160)	210(40)	-400(70)	180(30)	-400(70)
C(90)	910(120)	160(30)	52(18)	70(19)	-210(40)	-330(60)
C(91)	82(9)	87(11)	106(10)	-38(8)	-37(8)	-15(8)
C(92)	132(14)	120(14)	113(12)	-16(9)	-55(11)	-56(12)
C(93)	81(10)	106(13)	165(15)	-39(11)	-27(9)	-22(9)
C(94)	108(12)	92(12)	112(11)	-39(9)	-49(9)	4(9)
C(95)	88(9)	124(13)	86(9)	-47(8)	-13(8)	-33(10)
C(96)	76(8)	86(9)	90(9)	-44(8)	-23(6)	-13(7)
C(97)	194(17)	112(14)	168(15)	-71(12)	-26(12)	-25(12)
C(98)	58(17)	230(40)	980(120)	-90(60)	-80(40)	-30(20)
C(99)	77(11)	370(50)	131(16)	-140(20)	1(13)	-20(20)
C(100)	52(10)	123(18)	580(60)	-90(30)	-40(30)	-30(10)
C(101)	97(15)	570(70)	250(20)	-280(40)	11(16)	-110(30)
C(102)	170(40)	400(60)	880(100)	-400(70)	-90(40)	-60(30)
C(103)	40(30)	850(160)	1700(300)	-400(170)	100(70)	0(70)

Tabelle 20: Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) für sh3013a.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2001	3239	5757	89
H(3)	1919	1915	6183	120
H(4)	2088	1358	5311	121
H(5)	2286	2111	4019	110
H(6)	2386	3383	3624	75

VII Anhang

H(8)	619	4715	4321	53
H(9)	-571	5868	3920	66
H(10)	-659	7230	3358	77
H(11)	452	7500	3189	67
H(12)	1655	6358	3595	53
H(14)	2881	4785	1823	101
H(15)	2310	5602	529	113
H(16)	2015	7106	-97	123
H(17)	2035	7742	634	104
H(18)	2648	6909	1900	87
H(20)	3883	3289	3469	75
H(21)	5127	2212	3559	95
H(22)	6196	2565	3281	76
H(23)	6039	3947	2849	58
H(24)	4829	5002	2767	50
H(26)	1866	8382	1645	96
H(27)	1700	9265	303	110
H(28)	1924	10487	-160	124
H(29)	2304	10799	682	139
H(30)	2538	9891	2023	97
H(32)	1702	7611	4538	56
H(33)	505	7826	5053	62
H(34)	-632	8881	4227	71
H(35)	-544	9624	2904	84
H(36)	657	9447	2402	65
H(38)	1884	8650	5080	69
H(39)	1460	9356	5836	85
H(40)	2163	9937	6090	78
H(41)	3292	9904	5511	72
H(42)	3751	9183	4733	60
H(44)	4794	7282	5124	67
H(45)	6040	7199	4839	85
H(46)	6236	8082	3582	114
H(47)	5235	8985	2628	101
H(48)	3971	9011	2871	66
H(50)	1925	5566	8460	83
H(51)	1642	6363	9159	139
H(52)	1857	7623	8605	145
H(53)	2161	8163	7373	97

VII Anhang

H(54)	2338	7455	6638	68
H(56)	1709	5705	5635	50
H(57)	517	5970	5130	61
H(58)	-603	6517	5700	61
H(59)	-531	6834	6685	73
H(60)	667	6526	7198	60
H(62)	4695	2776	7164	62
H(63)	5928	2126	7695	87
H(64)	6304	2492	8480	111
H(65)	5407	3506	8822	105
H(66)	4134	4246	8233	71
H(68)	2985	3019	8729	170
H(69)	2526	1950	9288	153
H(70)	2107	1547	8514	104
H(71)	2145	2236	7207	153
H(72)	2499	3366	6672	144
H(73A)	9684	5087	2291	81
H(73B)	9093	6057	2030	81
H(74A)	8649	6084	962	95
H(74B)	8514	5400	1771	95
H(74C)	9203	5093	1285	95
H(75A)	9114	6959	615	100
H(75B)	9554	7147	1113	100
H(76A)	10488	7012	334	130
H(76B)	9678	7819	-16	130
H(76C)	9893	7035	-203	130
H(77A)	10948	6126	1504	58
H(77B)	10378	6108	2177	58
H(78A)	10801	4699	2699	57
H(78B)	11535	4931	2574	57
H(78C)	11299	4679	1983	57
H(79A)	196	1783	3765	55
H(79B)	-272	1810	3115	55
H(80A)	150	423	3697	82
H(80B)	-217	786	4307	82
H(80C)	701	347	4316	82
H(81A)	1421	1089	2233	232
H(81B)	1156	422	2936	232
H(82A)	111	902	2390	204

VII Anhang

H(82B)	576	1176	1643	204
H(82C)	56	1857	1943	204
H(83A)	1545	1452	3763	86
H(83B)	1668	524	3913	86
H(84A)	2358	640	2898	144
H(84B)	2709	786	3507	144
H(84C)	2217	1585	2719	144
H(85A)	4744	1631	1272	158
H(85B)	4422	1747	2028	158
H(86A)	3373	1527	1627	291
H(86B)	4098	776	2239	291
H(86C)	4103	962	1345	291
H(87A)	4668	2936	852	523
H(87B)	3883	3776	534	523
H(88A)	3942	3885	1452	424
H(88B)	4718	3030	1780	424
H(88C)	3898	2982	1982	424
H(89A)	3141	2901	54	519
H(89B)	3680	3413	-191	519
H(90A)	4207	1664	393	544
H(90B)	4738	2186	128	544
H(90C)	4155	2327	-504	544
H(92)	8939	8617	1899	156
H(93)	7949	9771	2060	155
H(94)	8083	11096	1423	142
H(95)	9158	11213	790	122
H(96)	10099	10042	720	104
H(97A)	10500	8071	1795	247
H(97B)	10520	8605	877	247
H(97C)	9925	8162	1188	247
H(98)	6394	1769	361	602
H(99)	6348	476	971	247
H(100)	6268	-380	2291	332
H(101)	6167	357	3083	332
H(102)	6438	1534	2515	530
H(103)	6377	2376	1214	1197

7.2 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 3025

Tabelle 21: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh3025.

Identification code	sh3025	
Empirical formula	C122 H132 Al4 Cl2 Co2 N2 O18 Si8	
Formula weight	2435.70	
Temperature	122(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.3900(4) Å	$\alpha = 97.293(2)^\circ$.
	b = 15.2485(5) Å	$\beta = 93.222(2)^\circ$.
	c = 17.8686(6) Å	$\gamma = 93.868(2)^\circ$.
Volume	3064.72(18) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.320 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.486 mm ⁻¹	
F(000)	1274	
Crystal size	0.48 x 0.15 x 0.13 mm ³	
Theta range for data collection	1.35 to 27.39°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	49845	
Independent reflections	13515 [R(int) = 0.0503]	
Completeness to theta = 27.39°	97.0 %	
Absorption correction	None	
Max. and min. transmission	0.9387 and 0.8011	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13515 / 624 / 750	
Goodness-of-fit on F ²	1.022	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0836	
R indices (all data)	R1 = 0.0688, wR2 = 0.0959	
Largest diff. peak and hole	0.497 and -0.331 e.Å ⁻³	

Tabelle 22: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3025. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	8447(1)	10327(1)	10226(1)	15(1)
Cl(1)	6554(1)	10659(1)	10262(1)	26(1)
Al(2)	9816(1)	10875(1)	8867(1)	13(1)
Al(1)	9056(1)	8875(1)	8846(1)	13(1)
Si(1)	8804(1)	8675(1)	6985(1)	16(1)
Si(2)	9523(1)	10673(1)	7012(1)	17(1)
Si(3)	9736(1)	12921(1)	9508(1)	15(1)
Si(4)	7863(1)	7251(1)	9589(1)	15(1)
O(1)	9004(1)	10002(1)	9211(1)	14(1)
O(2)	8726(2)	9336(1)	10820(1)	17(1)
O(3)	9454(1)	11298(1)	10867(1)	17(1)
O(4)	8798(1)	8728(1)	7881(1)	19(1)
O(5)	9182(1)	9623(1)	6705(1)	20(1)
O(6)	9753(1)	10844(1)	7907(1)	19(1)
O(7)	9429(1)	11872(1)	9321(1)	17(1)
O(8)	9046(1)	6869(1)	9946(1)	19(1)
O(9)	8116(1)	8156(1)	9240(1)	17(1)
C(1)	7304(2)	8323(2)	6516(1)	18(1)
C(2)	6475(2)	8936(2)	6403(1)	23(1)
C(3)	5364(2)	8674(2)	6049(1)	29(1)
C(4)	5057(2)	7785(2)	5806(1)	31(1)
C(5)	5864(2)	7170(2)	5902(2)	33(1)
C(6)	6974(2)	7436(2)	6248(1)	26(1)
C(7)	9857(2)	7855(2)	6633(1)	22(1)
C(8)	10448(2)	7925(2)	5979(2)	36(1)
C(9)	11212(3)	7298(2)	5722(2)	50(1)
C(10)	11406(3)	6597(2)	6113(2)	51(1)
C(11)	10842(3)	6514(2)	6760(2)	43(1)
C(12)	10077(2)	7137(2)	7020(2)	31(1)
C(13)	8263(2)	11295(2)	6703(1)	21(1)
C(14)	7626(3)	11048(2)	6006(2)	34(1)
C(15)	6680(3)	11508(2)	5788(2)	47(1)
C(16)	6359(3)	12227(2)	6246(2)	45(1)
C(17)	6974(2)	12490(2)	6937(2)	39(1)

VII Anhang

C(18)	7903(2)	12024(2)	7161(2)	30(1)
C(19)	10888(2)	10983(2)	6540(1)	20(1)
C(20)	10850(3)	10945(2)	5753(1)	34(1)
C(21)	11855(3)	11131(2)	5379(2)	44(1)
C(22)	12921(3)	11359(2)	5779(2)	42(1)
C(23)	12986(2)	11408(2)	6558(2)	36(1)
C(24)	11975(2)	11226(2)	6932(1)	25(1)
C(25)	9906(2)	13417(2)	8610(1)	18(1)
C(26)	10633(2)	13042(2)	8067(1)	23(1)
C(27)	10741(2)	13373(2)	7383(2)	30(1)
C(28)	10127(3)	14085(2)	7227(2)	33(1)
C(29)	9394(2)	14466(2)	7749(2)	30(1)
C(30)	9287(2)	14128(2)	8433(1)	24(1)
C(31)	8541(2)	13438(1)	10035(1)	18(1)
C(32)	7347(2)	13211(2)	9802(1)	22(1)
C(33)	6454(2)	13646(2)	10150(1)	26(1)
C(34)	6731(2)	14314(2)	10750(2)	27(1)
C(35)	7893(2)	14542(2)	10999(1)	28(1)
C(36)	8787(2)	14107(2)	10644(1)	24(1)
C(37)	6844(2)	7456(1)	10372(1)	17(1)
C(38)	6107(2)	8158(2)	10403(1)	21(1)
C(39)	5355(2)	8307(2)	10984(1)	29(1)
C(40)	5319(2)	7760(2)	11541(1)	31(1)
C(41)	6033(2)	7064(2)	11525(1)	28(1)
C(42)	6783(2)	6909(2)	10942(1)	22(1)
C(43)	7184(2)	6361(2)	8842(1)	18(1)
C(44)	7107(2)	6475(2)	8079(1)	26(1)
C(45)	6616(3)	5797(2)	7532(2)	34(1)
C(46)	6190(2)	4996(2)	7739(2)	32(1)
C(47)	6265(2)	4871(2)	8488(2)	29(1)
C(48)	6762(2)	5543(2)	9032(1)	24(1)
N(1)	6127(2)	11616(2)	11880(1)	32(1)
C(49)	6681(2)	11236(2)	12542(2)	32(1)
C(50)	7765(3)	10798(2)	12345(2)	37(1)
C(51)	6684(3)	12517(2)	11807(2)	43(1)
C(52)	6282(3)	13253(2)	12362(2)	49(1)
C(53)	4808(3)	11606(2)	11883(2)	39(1)
C(54)	4223(3)	10670(2)	11683(2)	45(1)
C(55A)	7116(4)	5548(3)	4458(3)	57(1)

VII Anhang

C(56A)	6360(9)	4893(9)	4667(8)	43(1)
C(57A)	6654(4)	4437(3)	5249(3)	54(1)
C(58A)	7712(7)	4580(5)	5704(4)	68(2)
C(59A)	8484(6)	5261(5)	5479(4)	86(2)
C(60A)	8192(10)	5735(7)	4896(7)	79(2)
C(61A)	6774(9)	6013(6)	3788(5)	108(4)
C(55B)	7618(10)	5167(7)	5196(8)	57(1)
C(56B)	6590(20)	4880(20)	4760(20)	43(1)
C(57B)	6189(10)	5295(8)	4157(7)	54(1)
C(58B)	6808(18)	6080(14)	4014(10)	68(2)
C(59B)	7885(11)	6304(10)	4424(8)	86(2)
C(60B)	8310(20)	5899(18)	5018(17)	79(2)
C(61B)	7980(20)	4815(16)	5677(16)	108(4)

Tabelle 23: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh3025.

Co(1)-O(1)	1.9705(14)	C(3)-C(4)	1.385(4)
Co(1)-O(2)	1.9867(17)	C(4)-C(5)	1.377(4)
Co(1)-O(3)	2.0033(16)	C(5)-C(6)	1.387(3)
Co(1)-Cl(1)	2.2504(6)	C(7)-C(8)	1.393(3)
Al(2)-O(6)	1.7072(16)	C(7)-C(12)	1.396(4)
Al(2)-O(7)	1.7261(16)	C(8)-C(9)	1.388(4)
Al(2)-O(1)	1.7633(15)	C(9)-C(10)	1.372(5)
Al(2)-O(2)#1	1.7853(18)	C(10)-C(11)	1.369(5)
Al(1)-O(4)	1.7169(16)	C(11)-C(12)	1.387(4)
Al(1)-O(9)	1.7214(16)	C(13)-C(18)	1.393(3)
Al(1)-O(1)	1.7645(15)	C(13)-C(14)	1.400(3)
Al(1)-O(3)#1	1.7916(17)	C(14)-C(15)	1.389(4)
Si(1)-O(4)	1.5940(15)	C(15)-C(16)	1.367(4)
Si(1)-O(5)	1.6264(16)	C(16)-C(17)	1.383(4)
Si(1)-C(7)	1.867(2)	C(17)-C(18)	1.383(4)
Si(1)-C(1)	1.873(2)	C(19)-C(24)	1.392(3)
Si(2)-O(6)	1.5904(16)	C(19)-C(20)	1.397(3)
Si(2)-O(5)	1.6391(16)	C(20)-C(21)	1.389(4)
Si(2)-C(13)	1.869(2)	C(21)-C(22)	1.374(4)
Si(2)-C(19)	1.871(2)	C(22)-C(23)	1.382(4)
Si(3)-O(7)	1.6035(16)	C(23)-C(24)	1.393(3)
Si(3)-O(8)#1	1.6393(16)	C(25)-C(30)	1.392(3)
Si(3)-C(31)	1.860(2)	C(25)-C(26)	1.402(3)

VII Anhang

Si(3)-C(25)	1.873(2)	C(26)-C(27)	1.389(3)
Si(4)-O(9)	1.6003(16)	C(27)-C(28)	1.379(4)
Si(4)-O(8)	1.6328(16)	C(28)-C(29)	1.385(4)
Si(4)-C(43)	1.872(2)	C(29)-C(30)	1.395(3)
Si(4)-C(37)	1.877(2)	C(31)-C(36)	1.398(3)
O(2)-Al(2)#1	1.7853(18)	C(31)-C(32)	1.407(3)
O(3)-Al(1)#1	1.7915(17)	C(32)-C(33)	1.386(3)
O(8)-Si(3)#1	1.6394(16)	C(33)-C(34)	1.388(4)
C(1)-C(6)	1.396(3)	C(34)-C(35)	1.379(4)
C(1)-C(2)	1.397(3)	C(35)-C(36)	1.391(3)
C(2)-C(3)	1.392(3)	C(37)-C(42)	1.398(3)
		C(37)-C(38)	1.402(3)
		C(38)-C(39)	1.388(3)
C(39)-C(40)	1.378(4)	O(6)-Al(2)-O(7)	112.58(8)
C(40)-C(41)	1.378(4)	O(6)-Al(2)-O(1)	115.72(8)
C(41)-C(42)	1.391(3)	O(7)-Al(2)-O(1)	108.88(8)
C(43)-C(48)	1.394(3)	O(6)-Al(2)-O(2)#1	108.43(8)
C(43)-C(44)	1.395(3)	O(7)-Al(2)-O(2)#1	110.53(8)
C(44)-C(45)	1.394(3)	O(1)-Al(2)-O(2)#1	99.95(8)
C(45)-C(46)	1.386(4)	O(4)-Al(1)-O(9)	109.79(8)
C(46)-C(47)	1.375(4)	O(4)-Al(1)-O(1)	110.44(8)
C(47)-C(48)	1.387(3)	O(9)-Al(1)-O(1)	114.62(8)
N(1)-C(51)	1.498(4)	O(4)-Al(1)-O(3)#1	112.41(8)
N(1)-C(53)	1.502(4)	O(9)-Al(1)-O(3)#1	108.94(8)
N(1)-C(49)	1.508(3)	O(1)-Al(1)-O(3)#1	100.40(8)
C(49)-C(50)	1.481(4)	O(4)-Si(1)-O(5)	113.09(8)
C(51)-C(52)	1.513(4)	O(4)-Si(1)-C(7)	109.04(10)
C(53)-C(54)	1.524(4)	O(5)-Si(1)-C(7)	108.67(10)
C(55A)-C(56A)	1.376(9)	O(4)-Si(1)-C(1)	111.48(9)
C(55A)-C(60A)	1.410(9)	O(5)-Si(1)-C(1)	105.56(9)
C(55A)-C(61A)	1.512(10)	C(7)-Si(1)-C(1)	108.87(10)
C(56A)-C(57A)	1.362(9)	O(6)-Si(2)-O(5)	111.93(8)
C(57A)-C(58A)	1.404(9)	O(6)-Si(2)-C(13)	110.47(10)
C(58A)-C(59A)	1.429(9)	O(5)-Si(2)-C(13)	106.90(10)
C(59A)-C(60A)	1.378(11)	O(6)-Si(2)-C(19)	110.70(10)
C(55B)-C(61B)	1.14(3)	O(5)-Si(2)-C(19)	105.67(10)
C(55B)-C(56B)	1.385(14)	C(13)-Si(2)-C(19)	111.01(11)
C(55B)-C(60B)	1.405(15)	O(7)-Si(3)-O(8)#1	110.24(8)
C(56B)-C(57B)	1.383(17)	O(7)-Si(3)-C(31)	109.78(9)

VII Anhang

C(57B)-C(58B)	1.408(15)	O(8)#1-Si(3)-C(31)	107.09(9)
C(58B)-C(59B)	1.391(15)	O(7)-Si(3)-C(25)	109.96(9)
C(59B)-C(60B)	1.377(17)	O(8)#1-Si(3)-C(25)	109.91(9)
		C(31)-Si(3)-C(25)	109.82(10)
O(1)-Co(1)-O(2)	107.67(6)	O(9)-Si(4)-O(8)	113.63(8)
O(1)-Co(1)-O(3)	114.24(6)	O(9)-Si(4)-C(43)	110.43(9)
O(2)-Co(1)-O(3)	99.29(7)	O(8)-Si(4)-C(43)	106.47(9)
O(1)-Co(1)-Cl(1)	115.81(5)	O(9)-Si(4)-C(37)	108.64(9)
O(2)-Co(1)-Cl(1)	110.16(5)	O(8)-Si(4)-C(37)	107.35(9)
O(3)-Co(1)-Cl(1)	108.39(5)	C(43)-Si(4)-C(37)	110.25(10)
Al(2)-O(1)-Al(1)	123.53(8)	C(24)-C(19)-Si(2)	123.17(17)
Al(2)-O(1)-Co(1)	113.77(8)	C(20)-C(19)-Si(2)	119.80(19)
Al(1)-O(1)-Co(1)	119.97(8)	C(21)-C(20)-C(19)	121.5(3)
Al(2)#1-O(2)-Co(1)	120.96(9)	C(22)-C(21)-C(20)	120.3(3)
Al(1)#1-O(3)-Co(1)	119.93(9)	C(21)-C(22)-C(23)	119.6(3)
Si(1)-O(4)-Al(1)	169.18(11)	C(22)-C(23)-C(24)	119.9(3)
Si(1)-O(5)-Si(2)	142.73(10)	C(19)-C(24)-C(23)	121.6(2)
Si(2)-O(6)-Al(2)	169.89(11)	C(30)-C(25)-C(26)	117.4(2)
Si(3)-O(7)-Al(2)	147.10(10)	C(30)-C(25)-Si(3)	122.56(18)
Si(4)-O(8)-Si(3)#1	147.30(10)	C(26)-C(25)-Si(3)	119.95(17)
Si(4)-O(9)-Al(1)	150.54(11)	C(27)-C(26)-C(25)	121.3(2)
C(6)-C(1)-C(2)	116.9(2)	C(28)-C(27)-C(26)	120.0(2)
C(6)-C(1)-Si(1)	121.34(18)	C(27)-C(28)-C(29)	120.1(2)
C(2)-C(1)-Si(1)	121.75(18)	C(28)-C(29)-C(30)	119.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	121.7(2)	C(25)-C(30)-C(29)	121.6(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(2)	C(36)-C(31)-C(32)	117.1(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.6(2)	C(36)-C(31)-Si(3)	121.69(18)
C(4)-C(5)-C(6)	120.3(2)	C(32)-C(31)-Si(3)	121.09(17)
C(5)-C(6)-C(1)	121.7(2)	C(33)-C(32)-C(31)	121.5(2)
C(8)-C(7)-C(12)	117.2(2)	C(32)-C(33)-C(34)	119.9(2)
C(8)-C(7)-Si(1)	122.1(2)	C(35)-C(34)-C(33)	120.0(2)
C(12)-C(7)-Si(1)	120.67(19)	C(34)-C(35)-C(36)	119.9(2)
C(9)-C(8)-C(7)	121.1(3)	C(35)-C(36)-C(31)	121.6(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.3(3)	C(42)-C(37)-C(38)	117.5(2)
C(11)-C(10)-C(9)	119.9(3)	C(42)-C(37)-Si(4)	121.27(18)
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(3)	C(38)-C(37)-Si(4)	121.24(17)
C(11)-C(12)-C(7)	121.4(3)	C(39)-C(38)-C(37)	121.0(2)
C(18)-C(13)-C(14)	116.7(2)	C(40)-C(39)-C(38)	120.2(2)
C(18)-C(13)-Si(2)	121.43(18)	C(41)-C(40)-C(39)	120.1(2)

C(14)-C(13)-Si(2)	121.9(2)	C(40)-C(41)-C(42)	120.0(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.3(3)	C(41)-C(42)-C(37)	121.3(2)
C(16)-C(15)-C(14)	120.5(3)	C(48)-C(43)-C(44)	117.5(2)
C(15)-C(16)-C(17)	119.5(3)	C(48)-C(43)-Si(4)	120.61(18)
C(18)-C(17)-C(16)	120.0(3)	C(44)-C(43)-Si(4)	121.87(18)
C(17)-C(18)-C(13)	121.9(3)	C(45)-C(44)-C(43)	120.9(2)
C(24)-C(19)-C(20)	117.0(2)	C(46)-C(45)-C(44)	120.3(2)
C(47)-C(46)-C(45)	119.5(2)	C(57A)-C(56A)-C(55A)	121.7(6)
C(46)-C(47)-C(48)	120.2(2)	C(56A)-C(57A)-C(58A)	125.4(6)
C(47)-C(48)-C(43)	121.6(2)	C(57A)-C(58A)-C(59A)	112.0(6)
C(51)-N(1)-C(53)	112.1(2)	C(60A)-C(59A)-C(58A)	123.2(7)
C(51)-N(1)-C(49)	111.8(2)	C(59A)-C(60A)-C(55A)	121.6(7)
C(53)-N(1)-C(49)	113.2(2)	C(61B)-C(55B)-C(56B)	124.1(19)
C(50)-C(49)-N(1)	111.9(2)	C(61B)-C(55B)-C(60B)	116.6(19)
N(1)-C(51)-C(52)	114.0(3)	C(56B)-C(55B)-C(60B)	119.1(15)
N(1)-C(53)-C(54)	111.7(2)	C(57B)-C(56B)-C(55B)	123.2(15)
C(56A)-C(55A)-C(60A)	116.0(6)	C(56B)-C(57B)-C(58B)	118.7(13)
C(56A)-C(55A)-C(61A)	120.0(6)	C(59B)-C(58B)-C(57B)	116.0(15)
C(60A)-C(55A)-C(61A)	124.0(6)	C(60B)-C(59B)-C(58B)	125.9(15)
		C(59B)-C(60B)-C(55B)	116.3(15)

Symmetry transformations used to generate equivalent

atoms: #1 -x+2,-y+2,-z+2

Tabelle 24: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3025. Der anisotropische Exponentenfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Co(1)	13(1)	19(1)	12(1)	1(1)	1(1)	3(1)
Cl(1)	16(1)	40(1)	22(1)	0(1)	1(1)	9(1)
Al(2)	15(1)	13(1)	11(1)	1(1)	1(1)	0(1)
Al(1)	13(1)	14(1)	12(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
Si(1)	18(1)	17(1)	12(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
Si(2)	20(1)	19(1)	11(1)	3(1)	0(1)	-1(1)
Si(3)	14(1)	14(1)	16(1)	1(1)	0(1)	2(1)
Si(4)	12(1)	15(1)	17(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
O(1)	14(1)	15(1)	11(1)	2(1)	2(1)	0(1)

VII Anhang

O(2)	13(1)	17(1)	20(1)	2(1)	1(1)	-2(1)
O(3)	16(1)	15(1)	22(1)	4(1)	1(1)	2(1)
O(4)	24(1)	20(1)	13(1)	0(1)	1(1)	0(1)
O(5)	25(1)	22(1)	13(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
O(6)	24(1)	21(1)	13(1)	3(1)	0(1)	-3(1)
O(7)	18(1)	15(1)	18(1)	1(1)	2(1)	2(1)
O(8)	14(1)	18(1)	22(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
O(9)	16(1)	18(1)	18(1)	4(1)	1(1)	-2(1)
C(1)	21(1)	23(1)	11(1)	2(1)	2(1)	0(1)
C(2)	25(1)	28(1)	18(1)	1(1)	3(1)	1(1)
C(3)	23(1)	44(2)	22(1)	10(1)	2(1)	5(1)
C(4)	22(1)	47(2)	20(1)	6(1)	-5(1)	-10(1)
C(5)	35(2)	30(2)	30(1)	-2(1)	-5(1)	-9(1)
C(6)	27(1)	27(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(7)	19(1)	26(1)	18(1)	-6(1)	0(1)	1(1)
C(8)	31(2)	50(2)	27(1)	2(1)	4(1)	11(1)
C(9)	38(2)	73(2)	37(2)	-12(2)	12(1)	15(2)
C(10)	34(2)	49(2)	63(2)	-24(2)	2(2)	15(2)
C(11)	37(2)	26(2)	65(2)	-1(1)	-4(2)	9(1)
C(12)	30(2)	24(1)	39(2)	0(1)	2(1)	3(1)
C(13)	22(1)	22(1)	20(1)	9(1)	0(1)	-4(1)
C(14)	41(2)	36(2)	27(1)	8(1)	-10(1)	4(1)
C(15)	49(2)	51(2)	40(2)	18(2)	-21(2)	2(2)
C(16)	32(2)	44(2)	64(2)	25(2)	-6(2)	6(1)
C(17)	29(2)	31(2)	59(2)	6(1)	5(1)	8(1)
C(18)	23(1)	32(2)	33(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(19)	26(1)	18(1)	16(1)	1(1)	4(1)	-1(1)
C(20)	35(2)	48(2)	18(1)	5(1)	2(1)	-9(1)
C(21)	50(2)	61(2)	20(1)	9(1)	12(1)	-9(2)
C(22)	36(2)	56(2)	35(2)	6(1)	20(1)	-9(1)
C(23)	24(2)	43(2)	36(2)	-1(1)	6(1)	-5(1)
C(24)	27(1)	28(1)	20(1)	0(1)	5(1)	-1(1)
C(25)	16(1)	16(1)	21(1)	3(1)	-3(1)	-2(1)
C(26)	23(1)	21(1)	24(1)	2(1)	3(1)	1(1)
C(27)	36(2)	27(1)	28(1)	6(1)	11(1)	-2(1)
C(28)	42(2)	34(2)	26(1)	15(1)	2(1)	-1(1)
C(29)	31(2)	24(1)	37(2)	12(1)	-6(1)	4(1)
C(30)	20(1)	22(1)	29(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
C(31)	17(1)	14(1)	21(1)	3(1)	1(1)	2(1)

VII Anhang

C(32)	19(1)	22(1)	25(1)	1(1)	0(1)	1(1)
C(33)	16(1)	29(1)	34(1)	8(1)	3(1)	3(1)
C(34)	24(1)	26(1)	35(2)	7(1)	13(1)	11(1)
C(35)	32(2)	21(1)	29(1)	-4(1)	5(1)	5(1)
C(36)	19(1)	22(1)	28(1)	-3(1)	1(1)	1(1)
C(37)	12(1)	17(1)	19(1)	2(1)	-1(1)	-3(1)
C(38)	19(1)	23(1)	20(1)	4(1)	0(1)	1(1)
C(39)	24(1)	34(2)	30(1)	-1(1)	2(1)	8(1)
C(40)	20(1)	50(2)	22(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(41)	25(1)	38(2)	21(1)	10(1)	0(1)	-8(1)
C(42)	18(1)	24(1)	25(1)	7(1)	0(1)	-2(1)
C(43)	12(1)	18(1)	23(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(44)	30(1)	21(1)	27(1)	3(1)	-3(1)	0(1)
C(45)	45(2)	28(2)	26(1)	0(1)	-12(1)	2(1)
C(46)	32(2)	24(1)	33(2)	-7(1)	-13(1)	3(1)
C(47)	25(1)	16(1)	42(2)	2(1)	-3(1)	-3(1)
C(48)	23(1)	23(1)	26(1)	3(1)	-1(1)	-2(1)
N(1)	35(1)	37(1)	24(1)	3(1)	3(1)	11(1)
C(49)	34(2)	40(2)	25(1)	8(1)	1(1)	8(1)
C(50)	38(2)	42(2)	32(2)	7(1)	3(1)	5(1)
C(51)	62(2)	34(2)	34(2)	11(1)	7(2)	8(2)
C(52)	58(2)	40(2)	49(2)	3(2)	7(2)	11(2)
C(53)	38(2)	51(2)	30(2)	2(1)	5(1)	22(1)
C(54)	31(2)	65(2)	36(2)	-8(2)	1(1)	13(2)
C(55A)	43(3)	33(2)	96(4)	-3(2)	30(3)	7(2)
C(56A)	26(5)	38(2)	65(4)	1(2)	13(3)	2(3)
C(57A)	40(3)	61(3)	58(3)	-6(2)	13(2)	6(2)
C(58A)	77(5)	75(5)	50(3)	-12(3)	31(3)	4(3)
C(59A)	47(3)	106(5)	85(4)	-59(4)	5(3)	-10(3)
C(60A)	53(4)	50(5)	121(6)	-38(5)	42(3)	-19(3)
C(61A)	99(6)	79(5)	168(10)	58(6)	77(6)	29(4)
C(55B)	43(3)	33(2)	96(4)	-3(2)	30(3)	7(2)
C(56B)	26(5)	38(2)	65(4)	1(2)	13(3)	2(3)
C(57B)	40(3)	61(3)	58(3)	-6(2)	13(2)	6(2)
C(58B)	77(5)	75(5)	50(3)	-12(3)	31(3)	4(3)
C(59B)	47(3)	106(5)	85(4)	-59(4)	5(3)	-10(3)
C(60B)	53(4)	50(5)	121(6)	-38(5)	42(3)	-19(3)
C(61B)	99(6)	79(5)	168(10)	58(6)	77(6)	29(4)

7.3 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 3107

Tabelle 25: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh3107.

Identification code	sh3107	
Empirical formula	C ₆₈ H ₇₁ Al ₂ Fe O ₁₆ Si ₄ x C ₄ H ₁₀ O x ½ H ₂ O	
Formula weight	1448.54	
Temperature	122(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 25.4853(4) Å	α = 90°.
	b = 11.5758(2) Å	β = 108.4730(10)°.
	c = 25.7585(4) Å	γ = 90°.
Volume	7207.5(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.335 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.368 mm ⁻¹	
F(000)	3044	
Crystal size	0.28 x 0.17 x 0.04 mm ³	
Theta range for data collection	1.67 to 27.13°.	
Index ranges	-31 ≤ h ≤ 32, -14 ≤ k ≤ 14, -30 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	30637	
Independent reflections	7967 [R(int) = 0.0390]	
Completeness to theta = 27.13°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9854 and 0.9030	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7967 / 2 / 449	
Goodness-of-fit on F ²	1.020	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0449, wR2 = 0.1145	
R indices (all data)	R1 = 0.0680, wR2 = 0.1271	
Largest diff. peak and hole	0.885 and -0.512 e.Å ⁻³	

Tabelle 26: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3025. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Fe	10000	2858(1)	2500	19(1)
Al	9895(1)	2897(1)	1285(1)	10(1)
Si(1)	8752(1)	2844(1)	1597(1)	18(1)
Si(2)	11127(1)	2501(1)	2157(1)	18(1)
O(1)	10000	995(3)	2500	54(1)
O(2)	10000	4661(3)	2500	58(1)
O(3)	9411(1)	2913(1)	1701(1)	19(1)
O(4)	10467(1)	2699(1)	1947(1)	21(1)
O(5)	8647(1)	2592(2)	2178(1)	23(1)
O(6)	9839(1)	1256(2)	1186(1)	31(1)
O(7)	9292(1)	3094(1)	616(1)	25(1)
O(8)	10383(1)	2898(2)	855(1)	27(1)
O(9)	9956(1)	4552(1)	1346(1)	25(1)
C(1)	8384(1)	4219(2)	1323(1)	23(1)
C(2)	7932(1)	4554(3)	1483(1)	42(1)
C(3)	7648(1)	5578(3)	1302(2)	54(1)
C(4)	7807(1)	6290(2)	952(1)	38(1)
C(5)	8248(1)	5983(2)	784(1)	30(1)
C(6)	8535(1)	4961(2)	968(1)	25(1)
C(7)	8435(1)	1585(2)	1151(1)	22(1)
C(8)	8626(1)	471(2)	1319(1)	27(1)
C(9)	8418(1)	-491(2)	1002(1)	32(1)
C(10)	8009(1)	-364(2)	499(1)	32(1)
C(11)	7807(1)	725(2)	324(1)	33(1)
C(12)	8016(1)	1683(2)	650(1)	28(1)
C(13)	11495(1)	3641(2)	1895(1)	25(1)
C(14)	11801(1)	3437(3)	1545(1)	36(1)
C(15)	12065(1)	4337(3)	1364(1)	50(1)
C(16)	12035(1)	5435(3)	1537(2)	53(1)
C(17)	11741(2)	5662(3)	1887(2)	57(1)
C(18)	11470(1)	4774(2)	2064(1)	43(1)
C(19)	11329(1)	1041(2)	1978(1)	24(1)
C(20)	11700(1)	357(2)	2368(1)	34(1)
C(21)	11866(1)	-726(3)	2237(1)	43(1)

VII Anhang

C(22)	11662(1)	-1131(2)	1716(1)	44(1)
C(23)	11288(2)	-484(3)	1320(1)	54(1)
C(24)	11129(1)	597(3)	1449(1)	43(1)
C(25)	9606(1)	701(2)	746(1)	36(1)
C(26)	9254(1)	1198(2)	272(1)	39(1)
C(27)	9090(1)	2353(2)	236(1)	29(1)
C(28)	9722(2)	-576(3)	764(2)	57(1)
C(29)	8654(1)	2789(3)	-264(1)	37(1)
C(30)	10523(1)	3747(3)	612(1)	31(1)
C(31)	10410(1)	4897(2)	696(1)	37(1)
C(32)	10158(1)	5244(2)	1074(1)	31(1)
C(33)	10832(1)	3444(3)	224(1)	48(1)
C(34)	10118(2)	6500(2)	1197(1)	47(1)
O(10)	10000	7276(3)	2500	50(1)
C(35)	9514(2)	7977(3)	2343(2)	75(1)
C(36)	9021(1)	7216(3)	2175(1)	50(1)
O(11)	10294(1)	-353(3)	1903(4)	73(3)

Tabelle 27: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh3107.

Fe-O(2)	2.087(3)	C(9)-C(10)	1.388(4)
Fe-O(3)#1	2.1298(16)	C(10)-C(11)	1.382(4)
Fe-O(3)	2.1298(16)	C(11)-C(12)	1.392(4)
Fe-O(4)	2.1330(16)	C(13)-C(14)	1.385(4)
Fe-O(4)#1	2.1330(16)	C(13)-C(18)	1.389(4)
Fe-O(1)	2.156(3)	C(14)-C(15)	1.397(4)
Al-O(4)	1.8734(17)	C(15)-C(16)	1.356(5)
Al-O(3)	1.8743(17)	C(16)-C(17)	1.369(5)
Al-O(8)	1.9087(18)	C(17)-C(18)	1.392(4)
Al-O(6)	1.9164(18)	C(19)-C(20)	1.390(4)
Al-O(7)	1.9235(18)	C(19)-C(24)	1.393(4)
Al-O(9)	1.9246(17)	C(20)-C(21)	1.398(4)
Si(1)-O(3)	1.6151(17)	C(21)-C(22)	1.358(4)
Si(1)-O(5)	1.6284(17)	C(22)-C(23)	1.375(5)
Si(1)-C(1)	1.870(2)	C(23)-C(24)	1.388(4)
Si(1)-C(7)	1.873(2)	C(25)-C(26)	1.389(4)
Si(2)-O(4)	1.6140(17)	C(25)-C(28)	1.505(4)
Si(2)-O(5)#1	1.6295(17)	C(26)-C(27)	1.395(4)
Si(2)-C(19)	1.865(2)	C(27)-C(29)	1.497(4)
Si(2)-C(13)	1.865(3)	C(30)-C(31)	1.393(4)

VII Anhang

O(5)-Si(2)#1	1.6296(17)	C(30)-C(33)	1.498(4)
O(6)-C(25)	1.274(3)	C(31)-C(32)	1.384(4)
O(7)-C(27)	1.281(3)	C(32)-C(34)	1.499(4)
O(8)-C(30)	1.275(3)	O(10)-C(35)#1	1.428(4)
O(9)-C(32)	1.276(3)	O(10)-C(35)	1.428(4)
C(1)-C(6)	1.395(3)	C(35)-C(36)	1.484(5)
C(1)-C(2)	1.395(4)		
C(2)-C(3)	1.391(4)	O(2)-Fe-O(3)#1	88.29(4)
C(3)-C(4)	1.374(4)	O(2)-Fe-O(3)	88.29(4)
C(4)-C(5)	1.374(4)	O(3)#1-Fe-O(3)	176.57(9)
C(5)-C(6)	1.392(3)	O(2)-Fe-O(4)	94.93(4)
C(7)-C(12)	1.394(3)	O(3)#1-Fe-O(4)	106.05(6)
C(7)-C(8)	1.399(3)	O(3)-Fe-O(4)	74.25(6)
C(8)-C(9)	1.384(4)	O(2)-Fe-O(4)#1	94.93(4)
		O(3)#1-Fe-O(4)#1	74.25(6)
		O(3)-Fe-O(4)#1	106.05(6)
O(4)-Fe-O(4)#1	170.14(9)	Si(2)-O(4)-Al	138.56(10)
O(2)-Fe-O(1)	180.000(1)	Si(2)-O(4)-Fe	122.16(9)
O(3)#1-Fe-O(1)	91.71(4)	Al-O(4)-Fe	99.26(7)
O(3)-Fe-O(1)	91.71(4)	Si(1)-O(5)-Si(2)#1	150.76(12)
O(4)-Fe-O(1)	85.07(4)	C(25)-O(6)-Al	127.70(18)
O(4)#1-Fe-O(1)	85.07(4)	C(27)-O(7)-Al	128.29(17)
O(4)-Al-O(3)	86.71(7)	C(30)-O(8)-Al	128.24(17)
O(4)-Al-O(8)	93.83(8)	C(32)-O(9)-Al	128.07(17)
O(3)-Al-O(8)	179.24(8)	C(6)-C(1)-C(2)	116.6(2)
O(4)-Al-O(6)	90.22(8)	C(6)-C(1)-Si(1)	124.19(19)
O(3)-Al-O(6)	92.88(8)	C(2)-C(1)-Si(1)	119.2(2)
O(8)-Al-O(6)	87.64(8)	C(3)-C(2)-C(1)	121.9(3)
O(4)-Al-O(7)	178.26(8)	C(4)-C(3)-C(2)	120.1(3)
O(3)-Al-O(7)	91.56(7)	C(3)-C(4)-C(5)	119.5(3)
O(8)-Al-O(7)	87.89(8)	C(4)-C(5)-C(6)	120.4(3)
O(6)-Al-O(7)	89.63(8)	C(5)-C(6)-C(1)	121.5(2)
O(4)-Al-O(9)	91.61(8)	C(12)-C(7)-C(8)	116.8(2)
O(3)-Al-O(9)	89.67(7)	C(12)-C(7)-Si(1)	124.05(19)
O(8)-Al-O(9)	89.80(8)	C(8)-C(7)-Si(1)	119.15(18)
O(6)-Al-O(9)	176.94(8)	C(9)-C(8)-C(7)	121.9(2)
O(7)-Al-O(9)	88.62(7)	C(8)-C(9)-C(10)	120.0(2)
O(3)-Si(1)-O(5)	108.75(9)	C(11)-C(10)-C(9)	119.6(2)
O(3)-Si(1)-C(1)	113.09(10)	C(10)-C(11)-C(12)	119.8(2)

O(5)-Si(1)-C(1)	106.89(10)	C(11)-C(12)-C(7)	121.9(2)
O(3)-Si(1)-C(7)	111.37(10)	C(14)-C(13)-C(18)	117.1(2)
O(5)-Si(1)-C(7)	105.00(10)	C(14)-C(13)-Si(2)	124.4(2)
C(1)-Si(1)-C(7)	111.27(11)	C(18)-C(13)-Si(2)	118.5(2)
O(4)-Si(2)-O(5)#1	108.99(9)	C(13)-C(14)-C(15)	121.2(3)
O(4)-Si(2)-C(19)	112.70(10)	C(16)-C(15)-C(14)	120.4(3)
O(5)#1-Si(2)-C(19)	106.57(10)	C(15)-C(16)-C(17)	119.7(3)
O(4)-Si(2)-C(13)	111.65(10)	C(16)-C(17)-C(18)	120.3(3)
O(5)#1-Si(2)-C(13)	106.55(10)	C(13)-C(18)-C(17)	121.2(3)
C(19)-Si(2)-C(13)	110.07(11)	C(20)-C(19)-C(24)	116.8(2)
Si(1)-O(3)-Al	137.94(10)	C(20)-C(19)-Si(2)	121.1(2)
Si(1)-O(3)-Fe	122.41(9)	C(24)-C(19)-Si(2)	122.1(2)
Al-O(3)-Fe	99.34(7)	C(19)-C(20)-C(21)	121.6(3)
C(22)-C(21)-C(20)	119.9(3)	C(26)-C(27)-C(29)	120.4(2)
C(21)-C(22)-C(23)	120.2(3)	O(8)-C(30)-C(31)	123.9(2)
C(22)-C(23)-C(24)	120.0(3)	O(8)-C(30)-C(33)	115.7(3)
C(23)-C(24)-C(19)	121.5(3)	C(31)-C(30)-C(33)	120.4(3)
O(6)-C(25)-C(26)	124.2(2)	C(32)-C(31)-C(30)	123.4(2)
O(6)-C(25)-C(28)	115.8(3)	O(9)-C(32)-C(31)	124.2(2)
C(26)-C(25)-C(28)	120.0(3)	O(9)-C(32)-C(34)	115.2(3)
C(25)-C(26)-C(27)	123.5(3)	C(31)-C(32)-C(34)	120.6(3)
O(7)-C(27)-C(26)	123.4(3)	C(35)#1-O(10)-C(35)	110.7(4)
O(7)-C(27)-C(29)	116.2(2)	O(10)-C(35)-C(36)	108.9(3)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,y,-z+1/2

Tabelle 28: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3107. Der anisotropische Exponentenfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
Fe	17(1)	23(1)	16(1)	0	5(1)	0
Al	10(1)	10(1)	10(1)	2(1)	3(1)	1(1)
Si(1)	16(1)	21(1)	17(1)	1(1)	4(1)	1(1)
Si(2)	17(1)	20(1)	18(1)	1(1)	7(1)	2(1)
O(1)	50(2)	22(2)	72(2)	0	-6(2)	0
O(2)	94(3)	24(2)	62(3)	0	33(2)	0
O(3)	17(1)	23(1)	17(1)	0(1)	5(1)	0(1)

VII Anhang

O(4)	20(1)	24(1)	18(1)	2(1)	6(1)	3(1)
O(5)	17(1)	30(1)	21(1)	1(1)	6(1)	0(1)
O(6)	28(1)	21(1)	42(1)	4(1)	7(1)	2(1)
O(7)	27(1)	23(1)	24(1)	-2(1)	8(1)	1(1)
O(8)	27(1)	29(1)	26(1)	1(1)	9(1)	2(1)
O(9)	28(1)	22(1)	24(1)	1(1)	7(1)	1(1)
C(1)	19(1)	25(1)	22(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(2)	34(2)	43(2)	56(2)	18(2)	25(2)	15(1)
C(3)	44(2)	51(2)	78(3)	21(2)	35(2)	29(2)
C(4)	35(2)	29(2)	48(2)	5(1)	9(1)	13(1)
C(5)	32(2)	24(1)	31(1)	3(1)	5(1)	4(1)
C(6)	25(1)	24(1)	27(1)	0(1)	7(1)	4(1)
C(7)	21(1)	25(1)	20(1)	1(1)	7(1)	-3(1)
C(8)	26(1)	27(1)	23(1)	4(1)	2(1)	-4(1)
C(9)	37(2)	23(1)	31(2)	4(1)	5(1)	-3(1)
C(10)	34(2)	29(1)	28(1)	-3(1)	4(1)	-11(1)
C(11)	30(2)	37(2)	23(1)	1(1)	-2(1)	-5(1)
C(12)	28(1)	27(1)	25(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
C(13)	20(1)	30(1)	24(1)	7(1)	6(1)	1(1)
C(14)	33(2)	43(2)	40(2)	5(1)	21(1)	2(1)
C(15)	39(2)	72(2)	49(2)	17(2)	28(2)	-1(2)
C(16)	44(2)	54(2)	62(2)	27(2)	17(2)	-12(2)
C(17)	68(2)	32(2)	78(3)	13(2)	33(2)	-8(2)
C(18)	52(2)	28(2)	59(2)	6(1)	32(2)	-1(1)
C(19)	26(1)	24(1)	25(1)	1(1)	9(1)	5(1)
C(20)	39(2)	36(2)	28(1)	5(1)	13(1)	14(1)
C(21)	54(2)	37(2)	42(2)	16(1)	22(2)	24(2)
C(22)	59(2)	26(2)	56(2)	-2(1)	29(2)	13(1)
C(23)	65(2)	49(2)	42(2)	-17(2)	8(2)	22(2)
C(24)	50(2)	40(2)	32(2)	-6(1)	4(1)	23(1)
C(25)	36(2)	23(1)	51(2)	-5(1)	18(1)	2(1)
C(26)	52(2)	31(2)	34(2)	-13(1)	14(1)	-2(1)
C(27)	32(2)	33(2)	24(1)	-5(1)	12(1)	-2(1)
C(28)	53(2)	24(2)	91(3)	-9(2)	18(2)	3(1)
C(29)	43(2)	42(2)	22(1)	-2(1)	6(1)	-5(1)
C(30)	26(1)	46(2)	19(1)	3(1)	4(1)	-3(1)
C(31)	46(2)	36(2)	29(2)	8(1)	12(1)	-9(1)
C(32)	36(2)	25(1)	27(1)	6(1)	1(1)	-2(1)
C(33)	47(2)	69(2)	32(2)	3(2)	20(2)	-1(2)

VII Anhang

C(34)	72(2)	23(2)	41(2)	6(1)	11(2)	-3(2)
O(10)	45(2)	37(2)	64(2)	0	10(2)	0
C(35)	49(2)	50(2)	120(4)	14(2)	17(2)	3(2)
C(36)	45(2)	52(2)	46(2)	3(2)	6(2)	-2(2)

7.4 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 2683

Tabelle 29: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh2683.

Identification code	sh2683	
Empirical formula	C112 H108 Al4 In O18 Si8	
Formula weight	2189.44	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 19.9703(17) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 21.0495(17) Å	$\beta = 93.355(6)^\circ$.
	c = 26.166(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	10980.4(16) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.324 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.399 mm ⁻¹	
F(000)	4548	
Crystal size	0.55 x 0.46 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	1.41 to 33.15°.	
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 30, -32 ≤ k ≤ 32, -40 ≤ l ≤ 40	
Reflections collected	184707	
Independent reflections	20841 [R(int) = 0.0322]	
Completeness to theta = 33.15°	99.4 %	
Absorption correction	multiscan	
Max. and min. transmission	0.9081 and 0.8117	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	20841 / 0 / 662	
Goodness-of-fit on F ²	1.078	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0385, wR2 = 0.0938	
R indices (all data)	R1 = 0.0592, wR2 = 0.1091	
Largest diff. peak and hole	1.603 and -0.791 e.Å ⁻³	

Tabelle 30: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3025. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
In(1)	10000	3545(1)	2500	17(1)
Al(1)	9408(1)	2538(1)	1817(1)	16(1)
Al(2)	10946(1)	2305(1)	2057(1)	15(1)
Si(1)	8312(1)	3620(1)	1892(1)	18(1)
Si(2)	7990(1)	3426(1)	2996(1)	19(1)
Si(3)	9458(1)	1943(1)	689(1)	20(1)
Si(4)	10797(1)	1308(1)	1102(1)	20(1)
O(1)	9037(1)	3263(1)	1989(1)	18(1)
O(2)	10231(1)	2797(1)	1992(1)	16(1)
O(3)	10863(1)	1692(1)	1632(1)	22(1)
O(4)	9120(1)	2016(1)	2297(1)	19(1)
O(5)	10121(1)	1494(1)	754(1)	27(1)
O(6)	9256(1)	2251(1)	1219(1)	22(1)
O(7)	8037(1)	3803(1)	2448(1)	21(1)
O(8)	8329(1)	2736(1)	2974(1)	19(1)
C(1)	7689(1)	3086(1)	1553(1)	24(1)
C(2)	7376(1)	3261(1)	1083(1)	42(1)
C(3)	6857(1)	2896(1)	854(1)	57(1)
C(4)	6644(1)	2360(1)	1089(1)	49(1)
C(5)	6960(1)	2160(1)	1547(1)	44(1)
C(6)	7479(1)	2522(1)	1776(1)	34(1)
C(7)	8444(1)	4347(1)	1510(1)	27(1)
C(8)	7974(1)	4828(1)	1470(1)	60(1)
C(9)	8045(2)	5343(1)	1141(2)	72(1)
C(10)	8599(1)	5391(1)	860(1)	57(1)
C(11)	9065(1)	4925(1)	887(1)	43(1)
C(12)	8988(1)	4402(1)	1204(1)	33(1)
C(13)	7086(1)	3338(1)	3126(1)	25(1)
C(14)	6893(1)	3311(1)	3628(1)	35(1)
C(15)	6227(1)	3202(1)	3736(1)	47(1)
C(16)	5751(1)	3105(1)	3347(1)	56(1)
C(17)	5928(1)	3128(2)	2844(1)	64(1)
C(18)	6591(1)	3248(1)	2734(1)	45(1)
C(19)	8445(1)	3918(1)	3498(1)	26(1)

VII Anhang

C(20)	8767(1)	3641(1)	3927(1)	33(1)
C(21)	9088(1)	4005(1)	4313(1)	41(1)
C(22)	9083(2)	4649(1)	4281(1)	56(1)
C(23)	8785(2)	4939(1)	3855(1)	91(1)
C(24)	8476(2)	4576(1)	3462(1)	67(1)
C(25)	8747(1)	1441(1)	437(1)	24(1)
C(26)	8094(1)	1576(1)	565(1)	40(1)
C(27)	7555(1)	1217(2)	372(1)	55(1)
C(28)	7655(1)	718(1)	41(1)	50(1)
C(29)	8293(1)	580(1)	-99(1)	43(1)
C(30)	8835(1)	938(1)	99(1)	33(1)
C(31)	9635(1)	2592(1)	226(1)	23(1)
C(32)	9248(1)	3145(1)	211(1)	27(1)
C(33)	9356(1)	3629(1)	-135(1)	32(1)
C(34)	9853(1)	3569(1)	-480(1)	36(1)
C(35)	10242(1)	3027(1)	-475(1)	40(1)
C(36)	10137(1)	2544(1)	-123(1)	34(1)
C(37)	11531(1)	1462(1)	711(1)	25(1)
C(38)	11577(1)	1137(1)	245(1)	35(1)
C(39)	12135(1)	1201(1)	-44(1)	45(1)
C(40)	12648(1)	1604(1)	118(1)	46(1)
C(41)	12614(1)	1934(1)	571(1)	41(1)
C(42)	12062(1)	1860(1)	868(1)	30(1)
C(43)	10753(1)	431(1)	1236(1)	27(1)
C(44)	10330(1)	29(1)	945(1)	47(1)
C(45)	10336(1)	-621(1)	1043(1)	66(1)
C(46)	10766(1)	-868(1)	1430(1)	64(1)
C(47)	11189(1)	-466(1)	1720(1)	75(1)
C(48)	11183(1)	184(1)	1623(1)	56(1)
C(49)	10000	4545(1)	2500	41(1)
O(10)	8728(1)	874(1)	2113(1)	45(1)
C(50)	8129(2)	728(2)	1810(2)	85(1)
C(51A)	8409(5)	171(3)	1444(3)	68(2)
C(52A)	8890(4)	-156(3)	1825(3)	77(2)
C(51B)	8095(5)	106(4)	1661(5)	77(3)
C(52B)	8800(6)	66(5)	1487(5)	76(3)
C(53)	9219(2)	406(2)	2019(2)	92(1)
C(54)	4298(3)	1308(3)	2395(3)	120(2)
C(55)	4618(4)	1318(4)	2895(3)	151(3)

VII Anhang

C(56)	4705(3)	1324(3)	2018(2)	128(2)
C(57)	3536(6)	1306(8)	2264(5)	188(8)

Tabelle 31: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2683.

In(1)-C(49)	2.104(3)	C(1)-C(6)	1.400(3)
In(1)-O(2)	2.1300(10)	C(2)-C(3)	1.396(3)
In(1)-O(2)#1	2.1301(10)	C(3)-C(4)	1.363(4)
In(1)-O(1)	2.3524(11)	C(4)-C(5)	1.388(4)
In(1)-O(1)#1	2.3525(11)	C(5)-C(6)	1.393(3)
In(1)-Al(1)	2.9738(5)	C(7)-C(8)	1.381(3)
In(1)-Al(1)#1	2.9739(5)	C(7)-C(12)	1.392(3)
Al(1)-O(6)	1.6869(12)	C(8)-C(9)	1.396(3)
Al(1)-O(1)	1.7652(11)	C(9)-C(10)	1.369(4)
Al(1)-O(2)	1.7677(11)	C(10)-C(11)	1.351(4)
Al(1)-O(4)	1.7895(12)	C(11)-C(12)	1.392(3)
Al(2)-O(3)	1.7054(12)	C(13)-C(14)	1.389(3)
Al(2)-O(8)#1	1.7147(12)	C(13)-C(18)	1.396(3)
Al(2)-O(2)	1.7631(11)	C(14)-C(15)	1.397(3)
Al(2)-O(4)#1	1.8106(12)	C(15)-C(16)	1.367(4)
Si(1)-O(7)	1.6320(12)	C(16)-C(17)	1.384(4)
Si(1)-O(1)	1.6379(11)	C(17)-C(18)	1.393(3)
Si(1)-C(7)	1.8554(17)	C(19)-C(24)	1.389(3)
Si(1)-C(1)	1.8623(17)	C(19)-C(20)	1.389(3)
Si(2)-O(8)	1.6055(12)	C(20)-C(21)	1.393(3)
Si(2)-O(7)	1.6450(12)	C(21)-C(22)	1.357(4)
Si(2)-C(19)	1.8665(17)	C(22)-C(23)	1.375(4)
Si(2)-C(13)	1.8667(17)	C(23)-C(24)	1.398(4)
Si(3)-O(6)	1.6053(12)	C(25)-C(26)	1.393(3)
Si(3)-O(5)	1.6270(13)	C(25)-C(30)	1.398(2)
Si(3)-C(25)	1.8584(17)	C(26)-C(27)	1.386(3)
Si(3)-C(31)	1.8733(17)	C(27)-C(28)	1.384(4)
Si(4)-O(3)	1.6039(12)	C(28)-C(29)	1.376(4)
Si(4)-O(5)	1.6317(13)	C(29)-C(30)	1.393(3)
Si(4)-C(37)	1.8646(18)	C(31)-C(32)	1.397(2)
Si(4)-C(43)	1.8824	C(31)-C(36)	1.400(3)
O(4)-Al(2)#1	1.8106(12)	C(32)-C(33)	1.389(3)
O(8)-Al(2)#1	1.7147(12)	C(33)-C(34)	1.385(3)
C(1)-C(2)	1.395(2)	C(34)-C(35)	1.380(3)

VII Anhang

		C(35)-C(36)	1.396(3)
		C(37)-C(42)	1.395(3)
C(37)-C(38)	1.405(3)	O(2)-In(1)-Al(1)	35.95(3)
C(38)-C(39)	1.390(3)	O(2)#1-In(1)-Al(1)	75.82(3)
C(39)-C(40)	1.378(4)	O(1)-In(1)-Al(1)	36.40(3)
C(40)-C(41)	1.377(4)	O(1)#1-In(1)-Al(1)	116.38(3)
C(41)-C(42)	1.395(3)	C(49)-In(1)-Al(1)#1	135.465(9)
C(43)-C(44)	1.3900	O(2)-In(1)-Al(1)#1	75.82(3)
C(43)-C(48)	1.3900	O(2)#1-In(1)-Al(1)#1	35.95(3)
C(44)-C(45)	1.3900	O(1)-In(1)-Al(1)#1	116.38(3)
C(45)-C(46)	1.3900	O(1)#1-In(1)-Al(1)#1	36.40(3)
C(46)-C(47)	1.3900	Al(1)-In(1)-Al(1)#1	89.068(18)
C(47)-C(48)	1.3900	O(6)-Al(1)-O(1)	119.47(6)
O(10)-C(53)	1.422(4)	O(6)-Al(1)-O(2)	117.64(6)
O(10)-C(50)	1.428(4)	O(1)-Al(1)-O(2)	93.73(5)
C(50)-C(51B)	1.367(9)	O(6)-Al(1)-O(4)	112.51(6)
C(50)-C(51A)	1.634(8)	O(1)-Al(1)-O(4)	101.25(6)
C(51A)-C(52A)	1.511(12)	O(2)-Al(1)-O(4)	109.84(5)
C(52A)-C(53)	1.431(7)	O(6)-Al(1)-In(1)	148.88(5)
C(51B)-C(52B)	1.507(15)	O(1)-Al(1)-In(1)	52.26(4)
C(52B)-C(53)	1.736(12)	O(2)-Al(1)-In(1)	45.02(3)
C(54)-C(56)	1.314(7)	O(4)-Al(1)-In(1)	98.56(4)
C(54)-C(55)	1.422(9)	O(3)-Al(2)-O(8)#1	114.82(6)
C(54)-C(57)	1.541(13)	O(3)-Al(2)-O(2)	109.55(6)
C(55)-C(56)#2	1.358(8)	O(8)#1-Al(2)-O(2)	111.51(5)
C(56)-C(55)#2	1.358(8)	O(3)-Al(2)-O(4)#1	110.11(6)
		O(8)#1-Al(2)-O(4)#1	109.26(6)
C(49)-In(1)-O(2)	137.70(3)	O(2)-Al(2)-O(4)#1	100.66(5)
C(49)-In(1)-O(2)#1	137.70(3)	O(7)-Si(1)-O(1)	108.07(6)
O(2)-In(1)-O(2)#1	84.61(6)	O(7)-Si(1)-C(7)	110.56(7)
C(49)-In(1)-O(1)	104.65(3)	O(1)-Si(1)-C(7)	108.11(7)
O(2)-In(1)-O(1)	70.02(4)	O(7)-Si(1)-C(1)	108.53(7)
O(2)#1-In(1)-O(1)	88.15(4)	O(1)-Si(1)-C(1)	110.95(7)
C(49)-In(1)-O(1)#1	104.65(3)	C(7)-Si(1)-C(1)	110.59(8)
O(2)-In(1)-O(1)#1	88.15(4)	O(8)-Si(2)-O(7)	111.13(6)
O(2)#1-In(1)-O(1)#1	70.02(4)	O(8)-Si(2)-C(19)	109.78(7)
O(1)-In(1)-O(1)#1	150.70(5)	O(7)-Si(2)-C(19)	107.18(7)
C(49)-In(1)-Al(1)	135.467(9)	O(8)-Si(2)-C(13)	109.28(7)

VII Anhang

O(7)-Si(2)-C(13)	108.23(7)	C(12)-C(7)-Si(1)	121.23(13)
C(19)-Si(2)-C(13)	111.23(8)	C(7)-C(8)-C(9)	121.5(2)
O(6)-Si(3)-O(5)	112.85(6)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(2)
O(6)-Si(3)-C(25)	108.11(7)	C(11)-C(10)-C(9)	119.6(2)
O(5)-Si(3)-C(25)	107.91(7)	C(10)-C(11)-C(12)	120.4(2)
O(6)-Si(3)-C(31)	109.22(7)	C(11)-C(12)-C(7)	121.7(2)
O(5)-Si(3)-C(31)	107.98(7)	C(14)-C(13)-C(18)	117.70(18)
C(25)-Si(3)-C(31)	110.78(7)	C(14)-C(13)-Si(2)	120.09(14)
O(3)-Si(4)-O(5)	112.70(6)	C(18)-C(13)-Si(2)	122.02(15)
O(3)-Si(4)-C(37)	111.11(7)	C(13)-C(14)-C(15)	121.3(2)
O(5)-Si(4)-C(37)	107.66(7)	C(16)-C(15)-C(14)	120.1(2)
O(3)-Si(4)-C(43)	109.60(6)	C(15)-C(16)-C(17)	119.8(2)
O(5)-Si(4)-C(43)	107.00(7)	C(16)-C(17)-C(18)	120.2(2)
C(37)-Si(4)-C(43)	108.60(7)	C(17)-C(18)-C(13)	120.8(2)
Si(1)-O(1)-Al(1)	137.40(7)	C(24)-C(19)-C(20)	116.91(18)
Si(1)-O(1)-In(1)	131.15(6)	C(24)-C(19)-Si(2)	121.76(16)
Al(1)-O(1)-In(1)	91.34(4)	C(20)-C(19)-Si(2)	121.33(14)
Al(2)-O(2)-Al(1)	125.45(6)	C(19)-C(20)-C(21)	121.81(19)
Al(2)-O(2)-In(1)	125.30(5)	C(22)-C(21)-C(20)	120.2(2)
Al(1)-O(2)-In(1)	99.03(5)	C(21)-C(22)-C(23)	119.7(2)
Si(4)-O(3)-Al(2)	160.83(8)	C(22)-C(23)-C(24)	120.3(3)
Al(1)-O(4)-Al(2)#1	119.52(6)	C(19)-C(24)-C(23)	121.0(2)
Si(3)-O(5)-Si(4)	147.06(8)	C(26)-C(25)-C(30)	117.40(17)
Si(3)-O(6)-Al(1)	154.96(8)	C(26)-C(25)-Si(3)	120.39(13)
Si(1)-O(7)-Si(2)	134.57(7)	C(30)-C(25)-Si(3)	122.16(14)
Si(2)-O(8)-Al(2)#1	147.01(7)	C(27)-C(26)-C(25)	121.3(2)
C(2)-C(1)-C(6)	117.45(17)	C(28)-C(27)-C(26)	120.3(2)
C(2)-C(1)-Si(1)	120.98(15)	C(29)-C(28)-C(27)	119.7(2)
C(6)-C(1)-Si(1)	121.38(13)	C(28)-C(29)-C(30)	119.95(19)
C(1)-C(2)-C(3)	121.1(2)	C(29)-C(30)-C(25)	121.4(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(2)	C(32)-C(31)-C(36)	117.26(16)
C(3)-C(4)-C(5)	120.2(2)	C(32)-C(31)-Si(3)	120.14(13)
C(4)-C(5)-C(6)	119.6(2)	C(36)-C(31)-Si(3)	122.58(13)
C(5)-C(6)-C(1)	121.23(19)	C(33)-C(32)-C(31)	121.55(17)
C(8)-C(7)-C(12)	116.48(18)	C(34)-C(33)-C(32)	120.13(18)
C(8)-C(7)-Si(1)	121.93(15)	C(35)-C(34)-C(33)	119.67(18)
C(34)-C(35)-C(36)	120.08(19)	C(52A)-C(51A)-C(50)	99.5(5)
C(35)-C(36)-C(31)	121.31(19)	C(53)-C(52A)-C(51A)	96.9(5)
C(42)-C(37)-C(38)	117.50(17)	C(50)-C(51B)-C(52B)	96.2(7)

VII Anhang

C(42)-C(37)-Si(4)	123.37(13)	C(51B)-C(52B)-C(53)	98.6(7)
C(38)-C(37)-Si(4)	119.03(15)	O(10)-C(53)-C(52A)	109.0(4)
C(39)-C(38)-C(37)	121.3(2)	O(10)-C(53)-C(52B)	96.8(4)
C(40)-C(39)-C(38)	119.8(2)	C(52A)-C(53)-C(52B)	35.5(4)
C(41)-C(40)-C(39)	120.2(2)	C(56)-C(54)-C(55)	115.2(6)
C(40)-C(41)-C(42)	120.3(2)	C(56)-C(54)-C(57)	118.6(8)
C(37)-C(42)-C(41)	120.90(19)	C(55)-C(54)-C(57)	126.2(7)
C(44)-C(43)-C(48)	120.0	C(56)#2-C(55)-C(54)	122.9(6)
C(44)-C(43)-Si(4)	121.98(7)	C(54)-C(56)-C(55)#2	121.8(7)
C(48)-C(43)-Si(4)	117.96(7)		
C(45)-C(44)-C(43)	120.0		
C(46)-C(45)-C(44)	120.0		
C(45)-C(46)-C(47)	120.0		
C(48)-C(47)-C(46)	120.0		
C(47)-C(48)-C(43)	120.0		
C(53)-O(10)-C(50)	108.7(3)		
C(51B)-C(50)-O(10)	112.9(5)		
C(51B)-C(50)-C(51A)	32.6(5)		
O(10)-C(50)-C(51A)	100.1(4)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x+2,y,-z+1/2 #2 -x+1,y,-z+1/2

Tabelle 32: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2683. Der anisotropische Exponentenfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U ¹¹	U ²²	U ³³	U ²³	U ¹³	U ¹²
In(1)	17(1)	15(1)	17(1)	0	0(1)	0
Al(1)	14(1)	18(1)	14(1)	-2(1)	-1(1)	1(1)
Al(2)	14(1)	17(1)	15(1)	0(1)	0(1)	1(1)
Si(1)	15(1)	21(1)	17(1)	2(1)	0(1)	4(1)
Si(2)	15(1)	23(1)	18(1)	-2(1)	1(1)	3(1)
Si(3)	19(1)	24(1)	15(1)	-4(1)	-1(1)	2(1)
Si(4)	20(1)	19(1)	19(1)	-3(1)	2(1)	4(1)
O(1)	15(1)	19(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	4(1)
O(2)	14(1)	18(1)	16(1)	0(1)	0(1)	0(1)
O(3)	22(1)	21(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	2(1)

VII Anhang

O(4)	21(1)	18(1)	17(1)	-2(1)	0(1)	-3(1)
O(5)	24(1)	32(1)	24(1)	-7(1)	-2(1)	8(1)
O(6)	20(1)	29(1)	17(1)	-6(1)	-2(1)	2(1)
O(7)	21(1)	23(1)	21(1)	0(1)	3(1)	5(1)
O(8)	15(1)	21(1)	22(1)	0(1)	2(1)	1(1)
C(1)	19(1)	31(1)	23(1)	-3(1)	-4(1)	4(1)
C(2)	48(1)	40(1)	34(1)	-1(1)	-20(1)	6(1)
C(3)	61(2)	54(1)	52(1)	-13(1)	-38(1)	13(1)
C(4)	29(1)	59(1)	58(1)	-28(1)	-16(1)	4(1)
C(5)	32(1)	50(1)	48(1)	-12(1)	-2(1)	-15(1)
C(6)	29(1)	42(1)	29(1)	-2(1)	-5(1)	-9(1)
C(7)	22(1)	28(1)	31(1)	10(1)	0(1)	5(1)
C(8)	40(1)	45(1)	97(2)	38(1)	29(1)	21(1)
C(9)	52(2)	50(1)	116(3)	48(2)	22(2)	24(1)
C(10)	45(1)	49(1)	75(2)	38(1)	-4(1)	-5(1)
C(11)	44(1)	45(1)	42(1)	16(1)	6(1)	-10(1)
C(12)	35(1)	34(1)	31(1)	7(1)	6(1)	-1(1)
C(13)	17(1)	28(1)	31(1)	1(1)	4(1)	5(1)
C(14)	27(1)	47(1)	34(1)	2(1)	10(1)	3(1)
C(15)	34(1)	57(1)	52(1)	6(1)	22(1)	3(1)
C(16)	21(1)	71(2)	78(2)	6(1)	18(1)	2(1)
C(17)	18(1)	107(3)	66(2)	-5(2)	0(1)	1(1)
C(18)	19(1)	76(2)	39(1)	2(1)	1(1)	5(1)
C(19)	25(1)	27(1)	24(1)	-6(1)	0(1)	2(1)
C(20)	35(1)	36(1)	27(1)	-3(1)	-6(1)	-2(1)
C(21)	37(1)	54(1)	31(1)	-9(1)	-9(1)	-2(1)
C(22)	65(2)	52(1)	50(1)	-23(1)	-15(1)	-6(1)
C(23)	152(4)	32(1)	82(2)	-15(1)	-52(2)	-7(2)
C(24)	106(2)	31(1)	60(2)	-7(1)	-37(2)	2(1)
C(25)	26(1)	27(1)	20(1)	-4(1)	-2(1)	0(1)
C(26)	26(1)	51(1)	43(1)	-22(1)	2(1)	-7(1)
C(27)	30(1)	74(2)	61(2)	-29(1)	3(1)	-18(1)
C(28)	45(1)	53(1)	51(1)	-14(1)	-8(1)	-20(1)
C(29)	56(1)	30(1)	40(1)	-12(1)	-13(1)	-4(1)
C(30)	36(1)	31(1)	30(1)	-11(1)	-7(1)	4(1)
C(31)	22(1)	28(1)	19(1)	-3(1)	0(1)	0(1)
C(32)	24(1)	29(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(33)	28(1)	30(1)	36(1)	4(1)	-6(1)	-2(1)
C(34)	38(1)	39(1)	29(1)	7(1)	-5(1)	-10(1)

VII Anhang

C(35)	43(1)	47(1)	29(1)	4(1)	12(1)	-1(1)
C(36)	37(1)	38(1)	28(1)	1(1)	10(1)	5(1)
C(37)	27(1)	24(1)	23(1)	3(1)	6(1)	9(1)
C(38)	43(1)	37(1)	25(1)	1(1)	7(1)	9(1)
C(39)	59(2)	49(1)	28(1)	6(1)	19(1)	17(1)
C(40)	48(1)	46(1)	48(1)	19(1)	30(1)	18(1)
C(41)	34(1)	35(1)	56(1)	10(1)	20(1)	5(1)
C(42)	28(1)	26(1)	38(1)	1(1)	11(1)	6(1)
C(43)	27(1)	22(1)	32(1)	-4(1)	11(1)	2(1)
C(44)	69(2)	34(1)	38(1)	-8(1)	5(1)	-18(1)
C(45)	105(3)	35(1)	59(2)	-16(1)	31(2)	-28(1)
C(46)	70(2)	23(1)	104(2)	6(1)	42(2)	2(1)
C(47)	55(2)	37(1)	132(3)	34(2)	-8(2)	4(1)
C(48)	46(1)	29(1)	91(2)	19(1)	-16(1)	-1(1)
C(49)	48(2)	18(1)	56(2)	0	-15(1)	0
O(10)	47(1)	26(1)	62(1)	-9(1)	9(1)	-9(1)
C(50)	74(2)	50(2)	125(3)	-3(2)	-40(2)	-7(2)
C(51A)	106(7)	45(3)	54(3)	-19(3)	16(4)	-17(4)
C(52A)	116(6)	35(2)	84(4)	-8(3)	32(4)	8(3)
C(51B)	76(6)	57(4)	95(7)	-19(5)	-27(5)	-17(4)
C(52B)	94(8)	49(4)	84(7)	-26(4)	10(7)	11(5)
C(53)	51(2)	56(2)	171(4)	-18(2)	24(2)	5(1)
C(54)	121(5)	102(4)	140(5)	-29(4)	34(4)	-2(3)
C(55)	110(5)	223(8)	125(5)	-37(5)	46(4)	21(5)
C(56)	132(5)	148(5)	108(4)	13(4)	38(4)	-25(4)
C(57)	105(9)	282(19)	180(13)	-159(13)	35(9)	-43(10)

Tabelle 33: Koordinaten des Wasserstoffs ($\times 10^4$) und isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$) für sh2683.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	8982(15)	1741(15)	2219(11)	53(9)
H(2)	7518	3634	916	50
H(3)	6651	3021	533	69
H(4)	6279	2124	938	59
H(5)	6823	1778	1704	52
H(6)	7695	2382	2089	40
H(8)	7594	4809	1671	72
H(9)	7707	5661	1112	87
H(10)	8656	5750	647	68
H(11)	9447	4954	688	52
H(12)	9316	4074	1212	39
H(14)	7221	3368	3901	43
H(15)	6103	3196	4082	56
H(16)	5299	3021	3422	67
H(17)	5598	3062	2573	77
H(18)	6707	3268	2388	54
H(20)	8768	3192	3958	39
H(21)	9311	3802	4599	49
H(22)	9284	4897	4552	68
H(23)	8790	5389	3829	109
H(24)	8284	4781	3165	80
H(26)	8017	1920	788	48
H(27)	7115	1314	467	66
H(28)	7285	471	-90	60
H(29)	8364	241	-329	51
H(30)	9274	838	2	39
H(32)	8902	3191	442	33
H(33)	9089	4003	-136	38
H(34)	9926	3899	-718	43
H(35)	10583	2983	-711	47
H(36)	10411	2175	-121	41
H(38)	11219	868	125	42
H(39)	12163	967	-353	54

VII Anhang

H(40)	13026	1655	-82	56
H(41)	12968	2212	680	49
H(42)	12047	2084	1183	36
H(44)	10036	198	681	57
H(45)	10047	-895	844	79
H(46)	10770	-1312	1496	77
H(47)	11483	-635	1984	90
H(48)	11472	458	1821	67
H(49A)	9543	4700	2540	62
H(49B)	10159	4700	2176	62
H(49C)	10297	4700	2784	62
H(50A)	7962	1100	1608	102
H(50B)	7770	570	2022	102
H(51A)	8045	-117	1314	81
H(51B)	8641	349	1152	81
H(52A)	8656	-386	2092	93
H(52B)	9200	-447	1659	93
H(51C)	7753	33	1378	93
H(51D)	8019	-185	1949	93
H(52C)	8857	317	1172	91
H(52D)	8942	-378	1433	91
H(53A)	9485	307	2341	110
H(53B)	9529	568	1768	110
H(55)	4346	1320	3181	181
H(56)	4520	1341	1675	153
H(57A)	3451	1261	1893	282
H(57B)	3342	1707	2377	282
H(57C)	3330	950	2438	282

7.5 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von sh 2686

Tabelle 34: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sh2686.

Identification code	sh2686	
Empirical formula	C114 H104 Al4 Ga1.50 O19 Si8 x C4 H8 O x 0.5 C6 H6	
Formula weight	2310.35	
Temperature	130(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 15.6589(10) Å	$\alpha = 96.066(3)^\circ$.
	b = 16.5358(11) Å	$\beta = 91.079(3)^\circ$.
	c = 24.6428(16) Å	$\gamma = 94.183(3)^\circ$.
Volume	6325.9(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.213 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.486 mm ⁻¹	
F(000)	2407	
Crystal size	0.53 x 0.34 x 0.28 mm ³	
Theta range for data collection	1.24 to 28.67°.	
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -22 ≤ k ≤ 22, -33 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	152226	
Independent reflections	32432 [R(int) = 0.0351]	
Completeness to theta = 28.67°	99.5 %	
Absorption correction	Multiscan	
Max. and min. transmission	0.8759 and 0.7827	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	32432 / 0 / 1288	
Goodness-of-fit on F ²	2.199	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0889, wR2 = 0.2877	
R indices (all data)	R1 = 0.1160, wR2 = 0.3027	
Largest diff. peak and hole	2.606 and -1.812 e.Å ⁻³	

Tabelle 35: Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh3025. $U(\text{eq})$ wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U^{ij} Tensors.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Ga(1)	3967(1)	5495(1)	1736(1)	26(1)
Al(1)	2450(1)	6017(1)	2230(1)	17(1)
Al(2)	2536(1)	7763(1)	1799(1)	16(1)
Al(3)	4229(1)	8307(1)	2611(1)	16(1)
Al(4)	4158(1)	6488(1)	2977(1)	17(1)
Si(1)	2104(1)	5240(1)	991(1)	22(1)
Si(2)	2194(1)	6973(1)	556(1)	21(1)
Si(3)	1902(1)	9562(1)	2101(1)	19(1)
Si(4)	3492(1)	10069(1)	2905(1)	18(1)
Si(5)	6288(1)	8265(1)	2528(1)	20(1)
Si(6)	6229(1)	6496(1)	2843(1)	22(1)
Si(7)	3282(1)	5444(1)	3864(1)	21(1)
Si(8)	1599(1)	5044(1)	3177(1)	19(1)
Ga(2)	3565(1)	7477(1)	3785(1)	45(1)
Ga(3)	11300(9)	7708(8)	2495(5)	50(3)
O(1)	2123(2)	6977(2)	2157(1)	18(1)
O(2)	3648(2)	8007(2)	1982(1)	18(1)
O(3)	3990(2)	7556(2)	3061(1)	19(1)
O(4)	3554(2)	6040(2)	2407(1)	19(1)
O(5)	2626(2)	5442(2)	1584(1)	23(1)
O(6)	2202(2)	5997(2)	625(1)	27(1)
O(7)	2508(2)	7515(2)	1106(1)	25(1)
O(8)	1972(2)	8595(2)	2019(1)	24(1)
O(9)	2579(2)	10013(2)	2568(1)	24(1)
O(10)	3892(2)	9208(2)	2906(1)	23(1)
O(11)	5284(2)	8326(2)	2449(1)	24(1)
O(12)	6524(2)	7327(2)	2565(1)	27(1)
O(13)	5213(2)	6355(2)	2861(1)	27(1)
O(14)	3782(2)	6167(2)	3579(1)	24(1)
O(15)	2258(2)	5350(2)	3691(1)	24(1)
O(16)	1795(2)	5551(2)	2668(1)	26(1)
C(1)	2597(3)	4376(2)	603(2)	26(1)
C(2)	2812(4)	4390(3)	60(2)	41(1)
C(3)	3199(4)	3741(4)	-227(2)	56(2)

VII Anhang

C(4)	3389(4)	3081(3)	35(2)	50(1)
C(5)	3180(4)	3040(3)	570(2)	44(1)
C(6)	2779(3)	3678(3)	851(2)	36(1)
C(7)	952(3)	5000(3)	1119(2)	33(1)
C(8)	325(3)	5271(3)	782(3)	46(1)
C(9)	-539(4)	5086(4)	858(4)	69(2)
C(10)	-786(4)	4646(4)	1264(4)	70(2)
C(11)	-189(5)	4367(4)	1611(3)	69(2)
C(12)	694(4)	4541(3)	1531(2)	47(1)
C(13)	1086(3)	7191(2)	375(2)	26(1)
C(14)	705(3)	6915(3)	-136(2)	42(1)
C(15)	-170(4)	6972(3)	-245(2)	46(1)
C(16)	-670(4)	7308(4)	141(3)	57(2)
C(17)	-315(5)	7609(5)	655(3)	83(3)
C(18)	560(4)	7560(4)	754(2)	57(2)
C(19)	2945(3)	7172(3)	1(2)	37(1)
C(20)	2921(4)	7874(4)	-265(2)	60(2)
C(21)	3529(7)	8084(7)	-632(3)	102(4)
C(22)	4194(8)	7580(9)	-746(3)	130(6)
C(23)	4251(5)	6852(6)	-498(3)	91(3)
C(24)	3625(4)	6641(4)	-128(2)	56(2)
C(25)	818(2)	9792(2)	2340(2)	24(1)
C(26)	666(3)	10229(3)	2837(2)	45(1)
C(27)	-176(4)	10413(4)	2978(3)	58(2)
C(28)	-849(3)	10157(3)	2628(3)	53(2)
C(29)	-725(4)	9709(5)	2144(3)	64(2)
C(30)	115(3)	9532(4)	1997(2)	51(1)
C(31)	2092(3)	10035(3)	1455(2)	27(1)
C(32)	1814(3)	10812(3)	1405(2)	39(1)
C(33)	1983(4)	11214(3)	956(2)	47(1)
C(34)	2443(4)	10854(3)	535(2)	51(1)
C(35)	2708(4)	10085(3)	560(2)	45(1)
C(36)	2533(3)	9676(3)	1021(2)	35(1)
C(37)	3275(3)	10437(3)	3629(2)	32(1)
C(38)	3627(5)	10068(4)	4057(2)	69(2)
C(39)	3451(6)	10316(5)	4595(3)	91(3)
C(40)	2911(6)	10929(5)	4722(3)	89(3)
C(41)	2535(4)	11248(3)	4325(2)	54(2)
C(42)	2694(3)	10992(3)	3788(2)	44(1)

VII Anhang

C(43)	4241(3)	10802(2)	2590(2)	25(1)
C(44)	5109(3)	10848(3)	2727(3)	57(2)
C(45)	5685(4)	11401(4)	2492(3)	71(2)
C(46)	5404(4)	11922(4)	2150(3)	55(2)
C(47)	4542(4)	11891(3)	2012(2)	47(1)
C(48)	3976(3)	11333(3)	2226(2)	32(1)
C(49)	6852(3)	8638(3)	1933(2)	27(1)
C(50)	7197(3)	8146(3)	1516(2)	38(1)
C(51)	7565(3)	8488(4)	1067(2)	54(2)
C(52)	7594(4)	9321(5)	1040(2)	61(2)
C(53)	7262(3)	9824(4)	1453(2)	49(1)
C(54)	6900(3)	9492(3)	1890(2)	36(1)
C(55)	6671(3)	8936(3)	3155(2)	28(1)
C(56)	7552(3)	9112(3)	3273(2)	40(1)
C(57)	7832(4)	9638(4)	3734(2)	58(2)
C(58)	7257(5)	10003(6)	4068(3)	83(3)
C(59)	6380(5)	9860(6)	3953(3)	101(3)
C(60)	6100(4)	9312(4)	3508(2)	59(2)
C(61)	6613(2)	5610(2)	2402(2)	25(1)
C(62)	6615(3)	5579(3)	1840(2)	36(1)
C(63)	6770(4)	4880(3)	1505(2)	47(1)
C(64)	6956(3)	4185(3)	1741(2)	45(1)
C(65)	6961(3)	4190(3)	2300(3)	47(1)
C(66)	6800(3)	4890(3)	2631(2)	38(1)
C(67)	6694(3)	6584(2)	3553(2)	25(1)
C(68)	7396(3)	7143(3)	3721(2)	32(1)
C(69)	7712(3)	7230(3)	4247(2)	41(1)
C(70)	7347(4)	6766(3)	4629(2)	42(1)
C(71)	6668(3)	6214(3)	4478(2)	39(1)
C(72)	6347(3)	6127(3)	3946(2)	34(1)
C(73)	3774(3)	4462(2)	3674(2)	25(1)
C(74)	4436(3)	4378(2)	3311(2)	27(1)
C(75)	4768(3)	3625(3)	3178(2)	32(1)
C(76)	4448(3)	2942(3)	3412(2)	38(1)
C(77)	3797(3)	3012(3)	3775(2)	39(1)
C(78)	3457(3)	3764(3)	3908(2)	32(1)
C(79)	3343(3)	5684(2)	4621(2)	26(1)
C(80)	4135(3)	5741(3)	4895(2)	35(1)
C(81)	4210(3)	5913(3)	5462(2)	41(1)

VII Anhang

C(82)	3482(4)	6025(3)	5757(2)	42(1)
C(83)	2701(4)	5960(4)	5509(2)	49(1)
C(84)	2623(3)	5793(3)	4936(2)	38(1)
C(85)	504(3)	5199(2)	3432(2)	28(1)
C(86A)	342(6)	5245(8)	4011(4)	48(3)
C(87A)	-479(8)	5358(10)	4205(5)	68(4)
C(86B)	328(9)	5796(10)	3785(8)	72(5)
C(87B)	-486(11)	5961(14)	3936(12)	118(11)
C(88)	-1169(4)	5403(4)	3771(4)	72(2)
C(89A)	-972(7)	5351(10)	3308(6)	61(4)
C(90A)	-171(6)	5266(8)	3122(4)	47(2)
C(89B)	-1046(8)	4860(9)	3291(7)	45(3)
C(90B)	-232(7)	4728(9)	3143(5)	42(3)
C(91)	1687(2)	3932(2)	2970(2)	23(1)
C(92)	1267(4)	3338(3)	3248(3)	51(2)
C(93)	1371(4)	2518(3)	3111(3)	63(2)
C(94)	1893(4)	2270(3)	2694(3)	52(1)
C(95)	2343(4)	2852(4)	2425(2)	59(2)
C(96)	2223(4)	3659(3)	2565(2)	46(1)
C(97)	4350(3)	4422(3)	1833(2)	33(1)
C(98)	4488(3)	6292(3)	1287(2)	35(1)
C(111)	11404(8)	7964(7)	3287(5)	19(2)
C(112)	2350(20)	7618(19)	3814(12)	11(6)
O(17)	10256(4)	7248(4)	2382(3)	108(2)
C(99)	9931(6)	6533(5)	2037(3)	82(2)
C(100)	8932(8)	6538(8)	2023(5)	124(4)
C(101)	8811(9)	7300(9)	2364(6)	147(5)
C(102)	9479(8)	7604(7)	2737(5)	116(3)
O(18)	4299(3)	8125(3)	4108(2)	70(1)
C(103)	5026(6)	7799(6)	4312(4)	92(3)
C(104)	5099(10)	7842(9)	4886(6)	148(5)
C(105)	4270(10)	8058(9)	5049(6)	148(5)
C(106)	3653(9)	8019(8)	4510(6)	138(4)
O(19)	4408(2)	8677(2)	1190(1)	31(1)
C(107)	4954(3)	8374(3)	774(2)	43(1)
C(108)	5231(5)	9078(4)	472(3)	68(2)
C(109)	5079(4)	9845(4)	855(3)	57(2)
C(110)	4702(3)	9506(3)	1367(2)	40(1)
O(20)	8223(11)	2170(11)	1786(7)	279(7)

VII Anhang

C(113)	8800(11)	2723(10)	2240(7)	171(6)
C(114)	9615(12)	2287(11)	2133(8)	190(7)
C(115)	9717(11)	1971(10)	1626(7)	172(6)
C(116)	8821(13)	1770(11)	1382(8)	189(7)
C(117)	9132(10)	350(9)	406(6)	150(5)
C(118)	9566(11)	594(10)	-45(7)	164(5)
C(119)	9818(10)	-260(9)	412(6)	154(5)

Tabelle 36: Bindungslängen [\AA] und Winkel [$^\circ$] für sh2686.

Ga(1)-O(4)	1.943(3)	Si(3)-C(31)	1.867(4)
Ga(1)-C(97)	1.951(4)	Si(4)-O(10)	1.597(3)
Ga(1)-C(98)	1.952(4)	Si(4)-O(9)	1.631(3)
Ga(1)-O(5)	2.120(3)	Si(4)-C(43)	1.863(4)
Ga(1)-Al(1)	2.8388(12)	Si(4)-C(37)	1.868(4)
Al(1)-O(16)	1.707(3)	Si(5)-O(11)	1.592(3)
Al(1)-O(1)	1.728(3)	Si(5)-O(12)	1.631(3)
Al(1)-O(4)	1.772(3)	Si(5)-C(49)	1.865(4)
Al(1)-O(5)	1.803(3)	Si(5)-C(55)	1.866(4)
Al(2)-O(7)	1.712(3)	Si(6)-O(13)	1.593(3)
Al(2)-O(8)	1.732(3)	Si(6)-O(12)	1.641(3)
Al(2)-O(1)	1.741(3)	Si(6)-C(67)	1.869(4)
Al(2)-O(2)	1.796(3)	Si(6)-C(61)	1.872(4)
Al(2)-Ga(3)#1	2.613(13)	Si(7)-O(14)	1.611(3)
Al(3)-O(11)	1.706(3)	Si(7)-O(15)	1.643(3)
Al(3)-O(10)	1.710(3)	Si(7)-C(79)	1.866(4)
Al(3)-O(3)	1.774(3)	Si(7)-C(73)	1.867(4)
Al(3)-O(2)	1.787(3)	Si(8)-O(16)	1.602(3)
Al(4)-O(13)	1.709(3)	Si(8)-O(15)	1.631(3)
Al(4)-O(14)	1.728(3)	Si(8)-C(85)	1.864(4)
Al(4)-O(4)	1.744(3)	Si(8)-C(91)	1.872(4)
Al(4)-O(3)	1.796(3)	Ga(2)-O(18)	1.647(5)
Al(4)-Ga(2)	2.666(2)	Ga(2)-C(106)	1.911(14)
Si(1)-O(6)	1.619(3)	Ga(2)-O(3)	1.931(3)
Si(1)-O(5)	1.651(3)	Ga(2)-C(112)	1.94(3)
Si(1)-C(1)	1.857(4)	Ga(2)-O(14)	2.224(3)
Si(1)-C(7)	1.859(5)	Ga(3)-O(17)	1.756(15)
Si(2)-O(7)	1.593(3)	Ga(3)-C(111)	1.954(17)

VII Anhang

Si(2)-O(6)	1.642(3)	Ga(3)-O(1)#2	1.969(14)
Si(2)-C(13)	1.853(4)	Ga(3)-O(8)#2	2.195(13)
Si(2)-C(19)	1.860(5)	Ga(3)-Al(2)#2	2.613(13)
Si(3)-O(8)	1.604(3)	O(1)-Ga(3)#1	1.969(14)
Si(3)-O(9)	1.631(3)	O(8)-Ga(3)#1	2.195(13)
Si(3)-C(25)	1.858(4)	C(1)-C(2)	1.390(6)
		C(1)-C(6)	1.406(6)
		C(2)-C(3)	1.404(7)
C(3)-C(4)	1.373(8)	C(39)-C(40)	1.381(10)
C(4)-C(5)	1.373(8)	C(40)-C(41)	1.310(10)
C(5)-C(6)	1.395(7)	C(41)-C(42)	1.379(7)
C(7)-C(12)	1.379(7)	C(43)-C(44)	1.389(7)
C(7)-C(8)	1.403(7)	C(43)-C(48)	1.397(6)
C(8)-C(9)	1.386(8)	C(44)-C(45)	1.413(8)
C(9)-C(10)	1.345(11)	C(45)-C(46)	1.356(9)
C(10)-C(11)	1.390(11)	C(46)-C(47)	1.383(8)
C(11)-C(12)	1.413(8)	C(47)-C(48)	1.385(6)
C(13)-C(18)	1.381(7)	C(49)-C(50)	1.385(6)
C(13)-C(14)	1.399(6)	C(49)-C(54)	1.424(6)
C(14)-C(15)	1.404(7)	C(50)-C(51)	1.410(7)
C(15)-C(16)	1.345(9)	C(51)-C(52)	1.383(9)
C(16)-C(17)	1.399(9)	C(52)-C(53)	1.379(9)
C(17)-C(18)	1.398(8)	C(53)-C(54)	1.373(7)
C(19)-C(20)	1.395(7)	C(55)-C(60)	1.392(7)
C(19)-C(24)	1.447(8)	C(55)-C(56)	1.407(6)
C(20)-C(21)	1.376(10)	C(56)-C(57)	1.399(7)
C(21)-C(22)	1.395(17)	C(57)-C(58)	1.362(10)
C(22)-C(23)	1.415(16)	C(58)-C(59)	1.395(11)
C(23)-C(24)	1.401(9)	C(59)-C(60)	1.389(8)
C(25)-C(30)	1.390(6)	C(61)-C(62)	1.380(6)
C(25)-C(26)	1.389(6)	C(61)-C(66)	1.417(6)
C(26)-C(27)	1.416(7)	C(62)-C(63)	1.386(7)
C(27)-C(28)	1.362(9)	C(63)-C(64)	1.387(8)
C(28)-C(29)	1.362(9)	C(64)-C(65)	1.378(8)
C(29)-C(30)	1.413(7)	C(65)-C(66)	1.387(7)
C(31)-C(36)	1.387(6)	C(67)-C(72)	1.386(6)
C(31)-C(32)	1.404(6)	C(67)-C(68)	1.411(6)
C(32)-C(33)	1.370(7)	C(68)-C(69)	1.368(7)
C(33)-C(34)	1.382(8)	C(69)-C(70)	1.382(7)

VII Anhang

C(34)-C(35)	1.373(8)	C(70)-C(71)	1.369(7)
C(35)-C(36)	1.403(6)	C(71)-C(72)	1.384(6)
C(37)-C(42)	1.372(7)	C(73)-C(74)	1.387(6)
C(37)-C(38)	1.398(7)	C(73)-C(78)	1.406(6)
C(38)-C(39)	1.384(9)	C(74)-C(75)	1.394(6)
C(75)-C(76)	1.388(6)	C(105)-C(106)	1.619(17)
C(76)-C(77)	1.373(7)	O(19)-C(107)	1.421(6)
C(77)-C(78)	1.397(7)	O(19)-C(110)	1.433(6)
C(79)-C(80)	1.392(6)	C(107)-C(108)	1.489(9)
C(79)-C(84)	1.392(6)	C(108)-C(109)	1.534(9)
C(80)-C(81)	1.396(6)	C(109)-C(110)	1.543(8)
C(81)-C(82)	1.377(7)	O(20)-C(116)	1.51(2)
C(82)-C(83)	1.348(8)	O(20)-C(113)	1.591(19)
C(83)-C(84)	1.413(6)	C(113)-C(114)	1.53(2)
C(85)-C(86B)	1.293(13)	C(114)-C(115)	1.32(2)
C(85)-C(90A)	1.311(11)	C(115)-C(116)	1.52(2)
C(85)-C(86A)	1.447(10)	C(117)-C(118)	1.394(19)
C(85)-C(90B)	1.470(12)	C(117)-C(119)	1.528(18)
C(86A)-C(87A)	1.399(13)	C(118)-C(119)#3	1.433(19)
C(87A)-C(88)	1.517(16)	C(118)-C(119)	1.95(2)
C(86B)-C(87B)	1.373(19)	C(119)-C(118)#3	1.433(19)
C(87B)-C(88)	1.386(18)		
C(88)-C(89A)	1.184(15)	O(4)-Ga(1)-C(97)	112.36(16)
C(88)-C(89B)	1.432(17)	O(4)-Ga(1)-C(98)	110.48(16)
C(89A)-C(90A)	1.355(15)	C(97)-Ga(1)-C(98)	127.09(19)
C(89B)-C(90B)	1.359(17)	O(4)-Ga(1)-O(5)	77.29(10)
C(91)-C(96)	1.376(6)	C(97)-Ga(1)-O(5)	111.51(16)
C(91)-C(92)	1.391(6)	C(98)-Ga(1)-O(5)	106.92(16)
C(92)-C(93)	1.385(7)	O(4)-Ga(1)-Al(1)	37.98(8)
C(93)-C(94)	1.373(8)	C(97)-Ga(1)-Al(1)	120.47(14)
C(94)-C(95)	1.385(8)	C(98)-Ga(1)-Al(1)	112.37(13)
C(95)-C(96)	1.370(7)	O(5)-Ga(1)-Al(1)	39.39(7)
O(17)-C(99)	1.436(10)	O(16)-Al(1)-O(1)	109.64(14)
O(17)-C(102)	1.622(13)	O(16)-Al(1)-O(4)	113.92(13)
C(99)-C(100)	1.565(14)	O(1)-Al(1)-O(4)	112.41(13)
C(100)-C(101)	1.467(17)	O(16)-Al(1)-O(5)	116.69(15)
C(101)-C(102)	1.408(15)	O(1)-Al(1)-O(5)	112.53(13)
O(18)-C(103)	1.401(10)	O(4)-Al(1)-O(5)	90.61(13)

VII Anhang

O(18)-C(106)	1.444(14)	O(16)-Al(1)-Ga(1)	129.61(11)
C(103)-C(104)	1.411(15)	O(1)-Al(1)-Ga(1)	120.49(10)
C(104)-C(105)	1.425(18)	O(4)-Al(1)-Ga(1)	42.44(9)
O(5)-Al(1)-Ga(1)	48.26(9)	O(7)-Si(2)-C(19)	109.82(17)
O(7)-Al(2)-O(8)	114.48(14)	O(6)-Si(2)-C(19)	106.1(2)
O(7)-Al(2)-O(1)	113.36(13)	C(13)-Si(2)-C(19)	111.5(2)
O(8)-Al(2)-O(1)	105.19(13)	O(8)-Si(3)-O(9)	111.96(15)
O(7)-Al(2)-O(2)	105.28(13)	O(8)-Si(3)-C(25)	109.89(16)
O(8)-Al(2)-O(2)	108.51(13)	O(9)-Si(3)-C(25)	106.19(17)
O(1)-Al(2)-O(2)	109.97(13)	O(8)-Si(3)-C(31)	111.86(17)
O(7)-Al(2)-Ga(3)#1	129.8(3)	O(9)-Si(3)-C(31)	108.30(17)
O(8)-Al(2)-Ga(3)#1	56.4(3)	C(25)-Si(3)-C(31)	108.42(18)
O(1)-Al(2)-Ga(3)#1	48.9(3)	O(10)-Si(4)-O(9)	113.14(14)
O(2)-Al(2)-Ga(3)#1	124.7(3)	O(10)-Si(4)-C(43)	110.29(17)
O(11)-Al(3)-O(10)	115.58(14)	O(9)-Si(4)-C(43)	107.49(17)
O(11)-Al(3)-O(3)	110.10(13)	O(10)-Si(4)-C(37)	107.40(17)
O(10)-Al(3)-O(3)	107.61(13)	O(9)-Si(4)-C(37)	106.81(18)
O(11)-Al(3)-O(2)	105.44(13)	C(43)-Si(4)-C(37)	111.7(2)
O(10)-Al(3)-O(2)	109.67(13)	O(11)-Si(5)-O(12)	111.85(15)
O(3)-Al(3)-O(2)	108.25(13)	O(11)-Si(5)-C(49)	109.44(16)
O(13)-Al(4)-O(14)	115.19(15)	O(12)-Si(5)-C(49)	107.55(18)
O(13)-Al(4)-O(4)	108.38(14)	O(11)-Si(5)-C(55)	108.73(17)
O(14)-Al(4)-O(4)	112.57(13)	O(12)-Si(5)-C(55)	110.99(17)
O(13)-Al(4)-O(3)	109.95(14)	C(49)-Si(5)-C(55)	108.20(19)
O(14)-Al(4)-O(3)	102.42(13)	O(13)-Si(6)-O(12)	111.61(15)
O(4)-Al(4)-O(3)	108.01(13)	O(13)-Si(6)-C(67)	109.49(17)
O(13)-Al(4)-Ga(2)	125.53(12)	O(12)-Si(6)-C(67)	108.80(17)
O(14)-Al(4)-Ga(2)	56.06(11)	O(13)-Si(6)-C(61)	107.08(17)
O(4)-Al(4)-Ga(2)	124.89(11)	O(12)-Si(6)-C(61)	107.67(17)
O(3)-Al(4)-Ga(2)	46.41(9)	C(67)-Si(6)-C(61)	112.20(18)
O(6)-Si(1)-O(5)	112.06(15)	O(14)-Si(7)-O(15)	111.39(15)
O(6)-Si(1)-C(1)	106.47(17)	O(14)-Si(7)-C(79)	109.86(16)
O(5)-Si(1)-C(1)	107.66(17)	O(15)-Si(7)-C(79)	106.29(17)
O(6)-Si(1)-C(7)	109.42(19)	O(14)-Si(7)-C(73)	110.03(17)
O(5)-Si(1)-C(7)	108.75(18)	O(15)-Si(7)-C(73)	110.11(17)
C(1)-Si(1)-C(7)	112.51(19)	C(79)-Si(7)-C(73)	109.08(18)
O(7)-Si(2)-O(6)	111.10(15)	O(16)-Si(8)-O(15)	111.28(15)
O(7)-Si(2)-C(13)	109.75(17)	O(16)-Si(8)-C(85)	110.94(17)

VII Anhang

O(6)-Si(2)-C(13)	108.44(17)	O(15)-Si(8)-C(85)	106.01(18)
O(16)-Si(8)-C(91)	109.86(17)	Al(4)-O(4)-Ga(1)	127.79(14)
O(15)-Si(8)-C(91)	109.54(16)	Al(1)-O(4)-Ga(1)	99.58(13)
C(85)-Si(8)-C(91)	109.12(18)	Si(1)-O(5)-Al(1)	136.22(17)
O(18)-Ga(2)-C(106)	47.2(4)	Si(1)-O(5)-Ga(1)	127.82(15)
O(18)-Ga(2)-O(3)	96.5(2)	Al(1)-O(5)-Ga(1)	92.35(12)
C(106)-Ga(2)-O(3)	141.8(4)	Si(1)-O(6)-Si(2)	151.2(2)
O(18)-Ga(2)-C(112)	123.4(9)	Si(2)-O(7)-Al(2)	153.9(2)
C(106)-Ga(2)-C(112)	86.8(10)	Si(3)-O(8)-Al(2)	149.92(19)
O(3)-Ga(2)-C(112)	111.7(9)	Si(3)-O(8)-Ga(3)#1	125.4(4)
O(18)-Ga(2)-O(14)	121.8(2)	Al(2)-O(8)-Ga(3)#1	82.5(4)
C(106)-Ga(2)-O(14)	123.6(4)	Si(3)-O(9)-Si(4)	151.22(19)
O(3)-Ga(2)-O(14)	82.45(12)	Si(4)-O(10)-Al(3)	154.84(18)
C(112)-Ga(2)-O(14)	110.2(9)	Si(5)-O(11)-Al(3)	158.43(19)
O(18)-Ga(2)-Al(4)	114.4(2)	Si(5)-O(12)-Si(6)	142.68(19)
C(106)-Ga(2)-Al(4)	151.3(4)	Si(6)-O(13)-Al(4)	163.1(2)
O(3)-Ga(2)-Al(4)	42.35(9)	Si(7)-O(14)-Al(4)	146.08(18)
C(112)-Ga(2)-Al(4)	119.5(9)	Si(7)-O(14)-Ga(2)	123.16(16)
O(14)-Ga(2)-Al(4)	40.13(8)	Al(4)-O(14)-Ga(2)	83.81(12)
O(17)-Ga(3)-C(111)	104.2(8)	Si(8)-O(15)-Si(7)	141.95(19)
O(17)-Ga(3)-O(1)#2	109.4(7)	Si(8)-O(16)-Al(1)	154.21(19)
C(111)-Ga(3)-O(1)#2	116.4(7)	C(2)-C(1)-C(6)	116.9(4)
O(17)-Ga(3)-O(8)#2	127.7(7)	C(2)-C(1)-Si(1)	122.0(3)
C(111)-Ga(3)-O(8)#2	115.3(7)	C(6)-C(1)-Si(1)	121.1(3)
O(1)#2-Ga(3)-O(8)#2	82.8(5)	C(1)-C(2)-C(3)	121.6(5)
O(17)-Ga(3)-Al(2)#2	127.8(7)	C(4)-C(3)-C(2)	119.7(5)
C(111)-Ga(3)-Al(2)#2	126.8(7)	C(3)-C(4)-C(5)	120.6(5)
O(1)#2-Ga(3)-Al(2)#2	41.8(3)	C(4)-C(5)-C(6)	119.6(5)
O(8)#2-Ga(3)-Al(2)#2	41.1(2)	C(5)-C(6)-C(1)	121.6(4)
Al(1)-O(1)-Al(2)	132.49(16)	C(12)-C(7)-C(8)	118.7(5)
Al(1)-O(1)-Ga(3)#1	137.5(4)	C(12)-C(7)-Si(1)	121.6(4)
Al(2)-O(1)-Ga(3)#1	89.4(4)	C(8)-C(7)-Si(1)	119.7(4)
Al(3)-O(2)-Al(2)	134.35(15)	C(9)-C(8)-C(7)	121.1(6)
Al(3)-O(3)-Al(4)	129.27(15)	C(10)-C(9)-C(8)	119.8(7)
Al(3)-O(3)-Ga(2)	139.39(16)	C(9)-C(10)-C(11)	121.3(6)
Al(4)-O(3)-Ga(2)	91.24(12)	C(10)-C(11)-C(12)	119.3(6)
Al(4)-O(4)-Al(1)	132.39(16)	C(7)-C(12)-C(11)	119.8(6)

VII Anhang

C(18)-C(13)-C(14)	116.0(4)	C(40)-C(39)-C(38)	120.7(7)
C(18)-C(13)-Si(2)	121.7(3)	C(41)-C(40)-C(39)	119.1(6)
C(14)-C(13)-Si(2)	121.9(4)	C(40)-C(41)-C(42)	120.4(6)
C(13)-C(14)-C(15)	121.8(5)	C(37)-C(42)-C(41)	124.0(6)
C(16)-C(15)-C(14)	120.5(5)	C(44)-C(43)-C(48)	117.0(4)
C(15)-C(16)-C(17)	119.8(6)	C(44)-C(43)-Si(4)	119.5(4)
C(18)-C(17)-C(16)	119.0(6)	C(48)-C(43)-Si(4)	123.5(3)
C(13)-C(18)-C(17)	122.7(5)	C(43)-C(44)-C(45)	120.1(6)
C(20)-C(19)-C(24)	118.1(5)	C(46)-C(45)-C(44)	121.3(6)
C(20)-C(19)-Si(2)	121.1(5)	C(45)-C(46)-C(47)	119.5(5)
C(24)-C(19)-Si(2)	120.5(4)	C(46)-C(47)-C(48)	119.6(5)
C(21)-C(20)-C(19)	122.4(8)	C(47)-C(48)-C(43)	122.4(5)
C(20)-C(21)-C(22)	119.3(9)	C(50)-C(49)-C(54)	117.4(4)
C(21)-C(22)-C(23)	121.3(7)	C(50)-C(49)-Si(5)	125.1(4)
C(24)-C(23)-C(22)	118.8(9)	C(54)-C(49)-Si(5)	117.5(3)
C(23)-C(24)-C(19)	120.0(7)	C(49)-C(50)-C(51)	120.4(5)
C(30)-C(25)-C(26)	117.4(4)	C(52)-C(51)-C(50)	120.4(6)
C(30)-C(25)-Si(3)	118.5(4)	C(53)-C(52)-C(51)	120.3(5)
C(26)-C(25)-Si(3)	124.0(3)	C(52)-C(53)-C(54)	119.5(5)
C(25)-C(26)-C(27)	120.6(5)	C(53)-C(54)-C(49)	122.1(5)
C(28)-C(27)-C(26)	120.3(5)	C(60)-C(55)-C(56)	117.6(4)
C(29)-C(28)-C(27)	120.6(5)	C(60)-C(55)-Si(5)	121.4(4)
C(28)-C(29)-C(30)	119.4(6)	C(56)-C(55)-Si(5)	120.9(4)
C(25)-C(30)-C(29)	121.6(5)	C(57)-C(56)-C(55)	120.5(5)
C(36)-C(31)-C(32)	117.1(4)	C(58)-C(57)-C(56)	120.5(6)
C(36)-C(31)-Si(3)	123.6(3)	C(57)-C(58)-C(59)	120.3(6)
C(32)-C(31)-Si(3)	119.2(3)	C(60)-C(59)-C(58)	119.2(7)
C(33)-C(32)-C(31)	122.0(5)	C(59)-C(60)-C(55)	121.9(6)
C(32)-C(33)-C(34)	119.9(5)	C(62)-C(61)-C(66)	116.8(4)
C(35)-C(34)-C(33)	120.0(5)	C(62)-C(61)-Si(6)	122.3(3)
C(34)-C(35)-C(36)	119.9(5)	C(66)-C(61)-Si(6)	120.3(3)
C(31)-C(36)-C(35)	121.1(4)	C(61)-C(62)-C(63)	122.8(5)
C(42)-C(37)-C(38)	114.3(5)	C(62)-C(63)-C(64)	119.2(5)
C(42)-C(37)-Si(4)	124.8(4)	C(65)-C(64)-C(63)	119.9(5)
C(38)-C(37)-Si(4)	120.4(4)	C(64)-C(65)-C(66)	120.4(5)
C(39)-C(38)-C(37)	121.1(6)	C(65)-C(66)-C(61)	120.8(5)
C(72)-C(67)-C(68)	116.6(4)	C(85)-C(86B)-C(87B)	124.2(13)
C(72)-C(67)-Si(6)	121.8(3)	C(88)-C(87B)-C(86B)	119.7(13)

VII Anhang

C(68)-C(67)-Si(6)	121.6(3)	C(89A)-C(88)-C(87B)	93.2(14)
C(69)-C(68)-C(67)	121.4(4)	C(89A)-C(88)-C(89B)	34.3(8)
C(68)-C(69)-C(70)	120.4(4)	C(87B)-C(88)-C(89B)	115.9(10)
C(71)-C(70)-C(69)	119.7(5)	C(89A)-C(88)-C(87A)	118.4(8)
C(70)-C(71)-C(72)	119.9(5)	C(87B)-C(88)-C(87A)	51.1(13)
C(71)-C(72)-C(67)	122.1(4)	C(89B)-C(88)-C(87A)	111.7(8)
C(74)-C(73)-C(78)	117.7(4)	C(88)-C(89A)-C(90A)	125.9(11)
C(74)-C(73)-Si(7)	123.6(3)	C(85)-C(90A)-C(89A)	124.6(10)
C(78)-C(73)-Si(7)	118.7(3)	C(90B)-C(89B)-C(88)	118.5(11)
C(73)-C(74)-C(75)	121.1(4)	C(89B)-C(90B)-C(85)	120.7(11)
C(76)-C(75)-C(74)	120.4(4)	C(96)-C(91)-C(92)	116.3(4)
C(77)-C(76)-C(75)	119.5(4)	C(96)-C(91)-Si(8)	122.0(3)
C(76)-C(77)-C(78)	120.4(4)	C(92)-C(91)-Si(8)	121.5(3)
C(77)-C(78)-C(73)	120.9(4)	C(93)-C(92)-C(91)	121.1(5)
C(80)-C(79)-C(84)	117.4(4)	C(94)-C(93)-C(92)	120.7(5)
C(80)-C(79)-Si(7)	119.7(3)	C(93)-C(94)-C(95)	119.2(5)
C(84)-C(79)-Si(7)	122.9(3)	C(96)-C(95)-C(94)	118.9(5)
C(79)-C(80)-C(81)	121.7(4)	C(95)-C(96)-C(91)	123.7(5)
C(82)-C(81)-C(80)	119.1(5)	C(99)-O(17)-C(102)	108.8(7)
C(83)-C(82)-C(81)	121.2(4)	C(99)-O(17)-Ga(3)	131.5(7)
C(82)-C(83)-C(84)	119.8(5)	C(102)-O(17)-Ga(3)	119.6(7)
C(79)-C(84)-C(83)	120.8(5)	O(17)-C(99)-C(100)	107.0(8)
C(86B)-C(85)-C(90A)	93.5(10)	C(101)-C(100)-C(99)	101.2(10)
C(86B)-C(85)-C(86A)	47.8(10)	C(102)-C(101)-C(100)	117.1(12)
C(90A)-C(85)-C(86A)	114.7(6)	C(101)-C(102)-O(17)	96.8(10)
C(86B)-C(85)-C(90B)	116.4(9)	C(103)-O(18)-C(106)	105.2(7)
C(90A)-C(85)-C(90B)	37.0(6)	C(103)-O(18)-Ga(2)	117.0(5)
C(86A)-C(85)-C(90B)	107.5(7)	C(106)-O(18)-Ga(2)	76.1(6)
C(86B)-C(85)-Si(8)	123.8(7)	O(18)-C(103)-C(104)	115.3(9)
C(90A)-C(85)-Si(8)	124.8(5)	C(103)-C(104)-C(105)	102.3(12)
C(86A)-C(85)-Si(8)	120.5(5)	C(104)-C(105)-C(106)	108.8(12)
C(90B)-C(85)-Si(8)	118.6(5)	O(18)-C(106)-C(105)	99.1(10)
C(87A)-C(86A)-C(85)	120.8(9)	O(18)-C(106)-Ga(2)	56.8(5)
C(86A)-C(87A)-C(88)	115.5(9)	C(105)-C(106)-Ga(2)	138.8(10)
C(107)-O(19)-C(110)	108.2(4)		
O(19)-C(107)-C(108)	106.4(5)		
C(107)-C(108)-C(109)	105.9(5)		
C(108)-C(109)-C(110)	103.8(5)		

VII Anhang

O(19)-C(110)-C(109)	105.1(4)
C(116)-O(20)-C(113)	107.4(15)
C(114)-C(113)-O(20)	95.9(14)
C(115)-C(114)-C(113)	116.2(17)
C(114)-C(115)-C(116)	105.7(17)
O(20)-C(116)-C(115)	106.1(16)
C(118)-C(117)-C(119)	83.8(12)
C(117)-C(118)-C(119)#3	136.1(16)
C(117)-C(118)-C(119)	51.0(9)
C(119)#3-C(118)-C(119)	86.4(12)
C(118)#3-C(119)-C(117)	137.6(14)
C(118)#3-C(119)-C(118)	93.7(12)
C(117)-C(119)-C(118)	45.2(8)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 $x-1, y, z$ #2 $x+1, y, z$ #3 $-x+2, -y, -z$

Tabelle 37: Anisotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) für sh2686. Der anisotropische Exponentenfaktor des Auslenkungsparameter lautet: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Ga(1)	24(1)	25(1)	31(1)	5(1)	8(1)	5(1)
Al(1)	16(1)	17(1)	19(1)	5(1)	3(1)	1(1)
Al(2)	18(1)	15(1)	16(1)	1(1)	0(1)	1(1)
Al(3)	15(1)	15(1)	17(1)	3(1)	0(1)	3(1)
Al(4)	14(1)	14(1)	24(1)	5(1)	2(1)	0(1)
Si(1)	23(1)	17(1)	24(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
Si(2)	27(1)	20(1)	17(1)	2(1)	0(1)	-2(1)
Si(3)	18(1)	16(1)	25(1)	2(1)	-1(1)	3(1)
Si(4)	20(1)	15(1)	18(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
Si(5)	15(1)	20(1)	26(1)	7(1)	4(1)	2(1)
Si(6)	15(1)	20(1)	31(1)	7(1)	3(1)	4(1)
Si(7)	23(1)	20(1)	19(1)	5(1)	3(1)	-3(1)
Si(8)	16(1)	19(1)	23(1)	7(1)	5(1)	1(1)
O(1)	18(1)	16(1)	21(1)	4(1)	3(1)	2(1)
O(2)	16(1)	20(1)	16(1)	1(1)	1(1)	1(1)
O(3)	21(1)	17(1)	20(1)	7(1)	4(1)	4(1)
O(4)	13(1)	22(1)	23(1)	3(1)	2(1)	2(1)

VII Anhang

O(5)	25(2)	18(1)	25(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
O(6)	31(2)	21(1)	27(1)	2(1)	1(1)	2(1)
O(7)	30(2)	26(1)	17(1)	1(1)	-3(1)	2(1)
O(8)	21(1)	18(1)	32(2)	1(1)	1(1)	4(1)
O(9)	21(1)	20(1)	29(1)	0(1)	-5(1)	3(1)
O(10)	25(2)	20(1)	23(1)	0(1)	-1(1)	8(1)
O(11)	17(1)	24(1)	32(1)	7(1)	5(1)	4(1)
O(12)	22(1)	23(1)	40(2)	10(1)	10(1)	7(1)
O(13)	15(1)	29(2)	40(2)	13(1)	4(1)	5(1)
O(14)	27(2)	23(1)	22(1)	2(1)	6(1)	-6(1)
O(15)	23(1)	24(1)	24(1)	3(1)	4(1)	-2(1)
O(16)	19(1)	33(2)	28(1)	15(1)	3(1)	-1(1)
C(1)	25(2)	23(2)	28(2)	-2(2)	4(2)	0(2)
C(2)	63(3)	35(2)	26(2)	-3(2)	10(2)	13(2)
C(3)	76(4)	50(3)	41(3)	-11(2)	24(3)	12(3)
C(4)	50(3)	35(3)	63(3)	-18(2)	12(3)	13(2)
C(5)	56(3)	24(2)	52(3)	-4(2)	-4(2)	13(2)
C(6)	47(3)	27(2)	35(2)	1(2)	4(2)	3(2)
C(7)	27(2)	26(2)	41(2)	-9(2)	8(2)	-4(2)
C(8)	30(3)	31(2)	76(4)	-2(2)	0(2)	-1(2)
C(9)	23(3)	52(4)	127(6)	-11(4)	3(3)	-3(2)
C(10)	27(3)	60(4)	114(6)	-19(4)	15(3)	-10(3)
C(11)	73(5)	59(4)	67(4)	-15(3)	40(4)	-33(3)
C(12)	52(3)	39(3)	44(3)	-9(2)	13(2)	-14(2)
C(13)	34(2)	20(2)	24(2)	3(1)	-6(2)	1(2)
C(14)	42(3)	48(3)	32(2)	-6(2)	-9(2)	-1(2)
C(15)	45(3)	44(3)	44(3)	1(2)	-22(2)	-3(2)
C(16)	46(3)	55(3)	68(4)	-1(3)	-23(3)	13(3)
C(17)	53(4)	119(6)	71(4)	-32(4)	-25(3)	43(4)
C(18)	45(3)	78(4)	45(3)	-20(3)	-19(2)	30(3)
C(19)	40(3)	47(3)	19(2)	-2(2)	0(2)	-21(2)
C(20)	65(4)	71(4)	42(3)	25(3)	-4(3)	-29(3)
C(21)	98(7)	155(9)	47(4)	42(5)	-3(4)	-74(7)
C(22)	117(9)	218(13)	33(4)	0(5)	13(5)	-120(9)
C(23)	52(4)	146(8)	56(4)	-50(5)	25(3)	-37(4)
C(24)	47(3)	73(4)	38(3)	-23(3)	18(2)	-18(3)
C(25)	19(2)	16(2)	36(2)	5(2)	1(2)	5(1)
C(26)	29(3)	55(3)	49(3)	-12(2)	5(2)	3(2)
C(27)	40(3)	59(4)	72(4)	-12(3)	23(3)	6(3)

VII Anhang

C(28)	27(3)	48(3)	88(4)	25(3)	23(3)	14(2)
C(29)	21(3)	96(5)	75(4)	11(4)	-6(3)	8(3)
C(30)	24(3)	77(4)	50(3)	-7(3)	-6(2)	6(2)
C(31)	24(2)	28(2)	28(2)	4(2)	-3(2)	1(2)
C(32)	52(3)	32(2)	35(2)	5(2)	0(2)	9(2)
C(33)	70(4)	31(2)	43(3)	15(2)	-3(3)	6(2)
C(34)	81(4)	40(3)	34(3)	15(2)	2(3)	-2(3)
C(35)	57(3)	46(3)	32(2)	7(2)	8(2)	2(2)
C(36)	41(3)	30(2)	35(2)	4(2)	8(2)	1(2)
C(37)	45(3)	29(2)	23(2)	-1(2)	2(2)	15(2)
C(38)	106(6)	68(4)	37(3)	-2(3)	-2(3)	38(4)
C(39)	161(9)	81(5)	38(3)	3(3)	15(4)	52(5)
C(40)	155(8)	76(5)	41(3)	-8(3)	22(4)	49(5)
C(41)	72(4)	39(3)	49(3)	-13(2)	27(3)	4(3)
C(42)	39(3)	46(3)	43(3)	-18(2)	6(2)	4(2)
C(43)	23(2)	20(2)	32(2)	-1(2)	2(2)	0(2)
C(44)	27(3)	44(3)	103(5)	25(3)	1(3)	-4(2)
C(45)	24(3)	60(4)	129(7)	22(4)	12(3)	-9(3)
C(46)	50(4)	44(3)	70(4)	3(3)	27(3)	-13(3)
C(47)	61(4)	38(3)	41(3)	9(2)	16(2)	-7(2)
C(48)	34(2)	29(2)	32(2)	4(2)	5(2)	-3(2)
C(49)	16(2)	36(2)	29(2)	12(2)	0(2)	-2(2)
C(50)	24(2)	59(3)	29(2)	3(2)	3(2)	2(2)
C(51)	27(3)	98(5)	35(3)	7(3)	5(2)	0(3)
C(52)	34(3)	104(5)	46(3)	36(3)	-6(2)	-25(3)
C(53)	35(3)	61(3)	55(3)	35(3)	-5(2)	-12(2)
C(54)	28(2)	40(3)	43(3)	19(2)	-1(2)	-4(2)
C(55)	26(2)	31(2)	27(2)	9(2)	-2(2)	3(2)
C(56)	27(2)	42(3)	49(3)	11(2)	-3(2)	-10(2)
C(57)	55(4)	68(4)	47(3)	6(3)	-14(3)	-19(3)
C(58)	68(5)	132(7)	38(3)	-29(4)	-12(3)	-12(5)
C(59)	76(5)	166(9)	49(4)	-57(5)	-11(4)	21(5)
C(60)	41(3)	100(5)	32(3)	-13(3)	-6(2)	14(3)
C(61)	12(2)	24(2)	39(2)	5(2)	1(2)	4(1)
C(62)	37(3)	34(2)	37(2)	3(2)	7(2)	7(2)
C(63)	49(3)	45(3)	47(3)	-4(2)	9(2)	4(2)
C(64)	28(3)	34(3)	69(4)	-15(2)	11(2)	3(2)
C(65)	41(3)	27(2)	73(4)	2(2)	2(3)	10(2)
C(66)	36(3)	27(2)	52(3)	8(2)	2(2)	8(2)

VII Anhang

C(67)	21(2)	24(2)	30(2)	4(2)	4(2)	6(2)
C(68)	28(2)	24(2)	44(3)	8(2)	2(2)	-1(2)
C(69)	37(3)	36(3)	46(3)	-1(2)	-4(2)	-7(2)
C(70)	53(3)	39(3)	32(2)	0(2)	-5(2)	-1(2)
C(71)	46(3)	40(3)	31(2)	5(2)	1(2)	-3(2)
C(72)	31(2)	31(2)	40(2)	4(2)	3(2)	-1(2)
C(73)	29(2)	22(2)	23(2)	1(1)	-4(2)	-2(2)
C(74)	33(2)	23(2)	25(2)	1(2)	1(2)	2(2)
C(75)	37(3)	28(2)	30(2)	-3(2)	0(2)	8(2)
C(76)	49(3)	25(2)	40(2)	-3(2)	-6(2)	8(2)
C(77)	52(3)	22(2)	43(3)	9(2)	-5(2)	-6(2)
C(78)	36(2)	26(2)	34(2)	7(2)	-1(2)	-2(2)
C(79)	33(2)	22(2)	23(2)	4(2)	4(2)	-3(2)
C(80)	36(3)	39(2)	27(2)	-5(2)	1(2)	-5(2)
C(81)	44(3)	47(3)	27(2)	-3(2)	-6(2)	-3(2)
C(82)	58(3)	47(3)	22(2)	3(2)	1(2)	6(2)
C(83)	53(3)	67(4)	28(2)	3(2)	15(2)	12(3)
C(84)	38(3)	50(3)	26(2)	8(2)	6(2)	7(2)
C(85)	20(2)	22(2)	44(2)	7(2)	12(2)	2(2)
C(86A)	21(4)	91(9)	33(5)	8(5)	9(3)	-2(5)
C(87A)	47(7)	100(10)	54(7)	-11(7)	39(6)	-1(7)
C(86B)	35(7)	66(10)	103(13)	-48(9)	23(8)	-5(7)
C(87B)	44(10)	90(15)	200(30)	-84(17)	58(13)	-9(10)
C(88)	26(3)	57(4)	130(7)	-7(4)	30(4)	4(3)
C(89A)	19(5)	101(11)	74(8)	43(9)	6(5)	20(7)
C(90A)	25(5)	73(7)	47(5)	24(6)	8(4)	7(5)
C(89B)	17(6)	51(8)	66(9)	6(7)	-1(5)	1(6)
C(90B)	19(5)	62(8)	40(6)	-15(6)	4(4)	3(6)
C(91)	19(2)	24(2)	27(2)	4(2)	0(2)	1(1)
C(92)	51(3)	26(2)	74(4)	1(2)	35(3)	-5(2)
C(93)	60(4)	23(2)	107(5)	5(3)	36(4)	-5(2)
C(94)	63(4)	27(2)	65(4)	-6(2)	-1(3)	7(2)
C(95)	89(5)	47(3)	48(3)	15(3)	31(3)	36(3)
C(96)	60(3)	34(3)	49(3)	19(2)	28(3)	21(2)
C(97)	34(2)	26(2)	42(2)	5(2)	8(2)	13(2)
C(98)	34(2)	35(2)	40(2)	12(2)	17(2)	7(2)
