

Neue Arten von Alumosiloxanen durch Reaktion  
der bicyclischen Verbindung  
 $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  mit Wasser in  
Gegenwart von Donor-Liganden

**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

**Fadime Şahin**

Saarbrücken, 2014

Tag des Kolloquiums: 16. April 2014

Dekan: Prof. Dr. Volkhard Helms

Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. h. c. Michael Veith  
Prof. Dr. Kaspar Hegetschweiler

Vorsitz: Prof. Dr. Uli Kazmaier

Akad. Mitarbeiter: PD Dr. Ralf Kautenburger

Meiner Familie

Meinem verehrten Lehrer, Herrn **Prof. Dr. Dr. h.c. Veith** gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, für seine Geduld, für die stete Diskussionsbereitschaft, seinem Vertrauen und die wissenschaftliche Freiheit, sowie für die wertvollen Ratschläge, die zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.



An dieser Stelle möchte ich mich recht herzlich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Allgemeine Chemie (i. bes. Arbeitskreis von Herrn Prof. M. Veith) für ihre Unterstützung, die auf verschiedene Art und Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken.

Herrn Dr. Andreas Rammo danke ich für seine Betreuung, den interessanten Fachdiskussionen, seine steten hilfreichen Ratschläge und seiner fachlichen Kompetenz, sowie für das aufmerksame und kritische Korrekturlesen dieser Arbeit, die bedeutend für den Erfolg dieser Arbeit waren.

Herrn Dr. Volker Huch möchte ich für das Messen der Röntgenstrukturanalysen, seiner allgemeinen Hilfsbereitschaft und Geduld, sowie für das geduldige und gewissenhafte Korrekturlesen herzlich danken.

Herrn Dr. Michael Zimmer danke ich für die Aufnahme von NMR-Messungen und seiner Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren. Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Armin Kempf für seine Hilfsbereitschaft bei den NMR-Messungen.

Herrn Dr. Peter König möchte ich für seine Aufmunterungen und das aufmerksame und gewissenhafte Korrekturlesen bedanken.

Frau Iris Wahlster (Sekretariat), Herrn Günther Müller und Frau Eveline Altmeyer (Chemikalienausgabe), Herrn Hermann Recktenwald und Frau Silvia Beetz (Werkstatt), Herrn Hans Conrad und Herrn Günter Berlin (Glasbläserwerkstatt), Frau Susanne Harling und Frau Helga Feuerhake (Durchführung der CHN-Analysen) sowie Herrn Andreas Adolf und Herrn Mathias Gasthauer danke ich für ihre ständige Hilfsbereitschaft.

Frau Dr. Tatjana Kirs, Herrn Dr. David Kolano, Herrn Dr. Omid Yazdani und Frau Dipl. Lebensmittelchem. Dorothea Loytved danke ich für ihre zahlreichen Hilfestellungen und das sehr angenehme Zusammenarbeiten, sowie wertvollen Hinweise und zahlreichen Anregungen.

Meinen ehemaligen Laborkollegen Herrn Dr. Carsten Bubel, Herrn Dr. Michael Bender, Frau Dipl. Chem. Sandra Nadig und Frau Dr. Celine Belot danke ich ganz herzlich für das angenehme und freundliche Arbeitsklima.

Ich möchte mich auch bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Veith bedanken, die mir mit Rat und Tat hilfreich zur Seite standen und für das sehr gute Arbeitsklima sorgten.

Ich möchte mich ebenso bei der CVD/Biooberflächengruppe des Leibniz-Instituts für Neue Materialien unter Leitung von Herrn Dr. Cenk Aktaş in Saarbrücken für ihre Aufmunterungen und Unterstützungen während dem Verfassen der vorliegenden Arbeit bedanken.

Zum Schluss möchte ich meinen herzlichsten Dank meinen lieben Eltern und meiner Familie aussprechen, die immer an mich geglaubt und unermüdlich auf meinem Lebensweg bis hierher unterstützt haben. Ein besonderer Dank geht an meine Schwester Hüsne Şahin... Meinen Freunden, im Besonderen Ayşegül Doğan, danke ich dafür, dass sie immer hinter mir standen und mich in dieser Zeit aufgemuntert haben.

Vor allem aber danke ich recht herzlich meinem Ehemann Lütfi Ayçin für seine Liebe, Geduld und Unterstützung, was mit zum Gelingen dieser Arbeit führte.

## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung und der Modifikation der bicyclischen Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** durch verschiedene Lewis-Basen. In Abwesenheit von Wasser führen Reaktionen mit Lewis-Basen zu Verbindungen, die die ursprüngliche Gerüststruktur der Verbindung **3** beibehalten. Bei Umsetzungen von **3** mit Donor-Lösungsmitteln in Gegenwart von Wasser können selektive Synthesen von neuen Arten von Alumosiloxanen erhalten werden. So führt eine Reaktion mit THF zu dem polycyclischen Addukt  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$  **11**, mit Aceton wird das polycyclische Alumosiloxan  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** isoliert. Reaktionen der Verbindung **3** mit Aminen führen zu Verbindungen mit spirocyclischen Grundgerüsten. Je nach Basizität und sterischer Raumbeanspruchung der Amine können Ringgrößen von sechs- bis zwölfgliedrigen Ringen erhalten werden. Temperaturunterschiede während des Reaktionsführungs haben ebenso einen Einfluss auf die Ringgrößen der Produkte. So führt beispielsweise die Reaktion mit Triethylamin bei mittleren Temperaturen zu der dispirocyclischen Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**, unter Rückfluss reagiert die bicyclische Verbindung **3** mit Triethylamin zu der spirocyclischen Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7**. Die Charakterisierung der erhaltenen Produkte erfolgt anhand verschiedener Analysemethoden (XRD, NMR, IR, Elementaranalysen).

## Summary

The subject of this work is the study and modification of the bicyclic compound  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** by various Lewis acids. The reactions of the bicyclic compound **3** with Lewis acids lead in absence of water to compounds in which the skeletal structure of **3** is retained. The selective synthesis of new types of alumosiloxanes can be achieved by the reaction of **3** with water in donor solvents. The reaction with THF leads to the polycyclic THF adduct  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$  **11**, with acetone the polycyclic alumosiloxane  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** is isolated. Compound **3** reacts with amines to compounds with spirocyclic skeletal structure. In dependence of the base strength and the different sterics of the

amines it is possible to get compounds with different chain sizes, which differ from six-membered to twelve-membered chain compounds. Different temperatures during the reaction have also an influence on the chain sizes of the products. The reaction with triethylamine at medium temperatures lead to the dispiro compound  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**. At higher temperatures under reflux compound **3** reacts with triethylamine to the spirocyclic compound  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7**. The characterization of the formed products were done by various analytic methods (XRD, NMR, IR, elemental analysis).

## Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström	Me	Methyl
Abb	Abbildung	mg	Milligramm
Al	Aluminium	MHz	Megahertz
Äq.	Äquivalent	ml	Milliliter
ber.	berechnet	mmol	Millimol
Bu	Butanol	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
bzw.	beziehungsweise	p-	para
cm	Zentimeter	PA	Protonenaffinität
d	Dublett	Ph	Phenyl
d. Th.	der Theorie	ppm	parts per million
EDX	Energie Dispersive Röntgenspektroskopie	Pr	Propanol
Et	Ethyl	Py	Pyridin
g	Gramm	R	organischer Rest
gef	gefunden	RT	Raumtemperatur
gem	gemessen	s	Singulett
Glg	Gleichung	s.	siehe
h	Stunden	Si	Silicium
IR	Infrarot	t	Triplett
K	Kelvin	Tab.	Tabelle
KBr	Kaliumbromid	<i>i</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
kJ	Kilojoule	tert	tertiär
m	Multiplett	THF	Tetrahydrofuran
m-	meta	vgl.	vergleiche
M	Metall	z.B.	zum Beispiel
		°C	Grad Celsius

## Verbindungsverzeichnis

Verbindung **1**:  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 4 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

Verbindung **2**:  $(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}$

Verbindung **3**:  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

Verbindung **4**:  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$

Verbindung **5**:  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Verbindung **6**:  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$

Verbindung **7**:  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$

Verbindung **8**:  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$

Verbindung **9**:  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$

Verbindung **10**:  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4 \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$

Verbindung **11**:  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2 \text{THF}$

Verbindung **12**:  $[\text{Al}_6(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH}\}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$

Verbindung **13**:  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4 \cdot 2 \text{NaO}^t\text{Bu}$

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
Alumosiloxane, Alumosilicate und Silicone	
<b>2. Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit</b> .....	<b>21</b>
<b>3. Diskussion und Ergebnisse</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1 Reaktionsverhalten der Verbindung <math>\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2</math> <b>3</b> mit Lewis-Basen bzw. mit Donor-Lösungsmitteln</b> .....	<b>22</b>
<b>3.1.1 Reaktionsverhalten der Verbindung <math>\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2</math> <b>3</b> mit den Lewis-Basen Triethylamin und Pyridin</b> .....	<b>25</b>
<b>3.1.1.1</b> Synthese von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ <b>4</b> .....	27
<b>3.1.1.2</b> Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ <b>4</b> .....	29
<b>3.1.1.3</b> Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ <b>4</b> .....	32
<b>3.1.1.4</b> Synthese von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ <b>5</b> .....	38
<b>3.1.1.5</b> Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ <b>5</b> .....	40
<b>3.1.1.6</b> Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ <b>5</b> .....	43
<b>3.2 Reaktionsverhalten der Verbindung <math>\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2</math> <b>3</b> in Gegenwart von Wasser</b> .....	<b>50</b>
<b>3.2.1 Reaktionen von <math>\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2</math> <b>3</b> mit Aminen</b> .....	<b>54</b>
<b>3.2.1.1</b> Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$ <b>6</b> .....	57
<b>3.2.1.2</b> Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$ <b>6</b> .....	61
<b>3.2.1.3</b> Beschreibung der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$ <b>6</b> .....	64
<b>3.2.1.4</b> Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ <b>7</b> .....	72
<b>3.2.1.5</b> Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ <b>7</b> .....	75
<b>3.2.1.6</b> Beschreibung der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ <b>7</b> .....	78
<b>3.2.1.7</b> Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\}_2$ <b>8</b> .....	82
<b>3.2.1.8</b> Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$ <b>8</b> .....	85
<b>3.2.1.9</b> Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$ <b>8</b> .....	88
<b>3.2.1.10</b> Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ <b>9</b> .....	94
<b>3.2.1.11</b> Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ <b>9</b> .....	97

3.2.1.12 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ <b>9</b> .....	101
<b>3.2.2 Reaktionen von <math>\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2</math> <b>3</b> mit Aceton und THF.....</b>	<b>107</b>
3.2.2.1 Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ <b>10</b> .....	107
3.2.2.2 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ <b>10</b> .....	111
3.2.2.3 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ <b>10</b> .....	114
3.2.2.4 Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$ <b>11</b> .....	121
3.2.2.5 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$ <b>11</b> .....	123
3.2.2.6 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$ <b>11</b> .....	126
<b>4. Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>131</b>
<b>5. Experimenteller Teil.....</b>	<b>137</b>
5.1 Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})]_2\text{O}$ <b>2</b> .....	138
5.2 Darstellung von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ <b>4</b> .....	139
5.3 Darstellung von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ <b>5</b> .....	139
5.4 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$ <b>6</b> .....	140
5.5 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ <b>7</b> .....	141
5.6 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$ <b>8</b> .....	141
5.7 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ <b>9</b> .....	142
5.8 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ <b>10</b> .....	143
5.9 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$ <b>11</b> .....	143
<b>6. Literaturverzeichnis.....</b>	<b>145</b>
<b>7. Anhang.....</b>	<b>151</b>
7.1 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ <b>4</b> .....	151
7.2 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ <b>5</b> .....	156
7.3 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$ <b>6</b> .....	164
7.4 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$ <b>7</b> .....	171
7.5 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$ <b>8</b> .....	181
7.6 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ <b>9</b> .....	191
7.7 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ <b>10</b> .....	208
7.8 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$ <b>11</b> .....	211
7.9 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{Al}_6(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2]\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH}\}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ <b>12</b> .....	218
7.10 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{NaO}^t\text{Bu}$ <b>13</b> .....	227

# 1. Einleitung

## Alumosiloxane, Alumosilicate und Silicone

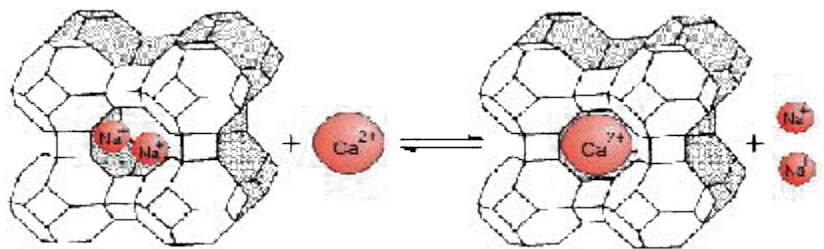
Die Synthese und die Modifizierung des bicyclischen Alumosiloxans **3** und sein Verhalten gegenüber Lewis-Basen bzw. Donor-Lösungsmitteln in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser werden in der vorliegenden Arbeit behandelt.

Aufgrund seiner Sauerstoffaffinität kommt das Silicium in der Natur fast ausschließlich in Silicatgesteinen vor, entweder in Form von Siliciumdioxid oder in Form silicatischer Minerale. Siliciumdioxid kann in sehr vielfältiger Form vorliegen, je nach Reinheitsgrad und Kristallhabitus kann es sowohl als Sand, Quarz, Kiesel oder Feuerstein, als auch in Form von Halbedelsteinen oder Edelsteinen wie Achat, Jaspis und Opal auftreten <sup>[1,2]</sup>. Die Lithosphäre besteht zu 90 % aus Silicaten <sup>[1]</sup>. Chemisch betrachtet sind Silicate Salze der Kieselsäure, die ebenso wie seine Periodennachbarn Phosphor, Schwefel und Chlor tetraedrisch gebaute sauerstoffhaltige Ionen bildet, entsprechend das Monosilication  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Das Siliciumatom hat hier die Koordinationszahl vier. Die Vielfalt der Silicatstrukturen ist durch die zahlreichen Anordnungsmöglichkeiten der  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder bedingt. Sie stellen meist einheitlich gebaute, räumlich begrenzte acyclische oder cyclische (Insel-silicate (Nesosilicate)  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , Gruppensilicate (Sorosilicate)  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ , Ringsilicate (Cyclosilicate)  $[\text{SiO}_3]^{2-}_n$  ( $n = 3, 4, 6, 8$ )) bzw. räumlich unbegrenzte ketten-, band-, schicht- oder gerüstartige (Inosilicate, Phyllosilicate  $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}_\infty$  oder Tectosilicate  $[\text{Al}_y\text{Si}_{1-y}\text{O}_2]^{y-}$  ( $y = 0 - 0,5$ )) Silicatanionen dar, die durch die zugeordneten Metallkationen (M = Magnesium, Calcium, Aluminium oder Eisenionen) zu größeren Komplexen verbunden sind <sup>[1,3,4]</sup>. Die Tectosilicate lassen sich wiederum in die drei Gruppen Pyknolite, Clathrasile und in die Zeolithe einteilen <sup>[5]</sup>. In Anhängigkeit vom Bau der anionischen Verbindungsteile zeigen Silicate unterschiedliche Eigenschaften auf. Silicate mit einer Ketten- oder Bandstruktur haben eine gute Spaltbarkeit zur Ketten- oder Bandrichtung. Die graphitähnliche Weichheit des Talks, welches zu den Schichtsilicaten gehört, lässt sich durch seine leichte Verschiebung seiner Schichten gegeneinander erklären. Die Insel-, Gruppen-, Ring- sowie Gerüstsilicate stellen kompakte Kristalle dar. Feldspäte z.B., die zu den Tectosilicaten gehören haben eine Härte, die dem Quarz ähnlich ist <sup>[1]</sup>.



Werden die Siliciumatome in den Silicaten statistisch oder regelmäßig gegen dreiwertige Aluminiumatome ersetzt, werden Verbindungen der Alumosilicate erhalten. Mit jeder Substitution wird die negative Ladung des Gitteranions um eine Einheit erhöht, begründet in der dreifach positiven Ladung des Aluminiumatoms, im Gegensatz zu dem vierfach positiv geladenen Siliciumatom. Daher sind zu einer Neutralisation der Verbindungen zusätzliche Kationen notwendig, die meistens Alkali- oder Erdalkalimetalle darstellen <sup>[1]</sup>.

In der Natur kommen Alumosilicate, als Schicht- oder Gerüstsilicate vor (wie z. B. Glimmer oder Feldspäte und Zeolithe (vgl. Abbildung 1). In den Zeolithen existieren große Hohlräume mit einem bestimmten Durchmesser und Zugangsöffnungen, die durch kleinere Kanäle verbunden sind. Synthetische Zeolithe finden Verwendung als Ionenaustauscher, Molekularsiebe, Adsorptionsmittel, Säure-Base-Katalysatoren oder als Träger für Metallkatalysatoren <sup>[1,6-9,45]</sup>.



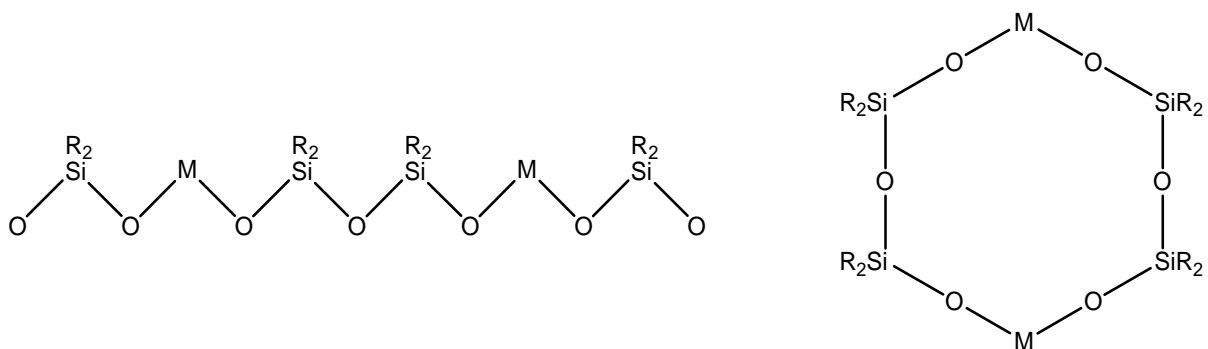
**Abbildung 1:** Funktionsweise des Zeolith A als Ionenaustauscher <sup>[138]</sup>.

Durch Kondensation der niederen Siliciumsäuren, den Silantrien, Silandiolen und Silanolen gelangt man zu der Verbindungsklasse der Siloxane. Die Kondensationsprodukte der organisch substituierten Hydroxide des Siliciums  $R_nSi(OH)_{4-n}$  ( $n = 1,2,3$ ) führen zu den sogenannten Siliconen, den Polyorganosiloxanen. Das dreifach substituierte Silanol  $R_3SiOH$  bildet die Gruppe der Disiloxane. Das Silandiol  $R_2Si(OH)_2$  führt zu den Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $(R_2SiO)_n$ , die abhängig von  $n$  Ringe oder Kettenstrukturen bilden. Die allgemeine Formel  $(RSiO_{1,5})_n$  der Silsesquioxane werden durch die Kondensation von Silantrien  $R_3Si(OH)_3$  erhalten. Mit kleineren Werten für  $n$  ( $n = 8,10,12,..$ ) werden Käfigstrukturen, und mit größeren Werten für  $n$  werden Schichtstrukturen erhalten. Durch Variieren der Mischungsverhältnisse der niederen Siliciumsäuren und der Orthokieselsäure kann der mittlere Polymerisationsgrad gesteuert werden.

Dadurch können bestimmte Silikonstrukturen mit bestimmten Eigenschaften hergestellt werden <sup>[1]</sup>. Ebenso kann die Kondensationsreaktion durch sperrige Liganden an den Siliciumatomen beeinflusst werden <sup>[10]</sup>. Unvollständig kondensierte Silsesquioxane können eine Reihe von Reaktionen eingehen, u.a. mit Metallen, wodurch Metallsilsesquioxane erhalten werden, die auch katalytisch wirksam sind <sup>[11,12,24,37-41,46]</sup>. Wird als Metall das Aluminiumatom gewählt, gelangt man zu den sogenannten Alumosilsesquioxanen <sup>[13,24,25]</sup>. Hierbei können zwischen den geschlossenen kubischen Silsesquioxanverbindungen <sup>[10,14-18]</sup> und denen mit geöffnetem Gerüst unterschieden werden <sup>[19-23]</sup>. Die Aluminiumatome sind tetraedrisch koordiniert.

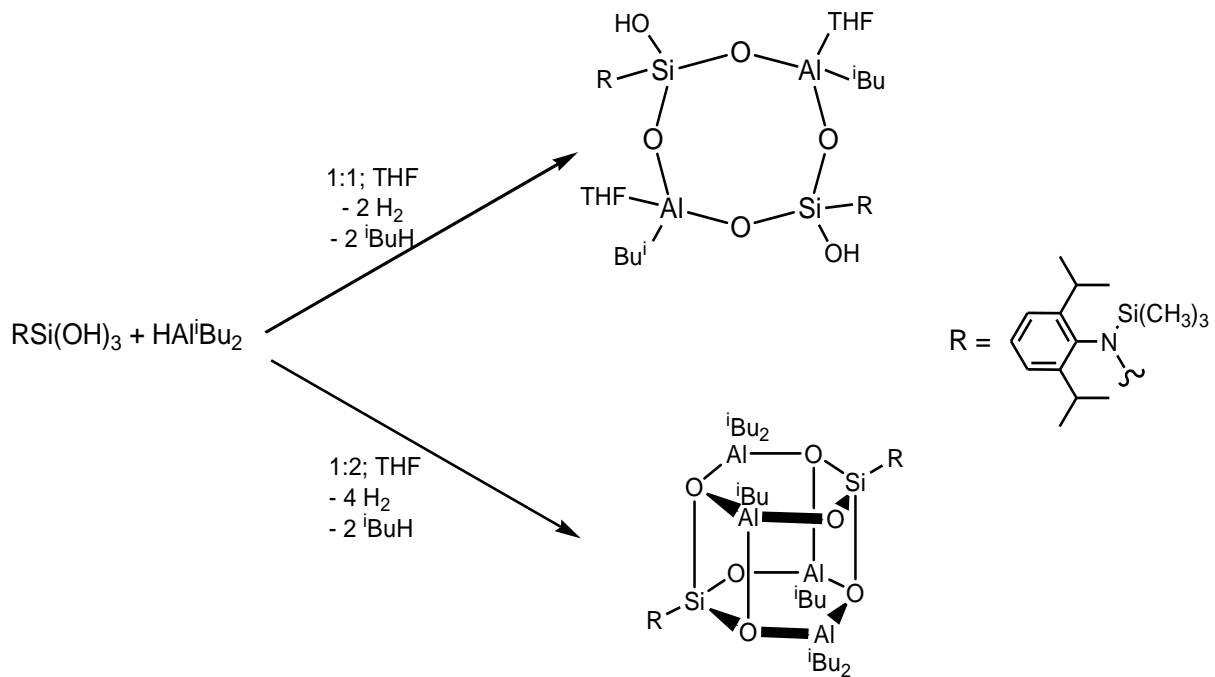
Silicone haben eine hohe thermische und chemische Beständigkeit. Daher finden sie breite Anwendungsmöglichkeiten als Kunst- und Werkstoffe, wie beispielsweise als Siliconöle, -harze oder -kautschuke, als auch in der Biomedizin und der Kosmetikbranche finden synthetische Silicone Verwendung <sup>[1-3,6,26,27,42-44]</sup>.

Alumosiloxane gehören zu den Verbindungen der Metallsiloxane, die unter dem Sammelbegriff Heterosiloxane zusammengefasst werden <sup>[28]</sup>. Sie können als molekulares Gegenstück zu den Alumosilicaten betrachtet werden <sup>[29-31]</sup>. Metallsiloxane sind bedeutende Verbindungen für Chemiker, Physiker und Materialwissenschaftler, da sie u.a. eine hohe thermische Stabilität besitzen <sup>[11,19,32-36]</sup>. In Abbildung 2 ist der allgemeine Aufbau von acyclischen und cyclischen Metallsiloxanen gezeigt.



**Abbildung 2:** Allgemeiner Aufbau von Metallsiloxanen

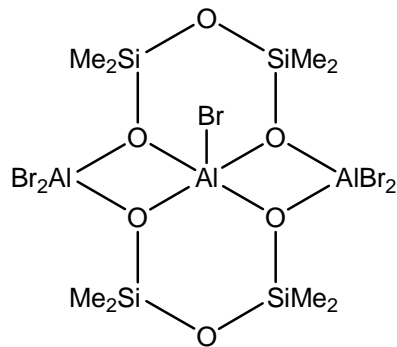
Aufgrund der Ähnlichkeit zu den Zeolithen, die einen breiten Anwendungsbereich haben <sup>[1,6-9,45]</sup>, wurden in den letzten Jahren viele Anstrengungen unternommen, um lösliche Alumosiloxane darzustellen, die beispielsweise als Precursorverbindungen in der Sol-Gel-Chemie Verwendung finden <sup>[11,14-18,25,36]</sup>. Insbesondere ist es der Arbeitsgruppe um H. W. Roesky gelungen, durch Umsetzen von kinetisch stabilen Silantrien mit Alanen in gängigen Lösemitteln, wie beispielsweise Diethylether, Toluol oder THF, lösliche Alumopolysiloxane überraschend einfach darzustellen. In Abhängigkeit von der Temperatur und der Stöchiometrie konnten die Alumosilicate mit  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_4$ - und  $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ -Gerüststrukturen erhalten werden (siehe Abbildung 3) <sup>[18,47,48]</sup>.



**Abbildung 3:** Ergebnisse der Arbeitsgruppe um H. W. Roesky <sup>[47]</sup>.

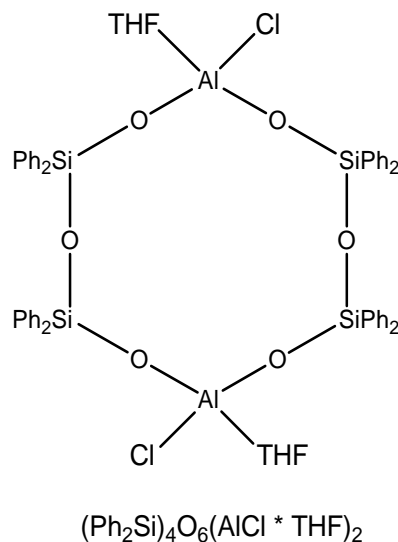
Die erste Struktur für ein Alumopolysiloxan seiner Art wurde 1966 von Bonamico et al. beschrieben <sup>[49-51]</sup>. Verbindung  $(\text{Me}_2\text{SiO})_4(\text{OAlBr}_2)_2(\text{AlBr})$  besteht aus einem zwölfgliedrigen Ring, das spirocyclisch über eine Al-Br-Einheit verbrückt ist. Erst im Jahre 2000 konnte das isotypische Chlorderivat beschrieben werden <sup>[52]</sup>. In beiden Verbindungen sind die Silicium- und Aluminiumatome vierfach von Sauerstoffatomen koordiniert. Durch die weitere Koordinierung eines Brom- bzw. Chloratoms im spirocyclischen Zentrum, erfolgt eine fünffach Koordinierung am Al-Atom (siehe Abbildung 4). Die Geometrie der Aluminiumatome in diesen Verbindungen liegt

zwischen der Geometrie der tetragonalen Pyramide und der einer trigonalen Bipyramide.



**Abbildung 4:** Umsetzungsprodukt von  $\text{AlBr}_3$  mit Octamethylcyclotetrasiloxan <sup>[48]</sup>.

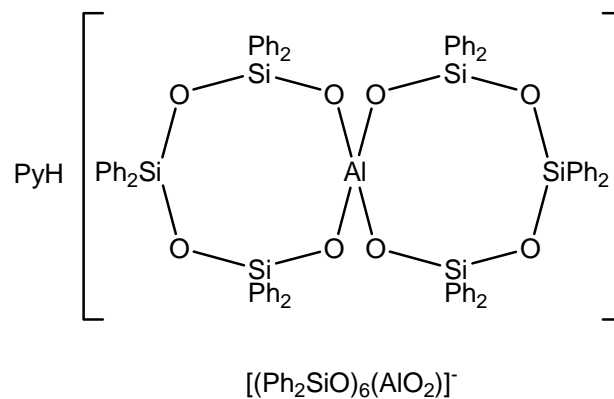
In der Arbeitsgruppe von V. C. Kessler wurden 2001 zwei weitere cyclische Alumosiloxane aus der Reaktion von Diphenylsilandiol mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Pyridin erhalten und beschrieben <sup>[53]</sup>. Verbindung  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_4\text{O}_2(\text{AlCl} \cdot \text{THF})_2$  besteht aus einem zwölfgliedrigen  $\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_6$ -Ring. Da das Aluminiumatom in dieser Verbindung intermolekular durch eine Donor-Bindung mit THF elektronisch abgesättigt ist, liegt keine weitere Bindung innerhalb des Moleküles vor (siehe Abbildung 5) <sup>[53]</sup>.



**Abbildung 5:** Molekülstruktur von  $(\text{Ph}_2\text{Si})_4\text{O}_6(\text{AlCl} \cdot \text{THF})_2$  <sup>[53]</sup>.

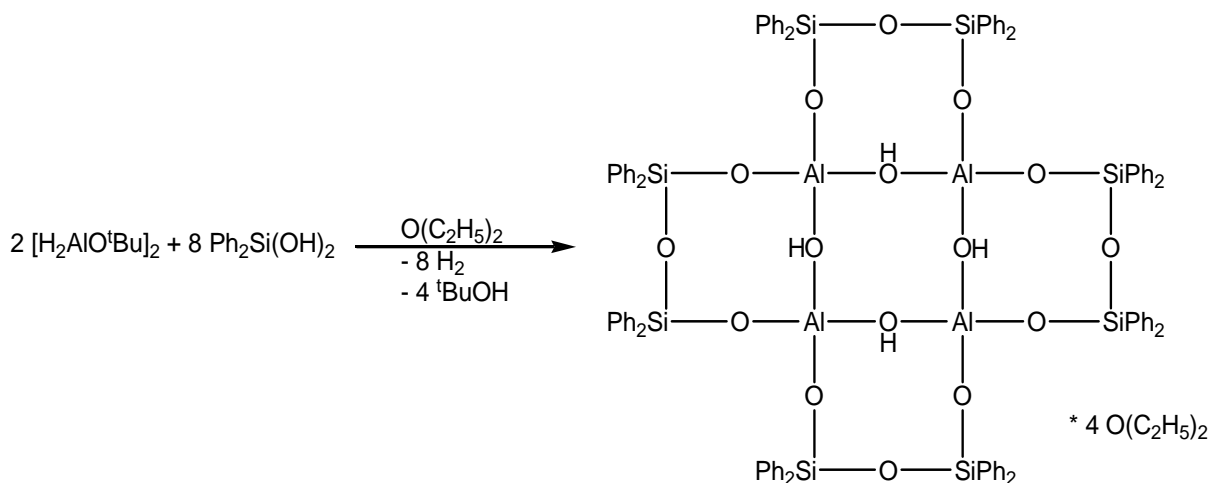
In dem  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_6(\text{AlO}_2)]^-$  -Anion erfolgt der Ladungsausgleich durch ein Pyridiniumkation. Das Aluminiumatom ist hier tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen

umgeben und verbindet spirocyclisch zwei achtgliedrige  $\text{Si}_3\text{AlO}_4$ -Ringsysteme (siehe Abbildung 6) <sup>[53]</sup>.



**Abbildung 6:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_6(\text{AlO}_2)]^- \text{PyH}$  <sup>[53]</sup>.

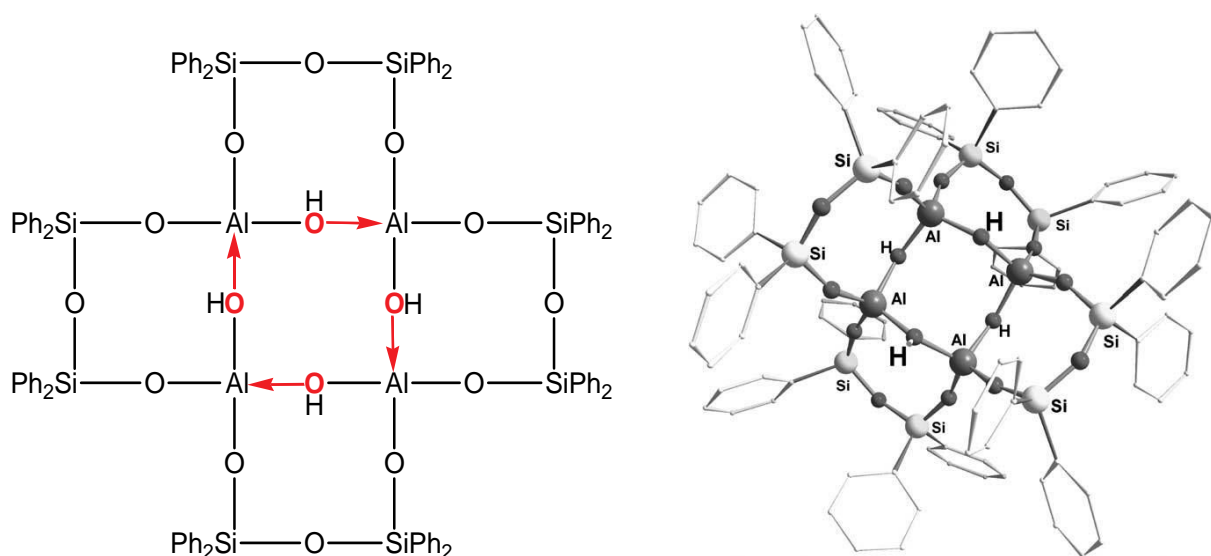
In der Arbeitsgruppe um M. Veith konnte 1997 ein weiteres Alumopolysiloxan durch Reaktion von tert-Butoxyaluminiumdihydrid <sup>[54]</sup> und Diphenylsilandiol in Diethylether als Reaktionsmedium isoliert werden. Während der Reaktion werden Wasserstoff und tert-Butanol freigesetzt (siehe Abbildung 7) <sup>[55a,b]</sup>.



**Abbildung 7:** Darstellung des pentacyclischen Alumopolysiloxan  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  **1** <sup>[55a,b]</sup>.

Es wird angenommen, dass zwei  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ -Moleküle zu einem Disiloxandiolmolekül durch katalytische Wirkung der in der Reaktionslösung vorliegenden Al-Spezies kondensieren. Das Wasser geht als OH-Gruppe an das Al-Atom <sup>[54]</sup>. Das so erhaltene Alumopolysiloxan  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4$ , welches sich an

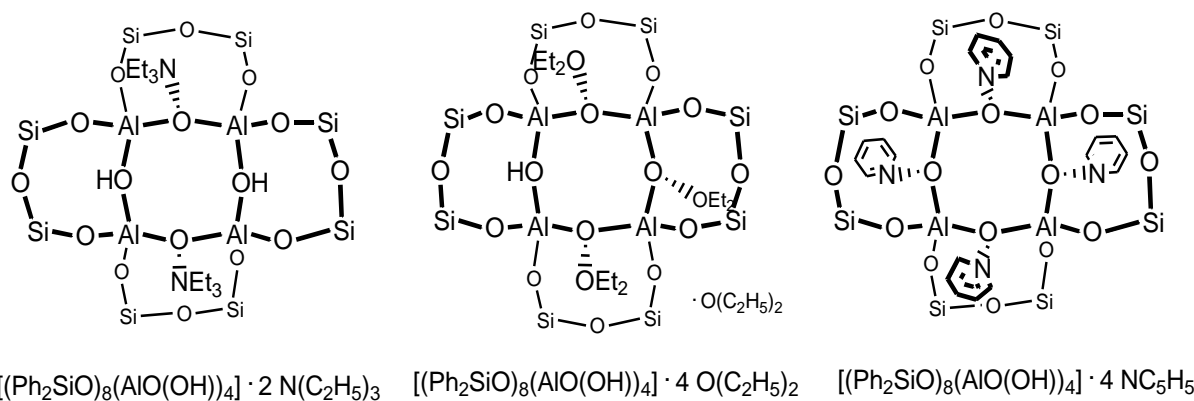
die allgemeine Formel  $(R_2SiO)_n(AIOX)_m$  hält, kann als ein 24-gliedriger  $Si_8Al_4O_{12}$ -Ring beschrieben werden. Aufgrund der sich gegenüber den OH-Gruppen als Lewis-Säuren verhaltenden Al-Atome, werden vier weitere Al-O-Bindungen gebildet, woraus letztendlich ein zentraler  $Al_4(OH)_4$ -achtgliedriger Ring resultiert. Die achtgliedrigen  $Si_2Al_2O_4$ -Cyclen teilen sich jeweils eine Aluminiumecke mit ihrem Nachbarring. Die  $(Ph_2SiO)O$ -Einheiten sind alternierend ober- und unterhalb der Ebene des zentralen  $Al_4(OH)_4$ -achtgliedrigen Ringes angeordnet <sup>[55a,b,56]</sup>. In Verbindung  $[Ph_2SiO]_8[AIO(OH)]_4 \cdot 4 O(C_2H_5)_2$  **1** sind aus Platzgründen nur drei Diethylethermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an die OH-Gruppen im zentralen  $Al_4(OH)_4$ -Ring gebunden (mit O-H...O Wasserstoffbrückenbindungsängen, die zwischen 2.60 Å und 2.70 Å variieren), das vierte Diethylethermolekül befindet sich im Van der Waals Gitter, wodurch sich eine annähernde  $S_4$ -Symmetrie für Verbindung **1** ergibt (siehe Abbildung 8). Insgesamt stellt Verbindung **1** mit dem zentralen  $Al_4(OH)_4$ -Achtring ein Oligoalumosiloxangerüst aus fünf annelierten Achtringen dar <sup>[55a,b,56]</sup>.



**Abbildung 8:** Intramolekulare Sättigung des Elektronendefizites am Al-Atom in Verbindung  $[(Ph_2SiO)_8(AIO(OH))_4] \cdot 4 O(C_2H_5)_2$  **1** <sup>[55a,b,56]</sup>.

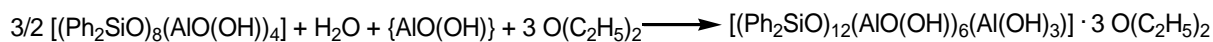
## Reaktionen des Oligoalumosiloxan **1** mit weiteren Lewis-Basen und seine Supramolekulare Chemie

Die Diethylethermoleküle in Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  **1** können aufgrund der hohen Acidität der H-Atome der OH-Gruppen durch weitere Lewis-Basen substituiert werden, ohne dass dabei die Grundstruktur von Verbindung **1** verändert wird <sup>[56-59]</sup>. Hierbei spielt neben der Basenstärke die sterische Raumbeanspruchung der eingesetzten Basen eine Rolle, wie viele OH-Gruppen in Verbindung **1** durch die Lewis-Basen koordiniert werden können. Gemäß der sterischen Größe und der Basenstärke können zwei bis vier Basenmoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an die vier Hydroxylgruppen des Alumopolysiloxans  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  **1** koordinieren. Entsprechend finden zwei, drei bzw. vier Moleküle Triethylamin, Diethylether bzw. Pyridin (sterische Raumbeanspruchung  $\text{NC}_5\text{H}_5 < \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 < \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ) Platz, obwohl die Basizität der Basen eine Koordinierung an allen vier OH-Gruppen ermöglichen sollte (mit PA  $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3)$  981.8 kJ/mol > PA  $(\text{NC}_5\text{H}_5)$  930 kJ/mol > PA  $(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)$  828.4 kJ/mol <sup>[60]</sup>) (vgl. Abbildung 9) <sup>[54]</sup>. Während sich die Pyridinmoleküle sandwichartig zwischen die Lücken der sich parallel zueinander anordnenden peripheren Phenylgruppen der Siolxaneinheiten arrangieren, finden die Ethylgruppen in  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  nur für zwei Moleküle Platz. Zwei Triethylaminmoleküle koordinieren hierbei an zwei gegenüberliegende OH-Gruppen, die Ethylgruppen nehmen so viel Platz in Anspruch, dass die Phenylgruppen den Zugang zu den anderen beiden OH-Gruppen für die Aminmoleküle versperren müssen. Obwohl das  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -Molekül also eine höhere Protonenaffinität im Vergleich zu Pyridin hat, finden lediglich zwei Aminmoleküle Zugang zu den Hydroxylgruppen, Pyridin hingegen koordiniert viermal, wodurch sich für das Pyridinaddukt eine  $S_4$ -Symmetrie ergibt. Hierbei spiegeln die Al-OH-Abstände die Basenstärken der koordinierenden Lewis-Basen an den OH-Einheiten wider. Je stärker die koordinierende Base ist, umso stärker zieht sie die Wasserstoffatome an. Dies führt zu einer negativen Partialladung an den Sauerstoffatomen, was sich folglich an den kürzeren Al-OH-Abständen zeigt. Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen hingegen zeigen diesen Effekt nicht, da hier die räumliche Beanspruchung der Basen eine wesentlichere Rolle spielt <sup>[56,58,59]</sup>.



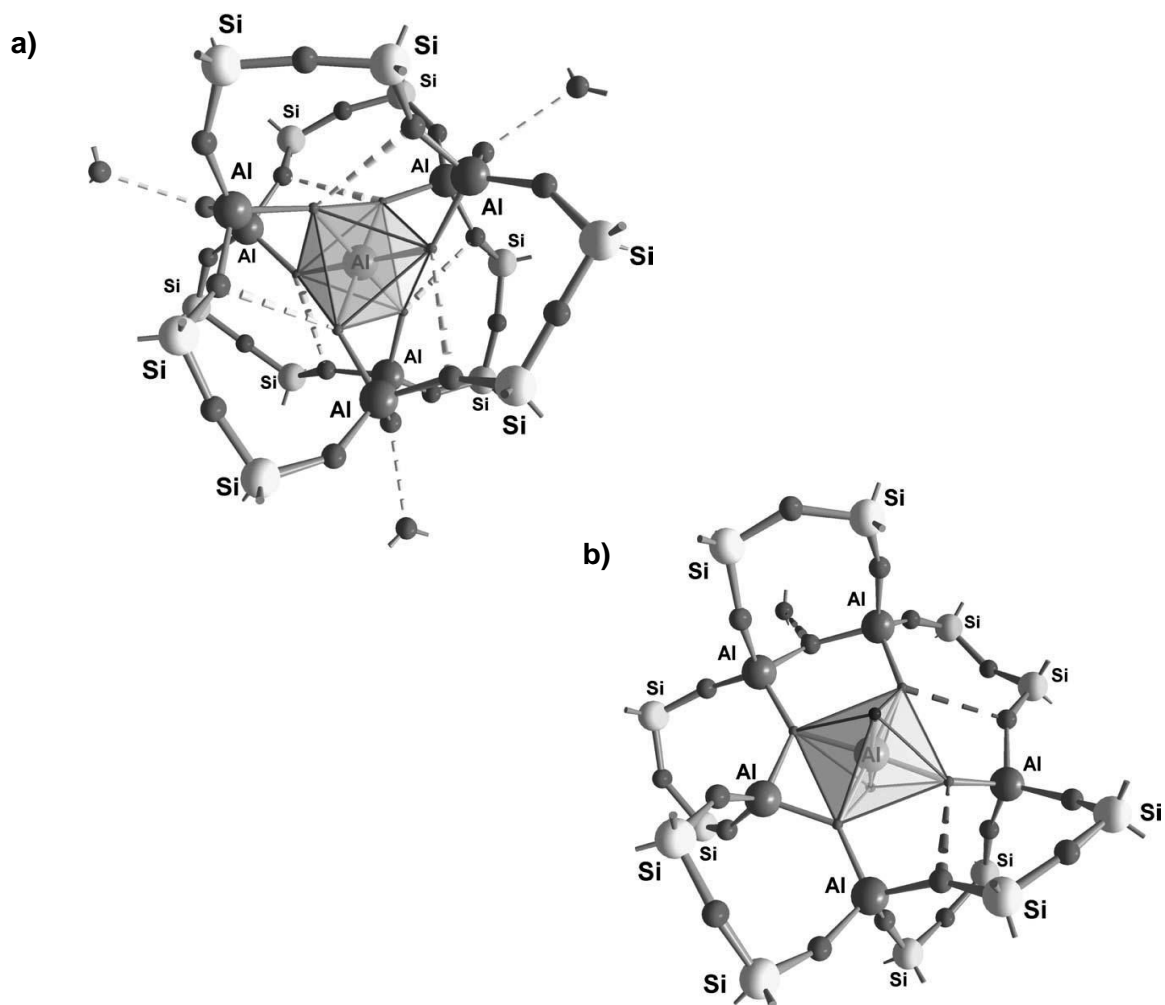
**Abbildung 9:** Triethylamin ( $\cdot 2$ ), Diethylether ( $\cdot 3$ ) bzw. Pyridin-Addukte ( $\cdot 4$ ) von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \mathbf{1}$  <sup>[56,58,59]</sup>.

Werden anstatt der sterisch großen Basen die kleinen protonenaktiven Basen  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NH}_3$  mit dem Alumosiloxan  $\mathbf{1}$  umgesetzt, so erfolgt nicht nur eine Koordination an den OH-Gruppen des zentralen Ringes, sondern das Lewis-Saure Aluminium kann ebenso als Angriffspunkt für die sterisch kleineren Basen dienen. Bei der Reaktion von  $\mathbf{1}$  mit Wasser (s. Gleichung 1) bzw. Ammoniak wird eine völlige Änderung und Neuordnung der Gerüststruktur der Ausgangsverbindung  $\mathbf{1}$  zu den Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_{12}[\text{AlO}(\text{OH})]_6[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot 3 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  bzw. mit  $\text{NH}_3$  zu  $\{[(\text{Ph}_2\text{SiO})_{12}[\text{Al}_5\text{O}_7(\text{OH})][\text{Al}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 3 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}^-$  beobachtet <sup>[58,61]</sup>. Aus Abbildung 10 sind die Strukturen der Produkte der Umsetzungen von  $\mathbf{1}$  mit Wasser bzw. mit Ammoniak zu entnehmen.



**Gleichung (1):** Reaktion von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \mathbf{1}$  mit Wasser in Diethylether <sup>[58]</sup>.



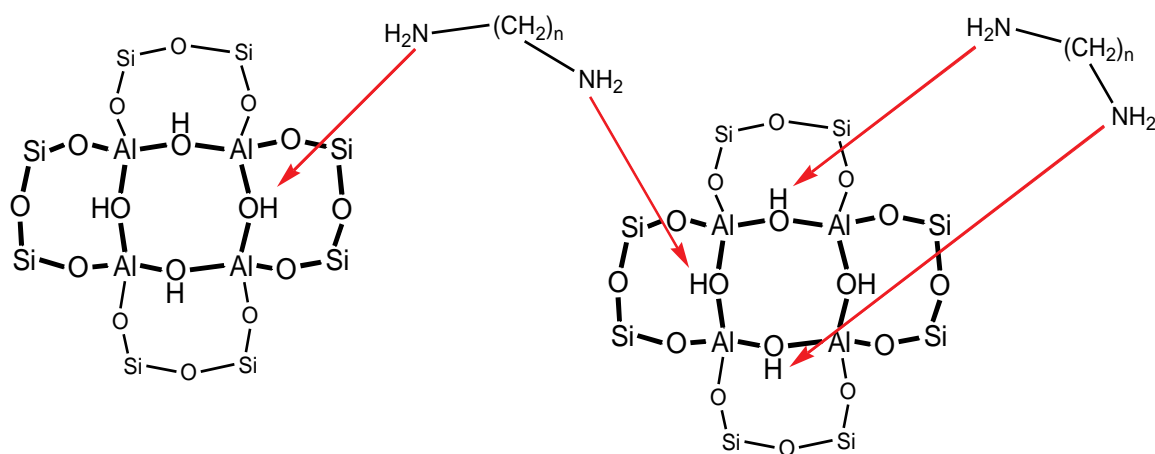


**Abbildung 10:** Molekülstrukturen von a)  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_{12}[\text{AlO}(\text{OH})]_6[\text{Al}(\text{OH})_3] \cdot 3 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$  <sup>[58]</sup> bzw. b)  $\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_{12}[\text{Al}_5\text{O}_7(\text{OH})][\text{Al}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2] \cdot 3 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\}^-$  <sup>[61]</sup>.

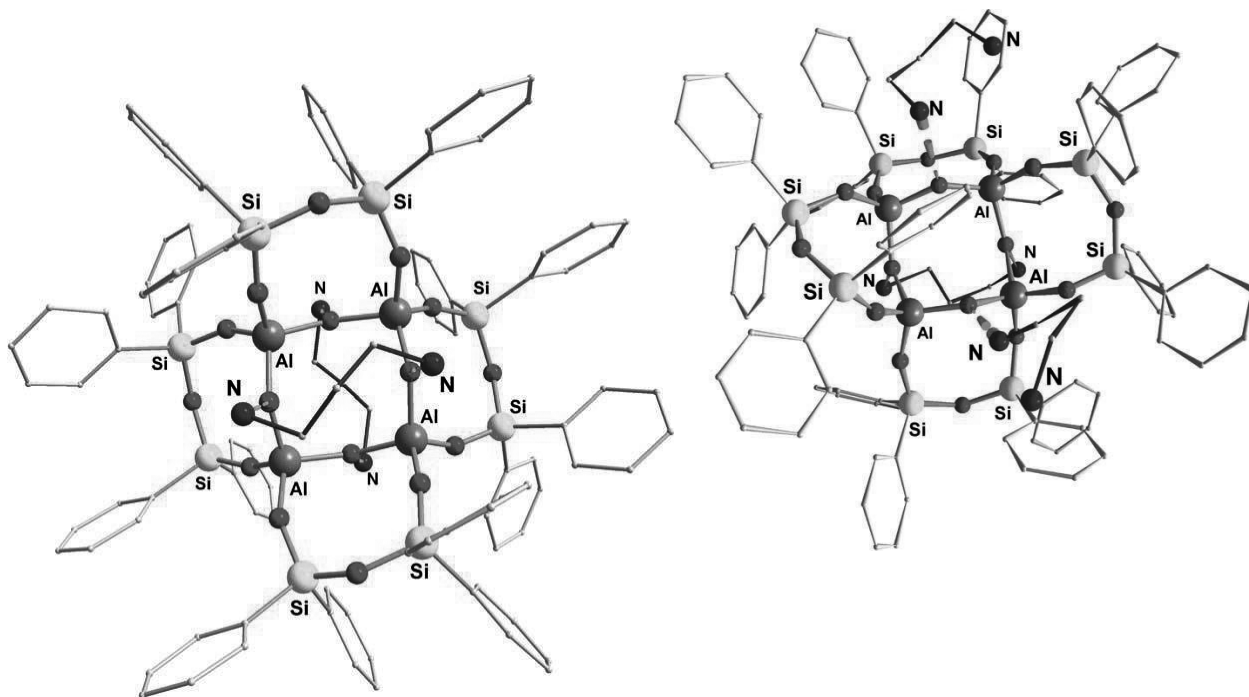
### Reaktionen von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **1** mit Alkyldiaminen

Bei Umsetzung des Oligoalumosiloxan  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  **1** mit zweizähligen Alkyldiaminen können molekulare oder polymere Verbindungen erhalten werden. Je nach Kettenlänge der Liganden kann eine intra- bzw. intermolekulare Wechselwirkung mit dem Grundgerüst der Ausgangsverbindung **1** ohne Änderung der Grundstruktur beobachtet werden (vgl. Abbildung 11) <sup>[56,62-64]</sup>. Während mit  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  nur intramolekulare Koordinierungen zu beobachten sind (s. Abbildung 12), können mit 1,7-Diaminoheptan ausschließlich Verbindungen mit intermolekularer Koordinierung beobachtet werden, wodurch ein 3-dimensionales

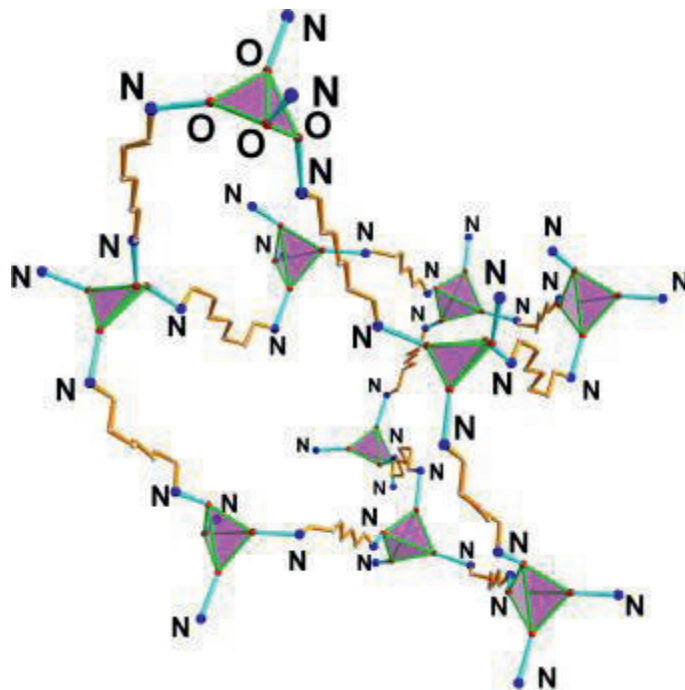
Netzwerk erhalten wird (s. Abbildung 13) <sup>[56,62-64]</sup>. Ab einer C4-Kettenlänge können neben intramolekularen auch intermolekulare Koordinationen erhalten werden <sup>[56,62]</sup>. Mit der Diaminbase  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  ist bereits ansatzweise erkennbar, dass eine Tendenz zu intermolekularer Verknüpfung vorliegt, die C3-Kettenlänge allerdings nicht ausreicht, um zwei OH-Gruppen aus zwei  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4]$ -Molekülen miteinander zu verbinden (vgl. Abbildung 12) <sup>[56,64]</sup>.



**Abbildung 11:** intra- bzw. intermolekulare Koordinierungsmöglichkeiten von zweizähligen Alkyldiaminen <sup>[56]</sup>.



**Abbildung 12:** intramolekulare Koordinierung von  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  an  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4]$ ; links: zweifache Koordinierung; rechts: drei koordinierende  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ -Einheiten an das Grundgerüst von **1** <sup>[56,64]</sup>.



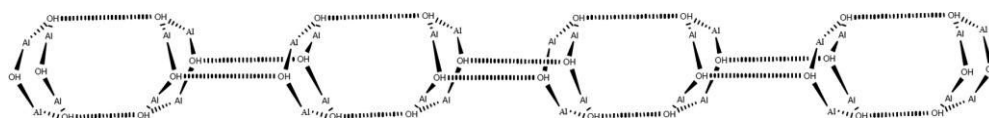
**Abbildung 13:** dreidimensionales Netzwerk von  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ , jedes 1,7-Diaminoheptan verbindet zwei Moleküle <sup>[56,63]</sup>.

### Reaktionen von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **1** mit Bipyridinen

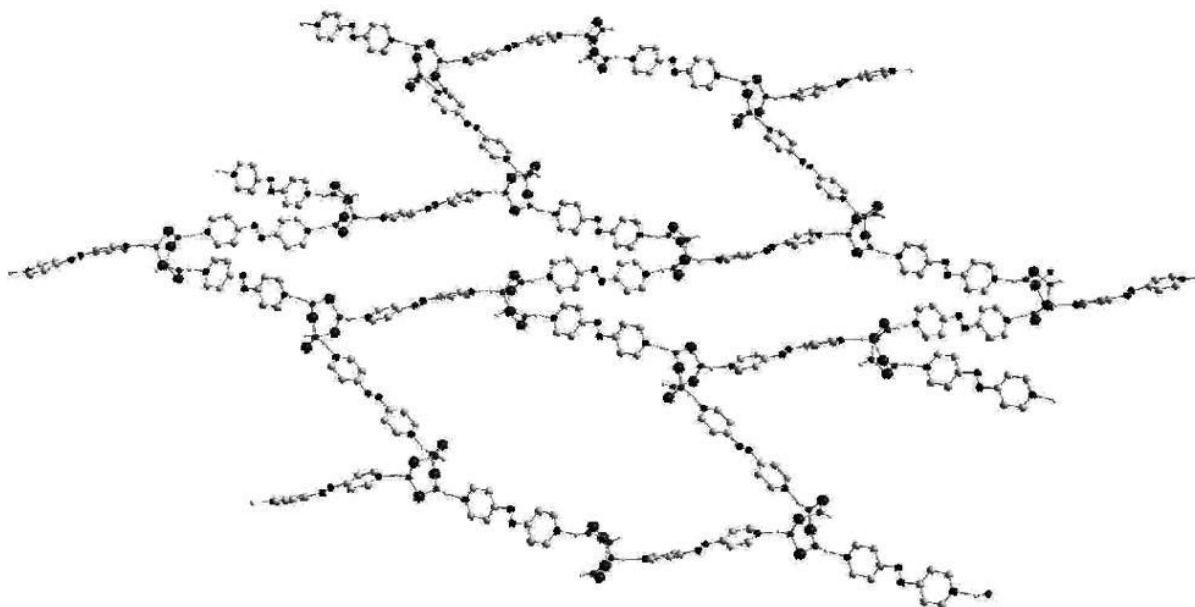
Mit den zweizähligen Basen 4,4'-Bipyridin, 4,4'-Azobipyridin und 3,3'-Azobipyridin, in denen die N-Atome einen festen Abstand zueinander haben, werden die supramolekularen und polymeren Strukturen  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 2 \text{p}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ ,  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 1.5 \text{p}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  bzw. Verbindung  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 2 \text{m}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}_2$  erhalten <sup>[65,66]</sup>. Supramolekulare Verbindungen stellen allgemein „Wirt-Gast-Komplexe“ dar, worin ein „Wirt“-Molekül mit einem „Gast“-Molekül in Wechselwirkung tritt. Neben Ion-Ion-, Ion-Dipol oder van der Waals-Wechselwirkungen stellen die Wasserstoffbrückenbindungen einen Teil von Supramolekularen Bindungsarten dar. Das Ziel dieses Teilgebietes der Chemie ist die Kontrolle über die intermolekularen Bindungsarten, um Supramolekulare Verbindungen mit bestimmten Eigenschaften herzustellen. Die Arten der Bindungen zwischen den Molekülen erklärt der Nobelpreisträger J.-M. Lehn mit der sogenannten „Molekularsoziologie“, der Wissenschaft vom molekularen Zusammenleben und von deren zwischenmolekularen Beziehungen, in Anlehnung zu zwischenmenschlichen „Wechselwirkungen“, der Human-Soziologie <sup>[67-71]</sup>. Die Koordinierung verschiedener

Basen an das Grundgerüst von Verbindung **1** stellen demnach erste Supramolekulare Verbindungen des Polyalumosiloxan **1** dar. Die Darstellung von zwei- oder dreidimensionalen Strukturen mit  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  **1** stellen aufgrund der zwischenmolekularen Wasserstoffbrückenbindungen Supramolekulare Verbindungen dar.

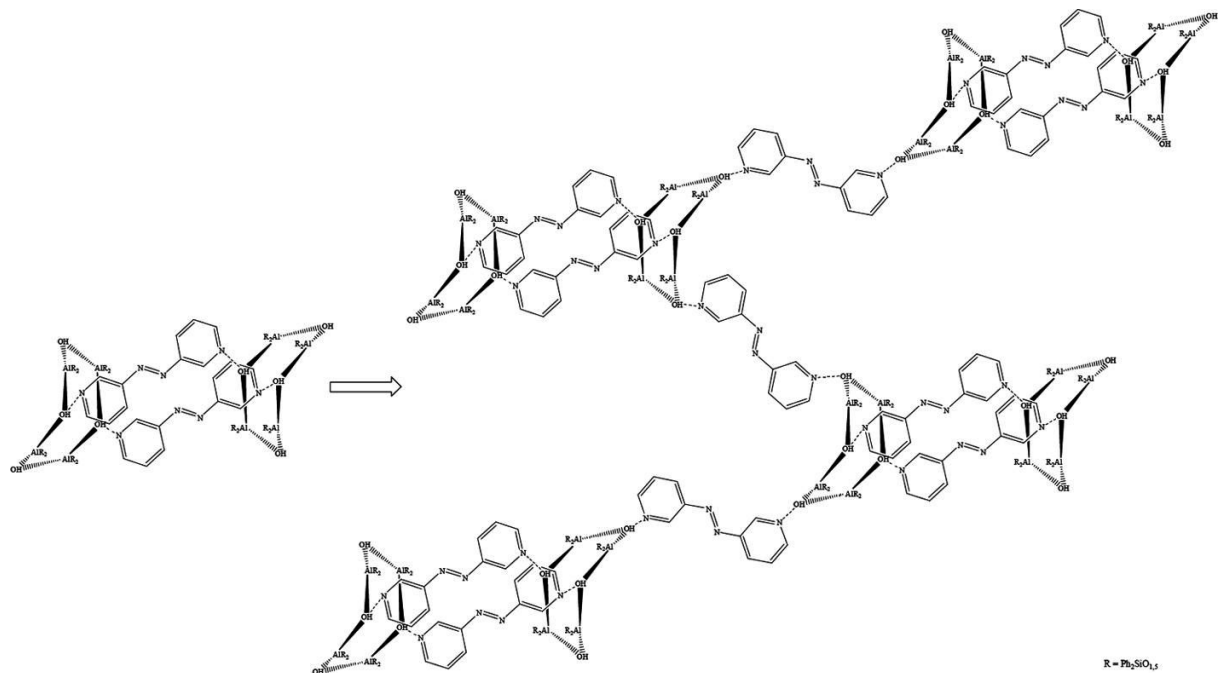
In Verbindung  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 2 \text{p}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$  koordinieren an jedes Grundgerüst von **1** zwei 4,4'-Bipyridinliganden, die wiederum an ein weiteres Grundgerüst von **1** koordinieren, wodurch ein zweidimensionaler Strang entsteht (s. Abbildung 14). In den Verbindungen  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 1.5 \text{p}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  und  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 2 \text{m}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}_2$  werden dreidimensionale Schichtstrukturen erhalten, die in den Abbildungen 15 bzw. 16 gezeigt sind <sup>[66]</sup>.



**Abbildung 14:** Ausschnitt aus der linearen Struktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4] \cdot 2 \text{p}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2$ , die Siloxaneinheiten wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt <sup>[66]</sup>.



**Abbildung 15:** Ausschnitt der Schichtstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4] \cdot 1.5 \text{p}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , lediglich die  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Einheiten des Moleküles sind eingezeichnet, die Siloxaneinheiten und die THF-Moleküle wurden für eine bessere Übersicht nicht dargestellt <sup>[66]</sup>.



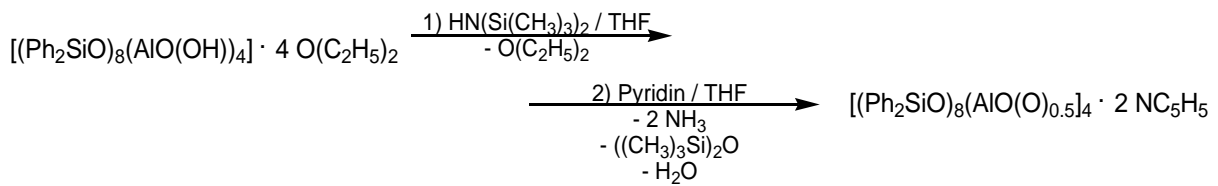
**Abbildung 16:** Schematischer Aufbau der gebildeten Schichtstruktur von  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 2 \text{ m}-(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{N}_2$ , die Siloxaneinheiten wurden zur besseren Übersicht nicht dargestellt [66].

### Umsetzungen von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{ O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **1** unter Neuordnung der Gerüststruktur

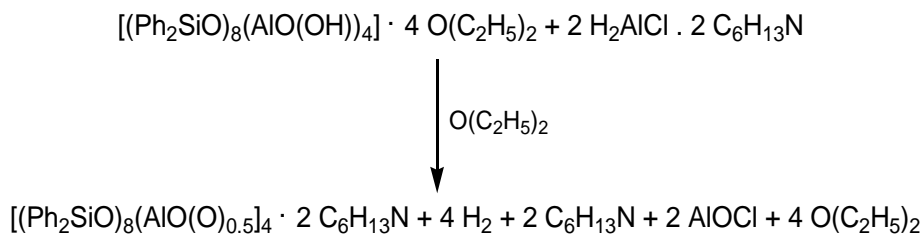
Die Reaktion von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{ O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  **1** mit Hexamethyldisilazan führt über die Verbindung  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_2]_2[\text{AlO}(\text{O}-\text{SiMe}_3)]_2[\text{NH}_4 \cdot \text{THF}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$  zu der Verbindung  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1,5}]_4 \cdot 2 \text{ NC}_5\text{H}_5$  (s. Abbildung 17) [72]. Verbindung  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1,5}]_4$  ist ebenso durch Reaktion des Monochloralans  $\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_{13}\text{N}$  mit dem Alumosiloxan **1** zu erhalten, wobei an die exocyclischen Al-Atome N-Methylpiperidinmoleküle koordinieren (s. Abbildung 17) [73].

## Einleitung

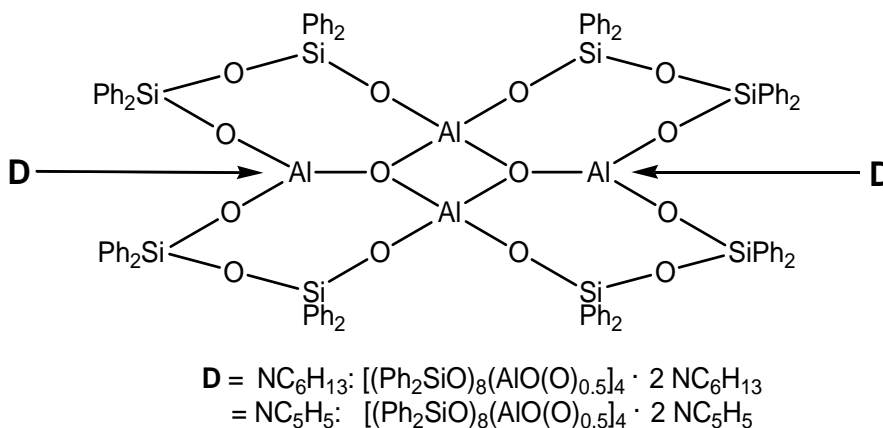
a)



b)



c)

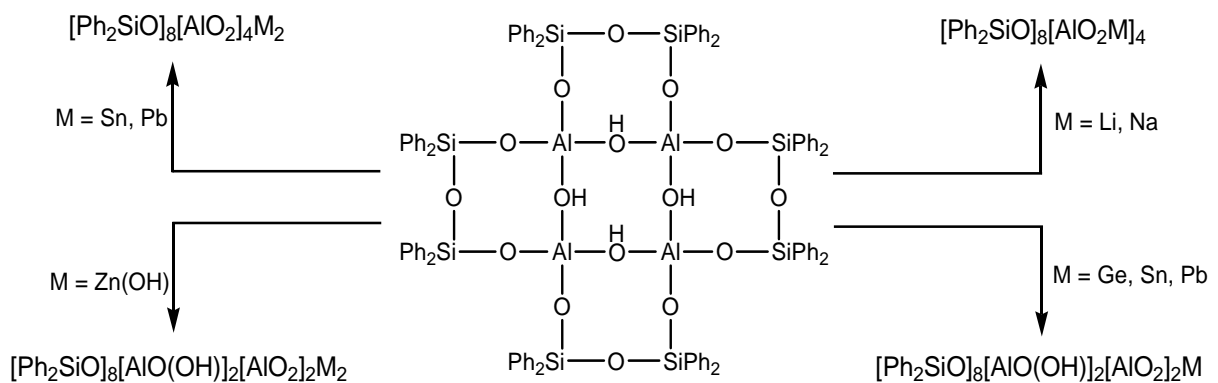


**Abbildung 17:** Darstellung von a)  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1.5}]_4 \cdot 2 \text{ NC}_5\text{H}_5$  <sup>[72]</sup> bzw. b)  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1.5}]_4 \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_{13}\text{N}$  <sup>[73]</sup>; c) Grundstruktur von  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1.5}]_4 \cdot 2 \text{ D}$

## Reaktionen von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO(OH)})_4] \cdot 4 \text{ O(C}_2\text{H}_5\text{)}_2$ 1 mit mono- und divalenten Metallverbindungen

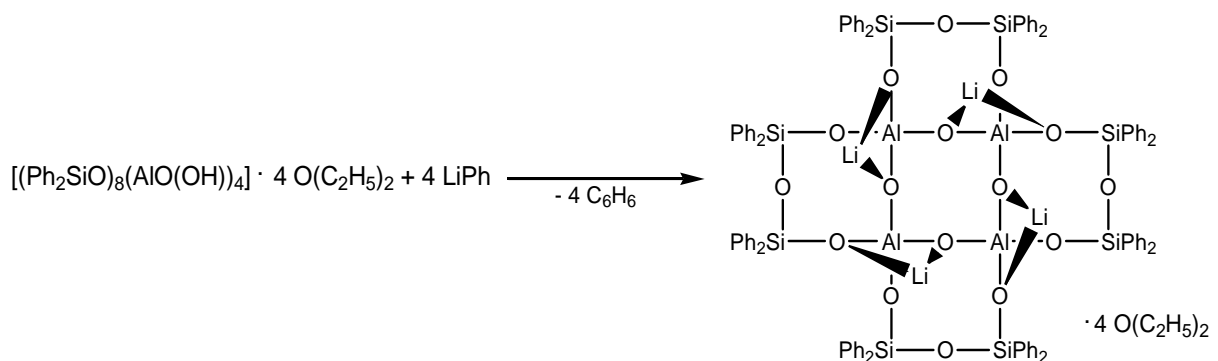
Weiterhin sind die H-Atome der OH-Gruppen im zentralen achtgliedrigen Ring durch elektropositive Metallatome, wie die monovalenten Li- und Na-Atome <sup>[57-59,74]</sup> oder die divalenten Zn(II)-, Ge(II)-, Sn(II)- und Pb(II)-Metallatome <sup>[74,75]</sup> substituierbar, wodurch „molekulare Alumosilicate“ entstehen. Dabei können alle vier H-Atome durch die

monovalenten Metalle Lithium bzw. Natrium ausgetauscht werden, um die Verbindungen  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{LiAlO}_2]_4$  bzw.  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{NaAlO}_2]_4$  zu bilden (siehe Abbildung 19) <sup>[57-59,74]</sup>. Mit divalenten Metallen können zum einen zwei Metallatome in die Struktur von **1** koordinieren wie beispielsweise in den Verbindungen  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_2]_4\text{Sn}_2$ ,  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_2]_4\text{Pb}_2$  bzw.  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}(\text{OH})]_2[\text{AlO}_2]_2(\text{Zn}(\text{OH}))_2$ , zum anderen können in den Verbindungen  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}(\text{OH})]_2[\text{AlO}_2]_2\text{Ge}$  und  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}(\text{OH})]_2[\text{AlO}_2]_2\text{Sn}$  lediglich jeweils ein Metallatom an der Alumopolysiloxanstruktur **1** gefunden werden <sup>[74,75]</sup>. Bei allen diesen Metallsubstitutionen bleibt die Struktur des Grundgerüsts von **1** intakt (s. Abbildung 18). Es werden Metalle mit sperrigen Liganden für die Umsetzungen verwendet, wie beispielsweise Cyclopentadienide <sup>[76]</sup> oder  $(\text{Me}_3\text{Si})\text{N}$ -Liganden.



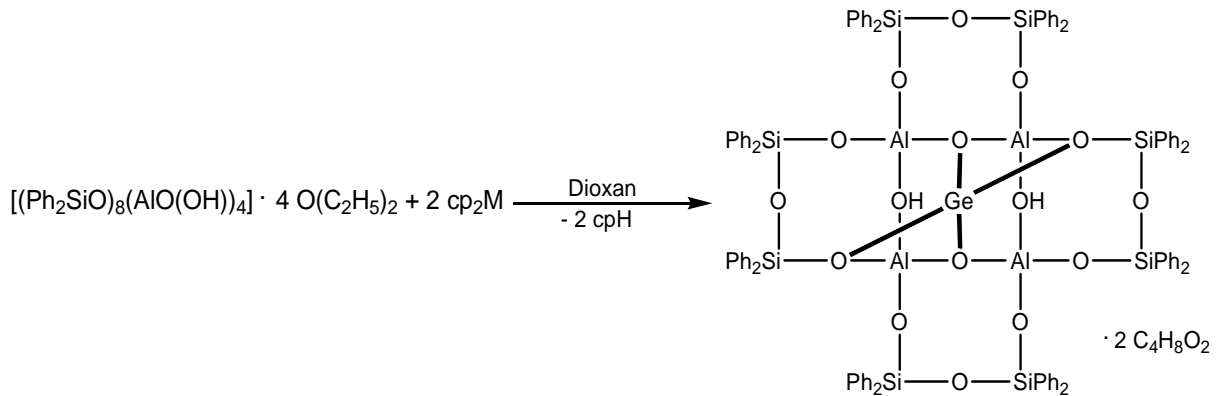
**Abbildung 18:** Umsetzungen von **1** mit mono- <sup>[57-59,74]</sup> bzw. divalenten Metallliganden <sup>[74,75]</sup>.

Mit Li ergibt sich bei der Reaktion von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4]$  **1** mit Phenyllithium die in Abbildung 19 aufgeführte Struktur mit vier Li-Atomen im zentralen Ring.



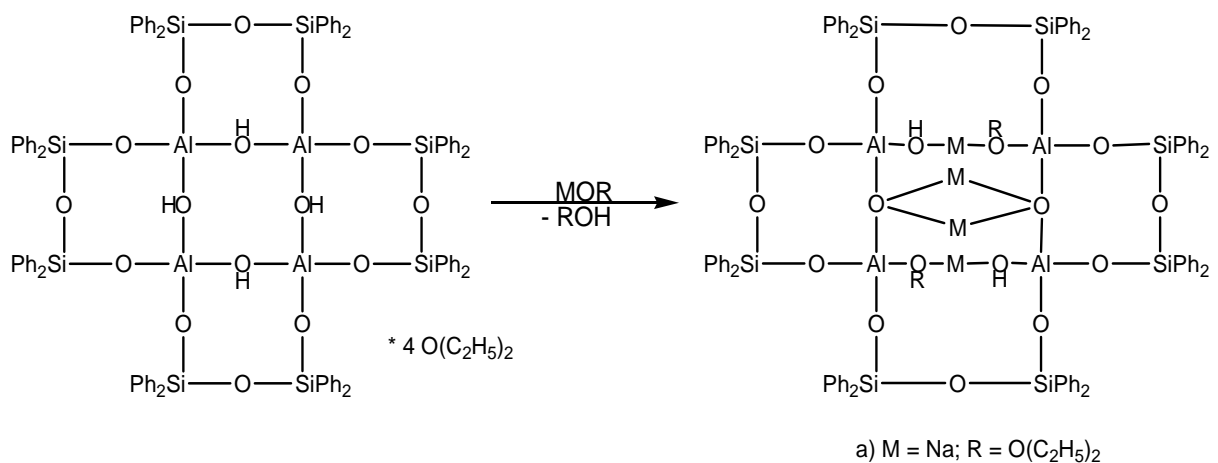
**Abbildung 19:** Umsetzung und Molekülstruktur von  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{LiAlO}_2)_4$  <sup>[57-59]</sup>.

Als Beispiel für eine Verbindung mit einem divalenten Metallatom sei Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  gezeigt (Abbildung 20) [75].



**Abbildung 20:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [75].

Das  $\text{Al}^{3+}$ -Ion wird mit einem Ionenradius von  $0.53 \text{ \AA}$  als eine sehr harte Lewis-Säure eingestuft [6,77,78]. Mit Natriumethanolat, das ein zum Cyclopentadienid des Natriums vergleichsweise ein kleineres Molekül ist, kann durch Angriff an den Lewis-Aciden Al-Atomen eine Insertion von zwei  $\text{NaO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ -Molekülen in den zentralen Ring des Grundgerüsts von Verbindung **1** beobachtet werden, wobei der zentrale achtgliedrige  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ring zu einem zwölfgliedrigen Cyclus expandiert [79,80]. Die Reaktionsgleichung zu dieser Umsetzung ist in Abbildung 21 gezeigt.



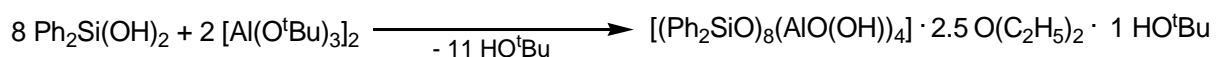
**Abbildung 21:** Reaktion von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4]$  **1** mit  $\text{NaO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  [79].



Neben den Alumosiloxanen, sind auch weitere Metallsiloxane bekannt, die ein anderes Metallatom anstatt des Aluminiums enthalten, wie beispielsweise Titan-, Vanadium- oder Chromatome <sup>[52,81-90,95-97]</sup>.

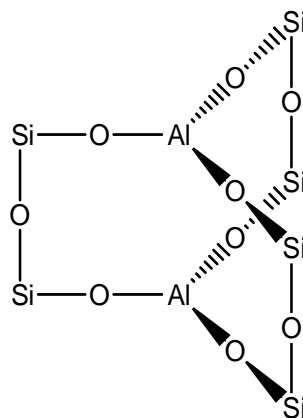
## Alternativsynthesen zur Darstellung des Alumopolysiloxan $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **1**

Eine Alternativsynthese der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  **1** stellt die Reaktion von  $[(\text{tBuO})_3\text{Al}]_2$  mit Diphenylsilandiol anstelle des tert-Butoxyaluminiumdihydrids dar (s. Gleichung (2)) <sup>[91]</sup>.



**Gleichung (2):** Umsetzung von Diphenylsilandiol und tert-Butoxyaluminium **1** <sup>[91]</sup>.

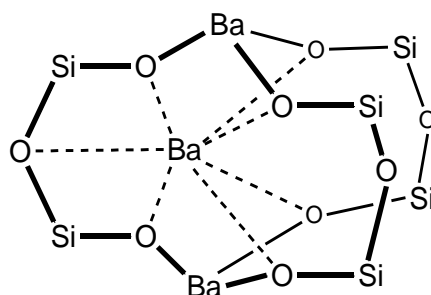
Wird jedoch nicht das tert-Butoxyaluminiumdihydrid gegen andere Alane ausgetauscht, sondern mit dem Kondensationsprodukt von zwei Diphenylsilandiolmolekülen, dem 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol **2** und  $[\text{H}_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$  eine Umsetzung durchgeführt, wird Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** isoliert (s. Abbildung 22) <sup>[92]</sup>.



**Abbildung 22:** Molekülstruktur von **3**, die Phenylgruppen an den Si-Atomen und die an den Al-Atomen koordinierenden Diethylethermoleküle sind nicht eingezeichnet <sup>[92,131]</sup>.

Verbindung **3** hat ein 17-gliedriges, bicyclisches Grundgerüst, in dem zwei Al-Atome über drei O-Ph<sub>2</sub>Si-O-SiPh<sub>2</sub>-O-Einheiten miteinander verbunden sind. Das Lewis-Saure Aluminiumatom in **3** wird durch Koordinierung von Diethylethermolekülen stabilisiert.

In der Literatur wurde bereits 1993 eine ähnliche Verbindung mit Bariumatomen beschrieben. Durch Reaktion von Diphenylsilandiol mit Barium in ammoniakalischer Toluollösung als Reaktionsmedium und anschließender Zugabe von Tetraglyme bzw. hmpa wurden die Verbindungen [Ba<sub>3</sub>(OSiPh<sub>2</sub>OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(tetraglyme)<sub>2</sub>] bzw. [Ba<sub>3</sub>(OSiPh<sub>2</sub>OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(hmpa)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)] isoliert <sup>[93]</sup>. Beide Verbindungen haben die gleiche Grundstruktur. Die Grundstruktur von **3** ist ähnlich zu diesen beiden Grundstrukturen gebaut, wobei zwei Ba-Atome ähnliche Stellungen wie die Al-Atome in Alumosiloxan **3** haben. Zwei Ba-Atome werden über drei O-SiPh<sub>2</sub>-O-SiPh<sub>2</sub>-O-Einheiten miteinander verbunden. Das dritte Ba-Atom koordiniert an sieben der neun O-Atome der Disiloxaneinheiten und liegt nahezu im Zentrum des durch die anderen beiden Ba-Atome und der drei Disiloxangruppen gebildeten „Käfigs“. In Abbildung 23 ist die Grundstruktur der Ba-Verbindungen gezeigt <sup>[93]</sup>.

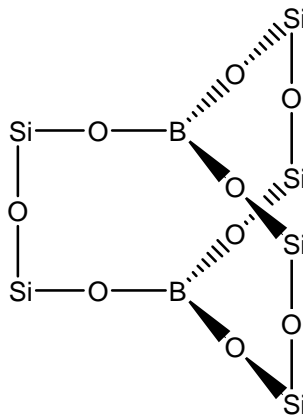


**Abbildung 23:** Ba<sub>3</sub>O<sub>7</sub>-Einheit, die in den Verbindungen [Ba<sub>3</sub>(OSiPh<sub>2</sub>OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(tetraglyme)<sub>2</sub>] bzw. [Ba<sub>3</sub>(OSiPh<sub>2</sub>OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(hmpa)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)] vorliegt. An jedem Si-Atom sind zwei Phenylgruppen gebunden, diese und die zur Stabilisierung der Ba-Atome dienenden tetraglyme bzw- hmpa und Wassermoleküle sind zur besseren Übersicht nicht eingezeichnet <sup>[93]</sup>.

Im selben Jahr 1993 konnte die Borverbindung [B(OSiPh<sub>2</sub>OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>B] durch eine Dehydrierungsreaktion von Borsäure mit Tetraphenyldisiloxandiol in Toluol isoliert werden. Zwei Boratome werden durch drei Disiloxaneinheiten verbrückt, wobei zwei planare und zueinander nahezu parallele BO<sub>3</sub>-Einheiten vorliegen. Verbindung **3** hat die gleiche Struktur wie die Borverbindung. Im Gegensatz zum Alumosiloxan **3**

## Einleitung

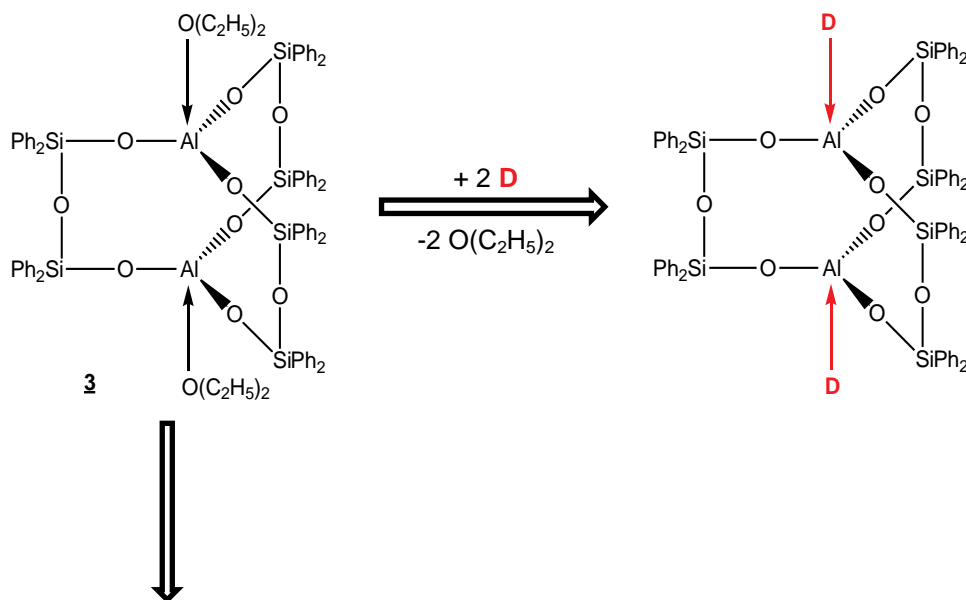
brauchen die Boratome in  $[B(OSiPh_2OSiPh_2O)_3B]$  keine Stabilisierung durch Lewis-Basen (s. Abbildung 24) <sup>[94]</sup>.



**Abbildung 24:** Molekülstruktur von  $[B(OSiPh_2OSiPh_2O)_3B]$ , zur besseren Übersicht wurden die Phenylgruppen an den Si-Einheiten nicht dargestellt <sup>[94]</sup>.

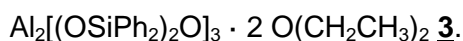
## 2. Aufgabenstellung und Ziel der Arbeit

Die Darstellungen der Ausgangsverbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  **1** und  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** wurden im Kapitel Einleitung beschrieben. Wobei in Verbindung **1** die Koordinierung von Diethylether und anderen Basen unter Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen erfolgt, liegt in Verbindung **3** eine Lewis-Säure – Lewis-Base – Wechselwirkung zwischen den Diethylethermolekülen und dem Al-Atom vor. Die Verbindungen **1** und **3** werden durch Reaktion von tert-Butoxyaluminiumdihydrid mit Diphenylsilandiol bzw. seinem Kondensationsprodukt 1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan-1,3-diol dargestellt. Im Rahmen dieser Arbeit soll das Reaktionsverhalten der bicyclischen Alumosiloxanverbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** gegenüber weiteren Sauerstoff- und Stickstoffhaltigen Lewis-Basen untersucht werden. Da das Wassermolekül in vielen Reaktionen zu Umorientierungen in den Grundstrukturen von Molekülen führt, soll ebenso die Reaktion von Verbindung **3** mit Lewis-Basen in Gegenwart von Spuren von Wasser beobachtet werden. Dabei ist auch interessant zu sehen, inwiefern beispielsweise Temperaturunterschiede während der Reaktionsführung eine Rolle spielen, da bereits in der Literatur bekannt ist, dass Änderungen in der Stöchiometrie bzw. in der Temperatur zu unterschiedlichen Produkten führen (vgl. Abbildung 25).



Änderung des Grundgerüsts

**Abbildung 25:** Schematische Übersicht über mögliche Reaktionen von Verbindung



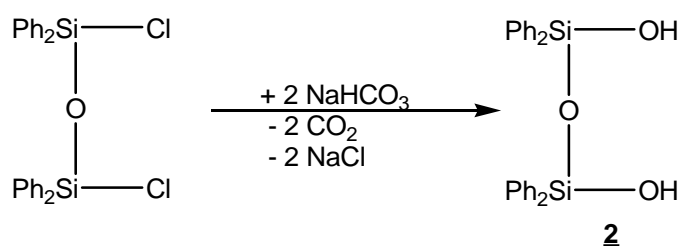
### 3. Diskussion und Ergebnisse

#### 3.1 Reaktionsverhalten der Verbindung $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ **3** mit Lewis-Basen bzw. mit Donor-Lösungsmitteln

Die bicyclische Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** zeigt in Gegenwart und in Abwesenheit von Wasser ein unterschiedliches Reaktionsverhalten mit Lewis-Basen bzw. mit Donor-Lösungsmitteln auf. In diesem ersten Teil der Arbeit soll das Reaktionsverhalten von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** in Abwesenheit von Wasser wiedergegeben werden.

#### Darstellung des bicyclischen Alumosiloxan $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ **3**

Die Ausgangsverbindung, das bicyclische Alumosiloxan **3**, kann in einfacher Weise in einer Zwei-Stufen-Reaktion erhalten werden. In einem Lösungsmittelgemisch von Aceton und Toluol werden zunächst die Chloratome in 1,3-Dichlor-1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan durch Hydroxylgruppen substituiert, wodurch das 1,3-Dihydroxy-1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan **2** erhalten wird. Zur Bildung der Hydroxylgruppen wird Natriumhydrogencarbonat (ohne zusätzliche Gabe von Wasser) verwendet (Gleichung (3)) [vgl. 98,99].

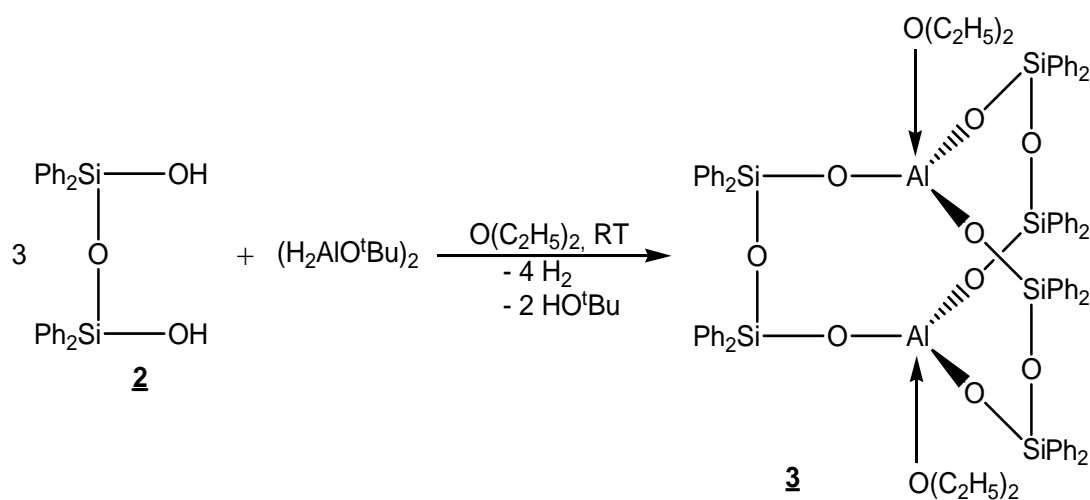


Gleichung (3)

Das 1,3-Dihydroxy-1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan **2** lässt sich in kristalliner Form durch Konzentration der Mutterlauge nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck erhalten.

In dem zweiten Schritt wird das 1,3-Dihydroxy-1,1,3,3-Tetraphenyldisiloxan **2** mit tert-Butoxyaluminiumdihydrid <sup>[54]</sup> bei Raumtemperatur umgesetzt. Das in Diethylether gelöste Alan  $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$  wird tropfenweise zu einer Lösung von Disiloxandiol **2** in Diethylether gegeben. Dabei ist eine starke Wasserstoffgasentwicklung zu

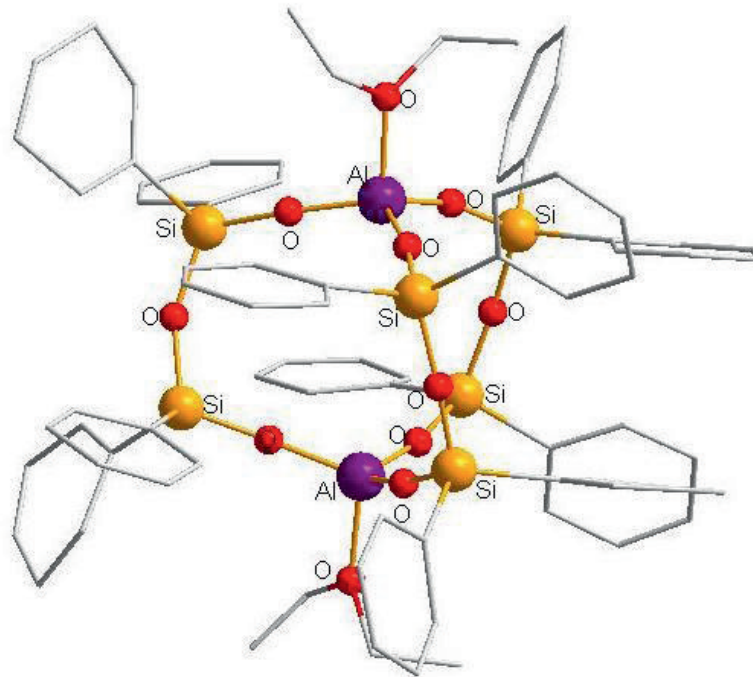
beobachten (Gleichung (4)). Bereits nach wenigen Minuten beginnt sich Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** als weißer Feststoff aus der etherischen Lösung auszuscheiden. Der Reaktionsansatz wird weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt <sup>[92]</sup>.



**Gleichung (4)**

Die größte Ausbeute an  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** (60 % d. Th.) wird erhalten, wenn die Reaktion nicht wie angegeben in stöchiometrischen Mengen wie in Gleichung (4) gezeigt, durchgeführt wird, sondern in zweifachem Überschuss von Verbindung **2** erfolgt.

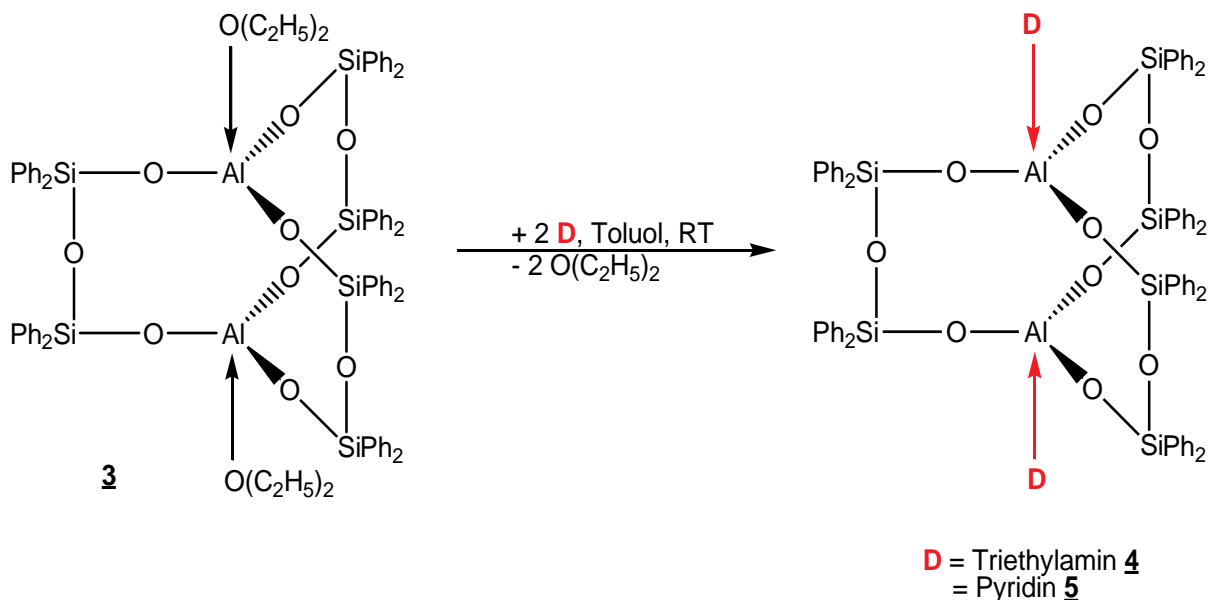
In Abbildung 26 ist die Molekülstruktur der bicyclischen Alumosiloxanverbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** gezeigt <sup>[92]</sup>.



**Abbildung 26:** Molekülstruktur von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** <sup>[92]</sup>, die organischen Reste sind in der Stäbchenform dargestellt, zur besseren Übersicht wurden die H-Atome nicht eingezeichnet.

### 3.1.1 Reaktionsverhalten der Verbindung $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ **3** mit den Lewis-Basen Triethylamin und Pyridin

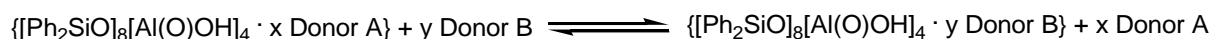
In wasserfreien Medien können beide an den lewissauren Aluminiumatomen koordinierenden Diethylethermoleküle (Protonenaffinität: PA  $(\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2)$  828.4 kJ/mol <sup>[60]</sup>) in  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** unter Erhalt der bicyclischen Gerüststruktur, durch die basischeren stickstoffhaltigen Lewis-Basen Triethylamin (Protonenaffinität: PA  $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3)$  981.8 kJ/mol <sup>[60]</sup>) bzw. Pyridin (Protonenaffinität: PA  $(\text{NC}_5\text{H}_5)$  930 kJ/mol <sup>[60]</sup>) substituiert werden (Gleichung (5)).



Gleichung (5)

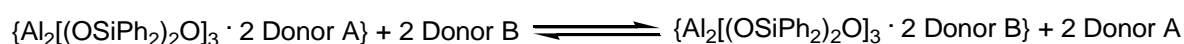
Ähnliches Verdrängen von sauerstoffhaltigen Lewis-Basen durch stickstoffhaltige Lewis-Basen, sind in der Literatur bereits beschrieben, wie beispielsweise bei Umsetzungen des Alumopolysiloxan  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}(\text{OH})]_4 \cdot 4 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **1** mit Pyridin, Dimethylamin oder Triethylamin <sup>[55-59]</sup>. Hierbei koordinieren die Basen durch Ausrichtung von Wasserstoff-Brücken-Bindungen an die Hydroxylgruppen des  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -Ringes des Grundgerüsts in  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4]$  **1**. Der Basenaustausch in Verbindung **1** mit Sauerstoff oder Stickstoff als Donoratom erfolgt dabei nach Gleichung (6) <sup>[91]</sup>.





**Gleichung (6)** <sup>[91]</sup>

Es wird angenommen, dass ein vergleichbares Gleichgewicht auch dem Basenaustausch in Verbindung **3** zugrunde liegt (s. Gleichung (7)). Die koordinierenden Basen verschieben durch Variieren der Reaktionsbedingungen die Lage des Gleichgewichtes bevorzugt in eine Richtung. Demnach lassen sich die koordinierenden Basen, die über ein Sauerstoff- bzw. ein Stickstoffatom als Donoratom verfügen, einfach gegen andere Basen austauschen.



**Gleichung (7)**

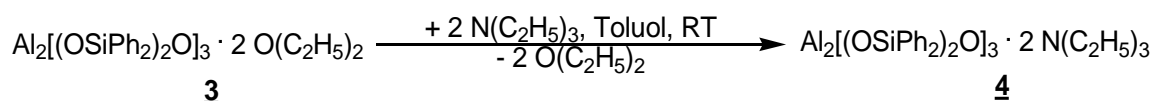
Hierbei spielt bei der Substitution des Donors zum einen die Basenstärke eine Rolle, zum anderen ist eine Substitution abhängig von der Basenkonzentration. Durch Variieren dieser beiden genannten Faktoren kann bereits ein bevorzugter Verlauf der Reaktion impliziert werden <sup>[91]</sup>.

Um einen eventuell konkurrierenden Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von **3** mit den Lewis-Basen Triethylamin bzw. Pyridin zu unterbinden, wie beispielsweise eine Koordinierung eines polaren Lösungsmittels, wurde das unpolare Lösungsmittel Toluol als Reaktionsmedium verwendet.

Es erfolgt eine Basenaustauschreaktion nach Gleichung (5). Die an den lewissauren Aluminiumatomen koordinierenden Diethylethermoleküle werden durch die eingesetzten Lewis-Basen Triethylamin bzw. Pyridin, in Gleichung (5) und Gleichung (7) als „D“ („Elektronen-Donor“) gekennzeichnet, substituiert. Es werden die beiden modifizierten Verbindungen  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{ N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** bzw.  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{ NC}_5\text{H}_5$  **5** erhalten.

### 3.1.1.1 Synthese von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ **4**

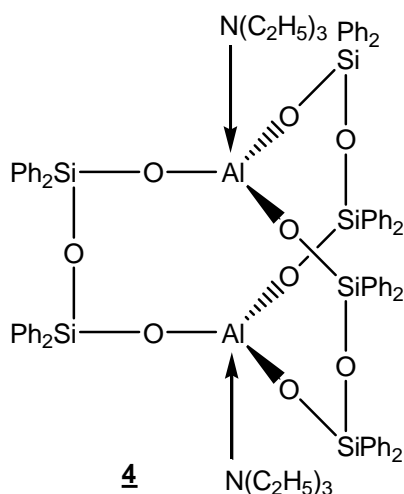
Um die beiden Diethylethermoleküle an den Aluminiumatomen in Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** durch jeweils ein Triethylaminmolekül zu verdrängen, wird die bicyclische Verbindung **3** mit zwei Äquivalenten Triethylamin bei Raumtemperatur in Toluol umgesetzt. Nach Zugabe des Amins  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  zu der in Toluol vorgelegten  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3**-Lösung beginnt sich nach wenigen Minuten ein weißer Feststoff aus der Reaktionslösung auszuscheiden. Der Reaktionsansatz wird weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und unter Erwärmen in wenig Toluol umkristallisiert (Gleichung (8)). Die Ausbeute der neuen Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** beträgt 76 % (d. Th.).



**Gleichung (8)**

Das bicyclische Grundgerüst von Verbindung **3** bleibt bei dieser Umsetzung erhalten. Es erfolgt eine Substitution der Diethylethermoleküle durch Triethylaminmoleküle. Der Basenaustausch kann durch die unterschiedlichen Basenstärken der anwesenden Lewis-Basen erklärt werden. Mit einer Protonenaffinität von  $828.4 \text{ kJ/mol}^{[60]}$  lässt sich das Diethylethermolekül relativ einfach durch das basischere Triethylaminmolekül mit einer Protonenaffinität von  $981.8 \text{ kJ/mol}^{[60]}$  substituieren.

In Abbildung 27 ist die Molekülstruktur der Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** gezeigt.



**Abbildung 27:** Molekülstruktur von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4**.

Für die Aufnahme von NMR-Spektren wurden wenige Kristalle von Verbindung **4** erneut in Toluol gelöst. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann das Multiplett bei 6.94 ppm – 7.11 ppm den Protonen an den Phenylringen an den Siliciumatomen (60 H-Atome) zugeordnet werden. Das Tripletts bei 0.92 ppm wird den Methylgruppen im Triethylamin zugeschrieben (18 H-Atome), wobei den Methylengruppen des  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ -Moleküls das Quartett bei 2.36 ppm zugeordnet wird (12H-Atome).

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird das Signal bei 138.9 ppm dem Si-C-Atom, und bei 135.5 ppm bzw. 135.2 ppm den ortho-C-Atomen der Phenylringe zugeordnet.

Aufgrund der symmetrischen Molekülstruktur von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** wird dem  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung bei -47.4 ppm entnommen.

### 3.1.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ **4**

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** konnten aus einer Toluol-Lösung erhalten werden. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe C2/c im monoklinen Kristallsystem. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Zur Berechnung der Wasserstoffatome an den organischen Resten wurden die entsprechenden idealisierten Geometrien verwendet. Nach der letzten Verfeinerung betrug der Zuverlässigkeitsfaktor  $R = 0.057$ .

Die Daten zu dem Kristall und ausgewählte Bindungslängen bzw. -winkel zu Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 aufgeführt.

**Tabelle 1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{SiOPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4**.

Identifikationscode	sh2722	
Summenformel	C84 H90 Al2 N2 O9 Si6	
Molmasse [g/mol]	1494.08	
Messtemperatur [K]	173(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	a = 25.3630(7) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 14.5394(3) Å	$\beta = 114.818(2)^\circ$ .
	c = 23.3481(7) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	7814.7(4)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet)	1.270 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.188	
F(000)	3160	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.55 x 0.39 x 0.33	
Messbereich $\theta$ [°]	1.66 to 29.30	
hkl - Indexbereich	-34 ≤ h ≤ 34, -19 ≤ k ≤ 20, -32 ≤ l ≤ 32	
Gemessene Reflexe	74509	
Symmetrieunabhängige Reflexe	10626 [R(int) = 0.0316]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 29.30^\circ$ )	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	10626 / 0 / 480	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.066	
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1540	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0728, wR2 = 0.1669	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.757 and -0.581	

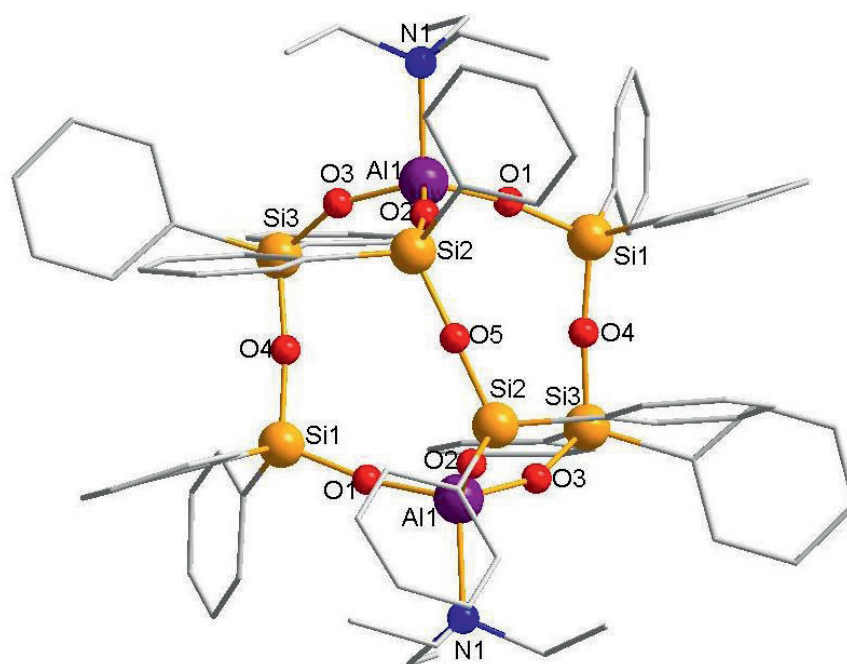
**Tabelle 2:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] bzw. –winkel [°] für Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OPh}_2\text{Si})_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4**.

Al(1)-O(2)	1.700(2)	Si(2)-O(2)	1.593(2)
Al(1)-O(1)	1.702(2)	Si(2)-O(5)	1.619(1)
Al(1)-O(3)	1.706(2)	Si(3)-O(3)	1.596(2)
Al(1)-N(1)	2.002(2)	Si(3)-O(4)#1	1.624(2)
Si(1)-O(1)	1.601(2)	O(4)-Si(3)#1	1.624(2)
Si(1)-O(4)	1.615(2)	O(5)-Si(2)#1	1.619(1)
<hr/>			
O(2)-Al(1)-O(1)	114.70(8)	O(2)-Si(2)-O(5)	111.5(1)
O(2)-Al(1)-O(3)	114.03(8)	O(3)-Si(3)-O(4)#1	110.91(9)
O(1)-Al(1)-O(3)	113.85(8)	Si(1)-O(1)-Al(1)	166.5(1)
O(2)-Al(1)-N(1)	103.45(9)	Si(2)-O(2)-Al(1)	171.6(1)
O(1)-Al(1)-N(1)	105.35(9)	Si(3)-O(3)-Al(1)	156.2(1)
O(3)-Al(1)-N(1)	103.78(9)	Si(1)-O(4)-Si(3)#1	173.1(1)
O(1)-Si(1)-O(4)	111.46(9)	Si(2)-O(5)-Si(2)#1	168.5(2)
<hr/>			

### 3.1.1.3 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ **4**

Die Umsetzung von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit Triethylamin führt unter Substitution der Diethylethermoleküle von **3** zu der Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4**. Die Gerüststruktur von **3** bleibt dabei erhalten.

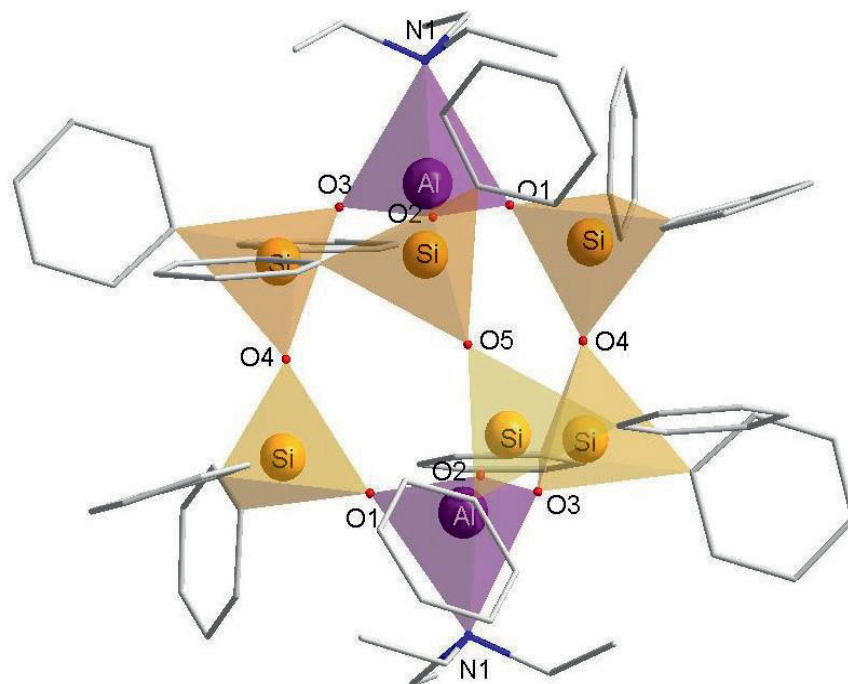
Das Grundgerüst der Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** kann von dem Bicyclo[2.2.2]octan abgeleitet werden. Die Aluminiumatome nehmen dabei verbrückende Positionen ein und sind über drei Disiloxan-Einheiten miteinander verbunden. Die in Abbildung 28 gezeigte Struktur wird durch die Koordination des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms der Lewis-Base Triethylamin in das leere  $\text{sp}^3$ -Orbital des Aluminiumatoms erhalten. Aluminium gelangt hierbei durch seinen Übergang in den  $\text{sp}^3$ -Hybridzustand zu einem Elektronenoktett.



**Abbildung 28:** Molekülstruktur von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4**; zur besseren Übersicht sind die Phenylringe an den Siliciumatomen und die Ethylgruppen des Amins in Stäbchenform dargestellt. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Insgesamt ergibt sich die Raumgruppe  $C2/c$ -Symmetrie für Verbindung **4**. Die zweizählige Achse verläuft durch das O5-Atom und überführt O4 in O4' und Al1 in Al1' (vgl. Abbildung 28 bzw. 32).

In Abbildung 29 ist eine Polyederdarstellung der Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** abgebildet. Hier ist zu erkennen, dass die gebildeten Tetraeder der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome um die Siliciumatome der Siloxaneinheiten eckenverknüpft vorliegen. Die Tetraeder der Disiloxaneinheiten sind stark verdrillt zueinander angeordnet. Die von den Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen gebildeten Tetraeder um die Aluminiumatome sind mit den Tetraedern um die Siliciumatome ebenso eckenverknüpft. Durch die Verdrillung der Disiloxaneinheiten sind diese Tetraeder um die Aluminiumatome nicht deckungsgleich auf einer Ebene (siehe auch Abbildung 30).

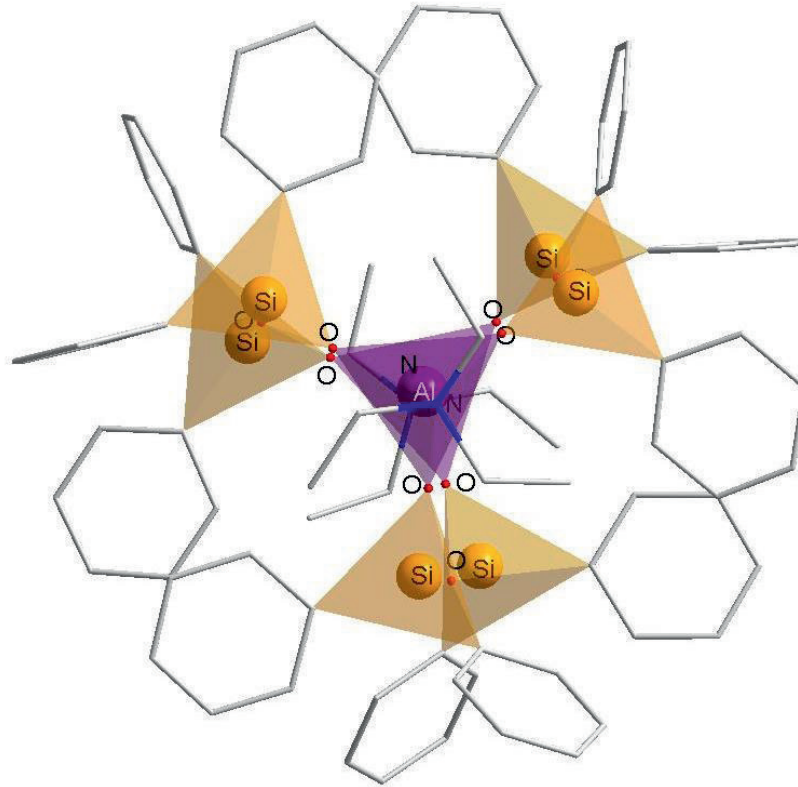


**Abbildung 29:** Polyederdarstellung von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4**, die Phenylgruppen sind zur besseren Übersicht im Stäbchenmodell dargestellt, sowie deren Wasserstoffatome weggelassen.

Die Phenylgruppen an den Siliciumatomen ordnen sich alternierend axial und äquatorial an. Somit ergibt sich eine minimale gegenseitige sterische Hinderung der

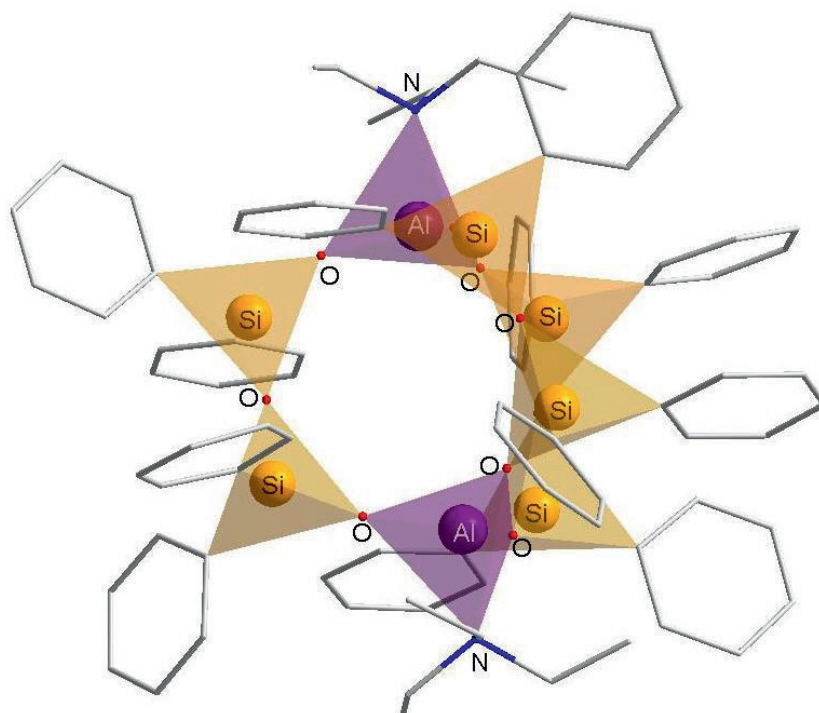


Phenylgruppen und den drei Ethylgruppen der koordinierenden Aminmoleküle zueinander. Auch die Phenylgruppen untereinander erreichen so eine sterisch optimierte Packung (s. Abbildung 30).



**Abbildung 30:** Polyederdarstellung von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** mit äquatorial und axial angeordneten Phenylringen. Zur besseren Übersicht sind die Phenylringe in Stäbchenform gezeichnet, die Wasserstoffatome sind nicht abgebildet.

Deutlich erkennbar ist die „Lücke“ im Zentrum der bicyclischen Verbindung in Abbildung 31 zu sehen. Hier wird die Ähnlichkeit der Gerüststruktur des Bicyclus zu den bereits in der Einleitung erwähnten Zeolithen (S.2) erkennbar. Dank ihrer Hohlräume finden Zeolithe u.a. Anwendung als Ionenaustauscher und Katalysatoren [1-9].

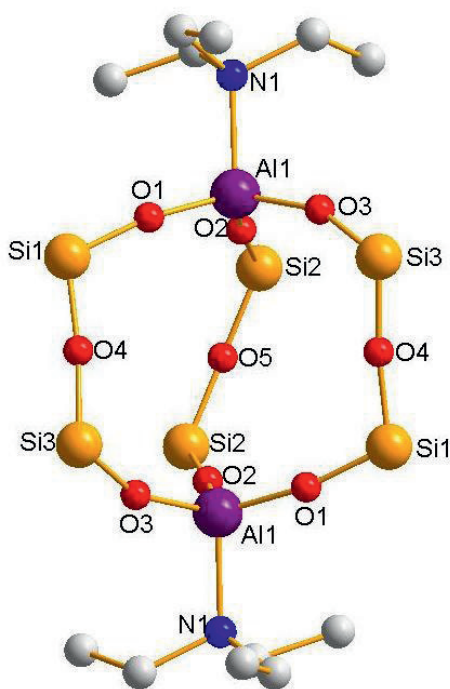


**Abbildung 31:** Polyederdarstellung von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4**, mit deutlich erkennbarer Hohlstruktur. Die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet, die Phenylgruppen sind in der Stäbchenform dargestellt.

Eine ähnliche Verbindung mit dem leichteren homologen Boratom an den Positionen der Aluminiumatome wurde in der Literatur bereits beschrieben <sup>[94]</sup>. Wie erwartet, liegen die wichtigsten Unterschiede in den Koordinationssphären der homologen Atome Bor und Aluminium vor. Beide Elemente weisen als Elemente der dritten Hauptgruppe ein Elektronendefizit auf. Bor ist in der Lage mit seinen benachbarten Sauerstoffatomen intramolekulare Rückbindungen einzugehen, die zu einer trigonal-planaren Koordination der  $\text{BO}_3$ -Einheiten führt. Für das Boratom ist keine weitere Basenstabilisierung notwendig, da es seinen stabilen Zustand des Elektronenoktetts durch die Rückbindung bereits erreicht hat. Das Aluminiumatom hingegen geht keine

Rückbindungen ein. Die Stabilisierung des Aluminiumatoms erfolgt durch Ausbildung einer zusätzlichen Koordination durch elektronengebende Verbindungen, den Lewis-Basen. Die Aluminiumatome kompensieren ihr Elektronendefizit in Verbindung **4** mit Triethylamin unter Bildung einer verzerrt tetraedrischen Koordinationssphäre.

Die O-Al-O-Winkel in Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** haben einen durchschnittlichen Wert von  $114.19(8)^\circ$  (vergleiche Abbildung 7 und Tabelle 2). Der vergleichbare Winkel in Verbindung **3** beträgt  $115.6(7)^\circ$ . Der sterische Effekt der dritten Ethylgruppe am Triethylamin, sowie die größere Basizität des Triethylamins <sup>[60.101]</sup>, das zu einer Abstoßung mit den Sauerstoffatomen der Disiloxaneinheiten führt, ergibt für die Koordinationsfigur des Aluminiums eine Annäherung an den Tetraeder. Hinzu kommt, dass Stickstoff eine kleinere Elektronenaffinität als Sauerstoff hat, d.h. das Stickstoffatom gibt sein Elektronenpaar leichter in koordinierende Bindungen (Donor-Akzeptor) ab. Darüber hinaus sind die basischen Eigenschaften der Stickstoffatome durch die +I-Effekte der  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Gruppen verstärkt <sup>[62]</sup>.



**Abbildung 32:** Molekülstruktur von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4**, zur besseren Übersicht ohne Phenylgruppen an den Siliciumatomen und ohne Wasserstoffatome der Ethylgruppen der Aminmoleküle.

Die Al-O-Bindungslängen in der bicyclischen Verbindung **4** liegen mit durchschnittlich 1.703(2) Å im vergleichbaren Bereich literaturbekannter Al-O-Bindungslängen <sup>[53,100]</sup>. In Verbindung **3** hingegen ist der Al-O-Abstand mit durchschnittlich 1.681(13) Å deutlich kürzer. Die kürzeren Si-O-Abstände in Verbindung **4**, mit einem durchschnittlichen Wert von 1.597(2) Å, liegen in den Al-O-Si-Einheiten vor (Si1-O1, Si2-O2, Si3-O3), während die längeren Si-O-Bindungslängen mit durchschnittlich 1.620(2) Å in den Si-O-Si-Fragmenten zu finden sind (Si1-O4, Si2-O5, Si3-O4) (vergleiche Abbildung 32 und Tabelle 2).

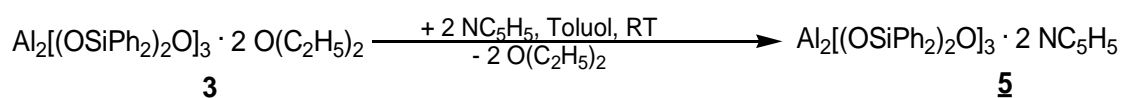
Die O-Si-O-Si-O-Ketten liegen in beiden Verbindungen **3** und **4** stark verdrillt vor. In Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** haben die besten Ebenen durch die Atome Al1-Si1-Si3-Al1 bzw. durch die Atome Al1-Si2-Si2-Al1 einen Winkel von 59.05° zueinander. Der Winkel der besten Ebenen durch die Atome Al1-Si1-Si3-Al1 bzw. Al1-Si3-Si1-Al1 hat eine Größe von 63.40°.

Die Si-O-Si-Winkel in Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** haben einen mittleren Wert von 170.8(2)°. Eine Näherung zu einer linearen Verbindungsachse ist deutlich zu erkennen, die bei zwölf-gliedrige Siloxanverbindungen vorkommt <sup>[52,53,84]</sup>.

Die Ethylgruppen der Triethylamindonormoleküle nehmen in Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** eine gestaffelte Konformation zueinander ein. Die Al1-N1-Bindungsabstände betragen 2.002(2) Å und sind vergleichbar mit Al-N-Abständen in der Literatur <sup>[102]</sup>.

### 3.1.1.4 Synthese von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ 5

Zur Darstellung der Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  5 wird zu der bicyclischen Ausgangsverbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  3 in Toluol Pyridin in zweifachem molaren Überschuss gegeben und 2 Stunden bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und in Toluol gelöst Ausbeute: 41 % (d. Th.) (Gleichung (9)).



Gleichung (9)

Die Molekülstruktur der neuen Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  5 kann aus Abbildung 33 entnommen werden.

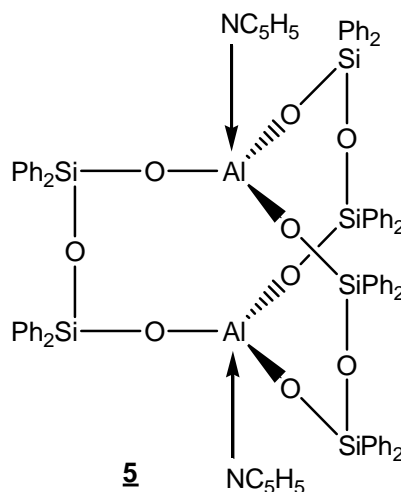


Abbildung 33: Molekülstruktur von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  5.

Die Substitution der Diethylethermoleküle durch die Pyridinmoleküle kann mit der höheren Basizität des Pyridins im Vergleich zu Diethylether erklärt werden <sup>[60,101]</sup>. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  5 werden die erhaltenen Kristalle in Toluol gelöst.

Die Signale der in Toluol aufgenommenen Spektren können wie folgt zugeordnet werden: Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum können die Signale bei 7.72 ppm den para-ständigen H-Atomen des Pyridinmoleküles zugeordnet werden. Die Phenyl-H-Atome von Verbindung **5** liegen im Aromatenbereich 6.97 ppm bis 7.16 ppm.

Das Signal der chemischen Verschiebung bei 124.9 ppm im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum kann dem para-C-Atom des Pyridinmoleküls zugeordnet werden. Das  $^{29}\text{Si-NMR}$  zeigt ein für Verbindung **5** charakteristisches Signal bei -48.1 ppm. Aufgrund der Symmetrie im Molekül von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5** ist im  $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum lediglich ein Signal zu finden.

### 3.1.1.5 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ 5

Für die Einkristallstrukturanalyse von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  5 wurden Kristalle aus einer Toluol-Lösung bei Raumtemperatur gewonnen. Ein geeigneter Einkristall wurde der Einkristallstrukturanalyse zugeführt und vermessen. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden bestimmt, in der alle Nichtwasserstoffatome gefunden wurden und anisotrop verfeinert werden konnten. Die Lage der Wasserstoffatome wurden durch Verwendung entsprechender idealisierter Geometrien berechnet. Nach Bestimmung der Gitterkonstanten und Verfeinerung der erhaltenen Daten ergab sich für Verbindung 5 die Raumgruppe C2/c im monoklinen Kristallsystem. Die Struktur hat einen Zuverlässigkeitsfaktor von  $R_1 = 0.082$ .

Die Werte der Kristalldaten, sowie ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in den folgenden Tabellen 3 und 4 zu finden.

**Tabelle 3:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Verbindung $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5.**

Identifikationscode	sh2568	
Summenformel	C85.50 H74 Al2 N2 O9 Si6	
Molmasse [g/mol]	1495.97	
Messtemperatur [K]	130(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	$a = 24.7042(7) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 14.1960(3) \text{ \AA}$	$\beta = 98.053(3)^\circ$ .
	$c = 45.1013(11) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	15661.1(7)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	8	
Dichte (berechnet)	1.269 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.188	
F(000)	6264	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.45 x 0.3 x 0.28	
Messbereich $\theta$ [°]	1.66 to 28.39	
hkl - Indexbereich	-32 ≤ h ≤ 32, -18 ≤ k ≤ 18, -60 ≤ l ≤ 60	
Gemessene Reflexe	119128	
Symmetrieunabhängige Reflexe	19484 [R(int) = 0.0900]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 28.39^\circ$ )	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	19484 / 0 / 1077	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.175	
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0824, wR2 = 0.1645	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1148, wR2 = 0.1756	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.768 and -0.431	



**Tabelle 4:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] bzw. –winkel [°] von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5**.

Al(1)-O(1)	1.697(3)	Si(2)-O(3)	1.596(2)
Al(1)-O(4)	1.699(3)	Si(2)-O(2)	1.631(3)
Al(1)-O(7)	1.705(2)	Si(3)-O(4)	1.597(3)
Al(1)-N(1)	1.979(3)	Si(3)-O(5)	1.623(3)
Al(2)-O(9)	1.698(2)	Si(4)-O(6)	1.598(3)
Al(2)-O(3)	1.704(2)	Si(4)-O(5)	1.631(3)
Al(2)-O(6)	1.705(3)	Si(5)-O(7)	1.600(2)
Al(2)-N(2)	1.968(3)	Si(5)-O(8)	1.627(2)
Si(1)-O(1)	1.593(3)	Si(6)-O(9)	1.599(2)
Si(1)-O(2)	1.621(3)	Si(6)-O(8)	1.630(2)

---

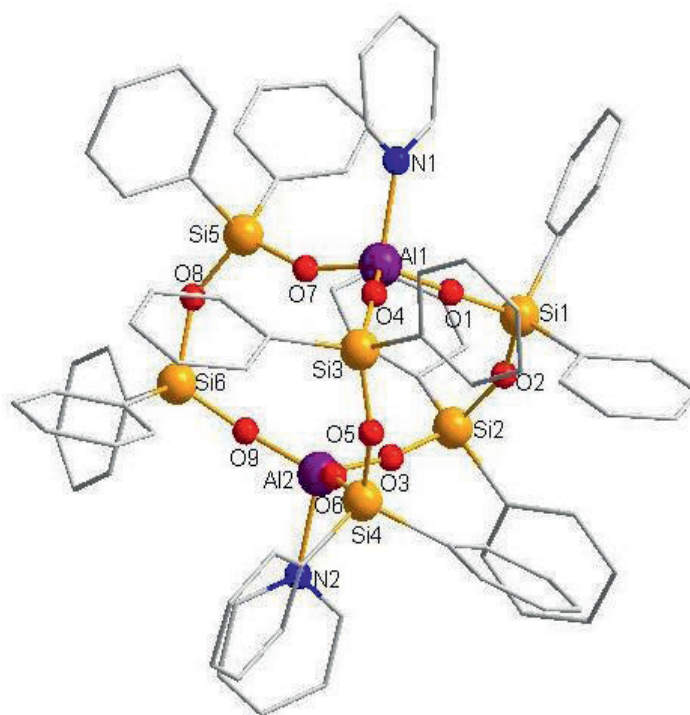
O(1)-Al(1)-O(4)	116.9(1)	O(4)-Si(3)-O(5)	112.0(1)
O(1)-Al(1)-O(7)	113.6(1)	O(6)-Si(4)-O(5)	112.3(1)
O(4)-Al(1)-O(7)	114.9(1)	O(7)-Si(5)-O(8)	111.7(1)
O(1)-Al(1)-N(1)	103.3(1)	O(9)-Si(6)-O(8)	112.5(1)
O(4)-Al(1)-N(1)	101.5(1)	Si(1)-O(1)-Al(1)	176.4(2)
O(7)-Al(1)-N(1)	104.1(1)	Si(1)-O(2)-Si(2)	152.3(2)
O(9)-Al(2)-O(3)	116.4(1)	Si(2)-O(3)-Al(2)	169.8(2)
O(9)-Al(2)-O(6)	115.5(1)	Si(3)-O(4)-Al(1)	157.1(2)
O(3)-Al(2)-O(6)	114.0(1)	Si(3)-O(5)-Si(4)	153.5(2)
O(9)-Al(2)-N(2)	102.0(1)	Si(4)-O(6)-Al(2)	160.9(2)
O(3)-Al(2)-N(2)	102.7(1)	Si(5)-O(7)-Al(1)	154.4(2)
O(6)-Al(2)-N(2)	103.4(1)	Si(5)-O(8)-Si(6)	143.9(2)
O(1)-Si(1)-O(2)	111.6(1)	Si(6)-O(9)-Al(2)	164.3(2)
O(3)-Si(2)-O(2)	112.6(1)		

---

### 3.1.1.6 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ **5**

Die Reaktion der Startverbindung **3** mit zwei Äquivalenten Pyridin in Toluol als Reaktionsmedium liefert Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5**. Das bicyclische Grundgerüst der Ausgangsverbindung **3** bleibt bei dieser Umsetzung erhalten.

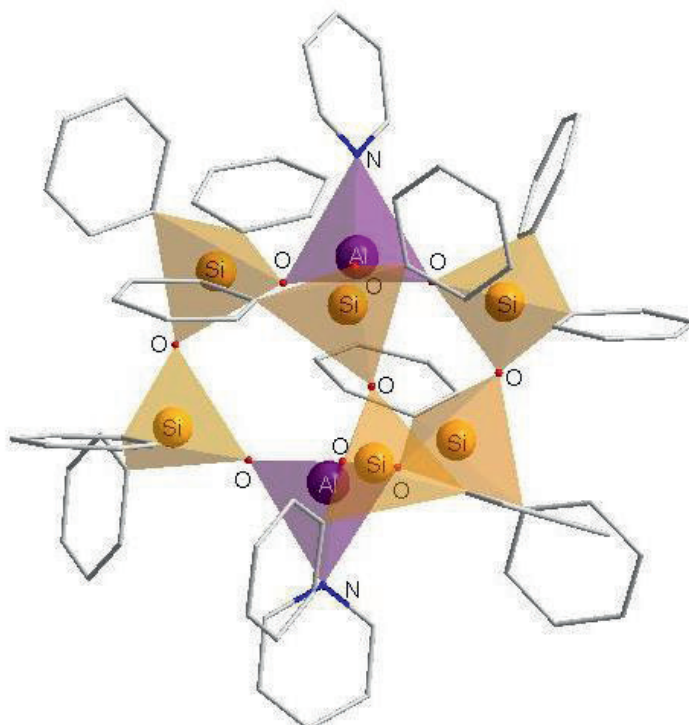
Abbildung 34 zeigt die erhaltene Molekülstruktur von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5**, in der die Phenylringe zur besseren Übersicht in Stäbchenform dargestellt sind. Die Aluminiumatome in Verbindung **5** sind durch drei  $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ Ketten miteinander verbunden. Die Disiloxan-Einheiten treten stark verdrillt auf. Die in Verbindung **3** an den beiden Aluminiumatomen koordinierenden Diethylethermoleküle wurden in der neuen Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5** durch jeweils ein Pyridinmolekül substituiert.



**Abbildung 34:** Molekülstruktur von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5**, zur besseren Übersicht wurden die Phenylringe sowie die Kohlenstoffatome der Pyridinmoleküle im Stäbchenmodell dargestellt, die Wasserstoffatome vernachlässigt.

Durch Koordination der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome der Lewis-Base Pyridin in die leeren  $sp^3$ -Orbitale der Aluminiumatome erhalten die lewis-sauren Aluminiumatome eine verzerrt-tetraedrische Koordination und gelangen auf diese Weise zum formalen stabilen Elektronenoktett <sup>[1,2]</sup>. Die Kristallstruktur von Verbindung **5** besitzt ein flächenzentriertes Kristallgitter mit der Raumgruppe  $C2/c$ . Da Verbindung **5** nicht auf der zweizähligen Drehachse liegt, wird nur eine annähernde Punktsymmetrie erreicht. Weiterhin sind im Kristallgitter von Verbindung **5** Toluolmoleküle mit eingebaut.

In Abbildung 35 ist eine Polyederdarstellung von Verbindung **5** gezeigt. Die Siliciumatome erhalten durch die Sauerstoffatome und die Kohlenstoffatome der Phenylringe eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Die gebildeten Tetraeder um die Silicium- und Aluminiumatome sind eckenverknüpft. Die starke Verdrillung der O-Si-O-Si-O-Einheiten ist ebenso in Abbildung 35 zu erkennen. Die Winkel der besten Ebenen durch die Silicium- und Aluminiumatome zueinander variieren von  $58.77^\circ$  bis  $64.58^\circ$ .

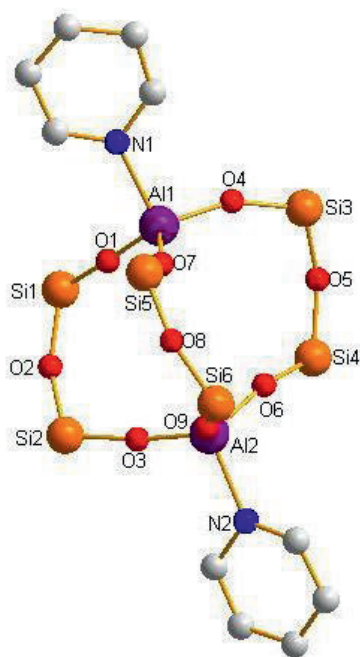


**Abbildung 35:** Polyederdarstellung des Pyridin-Adduktes  $Al_2[(OSiPh_2)_2O]_3 \cdot 2 NC_5H_5$  **5**, zur besseren Übersicht sind die Phenylringe an den Siliciumatomen sowie die Pyridinmoleküle in Stäbchenform gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt.

Die Pyridinringe arrangieren sich mit den in axialer und äquatorialer Anordnung geordneten Phenylringen an den Siliciumatomen, und fügen sich gut in die Lücken ein.

Die O-Si-O-Winkel an den Si-Atomen variieren in der Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5** von  $111.6(1)^\circ$  (O1-Si1-O2) bis  $112.6(2)^\circ$  (O3-Si2-O2) (O-Si-O Durchschnitt  $112.1(1)^\circ$ ), und sind somit größer als die entsprechenden Winkel in Verbindung  $\text{B}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3$  mit durchschnittlich  $109.13^\circ$ , der näher an der Tetraederform liegt<sup>[94]</sup>. Die Mittelwerte der O-Si-O Winkel der bicyclischen Verbindungen  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit  $112.54(7)^\circ$ , Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** mit  $111.28(9)^\circ$  und Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5** mit  $112.1(1)^\circ$  sind gut miteinander vergleichbar.

Die Al-O(Si)-Bindungslängen zu den Siloxanketten liegen im Bereich von  $1.697(3) \text{ \AA}$  für die Al1-O1-, bis  $1.705(2) \text{ \AA}$  für die Al1-O7- bzw.  $1.705(3) \text{ \AA}$  für die Al2-O6-Bindung (s. Abbildung 36). Mit einem Mittelwert von  $1.701(3) \text{ \AA}$  liegen sie zwischen den Al-O-Abständen in dem Pyridinsalz  $[\text{PyH}][\text{Al}\{(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}\}_2]$  mit durchschnittlich  $1.738(3) \text{ \AA}$  und dem zwölfgliedrigen Aluminosilicat  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{AlCl}(\text{THF})_2$  mit  $1.654(17) \text{ \AA}$  für den mittleren Al-O-Abstand im Ring<sup>[53]</sup>. Die Al-O-Bindungslängen in **5** sind jedoch gut vergleichbar mit den mittleren Al-O(Si)-Bindungsabständen in dem Alumopolysiloxan  $[(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3]\text{Al}_4(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  mit  $1.703(2) \text{ \AA}$ <sup>[56-59]</sup> und in Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** mit  $1.703(2) \text{ \AA}$ .



**Abbildung 36:** Molekülstruktur von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5**. Die Phenylringe und die Wasserstoffatome der Pyridinringe wurden zur besseren Übersicht weggelassen.

Die mittleren Si-O(Al)-Bindungslängen in  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5** sind mit 1.597(3) Å kürzer als die mittleren Bindungslängen der Si-O(Si)-Bindungen mit 1.627(3) Å. Beide Bindungsabstände sind gut vergleichbar mit den entsprechenden Bindungsabständen in Verbindung **4** (s. Kap. 3.1.1.2 und 3.1.1.3, Mittelwerte: Si-O(Al): 1.597(2) Å und Si-O(Si): 1.620(2) Å). Die Si-O(Si)-Abstände sind etwas länger als die entsprechenden Bindungslängen in  $(\text{Ph}_3\text{Si})_2\text{O}$  mit 1.616(1) Å <sup>[103]</sup>, in  $[\text{PyH}][\text{Al}\{(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}\}_2]$  mit 1.619 Å <sup>[53]</sup> oder als die durchschnittliche idealisierte Si-O-Bindungslänge von 1.603 Å in natürlichen tetraedrischen Alumosilikaten <sup>[100]</sup>. Die Unterschiede in den Si-O-Bindungsabständen in Verbindung **5** kann mit der Koordination der Lewis-Base an das Al-Atom erklärt werden.

In Verbindung  $\text{B}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3$  ist eine umgekehrte Beobachtung zu machen: Die Si-O(B)-Abstände sind hier mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.631(2) Å länger als die Si-O(Si)-Bindungslängen mit durchschnittlich 1.615(2) Å <sup>[94]</sup>. In Tabelle

5 sind einige Bindungslängen und –winkel zu den Verbindungen **4** und **5** und Literaturwerte zum Vergleich aufgelistet.

Der mittlere Al-N(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Abstand in Verbindung **5** liegt mit 1.974(3) Å (Al1-N1 1.979(3) Å und Al2-N2 1.968(3) Å) im Bereich literaturbekannter Al-N(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)-Abstände <sup>[19,72]</sup>. Vergleicht man die Bindungsabstände zwischen den Aluminiumatomen und den Stickstoffatomen der Lewis-Basen in den Verbindungen **4** und **5**, so stellt man fest, dass wider Erwarten der Al-N-Bindungsabstand in Verbindung Al<sub>2</sub>[(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>3</sub> · 2 N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> **4** mit 2.002(2) Å länger ist im Vergleich zu 1.974(3) Å (Mittelwert) in Verbindung Al<sub>2</sub>[(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>3</sub> · 2 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> **5**, obwohl Triethylamin die stärkere Base im Vergleich zu Pyridin ist <sup>[60,101]</sup>. Offenbar spielt die Sterik der verwendeten Basen eine größere Rolle als deren Basizität. Das Pyridinmolekül kann sich durch seine flache Form besser mit den Phenylringen an den Siliciumatomen arrangieren, im Gegensatz zu den drei frei beweglichen Ethylgruppen des Triethylaminmoleküls. Ein ähnliches Verhalten der Abhängigkeit von der Sterik neben der Basizität, konnte auch in der Literatur beobachtet werden: In den beiden Alumopolysiloxanverbindungen [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO(OH))<sub>4</sub>] · 4 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> und [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO(OH))<sub>4</sub>] · 2 N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> sind die O(H)···N-Wechselwirkungen in Verbindung [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO(OH))<sub>4</sub>] · 2 N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> länger (O(H)···N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 2.72 Å) als in Verbindung [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO(OH))<sub>4</sub>] · 4 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> (O(H)···NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> 2.548(3) Å), wobei bei diesen beiden Verbindungen die Lewis-Basen Triethylamin und Pyridin über Wasserstoffbrückenbindungen an die OH-Gruppen im zentralen Al<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>-Ring gebunden sind. Dass die Sterik der Lewis-Basen eine große Rolle spielen, spiegelt sich v.a. darin wider, dass lediglich zwei Triethylamin-Moleküle in das [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO(OH))<sub>4</sub>] Gerüst eingebaut werden können, obwohl es rein formell möglich sein sollte, vier Moleküle Triethylamin an die OH-Gruppen des zentralen Rings zu koordinieren, wie es in Verbindung [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO(OH))<sub>4</sub>] · 4 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> der Fall ist. <sup>[57-59]</sup>.

In den mittleren O-Al-O-Winkeln mit 115.2(1)° im Pyridin-Addukte Al<sub>2</sub>[(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>3</sub> · 2 NC<sub>5</sub>H<sub>5</sub> **5** kann diese sterische Wechselwirkung ebenso beobachtet werden. Der Mittelwert der O-Al-O-Winkel von Verbindung **5** ist vergleichbar mit dem mittleren Wert für die O-Al-O-Winkel in der bicyclischen Ausgangsverbindung **3** (115.64(7)°) (siehe Tabelle 5). Der Raumanspruch der beiden Lewis-Basen (Diethylether und

Pyridin) ist vergleichbar. Der sterische Effekt von Triethylamin in Verbindung **4** hingegen führte zu einem kleineren O-Al-O-Winkel ( $114.19(8)^\circ$ , vgl. Kapitel 3.1.1.2, 3.1.1.3). Obwohl das Amin  $N(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  basischer als Pyridin ist, ähneln sich die O-Al-O-Winkel von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** und **5** mehr als mit Verbindung **4**, da sich der sterische Effekt der verwendeten Lewis-Basen stärker auswirken als deren Basizität. Der kleinere Winkel in Verbindung **4** kann sowohl mit der sterischen Größe, der größeren Platzeinnahme des Triethylaminmoleküles, als auch mit seiner größeren Basizität, somit der Abstoßung mit den Sauerstoffatomen der Disiloxan-Einheiten begründet werden.

In Tabelle 5 sind Bindungslängen und -winkel der Verbindungen  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3**,  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** und  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5** im Vergleich zueinander und zu Literaturwerten gezeigt.

**Tabelle 5:** Vergleich der durchschnittlichen Größen ausgewählter Winkel [ $^\circ$ ] und Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] der Verbindungen  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3**,  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4**, und  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5** miteinander und mit Literaturwerten.

	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	<b>A</b> <sup>1)</sup>	<b>B</b> <sup>2)</sup>
<b>M-O(Si)</b>	1.701(3)	1.703(2)	1.68(1)	1.356(3)	1.738
<b>Si-O(M)</b>	1.597(3)	1.597(2)	1.60(1)	1.631(2)	1.619(3)
<b>Si-O(Si)</b>	1.627(3)	1.620(2)	1.59(1)	1.617(2)	1.619(3)
<b>O-M-O</b>	115.2(1)	114.19(8)	115.64(7)	120.00(25)	109.45(13)
<b>O-Si-O</b>	112.1(1)	111.28(9)	112.54(7)	109.12(11)	-
<b>Si-O-Si</b>	149.9(2)	170.8(2)	163.64(9)	161.91(17)	-

1) **A:**  $\text{B}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3$ <sup>[94]</sup>

2) **B:**  $[\text{PyH}][\text{Al}\{(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}\}_2]$ <sup>[53]</sup>

**M:** Al bzw. B

Wie aus den Abbildungen 26, 28 und 34 zu erkennen ist, sind die O-Si-O-Si-O-Einheiten in allen drei Verbindungen, dem Diethylther- **3**, dem Triethylamin- **4** und dem Pyridin-Addukt **5** des bicyclischen Alumosiloxans wie auch in der Bor-Verbindung<sup>[94]</sup> stark verdrillt angeordnet, das u.a. auf die gegenseitige sterische

Beeinflussung der Phenylgruppen an den Siliciumatomen zurückgeführt werden kann.

Die Si-O-Si-Winkel in Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5** sind durchschnittlich  $149.9(2)^\circ$  groß, wobei zwei Winkel in vergleichbarer Größenordnung vorliegen ( $152.3(2)^\circ$  für Si1-O2-Si2 bzw.  $153.5(2)^\circ$  für Si3-O5-Si4) und ein Winkel ( $143.9(2)^\circ$  für Si5-O8-Si6) um etwa  $10^\circ$  von den anderen beiden Winkeln abweicht. Der mittlere Si-O-Si-Winkel in Verbindung ist kleiner als die mittleren Werte der entsprechenden Winkel in Verbindung **3** mit  $163.64(9)^\circ$  und in Verbindung **4** mit  $170.8(2)^\circ$ . Eine Abweichung von der Linearität ist in Verbindung **5** am deutlichsten zu erkennen.

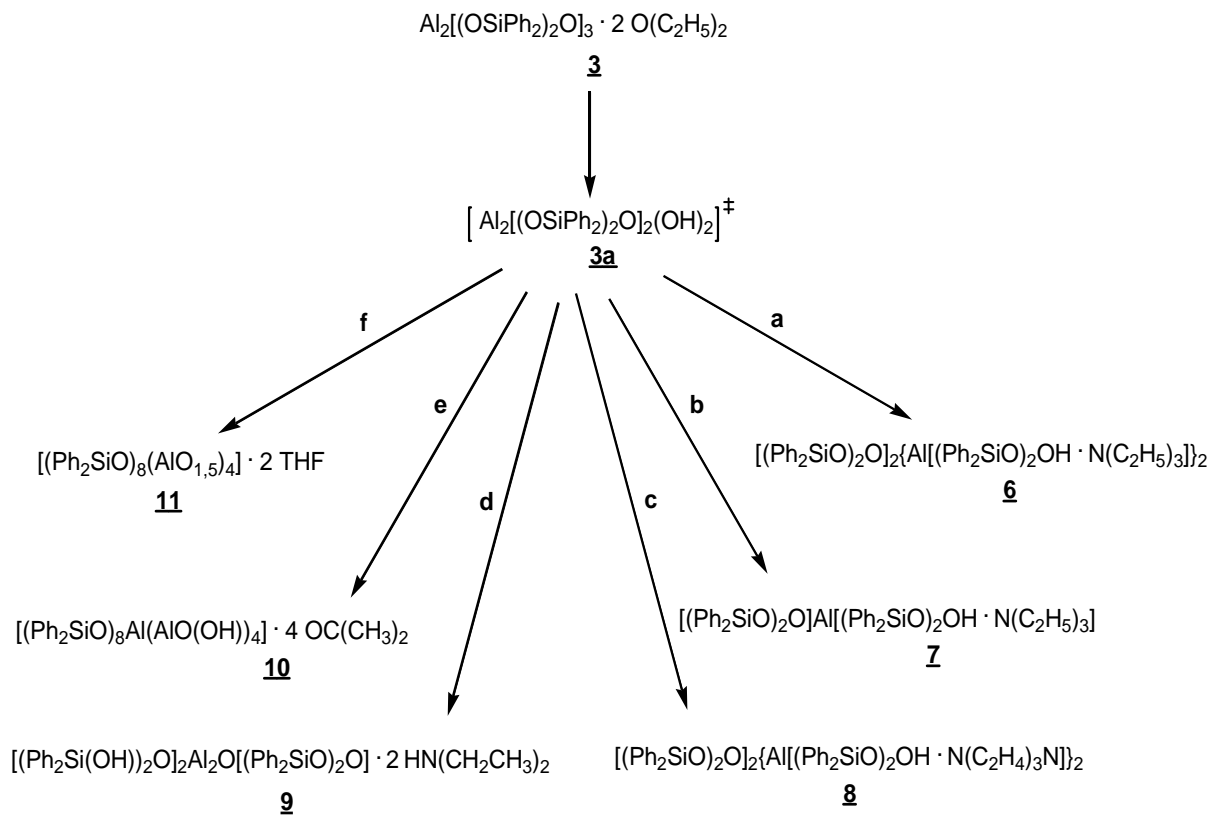


### 3.2 Reaktionsverhalten der Verbindung $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ **3** in Gegenwart von Wasser

Wasser ist ein zentrales Thema in biologischen Systemen und Biomolekülen, da sie durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu Aminosäuren zu einer Selbstorganisation von supramolekularen Anordnungen führen. Die  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  und  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wechselwirkungen sind bedeutend in der O-H-Bindungsaktivierung. In der metallorganischen Chemie hingegen wird dem Wasser eine andere Rolle zugeschrieben. Durch Aktivierung der O-H-Bindungen in metallorganischen Hydroxiden, können durch intermolekulare Wechselwirkungen der O-H-Bindungen neue Strukturen durch Selbstorganisationen erhalten werden <sup>[106-113]</sup>. Die Alkyle der Gruppe 13 im PSE können mit anderen Substraten in Gegenwart von geringen Mengen von Wasser interessante Käfigstrukturen bilden <sup>[104]</sup>. Die bewusste Zugabe an stöchiometrischen Mengen an Wasser zu den im Überschuss vorliegenden Trialkyl-Verbindungen des Aluminiums und Galliums, zeigt einen interessanten Aspekt der Gruppe 13 und seiner metallorganischen Chemie <sup>[105]</sup>. Auch die Umsetzung der Polyalumosiloxanverbindung **1** mit Wasser führt durch Selbstorganisation zu einer neuen Struktur <sup>[58]</sup>.

In dem vorangehenden Kapitel 3.1 wurden Basenaustauschreaktionen mit Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** in Abwesenheit von Wasser besprochen. In diesem Kapitel sollen die synthetisierten und isolierten Verbindungen der Reaktion der bicyclischen Verbindung **3** mit verschiedenen Lewis-Basen in Gegenwart von Wasser in der Reaktionsführung vorgestellt und diskutiert werden.

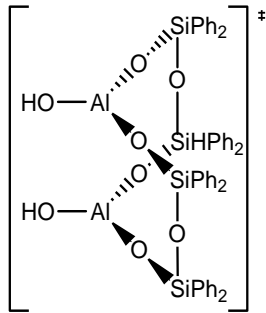
Bei Umsetzung der Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit Lewis-Basen, wobei Spuren von Wasser zugegen sind, findet eine Selbstorganisation und Umorientierung der bicyclischen Ausgangsverbindung **3** zu neuen Molekül- und Gerüststrukturen statt. In den Abbildungen 37a und 37b sind diese neu erhaltenen Verbindungen aufgeführt. Bei den Umsetzungen wird die Ringgröße in Verbindung **3** verändert, wobei eine Reihe verschiedener Ringgrößen erhalten werden: von sechsgliedrigen Ringen bis hin zu zwölfgliedrigen Ringen, zu Spiroverbindungen oder zu Verbindungen mit annelierten Ringen sind nahezu alle Ringgrößen für Alumosiloxanverbindungen zu finden.



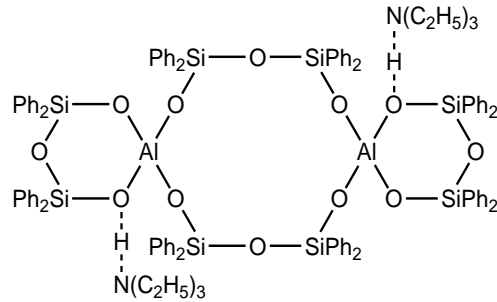
**Abbildung 37a:** Reaktionsprodukte der Reaktion von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit verschiedenen Lewis-Basen in Gegenwart von Wasser.

Diskussion und Ergebnisse

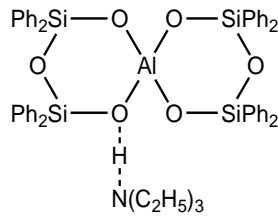
a: + 2 H<sub>2</sub>O; - (Ph<sub>2</sub>Si(OH))<sub>2</sub>O; RT; Toluol  
 --> Al<sub>2</sub>[(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> **3a**



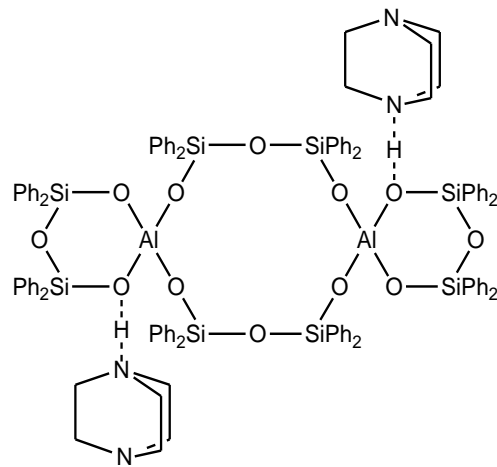
b: +2 (Ph<sub>2</sub>Si(OH))<sub>2</sub>O; + 2 N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; - 2 H<sub>2</sub>O; 50-60°C; Toluol  
 --> [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>{Al[(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>OH · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]}<sub>2</sub> **6**



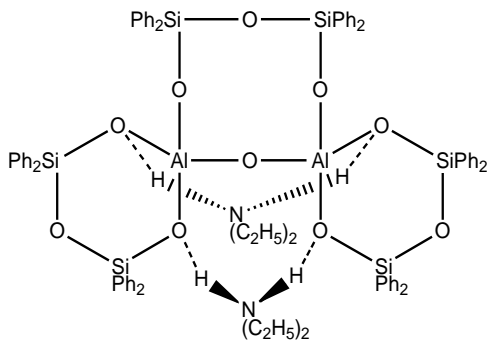
c: + N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; - H<sub>2</sub>O; Rückfluss; Toluol  
 --> [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O]Al[(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>OH · N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>] **7**



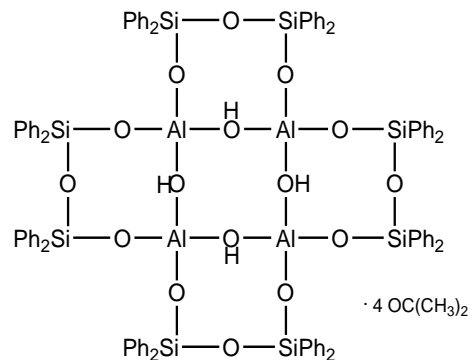
d: +2 (Ph<sub>2</sub>Si(OH))<sub>2</sub>O; + 2 N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N; - 2 H<sub>2</sub>O; 50-60°C; Toluol  
 --> [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>{Al[(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>OH · N(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>N]}<sub>2</sub> **8**



e: + (Ph<sub>2</sub>Si(OH))<sub>2</sub>O; + 2 HN(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>; - H<sub>2</sub>O; RT; Toluol  
 --> [(Ph<sub>2</sub>Si(OH))<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O[(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O] · 2 HN(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **9**



f: x 2; RT; Aceton  
 --> [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>Al(OH)<sub>4</sub>] · 4 OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **10**



g: x2; RT; THF  
 --> [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO<sub>1,5</sub>)<sub>4</sub>] · 2 THF **11**

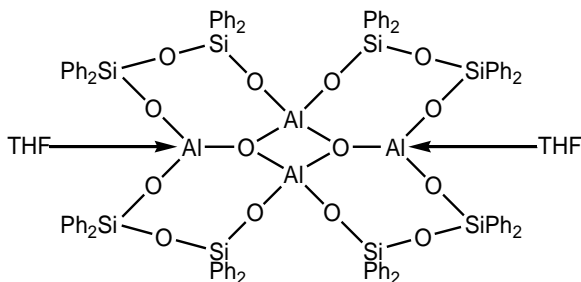
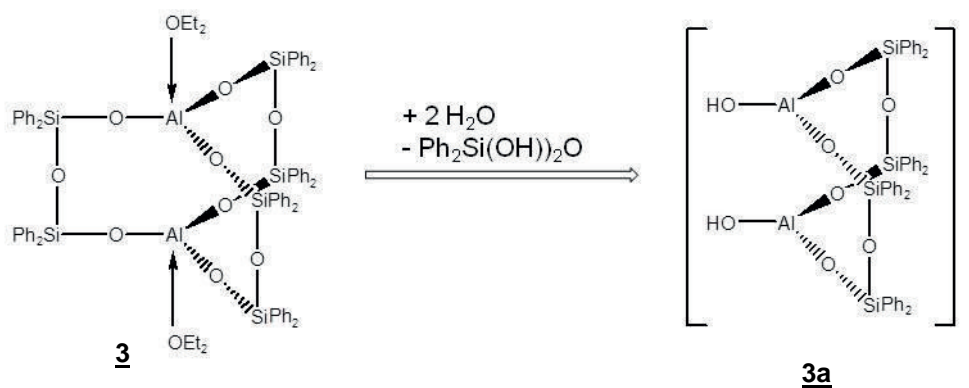


Abbildung 37b: Molekülstrukturen der unter 37a) aufgeführten Verbindungen.

Die erfolgten strukturellen Neuorientierungen werden auf die höhere Acidität des Wassermoleküles und auf die hohe Ladungsdichte des kleinen  $\text{Al}^{3+}$ -Ions zurückgeführt [6,77-80]. Es werden neue Molekülgerüste erhalten, die nicht zuletzt auch wegen der unterschiedlichen Basizität und sterischen Raumbeanspruchung der koordinierenden Lewis-Basen unterschiedliche Grundstrukturen aufzeigen.

Es wird angenommen, dass bei der Bildung der neuen Verbindungen **6** bis **11** ein Übergangszustand  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2[\text{Al}(\text{OH})_2]$  **3a** durchlaufen wird, welches die Bildung der verschiedenen Reaktionsprodukte erklären könnte. Die Neuordnungsreaktionen von Verbindung **3** zu den neuen Verbindungen kann durch die Präsenz von Wasser verstanden werden. Zunächst wird ein Disiloxan-1,3-Diolmolekül **2** von dem Grundgerüst der Verbindung **3** abgespalten und durch jeweils eine Hydroxylgruppe an jedem Aluminiumatom substituiert. Ausgehend von diesem Übergangszustand **3a** können die Stöchiometrien und Strukturen der nachfolgend gebildeten Verbindungen **6** bis **11** verstanden werden (vgl. Abbildung 38).



**Abbildung 38:** Mögliche Bildung eines Übergangszustandes **3a**.

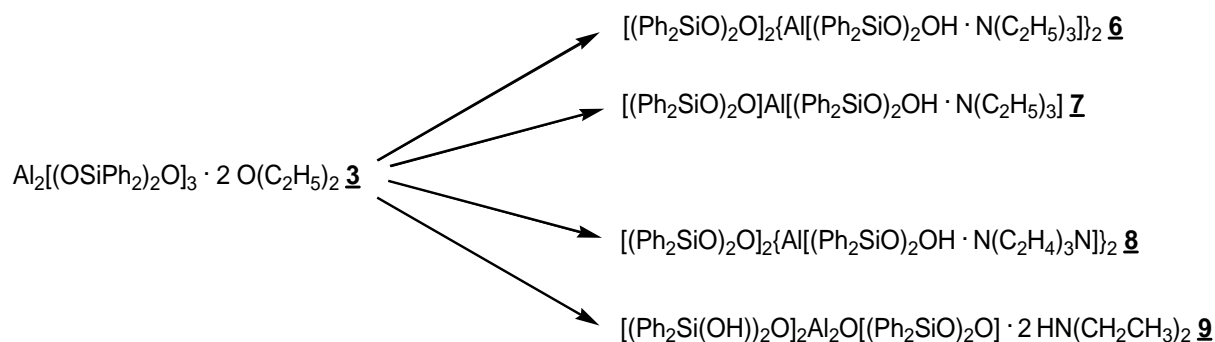
Durch Umlagerung, Kondensation bzw. Dimerisierung werden die unter Abbildung 37a und 37b aufgeführten Produkte erhalten. Auf den folgenden Seiten werden diese Verbindungen vorgestellt.

### 3.2.1 Reaktionen von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ **3** mit Aminen

Umsetzungen von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit Aminen in Gegenwart von Wasser führen unter Zerstörung des bicyclischen Grundgerüsts der Ausgangsverbindung **3** zu neuen spirocyclischen Verbindungen. Bei Umsetzung von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit Triethylamin kann eine Reaktion zu zwei unterschiedlichen Produkten beobachtet werden, die durch die Temperaturunterschiede während der Reaktionsführung bedingt sind. Während bei leichter Erwärmung, 50 - 60 °C, eine Umsetzung der bicyclischen Verbindung **3** mit Triethylamin zu der Dispiroverbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** führt, entsteht bei einer Reaktion von Verbindung **3** mit Triethylamin bei höheren Temperaturen unter Rückfluss des Lösungsmittels die spirocyclische Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7** (vgl. Abbildung 39).

Lässt man Verbindung **3** mit der Lewis-Base Tris(ethylen)diamin  $\text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}$  reagieren, wird über eine Neuorientierung des Grundgerüsts der Ausgangsverbindung **3** eine weitere Dispiroverbindung, die neue Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8**, erhalten. Die Gerüststruktur von Verbindung **8** ist identisch zu der Gerüststruktur von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** (s. Abbildung 39).

Eine Umsetzung von Alumosiloxan **3** mit Diethylamin  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  führt ebenso unter Neuordnung des bicyclischen Grundgerüsts von Verbindung **3** unter Selbstorganisation zur Bildung der neuen Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** (s. Abbildung 39).



**Abbildung 39:** Reaktion von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 \mathbf{3}$  mit verschiedenen Aminen in Gegenwart von Wasser.

In allen vier neuen Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2 \mathbf{6}$ ,  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \mathbf{7}$ ,  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2 \mathbf{8}$  und  $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 \mathbf{9}$  erfolgt zunächst eine Zerstörung der bicyclischen Ausgangsverbindung  $\mathbf{3}$ , gefolgt von einer Neuordnung des Grundgerüsts der Startverbindung.

Dabei sind in allen Verbindungen neben den neuen stabilen mehrgliedrigen Ringgrößen ( $\geq$  achtgliedrige Ringe), sechsgliedrige Ringe enthalten. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgt mittels Einkristallröntgenstrukturanalyse und mit spektroskopischen Methoden, sowie der C-, H-, und N-Elementaranalyse. Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \mathbf{7}$  stellt die erste Verbindung ihrer Art mit zwei spirocyclisch verbundenen sechsgliedrigen Ringen dar, worin Aluminium und Silicium über Sauerstoff miteinander verbunden sind. Zwölfgliedrige Ringe, wie sie in den Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2 \mathbf{6}$  und  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2 \mathbf{8}$  zu sehen sind, sind hingegen literaturbekannt <sup>[52,53,84]</sup>. Die Ringspannungsenergie von sechsgliedrigen Cyclosiloxanringen beträgt  $16 - 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , während Cyclotetrasiloxane und größere Ringe nahezu keine Ringspannungsenergie besitzen <sup>[81,82]</sup>. Gewöhnlich bilden Metallsiloxane mindestens achtgliedrige Ringe, um die Ringspannungsenergie zu umgehen <sup>[47,53,55,56,72-74,81-83,88,90,91,95]</sup>. Verbindung  $\mathbf{9}$  besitzt somit die bekannteste und u.a. stabilste Ringgröße für Metallsiloxane mit acht Atomen im Ring. Abgesehen von wenigen Halogen substituierten Alumosiloxanen <sup>[49-51,114]</sup> sind höchst angespannte fünf- und sechsgliedrige Ringe mit Sauerstoff-, Aluminium- und Silicium-Atomen in der Regel nur unter Verwendung von Di- und Trisilaneinheiten

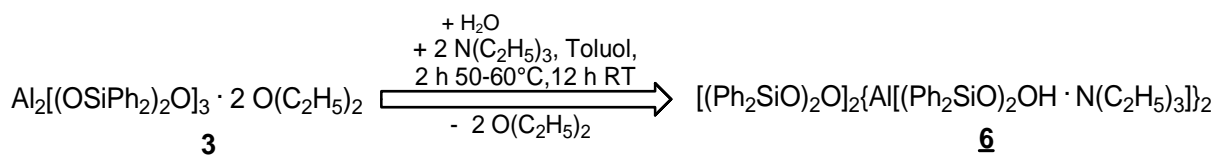
bekannt <sup>[50,51,115]</sup>. Dabei sind die sechsgliedrigen Ringe deformiert und haben eine irreguläre Sattelkonfiguration.

Um eine Wechselwirkung oder eine konkurrierende Reaktion des Lösungsmittels mit den Lewis-Basen zu vermeiden, werden die Reaktionen in dem Lösungsmittel Toluol durchgeführt.

In diesem Teil der Arbeit werden die durch Reaktion von Alumosiloxan  $\text{Al}_2[(\text{SiOPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit verschiedenen Aminen synthetisierten und isolierten Alumosilicate  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**,  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7**, sowie die Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8** und  $\text{Al}_2\text{O}[(\text{OPh}_2\text{Si})_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** vorgestellt.

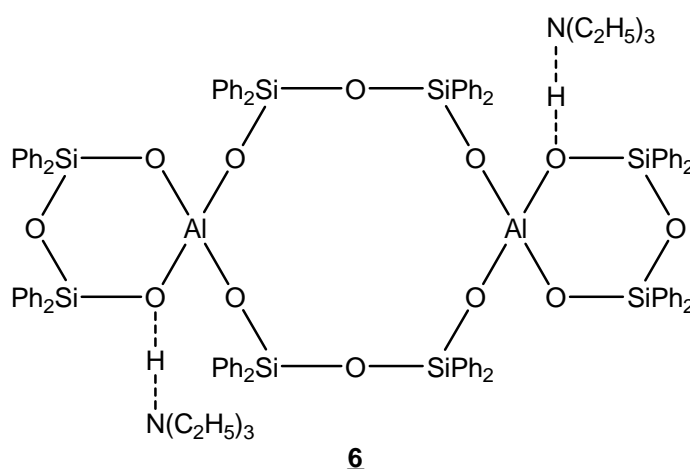
### 3.2.1.1 Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$ **6**

Zur Darstellung von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** wird die Startverbindung **3** mit zwei Äquivalenten  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  und wenigen Tropfen destilliertes Wasser umgesetzt. Der Reaktionsansatz wird eine Stunde bei 50-60 °C gerührt. (s. Gleichung (10)).



**Gleichung (10)**

Nach Reduzieren des Lösungsmittels um die Hälfte seines Ausgangsvolumens kristallisiert Verbindung **6** nach 12 Stunden bei Raumtemperatur aus Toluol als farblose Kristalle mit einer Ausbeute von 57 % (d. Th.) aus. In Abbildung 40 ist die Molekülstruktur von Verbindung **6** zu sehen.

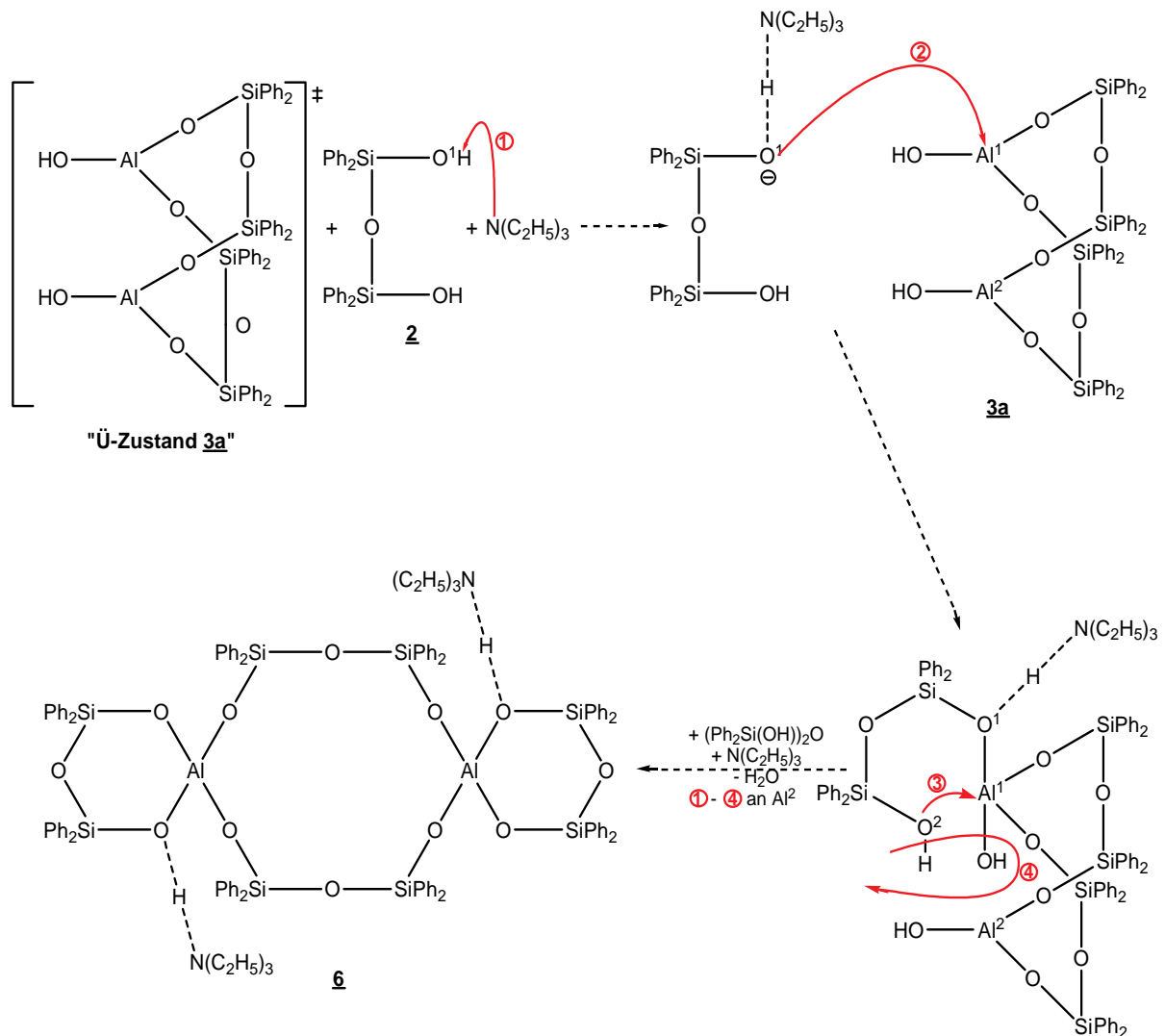


**Abbildung 40:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**.

Die Bildung von Verbindung **6** kann durch eine Ringöffnungsreaktion des bicyclischen Ringes von **3** und unter Addition eines weiteren 1,3-Dihydroxo-1,1,3,3-tetraphenyldisiloxanes **2** in Gegenwart von Triethylamin und Wasser erklärt werden. Es wird angenommen, dass die Bildung der Verbindung **6** über den in Abbildung 41 gezeigten Mechanismus verlaufen sein könnte. Demnach führen zwei Moleküle der Ausgangsverbindung **3** über den postulierten Übergangszustand  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2[\text{Al}(\text{OH})]_2$  **3a** zur Bildung der neuen Alumosilicatverbindung



$[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**. Hierbei wird angenommen, dass zunächst ein Triethylaminmolekül am Sauerstoffatom  $\text{O}^1$  des durch Hydrolyse abgespaltenen Disiloxandiolmoleküles **2** koordiniert (Schritt 1). Dadurch wird dieses Sauerstoffatom basischer ( $\text{O}^-$ ) und greift am elektropositiven Aluminiumatom  $\text{Al}^1$  zur Sättigung dessen Elektronenmangels an (Schritt 2). Das Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe  $\text{O}^2\text{H}$  am anderen frei beweglichen Ende des nun am  $\text{Al}^1$ -Atom koordinierten Disiloxandiolmoleküles greift ebenso am  $\text{Al}^1$ -Atom an (Schritt 3). Dabei spaltet sich das Proton dieser Hydroxylgruppe mit der OH-Gruppe am  $\text{Al}^1$ -Atom, als Wassermolekül ab (Schritt 4). Die Schritte 1-4 finden ebenso an dem  $\text{Al}^2$ -Atom statt, so dass die dispirocyclische Verbindung **6** mit einem mittleren zwölfgliedrigen Ring und zwei sechsgliedrigen Ringen an jedem der Al-Atome gebildet wird. Der zwölfgliedrige Ring, der auch in der angenommenen Übergangsverbindung **3a** vorliegt, und ebenso bereits in der Ausgangsverbindung **3** vorhanden war, bleibt erhalten. Das Triethylamin in dem Endprodukt **6** fungiert nicht mehr als Lewis-Base, als Elektronendonator, sondern als Brønsted-Base, als Protonenakzeptor. Während das  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  in der in Kapitel 3.1.1 besprochenen Verbindung **4** mit dem Aluminiumatom eine Lewis-Säure-Lewis-Base-Wechselwirkung eingeht, liegt in Verbindung **6** eine Wechselwirkung in Form von Wasserstoffbrückenbindungen vor.



**Abbildung 41:** Postulierter Reaktionsmechanismus bei der Bildung von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  6.

Der starke basische Charakter des Triethylamins begünstigt neben der Gegenwart von Wasser die Umlagerungsreaktion zu Verbindung 6.

Das  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum weist zwei Signale bei -39.3 ppm und bei -53.6 ppm auf, die den Siliciumatomen im sechs-gliedrigen-Ring bzw. den Siliciumatomen im zwölf-gliedrigen-Ring zugeordnet werden.

Im aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum erwartet man Signale im Aromatenbereich für die Phenyl-C-Atome in Verbindung 6. Die Signale bei 140.5 ppm werden den ipso C-Atomen am Silicium zugeordnet, das Signal bei 135.0 ppm

den ortho-ständigen C-Atomen und das Signal bei 128.1 ppm den para-ständigen C-Atomen.

Die Aufnahme von IR-Spektren von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** erfolgte ebenfalls als Feststoff in diffuser Reflexion auf KBr. Die Bande bei  $2720 \text{ cm}^{-1}$  kann dem  $[(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3\text{NH}]^+$ -Ion zugeordnet werden, während die Banden bei  $3323 \text{ cm}^{-1}$  und  $3460 \text{ cm}^{-1}$  den N-H-Valenzschwingungen bzw. Wasser zugeschrieben werden.

### 3.2.1.2 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$ 6

Für die Einkristallröntgenstrukturanalyse der dispirocyclischen Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  6 konnten geeignete Kristalle nach Einengen der Mutterlösung bei Raumtemperatur erhalten und isoliert werden. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden bestimmt, in der alle Nichtwasserstoffatome gefunden und anisotrop verfeinert werden konnten. Die Lage der Wasserstoffatome wurden durch Verwendung entsprechender idealisierter Geometrien berechnet. Nach Bestimmung und anschließender Verfeinerung der erhaltenen Daten der Gitterkonstanten ergab sich die triklinische Raumgruppe P-1 für Verbindung 6. Der Zuverlässigkeitsfaktor für die so erhaltene Struktur hat einen Wert von  $R = 0.045$ .

Die nachstehenden Tabellen 6 und 7 enthalten die Daten zu dem vermessenen Einkristall sowie ausgewählte Bindungsabstände und -winkel zu Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  6.

**Tabelle 6:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für Verbindung  
 $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**.

Identifikationscode	sh2461	
Summenformel	C108 H112 Al2 N2 O12 Si8	
Molmasse [g/mol]	1908.68	
Messtemperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 13.8375(3) Å	$\alpha = 91.1520(10)^\circ$ .
	b = 16.3265(4) Å	$\beta = 91.5570(10)^\circ$ .
	c = 23.4351(5) Å	$\gamma = 107.2190(10)^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5053.0(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	
Dichte (berechnet)	1.254 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.185	
F(000)	2016	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.5 x 0.3 x 0.25	
Messbereich $\theta$ [°]	1.31 to 30.82	
hkl - Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19, -23 ≤ k ≤ 23, -33 ≤ l ≤ 33	
Gemessene Reflexe	98220	
Symmetrieunabhängige Reflexe	31084 [R(int) = 0.0440]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 30.82^\circ$ )	98.0 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	31084 / 0 / 1203	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.004	
Endgültige R-Werte [ $ I  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0446, wR2 = 0.0993	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0817, wR2 = 0.1156	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.479 and -0.354	

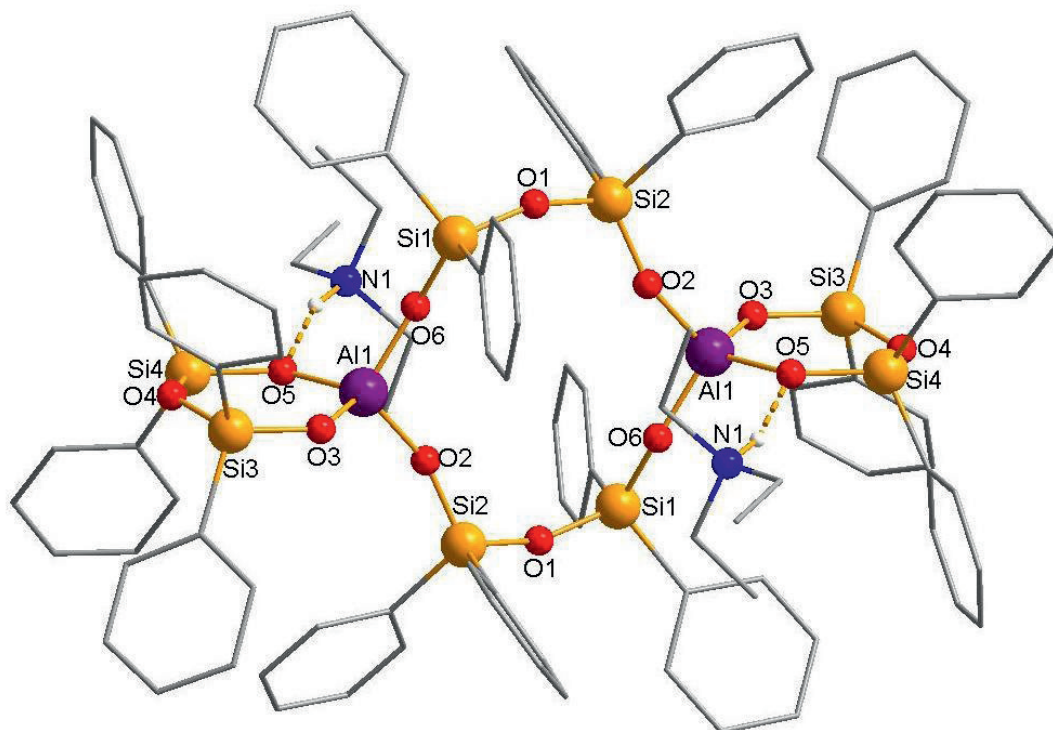
**Tabelle 7:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] bzw. –winkel [°] für Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**.

<b>Molekül 1</b>		<b>Molekül 2</b>	
Al(1)-O(6)#1	1.724(1)	Al(2)-O(12)#2	1.717(1)
Al(1)-O(2)	1.726(1)	Al(2)-O(8)	1.725(1)
Al(1)-O(3)	1.744(1)	Al(2)-O(11)	1.757(1)
Al(1)-O(5)	1.788(1)	Al(2)-O(9)	1.793(1)
Si(1)-O(6)	1.599(1)	Si(5)-O(12)	1.589(1)
Si(1)-O(1)	1.631(1)	Si(5)-O(7)	1.630(1)
Si(2)-O(2)	1.593(1)	Si(6)-O(8)	1.601(1)
Si(2)-O(1)	1.626(1)	Si(6)-O(7)	1.628(1)
Si(3)-O(3)	1.604(1)	Si(7)-O(9)	1.628(1)
Si(3)-O(4)	1.647(1)	Si(7)-O(10)	1.635(1)
Si(4)-O(5)	1.626(1)	Si(8)-O(11)	1.605(1)
Si(4)-O(4)	1.637(1)	Si(8)-O(10)	1.648(1)
O(6)-Al(1)#1	1.724(1)	O(12)-Al(2)#2	1.716(1)
O(6)#1-Al(1)-O(2)	108.94(6)	O(12)#2-Al(2)-O(8)	110.09(6)
O(6)#1-Al(1)-O(3)	111.67(6)	O(12)#2-Al(2)-O(11)	110.78(6)
O(2)-Al(1)-O(3)	111.81(6)	O(8)-Al(2)-O(11)	111.44(5)
O(6)#1-Al(1)-O(5)	108.95(6)	O(12)#2-Al(2)-O(9)	108.76(6)
O(2)-Al(1)-O(5)	110.17(6)	O(8)-Al(2)-O(9)	111.46(6)
O(3)-Al(1)-O(5)	105.22(6)	O(11)-Al(2)-O(9)	104.15(6)
O(6)-Si(1)-O(1)	110.78(6)	O(12)-Si(5)-O(7)	112.76(6)
O(2)-Si(2)-O(1)	113.22(6)	O(8)-Si(6)-O(7)	114.22(6)
O(3)-Si(3)-O(4)	110.93(6)	O(9)-Si(7)-O(10)	110.26(6)
O(5)-Si(4)-O(4)	110.17(6)	O(11)-Si(8)-O(10)	110.29(6)
Si(2)-O(1)-Si(1)	159.59(8)	Si(6)-O(7)-Si(5)	157.78(8)
Si(2)-O(2)-Al(1)	157.58(8)	Si(6)-O(8)-Al(2)	154.12(7)
Si(3)-O(3)-Al(1)	130.82(7)	Si(7)-O(9)-Al(2)	125.60(7)
Si(4)-O(4)-Si(3)	131.29(7)	Si(7)-O(10)-Si(8)	131.90(7)
Si(4)-O(5)-Al(1)	129.86(7)	Si(8)-O(11)-Al(2)	129.52(7)
Si(1)-O(6)-Al(1)#1	156.73(8)	Si(5)-O(12)-Al(2)#2	163.58(8)

### 3.2.1.3 Beschreibung der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$ **6**

Bei Umsetzung von  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** Triethylamin wird Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** erhalten. In der Kristallstruktur liegen zwei Moleküle der Verbindung **6** vor, die sich leicht voneinander unterscheiden. Im Folgenden wird lediglich auf Molekül 1 (vgl. Tabelle 7) Bezug genommen.

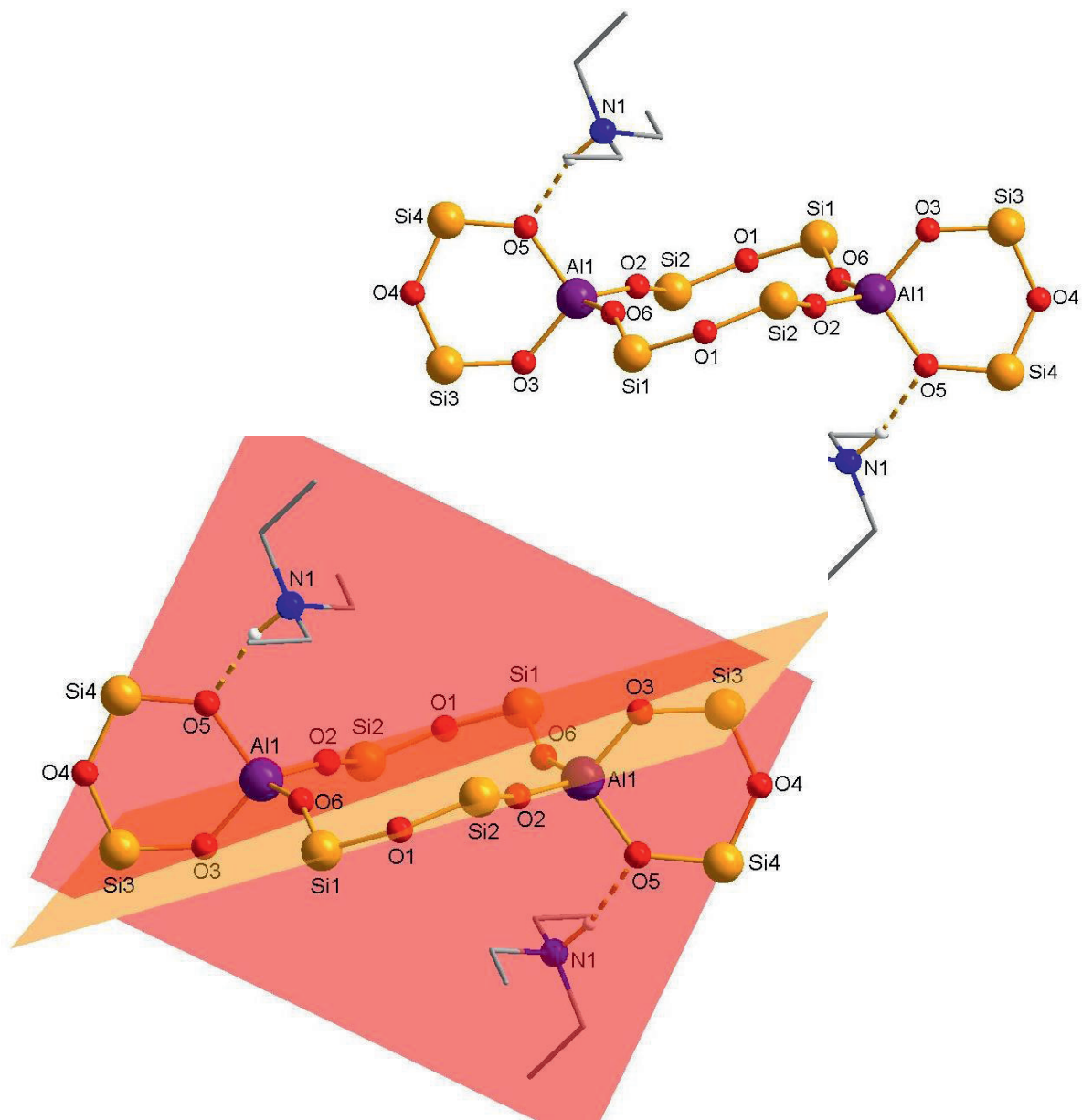
In Verbindung **6** liegt eine binukleare tetrakoordinierte Aluminium-Spezies vor. Die Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** ist in Abbildung 42 gezeigt. Verbindung **6** besteht aus drei spirocyclisch aneinander verknüpften Ringen, mit einem mittleren zwölfgliedrigen  $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_6$ -Ring, und zwei weiteren sechsgliedrigen  $\text{AlSi}_2\text{O}_3$ -Ringen, die jeweils über ein Aluminiumatom verknüpft sind (s. Abbildung 16). Die beiden verbrückenden Aluminiumatome liegen in verzerrt tetraedrischer Anordnung vor, mit Bindungswinkeln von  $105.22(6)^\circ$  für  $\text{O}_3\text{-Al1-O}_5$  und  $111.81(6)^\circ$  für  $\text{O}_2\text{-Al1-O}_3$ . Der Mittelwert der O-Al-O-Winkel liegt bei  $109.46^\circ$ .



**Abbildung 42:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**, zur besseren Übersicht sind die organischen Reste in Stäbchenform dargestellt. Die Wasserstoffatome der Phenyl- und Ethylgruppen sind nicht eingezeichnet.

Während die sechs-gliedrige Ringe nahezu planar vorliegen (Winkelsumme:  $718.30^\circ$ ), ist der zwölf-gliedrige Alumosiloxanring nicht planar, wie es auch aus höheren Siloxanringssystemen bekannt ist <sup>[53,84]</sup>. Jedoch ist eine Aufweitung des zwölfgliedrigen Ringes im Vergleich zu dem zwölfgliedrigen Ring in der Ausgangsverbindung **3** zu erkennen. Durch das Verbinden von zwei Aluminiumatomen durch zwei  $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3^{2-}$ -dianionische Disiloxandiolat-Liganden wird das zwölfgliedrige metallocyclische Fragment erhalten, welches eine pseudo-Sesselkonformation aufweist (vgl. Abbildung 43). An den Aluminiumatomen ist jeweils ein  $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_2(\text{OH})^-$ -Anion gebunden, woraus die beiden  $\text{AlSi}_2\text{O}_3$ -Ringe hervorgehen. Verbindung **6** lässt sich als eine zweifach negativ geladene ionische Verbindung beschreiben, deren Ladungskompensation durch zwei Triethylammonium-Kationen erfolgt. Wie auch aus Abbildung 43 zu entnehmen ist, liegen die beiden Si1-O1-Si2-Elemente des Moleküls nahezu auf einer Ebene, zu der sich die  $\text{O}_2\text{Al}(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}$ -Fragmente ober- bzw. unterhalb anordnen. Auch in anderen zwölfgliedrigen Disiloxan-Einheiten beinhaltenden Verbindungen sind solche nahezu lineare Si-O-Si-Einheiten zu sehen, wie zum Beispiel in Verbindung  $[\text{Cr}(=\text{O})_2\{(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}\}]_2$  <sup>[84]</sup>. Wird eine Bestebene durch die Atome Si1, O1 und Si2 des zwölfgliedrigen Ringes und durch die Al1, Si3, Si4, O3, O4 und O5 Atome der sechsgliedrigen Ringe gezeichnet, so ist die nahezu senkrechte Anordnung der Ringe zueinander zu erkennen, mit einem Diederwinkel von  $88.48^\circ$  der beiden Ebenen zueinander (s. Abbildung 43, Tabelle 8). Die O3-Atome in den kleineren Ringen berühren die Ebene durch die Si1, O1 und Si2 Atome mit einem Abstand von  $\pm 0.1108 \text{ \AA}$  zu der Bestebene. Die Stickstoffatome der Triethylaminmoleküle liegen nahe an der Ebene durch die sechsgliedrigen Ringe mit einem Abstand von  $\pm 0.6053 \text{ \AA}$ .





**Abbildung 43:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2[\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]]_2$  **6** in der pseudo-Sesselkonformation dargestellt, unten: mit eingezeichneten Ebenen; zur besseren Übersicht wurden die Phenylringe und die Wasserstoffatome der Phenylringe und der Triethylaminmoleküle vernachlässigt <sup>[116]</sup>.

**Tabelle 8:** Kleinste Fehlerquadrate der Ebenen und Abweichungen [ $\text{\AA}$ ] der einzelnen Atome. Die Gleichungen der Ebenen sind in der Form  $m_1 \cdot x + m_2 \cdot y + m_3 \cdot z = d$ , wobei x,y und z fraktionierte Koordinaten sind.

**Ebene gelb<sup>#</sup>** („zwölfgliedriger Ring“):  $0.6904 \cdot x + (-0.7191) \cdot y + (-0.0790) \cdot z = -2.4989$ .

Si1	0.0132 $\text{\AA}$	Si1 <sup>#</sup>	-0.0132 $\text{\AA}$
Si2	0.0135 $\text{\AA}$	Si2 <sup>#</sup>	-0.0135 $\text{\AA}$
O1	-0.0243 $\text{\AA}$	O1 <sup>#</sup>	0.0243 $\text{\AA}$

**Ebene rot<sup>#</sup>** („sechsgliedriger Ring“):  $-0.1654 \cdot x + (-0.0137) \cdot y + (-0.9861) \cdot z = -0.8513$ .

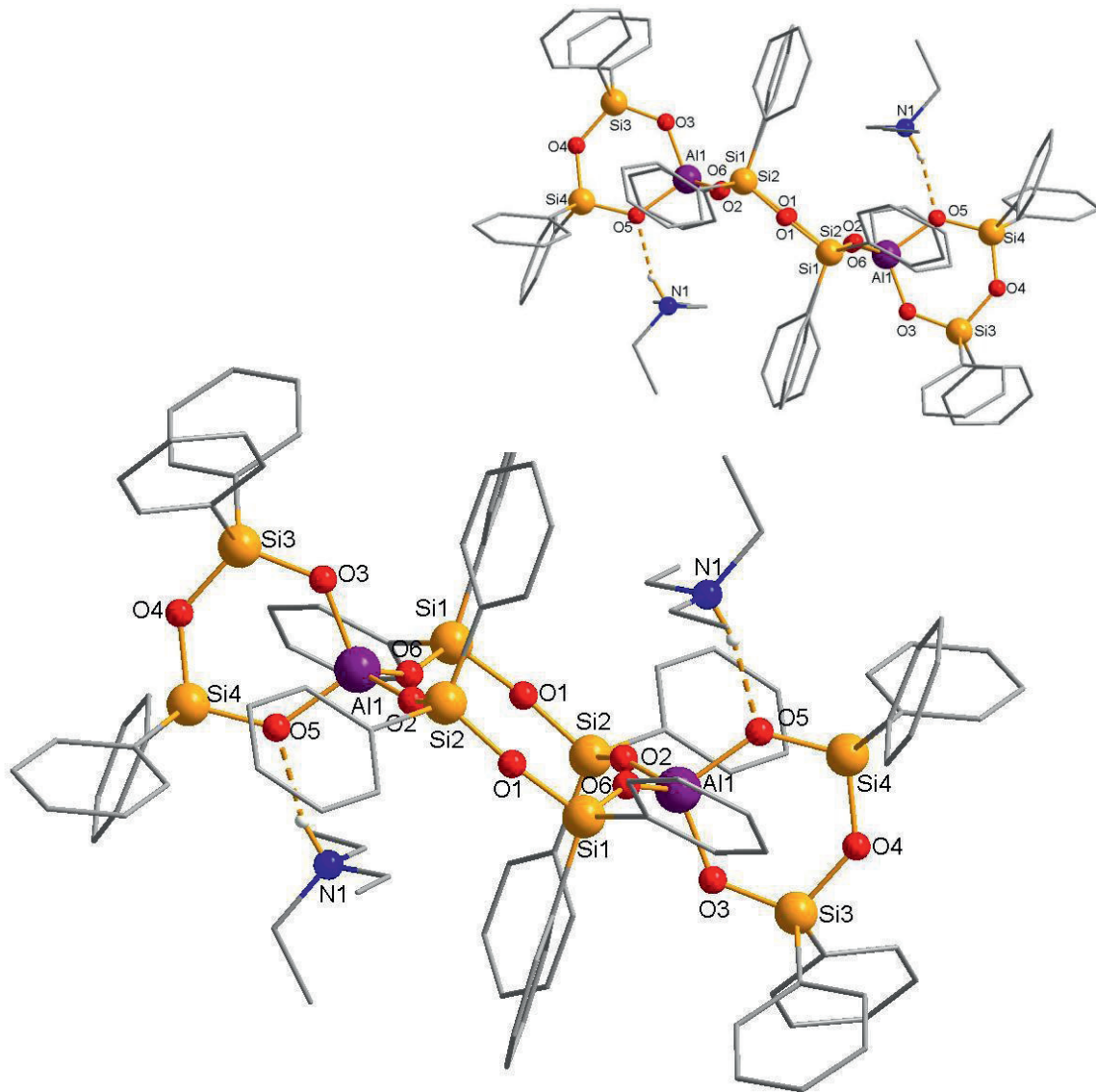
Al1	-0.0458 $\text{\AA}$	Al1 <sup>#</sup>	0.0458 $\text{\AA}$
Si3	0.0171 $\text{\AA}$	Si3 <sup>#</sup>	-0.0171 $\text{\AA}$
Si4	-0.0275 $\text{\AA}$	Si4 <sup>#</sup>	0.0275 $\text{\AA}$
O3	-0.1226 $\text{\AA}$	O3 <sup>#</sup>	0.1226 $\text{\AA}$
O4	0.1660 $\text{\AA}$	O4 <sup>#</sup>	-0.1660 $\text{\AA}$
O5	-0.0859 $\text{\AA}$	O5 <sup>#</sup>	0.0859 $\text{\AA}$

**Flächenwinkel [°] zwischen den Ebenen:**

Ebene gelb<sup>#</sup> - Ebene rot<sup>#</sup>      88.48°

<sup>#</sup> in Bezug auf Abbildung 17

Die Phenylringe an den Siliciumatomen in Verbindung **6**, befinden sich in der Betrachtungsebene der Sesselkonformation oberhalb bzw. unterhalb der Zwölfringebene, so dass eine gegenseitig geringe sterische Hinderung besteht (vgl. Abbildung 44). Verbindung **6** hat die Raumgruppe P-1 und besitzt als einziges Symmetrieelement ein Inversionszentrum, das sich im Zentrum der Ebene durch die Si1, Si2 und O1 Atome befindet.



**Abbildung 44:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**, die Phenylringe an den Siliciumatomen, ordnen sich ober- und unterhalb der Zwölfringebeane an. Für eine bessere Übersicht sind die Wasserstoffatome der Phenylringe, sowie der Triethylaminmoleküle nicht gezeigt.

Im Einkristall von Verbindung **6** konnten zwei  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ -Moleküle in unmittelbarer Nachbarschaft zu der Bisprioverbindung gefunden werden. Dabei ist jeweils ein Triethylaminmolekül über Wasserstoffbrückenbindung an ein O5-Atom in jeweils einem sechsgliedrigen  $\text{AlSi}_2\text{O}_3$ -Ring gebunden. Der  $\text{O5} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ -Wechselwirkungsabstand mit  $2.8048(1) \text{ \AA}$ , ist ähnlich zu literaturbekannten  $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen <sup>[19,21,22,53,115]</sup>. Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung legt nahe, dass sich das Proton, das zur

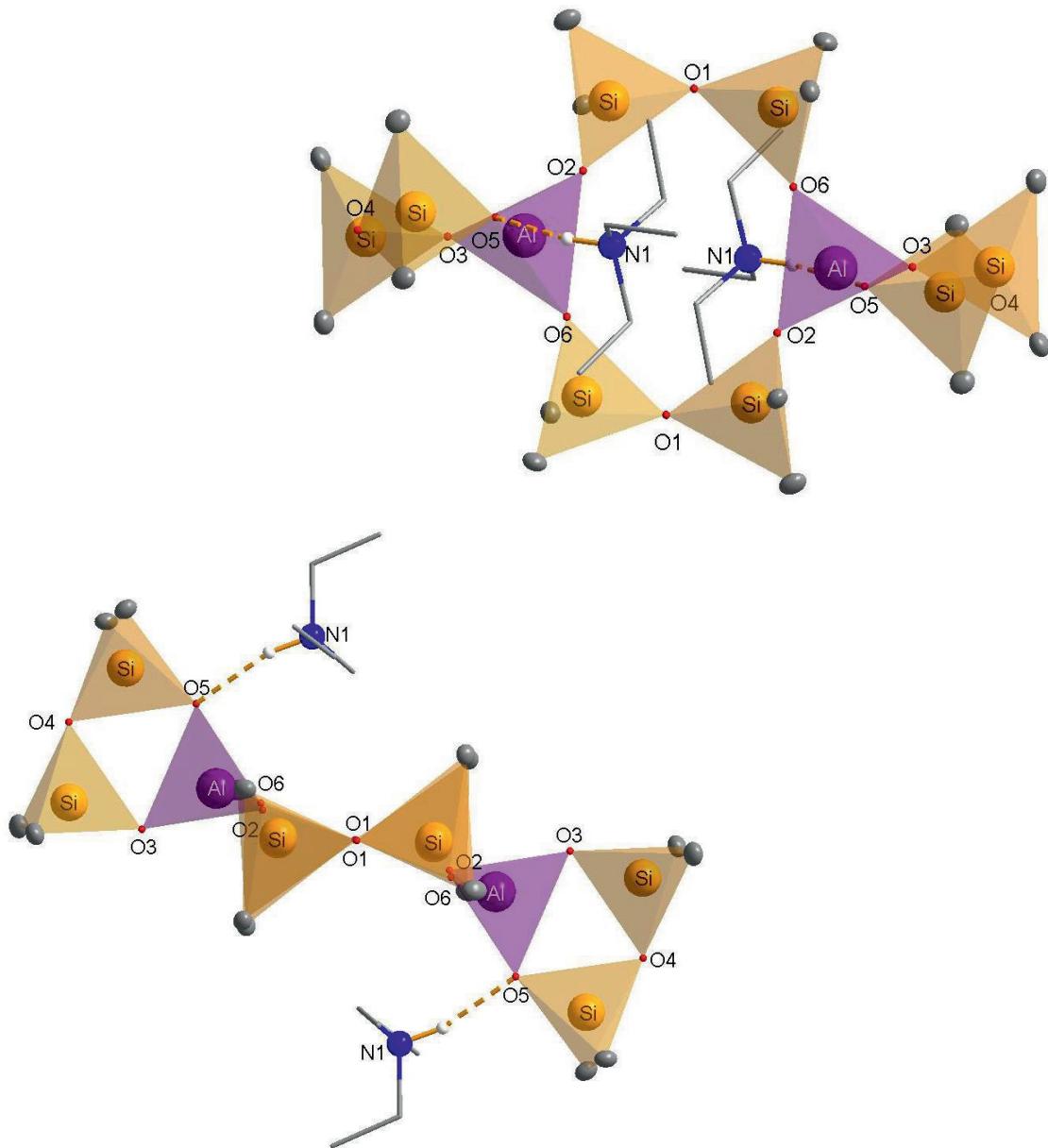
Wasserstoffbrückenbindung beiträgt, näher am Stickstoffatom liegt als am Sauerstoffatom O5. Werden die Daten der NMR- und IR-Analysen herangezogen, wird die Annahme bekräftigt, dass der Ligand an Verbindung **6** mit Ammoniumcharakter vorliegt. Die Ausbildung der O5 $\cdots$ H $\cdots$ N-Wasserstoffbrückenbindungen führt zu bedeutenden Änderungen in den Al-O-Bindungslängen: Während der Al1-O5-Abstand 1.788(1) Å ist, ist der Al1-O3-Abstand ohne koordinierendes Amin mit 1.744(1) Å kürzer. Der Mittelwert der Al-O-Bindungslängen im zwölfgliedrigen Ring ist 1.725(1) Å lang. Die Koordination des Triethylammonium-Ions führt ebenso zu einer Streckung der Si4-O5(Al)-Bindung mit 1.626(1) Å, im Vergleich zu 1.604(1) Å für die Si3-O3(Al)-Bindung im sechsgliedrigen Alumosiloxanring. Die Streckung der Al1-O5- und Si4-O5-Abstände sprechen

Der elektropositivere Einfluss des Aluminiumatoms (EN nach Pauling: 1.61) im Vergleich zum Siliciumatom (EN nach Pauling: 1.90), spiegelt sich in den Bindungslängen in den sechs- und zwölfgliedrigen Ringen wider. Die Si-O(Al) Bindungen in den sechs-gliedrigen Ringen (Si3-O3, Si4-O5) haben eine durchschnittliche Länge von 1.615(1) Å, während die Si-O-Bindungslängen in den Si-O-Si-Disiloxaneinheiten (Si3-O4, Si4-O4) durchschnittlich 1.642(1) Å betragen. Denselben Effekt kann man in dem größeren Zwölfiring beobachten. Während Si-O(Al)-Bindungen (Si1-O6, Si2-O2) sehr kurze mittlere Bindungslängen von 1.596(1) Å aufweisen, sind die Si-O-Bindungslängen in den Si1-O1-Si2-Gruppen wesentlich länger (durchschnittlich 1.628(1) Å). Diese Si-O-Bindungsabstände für die Siloxaneinheiten, wie sie in Verbindung **6** vorliegen, sind typisch für strukturmäßig nicht angespannte Siloxane<sup>[117]</sup>.

Die Si1-O1-Si2-Einheiten tendieren zur Linearität mit einem Bindungswinkel von 159.59(8)°. Während die Si3-O4-Si4-Bindungswinkel der sechsgliedrigen Ringe mit 131.29(7)° gut vergleichbar sind mit den mittleren Werten für die Si-O-Si-Winkeln in Hexaphenyltrisiloxan mit durchschnittlich 132-133°<sup>[118]</sup>, ist der Si1-O1-Si2-Winkel mit einem Wert von 159.59(8)° größer im Vergleich zu den Si-O-Si-Winkel in zwölfgliedrigen Cyclosiloxanverbindungen mit durchschnittlich 153.8°<sup>[117]</sup>. Der räumliche Aufbau der Siloxanfunktionen ist für seine Flexibilität bekannt, um einer Vergrößerung der sterischen Anspannung entgegen zu wirken. Diese aufgeweiteten

Si-O-Si-Winkel und auch die generell eher planare Konformation in Verbindung **6** verhindert eine unvorteilhafte sterische Wechselwirkung der raumbeanspruchenden Phenylsubstituenten an den Siliciumatomen untereinander und mögliche Wechselwirkungen mit den Ethylgruppen in den Triethylaminmolekülen. Die Beobachtung mit den aufgeweiteten Si-O-Si-Bindungswinkeln ist vergleichbar mit ähnlichen zwölfgliedrigen Metallsiloxanverbindungen<sup>[84,90]</sup>.

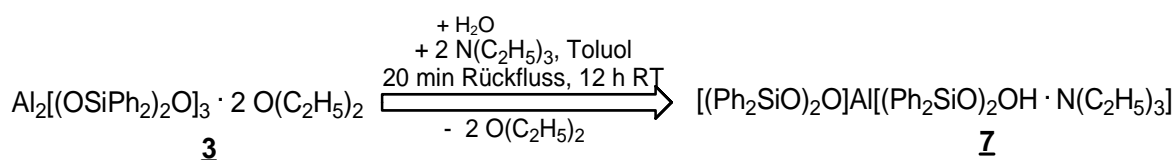
Die Siliciumatome in Verbindung **6** liegen ebenso wie die Aluminiumatome in Verbindung **6** in verzerrt tetraedrischer Anordnung vor, mit mittleren Winkeln von  $111.99(6)^\circ$  für die O-Si-O-Winkel um die Si1- und Si2-Atome im zwölfgliedrigen Ring, und mit mittleren Winkel von  $110.55(6)^\circ$  für die O-Si-O- Winkel um die Si3- und Si4-Atome in den sechsgliedrigen Ringen. In Abbildung 45 sind Polyederdarstellungen von Verbindung **6** gezeigt. Darin sind die eckenverknüpften Tetraeder, die die Sauerstoffatome und die Kohlenstoffatome der Phenylringe um die Siliciumatome bzw. die Sauerstoffatome um die Aluminiumatome bilden, zu sehen.



**Abbildung 45:** Polyederdarstellungen von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** aus verschiedenen Perspektiven, zur besseren Übersicht wurden die Phenylringe und die Wasserstoffatome vernachlässigt.

### 3.2.1.4 Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\mathbf{7}}$

Die Reaktion von Verbindung **3** mit zwei Äquivalenten Triethylamin und wenigen Tropfen destilliertem Wasser wird in Toluol als Reaktionsmedium durchgeführt. Der Reaktionsansatz wird 20 Minuten unter Rückfluss des Lösungsmittels erhitzt und anschließend weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen des Reaktionsansatzes auf die Hälfte des Ausgangsvolumens (unter reduziertem Druck) (s. Gleichung (11)), werden nach 12 Stunden bei RT farblose Kristalle von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\mathbf{7}}$  erhalten (Ausbeute: 77 % d. Th.).



Gleichung (11)

Die Molekülstruktur der Verbindung **7** ist in Abbildung 46 dargestellt.

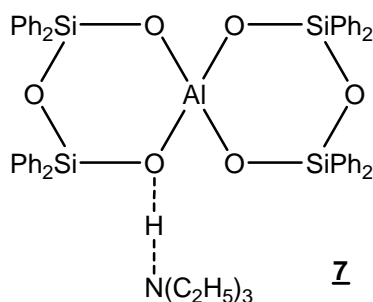
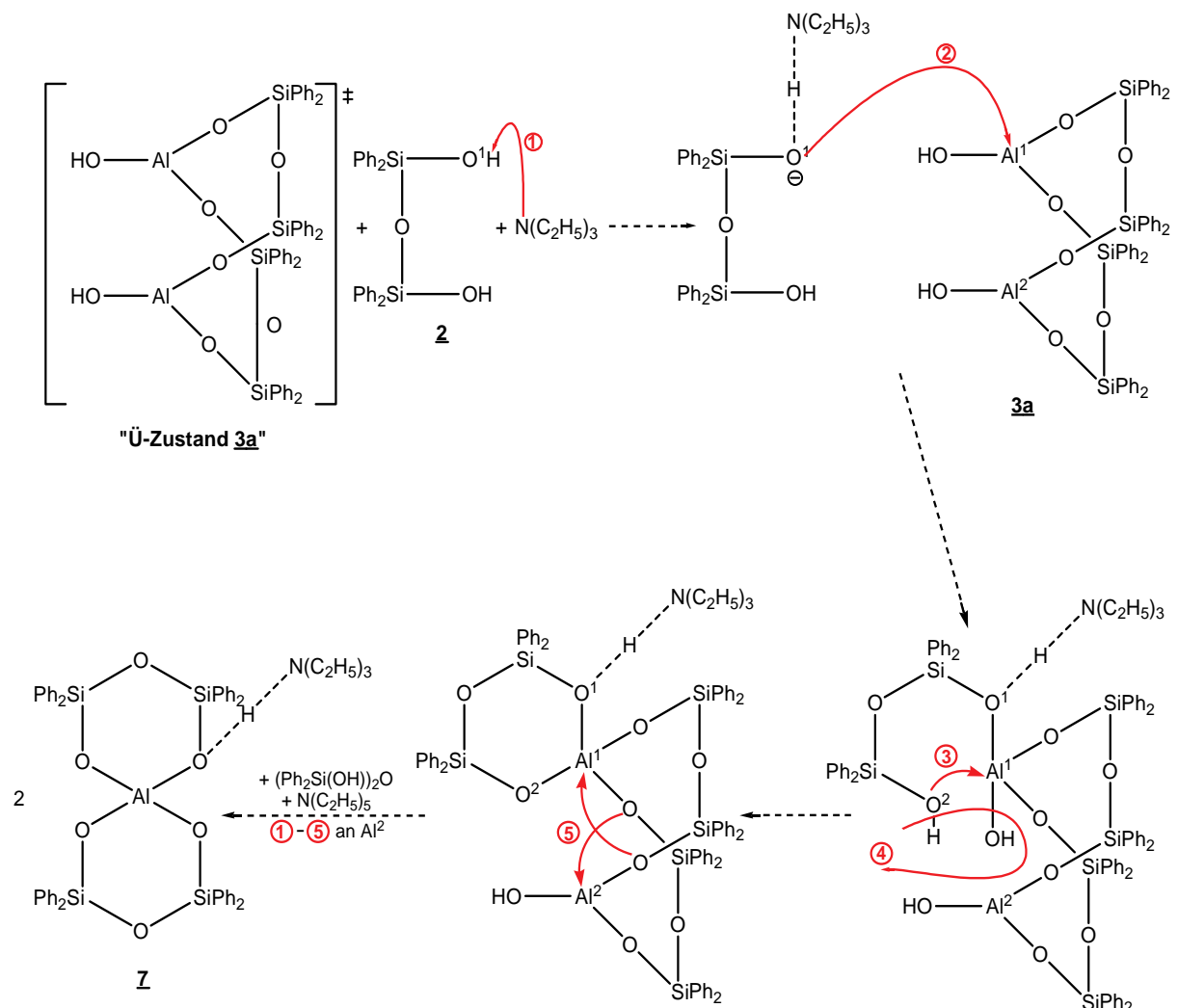


Abbildung 46: Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\mathbf{7}}$ .

Es wird angenommen, dass die Bildung von der Verbindung **7** wie folgt abgelaufen ist: Zunächst koordiniert ein Triethylaminmolekül an einer der OH-Gruppen des im ersten Kondensationsschritt abgespaltenen Disiloxandiolmoleküles (Schritt 1). Das Sauerstoffatom der genannten OH-Gruppe wird in der schematischen Darstellung als  $\text{O}^1$  beschrieben. Das durch diese Koordination negativierte Sauerstoffatom  $\text{O}^1$  greift nun am  $\text{Al}^1$ -Atom des Übergangszustandmoleküls  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2[\text{Al}(\text{OH})]_2 \underline{\mathbf{3a}}$  an (Schritt 2). Das  $\text{O}^2$ -Atom am anderen Ende des koordinierenden Disiloxandiolmoleküles greift ebenso am  $\text{Al}^1$ -Atom an (Schritt 3), wobei sich ein

Wassermolekül abspaltet (Schritt 4). Vermutlich werden aufgrund der erhöhten Temperatur in der Reaktionsführung die Al<sup>1</sup>-O- bzw. die Al<sup>2</sup>-O-Bindungen aufgebrochen, gefolgt von einer neuen Orientierung der O-Atome der Siloxaneinheiten an jeweils das andere Al-Atom (Schritt 5). Zuvor laufen alle Schritte 1-4 an beiden Al-Atomen ab, gefolgt von Schritt 5. In Abbildung 21 wurden zur besseren Übersicht nur die Vorgänge an Al<sup>1</sup> gezeigt. Folglich entstehen aus einem Alumosiloxanmolekül **3** und zwei Molekülen Disiloxandiol zwei Moleküle von Verbindung **7** (s. Abbildung 47).



**Abbildung 47:** Postulierter Mechanismus zur Darstellung von [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O]Al[(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>OH · N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **7**.



Das  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt Peaks im Aromatenbereich für die Phenyl-C-Atome. Die Signale bei 140.5 ppm werden den quartären C-Atomen an den Siliciumatomen, bei 135.0 ppm den ortho-ständigen C-Atomen und bei 128.2 ppm den para-ständigen C-Atomen der Phenylringe zugeordnet.

Das  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum zeigt für  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH}] \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **7** drei Signale bei -35.7 ppm, -39.2 ppm und ein Signal bei -53.3 ppm. Der Peak bei -35.7 ppm wird dem Siliciumatom zugeordnet, das als nächstes am Sauerstoffatom liegt, an welchem das Triethylaminmolekül durch Wasserstoffbrückenbindung koordiniert. Das Signal bei -39.2 ppm wird dem zweiten Siliciumatom in demselben Ring zugeordnet. Die Siliciumatome in dem zweiten Sechsring sind sterisch gesehen gleich, und zeigen daher gemeinsam ein Signal bei -53.3 ppm.

Die Aufnahme der IR-Spektren von Verbindung **7** erfolgt an Feststoffen in diffuser Reflexion auf KBr. Die beiden Banden bei  $2720.58\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1475.95\text{ cm}^{-1}$  im Fingerprint Bereich deuten auf das Vorliegen von NH-Valenz- bzw. NH-Deformationsschwingungen eines Triethylammoniumions hin.

### 3.2.1.5 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\mathbf{7}}$

Nach Einengen der Mutterlösung von Verbindung 7 konnten geeignete Kristalle erhalten und isoliert werden, um anschließend eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchzuführen. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die trikline Raumgruppe P-1. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden durch Verwendung entsprechender idealisierter Geometrien berechnet. Für die Struktur ergab sich ein Zuverlässigkeitsfaktor von  $R = 0.057$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den folgenden Tabellen 9 und 10 zusammengefasst.

**Tabelle 9:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7**.

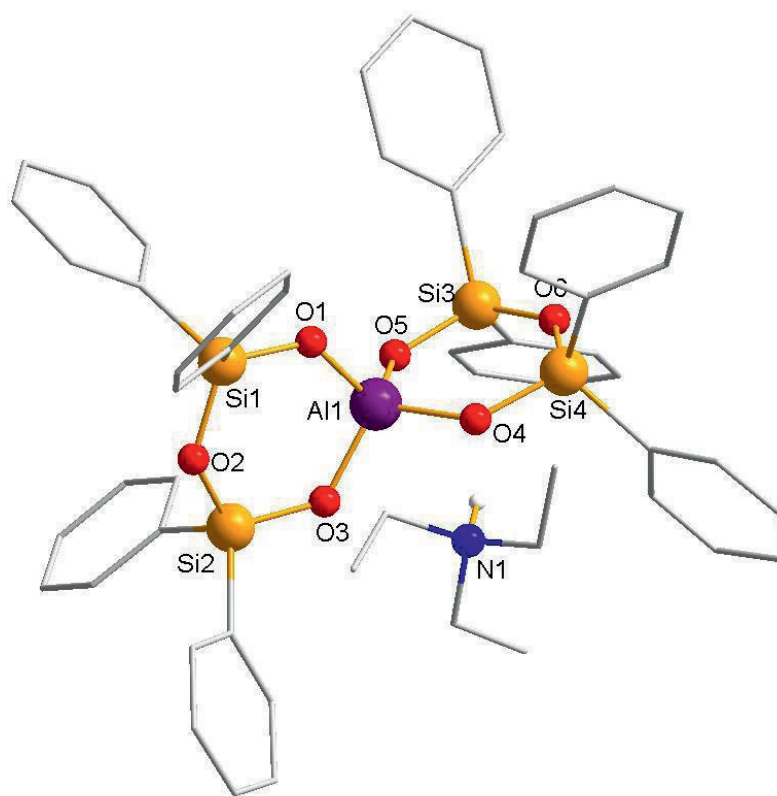
Identifikationscode	sh2784	
Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>56</sub> Al N O <sub>6</sub> Si <sub>4</sub>	
Molmasse [g/mol]	954.34	
Messtemperatur [K]	203(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 14.4359(3) Å	α = 90.7510(10)°.
	b = 18.7978(4) Å	β = 90.0050(10)°.
	c = 18.9746(4) Å	γ = 94.9100(10)°.
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5129.67(19)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet)	1.236 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.182	
F(000)	2016	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.37 x 0.29 x 0.15	
Messbereich θ [°]	1.09 to 28.43	
hkl - Indexbereich	-19 ≤ h ≤ 19, -25 ≤ k ≤ 25, -23 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	93905	
Symmetrieunabhängige Reflexe	25526 [R(int) = 0.0434]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis θ = 28.43°)	98.8 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und Min. Transmission	0.9735 and 0.9362	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	25526 / 0 / 1198	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.087	
Endgültige R-Werte [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1454	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1068, wR2 = 0.1703	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	1.422 and -0.747	

**Tabelle 10:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] bzw. –winkel [°] für Verbindung [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O]Al[(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>OH · N(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] **7**.

<b>Molekül 1</b>		<b>Molekül 2</b>	
Al(1)-O(5)	1.740 (2)	Al(2)-O(9)	1.732(2)
Al(1)-O(1)	1.744(2)	Al(2)-O(10)	1.737(2)
Al(1)-O(3)	1.745(2)	Al(2)-O(11)	1.744(2)
Al(1)-O(4)	1.773(2)	Al(2)-O(7)	1.765(2)
Si(1)-O(1)	1.605(2)	Si(5)-O(7)	1.625(2)
Si(1)-O(2)	1.645(2)	Si(5)-O(8)	1.643(2)
Si(2)-O(3)	1.606(2)	Si(6)-O(9)	1.602(2)
Si(2)-O(2)	1.647(2)	Si(6)-O(8)	1.637(2)
Si(3)-O(5)	1.602(2)	Si(7)-O(10)	1.601(2)
Si(3)-O(6)	1.636(2)	Si(7)-O(12)	1.648(2)
Si(4)-O(4)	1.628(2)	Si(8)-O(11)	1.607(2)
Si(4)-O(6)	1.635(2)	Si(8)-O(12)	1.650(2)
O(5)-Al(1)-O(1)	110.89(9)	O(9)-Al(2)-O(10)	112.0(1)
O(5)-Al(1)-O(3)	113.24(9)	O(9)-Al(2)-O(11)	111.7(1)
O(1)-Al(1)-O(3)	105.89(9)	O(10)-Al(2)-O(11)	106.42(9)
O(5)-Al(1)-O(4)	106.55(9)	O(9)-Al(2)-O(7)	107.08(9)
O(1)-Al(1)-O(4)	110.71(9)	O(10)-Al(2)-O(7)	109.9(1)
O(3)-Al(1)-O(4)	109.61(9)	O(11)-Al(2)-O(7)	109.70(9)
O(1)-Si(1)-O(2)	109.5(1)	O(7)-Si(5)-O(8)	109.2(1)
O(3)-Si(2)-O(2)	109.9(1)	O(9)-Si(6)-O(8)	109.89(9)
O(5)-Si(3)-O(6)	109.79(9)	O(11)-Si(8)-O(12)	109.8(1)
O(4)-Si(4)-O(6)	109.3(1)	Si(4)-O(6)-Si(3)	133.9(1)
Si(1)-O(1)-Al(1)	131.4(1)	Si(5)-O(7)-Al(2)	128.7(1)
Si(1)-O(2)-Si(2)	130.9(1)	Si(6)-O(8)-Si(5)	133.5(1)
Si(2)-O(3)-Al(1)	129.5(1)	Si(6)-O(9)-Al(2)	129.1(1)
Si(4)-O(4)-Al(1)	128.0(1)	Si(7)-O(10)-Al(2)	130.5(1)
Si(3)-O(5)-Al(1)	129.5(1)	Si(8)-O(11)-Al(2)	127.6(1)
		Si(7)-O(12)-Si(8)	129.7(1)

### 3.2.1.6 Beschreibung der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\mathbf{Z}}$

In der Kristallstruktur liegen zwei Moleküle der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\mathbf{Z}}$  vor. Da ihre Abweichung zueinander gering ist, wird lediglich Molekül 1 (vgl. Tabelle 10) betrachtet. Die Verbindung  $\underline{\mathbf{Z}}$  ist spirocyclisch aufgebaut, worin zwei  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}$ -Ketten über ein zentrales Al-Atom verbrückt sind. Der Diederwinkel der beiden sechs-gliedrigen Ringe zueinander beträgt nahezu  $90^\circ$  ( $88,61^\circ$ ). Neben der Spiroverbindung  $\underline{\mathbf{Z}}$  befindet sich ein Triethylaminmolekül in direkter Nachbarschaft zu dem Spirocyclus, welches über eine  $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$ -Wasserstoffbrückenbindung an das Sauerstoffatom O4 gebunden ist (s. Abbildung 48). Die Struktur der spirocyclischen Verbindung  $\underline{\mathbf{Z}}$  kann daher ebenso als ein über die  $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_3^{2-}$ - und  $(\text{Ph}_2\text{Si})_2\text{O}_2(\text{OH})^-$ -Anionen chelatgebundenes  $\text{Al}^{3+}$ -Ion beschrieben werden.



**Abbildung 48:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\mathbf{Z}}$ , zur besseren Übersicht sind die organischen Reste in Stäbchenform dargestellt. Die Wasserstoffatome der Phenylringe sowie die der Triethylaminmoleküle sind nicht abgebildet. Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\mathbf{Z}}$  stellt eine spirocyclische „Alumosilicat“-Verbindung dar. Die negative Ladung des anionischen Spirocyclus [(O-

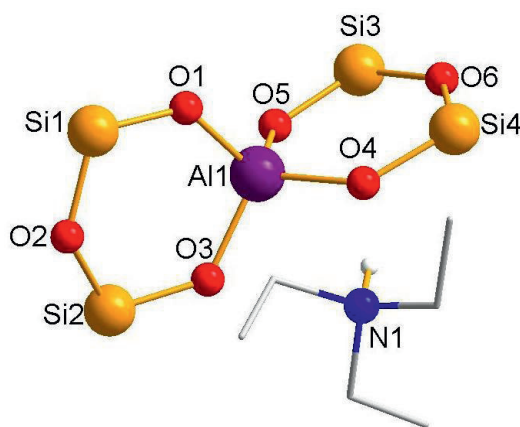
$\text{SiPh}_2\text{-O-SiPh}_2\text{-O)}_2\text{Al}]^-$  wird durch ein Triethylammonium-Kation  $[\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$  über Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zu dem Sauerstoffatom O4 kompensiert. Die Bindungslänge der Wasserstoffbrückenbindung ist  $\text{N1}\cdots\text{O4} = 2.8423(1) \text{ \AA}$  lang und ist länger als der  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Abstand in Verbindung **6** ( $2.8048(1) \text{ \AA}$ ) als auch literaturbekannter  $\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Bindungslängen <sup>[19,21,22,53,115]</sup>.

In Verbindung **7** erhält das Aluminiumatom durch die Koordination von vier Sauerstoffatomen aus den beiden cyclischen Disiloxaneinheiten eine leicht verzerrt tetraedrische Anordnung. Die O-Al-O-Winkel schwanken von  $105.89(9)^\circ$  (O1-Al1-O3) bis zu  $113.24(9)^\circ$  (O3-Al1-O5) (Mittelwert:  $109.48(9)^\circ$ ) und sind vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in anderen Silicatverbindungen wie beispielsweise  $[\text{PyH}]\{\text{Al}[\text{OSiPh}_2(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_2\}$ , mit Trisiloxaneinheiten <sup>[53]</sup>, oder  $[\text{HNEt}_3]\{\text{Al}[(\text{Cy}_7\text{Si}_7\text{O}_{12}(\text{SiMe}_3))]_2\}$  <sup>[21]</sup>.

Die Koordination des Triethylaminmoleküles führt zu Änderungen in den Al-O(Si)-Bindungsabständen. Die Bindungslänge Al1-O4(H) ist mit  $1.773(2) \text{ \AA}$  im Vergleich zu dem Mittelwert  $1.743(2) \text{ \AA}$  der übrigen Al-O(Si)-Bindungsabständen länger, die von  $1.740(2)$  bis  $1.745(2) \text{ \AA}$  für Al1-O(1,3,5) variieren (vgl. Abbildung 49). Der Mittelwert aller Al-O(Si)-Bindungslängen in Verbindung **7** mit  $1.751(2) \text{ \AA}$  ist deutlich länger als der durchschnittliche tetraedrische Al-O-Abstand in Alumosilicaten ( $1.761 \text{ \AA}$ ) <sup>[100]</sup>. In ähnlichen, aber nicht-anionischen Alumosiloxanen variieren die Al-O-Bindungslängen nicht so stark voneinander, wie beispielsweise in Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_7\text{Si}_7\text{O}_{12}\text{Al}(\text{OPPh}_3)]$  mit Bindungslängen von  $1.714(4)$  bis  $1.718(4) \text{ \AA}$  <sup>[25]</sup>. In anionischen Alumosiloxanen sind diese unterschiedlichen Bindungslängen durch das Vorliegen eines Amin-Adduktes ebenso zu beobachten <sup>[21,53,57]</sup>. Die längere Bindungslänge von Al1-O4 weist auch auf einen koordinativen Charakter der Bindung hin.

Die Koordination des Triethylamins wird ebenso von einer leichten Dehnung der Si4-O4-Bindung begleitet. Während die Si4-O4-Bindungslänge  $1.628(2) \text{ \AA}$  beträgt, sind die übrigen Si-O(Al)-Bindungen kürzer, mit  $1.602(2) \text{ \AA}$  für Si3-O5,  $1.605(2) \text{ \AA}$  für Si1-O1 und  $1.606(2) \text{ \AA}$  für die Si2-O3-Bindung. Der Mittelwert der Si-O(Al)-Bindungen ist  $1.604(2) \text{ \AA}$ . Die durchschnittliche Si-O(Al)-Bindungslänge in Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7** ist gut vergleichbar mit den idealisierten Si-O-Bindungslängen in Alumosilicaten mit durchschnittlich  $1.603 \text{ \AA}$  <sup>[100]</sup>.

Die Si4-O4-Bindungslänge wurde hierbei nicht mit einbezogen. Diese wegen der Koordination des Triethylaminmoleküls verlängerten Al1-O4- und Si4-O4-Bindungen, sind in vergleichender Weise ebenso in der ionischen Verbindung  $[\text{PyH}]\{\text{Al}[\text{OSiPh}_2(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_2\}$ , als auch in weiteren ähnlichen anionischen Verbindungen zu beobachten <sup>[22,53]</sup>. Ebenso ist zu sehen, dass die Al1-O5- und Si3-O5 die kürzeren Bindungsabstände in den restlichen Al-O- bzw. Si-O-Bindungen haben.

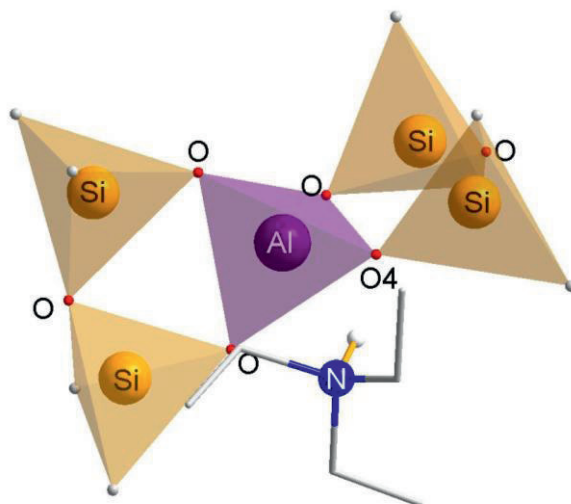


**Abbildung 49:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7**, zur besseren Übersicht wurden die Phenylringe sowie die Wasserstoffatome der Ethylgruppen des Amins vernachlässigt.

Die Siliciumatome nehmen ebenso wie das Aluminiumatom eine nahezu tetraedrische Anordnung ein, deren O-Si-O-Winkel von  $109.3(1)^\circ$  für O4-Si4-O6 bis  $109.9(1)^\circ$  für O3-Si2-O2 weit sind, mit einem durchschnittlichen Wert von  $109.6(1)^\circ$ . Im Vergleich zu ähnlichen Verbindungen sind die O-Si-O-Winkel in Verbindung **7** nahezu ideal mit dem Tetraederwinkel vergleichbar. In den meisten Verbindungen, die eine Disiloxaneinheit beinhalten, schwanken die O-Si-O-Winkel in der Größenordnung von etwa  $106^\circ$  bis  $112^\circ$  <sup>[84,88,132,133]</sup>.

Der Mittelwert der Si-O-Si-Bindungswinkel in  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7** ist mit  $132.4(1)^\circ$  (Si1-O2-Si2 mit  $130.9(1)^\circ$  und Si3-O6-Si4 mit  $133.9(1)^\circ$ ) etwas kleiner im Vergleich zu den Si-O-Si-Winkeln in Hexaphenyltrisiloxan mit durchschnittlich  $132\text{-}133^\circ$  <sup>[118]</sup>.

In Abbildung 50 ist das Alumosilicat **7** mit eingezeichneten Tetraedern um die Aluminium- bzw. Siliciumatome, mit Sauerstoff- bzw. Kohlenstoffatomen an den Ecken der Polyeder, gezeigt.



**Abbildung 50:** Polyederdarstellung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7**, zur besseren Übersicht wurden die Phenylgruppen, sowie die H-Atome der Ethylgruppen des Amins vernachlässigt.

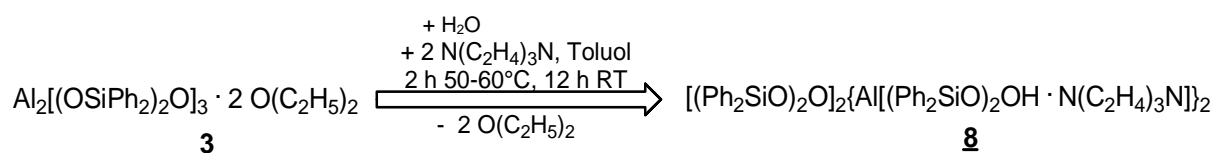
Wie bereits in der Einführung in dieses Kapitel erwähnt wurde, stellt Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7** nach bestem Wissen die erste sechsgliedrige Verbindung von Disiloxanen mit vierbindigem und dadurch nahezu tetraedrisch koordiniertem Aluminium dar. Sechsgliedrige Ringe mit Aluminium und Disiloxan-Einheiten sind in der Literatur lediglich mit fünf-fach-koordiniertem Aluminiumatom bekannt <sup>[49,50,52]</sup>. In Verbindung  $\text{C}_8\text{H}_{24}\text{Al}_3\text{Br}_5\text{O}_6\text{Si}_4$  <sup>[49,50]</sup>, beispielsweise, koordiniert an das zentrale Aluminiumatom ein Bromatom.



### 3.2.1.7 Synthese von

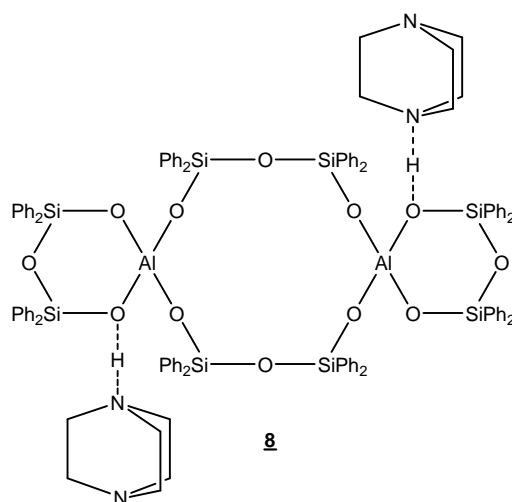
#### $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\}_2$ **8**

Die Reaktion der Startverbindung **3** mit zwei Äquivalenten Tris(ethylen)diamin in Gegenwart von Wasser liefert Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\}_2$  **8**. Die Reaktion wird in Toluol als Reaktionsmedium durchgeführt. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden bei 50-60°C gerührt. Anschließend wird unter reduziertem Druck die Reaktionslösung auf die Hälfte ihres Ausgangsvolumens vermindert. Nach 12 Stunden bilden sich bei 4 °C Kristalle der neuen Verbindung **8**. (Ausbeute: 0,29 g; 43 % d. Th.) (Gleichung (12)).



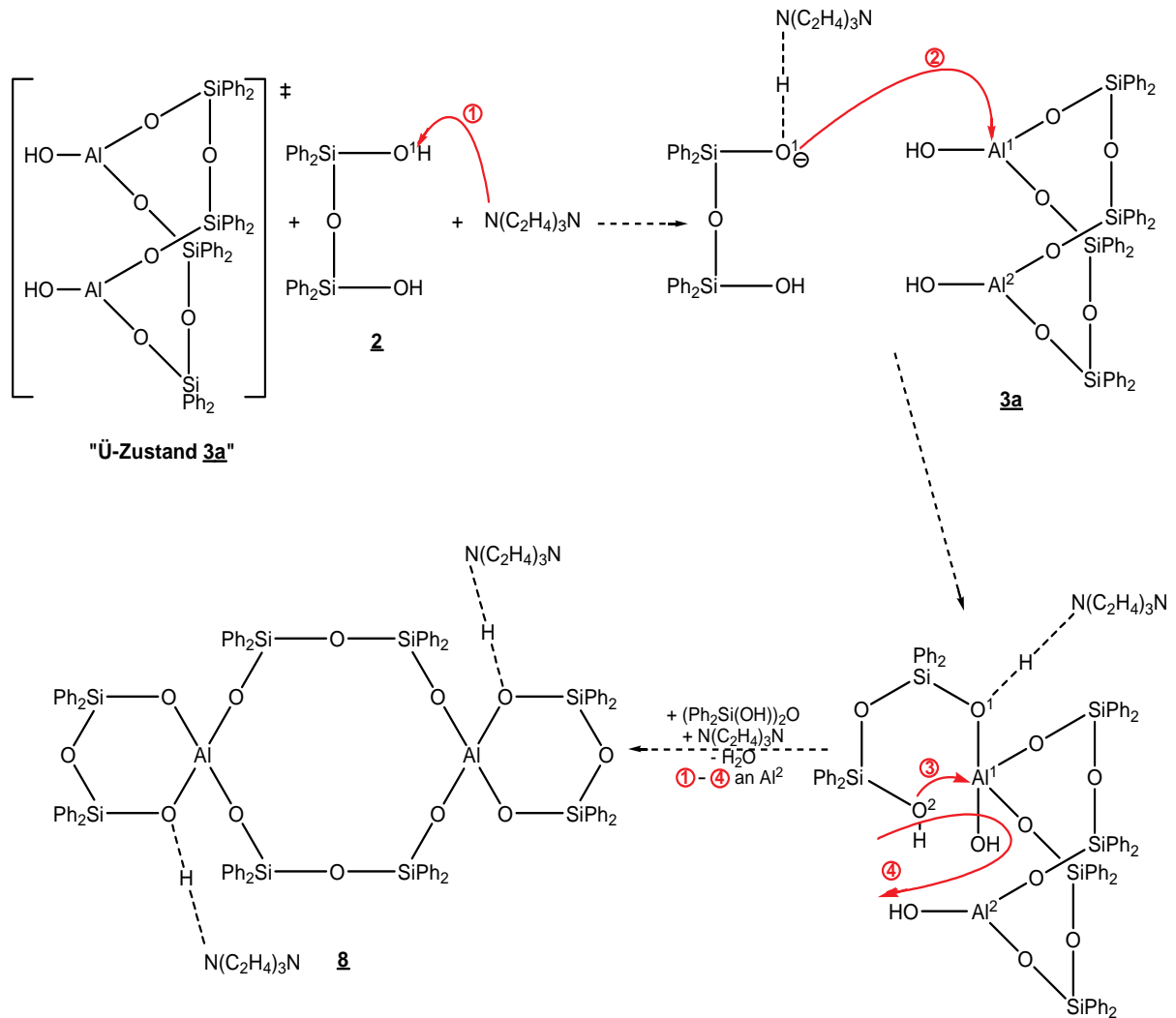
**Gleichung 12**

In Abbildung 51 ist die Molekülstruktur der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]\}_2$  **8** dargestellt.



**Abbildung 51:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8**.

Verbindung **8** hat die gleiche Gerüststruktur wie die in Kapitel 3.2.1.3 diskutierte Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6**. Daher liegt es nahe, dass die Bildung von Verbindung **8** nach dem gleichen Mechanismus verläuft, der auch zu Verbindung **6** führte. In Abbildung 52 ist der Mechanismus zur Bildung von Verbindung **8** gezeigt. Es wird angenommen, dass zunächst das Tris(ethylen)diamin  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  an die  $\text{O}^1\text{H}$ -Gruppe des Disiloxan-1,3-diolmoleküles **2** koordiniert und eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet (Schritt 1). Das dadurch negativierte  $\text{O}^1$ -Atom greift nun nukleophil am elektropositiven  $\text{Al}^1$ -Atom des Übergangszustandes **3a** an (Schritt 2). Das  $\text{O}^2$ -Atom am anderen Ende des Disiloxan-1,3-diolmoleküles **2** macht einen zweiten Angriff auf das  $\text{Al}^1$ -Atom und schließt somit den sechsgliedrigen Ring (Schritt 3). Dabei wandert das Proton am  $\text{O}^2$ -Atom an die OH-Gruppe am  $\text{Al}^1$ -Atom und spaltet als Wassermolekül ab (Schritt 4). Der beschriebene Mechanismus läuft ebenso am  $\text{Al}^2$ -Atom mit einem weiteren Disiloxan-1,3-diol **2** ab, was schließlich zur Bildung von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8** führt.



**Abbildung 52:** Postulierter Mechanismus zur Darstellung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$ .

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR zeigt drei Signale bei den chemischen Verschiebungen -35.9 ppm, -36.8 ppm und bei -51.3 ppm. Die Signale bei -36.8 ppm und bei -51.3 ppm können den Siliciumatomen in den sechsgliedrigen Ringen zugeordnet werden. Die chemische Verschiebung bei -35.9 ppm kann den Siliciumatomen im zwölfgliedrigen Ring zugeordnet werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lässt sich lediglich ein Signal bei 2.41 ppm für das Tris(ethylen)diaminmolekül finden.

### 3.2.1.8 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$ **8**

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von Verbindung **8** wurden aus einer Toluol-Lösung bei 4 °C erhalten und isoliert. Die Struktur wurde nach direkten Methoden bestimmt. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Die Berechnung der Lage der Wasserstoffatome erfolgte durch Verwendung entsprechender idealisierter Geometrien. Die Bestimmung der Gitterkonstanten und die anschließende Verfeinerung der erhaltenen Daten führte zu der Raumgruppe P2(1)/c im monoklinen Kristallsystem. Der Zuverlässigkeitsfaktor der ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R1 = 0.051$ .

Die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8**, sowie ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den folgenden Tabelle 11 und 12 zusammengestellt.

**Tabelle 11:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8**.

Identifikationscode	sh3111	
Summenformel	C108 H106 Al2 N4 O12 Si8 x 2 C7 H8	
Molmasse [g/mol]	2114.92	
Messtemperatur [K]	122(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterkonstanten	a = 22.9874(4) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 24.7312(4) Å	$\beta = 92.6920(10)^\circ$ .
	c = 19.7939(3) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	11240.5(3)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet)	1.250 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.174	
F(000)	4464	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.41 x 0.27 x 0.17	
Messbereich $\theta$ [°]	1.21 to 32.09	
hkl - Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 34, -36 ≤ k ≤ 36, -29 ≤ l ≤ 29	
Gemessene Reflexe	155952	
Symmetrieunabhängige Reflexe	39233 [R(int) = 0.0591]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 32.09^\circ$ )		99.7 %
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und Min. Transmission	0.9702 and 0.9323	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	39233 / 0 / 1343	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.023	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1085	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1065, wR2 = 0.1282	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.531 and -0.358	

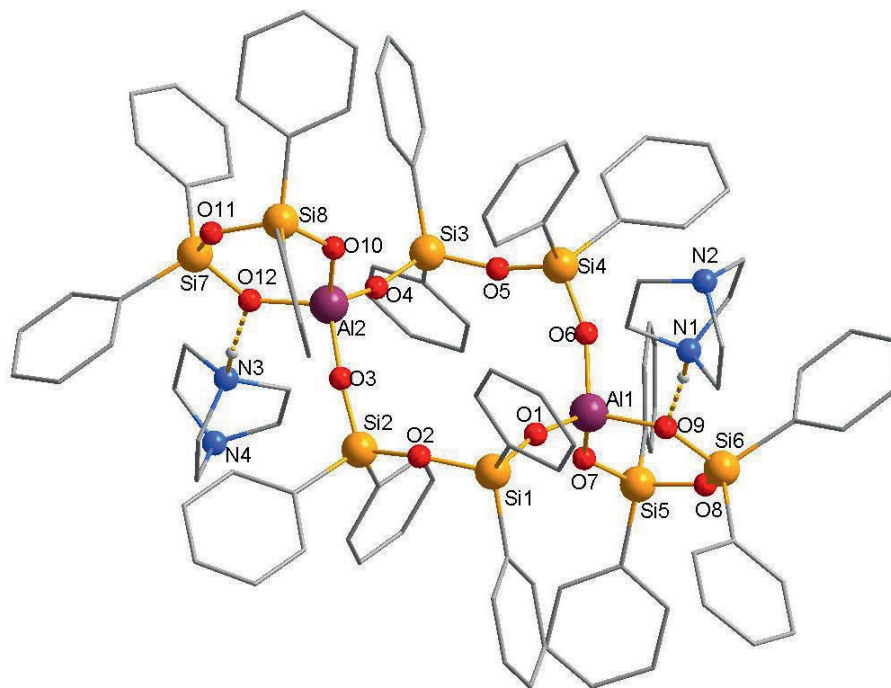
**Tabelle 12:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] bzw. –winkel [°] für Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8**.

Al(1)-O(1)	1.716(1)	Si(3)-O(4)	1.592(1)
Al(1)-O(6)	1.725(1)	Si(3)-O(5)	1.622(1)
Al(1)-O(7)	1.738(1)	Si(4)-O(6)	1.591(1)
Al(1)-O(9)	1.782(1)	Si(4)-O(5)	1.619(1)
Al(2)-O(3)	1.716(1)	Si(5)-O(7)	1.600(1)
Al(2)-O(4)	1.717(1)	Si(5)-O(8)	1.650(1)
Al(2)-O(10)	1.742(1)	Si(6)-O(9)	1.626(1)
Al(2)-O(12)	1.784(1)	Si(6)-O(8)	1.636(1)
Si(1)-O(1)	1.588(1)	Si(7)-O(12)	1.627(1)
Si(1)-O(2)	1.624(1)	Si(7)-O(11)	1.641(1)
Si(2)-O(3)	1.590(1)	Si(8)-O(10)	1.600(1)
Si(2)-O(2)	1.623(1)	Si(8)-O(11)	1.653(1)
<hr/>			
O(1)-Al(1)-O(6)	111.71(6)	O(7)-Si(5)-O(8)	109.61(5)
O(1)-Al(1)-O(7)	112.95(5)	O(9)-Si(6)-O(8)	109.85(6)
O(6)-Al(1)-O(7)	113.16(5)	O(12)-Si(7)-O(11)	109.30(6)
O(1)-Al(1)-O(9)	108.62(6)	O(10)-Si(8)-O(11)	109.20(5)
O(6)-Al(1)-O(9)	105.55(6)	Si(1)-O(1)-Al(1)	164.96(8)
O(7)-Al(1)-O(9)	104.19(5)	Si(2)-O(2)-Si(1)	150.03(7)
O(3)-Al(2)-O(4)	112.61(6)	Si(2)-O(3)-Al(2)	166.47(8)
O(3)-Al(2)-O(10)	111.71(5)	Si(3)-O(4)-Al(2)	159.82(7)
O(4)-Al(2)-O(10)	112.44(5)	Si(4)-O(5)-Si(3)	158.88(8)
O(3)-Al(2)-O(12)	107.26(6)	Si(4)-O(6)-Al(1)	161.48(8)
O(4)-Al(2)-O(12)	107.93(6)	Si(5)-O(7)-Al(1)	130.47(7)
O(10)-Al(2)-O(12)	104.34(5)	Si(6)-O(8)-Si(5)	130.69(7)
O(1)-Si(1)-O(2)	111.19(6)	Si(6)-O(9)-Al(1)	129.25(6)
O(3)-Si(2)-O(2)	111.90(6)	Si(8)-O(10)-Al(2)	129.78(7)
O(4)-Si(3)-O(5)	111.07(6)	Si(7)-O(11)-Si(8)	128.72(7)
O(6)-Si(4)-O(5)	111.69(6)	Si(7)-O(12)-Al(2)	127.35(6)

### 3.2.1.9 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$ **8**

Die Reaktion des bicyclischen Alumosiloxans **3** mit Tris(ethylen)diamin in Gegenwart von Spuren von Wasser führt zu der in Abbildung 53 abgebildeten Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8**.

Die Verbindung **8** stellt das Tris(ethylen)diamin-Salz von Verbindung **6** dar (vgl. Kap. 3.2.1.1 bis Kap. 3.2.13). Beide Verbindungen haben das gleiche bispriocyclische  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH}]\}_2$ -Grundgerüst mit einem mittleren zwölfgliedrigen Fragment und zwei weiteren sechsgliedrigen Ringen, die über zwei Spirozentren miteinander verknüpft sind. Zwei Al-Atome nehmen dabei die Spirozentren ein und sind über zwei O-Si-O-Si-O-Ketten miteinander verbunden, wodurch der mittlere  $[\text{Al}[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_2$ -Zwölfring gebildet wird. Der mittlere zwölfgliedrige Ring kommt in natürlichen Alumosilicaten vor <sup>[134]</sup>. Zählt man nur die tetraedrischen Al- und Si-Atome des zwölfgliedrigen mittleren Ringes, wie in der Zeolithchemie üblich, kann dieser als sechsgliedrig betrachtet werden <sup>[53,134]</sup>. An jedem dieser Al-Atome ist jeweils eine  $[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]$ -Gruppe gebunden, wodurch die dispirocyclische Verbindung **8** resultiert.



**Abbildung 53:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8**, zur besseren Übersicht sind die organischen Reste in Stäbchenform dargestellt, deren Wasserstoffatome sind nicht dargestellt.

Zwei Tris(ethylen)diaminmoleküle befinden sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu dem Grundgerüst von Verbindung **8**. Die Amine sind jeweils über Wasserstoffbrückenbindungen an die Sauerstoffatome O9 bzw. O12 in den Sechsringen gebunden (vgl. Abbildung 54). Beide Verbindungen **6** und **8** haben tertiäre Amine als koordinierende Base. Die mittlere O··H··N-Bindungslänge in Verbindung **8** ist 2.691 Å lang, mit 2.688(0) Å für N1-O9 und 2.695( ) Å für N3-O12. Somit ist der O··H··N-Bindungsabstand etwas kleiner im Vergleich zu der entsprechenden Bindungslänge in Verbindung **6**, mit 2.8048(1) Å. Obwohl Tris(ethylen)diamin mit einer Protonenaffinität von  $PA = 963,4 \text{ kJ/mol}$  <sup>[101]</sup> im Vergleich zu Triethylamin die schwächere Base ist (Triethylamin  $PA = 981,8 \text{ kJ/mol}$  <sup>[101]</sup>), ist die O··H··N-Bindungslänge kürzer. Die kürzere Wasserstoffbindung in **8** im Vergleich zu **6** kann mit der größeren sterischen Raumbeanspruchung von Triethylamin, aufgrund der frei beweglichen Ethyl-Substituenten, erklärt werden.

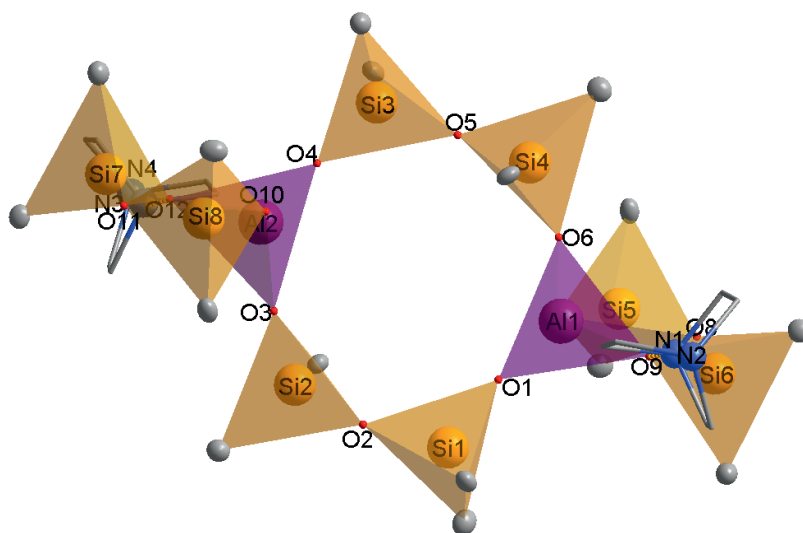
Die dispirocyclische Verbindung **8** liegt als zweifach negativ geladenes Anion vor, dessen Ladungsausgleich mit zwei  $\text{HN}((\text{CH}_2\text{CH}_2)_3)\text{N}^+$ -Kationen erfolgt. Verbindung **8** hat ein monoklines Kristallgitter mit der Raumgruppe P2(1)/c. Außerdem liegen zwei Toluolmoleküle im Kristallgitter von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8** vor. Die Aluminiumatome in dem Anion sind von vier Sauerstoffatomen aus zwei cyclischen Siloxanfragmenten koordiniert und erhalten dadurch eine verzerrt tetraedrische Anordnung. Die Winkel am Al-Atom reichen von  $104.19(5)^\circ$  für O7-Al1-O9 bis  $113.16(5)^\circ$  für O6-Al1-O7 (Mittelwert:  $109.59(6)^\circ$ ). Die O-Al-O-Winkel mit den Wasserstoffbrückenbindungen ausbildenden Sauerstoffatomen O9 und O12 sind mit einem mittleren Winkel von  $106.32(6)^\circ$  kleiner als der Mittelwert der restlichen O-Al-O-Winkel mit  $112.43(5)^\circ$ .

Die Al-O-Bindungslängen im mittleren Ring der Dispiroverbindung **8** variieren von 1.716(1) Å für Al1-O1 bis 1.725(1) Å für Al1-O6. Der mittlere Al-O-Abstand im zwölfgliedrigen Ring ist 1.719(1) Å lang. Die Al-O-Abstände der mittleren Ringe der Verbindungen **8** und **6** sind gut miteinander vergleichbar. Auffallend unterschiedlich sind die Al-O-Bindungslängen in den sechsgliedrigen Ringen. Während die Al-O-Abstände ohne Koordination der N-Base einen mittleren Bindungsabstand von 1.740(1) Å haben, sind hierzu im Vergleich die Abstände mit koordinierenden Basen an den Sauerstoffatomen O9 und O12 mit durchschnittlich 1.783(1) Å länger. Ein



ähnliches Verhältnis der Al-O-Bindungslängen in den sechsgliedrigen Ringen wurde auch in den Verbindungen **6** und **7** beobachtet. Die Al-O-Bindungslänge ohne Lewis-Basenkoordinierung sind vergleichbar mit Literaturwerten in spirocyclischen Alumosiloxanen <sup>[22,53,115]</sup>.

Die Siliciumatome in Verbindung **8** haben ebenso eine verzerrt tetraedrische Umgebung, die von umgebenden Sauerstoffatomen bzw. den Kohlenstoffatomen der Phenylringe gebildet werden. Die Bindungswinkel an den Si-Atomen haben einen mittleren Wert von 111.46(6)°. In den sechsgliedrigen Ringen variieren die Bindungswinkel von 109.20(5)° für O10-Si8-O11, bis 109.85(6)° für den O9-Si6-O8-Winkel, und sind mit einem Mittelwert von 109.49(6)° sehr nah am Tetraederwinkel. In Abbildung 54 ist eine Polyederdarstellung von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8** gezeigt, in der deutlich die Lücke der eckenverknüpften Tetraeder um die Al- und Si-Atome zu erkennen ist.

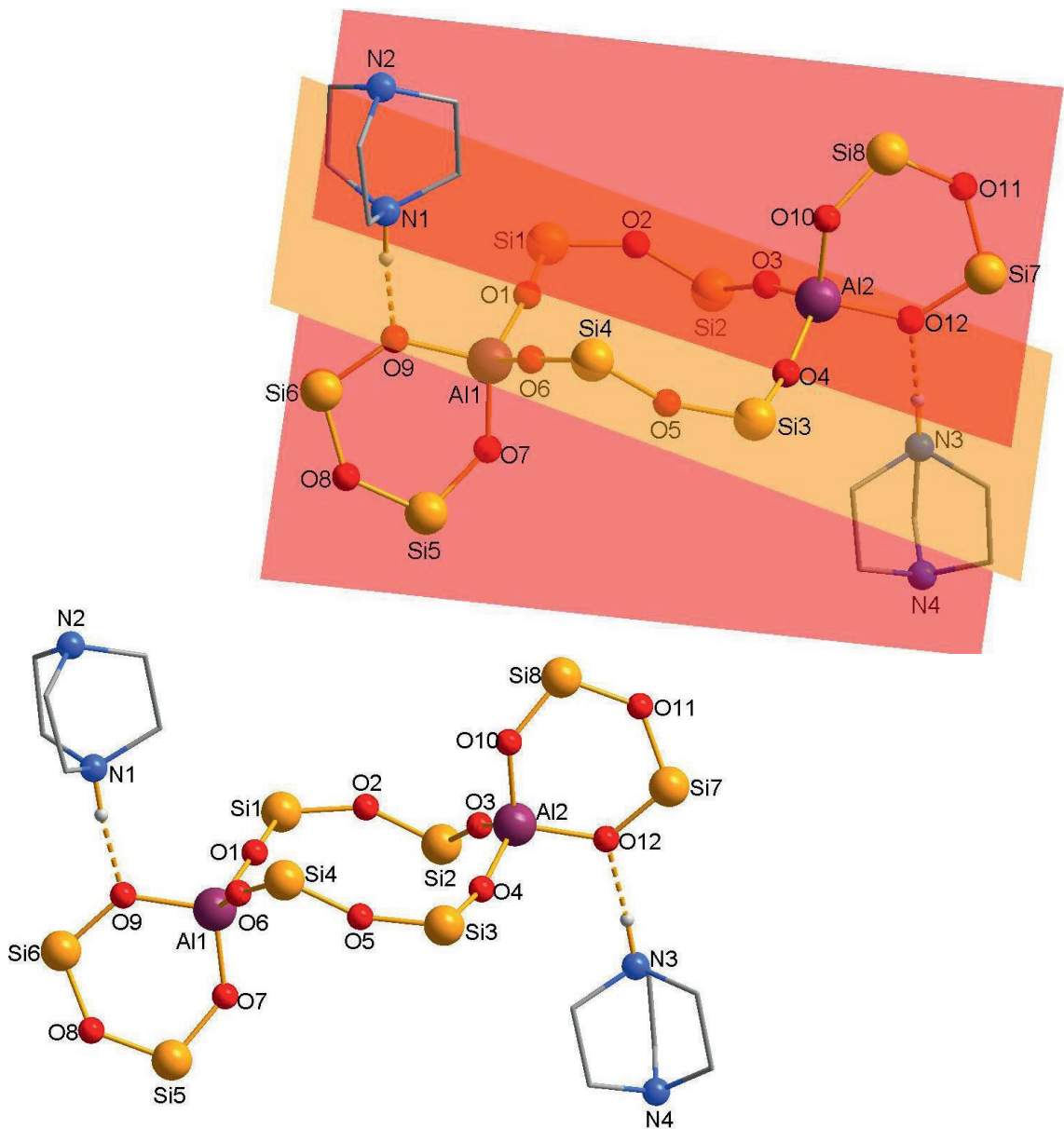


**Abbildung 54:** Polyederdarstellung der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}]\}_2$  **8**, zur besseren Übersicht wurden die Phenylringe und die Wasserstoffatome vernachlässigt der Tris(ethylen)diaminmoleküle nicht abgebildet. Deutlich zu erkennen ist die gebildete sechseckige Lücke in der Mitte.

Die Si-O(Al)-Bindungsabstände im zwölfgliedrigen Ring sind mit einem Mittelwert von 1.590(1) Å kürzer als die Si-O(Si)-Bindungsabstände mit einem Mittelwert von 1.622(1) Å, die im Rahmen literaturbekannter zwölfgliedriger Verbindungen liegen<sup>[53,84]</sup>. Der Mittelwert aller Si-O-Abstände im mittleren Ring ist mit 1.606(1) Å gut vergleichbar mit dem idealisierten Si-O-Abstand (1.603 Å) in natürlich vorkommenden tetraedrischen Alumosilicaten<sup>[100]</sup>. In den kleineren sechsgliedrigen Ringen reichen die Si-O(Al)-Abstände von 1.600(1) Å für Si8-O10 bis 1.627(1) Å für Si7-O12. Die längeren Si-O(Al)-Abstände sind in den durch die Amin-Base koordinierten O(9,12)-Atomen zu finden, mit einem Mittelwert von 1.627(1) Å. Die Si-O(Al)-Abstände ohne koordinierende Base haben einen mittleren Bindungsabstand von 1.600(1) Å. Die Si-O(Si)-Abstände sind durchschnittlich 1.645(1) Å, die gut mit den entsprechenden Si-O(Si)-Bindungslängen in den Verbindungen **6** und **7** vergleichbar sind.

Die über Wasserstoffbrückenbindungen an die O9 und O12 Atome koordinierenden Tris(ethylen)diaminmoleküle führen zu einer Streckung Al-O(9,12)- und Si-O(9,12)-Bindungen.

Der mittlere zwölfgliedrige Ring hat eine annähernde Sesselkonformation, wobei die O2 und O5 Atome -0.3814 Å bzw. 0.2951 Å ober- bzw. unterhalb der von den Si1, Si2, Si3 und Si4 Atomen gebildeten Bestebene liegen. Sesselkonformationen sind neben der Struktur in Verbindung **6**, auch in literaturbekannten zwölfgliedrigen und achtgliedrigen Ringen zu sehen<sup>[53,84]</sup>. In Abbildung 55 ist die Pseudo-Sesselform und die Bestebenen (s. Tabelle13) des mittleren Ringes bzw. der sechsgliedrigen Ringe abgebildet. Die beiden sechsgliedrigen Ringe ordnen sich gemäß der Struktur des mittleren Ringes jeweils oberhalb bzw. unterhalb des zwölfgliedrigen Ringes an. Die sechsgliedrigen Ringe liegen nahezu senkrecht zu dem mittleren Ring vor, mit einem Diederwinkel von 85.20° der besten Ebenen zueinander. In der Literatur sind senkrechte Anordnungen von spirocyclischen Ringen zueinander bekannt<sup>[53,81,82,95]</sup>.



**Abbildung 55:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8** in der Pseudo-Sesselform dargestellt, zur besseren Übersicht wurden die Phenylringe entfernt und die sechsgliedrigen Ringe im Stäbchenmodell dargestellt; die H-Atome der Tris(ethylen)diaminmoleküle sind nicht eingezeichnet. Oben: Bestebenen durch die sechs- bzw. zwölfgliedrigen Ringe.

**Tabelle 13:** Kleinste Fehlerquadrate der Ebenen und Abweichungen [ $\text{\AA}$ ] der einzelnen Atome.

Die Gleichungen der Ebenen sind in der Form  $m_1 \cdot x + m_2 \cdot y + m_3 \cdot z = d$ , wobei  $x, y$  und  $z$  fraktionierte Koordinaten sind.

**Ebene gelb<sup>#</sup>** („zwölfgliedriger Ring“):  $0.5004 \cdot x + 0.2624 \cdot y + (-0.08251) \cdot z = 5.0443$ .

Si1	0.0660 $\text{\AA}$	Si3	0.0656 $\text{\AA}$
Si2	-0.0667 $\text{\AA}$	Si4	-0.0648 $\text{\AA}$

**Ebene rot<sup>#</sup>** („sechsgliedriger Ring“):  $-0.8996 \cdot x + 0.0256 \cdot y + (-0.4360) \cdot z = -6.5427$ .

Al1	-0.0392 $\text{\AA}$	Al2	-0.0222 $\text{\AA}$
Si6	-0.0759 $\text{\AA}$	Si8	0.1110 $\text{\AA}$
Si5	0.1117 $\text{\AA}$	Si7	-0.0855 $\text{\AA}$

**Flächenwinkel [ $^\circ$ ] zwischen den Ebenen:**

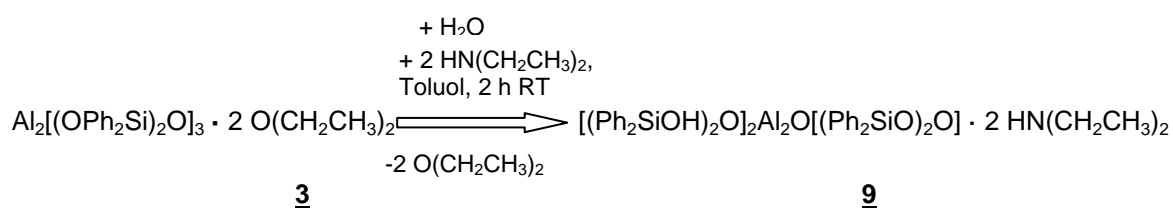
Ebene gelb<sup>#</sup> - Ebene rot<sup>#</sup>      85.20 $^\circ$

<sup>#</sup> in Bezug auf Abbildung 17

### 3.2.1.10 Synthese von

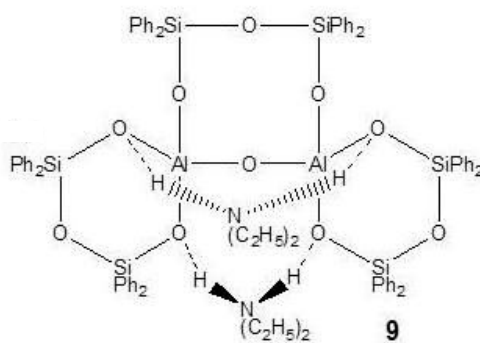
#### $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 9

Die Reaktion der Startverbindung 3 mit Diethylamin wird in Toluol als Reaktionsmedium unter Zugabe von wenigen Tropfen Wasser durchgeführt. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden bei RT gerührt. Unter reduziertem Druck wird der Reaktionsansatz auf die Hälfte seines Ausgangsvolumens eingengt. Nach 12 h bei 4 °C werden Kristalle der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  9 erhalten (Ausbeute: 0,116 g; 38 % (d. Th.) (s. Gleichung (13)).



**Gleichung (13)**

In Abbildung 56 ist die Molekülstruktur von Verbindung 9 abgebildet.



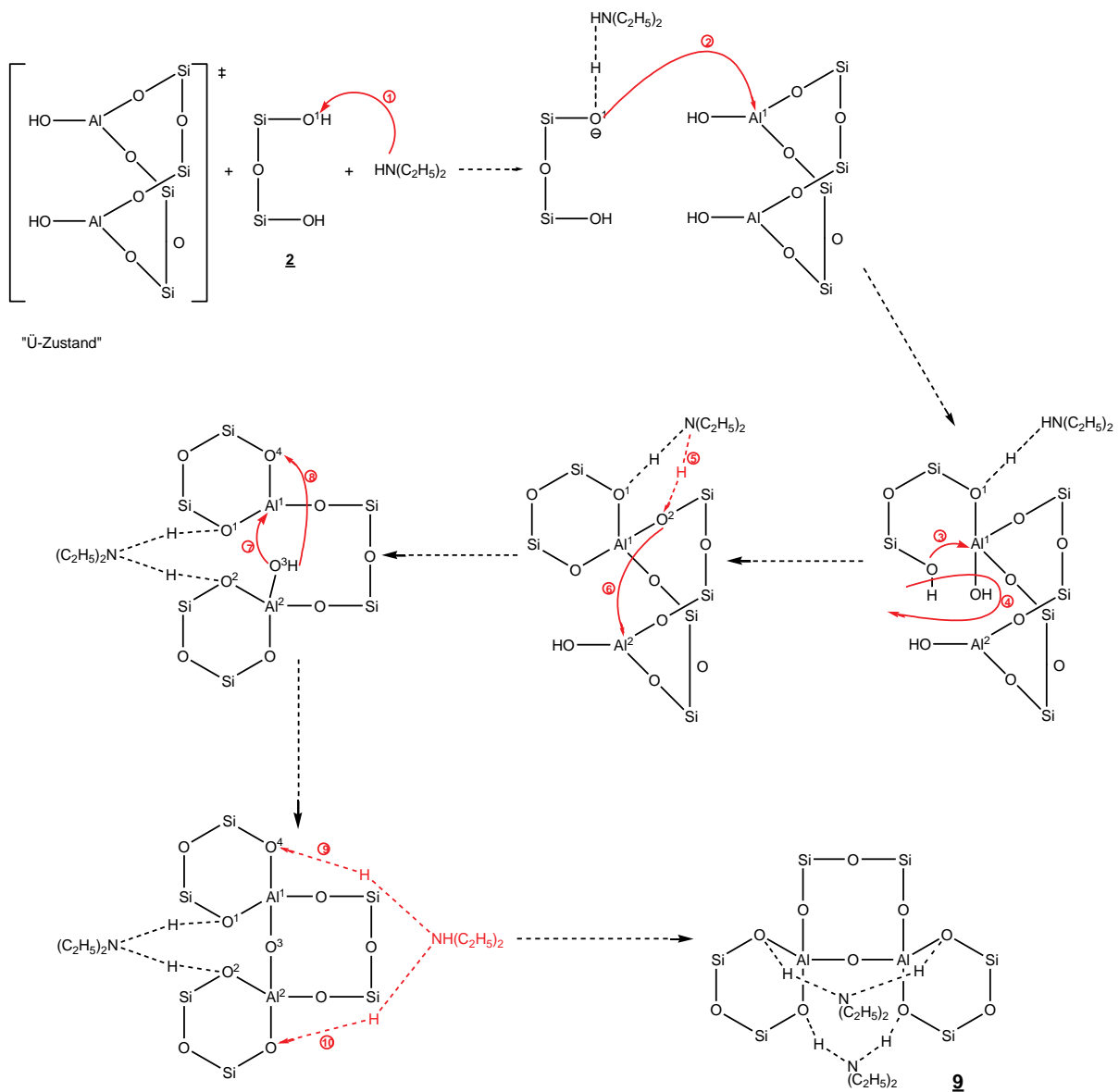
**Abbildung 56:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  9.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt chemischen Verschiebungen bei 1.12 ppm (Triplett) für die Methylgruppen des Amins, und ein Quartett bei 3.25 ppm für die Methylengruppe des Amins.

Im <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR-Spektrum ist ein Signal bei 11.38 ppm der Methylgruppe des Amins zuzuordnen.

Im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum sind zwei Signale bei -35.9 ppm, für die Si-Atome in den sechsgliedrigen Ringen und ein Signal bei -47.5 ppm, für die Si-Atome im achtegliedrigen Ring zu finden.

Zur Entstehung von Verbindung **9** wird die bicyclische Struktur der Ausgangsverbindung **3** neu geordnet. Es findet eine Reduzierung der Ringgröße der Startverbindung **3** statt. Die Entstehung von Verbindung **9** könnte nach dem Mechanismus, der in Abbildung 57 gezeigt ist, abgelaufen sein. Es wird angenommen, dass zunächst ein Diethylaminmolekül an der  $\text{O}^1\text{H}$ -Gruppe des Disiloxan-1,3-diols **2**, unter Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung, angreift (Schritt 1). Das negativierte Sauerstoffatom  $\text{O}^1$  greift im folgenden Schritt 2 am  $\text{Al}^1$ -Atom des Übergangszustandes **3a** an. Es folgt unter Wasserabspaltung (Schritt 4) eine Orientierung des O-Atoms am anderen Ende des Disiloxan-1,3-diols an das  $\text{Al}^1$ -Atom (Schritt 3). Das Diethylaminmolekül bildet aufgrund der räumlichen Gegebenheiten eine weitere Wasserstoffbrückenbindung zu dem  $\text{O}^2$ -Atom aus (Schritt 5), gefolgt von einer Trennung der  $\text{Al}^1\text{-O}^2$ -Bindung und Ausbildung einer neuen  $\text{Al}^2\text{-O}^2$ -Koordination (Schritt 6). Durch diese Neuorientierung der Siloxankette, greift das  $\text{O}^3$ -Atom der Hydroxylgruppe am  $\text{Al}^2$ -Atom am  $\text{Al}^1$ -Atom an (Schritt 7), gefolgt von einer Protonenwanderung von  $\text{O}^3$  nach  $\text{O}^4$  (Schritt 8). An diese Hydroxylgruppe ( $\text{O}^4\text{H}$ ) koordiniert ein weiteres Diethylaminmolekül (Schritt 9), das eine weitere Wasserstoffbrückenbindung mit seinem H-Atom ausbildet (Schritt 10), wodurch eine höhere Symmetrie im Molekül erreicht wird. Mit diesem letzten Schritt wird die dispirocyclische Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** erhalten.



**Abbildung 57:** Postulierter Reaktionsmechanismus zur Entstehung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9**, die Phenylgruppen an den Si-Atomen sind nicht eingezeichnet.

### 3.2.1.11 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von Verbindung $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ **9**

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** wurden bei 4 °C aus Toluol erhalten. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe zu P-1 im triklinen Kristallsystem. Die Strukturaufklärung erfolgte mittels direkter Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Der Berechnung der Wasserstoffatome liegen idealisierte Geometrien zugrunde. Die Moleküldarstellung wurde mit dem Programm DIAMOND angefertigt <sup>[116]</sup>. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R_1 = 0.051$ .

Die nachstehenden Tabellen 14 und 15 enthalten die Kristalldaten und ausgewählte Bindungslängen und –winkel für Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9**.



**Tabelle 14:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9**.

Identifikationscode	sh3110	
Summenformel	C80H84 Al2 N2 O10 Si6 x 1.25 C7 H8	
Molmasse [g/mol]	1571.16	
Messtemperatur [K]	122(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 14.3602(5) Å	$\alpha = 88.189(2)^\circ$ .
	b = 24.2059(8) Å	$\beta = 82.243(2)^\circ$ .
	c = 25.3231(8) Å	$\gamma = 74.939(2)^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	8422.2(5)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet)	1.239 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.179	
F(000)	3322	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.56 x 0.21 x 0.10	
Messbereich $\theta$ [°]	1.48 to 27.17	
hkl - Indexbereich	-18<=h<=18, -31<=k<=26, -32<=l<=32	
Gemessene Reflexe	139076	
Symmetrieunabhängige Reflexe	37226 [R(int) = 0.0383]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 27.17^\circ$ )	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und Min. Transmission	0.9817 and 0.9064	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	37226 / 0 / 1997	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.018	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1196	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0802, wR2 = 0.1357	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	1.582 und -0.748	

**Tabelle 15:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] bzw. –winkel [°] für Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9**.

<b>Molekül 1</b>		<b>Molekül 2</b>	
Al(1)-O(1)	1.708(2)	Al(3)-O(13)	1.696(2)
Al(1)-O(4)	1.718(2)	Al(3)-O(14)	1.728(2)
Al(1)-O(7)	1.758(2)	Al(3)-O(17)	1.768(2)
Al(1)-O(5)	1.764(2)	Al(3)-O(15)	1.777(2)
Al(2)-O(1)	1.706(2)	Al(4)-O(13)	1.698(2)
Al(2)-O(2)	1.714(2)	Al(4)-O(12)	1.718(2)
Al(2)-O(8)	1.765(2)	Al(4)-O(20)	1.769(2)
Al(2)-O(10)	1.768(2)	Al(4)-O(18)	1.771(2)
Si(1)-O(2)	1.588(2)	Si(7)-O(12)	1.582(2)
Si(1)-O(3)	1.635(2)	Si(7)-O(11)	1.626(2)
Si(2)-O(4)	1.589(2)	Si(8)-O(14)	1.589(2)
Si(2)-O(3)	1.636(2)	Si(8)-O(11)	1.629(2)
Si(3)-O(5)	1.610(2)	Si(9)-O(17)	1.617(2)
Si(3)-O(6)	1.637(2)	Si(9)-O(16)	1.642(2)
Si(4)-O(7)	1.610(2)	Si(10)-O(15)	1.624(2)
Si(4)-O(6)	1.638(2)	Si(10)-O(16)	1.639(2)
Si(5)-O(8)	1.614(2)	Si(11)-O(20)	1.606(2)
Si(5)-O(9)	1.643(2)	Si(11)-O(19)	1.649(2)
Si(6)-O(10)	1.613(2)	Si(12)-O(18)	1.612(2)
Si(6)-O(9)	1.636(2)	Si(12)-O(19)	1.643(2)
<hr/>		<hr/>	
O(1)-Al(1)-O(4)	113.09(9)	O(13)-Al(3)-O(14)	113.58(8)
O(1)-Al(1)-O(7)	106.7(1)	O(13)-Al(3)-O(17)	108.67(8)
O(4)-Al(1)-O(7)	112.3(1)	O(14)-Al(3)-O(17)	110.76(8)
O(1)-Al(1)-O(5)	108.9(1)	O(13)-Al(3)-O(15)	109.64(8)
O(4)-Al(1)-O(5)	110.74(9)	O(14)-Al(3)-O(15)	108.51(8)
O(7)-Al(1)-O(5)	104.57(8)	O(17)-Al(3)-O(15)	105.36(7)
O(1)-Al(2)-O(2)	113.48(9)	O(13)-Al(4)-O(12)	114.75(8)
O(1)-Al(2)-O(8)	109.6(1)	O(13)-Al(4)-O(20)	108.83(9)
O(2)-Al(2)-O(8)	110.32(9)	O(12)-Al(4)-O(20)	108.64(9)
O(1)-Al(2)-O(10)	108.8(1)	O(13)-Al(4)-O(18)	108.38(8)
O(2)-Al(2)-O(10)	110.03(8)	O(12)-Al(4)-O(18)	110.28(9)
O(8)-Al(2)-O(10)	104.18(8)	O(20)-Al(4)-O(18)	105.56(8)
O(2)-Si(1)-O(3)	112.37(9)	O(12)-Si(7)-O(11)	112.39(9)
O(4)-Si(2)-O(3)	114.03(9)	O(14)-Si(8)-O(11)	113.49(9)
O(5)-Si(3)-O(6)	109.36(9)	O(17)-Si(9)-O(16)	109.63(8)

**Molekül 1**

O(7)-Si(4)-O(6)	110.18(9)
O(8)-Si(5)-O(9)	109.74(9)
O(10)-Si(6)-O(9)	109.28(9)
Al(2)-O(1)-Al(1)	142.9(1)
Si(1)-O(2)-Al(2)	157.5(1)
Si(1)-O(3)-Si(2)	143.2(1)
Si(2)-O(4)-Al(1)	167.1(1)
Si(3)-O(5)-Al(1)	130.6(1)
Si(3)-O(6)-Si(4)	131.1(1)
Si(4)-O(7)-Al(1)	130.8(1)
Si(5)-O(8)-Al(2)	130.7(1)
Si(6)-O(9)-Si(5)	130.8(1)
Si(6)-O(10)-Al(2)	128.4(1)

**Molekül 2**

O(15)-Si(10)-O(16)	108.13(8)
O(20)-Si(11)-O(19)	110.38(8)
O(18)-Si(12)-O(19)	109.40(8)
Si(7)-O(11)-Si(8)	158.8(1)
Si(7)-O(12)-Al(4)	152.5(1)
Al(3)-O(13)-Al(4)	155.2(1)
Si(8)-O(14)-Al(3)	150.2(1)
Si(10)-O(15)-Al(3)	127.84(9)
Si(10)-O(16)-Si(9)	133.9(1)
Si(9)-O(17)-Al(3)	129.70(9)
Si(12)-O(18)-Al(4)	127.99(9)
Si(12)-O(19)-Si(11)	132.0(1)
Si(11)-O(20)-Al(4)	129.9(1)

---

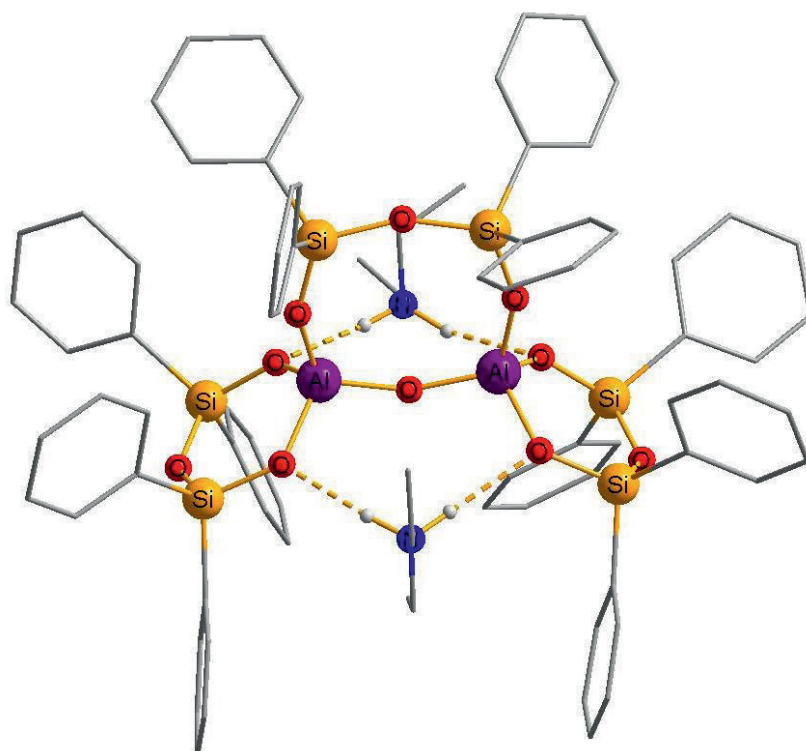
Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 -x,-y,-z+2

### 3.2.1.12 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ **9**

Die Reaktion der Startverbindung **3** mit Diethylamin in Gegenwart von Wasser liefert Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9**. Es liegen zwei Moleküle der Verbindung **9** in der Kristallstruktur vor, die sich leicht voneinander unterscheiden. Im Folgenden wird lediglich Molekül 2 (vgl. Tabelle 15) beschrieben.

Die Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** besitzt eine dispirocyclische Gerüststruktur. Die  $\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]$ -achtgliedrige Einheit stellt den mittleren Ring dar. Darin sind die beiden Aluminiumatome einmal über ein verbrückendes Sauerstoffatom und einmal über eine  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}$ -Kette miteinander verbunden. An jedem Aluminiumatom ist eine weitere  $(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}$ -Einheit gebunden, die zur Bildung von zwei sechsgliedrigen Ringen führen. Die Al-Atome nehmen die spirocyclischen Zentren ein. In direkter Nachbarschaft zu dem Grundgerüst von **9** konnten zwei Diethylaminmoleküle gefunden werden. Diese bilden jeweils zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den O-Atomen der sechsgliedrigen Ringe aus, wodurch formal zwei weitere achtgliedrige Ringe zu erkennen sind. Die zweifach negative Ladung von Verbindung **9** wird durch diese koordinierenden Diethylammoniumkationen kompensiert.

Die zugehörige Molekülstruktur aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse ist Abbildung 58 zu entnehmen.



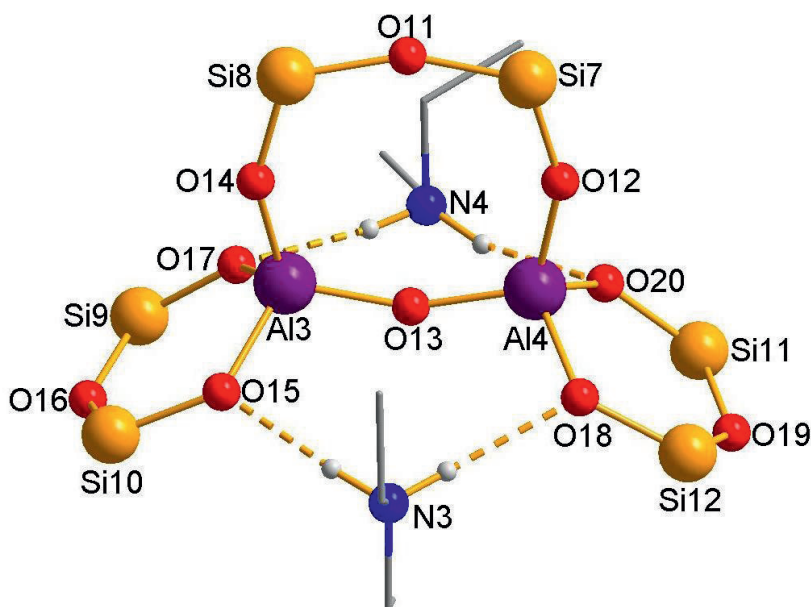
**Abbildung 58:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9**, zur besseren Übersicht sind die organischen Reste in Stäbchenform gezeigt, ihre Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

Die Aluminiumatome werden von vier Sauerstoffatomen aus zwei cyclischen Siloxaneinheiten koordiniert, und erhalten dadurch eine verzerrt tetraedrische Anordnung. Die Winkel an den Al-Atom reichen von  $105.36(7)^\circ$  für O17-Al3-O15 bis  $114.75(8)^\circ$  für den O13-Al4-O12-Winkel. Der Mittelwert aller O-Al-O-Bindungswinkel ist  $109.42(9)^\circ$ , und ist gut mit dem theoretischen Tetraederwinkel vergleichbar ist <sup>[5,6]</sup>. Die Tetraeder um die Al-Atome sind über das O13-Atom eckenverknüpft.

Die mittlere Al-O(Si)-Bindungslänge im achtgliedrigen Ring in Verbindung **9** ist mit  $1.723(2) \text{ \AA}$  hat eine vergleichbare Länge zu Al-O(Si)-Bindungsabständen in Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  <sup>[55]</sup>.

Der Si-O(Al)-Bindungsabstand des achtgliedrigen Ringes in Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** ist im Durchschnitt  $1.585(2) \text{ \AA}$  lang und somit kürzer als der entsprechende Abstand in Verbindung **1** oder in Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  mit einem Mittelwert von  $1.604(4) \text{ \AA}$  <sup>[55]</sup>. Der mittlere Si-O(Si)-Bindungsabstand im achtgliedrigen Ring ist mit  $1.627(2) \text{ \AA}$

liegt im Rahmen von Si-O(Si)-Bindungslängen cyclischer Tetrasiloxane <sup>[119,120]</sup> und ist wiederum gut vergleichbar mit dem entsprechenden Mittelwert in Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  (Mittelwert Si-O(Si): 1.625(5) Å) <sup>[55]</sup> (vgl. Abbildung 59).

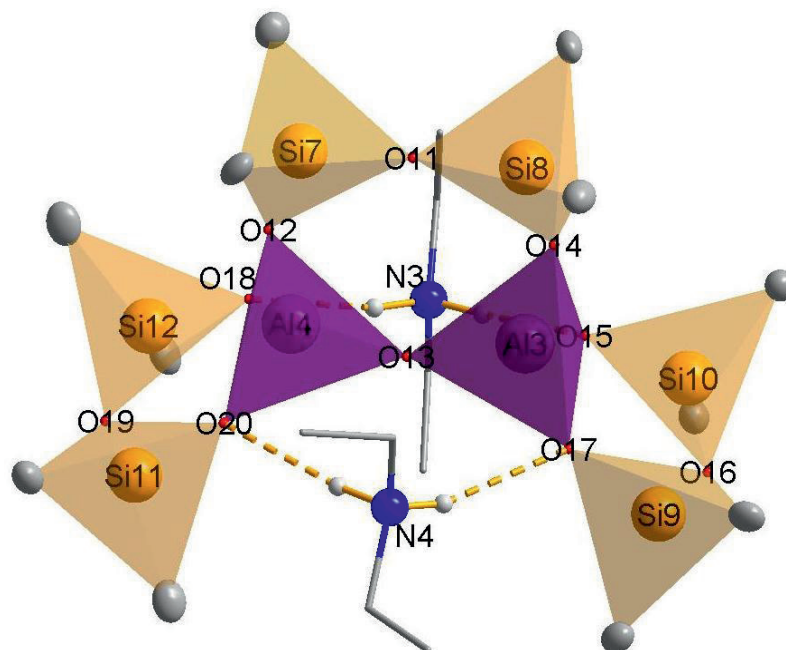


**Abbildung 59:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9**, zur besseren Übersicht der Gerüststruktur sind die Phenylgruppen und die H-Atome der Ethylgruppen des Diethylamins nicht eingezeichnet.

Der mittlere Al-O(H)-Bindungsabstand im sechsgliedrigen Ring der Dispiroverbindung **9** ist mit 1.772(2) Å sehr gut vergleichbar mit dem mittleren Al-O(H)-Bindungsabstand in Verbindung **7**, mit 1.773(2) Å. Die Si-O(H)-Abstände in den sechsgliedrigen Ringen in Verbindung **9** sind mit einem Mittelwert von 1.615(2) Å kürzer als der Si-O(H)-Abstand in Verbindung **7** mit 1.628(2) Å.

Der mittlere O $\cdots$ H $\cdots$ N-Abstand in Verbindung **9** ist mit 2.9118(1) Å länger im Vergleich zu den entsprechenden Abständen in den Verbindungen **6**, **7** bzw. **8** (2.8048(1) Å in **6**, 2.8423(1) Å in **7** bzw. 2.691 Å in **8**). Dies könnte mit der kleineren Protonenaffinität und somit der schwächeren Basizität des Diethylamins (PA = 952.4 kJ/mol <sup>[60]</sup>) im Vergleich zu Triethylamin (PA = 981.8 kJ/mol <sup>[60]</sup>) bzw. Tris(ethylen)diamin (963.4 kJ/mol <sup>[60]</sup>) begründet werden. Hinzu kommt, dass die zweifache Koordinierung des Diethylaminmoleküles zu einer Verlängerung der Wasserstoffbrückenbindungen in Verbindung **9** führt.

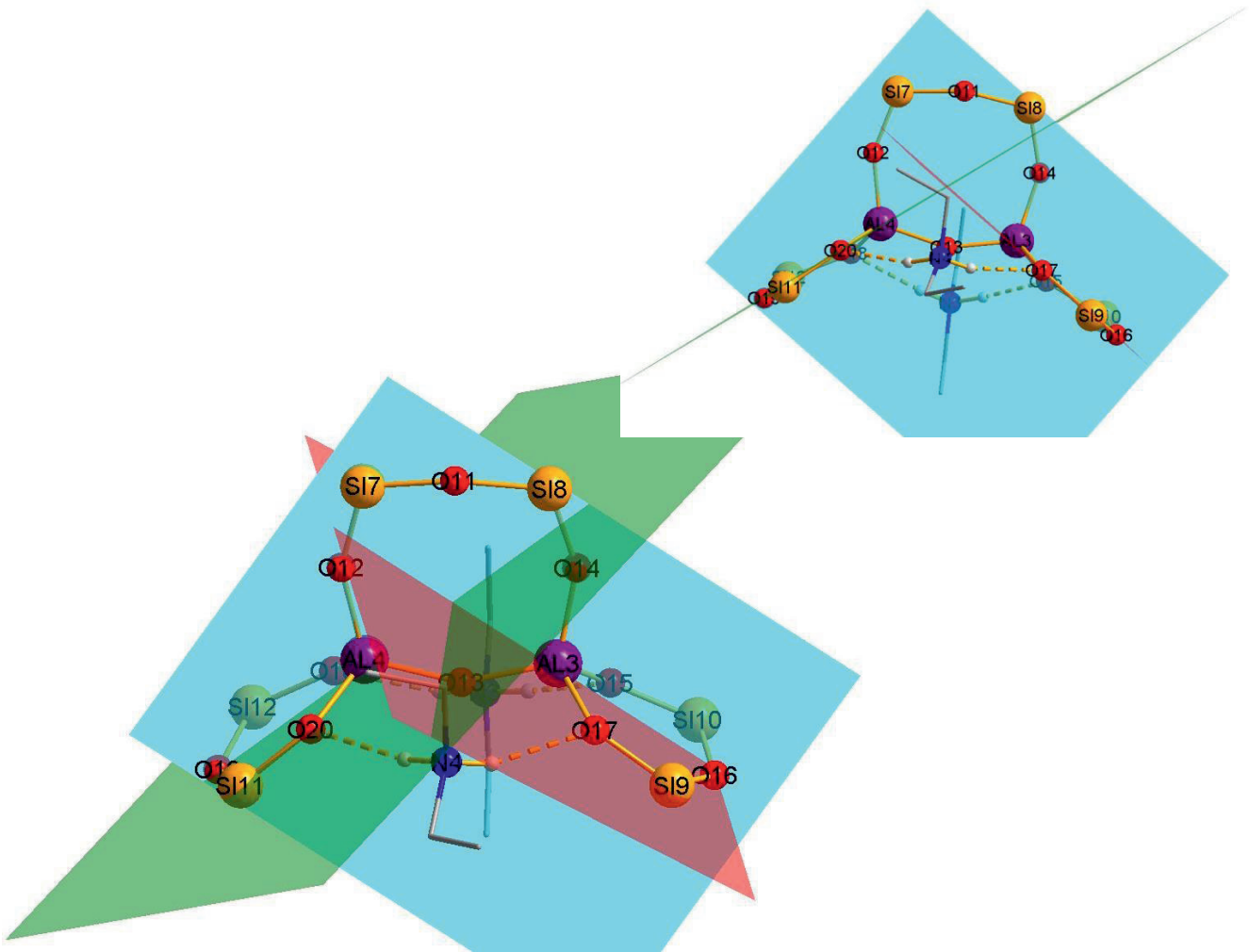
Die Siliciumatome erlangen durch Koordination von zwei Sauerstoffatomen und zwei Kohlenstoffatomen der Phenylringe ebenso wie die Al-Atome eine verzerrt tetraedrische Anordnung. Die Winkel an den Si-Atomen variieren von  $108.13(8)^\circ$  für O15-Si10-O16 bis  $113.49(9)^\circ$  für O14-Si8-O11, mit einem Mittelwert aller O-Si-O-Winkel in Verbindung **9** mit  $110.57(8)^\circ$ . Die Winkel an den Si-Atomen in den sechsgliedrigen Ringen (Si9, Si10, Si11 und Si12) sind besser mit dem Tetraederwinkel vergleichbar (Mittelwert:  $109.39(8)^\circ$ ). Die größeren O-Si-O-Winkel liegen im achthgliedrigen Ring von Verbindung **9** (Mittelwert:  $112.94(9)^\circ$ ). Alle Tetraeder in Verbindung **9** sind eckenverknüpft, wie auch aus der Polyederdarstellung in Abbildung 60 zu sehen ist.



**Abbildung 60:** Polyederdarstellung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2 **9**, zur besseren Übersicht sind die Ethylgruppen in Stäbchenform und ohne Wasserstoffatome gezeigt. Die Phenylgruppen wurden ebenso vernachlässigt.$

Die Si-O-Si-Winkel in dem achthgliedrigen Ring in Verbindung **9** haben einen Mittelwert von  $158.8(1)^\circ$ . Der Al3-O13-Al4-Winkel ist  $155.2(1)^\circ$  groß, und wesentlich größer als der entsprechende Mittelwert der Winkel in Verbindung **1** (Mittelwert Al-O-Al:  $130.8^\circ$ ) bzw. dessen Derivaten <sup>[55,56,58,59,72]</sup>. Durch die größeren Winkel wird eine Abflachung des achthgliedrigen Ringes erreicht, und die Ausbildung eines Sessel-

oder Bootsforms vermieden. Eine nahezu planare Anordnung der Moleküle in achtgliedrigen Ringen kann auch in der Literatur beobachtet werden <sup>[47,82]</sup>. Wird eine „Bestebene“ durch die Atome der sechsgliedrigen Ringe und des achtgliedrigen Ringes gelegt, ergibt sich eine nahezu rechtwinklige Anordnung der sechsgliedrigen Ringe zu dem mittleren achtgliedrigen Ring mit einem Winkel von 89.12° (Mittelwert) der Ebenen zueinander (vgl. auch Abbildung 61 und Tabelle 16).



**Abbildung 61:** Bestebenen durch die cyclischen Ringe: Die sechsgliedrigen Ringe in  $[(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** liegen nahezu senkrecht zu dem mittleren achtgliedrigen Ring; zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen an den Siliciumatomen nicht eingezeichnet, die Ethylreste an den N-Atomen sind in Stäbchenform dargestellt, außer den in die Wasserstoffbrückenbindungen involvierten H-Atome sind keine Wasserstoffatome eingezeichnet <sup>[116]</sup>.



Die beiden Sauerstoffatome O(H)15 und O(H)18 in den sechsgliedrigen Ringen haben die größten Abweichungen von den Bestebenen (Abweichung von O15: 0.170 Å; von O18: 0.160 Å).

**Tabelle 16:** Kleinste Fehlerquadrate der Ebenen und Abweichungen [Å] der einzelnen Atome.

Die Gleichungen der Ebenen sind in der Form  $m_1 \cdot x + m_2 \cdot y + m_3 \cdot z = d$ , wobei x,y und z fraktionierte Koordinaten sind.

**Ebene blau<sup>#</sup>** (achtgliedriger Ring):  $-0.2563 \cdot x + (-0.0457) \cdot y + (-0.9655) \cdot z = -7.7166$

Al3	0.0553 Å	O11	0.1824 Å
Al4	-0.0224 Å	O12	-0.0819 Å
Si7	-0.0398 Å	O13	0.0873 Å
Si8	-0.0154 Å	O14	-0.1654 Å

**Ebene rot<sup>#</sup>** (sechsgliedriger Ring):  $-0.0071 \cdot x + 0.9974 \cdot y + (-0.0721) \cdot z = 4.8357$

Al3	-0.1067 Å	O15	0.1700 Å
Si9	0.0350 Å	O16	0.0052 Å
Si10	-0.1134 Å	O17	-0.0098 Å

**Ebene grün<sup>#</sup>** (sechsgliedriger Ring):  $0.9192 \cdot x + 0.2930 \cdot y + (-0.2630) \cdot z = 5.3602$

Al4	-0.0802 Å	O18	0.1604 Å
Si11	0.0492 Å	O19	0.0116 Å
Si12	-0.1199 Å	O20	-0.0209 Å

**Flächenwinkel [°] zwischen zwei Ebenen:**

Ebene blau<sup>#</sup> - Ebene rot<sup>#</sup>      88.52°

Ebene blau<sup>#</sup> - Ebene grün<sup>#</sup>      89.72°

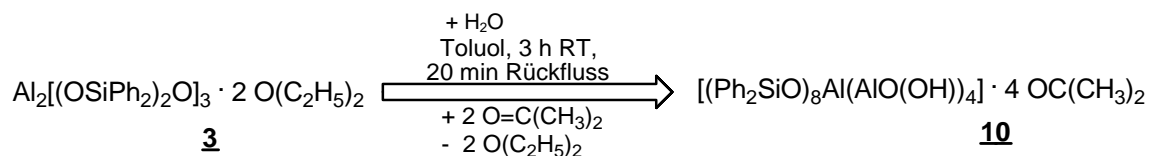
Ebene rot<sup>#</sup> - Ebene grün<sup>#</sup>      72.26°

<sup>#</sup>in Bezug auf Abbildung 34

### 3.2.2 Reaktionen von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ **3** mit Aceton und THF

#### 3.2.2.1 Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ **10**

Zur Darstellung von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** wird die bicyclische Ausgangsverbindung **3** in Toluol gelöst und mit einem quantitativen Überschuss an Aceton versetzt. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach 12 h werden bei RT Kristalle der Verbindung **10** erhalten (Ausbeute: 0,117 g; 33 % d. Th.). Die Bruttogleichung zu dieser Umsetzung ist in Gleichung (14) zu sehen.



Gleichung (14)

Das neue Alumopolysiloxan  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** stellt das Aceton Addukt des bereits literaturbekannten Polysiloxans **1** dar<sup>[55]</sup>. In Abbildung 62 ist die Molekülstruktur des neuen Alumopolysiloxan Adduktes **10** dargestellt.

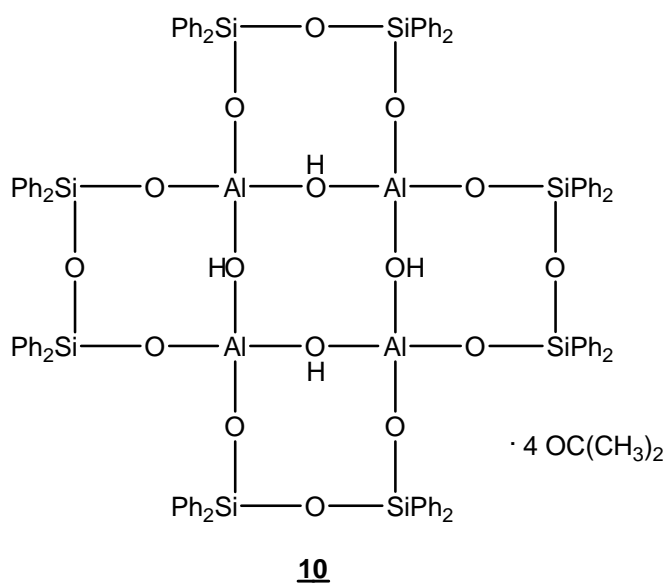
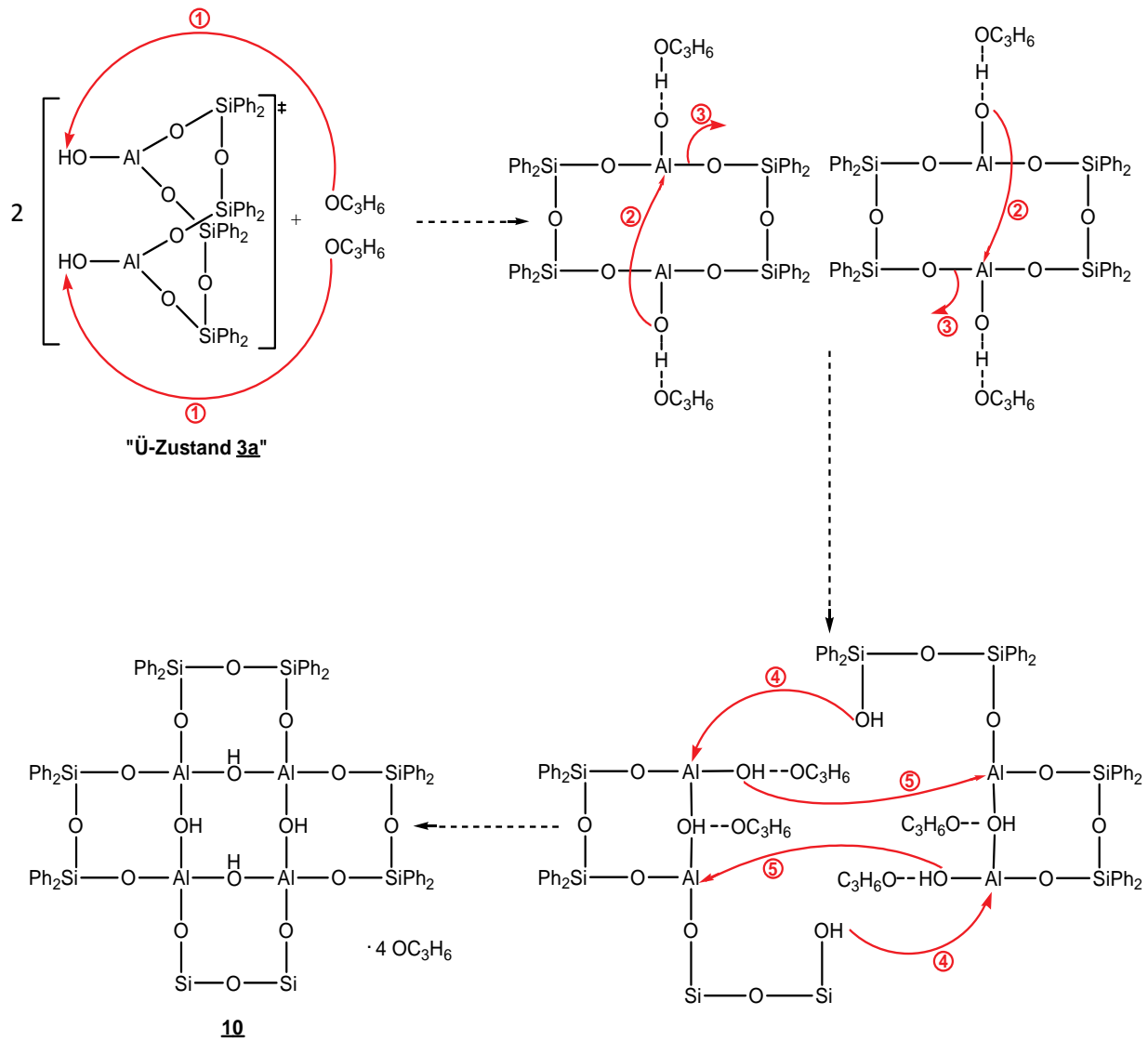


Abbildung 62: Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**.

Es wird angenommen, dass die Bildung von Verbindung **10** über den Übergangszustand  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2[\text{Al}(\text{OH})_2]$  **3a** verläuft. Die Abbildung 63 zeigt einen möglichen Mechanismus, nach dem Verbindung **10** entstanden sein könnte. Aus zwei Molekülen der bicyclischen Ausgangsverbindung **3** entsteht demnach ein Molekül der Alumopolysiloxanverbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**. Nach diesem postulierten Mechanismus in Abbildung 63 koordinieren Acetonmoleküle an die OH-Gruppen von zwei Moleküle des Übergangszustandes **3a** (Schritt 1). Das durch diese Koordination negativierte Sauerstoffatom greift nun am gegenüberliegenden Al-Atom im selben Molekül an und bildet eine Al-O(H)-Al-Einheit (Schritt 2), wobei sich eine Al-O-Bindung öffnet (Schritt 3). Das nun nukleophile O<sup>-</sup>-Atom greift an einem Al-Atom eines zweiten Moleküles an (Schritt 4). Gleichzeitig zu diesen neuen Verknüpfungen findet eine Koordination des Sauerstoffatoms O(H) an das Al-Atom statt (Schritt 5). Es resultiert Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** unter Neuordnung des bicyclischen Grundgerüsts **3**.



**Abbildung 63:** Postulierter Mechanismus zur Darstellung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**.

Der tatsächliche Reaktionsverlauf der Synthese des Polysiloxan **1** aus den Edukten  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  und dem tert-Butoxyaluminiumdihydrid ist nicht eindeutig geklärt <sup>[55,56]</sup>. Es liegt nahe, dass die Entstehung dieses Polysiloxans **1** möglicherweise über die Bildung der bicyclischen Verbindung **3** verlaufen könnte. Es scheint ein Gleichgewicht im Gesamtsystem vorzuliegen. Eine Reaktion in umgekehrter Richtung jedoch, das heißt, ausgehend von dem Alumopolysiloxan **1** zu der bicyclischen Verbindung **3**, konnte bislang nicht gezeigt werden. Offenbar ist die Entstehung des Grundgerüsts der Verbindung **1** ausgehend von Verbindung **3** irreversibel.

Verbindung **10** wurde ebenfalls mittels NMR- und IR- Spektroskopie untersucht. Für die Aufnahme des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums wurde Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** in Toluol gelöst. Die in den Festkörper-NMR aufgenommenen  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektren zeigen das Vorliegen des Acetonmoleküls. Das Signal bei 27.9 ppm wird dem C-Atom der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zugeschrieben. Das Signal bei 212.7 ppm gehört zu dem  $\text{sp}^2$ -hybridisierten Carbonyl-C-Atom. Eine mögliche Keto-Enol-Tautomerie bei Ketonen mit alpha-ständigem H-Atom bleibt in diesem Fall aus. Auch in Lösung wird das Vorliegen der Keto-Form im Gegensatz zu der Enol-Form bevorzugt <sup>[121,122]</sup>.

Die Signale für die Phenylgruppen im Aromatenbereich sind dem  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS-NMR-Spektrum ebenso zu entnehmen. Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum weist aufgrund der Symmetrie im Molekül ein Singulett bei -45.6 ppm auf, das im Bereich für die Signale ähnlicher Verbindungen liegt <sup>[55-58]</sup>. Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** wurde auf Kaliumbromid in diffuser Reflexion mit Hilfe eines IR-Spektrometers vermessen und zeigt bei  $1689 \text{ cm}^{-1}$  eine typische  $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungsbande, die das Vorliegen des Acetonmoleküls bestätigt. Desweiteren ist die Bande für die OH-Gruppen dem IR-Spektrum zu entnehmen.

### 3.2.2.2 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ **10**

Für die Röntgenkristallstrukturanalyse der Reaktion von Verbindung **3** mit Aceton konnten nach Einengen der Mutterlösung unter verminderten Druck geeignete Kristalle der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** erhalten werden. Die Strukturauflösung erfolgte mittels direkter Methoden. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden gefunden und anisotrop verfeinert. Zur Berechnung der Lage der Wasserstoffatome wurden entsprechende idealisierte Geometrien verwendet. Nach Bestimmung und Verfeinerung der Gitterkonstanten ergab sich die Raumgruppe I-4 im tetragonalen Kristallsystem. Der Zuverlässigkeitsfaktor der so ermittelten Struktur erreichte einen Wert von  $R_1 = 0.027$ .

Die nachstehenden Tabellen 17 und 18 enthalten die Daten zum Kristall und zur Strukturbestimmung, sowie ausgewählte Bindungsabstände und -winkel von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**.

**Tabelle 17:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$   
**10.**

Identifikationscode	sh2705	
Summenformel	C108 H108 Al4 O20 Si8	
Molmasse [g/mol]	2058.58	
Messtemperatur [K]	150(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	I-4	
Gitterkonstanten	a = 18.850(3) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 18.850(3) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 15.460(4) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5493.1(19)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	
Dichte (berechnet)	1.245 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.195	
F(000)	2160	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.48 x 0.46 x 0.32	
Messbereich $\theta$ [°]	1.53 to 30.40	
hkl - Indexbereich	-26<=h<=26, -26<=k<=26, -21<=l<=21	
Gemessene Reflexe	52727	
Symmetrieunabhängige Reflexe	8184 [R(int) = 0.0385]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 30.40^\circ$ )		99.5 %
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und Min. Transmission	0.9404 and 0.9124	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	8184 / 0 / 322	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.029	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0658	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0685	
Absolute Strukturparameter	-0.03(5)	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.274 and -0.161	

**Tabelle 18:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] bzw. –winkel [°] für Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**.

Al(1)-O(2)	1.6984(9)	Si(1)-O(4)#2	1.6346(9)
Al(1)-O(3)	1.7072(9)	Si(2)-O(3)	1.6020(9)
Al(1)-O(1)	1.7915(9)	Si(2)-O(4)	1.6341(9)
Al(1)-O(1)#1	1.7956(9)	O(1)-Al(1)#2	1.7956(9)
Si(1)-O(2)	1.5957(9)	O(4)-Si(1)#1	1.6345(9)
<hr/>			
O(2)-Al(1)-O(3)	117.10(5)	O(2)-Si(1)-O(4)#2	111.53(5)
O(2)-Al(1)-O(1)	108.85(4)	O(3)-Si(2)-O(4)	113.15(5)
O(3)-Al(1)-O(1)	106.66(5)	Al(1)-O(1)-Al(1)#2	131.37(5)
O(2)-Al(1)-O(1)#1	105.95(5)	Si(1)-O(2)-Al(1)	170.25(6)
O(3)-Al(1)-O(1)#1	112.38(4)	Si(2)-O(3)-Al(1)	158.01(6)
O(1)-Al(1)-O(1)#1	105.27(6)	Si(2)-O(4)-Si(1)#1	147.87(6)

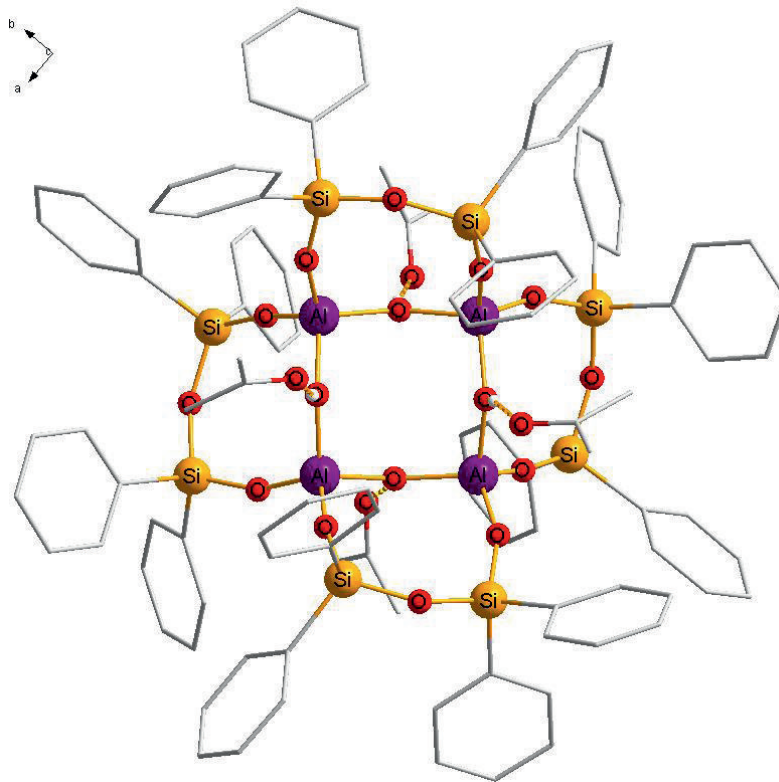
Symmetrieoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 -y+1,x,-z+2 #2 y,-x+1,-z+2



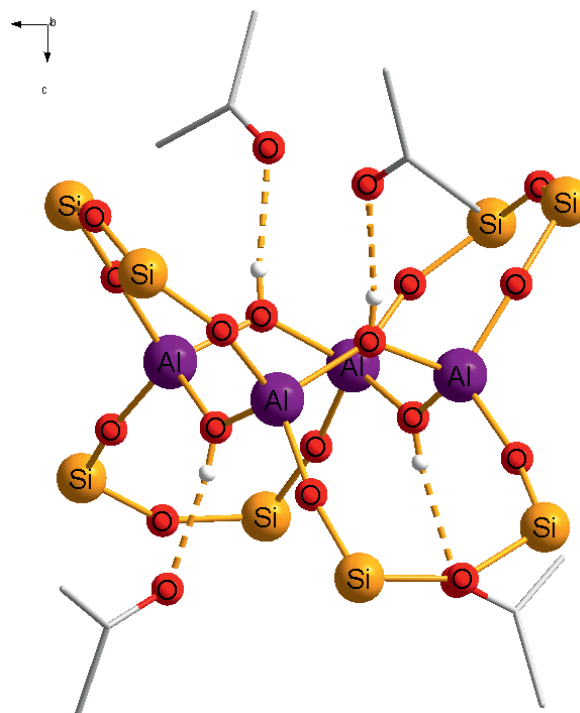
### 3.2.2.3 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ **10**

Die Umsetzung des bicyclischen Alumosiloxan **3** mit Aceton führt zu Bildung der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**.

Die Struktur des neuen Alumopolysiloxanes  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** stellt das Aceton-Addukt der literaturbekannten Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4]$  **1** <sup>[55]</sup> dar. Das Grundgerüst der neuen Verbindung **10** ist gleich aufgebaut wie das Grundgerüst von Verbindung **1**, und besteht somit aus fünf annelierten achtgliedrigen Ringen, wobei ein achtgliedriger  $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ -Ring im Zentrum des Moleküls liegt. Jede Al-O(H)-Al-Kante dieses zentralen Achtrings ist von jeweils einer O-Si-O-Si-O-Einheit umspannt (siehe Abbildung 64). Dabei liegen jeweils zwei gegenüberliegenden O-Si-O-Si-O-Einheiten ober- bzw. unterhalb des zentralen  $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ -Ringes (siehe Abbildung 65). In der pentacyclischen Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** wird über die Protonen der vier OH-Gruppen im zentralen Ring jeweils ein Acetonmolekül über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert. Wie auch in der zugrundeliegenden Verbindung **1**, stellt auch in Verbindung **10** der mittige Ring mit den vier aciden Wasserstoffatomen das Reaktionszentrum des Moleküles dar.

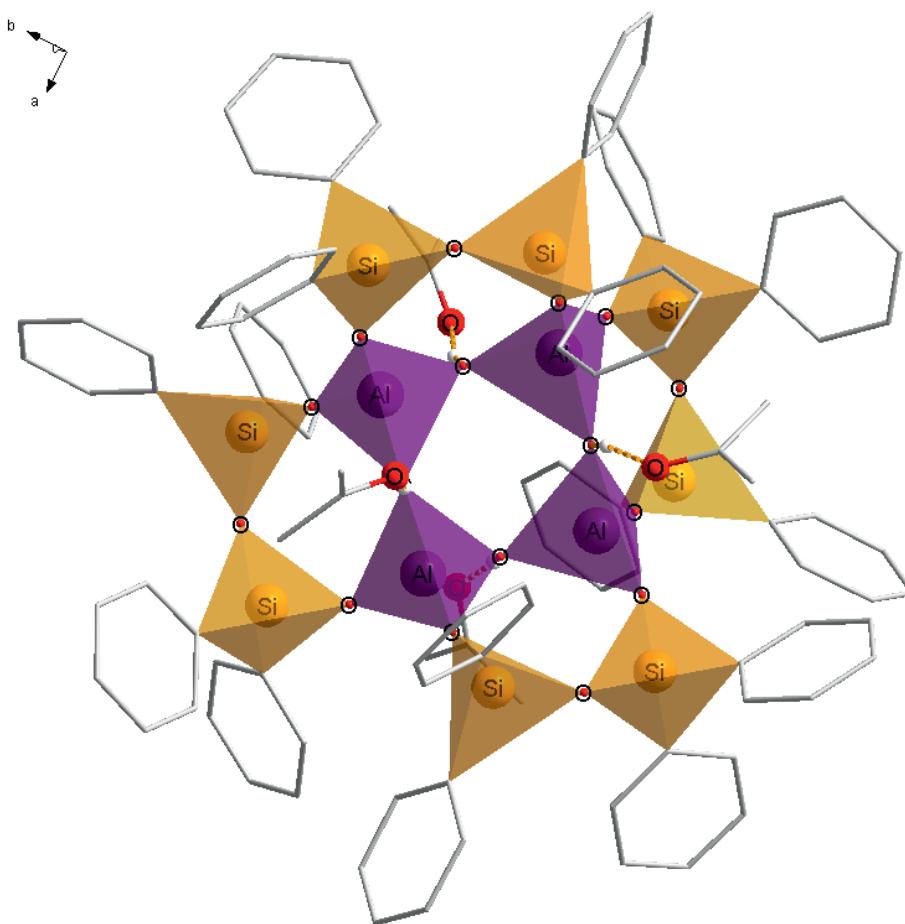


**Abbildung 64:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**; zur besseren Übersicht wurden die Wasserstoffatome der Phenylringe vernachlässigt, die organischen Reste sind in der Stäbchenform dargestellt.



**Abbildung 65:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**; zur besseren Übersicht wurden die Phenylgruppen vernachlässigt.

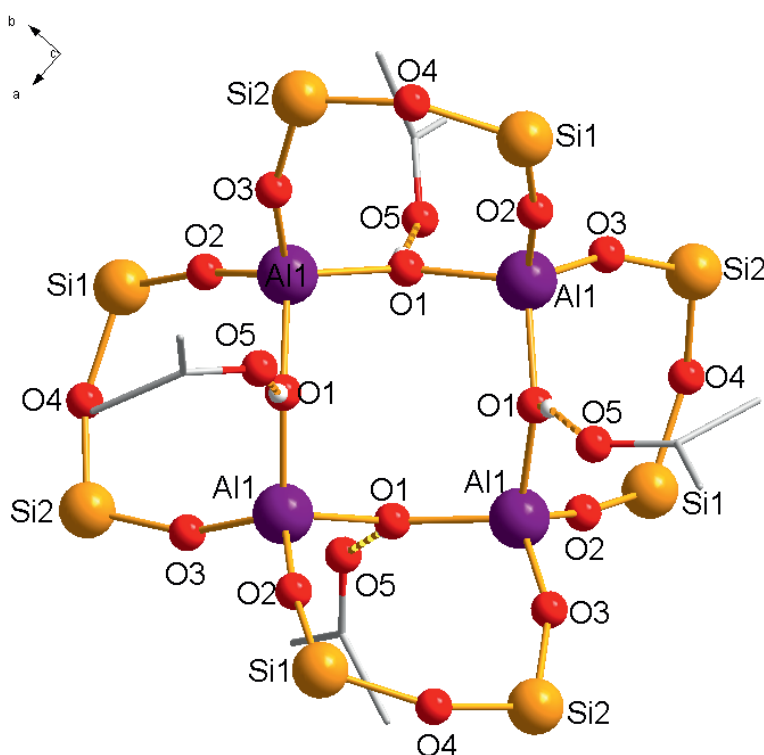
Die hohe Symmetrie im Molekül führt zu der Punktgruppe  $S_4$ , mit einer vierzähligen Drehspiegelachse in einem tetragonalen Kristallgitter. Die Aluminiumatome werden tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Ebenso liegen die Siliciumatome tetraedrisch umgeben von zwei Sauerstoff- und zwei Kohlenstoffatomen der Phenylringe vor. Alle Tetraeder in der Kristallstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** sind eckenverknüpft angeordnet (vgl. Abbildung 66). Die Sauerstoffatome des zentralen Ringes liegen in trigonal planarer Anordnung vor (Abbildung 67).



**Abbildung 66:** Polyederdarstellung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**; zur besseren Übersicht wurden die Phenylgruppen in Stäbchenform dargestellt.

Die Al-O(Si)-Abstände in  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** sind mit 1.6984(9) Å für Al1-O2 bzw. mit 1.7072(9) Å für Al1-O3 (Mittelwert: 1.6983(9) Å) vergleichbar ähnlich zu denen in Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{NC}_5\text{H}_5$  mit einem mittleren Al-O(Si)-Bindungsabstand von 1.709 Å <sup>[57,59]</sup>. Das Grundgerüst von Verbindung **10** lässt sich gut mit dem von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{NC}_5\text{H}_5$  vergleichen, da in dieser Verbindung vier Pyridinmoleküle an den zentralen OH-Gruppen über

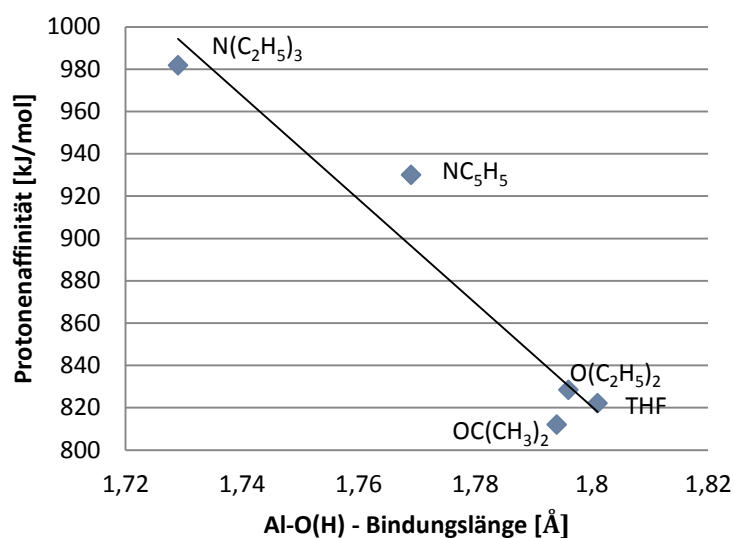
Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind. Der mittlere  $C=O \cdots H \cdots O$ -Abstand in Verbindung **10** ist 2.627(6) Å lang und liegt im Bereich literaturbekannten Aceton-OH-Wechselwirkungen [53,115,123-127]. Der Mittelwert für die Al-(OH)-Abstände in **10** liegt mit 1.7942(9) Å im Bereich der Al-O(H)-Abstände des Alumosiloxans  $[(Ph_2SiO)_8(AIO(OH))_4]$  mit koordinierenden O-Liganden, wie beispielsweise koordinierenden THF-, iso-Propanol oder Diethylethermolekülen (Al-O(H) in THF-Addukt: 1.801(6) Å, im i-Propanol-Addukt: 1.794(6) Å und 1.796(4) Å in Verbindung **1**) [56].



**Abbildung 67:** Molekülstruktur von  $[(Ph_2SiO)_8(AIO(OH))_4] \cdot 4 OC(CH_3)_2$  **10**; mit eingetragenen Bindungslängen bzw. Bindungswinkeln.

Betrachtet man die Protonenaffinitäten dieser koordinierenden Basen, so wird man feststellen, dass die Al-(OH)-Abstände ein Indiz auf die Basenstärke bzw. auf die Protonenaffinität der verwendeten Basen geben. So ist der Al-O(H)-Bindungsabstand in  $[(Ph_2SiO)_8(AIO(OH))_4] \cdot 4 OC(CH_3)_2$  **10** mit durchschnittlich 1.7942(9) Å länger als die entsprechenden Abstände mit 1.769(3) Å bei einer Koordination von vier Pyridinmolekülen, oder mit 1.729(4) Å bei koordinierenden Triethylaminen an den zentralen OH-Gruppen. Daraus lässt sich folgern, dass mit abnehmender Protonenaffinität der Base die Al-(OH)-Bindungslängen zunehmen. Somit gibt die

Basenstärke bzw. die Protonenaffinität demnach einen Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen wider. Während die Protonenaffinität von Triethylamin mit  $981.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  um  $51.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  größer ist als die Protonenaffinität von Pyridin mit  $930 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ist, und sich diese Differenz auch in den Al-(OH)-Abständen bemerkbar macht (vgl. Abbildung 68), sind die Al-(OH)-Abstände in den Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{ O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **1** und  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{ OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** nahezu gleich. Die Protonenaffinitäten von Diethylether und Aceton liegen nahe beieinander, die Differenz beträgt „lediglich“  $16.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , bei einer Protonenaffinität von Diethylether mit  $828.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  und  $812 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  für Aceton <sup>[60]</sup>. Die Protonenaffinitäten der O-Liganden THF, Diethylether, Aceton und iso-Propanol liegen alle im selben Bereich ( $793 \text{ kJ/mol}$  für iso-Propanol,  $822.1 \text{ kJ/mol}$  für THF <sup>[60]</sup>). Auch die Al-O(H)-Abstände liegen im selben Bereich (s.o.) <sup>[56]</sup>. In Abbildung 68 ist dieser Sachverhalt zum besseren Verständnis nochmals graphisch dargestellt, in der der weitgehend lineare Zusammenhang zwischen den Protonenaffinitäten und den Al-(OH)-Abständen zu erkennen ist.



**Abbildung 68:** Darstellung der Abhängigkeit der Basenstärke der koordinierenden Basen zu den Al-(OH)-Bindungslängen.

Allerdings ist nicht unbedingt eine Korrelation zwischen den Protonenaffinitäten und den Längen der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den koordinierenden Basen und OH-Gruppen des zentralen  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -achtgliedrigen Ringes zu erkennen. Die

sterischen Größen der Basen nehmen eine wesentliche Rolle bei der Anzahl der koordinierenden Basen an das Grundgerüst der Moleküle ein. So koordinieren beispielsweise lediglich zwei Triethylaminmoleküle an das Grundgerüst  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4]$ , obwohl es basischer als Diethylether ist und somit eigentlich an alle vier OH-Gruppen des zentralen  $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ -Ringes unter Substitution der drei Diethylethermoleküle (das vierte Diethylethermolekül befindet sich im van der Waals Gitter) koordinieren sollte. Die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffatom des Triethylaminmoleküles und der OH-Gruppe ist beispielsweise trotz der höheren Basizität des Amins im Vergleich zu Pyridin <sup>[60,101]</sup>, größer als der  $\text{N}\cdots\text{O}$ -Abstand des Pyridins und der OH-Gruppe <sup>[58,59]</sup>.

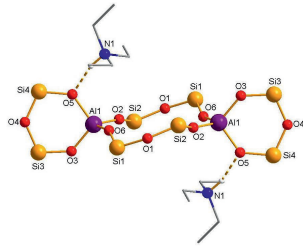
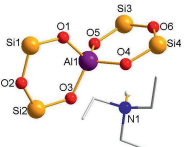
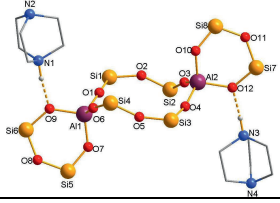
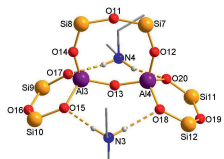
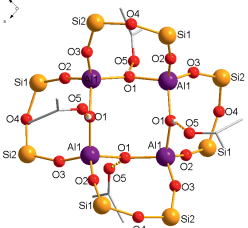
Die Al-O-Al-Bindungswinkel in Verbindung **10** sind mit einem Wert von  $131.342(6)^\circ$  gut vergleichbar mit den mittleren Al-O-Al-Bindungswinkel in Verbindung **1** mit  $130.8^\circ$  bzw. mit  $132.4(1)^\circ$  in  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{NC}_5\text{H}_5$  <sup>[56,57]</sup>.

Der Diederwinkel der Disiloxanebenen zu der Ebene des zentralen achtgliedrigen  $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ -Ringes ist  $46.98^\circ$ .

Dass der koordinierende Ligand in Verbindung **10** als Keton koordiniert und nicht als Enolgruppe, ist aus der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungslänge ersichtlich (C25-O5) mit einer Länge von  $1.214(2) \text{ \AA}$ , die typisch für C=O-Doppelbindungen in koordinierenden Acetonmolekülen ist. Zusammen mit den NMR- und IR-Daten kann davon ausgegangen werden, dass das Aceton als Keton an den OH-Gruppen im zentralen  $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ -Ring koordiniert.

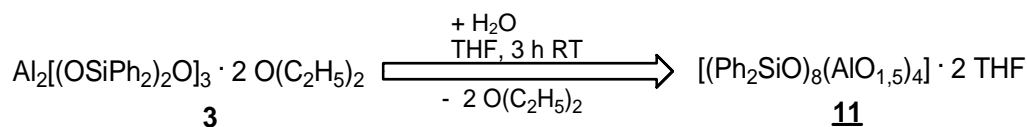
In Tabelle 19 sind zum Vergleich die Al-O(H)-Abstände mit den Protonenaffinitäten der verwendeten Lewis-Basen in den Verbindungen **6**, **7**, **8**, **9** und **10** aufgelistet. Eine Abhängigkeit der Al-O(H)-Bindungslängen und der Basenstärken ist in diesen Verbindungen aufgrund der unterschiedlichen Gerüststrukturen nicht nachzuvollziehen.

**Tabelle 19:** Protonenaffinitäten der eingesetzten Basen in den Verbindungen **6**, **7**, **8**, **9** und **10** die zugehörigen Al-(OH)-Abstände in den Verbindungen.

Verbindung	Molekülstruktur	koordinierende Lewis-Base mit PA [kJ/mol] [ ]	Al-O(H)-Abstand [Å]	s. ab Seite
<b>6</b>		$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (981.8)	1.787(1)	57
<b>7</b>		$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (981.8)	1.773(2)	72
<b>8</b>		$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_3\text{N}$ (963.4)	1.783(1)	82
<b>9</b>		$\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (952.4)	1.772(2)	94
<b>10</b>		Aceton (812)	1.7942(9)	107

### 3.2.2.4 Synthese von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$ **11**

Zur Darstellung von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11** wird zu der in Toluol gelösten Verbindung **3** THF getropft und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen des Lösungsmittels unter reduziertem Druck auf die Hälfte seines Ausgangsvolumens, konnten nach 12 h Kristalle von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11** in 44 %-iger Ausbeute aus der Reaktionslösung erhalten werden (siehe Gleichung (15)).



Gleichung (15)

In Abbildung 69 ist die Molekülstruktur zu Verbindung **11** gezeigt.

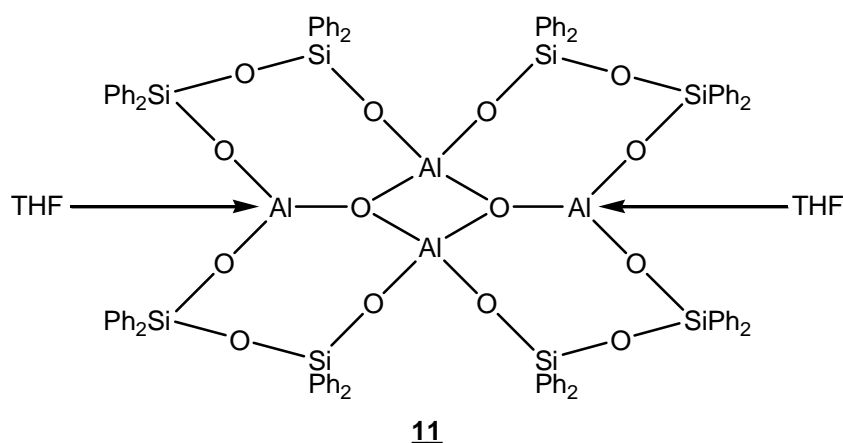
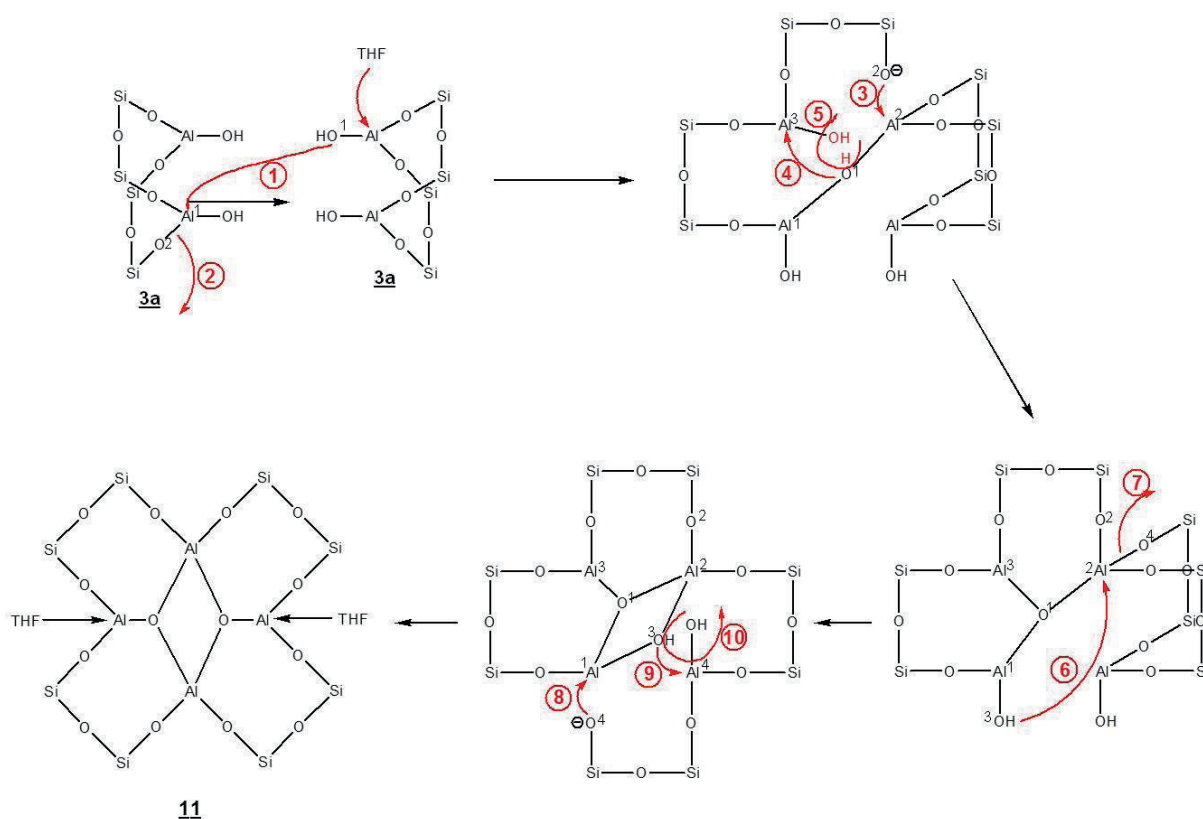


Abbildung 69: Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11**

Bei Umsetzung von Verbindung **3** mit Tetrahydrofuran erfolgt eine Umlagerung und Neuorientierung aus zwei Molekülen der bicyclischen Ausgangsverbindung **3**. Der postulierte Mechanismus zur Entstehung des neuen Alumosiloxan  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11** ist in Abbildung 70 gezeigt. Es wird angenommen, dass sich zunächst ein THF-Molekül am Al-Atom des Übergangszustandes  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2[\text{Al}(\text{OH})]_2$  **3a** koordiniert. Es folgt eine weitere Koordination mit dem Angriff des O<sup>1</sup>-Atoms an das Al<sup>1</sup>-Atom (Schritt 1), wodurch die erste Al-O-Al-Bindung gebildet wird. Dabei bricht die Al<sup>1</sup>-O<sup>2</sup>-Bindung auf (Schritt 2), das negative O<sup>2</sup>-Atom koordiniert im nächsten Schritt an das Al<sup>2</sup>-Atom (Schritt 3). Es folgt eine weitere



Koordination des O<sup>1</sup>-Atomes an das Al<sup>3</sup>-Atom (Schritt 4). Die Hydroxylgruppe an Al<sup>3</sup> spaltet sich mit dem Proton der O<sup>1</sup>H als Wassermolekül ab (Schritt 5). Das O<sup>3</sup>-Atom koordiniert sich nun an das Al<sup>2</sup>-Atom (Schritt 6), gefolgt von einer Al<sup>2</sup>-O<sup>4</sup>-Bindungsspaltung (Schritt 7). Das negative O<sup>4</sup>-Atom greift am Al<sup>1</sup>-Atom an (Schritt 8). Anschließend folgt eine weitere Koordination des O<sup>3</sup>-Atoms an das Al<sup>4</sup>-Atom (Schritt 9). Nach Abspaltung eines weiteren Wassermoleküls (Schritt 10) resultiert Verbindung [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO<sub>1,5</sub>)<sub>4</sub>] · 2 THF **11**.



**Abbildung 70:** Postulierter Reaktionsmechanismus zur Darstellung von Verbindung [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO<sub>1,5</sub>)<sub>4</sub>] · 2 THF **11**.

Zur Aufnahme von NMR-Spektren wurden Kristalle der Verbindung **11** in Toluol gelöst. Im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum konnte ein Signal bei -47.5 ppm der Verbindung **11** zugeordnet werden.

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum sind die Signale bei 26.2 ppm und bei 68.22 ppm den THF-Molekülen zuzuordnen.

### 3.2.2.5 Einkristallstrukturanalyse und Kristalldaten von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$ **11**

Geeignete Einkristalle von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11** konnten der Röntgenkristallstrukturanalyse zugeführt werden. Die Struktur wurde mittels direkter Methoden bestimmt, wobei alle Nichtwasserstoffatome gefunden und anisotrop verfeinert werden konnten. Die Lage der Wasserstoffatome wurden anhand idealisierter Geometrien berechnet. Die Gitterkonstanten wurden bestimmt und die Daten anschließend verfeinert. Für Verbindung **11** ergab sich die trikline Raumgruppe P-1. Die Struktur besitzt einen Zuverlässigkeitsfaktor von 0.064.

Die Kristalldaten und ausgewählte Bindungslängen und –winkel zu Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11** sind in den folgenden Tabellen 20 und 21 zusammengestellt.

**Tabelle 20:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11**.

Identifikationscode	sh2719	
Summenformel	C112 H120 Al4 O18 Si8	
Molmasse [g/mol]	2086.72	
Messtemperatur [K]	150(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 13.1656(15) Å	$\alpha = 69.616(4)^\circ$ .
	b = 15.1942(17) Å	$\beta = 80.353(5)^\circ$ .
	c = 15.6210(18) Å	$\gamma = 66.087(4)^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2676.5(5)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	1	
Dichte (berechnet)	1.295 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.200	
F(000)	1100	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.46 x 0.33 x 0.21	
Messbereich $\theta$ [°]	1.39 to 27.30	
hkl - Indexbereich	-16<=h<=14, -19<=k<=19, -19<=l<=20	
Gemessene Reflexe	39619	
Symmetrieunabhängige Reflexe	11685 [R(int) = 0.0529]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 27.30^\circ$ )		97.1 %
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und Min. Transmission	0.9593 and 0.9138	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	11685 / 0 / 628	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.518	
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1751	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0852, wR2 = 0.1897	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.719 and -1.003	

**Tabelle 21:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] bzw. –winkel [°] für  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$ **11.**

Al(1)-O(7)	1.692(2)	Si(1)-O(4)	1.634(2)
Al(1)-O(3)	1.695(2)	Si(2)-O(2)	1.608(2)
Al(1)-O(1)	1.743(2)	Si(2)-O(4)	1.642(2)
Al(1)-O(8)	1.847(2)	Si(3)-O(5)	1.602(2)
Al(2)-O(5)	1.698(2)	Si(3)-O(6)#1	1.637(2)
Al(2)-O(2)	1.712(2)	Si(4)-O(7)	1.601(2)
Al(2)-O(1)	1.804(2)	Si(4)-O(6)	1.633(2)
Al(2)-O(1)#1	1.804(2)	O(1)-Al(2)#1	1.804(2)
Al(2)-Al(2)#1	2.647(2)	O(6)-Si(3)#1	1.637(2)
Si(1)-O(3)	1.604(2)		

---

O(7)-Al(1)-O(3)	118.0(1)	O(1)#1-Al(2)-Al(2)#1	42.79(6)
O(7)-Al(1)-O(1)	113.49(9)	O(3)-Si(1)-O(4)	110.6(1)
O(3)-Al(1)-O(1)	110.81(9)	O(2)-Si(2)-O(4)	110.7(1)
O(7)-Al(1)-O(8)	105.12(9)	O(5)-Si(3)-O(6)#1	110.4(1)
O(3)-Al(1)-O(8)	106.58(9)	O(7)-Si(4)-O(6)	113.0(1)
O(1)-Al(1)-O(8)	100.89(8)	Al(1)-O(1)-Al(2)	127.7(1)
O(5)-Al(2)-O(2)	115.4(1)	Al(1)-O(1)-Al(2)#1	137.2(1)
O(5)-Al(2)-O(1)	113.87(9)	Al(2)-O(1)-Al(2)#1	94.40(8)
O(2)-Al(2)-O(1)	112.02(9)	Si(2)-O(2)-Al(2)	139.5(1)
O(5)-Al(2)-O(1)#1	114.44(9)	Si(1)-O(3)-Al(1)	167.6(1)
O(2)-Al(2)-O(1)#1	112.02(9)	Si(1)-O(4)-Si(2)	135.7(1)
O(1)-Al(2)-O(1)#1	85.60(8)	Si(3)-O(5)-Al(2)	156.3(1)
O(5)-Al(2)-Al(2)#1	123.90(8)	Si(4)-O(6)-Si(3)#1	140.9(1)
O(2)-Al(2)-Al(2)#1	120.72(8)	Si(4)-O(7)-Al(1)	155.5(1)
O(1)-Al(2)-Al(2)#1	42.81(6)		

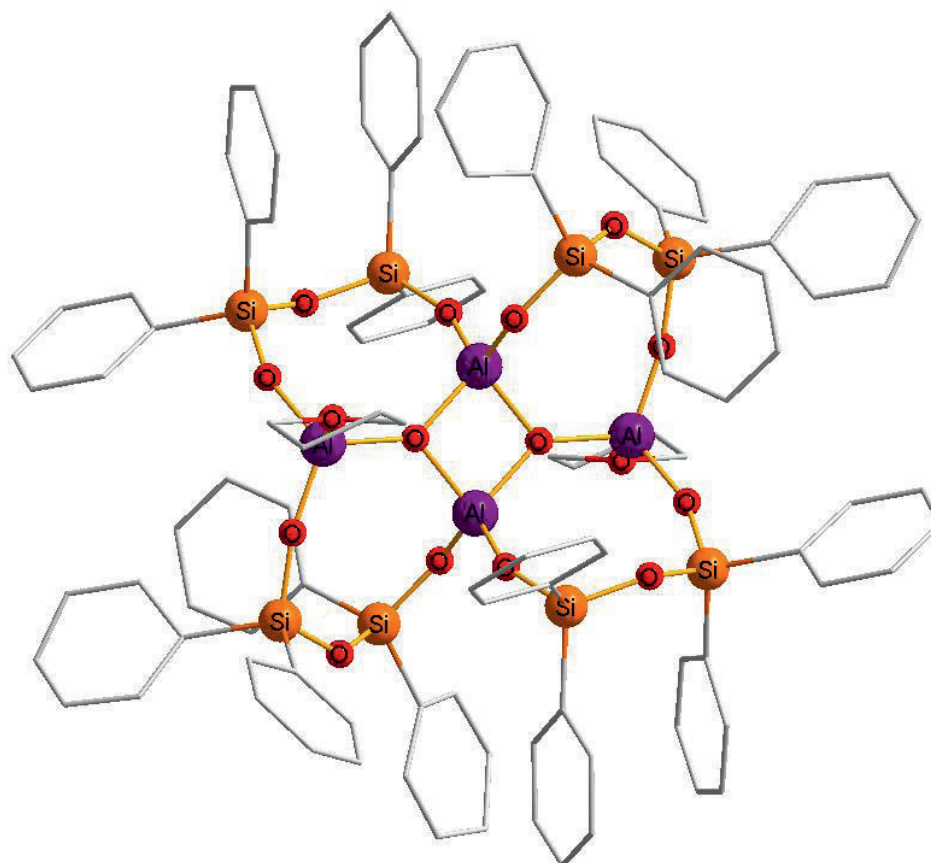
---

Symmetrieeoperationen zur Erzeugung äquivalenter Atome: #1 -x+1,-y,-z+1

### 3.2.2.6 Beschreibung und Diskussion der Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$ **11**

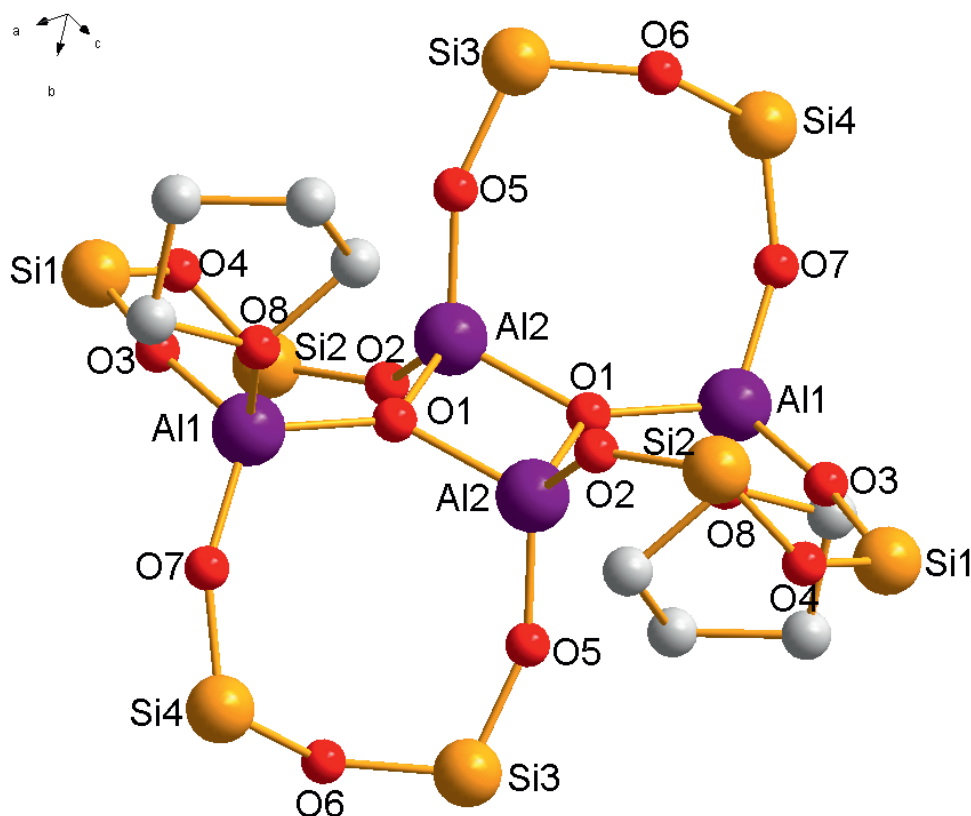
Die Umsetzung von Verbindung **3** mit THF führt zu Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11**.

Die neue polycyclische Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11** weist in seinem Zentrum einen viergliedrigen  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -Ring auf, wobei an jedes dieser beiden Sauerstoffatome ein weiteres Aluminiumatom gebunden ist, so dass insgesamt vier Aluminiumatome im Molekül von Verbindung **11** eingebunden sind. Diese beiden „unterschiedlichen“ Al-Atome (Al1, Al2), die über die trigonal koordinierten Sauerstoffatome verbunden sind, werden über jeweils eine O-Si-O-Si-O-Disiloxaneinheit überbrückt. Insgesamt sind somit vier  $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ -achtgliedrige Ringe im Molekül enthalten (s. Abbildung 71).



**Abbildung 71:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11**; zur besseren Übersicht sind die organischen Rest in Stäbchenform und die Wasserstoffatome nicht dargestellt.

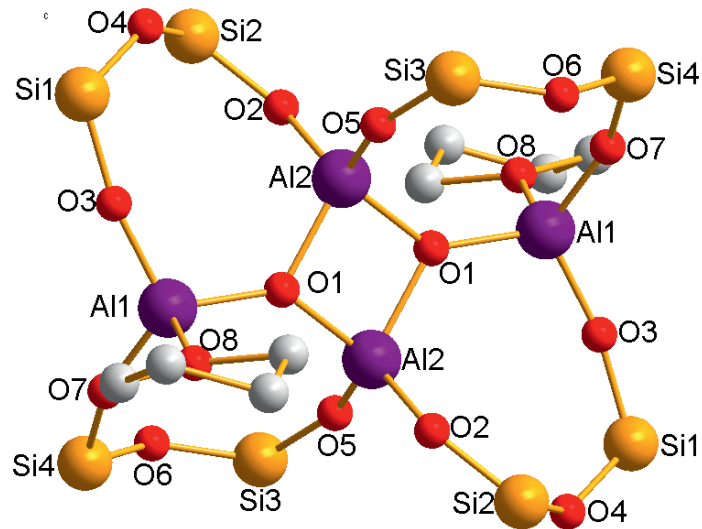
Die zentrale  $\text{Al}_4\text{O}_2$ -Einheit liegt planar vor. Jeweils zwei gegenüber liegende  $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Si}_2$ -Achtringe liegen oberhalb bzw. unterhalb der  $\text{Al}_4\text{O}_2$ -Einheit (Abbildung 72). Die an den äußeren beiden Al-Atomen ( $\text{Al1}$ ,  $\text{Al1}'$ ) koordinierenden THF-Moleküle sind so gerichtet, dass die geringste sterische Wechselwirkung mit den Phenylringen der Disiloxaneinheiten vorliegt (vgl. Abbildung 71).



**Abbildung 72:**  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11**; zur besseren Übersicht wurden die Phenylringe vernachlässigt.

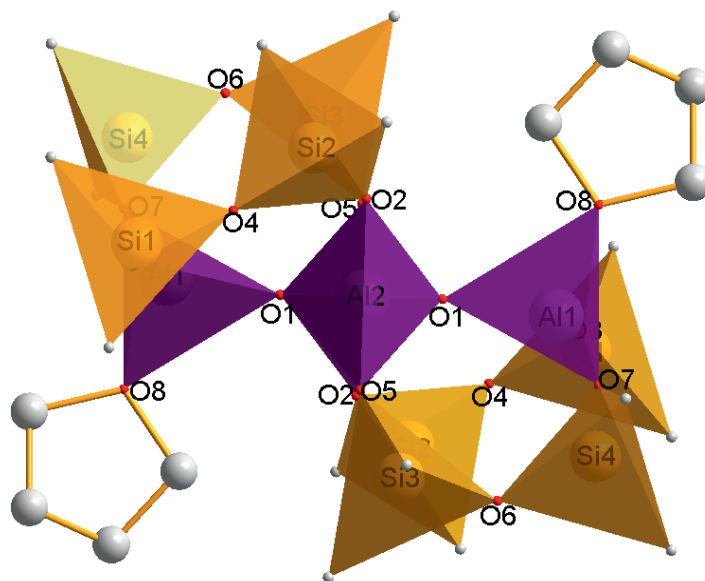
Die zentrosymmetrische Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11** stellt ein Polyalumosiloxan der Punktsymmetrie  $i$  ( $\bar{1}$ ) dar, weshalb im Zentrum des Moleküles ein Inversionszentrum sitzt. Der planare viergliedrige  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -Ring liegt um den Mittelpunkt des Moleküles (s. Abbildung 72). Dieser zentrale Vierring ist oft auch als verbrückende Einheit in Silsesquioxanen vertreten <sup>[14,20]</sup>. Weiterhin kann Verbindung **11** als ein Polycyclus beschrieben werden, in welchem vier achtgliedrige Ringe über zwei gemeinsame „Aluminiumecken“ verbunden sind, wobei gleichzeitig immer zwei Ringe an einer Al-O-Kante vereint sind (vgl. Abbildung 72).

Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11** hat ein isostrukturelles Grundgerüst zu den literaturbekannten Verbindungen  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1,5}]_4 \cdot 2 \text{ NC}_5\text{H}_5$  und  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1,5}]_4 \cdot 2 \text{ C}_6\text{H}_{13}\text{N}$  mit an den Aluminiumatomen koordinierenden Pyridinmolekülen bzw. mit koordinierenden N-Methylpiperidinmolekülen <sup>[72,73]</sup>. Abgesehen von den unterschiedlichen Donormolekülen, weisen alle drei Verbindungen vergleichbar ähnliche Bindungslängen und Bindungswinkel auf. Betrachtet man die Bindungslängen und Bindungswinkel im zentralen viergliedrigen Ring, so lässt sich erkennen, dass der O1-Al2-O1-Winkel in Verbindung **11** mit  $85.59(7)^\circ$  etwas kleiner ist im Vergleich zu dem entsprechenden Winkel in Verbindung  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1,5}]_4 \cdot 2 \text{ NC}_5\text{H}_5$ , mit  $86.3(2)^\circ$ . Der Bindungswinkel am O1-Atom, mit  $94.40(8)^\circ$  (Al2-O1-Al2') ist vergleichbar mit dem entsprechenden Winkel in Verbindung  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1,5}]_4 \cdot 2 \text{ NC}_5\text{H}_5$  mit  $93.7(1)^\circ$ . Die größte Spannung in Molekül **11** herrscht ohne Zweifel in dem zentralen viergliedrigen  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -Ring vor. Die durchschnittliche Bindungslänge zwischen Al2-O1 und Al2'-O1 beträgt  $1.804(2) \text{ \AA}$ , wohingegen der Al1-O1-Abstand einen Wert von  $1.743(2) \text{ \AA}$  besitzt und kürzer ist (vgl. Abbildung 73). In Verbindung  $[\text{Ph}_2\text{SiO}]_8[\text{AlO}_{1,5}]_4 \cdot 2 \text{ NC}_5\text{H}_5$  liegt ein ähnliches Verhalten der beiden Bindungslängen vor, mit  $1.802(4) \text{ \AA}$  bzw.  $1.775(4) \text{ \AA}$  für die entsprechenden Bindungsabstände <sup>[72]</sup>. Die Bindungslänge der Donor-Akzeptor-Wechselwirkung des Aluminiumatoms und dem Sauerstoffatom des THF-Moleküls beträgt  $1.847(2) \text{ \AA}$  und liegt im Bereich literaturbekannter Al-O(THF)-Wechselwirkungen <sup>[10,53,128-130]</sup>. Die endocyclischen Sauerstoffatome (O1 und O1') liegen mit einer trigonal-planaren Geometrie im Zentrum eines formal von Al1, Al2 und Al2' dargestellten Dreiecks (Winkelsumme  $359.2(1)^\circ$ ).



**Abbildung 73:** Kristallstruktur von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF } \mathbf{11}$ , mit eingetragenen Bindungsabständen; die organischen Reste wurden einer besseren Übersichtlichkeit wegen vernachlässigt.

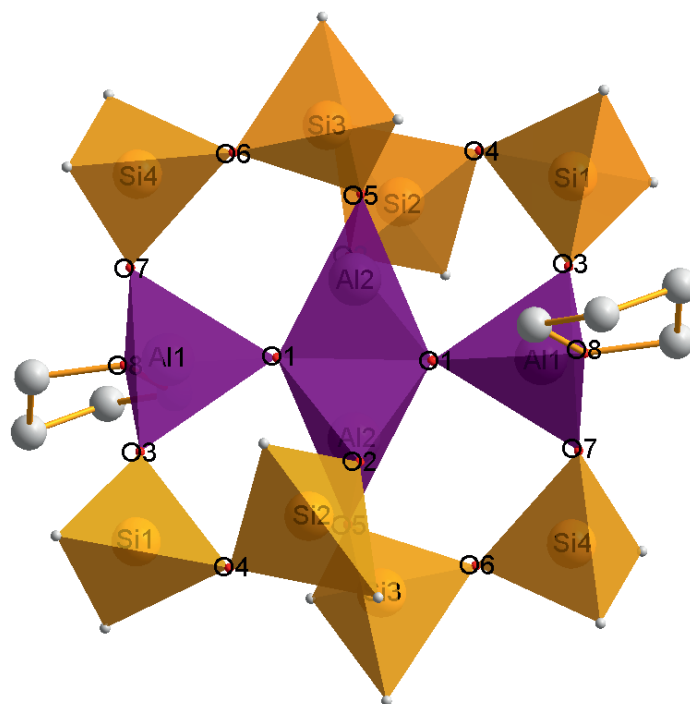
In Abbildung 74 ist die Polyederdarstellung von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF } \mathbf{11}$  gezeigt. Hier ist zu erkennen, dass die beiden Aluminiumatome im zentralen  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -Vierring miteinander kantenverknüpft vorliegen. Alle anderen Tetraeder im Molekül liegen eckenverknüpft vor.



**Abbildung 74:** Polyederdarstellung von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF } \mathbf{11}$ ; zur besseren Übersicht wurden die Phenylringe vernachlässigt.



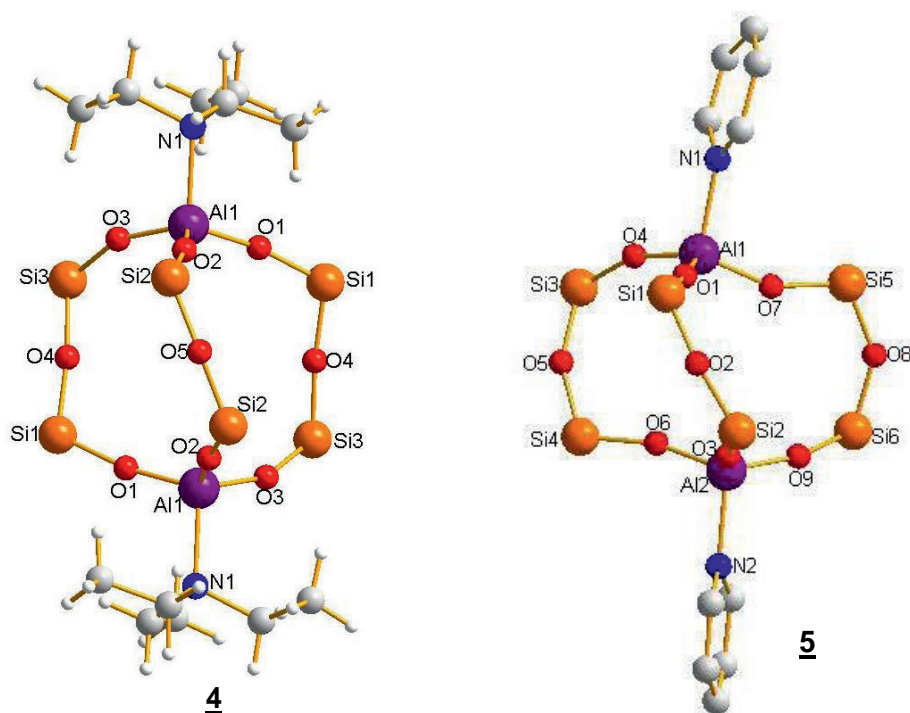
Anhand der eingezeichneten Polyeder in Abbildung 75 ist die räumliche Anordnung der Disiloxaneinheiten oberhalb bzw. unterhalb der  $\text{Al}_4\text{O}_2$ -Ebene deutlich zu erkennen. Entsprechend der räumlichen Anordnungen der Disiloxaneinheiten haben sich die THF-Moleküle in den „freien Ecken“ im Kristall arrangiert.



**Abbildung 75:** Polyederdarstellung von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{ THF}$  **11**; zur besseren Übersicht wurden die Phenylringe vernachlässigt. Die Disiloxaneinheiten arrangieren sich ober- bzw. unterhalb der  $\text{Al}_4\text{O}_2$ -Ebene.

## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde die Reaktivität des bicyclischen Alumosiloxanverbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** gegenüber Lewis-Basen untersucht. Es lassen sich gezielt die an die Aluminiumatome in den Alumosiloxankäfig koordinierenden Diethylethermoleküle durch die stickstoffhaltigen Basen Triethylamin bzw. Pyridin substituieren und die Verbindungen  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** bzw.  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5** entstehen. In beiden Verbindungen bleibt die bicyclische Grundstruktur der Ausgangsverbindung **3** erhalten. Die Reaktion wird bei Raumtemperatur mit einem zweifachen Überschuss der jeweiligen Base in Toluol als Reaktionsmedium durchgeführt. Die Reaktionen erfolgten unter striktem Ausschluss von Wasser. In Abbildung 76 sind die Strukturen der Verbindungen **4** bzw. **5** gezeigt.

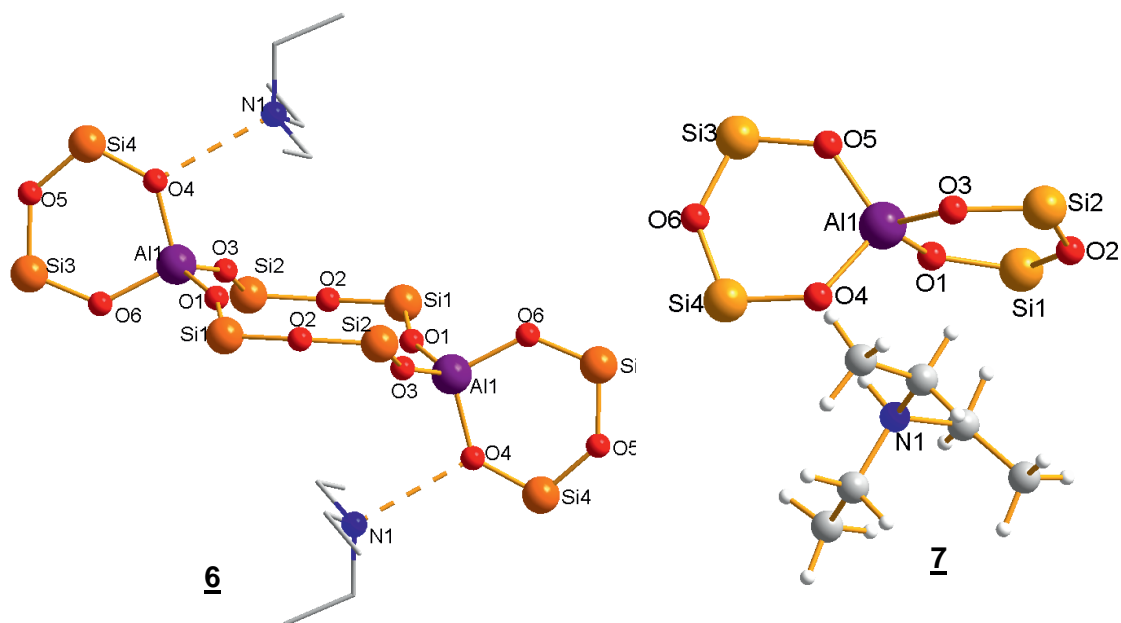


**Abbildung 76:** Molekülstrukturen der Verbindungen  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$  **4** bzw.  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$  **5**. Zur besseren Übersicht ohne den Phenylgruppen an den Si-Atomen bzw. ohne H-Atome am Pyridinring.

Bei Umsetzung von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit Triethylamin in Gegenwart von Spuren von Wasser werden unter Neuordnung der Gerüststruktur von **3** zwei neue Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** und  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7** isoliert, die als Alumosilicate betrachtet

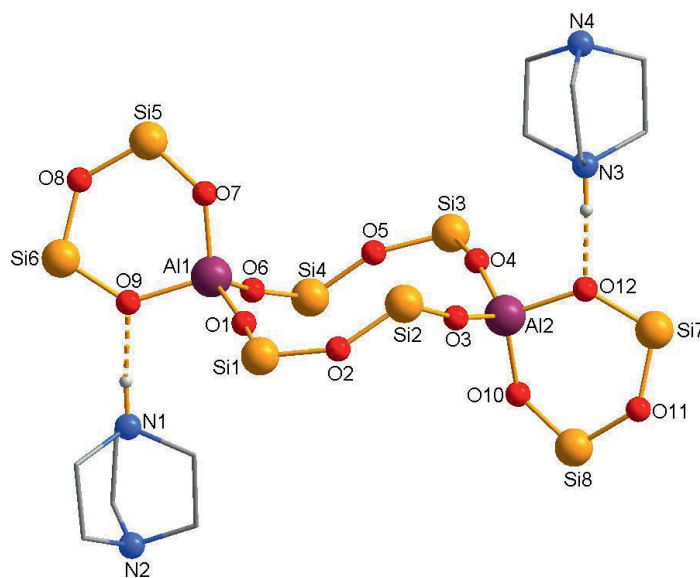
werden können. Während bei mittleren Temperaturen (50-60°C) Verbindung **6** gebildet wird, entsteht unter Rückfluss Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7**. In beiden Reaktionen wird in zweifachem Überschuss des Triethylamins und in Toluol als Reaktionsmedium gearbeitet. Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** stellt eine bispirocyclische Verbindung dar, worin zwei Al-Atome die spirocyclischen Zentren besetzen. Die Al-Atome werden über zwei O-Ph<sub>2</sub>Si-O-Ph<sub>2</sub>Si-O-Einheiten miteinander verbunden, wodurch der zwölfgliedrige mittlere Ring entsteht. An beiden Al-Atomen sind darüber hinaus jeweils eine O-Ph<sub>2</sub>Si-O-Ph<sub>2</sub>Si-OH-Einheit gebunden, die mit dem Al-Atom sechsgliedrige Ringe bilden. An den OH-Gruppen der sechsgliedrigen Ringe ist jeweils über eine Wasserstoffbrückenbindung ein Triethylaminmolekül koordiniert, wodurch die zweifach negative Ladung des Grundgerüsts von Verbindung **6** kompensiert wird (s. Abbildung 77).

Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** stellt die erste sechsgliedrige spirocyclische Alumosilicatverbindung dar. Auch hier nimmt das Al-Atom das spirocyclisch verbrückende Zentrum ein und verbrückt zwei O-SiPh<sub>2</sub>-O-SiPh<sub>2</sub>-OH-Einheiten miteinander. An der OH-Gruppe ist weiterhin ein Triethylaminmolekül koordiniert. Die Strukturen der beiden Verbindungen **6** und **7** sind der Abbildung 77 zu entnehmen.



**Abbildung 77:** Molekülstrukturen der Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$  **6** bzw.  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]$  **7**.

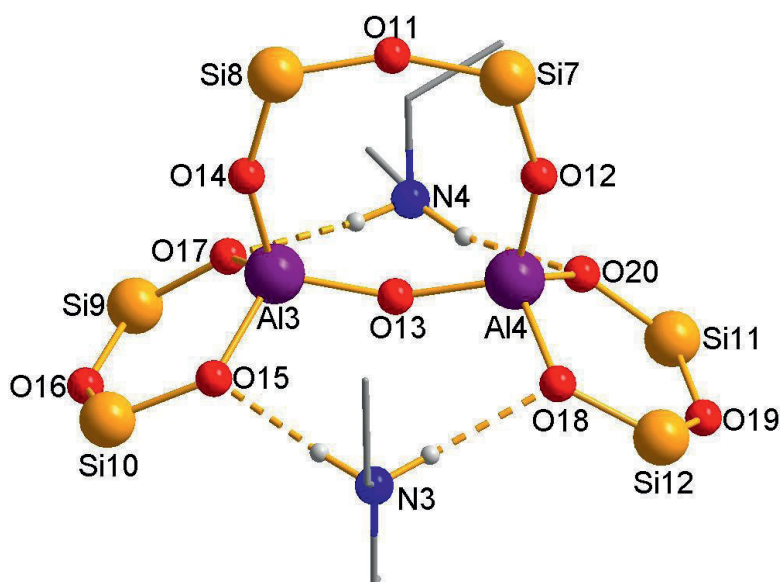
Bei gleichen Reaktionsbedingungen wird durch Reaktion von Verbindung **3** mit der starken Distickstoffbase Diazabicyclo[2,2,2]octan, die eine vergleichbare Protonenaffinität wie das Triethylamin hat ( $PA(N(C_2H_5)_3) = 981.8 \text{ kJ/mol}$ ;  $PA(N(C_2H_4)_3N) = 963.4 \text{ kJ/mol}$  <sup>[60]</sup>), Verbindung  $[(Ph_2SiO)_2O]_2\{Al[(Ph_2SiO)_2OH \cdot N((CH_2)_2)_3N]\}_2$  **8** erhalten. Die Grundstrukturen der Verbindungen **8** und **6** sind gleich aufgebaut. Sie unterscheiden sich lediglich in Basen, die über Wasserstoffbrückenbindungen an das Grundgerüst koordiniert sind. Während in Verbindung **6** Triethylamin koordiniert, erfolgt der Ladungsausgleich in Verbindung  $[(Ph_2SiO)_2O]_2\{Al[(Ph_2SiO)_2OH \cdot N((CH_2)_2)_3N]\}_2$  **8** über zwei Tris(ethylen)diammoniumionen (oder Diaza[2,2,2]bicyclooctan Kationen). In Abbildung 78 ist die Molekülstruktur von **8** zu sehen.



**Abbildung 78:** Molekülstruktur von Verbindung  $[(Ph_2SiO)_2O]_2\{Al[(Ph_2SiO)_2OH \cdot N((CH_2)_2)_3N]\}_2$  **8**. Zur besseren Übersicht sind die Phenylgruppen an den Siliciumatomen und die Wasserstoffatome der Tris(ethylen)diaminmoleküle nicht dargestellt.

Bei Reaktion des Alumosiloxans **3** mit zwei Äquivalenten Diethylamin wird in Gegenwart von Wasser Verbindung  $[(Ph_2Si(OH))_2O]_2Al_2O[(Ph_2SiO)_2O] \cdot 2 HN(CH_2CH_3)_2$  **9** synthetisiert. Mit einer Protonenaffinität von  $952.4 \text{ kJ/mol}$  liegt die Basenstärke von Diethylamin im Bereich der Basenstärke der beiden N-Basen Triethylamin und Diaza[2,2,2]bicyclooctan. Die sterische Raumbeanspruchung hingegen ist bei Diethylamin kleiner im Gegensatz zu den anderen beiden genannten Basen. Das führt dazu, dass zwar auch hier eine bispirocyclische Verbindung entsteht, jedoch mit einem kleineren mittleren Ring. Zwei Al-Atome sind in

Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** über eine O-SiPh<sub>2</sub>-O-SiPh<sub>2</sub>-O-Disiloxaneinheit und einem verbrückenden O-Atom miteinander verbunden, wodurch ein achtgliedriger Ring entsteht, der auch in dem Oligoalumosiloxan **1** zu sehen ist. Die Al-Atome bilden mit jeweils einer weiteren O-SiPh<sub>2</sub>-O-SiPh<sub>2</sub>-OH-Einheit zwei sechsgliedrige Ringe. Insgesamt verfügt Verbindung **9** über zwei OH-Gruppen. Jeweils eine dieser OH-Gruppen und ein weiteres O-Atom der sechsgliedrigen Ringe bilden zwei Wasserstoffbrückenbindungen zu den Diethylaminmolekülen. Zwei Diethylaminmoleküle sind an das Grundgerüst von  $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** koordiniert. Die Molekülstruktur der Verbindung **9** ist Abbildung 79 zu entnehmen.

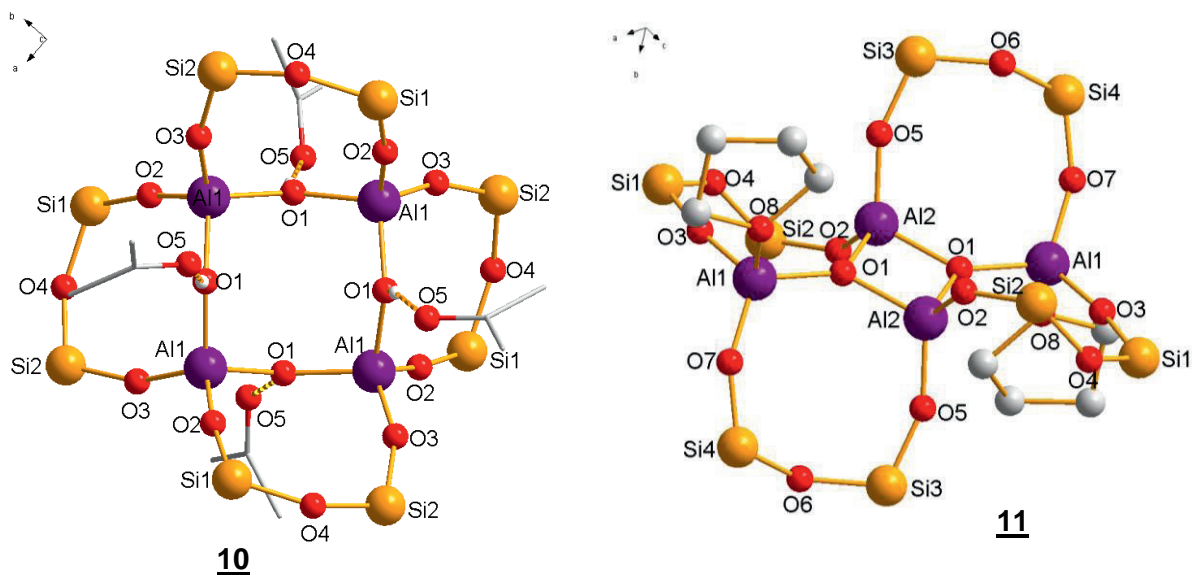


**Abbildung 79:** Molekülstruktur der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9**, ohne Phenylgruppen an den Siliciumatomen und ohne Wasserstoffatome der Ethylgruppen.

Mit Umsetzungen von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit sauerstoffhaltigen Lewis-Basen werden die Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** bzw.  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$  **11** erhalten. Wird Verbindung **3** bei Raumtemperatur in Aceton gerührt, erfolgt eine Umstrukturierung des Grundgerüsts von Ausgangsverbindung  $\text{Al}_2[(\text{SiOPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** zu Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10**, deren Grundgerüst die bereits literaturbekannte Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **1** darstellt. Das

Oligoalumosiloxan  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** besteht aus fünf annelierten achtgliedrigen Ringen mit einem zentralen  $\text{Al}_4(\text{OH})_4$ -achtgliedrigen Ring. Durch Koordinierung von vier Acetonmolekülen an den OH-Gruppen des mittleren Ringes erhält Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** eine  $S_4$ -Symmetrie (siehe Abbildung 80).

In THF wird eine Neuordnung der Startverbindung  $\text{Al}_2[(\text{SiOPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** zu der Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$  **11** beobachtet. In Verbindung **11** liegt ein zentraler  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -Vierring vor, wobei an den beiden O-Atomen jeweils ein weiteres Al-Atom gebunden ist, wodurch die O-Atome eine trigonal-planare Anordnung erhalten. Die endo- und exocyclischen Al-Atome (in Bezug auf den mittleren  $\text{Al}_2\text{O}_2$ -viereckigen Ring) sind weiterhin über  $\text{O-SiPh}_2\text{-O-SiPh}_2\text{-O}$ -Disiloxaneinheiten verbrückt. Insgesamt liegen vier Disiloxaneinheiten in Verbindung **11** vor. Die elektronische Sättigung der beiden aciden exocyclischen Al-Atome erfolgt durch Koordinierung von THF-Molekülen, die sich gut mit den Phenylgruppen an den Si-Atomen arrangieren können. In Abbildung 80 sind die Molekülstrukturen der beiden Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** und  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$  **11** zu sehen.



**Abbildung 80:** Molekülstrukturen der Verbindungen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  **10** und  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{THF}$  **11**. Zur besseren Übersicht ohne Phenylgruppen an den Si-Atomen und ohne H-Atome an den koordinierenden Basen.

Die Grundstruktur von Verbindung **11** ist ebenso bereits literaturbekannt. Bei Umsetzung der Alumopolysiloxanverbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **1** mit Hexamethyldisilazan bzw. mit dem Monochloralan  $\text{H}_2\text{AlCl} \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$  wird die Grundstruktur von Verbindung **11** erhalten, lediglich die stabilisierenden Basen sind das Pyridin- bzw. das N-Methylpiperidinmolekül. Somit lässt sich ein Gleichgewicht zwischen den Alumosiloxanen  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **1** und **3** erkennen. Umsetzungen von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** mit Sauerstoffhaltigen Lewis-Basen führen zu Verbindungen, die eine gleiche Gerüststruktur haben, wie Produkte, die bereits bei Umsetzungen von Verbindung **1** teilweise gebildet werden.

Wie gesehen, zeigt das Alumopolysiloxan  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** ein großes reaktives Spektrum, so dass eine Fortführung dieser „Chemie“ sicherlich weitere interessante Reaktionen, Verbindungen und Molekülstrukturen verspricht. Neben weiteren einfachen Aminen könnten Untersuchungen zu der Reaktivität von **3** mit Diaminen durchgeführt werden. Es liegt nahe, dass auch hier Supramolekulare Verbindungen erhalten werden könnten. Verbindung **3** und seine Derivate könnten auf Grund der Lewis-Säure-Lewis-Base-Wechselwirkungen mit dem Al-Atom als „Wirt“-Molekül in „host-guest“-Reaktionen fungieren. Die Verwendung der hier erhaltenen Verbindungen als Precursorverbindungen für weitere Alumosiloxane oder Polyalumosiloxane wäre ebenso denkbar.

## 5. Experimenteller Teil

Die Reaktionen wurden an einer modifizierten Stock'schen Hochvakuumsapparatur durchgeführt. Es wurde unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit und mit über  $\text{CaCl}_2$ , sowie Phosphorpentoxid (Sicapent) getrocknetem Stickstoff als Inertgas gearbeitet. Die in den Versuchen verwendeten Lösungsmittel (Toluol, Diethylether, Aceton, THF) wurden durch Destillation gereinigt und über gepresstem Natriumdraht in Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

Die aufgenommenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer AC200F der Fa. Bruker durchgeführt. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden mit Hilfe Inept Pulsfrequenz an einem NMR-Spektrometer AC200P der Fa. Bruker aufgenommen. Die Messungen der NMR-Spektren erfolgten mit einem Volumenanteil  $\text{C}_6\text{D}_6$  von etwa 5%. TMS diente als interner Standard.

Eichungen und Messfrequenzen:

$^1\text{H}$ -NMR:

Messfrequenz: 39,7 MHz

Standard Benzol: 7,15 ppm

$^{13}\text{C}$ -NMR:

Messfrequenz: 50,32 MHz

Standard Benzol: 128 ppm

$^{29}\text{Si}$ -NMR:

Messfrequenz: 200,13 MHz

Die IR-Spektren wurden an einem FT-IR Spektrometer Varian 2000 unter Verwendung einer Spiegeleinheit für diffuse Reflexion aufgenommen.

Die C-, H-, N-Analysen erfolgten mit einem CHN-900 Elemental Analysator der Firma Leco Corporation (St. Joseph, Mi, USA).

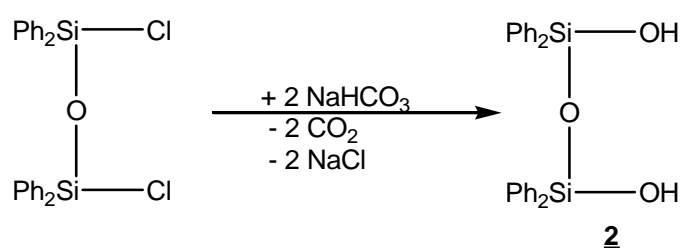
Mit einem Image Plate Diffraktometer der Firma Stoe (IPDS I) wurden die Daten der Strukturanalysen erstellt und mit Hilfe der Programme SHELXS-86,97<sup>[135,136]</sup> und SHELXL-93,97<sup>[137]</sup> die Molekülstrukturen bestimmt. Die Darstellung der Strukturen erfolgte mit dem Programm Diamond 3<sup>[116]</sup>.



Erworbene Chemikalien:

- Tris(ethylen)diamin, 98 % (CAS: 280-57-9, Aldrich)
- Triethylamin,  $\geq 99.5\%$ , CAS: 121-44-8, Aldrich
- Pyridin, anhydrous, 99.8% , CAS: 110-86-1
- Aceton, ACS reagent,  $\geq 99.5\%$ , CAS: 67-64-1
- NaOtBu 97% CAS: 865-48-5.

## 5. 1 Darstellung von $[\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})]_2\text{O}$ 2



### Versuchsdurchführung:

In 100 ml eines 1:1-Gemisches aus Aceton und Toluol werden 11,253 g (0,134 mol)  $\text{NaHCO}_3$  bei 50 °C vorgelegt. Innerhalb von 40 Minuten werden hierzu 20,160 g (0,0447 mol) Dichlordisiloxandiol in 40 ml Aceton zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird der Reaktionsansatz weitere 20 min zum Rückfluss erhitzt und anschließend weitere 12 h bei RT gerührt. Der gebildete  $\text{NaCl}$ -Niederschlag wird abfiltriert, das Produkt wird als weißer Feststoff aus dem Filtrat isoliert. (Molmasse: 414,60 g/mol).

**Ausbeute:** 17,57 g (42,378 mmol; 95 %)

$M(\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{O}_3) = 414.61 \text{ g/mol g/mol}$

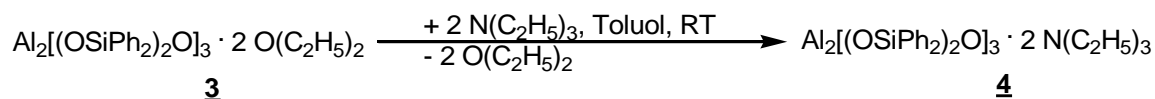
$^1\text{H-NMR}$ : 4,10 (2 H, b, OH); 7.20 – 7.56 (20 H, m,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) <sup>[99]</sup>

$^{29}\text{Si-NMR}$ : -36.0 ppm <sup>[99]</sup>

**C,H-Analyse** für  $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Si}_2\text{O}_3$ : berechnet: C, 69,53%; H, 5,35%.

gefunden: C, 72,28%; H, 4,71%.

## 5.2 Darstellung von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ 4



### Versuchsdurchführung:

In 10 ml Toluol werden 0,304 g (0,2111 mmol)  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  3 Kristalle unter Erwärmen gelöst und vorgelegt. Hierzu werden unter Rühren 0,1 ml Triethylamin zugegeben, wobei die Reaktionslösung einen „Gelbstich“ erhält. Nach beendeter Zugabe fällt ein weißer Feststoff aus. Der Ansatz wird weitere 2 Stunden bei RT gerührt. Anschließend wird der weiße Feststoff abfiltriert und i. Vak. ( $10^{-2}$  Torr) getrocknet. Reinigung durch Umkristallisation aus Toluol, Erhalt farbloser, rautenförmiger Kristalle.

**Ausbeute:** 0,240 g (0,1606 mmol; 76 % d. Th.).

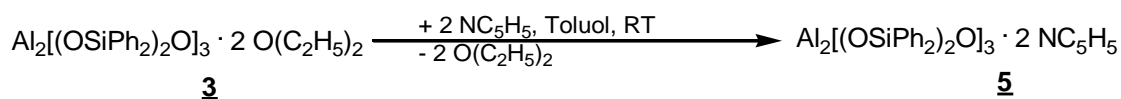
$M(\text{C}_{84}\text{H}_{90}\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_9\text{N}_2) = 1494,08 \text{ g/mol}$ .

$^1\text{H-NMR}$ : 0.92 ppm (t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.36 ppm (q,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); 6.94-7.11 ppm (H-Phenyl)

$^{13}\text{C-NMR}$ : 135.2, 135.5 ppm (o-C-Phenyl), 138.9 ppm (Si-C-Phenyl)

$^{29}\text{Si-NMR}$ : -47.4 ppm.

## 5.3 Darstellung von $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5$ 5



### Versuchsdurchführung:

In 20 ml Toluol werden 0,509 g (0,3535 mmol)  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  3 unter Erwärmen gelöst und vorgelegt. Hierzu werden unter Rühren 0,114 ml (1,4139 mmol) frisch destilliertes Pyridin getropft. Der Ansatz wird 2 Stunden bei RT gerührt. Es fällt ein weißer Niederschlag aus. Anschließend wird der weiße Feststoff abfiltriert und i. Vak. ( $10^{-2}$  Torr) getrocknet. Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Toluol.

**Ausbeute:** 0,247 g (0,1651 mmol; 48 % d. Th.).

$M(\text{C}_{82}\text{H}_{70}\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_9\text{N}_2 \cdot \frac{1}{2} \text{C}_7\text{H}_8) = 1495,97 \text{ g/mol}$ .

$^1\text{H-NMR}$ : 7.72 ppm (p-H-Pyridin); 6.97-7.16 ppm (H-Phenyl)

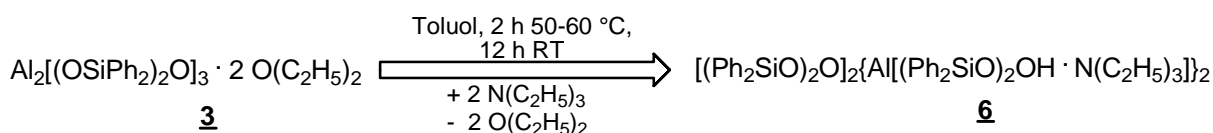
$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$ : 124.9 ppm (C-Pyridin); 127.4-139.1 (C-Phenyl); 147.0 ppm (Pyridin)

$^{29}\text{Si-NMR}$ : -48.1 ppm

**C,H,N-Analyse** für  $\text{C}_{82}\text{H}_{70}\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_9\text{Si}_6$ : berechnet: C, 67.93%; H, 4.87%; N, 1.93%.

gefunden: C, 68.49%; H, 4.53%; N, 2.12%.

#### 5.4 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2$ **6**



#### Versuchsdurchführung:

In 20 ml Toluol werden 0,4 g (0,2778 mmol)  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** unter Erwärmen gelöst. Hierzu werden nach Zugabe von 0,1 ml Triethylamin fünf Tropfen (Pasteur Pipette) destilliertes Wasser getropft. Der Reaktionsansatz wird 1 h bei 50-60 °C gerührt. Nach 12 Stunden entstehen bei RT farblose Kristalle.

**Ausbeute:** 0,302g (0,1583mmol; 57% d. Th.)

$M(\text{C}_{108}\text{H}_{112}\text{Si}_8\text{Al}_2\text{O}_{12}\text{N}_2) = 1908,68 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ : 0.47 ppm (t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.24 ppm (q,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); 6.89-7.21 ppm (H-Phenyl)

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$ : 7.92 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); 44.91 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); 128.1 ppm (p-C-Phenyl), 135.0 ppm (o-C-Phenyl), 140.5 ppm (Si-C-Phenyl)

$^{29}\text{Si-NMR}$ : -39.3, -53.6 ppm

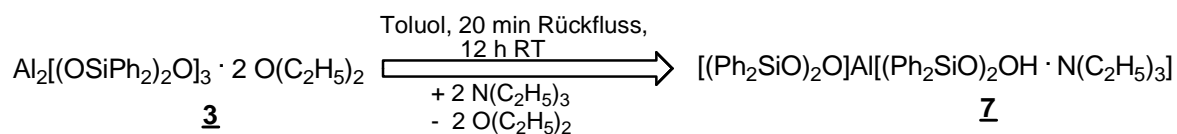
**C,H,N-Analyse** für  $\text{C}_{108}\text{H}_{112}\text{Si}_8\text{Al}_2\text{O}_{12}\text{N}_2$ : berechnet: C, 67.96%; H, 5.91%; N, 1.47%.

gefunden: C, 67.83%; H, 6.22%; N, 1.54%.

**IR-Spektroskopie** [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2720  $[(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+$

3323 und 3460 Wasser und N-H – Valenzschwingung.

## 5.5 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$ **7**



### Versuchsdurchführung:

Zu 0,463 g (0,3215 mmol)  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** gelöst in 15 ml Toluol werden unter Rühren 0,09 ml (0,6431 mmol) Triethylamin und 2 Tropfen destilliertes Wasser (Pasteur-Pipette) getropft. Der Ansatz wird 20 min zum Rückfluss erhitzt, danach wird 2 h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird unter reduziertem Druck bis auf die Hälfte ihres Ausgangsvolumnes eingeeengt. Nach 12 h bei RT werden farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0,236 g (0,2475mmol; 77 %).

$M(\text{C}_{54}\text{H}_{55}\text{Si}_4\text{AlO}_6\text{N}) = 953,35 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ : 0.92 ppm (t,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); 2.43 ppm (q,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); 6.96-7.36 ppm (H-Phenyl)

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$ : 8.16 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ); 128.2 ppm (p-C-Phenyl), 135.1 ppm (o-C-Phenyl), 140.5 ppm (Si-C-Phenyl)

$^{29}\text{Si-NMR}$ : -35.7 ppm, -39.2, -53.3 ppm

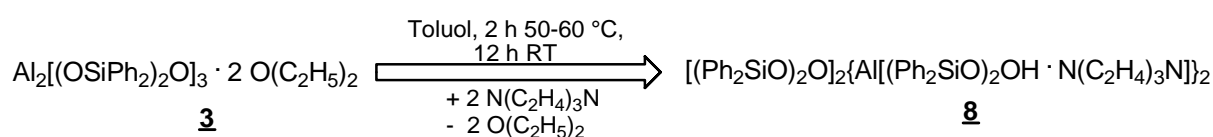
**C,H,N-Analyse** für  $\text{C}_{54}\text{H}_{55}\text{Si}_4\text{AlO}_6\text{N}$ : berechnet: C, 67.96%; H, 5.91%; N, 1.47%.

gefunden: C, 67.18%; H, 5.98%; N, 1.60%.

**IR-Spektroskopie** [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2720.58 N-H-Valenzschwingung

1475.95 N-H-Deformationsschwingung.

## 5.6 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$ **8**



### Versuchsdurchführung:

Zu 0,503 g (34.93 mmol) von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** in 20 ml Toluol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,2 g Tris(ethylen)diamin und vier Tropfen Wasser (Pasteur-Pipette) gegeben. Der Reaktionsansatz wird zwei Stunden bei 50-60°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung auf die Hälfte ihres Ausgangsvolumens reduziert. Bei 4 °C werden wenige Kristalle von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2$  **8** erhalten.

Ausbeute: 0,29 g (43 % d. Th.)

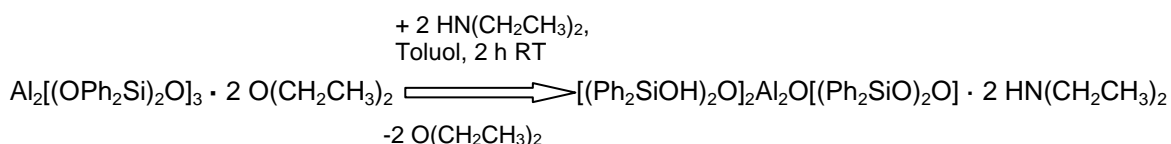
$M(\text{C}_{108}\text{H}_{106}\text{Si}_8\text{O}_{11}\text{Al}_2\text{N}_4) = 1914,70 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ : 2.41 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 7.05-7.24 ppm (H-Phenyl)

$^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$ : 125.5-137.6 ppm (C-Phenyl)

$^{29}\text{Si-NMR}$ : -35.9 ppm, -36.8, -51.3 ppm.

## 5.7 Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ **9**



### Versuchsdurchführung:

Zu 0,495 g (0,3438 mmol) von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** in 15 ml Toluol werden unter Rühren 15 ml Diethylamin und drei Tropfen destilliertes Wasser (Pasteurpipette) getropft und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die gelbliche Reaktionslösung wird anschließend bis zur Trockne eingeeengt und in 5 ml Toluol unter Erwärmen gelöst. Nach 12 Stunden werden bei 4 °C farblose Kristalle von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **9** erhalten.

**Ausbeute:** 0,116 g (0,1306 mmol; 38 % d. Th.)

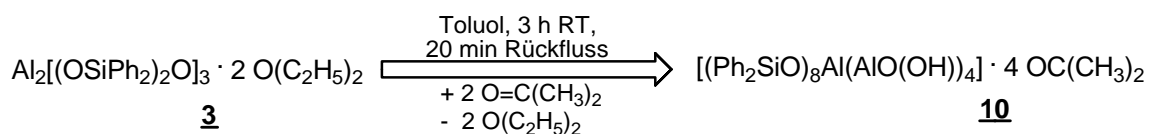
$M(\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{A}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{Si}_4) = 889,23 \text{ g/mol}$

<sup>1</sup>H-NMR: 1.12 ppm (t, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N); 3.25 ppm (q, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N); 6.96-7.17 ppm (H-Phenyl)

<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR: 11.38 ppm (s, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N); 125.6-135.4 ppm (C-Phenyl)

<sup>29</sup>Si-NMR: -35.9 ppm, -47.5 ppm.

## 5.8 Darstellung von [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO(OH))<sub>4</sub>] · 4 OC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 10



### Versuchsdurchführung:

In 12 ml Aceton und 10 ml Toluol werden 0,25 g (0,1736 mmol) Al<sub>2</sub>[(OSiPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O]<sub>3</sub> · 2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 3 Kristalle unter Erwärmen gelöst und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz bei vermindertem Druck auf die Hälfte ihres Ausgangsvolumens reduziert. Nach 12 h bei RT werden farblose Kristalle erhalten.

**Ausbeute:** 0,117 g (0,0573 mmol; 33 % d. Th.)

M (C<sub>108</sub>H<sub>108</sub>Si<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>20</sub>) = 2058,58 g/mol

<sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR: 27.9 ppm (CH<sub>3</sub>-Aceton); 212,7 ppm (sp<sup>2</sup>-C-Aceton); 127.15-139.5 (Phenyl)

<sup>29</sup>Si-NMR: -45.6 ppm

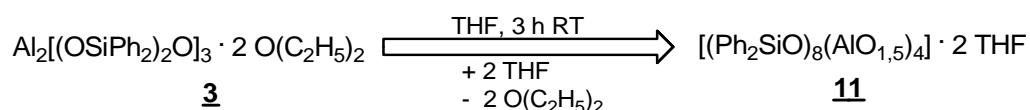
**C,H,N-Analyse** für (C<sub>108</sub>H<sub>108</sub>Si<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>20</sub>): berechnet: C, 63.01 %; H, 5.29%

gefunden: C, 69.59%; H, 4.54%.

Die berechneten und gefundenen Werte für die C- und H-Atome der Elementaranalyse weichen stark voneinander ab.

**IR-Spektroskopie [cm<sup>-1</sup>]:** 1689 cm<sup>-1</sup> C=O (Keto).

## 5.9 Darstellung von [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO<sub>1,5</sub>)<sub>4</sub>] · 2 THF 11



Versuchsdurchführung:

Zu der Lösung aus 0,501 g (0,3479 mmol)  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  **3** in 10 ml Toluol werden 0,12 ml THF zugetropft und 2 h bei RT gerührt. Nach Einengen des Reaktionsansatzes bei reduziertem Druck auf die Hälfte seines Ausgangsvolumens werden nach 12 Stunden bei RT farblose Kristalle erhalten.

Ausbeute: 0,319 g (0,1531 mmol; 44% d. Th.).

$\text{C}_{112}\text{H}_{120}\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{18}$  (Molmasse: 2086,72 g/mol)

**$^1\text{H-NMR}$** : 3.3 ppm (THF); 6.96-7.22 ppm (Phenyl)

**$^{13}\text{C-NMR}$** : 26.2 ppm (THF); 68.22 ppm (THF); 127.9, 128.4, 128.9 (C-Phenyl)

**$^{29}\text{Si-NMR}$** : -47.5 ppm

**C,H-Analyse** für  $\text{C}_{112}\text{H}_{120}\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{18}$ : berechnet: C, 64,57%; H, 5,00%.

gefunden: C, 64,38%; H, 5,34%.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, de Gruyter: Berlin u.a. **1995**.
- [2] Riedel, R.; Janiak, C. *Anorganische Chemie*, de Gruyter: Berlin u.a. **2002**.
- [3] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Elsevier Ltd. (Butterworth Heinemann) **2006**.
- [4] Barth, J. A. *Z. anorg. Allg. Chem.* **1987**, *548*, 193.
- [5] Müller, U. *Anorganische Sturkturchemie*, B. G. Teubner: Stuttgart **1996**.
- [6] Huheey, J.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L. *Anorganische Chemie*, de Gruyter: Berlin u.a. **1995**.
- [7] Budd, P. M.; Makhseed, S. M.; Ghanem, B. S.; Msayib, K. J.; Tattershall, C. E.; McKeown, N. B. *materials today* **2004**, 40.
- [8] Schüth, F.; Schmidt, W. *Adv. Eng. Mater.* **2002**, *4*, 269.
- [9] Ihlein, G.; Junges, B.; Junges, U.; Laeri, F.; Schüth, F.; Vietze, U. *Appl. Organometal. Chem.* **1998**, *12*, 305.
- [10] Klemp, A.; Hatop, H.; Roesky, H.W.; Schmidt, H.-G.; Noltemeyer, M. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5832.
- [11] Murugavel, R.; Chandrasekhar, V.; Roesky, H. W. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183.
- [12] Lovat, S.; Mba, M.; Abbenhuis, H. C. L.; Vogt, D.; Zonta, C.; Licini, G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4724.
- [13] Cordes, D. B.; Lickiss, P. D.; Rataboul, F. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2081.
- [14] Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Weller, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7288.
- [15] Feher, F. J.; Weller, K. J.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9686.
- [16] Feher, F. J.; Weller, K. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 2638.
- [17] Ritter, U.; Winkhofer, N.; Murugavel, R.; Voigt, A.; Stalke, D.; Roesky, H. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8580.
- [18] a) Montero, M. L.; Voigt, A.; Teichert, M.; Usón, I.; Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2504; b) Montero, M. L.; Voigt, A.; Teichert, M.; Usón, I.; Roesky, H. W. *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2761.
- [19] Skowronska-Ptasinska, M. D.; Duchateau, R.; van Santen, R. A.; Yap, G. P. A. *Organometallics* **2001**, *20*, 3519.
- [20] Skowronska-Ptasinska, M. D.; Duchateau, R.; van Santen, R. A.; Yap, G. P. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *1*, 133.
- [21] Edelman, F. T.; Gun'ko, Y. K.; Giessman, S.; Olbrich, F. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 210.



- [22] Duchateau, R.; Harmsen, R. J.; Abbenhuis, H. C. L.; van Santen, R. A.; Meetsma, A.; Thiele, S. K. H.; Kranenburg, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3130.
- [23] Feher, F. J.; Phillips, S. H. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *521*, 401.
- [24] Gerritsen, G.; Duchateau, R.; van Santen, R. A.; Yap, G.P.A. *Organometallics* **2003**, *22*, 100.
- [25] Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Weller, K. J. *Polyhedron* **1993**, *12*, 591.
- [26] Lautenschläger, H.; *Kosmetische Praxis* **2010**, *6*, 12.
- [27] Ackermann, J.; Damrath, V.; *Chemie in unserer Zeit* **1989**, *3*, 86.
- [28] Schmidbauer, H. *Angew. Chem.* **1965**, *5*, 206.
- [29] Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 663.
- [30] Turro, N. J. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 637.
- [31] Jones, C.W.; *Science* **2003**, 439.
- [32] Feher, F. J.; Budzichowski, T. A. *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239.
- [33] Struchkov, Y. T.; Lindeman, S. V. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 488.
- [34] Shakir, M.; Roesky, H. W. *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* **1994**, *13*, 93.
- [35] Abrahams, I.; Motevalli, M.; Shah, S. A.; Sullivan, A. C. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, 99.
- [36] Duchateau, R. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525.
- [37] Feher, F. J.; Newman, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1931.
- [38] Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Rahimian, K.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3859.
- [39] Feher, F. J.; Newman, D. A.; Walzer, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741.
- [40] Hambley, T. H.; Maschmeyer, T.; Masters, A. F. *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, *6*, 253.
- [41] Feher, F. J.; Budzichowski, T. A.; Blanski, R. L.; Weller, K. J.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1991**, *10*, 2526.
- [42] Brown, S. S.; Kendrick, T. C., McVie, J. Thomas, D. R. *Silicones in Comprehensive Organometallic Chemistry II*, ed. A. G. Davies, Pergamon, Oxford, **1995**, Vol.2.
- [43] Veith, M.; Rammo, A.; Huppert, J.; David, J. C. R. *Chimie* **2003**, *6*, 117.
- [44] Noll, W. *Chemie und Technologie der Silicone*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. **1960**.
- [45] Cundy, C. S.; Cox, P. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 1.
- [46] Lorenz, V.; Blaurock S.; Görls, H.; Edelman, F. T. *Organometallics* **2006**, *25*, 5922.
- [47] a) Montero, M. L.; Uson, I.; Roesky, H. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2103; b) Montero, M. L.; Uson, I.; Roesky, H. W. *Angew. Chem.* **1994**, *105*, 2198.

- [48] Murugavel, R.; Walawalkar, M. G.; Dan, M.; Roesky, H. W.; Rao, C. N. R. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 763.
- [49] Bonamico, M. *Chem. Commun.* **1966**, *5*, 135.
- [50] Ercolani, C.; Camilli, A.; Sartori, G. *J. Chem. Soc.* **1966**, *A*, 606.
- [51] Bonamico, M.; Dessy, G. *Inorg. Phys. Theor., J. Chem. Soc.* **1968**, *A*, 291.
- [52] McMahon, C. N.; Obrey, S. J.; Keys, A.; Bott, S. G.; Barron, A. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2151.
- [53] Gun'ko, Y. K.; Reilly, R.; Kessler, V. G. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 528.
- [54] Veith, M.; Faber, S.; Wolfanger, H.; Huch, V. *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 381.
- [55] a) Veith, M.; Jarzyk, M.; Huch, V. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 140; b) Veith, M.; Jarzyk, M.; Huch, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 117.
- [56] Veith, M. *Adv. Organomet. Chem.* **2006**, *54*, 49.
- [57] a) Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 109; b) Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 105.
- [58] Veith, M.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements* **1997**, *124*, 213.
- [59] Veith, M.; Rammo, A.; Jarczyk, M.; Huch, V. *Monatshefte für Chemie* **1999**, *130*, 15.
- [60] Hunter, E. P. L.; Lias, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **1998**, 413.
- [61] Veith, M. *ChemInform* **2007**, *38*, i.
- [62] Hreleva-Carparrotti, H. *Dissertation*, Universität des Saarlandes: Saarbrücken, **2006**.
- [63] Veith, M.; Hreleva, H.; Biegler, J.; Huch, V.; Rammo, A. *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the related elements* **2004**, *179*, 651.
- [64] Veith, M.; Carparrotti, H.; Huch, V. *Organometallics* **2010**, *29*, 5269.
- [65] Kolano, D. *Dissertation*, Universität des Saarlandes: Saarbrücken, **2011**.
- [66] Veith, M.; Kolano, D.; Huch, V.; Sutter, J. P. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1922.
- [67] Suhm, M. *Vierteljahrsschr. Naturforsch. Gesellsch. Zürich* **1997**, *142*, 133.
- [68] Lehn, J.-M. *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67*, 249.
- [69] Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry* VCH, **1995**, 2.
- [70] Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484.
- [71] Kimizuka, N. *Adv. Polym. Sci.* **2008**, *219*, 1.
- [72] Veith, M.; Rammo, A.; Huch, V.; Biegler, J. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2007**, *633*, 246.
- [73] Veith, M.; Kolano, D.; Kirs, T.; Huch, V. *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 1074.
- [74] Veith, M.; Hreleva-Carparrotti, H.; Huch, V. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2784.
- [75] Veith, M.; Hreleva, H.; Gasthauer, M.; Rammo, A.; Huch, V. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2006**, *632*, 985.
- [76] Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 877.

- [77] Krishnamurty, S.; Roy, R. K.; Vetrivel, R.; Iwata, S.; Pal, S. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 7253.
- [78] Puskar, L.; Tomlins, K.; Duncombe, B.; Cox, H.; Stace, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7559.
- [79] Veith, M.; Smail, H.; Huch, V. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2008**, *634*, 2867.
- [80] Smail, H. *Dissertation*, Universität des Saarlandes: Saarbrücken, **2008**.
- [81] Hossain, M.A.; Hursthouse, M.B.; Mazid, M.A.; Sullivan, A.C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1305.
- [82] Hossain, M.A.; Hursthouse, M.B.; Ibrahim, A.; Mazid, M.A.; Sullivan, A.C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2347.
- [83] Laermann, B.; Lazell, M.; Motevalli, M.; Sullivan, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1263.
- [84] Abbenhuis, H. C. L.; Vorstenbosch, M. L. W.; van Santen, R. A.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6431.
- [85] Davies, R. P.; Less, R. J.; Lickiss, P. D.; Robertson, K.; White, A. J. P. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9958.
- [86] Hoebbel, D.; Nacken, M.; Schmidt, H.; Huch, V. Veith, M. *J. Mat. Chem.* **1998**, *1*; 171.
- [87] Hursthouse, M. B.; Mazid, M. A.; Motevalli, M.; Sanganee, M.; Sullivan, A. C. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C43.
- [88] Motevalli, M.; Shah, D.; Shah, S. A. A.; Sullivan, A. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2427.
- [89] Adrianov, K. A.; Kurasheva, N. A.; Kuteinikova, L. I. *Bull. Acad. Sci. USSR* **1977**, *26*, 2150.
- [90] Hursthouse, M. B.; Hossain, M. A. *Polyhedron* **1984**, *3*, 95.
- [91] Veith, M.; Rammo, A.; Huch, V. *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **2009**, *635*, 1110.
- [92] Sahin, F. *Dipolomarbeit*, Universität des Saarlandes: Saarbrücken, **2006**.
- [93] Darr, J. A.; Drake, S. R.; Williams, D. J.; Slawin, A. M. Z. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 866.
- [94] O'Dowd, A.T.; Spalding, T.R.; Ferguson, G.; Gallagher, J.F.; Reed, D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1816.
- [95] Veith, M.; Vogelgesang, H.; Huch, V. *Organometallics* **2002**, *21*, 380.
- [96] King, L.; Sullivan, A. C. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 19.
- [97] Beckmann, J.; Jurkschat, K. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *267*, 267.
- [98] Pawlenko, S. Silanole, 135.

- [99] Behbehani, H.; Brisdon, B. J.; Mahon, M. F.; Molloy, K. C. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *463*, 41.
- [100] Jones, J.B. *Acta Crystallogr.* **1968**, *B24*, 355.
- [101] Perrin, D.D.; Dempsey, B.; Serjeant E.P. (Eds.) *pKa Prediction of Organic Acids and Bases*, Chapman & Hall, London, **1981**, 130.
- [102] Su, W.; Kim, Y.; Ellern, A.; Guzei, I. A.; Verkade, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13727.
- [103] Glidewell, C.; Liles, D. C. *Acta Crystallogr., Sect B* **1978**, *34*, 124.
- [104] Wallawalker, M. G.; Roesky, H. W.; Murugavel, R. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 117.
- [105] Barron, A. R. *Comments Inorg. Chem.* **1993**, *14*, 123.
- [106] Roesky, H. W.; Walawalker, M. G.; Murugavel, R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 201.
- [107] Lehn, J.-M. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91.
- [108] Casey, W. H.; Olmstead, M. M.; Phillips, B. L. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4888.
- [109] Schmitt, W.; Baissa, E.; Mandel, A.; Anson, C. E.; Powell, A. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3578.
- [110] Yang, Y.; Chan, T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 402.
- [111] Murugavel, R.; Kuppuswamy, S. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3869.
- [112] Ward, D. E., Gai, Y. *Tetrahedron Letters* **1992**, *33*, 1851.
- [113] Wipf, P.; Lim, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1068.
- [114] Shlover, V.E.; Struchkov, Y.T.; Levitskii, M.M.; Zhdanov, A.A. *Zh. Strukt. Khim.* **1986**, *27*, 129.
- [115] Krempner, C.; Reinke, H.; Weichert, K. *Organometallics* **2007**, *26* 1386.
- [116] K. Brandenburg, Diamond Version 3.1d, Crystal and Molecular Structure Visualization, Copyright Crystal Impact GbR, **1997-2006**.
- [117] Tacke, R.; Burschka, C.; Heermann, J.; Richter, I.; Wagner, B.; Willeke, R. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *9*, 2211.
- [118] Tomlins, P. E.; Lydon, J. E.; Akrigg, D.; Sheldrick, B. *Acta Cryst.* **1985**, *C41*, 292.
- [119] Hossain, M. A.; Hursthouse, M. B.; Malik, K. M. A. *Acta Cryst.* 1979, *B35*, 522.
- [120] a) Ovchinnikov, Y. E.; Shklover, V. E.; Struchkov, Y. T.; Lavrukhin, B. D.; Astapova, T. V.; Zhdanov, A. A. *J. Struc. Chem.* **1986**, *27*, 120; b) Ovchinnikov, Y. E.; Shklover, V. E.; Struchkov, Y. T.; Lavrukhin, B. D.; Astapova, T. V.; Zhdanov, A. A. *Zhur. Struk. Khim.* **1986**, *27*, 134.
- [121] Latscha, H. P.; Kazmaier, U.; Klein, H. A. *Organische Chemie* Springer: Berlin u.a. **2002**.
- [122] Hänssgen, D.; Eicher, T. *Chemie für Pharmazeuten und Naturwissenschaftler* Gustav Fischer Stuttgart u.a. **1997**.

- [123] Shchegolikhina, O. I.; Pozdnyakova, Y. A.; Molodtsova, Y. A.; Korkin, S. D.; Bukalov, S. S.; Leites, L. A.; Lyssenko, K. A.; Peregudov, A. S.; Auner, N.; Katsoulis, D. E. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6892.
- [124] Valle, G.C.; Bombi, G.G.; Corain, B.; Favarato, M.; Zatta, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1513.
- [125] Csöreg, I.; Brehmer, T.; Nitsche, S. I.; Seichter, W.; Weber, E. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* **2003**, *47*, 113.
- [126] Weber, E.; Seichter, W.; Skobridis, K.; Alivertis, D.; Theodorou, V.; Bombicz, P.; Csöreg, I. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.* **2006**, *55*, 131.
- [127] Draffin, S.P.; Duggan, P.J.; Fallon, G.D. *Acta Crystallogr.* **2004**, *E60*, o1520.
- [128] Obrey, S.J.; Bott, S.G.; Barron, A.R. *Organometallics* **2001**, *20*, 5119.
- [129] Zhu, H.; Chen, E.Y.-X. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1481.
- [130] Pietryga, J.M.; Gorden, J.D.; Macdonald, C.L.B.; Voigt, A.; Wiacek, R.J.; Cowley, A.H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7713.
- [131] Veith, M.; Sahin, F.; Rammo, A.; Huch, V. *Comptes rendus chimie* **2009**, *12*, 1181.
- [132] Hursthouse, M. B.; Motevalli, M.; Sanganee, M.; Sullivan, A. C. *J. Chem. Soc.; Chem. Comm.* **1991**, *24*, 1709.
- [133] Lazell, M.; Motevalli, M.; Shah, S. A. A.; Simon, C. K. S.; Sullivan, A. C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1449.
- [134] Smith, J. V. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 149.
- [135] Sheldrick, G. *Programm for Crystal Structure Determination, Version SHELXL86*, Göttingen, **1990**
- [136] Sheldrick, G. *Programm for Crystal Structure Determination, Version SHELXL97*, Göttingen, **1990**
- [137] Sheldrick, G. *Programm for Crystal Structure Determination, Version SHELXL93*, Göttingen, **1990**
- [138] <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/ionenaustauscher/ionenaustauscher.htm>

## 7. Anhang

### 7.1 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $Al_2[(OSiPh_2)_2O]_3 \cdot 2 N(CH_2CH_3)_3$ 4

**Tabelle 22:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für  $Al_2[(OSiPh_2)_2O]_3 \cdot 2 N(CH_2CH_3)_3$  4 (sh2722)

Identifikationscode	sh2722		
Summenformel	C84 H90 Al2 N2 O9 Si6		
Molmasse [g/mol]	1494.08		
Messtemperatur [K]	173(2)		
Wellenlänge [Å]	0.71073		
Kristallsystem	Monoclinic		
Raumgruppe	C2/c		
Gitterkonstanten	a = 25.3630(7) Å	a = 90°.	
	b = 14.5394(3) Å	b = 114.818(2)°.	
	c = 23.3481(7) Å	g = 90°.	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	7814.7(4)		
Anzahl der Formeleinheiten Z	4		
Dichte (berechnet)	1.270 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.188		
F(000)	3160		
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.55 x 0.39 x 0.33		
Messbereich $\theta$ [°]	1.66 to 29.30		
hkl - Indexbereich	-34<=h<=34, -19<=k<=20, -32<=l<=32		
Gemessene Reflexe	74509		
Symmetrieunabhängige Reflexe	10626 [R(int) = 0.0316]		
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 29.30^\circ$ )	99.6 %		
Absorptionskorrektur	Multiscan		
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Daten / Einschränkungen / Parameter	10626 / 0 / 480		
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.066		
Endgültige R-Werte [ $ >2\sigma(I) $ ]	R1 = 0.0568, wR2 = 0.1540		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0728, wR2 = 0.1669		
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.757 and -0.581		

**Tabelle 23:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ ) für sh2722. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	573(1)	7584(1)	3754(1)	23(1)
Si(1)	1354(1)	8451(1)	3067(1)	25(1)
Si(2)	128(1)	5498(1)	3237(1)	24(1)
Si(3)	-544(1)	8909(1)	3397(1)	25(1)
O(1)	1009(1)	8120(1)	3468(1)	33(1)
O(2)	393(1)	6484(1)	3501(1)	29(1)
O(3)	0(1)	8238(1)	3716(1)	32(1)
O(4)	918(1)	8648(1)	2340(1)	38(1)
O(5)	0	5387(2)	2500	33(1)
N(1)	1059(1)	7442(2)	4681(1)	41(1)
C(1)	1747(1)	9552(2)	3400(1)	32(1)
C(2)	2122(1)	9624(2)	4034(1)	57(1)
C(3)	2403(2)	10450(2)	4297(2)	62(1)
C(4)	2326(1)	11202(2)	3922(2)	54(1)

## Anhang

C(5)	1972(2)	11155(2)	3300(2)	63(1)
C(6)	1678(1)	10341(2)	3040(2)	50(1)
C(7)	1880(1)	7530(2)	3103(1)	32(1)
C(8)	1718(1)	6606(2)	3063(2)	60(1)
C(9)	2093(2)	5897(2)	3079(2)	84(1)
C(10)	2643(2)	6100(2)	3157(2)	79(1)
C(11)	2810(1)	6996(2)	3173(2)	63(1)
C(12)	2430(1)	7707(2)	3138(2)	50(1)
C(13)	659(1)	4569(1)	3669(1)	28(1)
C(14)	726(1)	4261(2)	4265(1)	36(1)
C(15)	1130(1)	3591(2)	4591(1)	45(1)
C(16)	1472(1)	3209(2)	4326(2)	49(1)
C(17)	1418(1)	3494(2)	3744(2)	48(1)
C(18)	1016(1)	4173(2)	3416(1)	38(1)
C(19)	-557(1)	5317(2)	3339(1)	33(1)
C(20)	-854(1)	6047(2)	3462(2)	51(1)
C(21)	-1360(1)	5901(2)	3548(2)	69(1)
C(22)	-1578(1)	5027(2)	3508(2)	67(1)
C(23)	-1295(1)	4298(2)	3386(2)	58(1)
C(24)	-787(1)	4438(2)	3307(1)	42(1)
C(25)	-1034(1)	8791(2)	3808(1)	36(1)
C(26)	-820(2)	8788(3)	4457(2)	65(1)
C(27)	-1191(2)	8707(3)	4764(2)	83(1)
C(28)	-1785(2)	8635(2)	4402(2)	71(1)
C(29)	-1999(2)	8623(2)	3777(2)	71(1)
C(30)	-1632(1)	8693(2)	3479(2)	54(1)
C(31)	-286(1)	10122(1)	3447(1)	28(1)
C(32)	-572(1)	10857(2)	3577(1)	42(1)
C(33)	-392(1)	11762(2)	3573(2)	48(1)
C(34)	82(1)	11947(2)	3450(1)	45(1)
C(35)	384(1)	11233(2)	3338(2)	50(1)
C(36)	200(1)	10331(2)	3335(1)	40(1)
C(37A)	1547(2)	8123(3)	4956(2)	52(1)
C(37B)	1063(2)	8393(3)	4953(2)	98(6)
C(38)	1310(2)	9078(2)	4929(3)	101(2)
C(39A)	725(2)	7468(2)	5086(2)	54(1)
C(39B)	901(2)	6673(2)	4959(2)	62(3)
C(40)	285(2)	6720(2)	4964(2)	89(1)
C(41A)	1376(1)	6487(2)	4849(2)	54(1)
C(41B)	1672(1)	7262(2)	4803(2)	67(3)
C(42)	1778(2)	6322(3)	4530(2)	70(1)

Tabelle 24: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2722.

Al(1)-O(2)	1.7001(15)	N(1)-C(39A)	1.511(4)
Al(1)-O(1)	1.7025(15)	N(1)-C(37B)	1.519(5)
Al(1)-O(3)	1.7062(15)	N(1)-C(41A)	1.570(4)
Al(1)-N(1)	2.002(2)	C(1)-C(2)	1.388(4)
Si(1)-O(1)	1.6009(16)	C(1)-C(6)	1.389(3)
Si(1)-O(4)	1.6146(17)	C(2)-C(3)	1.400(4)
Si(1)-C(7)	1.867(2)	C(3)-C(4)	1.364(5)
Si(1)-C(1)	1.873(2)	C(4)-C(5)	1.350(5)
Si(2)-O(2)	1.5932(15)	C(5)-C(6)	1.395(4)
Si(2)-O(5)	1.6187(6)	C(7)-C(12)	1.387(3)
Si(2)-C(19)	1.868(2)	C(7)-C(8)	1.397(3)
Si(2)-C(13)	1.875(2)	C(8)-C(9)	1.391(4)
Si(3)-O(3)	1.5960(16)	C(9)-C(10)	1.361(5)
Si(3)-O(4)#1	1.6243(17)	C(10)-C(11)	1.366(5)
Si(3)-C(25)	1.867(2)	C(11)-C(12)	1.392(4)
Si(3)-C(31)	1.869(2)	C(13)-C(18)	1.396(3)
O(4)-Si(3)#1	1.6243(17)	C(13)-C(14)	1.403(3)
O(5)-Si(2)#1	1.6187(6)	C(14)-C(15)	1.387(3)
N(1)-C(39B)	1.432(4)	C(15)-C(16)	1.377(4)
N(1)-C(41B)	1.482(4)	C(16)-C(17)	1.370(4)
N(1)-C(37A)	1.502(4)	C(17)-C(18)	1.397(3)

## Anhang

C(19)-C(24)	1.394(3)	C(41B)-N(1)-C(41A)	53.79(13)
C(19)-C(20)	1.400(3)	C(37A)-N(1)-C(41A)	103.4(2)
C(20)-C(21)	1.395(4)	C(39A)-N(1)-C(41A)	103.2(2)
C(21)-C(22)	1.373(5)	C(37B)-N(1)-C(41A)	141.9(3)
C(22)-C(23)	1.375(4)	C(39B)-N(1)-Al(1)	114.03(19)
C(23)-C(24)	1.390(3)	C(41B)-N(1)-Al(1)	110.22(18)
C(25)-C(26)	1.379(4)	C(37A)-N(1)-Al(1)	114.6(2)
C(25)-C(30)	1.390(4)	C(39A)-N(1)-Al(1)	114.95(19)
C(26)-C(27)	1.408(5)	C(37B)-N(1)-Al(1)	104.6(2)
C(27)-C(28)	1.387(6)	C(41A)-N(1)-Al(1)	112.33(18)
C(28)-C(29)	1.327(6)	C(2)-C(1)-C(6)	116.0(2)
C(29)-C(30)	1.381(4)	C(2)-C(1)-Si(1)	120.96(19)
C(31)-C(32)	1.395(3)	C(6)-C(1)-Si(1)	122.99(19)
C(31)-C(36)	1.395(3)	C(1)-C(2)-C(3)	121.8(3)
C(32)-C(33)	1.394(3)	C(4)-C(3)-C(2)	119.8(3)
C(33)-C(34)	1.373(4)	C(5)-C(4)-C(3)	120.1(3)
C(34)-C(35)	1.379(4)	C(4)-C(5)-C(6)	120.3(3)
C(35)-C(36)	1.392(3)	C(1)-C(6)-C(5)	121.9(3)
C(37A)-C(38)	1.504(6)	C(12)-C(7)-C(8)	116.3(2)
C(39A)-C(40)	1.499(5)	C(12)-C(7)-Si(1)	123.44(18)
C(41A)-C(42)	1.513(5)	C(8)-C(7)-Si(1)	120.24(18)
		C(9)-C(8)-C(7)	122.2(3)
O(2)-Al(1)-O(1)	114.70(8)	C(10)-C(9)-C(8)	119.6(3)
O(2)-Al(1)-O(3)	114.03(8)	C(9)-C(10)-C(11)	119.9(3)
O(1)-Al(1)-O(3)	113.85(8)	C(10)-C(11)-C(12)	120.5(3)
O(2)-Al(1)-N(1)	103.45(9)	C(7)-C(12)-C(11)	121.4(3)
O(1)-Al(1)-N(1)	105.35(9)	C(18)-C(13)-C(14)	117.2(2)
O(3)-Al(1)-N(1)	103.78(9)	C(18)-C(13)-Si(2)	121.08(17)
O(1)-Si(1)-O(4)	111.46(9)	C(14)-C(13)-Si(2)	121.66(16)
O(1)-Si(1)-C(7)	108.23(9)	C(15)-C(14)-C(13)	121.5(2)
O(4)-Si(1)-C(7)	109.66(10)	C(16)-C(15)-C(14)	119.8(3)
O(1)-Si(1)-C(1)	109.90(9)	C(17)-C(16)-C(15)	120.3(2)
O(4)-Si(1)-C(1)	107.17(10)	C(16)-C(17)-C(18)	120.2(2)
C(7)-Si(1)-C(1)	110.44(10)	C(13)-C(18)-C(17)	121.0(2)
O(2)-Si(2)-O(5)	111.46(10)	C(24)-C(19)-C(20)	117.2(2)
O(2)-Si(2)-C(19)	109.91(9)	C(24)-C(19)-Si(2)	120.88(17)
O(5)-Si(2)-C(19)	109.84(8)	C(20)-C(19)-Si(2)	121.94(17)
O(2)-Si(2)-C(13)	110.44(9)	C(21)-C(20)-C(19)	121.4(3)
O(5)-Si(2)-C(13)	106.12(9)	C(22)-C(21)-C(20)	119.9(3)
C(19)-Si(2)-C(13)	108.99(10)	C(21)-C(22)-C(23)	119.8(2)
O(3)-Si(3)-O(4)#1	110.91(9)	C(22)-C(23)-C(24)	120.5(3)
O(3)-Si(3)-C(25)	109.65(10)	C(23)-C(24)-C(19)	121.1(2)
O(4)#1-Si(3)-C(25)	107.77(11)	C(26)-C(25)-C(30)	116.1(3)
O(3)-Si(3)-C(31)	109.67(9)	C(26)-C(25)-Si(3)	121.6(2)
O(4)#1-Si(3)-C(31)	108.60(9)	C(30)-C(25)-Si(3)	122.2(2)
C(25)-Si(3)-C(31)	110.21(10)	C(25)-C(26)-C(27)	121.4(4)
Si(1)-O(1)-Al(1)	166.47(12)	C(28)-C(27)-C(26)	119.0(4)
Si(2)-O(2)-Al(1)	171.57(10)	C(29)-C(28)-C(27)	120.5(3)
Si(3)-O(3)-Al(1)	156.25(11)	C(28)-C(29)-C(30)	120.2(4)
Si(1)-O(4)-Si(3)#1	173.09(13)	C(29)-C(30)-C(25)	122.7(3)
Si(2)-O(5)-Si(2)#1	168.47(16)	C(32)-C(31)-C(36)	117.1(2)
C(39B)-N(1)-C(41B)	104.2(2)	C(32)-C(31)-Si(3)	122.40(17)
C(39B)-N(1)-C(37A)	131.2(3)	C(36)-C(31)-Si(3)	120.49(16)
C(41B)-N(1)-C(37A)	54.8(2)	C(33)-C(32)-C(31)	121.2(2)
C(39B)-N(1)-C(39A)	53.12(13)	C(34)-C(33)-C(32)	120.3(2)
C(41B)-N(1)-C(39A)	134.6(3)	C(33)-C(34)-C(35)	119.8(2)
C(37A)-N(1)-C(39A)	107.1(3)	C(34)-C(35)-C(36)	119.9(2)
C(39B)-N(1)-C(37B)	118.4(3)	C(35)-C(36)-C(31)	121.7(2)
C(41B)-N(1)-C(37B)	104.9(2)	N(1)-C(37A)-C(38)	110.3(3)
C(37A)-N(1)-C(37B)	50.38(14)	C(40)-C(39A)-N(1)	115.5(3)
C(39A)-N(1)-C(37B)	67.9(2)	C(42)-C(41A)-N(1)	113.4(3)
C(39B)-N(1)-C(41A)	53.7(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,y,-z+1/2



**Tabelle 25:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh2722. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Al(1)	22(1)	19(1)	30(1)	-2(1)	13(1)	-2(1)
Si(1)	22(1)	22(1)	32(1)	2(1)	13(1)	-1(1)
Si(2)	24(1)	17(1)	34(1)	2(1)	16(1)	0(1)
Si(3)	24(1)	22(1)	32(1)	-3(1)	15(1)	0(1)
O(1)	32(1)	29(1)	45(1)	2(1)	22(1)	-5(1)
O(2)	30(1)	19(1)	40(1)	-1(1)	17(1)	-1(1)
O(3)	29(1)	26(1)	42(1)	-2(1)	18(1)	4(1)
O(4)	39(1)	34(1)	36(1)	5(1)	12(1)	5(1)
O(5)	35(1)	30(1)	34(1)	0	15(1)	0
N(1)	39(1)	46(1)	38(1)	-12(1)	16(1)	-10(1)
C(1)	28(1)	31(1)	43(1)	-4(1)	21(1)	-6(1)
C(2)	65(2)	53(2)	46(2)	-1(1)	18(1)	-29(2)
C(3)	65(2)	66(2)	53(2)	-17(2)	22(2)	-31(2)
C(4)	52(2)	37(1)	82(2)	-19(1)	36(2)	-14(1)
C(5)	68(2)	30(1)	82(2)	2(1)	22(2)	-11(1)
C(6)	53(2)	30(1)	57(2)	2(1)	15(1)	-8(1)
C(7)	26(1)	29(1)	42(1)	3(1)	15(1)	3(1)
C(8)	45(2)	35(1)	110(3)	-3(2)	43(2)	-1(1)
C(9)	67(2)	35(2)	166(4)	-3(2)	65(3)	5(2)
C(10)	52(2)	44(2)	150(4)	-2(2)	52(2)	15(1)
C(11)	33(1)	53(2)	106(3)	-4(2)	34(2)	8(1)
C(12)	30(1)	37(1)	85(2)	2(1)	28(1)	3(1)
C(13)	26(1)	19(1)	39(1)	2(1)	14(1)	-2(1)
C(14)	42(1)	26(1)	40(1)	3(1)	18(1)	2(1)
C(15)	47(1)	35(1)	43(1)	10(1)	9(1)	0(1)
C(16)	32(1)	34(1)	69(2)	14(1)	10(1)	8(1)
C(17)	35(1)	39(1)	76(2)	11(1)	29(1)	12(1)
C(18)	32(1)	34(1)	55(2)	7(1)	24(1)	6(1)
C(19)	28(1)	28(1)	49(1)	3(1)	23(1)	0(1)
C(20)	43(1)	32(1)	94(2)	-2(1)	44(2)	1(1)
C(21)	52(2)	53(2)	127(3)	-6(2)	62(2)	4(1)
C(22)	47(2)	63(2)	115(3)	7(2)	57(2)	-2(1)
C(23)	43(1)	42(2)	100(3)	13(2)	43(2)	-5(1)
C(24)	37(1)	28(1)	70(2)	8(1)	32(1)	0(1)
C(25)	43(1)	26(1)	52(1)	6(1)	32(1)	8(1)
C(26)	69(2)	83(2)	59(2)	17(2)	42(2)	27(2)
C(27)	121(4)	84(3)	78(3)	29(2)	77(3)	31(3)
C(28)	91(3)	47(2)	119(3)	19(2)	87(3)	14(2)
C(29)	65(2)	56(2)	123(3)	0(2)	71(2)	-5(2)
C(30)	47(2)	51(2)	82(2)	-7(2)	44(2)	-6(1)
C(31)	28(1)	24(1)	32(1)	-4(1)	13(1)	0(1)
C(32)	40(1)	28(1)	67(2)	-11(1)	31(1)	-2(1)
C(33)	50(2)	26(1)	73(2)	-13(1)	31(1)	-1(1)
C(34)	49(1)	26(1)	60(2)	-6(1)	22(1)	-9(1)
C(35)	48(2)	34(1)	80(2)	0(1)	38(2)	-7(1)
C(36)	40(1)	28(1)	61(2)	-2(1)	30(1)	0(1)
C(37A)	49(2)	55(2)	45(2)	-5(2)	14(2)	-14(2)
C(37B)	93(9)	52(6)	80(8)	-49(6)	-31(7)	26(6)
C(38)	122(4)	72(3)	116(4)	-30(3)	55(3)	-26(3)
C(39A)	50(2)	78(3)	36(2)	0(2)	20(2)	-6(2)
C(39B)	77(7)	74(7)	29(4)	14(4)	17(4)	18(6)
C(40)	84(3)	136(4)	64(2)	4(2)	47(2)	-24(3)
C(41A)	52(2)	58(3)	41(2)	14(2)	10(2)	3(2)
C(41B)	57(6)	54(6)	59(6)	3(5)	-7(5)	6(5)
C(42)	53(2)	72(2)	76(2)	13(2)	19(2)	19(2)

**Tabelle 26:** Koordinaten des Wasserstoffs ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) für sh2722.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2190	9098	4297	68
H(3)	2647	10486	4736	75
H(4)	2521	11761	4098	65
H(5)	1922	11679	3039	76
H(6)	1423	10325	2604	60
H(8)	1340	6456	3023	72
H(9)	1966	5276	3037	101
H(10)	2910	5618	3200	95
H(11)	3188	7135	3208	75
H(12)	2550	8326	3139	60
H(14)	490	4518	4450	43
H(15)	1170	3396	4996	54
H(16)	1747	2746	4547	59
H(17)	1656	3228	3564	58
H(18)	984	4368	3014	46
H(20)	-709	6655	3486	61
H(21)	-1553	6406	3636	83
H(22)	-1923	4926	3564	80
H(23)	-1447	3694	3355	69
H(24)	-594	3925	3229	50
H(26)	-413	8841	4702	78
H(27)	-1038	8703	5211	99
H(28)	-2041	8594	4604	86
H(29)	-2406	8566	3534	85
H(30)	-1794	8673	3031	65
H(32)	-896	10738	3670	51
H(33)	-597	12252	3656	58
H(34)	201	12565	3443	55
H(35)	717	11357	3262	60
H(36)	410	9845	3256	48
H(37A)	1789	8103	4716	62
H(37B)	1795	7958	5399	62
H(37C)	648	8569	4787	117
H(37D)	1187	8283	5410	117
H(38A)	1067	9243	4489	152
H(38B)	1632	9515	5108	152
H(38C)	1076	9099	5173	152
H(39A)	1007	7436	5534	65
H(39B)	524	8069	5022	65
H(39C)	1193	6613	5400	74
H(39D)	922	6108	4732	74
H(40A)	-10	6764	4528	133
H(40B)	99	6786	5255	133
H(40C)	478	6120	5029	133
H(41A)	1604	6451	5312	64
H(41B)	1081	5992	4725	64
H(41C)	1910	7268	5264	80
H(41D)	1810	7770	4619	80
H(42A)	1569	6442	4077	105
H(42B)	1912	5683	4596	105
H(42C)	2113	6736	4710	105

## 7.2 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von



**Tabelle 27:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für  $\text{Al}_2[(\text{OSiPh}_2)_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{NC}_5\text{H}_5 \underline{5}$

Identifikationscode	sh2568	
Summenformel	C85.50 H74 Al2 N2 O9 Si6	
Molmasse [g/mol]	1495.97	
Messtemperatur [K]	130(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	C2/c	
Gitterkonstanten	a = 24.7042(7) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 14.1960(3) Å	$\beta = 98.053(3)^\circ$ .
	c = 45.1013(11) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	15661.1(7)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	8	
Dichte (berechnet)	1.269 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.188	
F(000)	6264	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.45 x 0.3 x 0.28	
Messbereich $\theta$ [°]	1.66 to 28.39	
hkl - Indexbereich	-32<=h<=32, -18<=k<=18, -60<=l<=60	
Gemessene Reflexe	119128	
Symmetrieunabhängige Reflexe	19484 [R(int) = 0.0900]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 28.39^\circ$ )	99.4 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	19484 / 0 / 1077	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.175	
Endgültige R-Werte [ $l > 2\sigma(l)$ ]	R1 = 0.0824, wR2 = 0.1645	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1148, wR2 = 0.1756	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.768 and -0.431	

**Tabelle 28:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für sh2802a. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	5865(1)	2769(1)	1766(1)	16(1)
Al(2)	5718(1)	2394(1)	782(1)	16(1)
Si(1)	6796(1)	1168(1)	1687(1)	20(1)
Si(2)	6941(1)	1538(1)	1012(1)	19(1)
Si(3)	4639(1)	1924(1)	1682(1)	20(1)
Si(4)	4770(1)	1162(1)	1036(1)	18(1)
Si(5)	6014(1)	4822(1)	1483(1)	16(1)
Si(6)	5593(1)	4682(1)	805(1)	16(1)
N(1)	6101(1)	3237(2)	2177(1)	29(1)
N(2)	5531(1)	2035(2)	359(1)	27(1)
O(1)	6351(1)	1962(2)	1716(1)	26(1)
O(2)	6982(1)	1161(2)	1356(1)	26(1)
O(3)	6338(1)	1873(2)	880(1)	22(1)
O(4)	5230(1)	2353(2)	1795(1)	26(1)
O(5)	4628(1)	1327(2)	1374(1)	25(1)
O(6)	5205(1)	1908(2)	947(1)	23(1)
O(7)	5879(1)	3745(2)	1546(1)	21(1)
O(8)	5872(1)	5081(2)	1129(1)	20(1)

Anhang

O(9)	5716(1)	3589(2)	762(1)	21(1)
C(1)	7428(2)	1409(3)	1959(1)	29(1)
C(2)	7872(2)	1880(3)	1868(1)	44(1)
C(3)	8315(2)	2127(4)	2077(2)	74(2)
C(4)	8330(3)	1909(4)	2373(1)	72(2)
C(5)	7903(2)	1436(5)	2467(1)	64(2)
C(6)	7458(2)	1184(4)	2261(1)	44(1)
C(7)	6523(2)	-11(2)	1764(1)	22(1)
C(8)	6874(2)	-766(3)	1841(1)	35(1)
C(9)	6668(2)	-1659(3)	1888(1)	45(1)
C(10)	6120(2)	-1809(3)	1861(1)	41(1)
C(11)	5762(2)	-1075(3)	1789(1)	36(1)
C(12)	5962(2)	-180(3)	1745(1)	27(1)
C(13)	7141(1)	506(2)	793(1)	21(1)
C(14)	7205(2)	-393(3)	915(1)	26(1)
C(15)	7350(2)	-1153(3)	751(1)	35(1)
C(16)	7436(2)	-1020(3)	455(1)	39(1)
C(17)	7370(2)	-143(3)	328(1)	41(1)
C(18)	7231(2)	621(3)	494(1)	34(1)
C(19)	7422(2)	2534(3)	1004(1)	45(1)
C(20A)	7224(8)	3411(14)	884(4)	58(5)
C(21A)	7572(5)	4165(9)	841(5)	81(6)
C(22A)	8125(5)	3982(8)	859(4)	73(5)
C(23A)	8323(4)	3102(8)	926(3)	47(3)
C(24A)	7959(8)	2380(13)	965(3)	37(4)
C(20B)	7250(7)	3486(11)	1033(3)	39(3)
C(21B)	7624(5)	4230(7)	1078(3)	56(3)
C(22B)	8177(4)	4065(7)	1141(3)	59(3)
C(23B)	8373(4)	3136(7)	1145(3)	53(3)
C(24B)	8014(6)	2387(12)	1098(3)	42(3)
C(25)	4136(2)	2917(2)	1623(1)	22(1)
C(26)	4303(2)	3858(3)	1607(1)	28(1)
C(27)	3916(2)	4583(3)	1553(1)	38(1)
C(28)	3366(2)	4385(3)	1508(1)	37(1)
C(29)	3188(2)	3464(3)	1520(1)	35(1)
C(30)	3569(2)	2742(3)	1580(1)	31(1)
C(31)	4436(1)	1067(2)	1958(1)	22(1)
C(32)	4401(2)	106(3)	1906(1)	40(1)
C(33)	4271(2)	-520(3)	2122(1)	55(1)
C(34)	4167(2)	-205(4)	2392(1)	52(1)
C(35)	4191(2)	733(4)	2454(1)	54(1)
C(36)	4324(2)	1370(3)	2239(1)	46(1)
C(37)	4108(1)	1262(2)	779(1)	24(1)
C(38)	3611(2)	1420(3)	886(1)	34(1)
C(39)	3120(2)	1468(3)	692(1)	43(1)
C(40)	3114(2)	1375(3)	390(1)	41(1)
C(41)	3597(2)	1223(4)	276(1)	47(1)
C(42)	4090(2)	1169(3)	471(1)	37(1)
C(43)	5038(1)	-68(2)	1014(1)	21(1)
C(44)	4709(2)	-839(3)	1053(1)	34(1)
C(45)	4905(2)	-1762(3)	1047(1)	38(1)
C(46)	5432(2)	-1925(3)	998(1)	32(1)
C(47)	5765(2)	-1183(3)	956(1)	34(1)
C(48)	5574(2)	-262(3)	964(1)	28(1)
C(49)	5592(1)	5619(2)	1692(1)	19(1)
C(50)	5141(2)	6125(3)	1554(1)	28(1)
C(51)	4820(2)	6666(3)	1717(1)	35(1)
C(52)	4940(2)	6695(3)	2026(1)	37(1)
C(53)	5377(2)	6201(3)	2168(1)	36(1)
C(54)	5703(2)	5682(3)	2004(1)	25(1)
C(55)	6752(2)	5069(3)	1611(1)	28(1)
C(56)	6944(2)	5976(3)	1641(1)	54(2)
C(57)	7488(2)	6181(4)	1746(2)	68(2)
C(58A)	7841(6)	5538(9)	1851(3)	43(3)
C(59A)	7664(5)	4628(9)	1853(3)	49(3)
C(60A)	7103(5)	4395(10)	1739(2)	37(3)
C(58B)	7862(11)	5324(19)	1745(7)	90(11)
C(59B)	7673(8)	4461(14)	1673(5)	75(7)
C(60B)	7152(9)	4333(15)	1598(6)	68(8)

## Anhang

C(61)	5895(1)	5402(2)	522(1)	20(1)
C(62)	6263(2)	6135(3)	597(1)	28(1)
C(63)	6483(2)	6639(3)	379(1)	36(1)
C(64)	6347(2)	6406(3)	77(1)	37(1)
C(65)	5982(2)	5684(3)	-2(1)	38(1)
C(66)	5757(2)	5188(3)	216(1)	32(1)
C(67)	4837(1)	4863(2)	770(1)	20(1)
C(68)	4491(2)	4126(3)	828(1)	26(1)
C(69)	3931(2)	4268(3)	818(1)	32(1)
C(70)	3711(2)	5149(3)	752(1)	35(1)
C(71)	4041(2)	5883(3)	693(1)	36(1)
C(72)	4601(2)	5747(3)	699(1)	28(1)
C(73A)	6601(6)	3236(11)	2307(3)	42(3)
C(74A)	6748(11)	3660(20)	2588(5)	69(7)
C(75A)	6360(20)	4130(30)	2719(8)	68(13)
C(76A)	5800(10)	4096(18)	2594(7)	39(5)
C(73B)	6707(10)	3430(19)	2230(6)	41(5)
C(74B)	6879(9)	3870(16)	2509(4)	58(5)
C(75B)	6500(20)	4180(30)	2692(9)	63(12)
C(76B)	5978(10)	4030(20)	2615(6)	46(7)
C(77)	5732(2)	3610(3)	2335(1)	40(1)
C(78A)	5709(7)	1222(16)	256(5)	32(4)
C(79A)	5547(8)	881(11)	-35(4)	50(4)
C(80A)	5156(13)	1362(15)	-219(6)	54(6)
C(78B)	5863(8)	1421(16)	224(5)	37(4)
C(79B)	5722(7)	1199(10)	-67(4)	48(4)
C(80B)	5289(13)	1644(16)	-243(7)	56(6)
C(81)	4961(2)	2238(4)	-112(1)	49(1)
C(82)	5127(2)	2485(3)	181(1)	30(1)
C(83)	8410(11)	2326(19)	106(6)	89(7)
C(84)	7684(7)	1854(11)	-143(3)	75(4)
C(85)	7240(6)	1566(11)	-306(3)	82(4)
C(86)	8355(10)	3081(17)	294(5)	74(6)
C(87)	8023(6)	2107(10)	-20(3)	82(3)
C(88)	7583(8)	2673(12)	87(3)	86(4)
C(89)	8238(6)	1545(11)	-134(3)	86(4)
C(90)	8029(12)	2761(19)	195(6)	85(7)

**Tabelle 29:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2568.

Al(1)-O(1)	1.697(3)	Si(5)-O(7)	1.600(2)
Al(1)-O(4)	1.699(3)	Si(5)-O(8)	1.627(2)
Al(1)-O(7)	1.705(2)	Si(5)-C(55)	1.866(4)
Al(1)-N(1)	1.979(3)	Si(5)-C(49)	1.879(4)
Al(2)-O(9)	1.698(2)	Si(6)-O(9)	1.599(2)
Al(2)-O(3)	1.704(2)	Si(6)-O(8)	1.630(2)
Al(2)-O(6)	1.705(3)	Si(6)-C(61)	1.869(4)
Al(2)-N(2)	1.968(3)	Si(6)-C(67)	1.871(4)
Si(1)-O(1)	1.593(3)	N(1)-C(73A)	1.292(17)
Si(1)-O(2)	1.621(3)	N(1)-C(77)	1.342(6)
Si(1)-C(7)	1.856(4)	N(1)-C(73B)	1.51(2)
Si(1)-C(1)	1.878(4)	N(2)-C(78A)	1.34(2)
Si(2)-O(3)	1.596(2)	N(2)-C(82)	1.351(5)
Si(2)-O(2)	1.631(3)	N(2)-C(78B)	1.39(2)
Si(2)-C(19)	1.851(4)	C(1)-C(6)	1.393(6)
Si(2)-C(13)	1.870(4)	C(1)-C(2)	1.395(6)
Si(3)-O(4)	1.597(3)	C(2)-C(3)	1.386(6)
Si(3)-O(5)	1.623(3)	C(3)-C(4)	1.367(9)
Si(3)-C(31)	1.860(4)	C(4)-C(5)	1.365(9)
Si(3)-C(25)	1.873(4)	C(5)-C(6)	1.382(7)
Si(4)-O(6)	1.598(3)	C(7)-C(8)	1.392(5)
Si(4)-O(5)	1.631(3)	C(7)-C(12)	1.396(5)
Si(4)-C(37)	1.874(4)	C(8)-C(9)	1.394(6)
Si(4)-C(43)	1.876(3)	C(9)-C(10)	1.359(7)

## Anhang

C(10)-C(11)	1.375(6)	C(69)-C(70)	1.380(6)
C(11)-C(12)	1.389(5)	C(70)-C(71)	1.371(6)
C(13)-C(14)	1.390(5)	C(71)-C(72)	1.394(5)
C(13)-C(18)	1.409(5)	C(73A)-C(74A)	1.40(3)
C(14)-C(15)	1.385(5)	C(74A)-C(75A)	1.37(6)
C(15)-C(16)	1.393(6)	C(75A)-C(76A)	1.41(5)
C(16)-C(17)	1.371(6)	C(76A)-C(77)	1.35(3)
C(17)-C(18)	1.388(6)	C(73B)-C(74B)	1.42(4)
C(19)-C(24A)	1.38(2)	C(74B)-C(75B)	1.40(6)
C(19)-C(20A)	1.42(2)	C(75B)-C(76B)	1.32(6)
C(19)-C(20B)	1.428(15)	C(76B)-C(77)	1.45(3)
C(19)-C(24B)	1.479(15)	C(78A)-C(79A)	1.40(3)
C(20A)-C(21A)	1.40(2)	C(79A)-C(80A)	1.36(4)
C(21A)-C(22A)	1.382(17)	C(80A)-C(81)	1.44(3)
C(22A)-C(23A)	1.361(16)	C(78B)-C(79B)	1.35(3)
C(23A)-C(24A)	1.39(2)	C(79B)-C(80B)	1.39(4)
C(20B)-C(21B)	1.399(19)	C(80B)-C(81)	1.36(3)
C(21B)-C(22B)	1.376(15)	C(81)-C(82)	1.373(6)
C(22B)-C(23B)	1.404(14)	C(83)-C(87)	1.09(3)
C(23B)-C(24B)	1.383(18)	C(83)-C(90)	1.24(3)
C(25)-C(26)	1.403(5)	C(83)-C(86)	1.39(3)
C(25)-C(30)	1.408(5)	C(83)-C(89)	1.57(3)
C(26)-C(27)	1.403(6)	C(84)-C(88)#1	0.999(19)
C(27)-C(28)	1.375(6)	C(84)-C(87)	1.003(16)
C(28)-C(29)	1.382(6)	C(84)-C(85)	1.298(19)
C(29)-C(30)	1.392(5)	C(84)-C(89)	1.43(2)
C(31)-C(32)	1.386(5)	C(84)-C(88)	1.60(2)
C(31)-C(36)	1.398(6)	C(84)-C(90)#1	1.83(3)
C(32)-C(33)	1.387(6)	C(85)-C(90)#1	1.30(3)
C(33)-C(34)	1.358(8)	C(85)-C(88)#1	1.49(2)
C(34)-C(35)	1.360(7)	C(85)-C(86)#1	1.56(3)
C(35)-C(36)	1.398(6)	C(86)-C(90)	0.98(3)
C(37)-C(42)	1.393(6)	C(86)-C(85)#1	1.56(3)
C(37)-C(38)	1.397(5)	C(87)-C(89)	1.121(18)
C(38)-C(39)	1.394(6)	C(87)-C(90)	1.34(3)
C(39)-C(40)	1.367(7)	C(87)-C(88)	1.49(2)
C(40)-C(41)	1.382(7)	C(87)-C(88)#1	1.52(2)
C(41)-C(42)	1.398(6)	C(88)-C(88)#1	0.97(3)
C(43)-C(44)	1.389(5)	C(88)-C(84)#1	0.999(19)
C(43)-C(48)	1.401(5)	C(88)-C(90)	1.15(3)
C(44)-C(45)	1.398(5)	C(88)-C(85)#1	1.49(2)
C(45)-C(46)	1.370(6)	C(88)-C(87)#1	1.52(2)
C(46)-C(47)	1.365(6)	C(88)-C(90)#1	1.94(4)
C(47)-C(48)	1.393(5)	C(90)-C(85)#1	1.30(3)
C(49)-C(50)	1.396(5)	C(90)-C(84)#1	1.83(3)
C(49)-C(54)	1.398(5)	C(90)-C(88)#1	1.94(4)
C(50)-C(51)	1.389(5)		
C(51)-C(52)	1.384(6)	O(1)-Al(1)-O(4)	116.95(13)
C(52)-C(53)	1.368(6)	O(1)-Al(1)-O(7)	113.58(13)
C(53)-C(54)	1.383(5)	O(4)-Al(1)-O(7)	114.88(13)
C(55)-C(60A)	1.364(13)	O(1)-Al(1)-N(1)	103.27(14)
C(55)-C(56)	1.373(6)	O(4)-Al(1)-N(1)	101.48(14)
C(55)-C(60B)	1.45(2)	O(7)-Al(1)-N(1)	104.10(13)
C(56)-C(57)	1.391(6)	O(9)-Al(2)-O(3)	116.40(13)
C(57)-C(58A)	1.306(16)	O(9)-Al(2)-O(6)	115.49(13)
C(57)-C(58B)	1.53(3)	O(3)-Al(2)-O(6)	114.01(13)
C(58A)-C(59A)	1.365(17)	O(9)-Al(2)-N(2)	102.05(13)
C(59A)-C(60A)	1.446(16)	O(3)-Al(2)-N(2)	102.72(13)
C(58B)-C(59B)	1.33(3)	O(6)-Al(2)-N(2)	103.37(14)
C(59B)-C(60B)	1.30(3)	O(1)-Si(1)-O(2)	111.60(14)
C(61)-C(62)	1.393(5)	O(1)-Si(1)-C(7)	110.41(16)
C(61)-C(66)	1.406(5)	O(2)-Si(1)-C(7)	108.97(15)
C(62)-C(63)	1.389(5)	O(1)-Si(1)-C(1)	109.74(15)
C(63)-C(64)	1.393(6)	O(2)-Si(1)-C(1)	106.57(17)
C(64)-C(65)	1.378(6)	C(7)-Si(1)-C(1)	109.46(17)
C(65)-C(66)	1.387(6)	O(3)-Si(2)-O(2)	112.57(14)
C(67)-C(68)	1.397(5)	O(3)-Si(2)-C(19)	109.48(18)
C(67)-C(72)	1.401(5)	O(2)-Si(2)-C(19)	108.3(2)
C(68)-C(69)	1.394(5)	O(3)-Si(2)-C(13)	109.73(14)

## Anhang

O(2)-Si(2)-C(13)	105.03(15)	C(16)-C(17)-C(18)	120.5(4)
C(19)-Si(2)-C(13)	111.70(19)	C(17)-C(18)-C(13)	120.8(4)
O(4)-Si(3)-O(5)	112.03(14)	C(24A)-C(19)-C(20A)	112.1(11)
O(4)-Si(3)-C(31)	110.92(15)	C(24A)-C(19)-C(20B)	117.7(10)
O(5)-Si(3)-C(31)	104.92(15)	C(20A)-C(19)-C(20B)	27.5(8)
O(4)-Si(3)-C(25)	108.52(15)	C(24A)-C(19)-C(24B)	23.7(8)
O(5)-Si(3)-C(25)	109.79(15)	C(20A)-C(19)-C(24B)	120.5(10)
C(31)-Si(3)-C(25)	110.65(16)	C(20B)-C(19)-C(24B)	113.7(10)
O(6)-Si(4)-O(5)	112.33(14)	C(24A)-C(19)-Si(2)	120.9(8)
O(6)-Si(4)-C(37)	110.78(15)	C(20A)-C(19)-Si(2)	119.4(8)
O(5)-Si(4)-C(37)	106.46(16)	C(20B)-C(19)-Si(2)	121.4(7)
O(6)-Si(4)-C(43)	110.46(15)	C(24B)-C(19)-Si(2)	119.9(7)
O(5)-Si(4)-C(43)	107.85(15)	C(21A)-C(20A)-C(19)	122.6(15)
C(37)-Si(4)-C(43)	108.80(15)	C(22A)-C(21A)-C(20A)	117.9(13)
O(7)-Si(5)-O(8)	111.67(13)	C(23A)-C(22A)-C(21A)	120.5(10)
O(7)-Si(5)-C(55)	110.06(15)	C(22A)-C(23A)-C(24A)	119.0(12)
O(8)-Si(5)-C(55)	109.17(16)	C(19)-C(24A)-C(23A)	123.4(14)
O(7)-Si(5)-C(49)	110.01(14)	C(21B)-C(20B)-C(19)	121.9(13)
O(8)-Si(5)-C(49)	107.28(14)	C(22B)-C(21B)-C(20B)	121.2(11)
C(55)-Si(5)-C(49)	108.57(17)	C(21B)-C(22B)-C(23B)	119.6(9)
O(9)-Si(6)-O(8)	112.49(13)	C(24B)-C(23B)-C(22B)	120.4(10)
O(9)-Si(6)-C(61)	110.38(14)	C(23B)-C(24B)-C(19)	121.6(13)
O(8)-Si(6)-C(61)	105.30(14)	C(26)-C(25)-C(30)	117.1(3)
O(9)-Si(6)-C(67)	109.10(15)	C(26)-C(25)-Si(3)	121.9(3)
O(8)-Si(6)-C(67)	108.62(14)	C(30)-C(25)-Si(3)	120.9(3)
C(61)-Si(6)-C(67)	110.91(15)	C(27)-C(26)-C(25)	120.5(4)
C(73A)-N(1)-C(77)	115.8(7)	C(28)-C(27)-C(26)	120.8(4)
C(73A)-N(1)-C(73B)	20.5(10)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0(4)
C(77)-N(1)-C(73B)	125.2(12)	C(28)-C(29)-C(30)	119.6(4)
C(73A)-N(1)-Al(1)	124.4(7)	C(29)-C(30)-C(25)	121.9(4)
C(77)-N(1)-Al(1)	119.8(3)	C(32)-C(31)-C(36)	116.2(4)
C(73B)-N(1)-Al(1)	111.4(11)	C(32)-C(31)-Si(3)	123.1(3)
C(78A)-N(2)-C(82)	117.1(10)	C(36)-C(31)-Si(3)	120.7(3)
C(78A)-N(2)-C(78B)	21.5(10)	C(31)-C(32)-C(33)	121.7(5)
C(82)-N(2)-C(78B)	118.0(11)	C(34)-C(33)-C(32)	120.8(5)
C(78A)-N(2)-Al(2)	120.9(10)	C(33)-C(34)-C(35)	119.7(4)
C(82)-N(2)-Al(2)	120.5(3)	C(34)-C(35)-C(36)	120.0(5)
C(78B)-N(2)-Al(2)	120.8(10)	C(35)-C(36)-C(31)	121.6(4)
Si(1)-O(1)-Al(1)	176.37(19)	C(42)-C(37)-C(38)	116.9(4)
Si(1)-O(2)-Si(2)	152.28(18)	C(42)-C(37)-Si(4)	120.9(3)
Si(2)-O(3)-Al(2)	169.79(18)	C(38)-C(37)-Si(4)	122.2(3)
Si(3)-O(4)-Al(1)	157.13(18)	C(39)-C(38)-C(37)	121.4(4)
Si(3)-O(5)-Si(4)	153.55(18)	C(40)-C(39)-C(38)	120.5(4)
Si(4)-O(6)-Al(2)	160.88(17)	C(39)-C(40)-C(41)	119.8(4)
Si(5)-O(7)-Al(1)	154.40(17)	C(40)-C(41)-C(42)	119.8(4)
Si(5)-O(8)-Si(6)	143.92(16)	C(37)-C(42)-C(41)	121.7(4)
Si(6)-O(9)-Al(2)	164.29(18)	C(44)-C(43)-C(48)	116.6(3)
C(6)-C(1)-C(2)	117.6(4)	C(44)-C(43)-Si(4)	120.7(3)
C(6)-C(1)-Si(1)	121.5(3)	C(48)-C(43)-Si(4)	122.6(3)
C(2)-C(1)-Si(1)	120.7(3)	C(43)-C(44)-C(45)	121.7(4)
C(3)-C(2)-C(1)	119.9(5)	C(46)-C(45)-C(44)	120.0(4)
C(4)-C(3)-C(2)	121.3(6)	C(47)-C(46)-C(45)	119.8(4)
C(5)-C(4)-C(3)	119.8(5)	C(46)-C(47)-C(48)	120.5(4)
C(4)-C(5)-C(6)	119.9(5)	C(47)-C(48)-C(43)	121.3(4)
C(5)-C(6)-C(1)	121.6(5)	C(50)-C(49)-C(54)	116.6(3)
C(8)-C(7)-C(12)	117.5(3)	C(50)-C(49)-Si(5)	123.4(3)
C(8)-C(7)-Si(1)	120.7(3)	C(54)-C(49)-Si(5)	119.9(3)
C(12)-C(7)-Si(1)	121.8(3)	C(51)-C(50)-C(49)	121.8(4)
C(7)-C(8)-C(9)	120.7(4)	C(52)-C(51)-C(50)	119.5(4)
C(10)-C(9)-C(8)	120.6(4)	C(53)-C(52)-C(51)	120.0(4)
C(9)-C(10)-C(11)	120.2(4)	C(52)-C(53)-C(54)	120.2(4)
C(10)-C(11)-C(12)	119.8(4)	C(53)-C(54)-C(49)	121.8(4)
C(11)-C(12)-C(7)	121.3(4)	C(60A)-C(55)-C(56)	115.1(7)
C(14)-C(13)-C(18)	117.4(3)	C(60A)-C(55)-C(60B)	27.4(10)
C(14)-C(13)-Si(2)	122.3(3)	C(56)-C(55)-C(60B)	116.9(10)
C(18)-C(13)-Si(2)	120.3(3)	C(60A)-C(55)-Si(5)	122.4(6)
C(15)-C(14)-C(13)	121.9(4)	C(56)-C(55)-Si(5)	121.1(3)
C(14)-C(15)-C(16)	119.5(4)	C(60B)-C(55)-Si(5)	119.7(11)
C(17)-C(16)-C(15)	119.9(4)	C(55)-C(56)-C(57)	122.3(5)

## Anhang

C(58A)-C(57)-C(56)	122.9(7)	C(90)#1-C(85)-C(88)#1	48.0(14)
C(58A)-C(57)-C(58B)	21.5(13)	C(84)-C(85)-C(86)#1	127.3(16)
C(56)-C(57)-C(58B)	112.9(10)	C(90)#1-C(85)-C(86)#1	38.6(14)
C(57)-C(58A)-C(59A)	117.7(12)	C(88)#1-C(85)-C(86)#1	86.3(14)
C(58A)-C(59A)-C(60A)	120.4(12)	C(90)-C(86)-C(83)	60(2)
C(55)-C(60A)-C(59A)	120.8(11)	C(90)-C(86)-C(85)#1	56(2)
C(59B)-C(58B)-C(57)	123(2)	C(83)-C(86)-C(85)#1	116(2)
C(60B)-C(59B)-C(58B)	120(2)	C(84)-C(87)-C(83)	175(3)
C(59B)-C(60B)-C(55)	123(2)	C(84)-C(87)-C(89)	84.5(17)
C(62)-C(61)-C(66)	117.4(3)	C(83)-C(87)-C(89)	90(2)
C(62)-C(61)-Si(6)	123.4(3)	C(84)-C(87)-C(90)	125(2)
C(66)-C(61)-Si(6)	119.1(3)	C(83)-C(87)-C(90)	60.1(19)
C(63)-C(62)-C(61)	121.2(4)	C(89)-C(87)-C(90)	150(2)
C(62)-C(63)-C(64)	120.4(4)	C(84)-C(87)-C(88)	77.4(14)
C(65)-C(64)-C(63)	119.2(4)	C(83)-C(87)-C(88)	107.6(19)
C(64)-C(65)-C(66)	120.4(4)	C(89)-C(87)-C(88)	161.5(17)
C(65)-C(66)-C(61)	121.3(4)	C(90)-C(87)-C(88)	47.5(13)
C(68)-C(67)-C(72)	117.9(3)	C(84)-C(87)-C(88)#1	40.6(11)
C(68)-C(67)-Si(6)	120.7(3)	C(83)-C(87)-C(88)#1	145(2)
C(72)-C(67)-Si(6)	121.3(3)	C(89)-C(87)-C(88)#1	125.0(16)
C(69)-C(68)-C(67)	121.1(4)	C(90)-C(87)-C(88)#1	85.0(16)
C(70)-C(69)-C(68)	119.7(4)	C(88)-C(87)-C(88)#1	37.6(11)
C(71)-C(70)-C(69)	120.4(4)	C(88)#1-C(88)-C(84)#1	109(3)
C(70)-C(71)-C(72)	120.3(4)	C(88)#1-C(88)-C(90)	132(3)
C(71)-C(72)-C(67)	120.6(4)	C(84)#1-C(88)-C(90)	117(2)
N(1)-C(73A)-C(74A)	121.4(17)	C(88)#1-C(88)-C(85)#1	164(3)
C(75A)-C(74A)-C(73A)	119(3)	C(84)#1-C(88)-C(85)#1	59.1(13)
C(74A)-C(75A)-C(76A)	121(3)	C(90)-C(88)-C(85)#1	57.6(16)
C(77)-C(76A)-C(75A)	111(2)	C(88)#1-C(88)-C(87)	73(2)
C(74B)-C(73B)-N(1)	113(2)	C(84)#1-C(88)-C(87)	170(2)
C(75B)-C(74B)-C(73B)	122(3)	C(90)-C(88)-C(87)	59.7(18)
C(76B)-C(75B)-C(74B)	120(4)	C(85)#1-C(88)-C(87)	116.7(14)
C(75B)-C(76B)-C(77)	125(3)	C(88)#1-C(88)-C(87)#1	69(2)
N(1)-C(77)-C(76A)	130.6(11)	C(84)#1-C(88)-C(87)#1	40.8(12)
N(1)-C(77)-C(76B)	113.1(10)	C(90)-C(88)-C(87)#1	157(2)
C(76A)-C(77)-C(76B)	17.7(17)	C(85)#1-C(88)-C(87)#1	99.9(14)
N(2)-C(78A)-C(79A)	123.6(18)	C(87)-C(88)-C(87)#1	142.4(11)
C(80A)-C(79A)-C(78A)	118.7(19)	C(88)#1-C(88)-C(84)	36.1(17)
C(79A)-C(80A)-C(81)	118(2)	C(84)#1-C(88)-C(84)	145.1(16)
C(79B)-C(78B)-N(2)	118.9(19)	C(90)-C(88)-C(84)	97(2)
C(78B)-C(79B)-C(80B)	121(2)	C(85)#1-C(88)-C(84)	154.1(17)
C(81)-C(80B)-C(79B)	120(2)	C(87)-C(88)-C(84)	37.6(8)
C(80B)-C(81)-C(82)	117.4(13)	C(87)#1-C(88)-C(84)	105.1(10)
C(80B)-C(81)-C(80A)	21.9(16)	C(88)#1-C(88)-C(90)#1	26.0(19)
C(82)-C(81)-C(80A)	118.2(13)	C(84)#1-C(88)-C(90)#1	84.1(17)
N(2)-C(82)-C(81)	123.1(4)	C(90)-C(88)-C(90)#1	158.3(16)
C(87)-C(83)-C(90)	70(2)	C(85)#1-C(88)-C(90)#1	142.9(16)
C(87)-C(83)-C(86)	113(3)	C(87)-C(88)-C(90)#1	98.8(11)
C(90)-C(83)-C(86)	43.3(17)	C(87)#1-C(88)-C(90)#1	43.7(10)
C(87)-C(83)-C(89)	45.7(14)	C(84)-C(88)-C(90)#1	61.4(10)
C(90)-C(83)-C(89)	116(3)	C(87)-C(89)-C(84)	44.2(10)
C(86)-C(83)-C(89)	158(3)	C(87)-C(89)-C(83)	44.0(13)
C(88)#1-C(84)-C(87)	98.6(19)	C(84)-C(89)-C(83)	88.2(15)
C(88)#1-C(84)-C(85)	79.5(15)	C(86)-C(90)-C(88)	158(4)
C(87)-C(84)-C(85)	177(2)	C(86)-C(90)-C(83)	76(3)
C(88)#1-C(84)-C(89)	150(2)	C(88)-C(90)-C(83)	122(3)
C(87)-C(84)-C(89)	51.2(12)	C(86)-C(90)-C(85)#1	85(3)
C(85)-C(84)-C(89)	130.4(16)	C(88)-C(90)-C(85)#1	74.4(19)
C(88)#1-C(84)-C(88)	34.9(16)	C(83)-C(90)-C(85)#1	160(3)
C(87)-C(84)-C(88)	64.9(12)	C(86)-C(90)-C(87)	125(3)
C(85)-C(84)-C(88)	113.5(16)	C(88)-C(90)-C(87)	73(2)
C(89)-C(84)-C(88)	116.0(14)	C(83)-C(90)-C(87)	49.7(17)
C(88)#1-C(84)-C(90)#1	34.1(13)	C(85)#1-C(90)-C(87)	146(3)
C(87)-C(84)-C(90)#1	132.7(18)	C(86)-C(90)-C(84)#1	130(3)
C(85)-C(84)-C(90)#1	45.4(11)	C(88)-C(90)-C(84)#1	29.2(12)
C(89)-C(84)-C(90)#1	174.3(15)	C(83)-C(90)-C(84)#1	150(3)
C(88)-C(84)-C(90)#1	68.4(14)	C(85)#1-C(90)-C(84)#1	45.2(12)
C(84)-C(85)-C(90)#1	89.3(17)	C(87)-C(90)-C(84)#1	101.6(19)
C(84)-C(85)-C(88)#1	41.3(9)	C(86)-C(90)-C(88)#1	165(3)



Anhang

C(88)-C(90)-C(88)#1	21.7(16)	C(87)-C(90)-C(88)#1	51.3(12)
C(83)-C(90)-C(88)#1	101(2)	C(84)#1-C(90)-C(88)#1	50.3(12)
C(85)#1-C(90)-C(88)#1	95(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+3/2,-y+1/2,-z

**Tabelle 30:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh2568. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Al(1)	18(1)	13(1)	17(1)	0(1)	2(1)	-2(1)
Al(2)	17(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
Si(1)	20(1)	16(1)	21(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
Si(2)	15(1)	17(1)	25(1)	4(1)	4(1)	2(1)
Si(3)	19(1)	19(1)	22(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
Si(4)	16(1)	16(1)	23(1)	-4(1)	2(1)	0(1)
Si(5)	17(1)	14(1)	16(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
Si(6)	19(1)	15(1)	15(1)	2(1)	3(1)	3(1)
N(1)	42(2)	20(2)	24(2)	0(1)	-5(1)	-3(1)
N(2)	33(2)	27(2)	18(2)	-5(1)	-2(1)	11(1)
O(1)	24(1)	21(1)	33(1)	0(1)	1(1)	4(1)
O(2)	27(1)	28(1)	22(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
O(3)	18(1)	23(1)	25(1)	2(1)	0(1)	7(1)
O(4)	25(1)	25(1)	29(1)	2(1)	4(1)	-6(1)
O(5)	28(1)	24(1)	26(1)	-6(1)	9(1)	-2(1)
O(6)	20(1)	18(1)	32(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
O(7)	25(1)	16(1)	23(1)	2(1)	4(1)	-1(1)
O(8)	25(1)	17(1)	18(1)	4(1)	1(1)	0(1)
O(9)	25(1)	17(1)	24(1)	2(1)	5(1)	5(1)
C(1)	26(2)	24(2)	32(2)	-6(2)	-10(2)	8(2)
C(2)	35(2)	40(2)	50(3)	1(2)	-14(2)	-6(2)
C(3)	41(3)	67(4)	103(5)	1(4)	-32(3)	-14(3)
C(4)	63(4)	69(4)	70(4)	-22(3)	-46(3)	5(3)
C(5)	61(4)	81(4)	42(3)	-13(3)	-26(3)	19(3)
C(6)	41(3)	57(3)	32(2)	-3(2)	-5(2)	7(2)
C(7)	30(2)	19(2)	16(2)	-1(1)	-4(1)	2(1)
C(8)	31(2)	22(2)	48(3)	2(2)	-2(2)	5(2)
C(9)	52(3)	18(2)	63(3)	4(2)	-1(2)	6(2)
C(10)	52(3)	22(2)	47(3)	-1(2)	3(2)	-11(2)
C(11)	35(2)	34(2)	38(2)	-3(2)	5(2)	-7(2)
C(12)	30(2)	22(2)	28(2)	1(2)	1(2)	3(2)
C(13)	15(2)	23(2)	23(2)	3(1)	2(1)	7(1)
C(14)	25(2)	24(2)	27(2)	2(2)	0(2)	2(2)
C(15)	35(2)	25(2)	43(2)	-3(2)	2(2)	6(2)
C(16)	32(2)	40(2)	43(3)	-14(2)	0(2)	11(2)
C(17)	45(3)	54(3)	26(2)	-2(2)	10(2)	17(2)
C(18)	38(2)	39(2)	28(2)	9(2)	12(2)	19(2)
C(19)	27(2)	22(2)	90(4)	2(2)	23(2)	-1(2)
C(20A)	19(6)	35(9)	121(17)	25(11)	15(11)	1(5)
C(21A)	25(6)	29(6)	190(20)	33(10)	25(10)	-1(5)
C(22A)	28(6)	26(6)	167(16)	17(8)	20(8)	-13(4)
C(23A)	19(5)	38(6)	83(9)	9(7)	4(6)	-16(4)
C(24A)	24(6)	18(5)	66(11)	4(7)	-6(8)	-1(4)
C(20B)	31(6)	22(4)	71(8)	-11(6)	27(7)	-4(4)
C(21B)	44(6)	26(4)	105(9)	-6(6)	41(7)	0(4)
C(22B)	32(5)	44(5)	109(9)	-19(6)	33(6)	-19(4)
C(23B)	16(4)	47(5)	98(9)	4(6)	14(5)	1(4)
C(24B)	13(5)	43(6)	69(9)	17(7)	6(6)	-4(4)
C(25)	25(2)	23(2)	20(2)	-2(1)	8(1)	1(1)
C(26)	34(2)	25(2)	24(2)	2(2)	1(2)	-1(2)
C(27)	47(3)	26(2)	37(2)	5(2)	-2(2)	5(2)
C(28)	43(3)	33(2)	35(2)	1(2)	1(2)	15(2)

## Anhang

C(29)	30(2)	38(2)	37(2)	-3(2)	2(2)	8(2)
C(30)	29(2)	29(2)	37(2)	-3(2)	9(2)	5(2)
C(31)	14(2)	22(2)	32(2)	2(2)	4(1)	-3(1)
C(32)	44(3)	22(2)	61(3)	1(2)	25(2)	0(2)
C(33)	60(3)	26(2)	84(4)	14(2)	26(3)	-4(2)
C(34)	54(3)	52(3)	50(3)	28(3)	7(2)	-9(2)
C(35)	69(4)	60(3)	34(3)	12(2)	10(2)	-20(3)
C(36)	73(3)	38(2)	29(2)	-2(2)	16(2)	-14(2)
C(37)	20(2)	17(2)	34(2)	-2(1)	0(2)	-3(1)
C(38)	25(2)	38(2)	39(2)	-11(2)	2(2)	4(2)
C(39)	20(2)	40(2)	64(3)	-16(2)	-6(2)	8(2)
C(40)	33(2)	26(2)	57(3)	0(2)	-19(2)	2(2)
C(41)	41(3)	62(3)	33(2)	1(2)	-13(2)	-8(2)
C(42)	29(2)	52(3)	29(2)	-6(2)	-4(2)	-7(2)
C(43)	21(2)	19(2)	22(2)	-3(1)	0(1)	3(1)
C(44)	23(2)	22(2)	60(3)	-8(2)	12(2)	-1(2)
C(45)	31(2)	18(2)	65(3)	-6(2)	9(2)	-4(2)
C(46)	36(2)	18(2)	41(2)	-2(2)	3(2)	6(2)
C(47)	24(2)	28(2)	49(3)	-1(2)	8(2)	8(2)
C(48)	23(2)	25(2)	38(2)	-3(2)	8(2)	0(2)
C(49)	22(2)	16(2)	19(2)	0(1)	4(1)	-4(1)
C(50)	30(2)	30(2)	24(2)	1(2)	4(2)	7(2)
C(51)	35(2)	33(2)	39(2)	1(2)	9(2)	13(2)
C(52)	51(3)	32(2)	34(2)	-3(2)	23(2)	7(2)
C(53)	47(3)	39(2)	23(2)	-2(2)	14(2)	-1(2)
C(54)	31(2)	23(2)	20(2)	2(1)	2(2)	-2(2)
C(55)	20(2)	26(2)	36(2)	7(2)	4(2)	-2(2)
C(56)	21(2)	37(3)	106(5)	-18(3)	9(2)	-5(2)
C(57)	25(2)	56(3)	124(6)	-23(4)	16(3)	-17(2)
C(58A)	27(5)	39(7)	58(6)	9(5)	-5(5)	-19(5)
C(59A)	18(4)	44(7)	79(8)	17(6)	-18(5)	-4(4)
C(60A)	10(4)	38(5)	63(7)	20(5)	2(4)	-2(3)
C(58B)	24(8)	61(13)	170(30)	-39(15)	-37(14)	-1(8)
C(59B)	26(8)	41(9)	150(20)	7(13)	-16(13)	-5(6)
C(60B)	32(8)	23(7)	160(20)	21(13)	40(14)	7(5)
C(61)	24(2)	17(2)	21(2)	3(1)	5(1)	6(1)
C(62)	31(2)	27(2)	26(2)	1(2)	4(2)	-2(2)
C(63)	39(2)	33(2)	38(2)	5(2)	12(2)	-8(2)
C(64)	41(2)	40(2)	34(2)	15(2)	18(2)	6(2)
C(65)	55(3)	43(2)	17(2)	5(2)	5(2)	1(2)
C(66)	40(2)	32(2)	22(2)	6(2)	2(2)	-5(2)
C(67)	20(2)	21(2)	18(2)	-1(1)	2(1)	6(1)
C(68)	27(2)	28(2)	23(2)	5(2)	7(2)	4(2)
C(69)	26(2)	41(2)	32(2)	4(2)	9(2)	-2(2)
C(70)	22(2)	47(3)	37(2)	-4(2)	7(2)	9(2)
C(71)	32(2)	29(2)	47(3)	-3(2)	0(2)	15(2)
C(72)	26(2)	26(2)	33(2)	-1(2)	4(2)	6(2)
C(73A)	44(7)	55(8)	26(5)	-10(5)	-2(4)	-9(5)
C(74A)	69(13)	104(18)	29(10)	-19(9)	-4(7)	-21(10)
C(75A)	120(40)	59(12)	20(9)	-17(7)	11(13)	-10(16)
C(76A)	61(15)	24(6)	33(9)	-5(5)	15(10)	1(8)
C(73B)	23(10)	43(11)	51(16)	0(10)	-18(9)	2(8)
C(74B)	55(11)	64(11)	47(12)	-25(8)	-25(8)	14(9)
C(75B)	100(30)	46(11)	31(16)	-3(9)	-27(15)	0(14)
C(76B)	61(16)	66(13)	10(6)	-3(7)	5(9)	-27(11)
C(77)	66(3)	31(2)	28(2)	-4(2)	22(2)	-17(2)
C(78A)	22(8)	45(9)	26(6)	-7(6)	-1(6)	16(6)
C(79A)	75(12)	39(8)	31(6)	-22(6)	-5(7)	4(6)
C(80A)	83(16)	47(12)	27(8)	-25(8)	-10(8)	15(9)
C(78B)	31(10)	44(10)	36(7)	-15(6)	6(7)	16(7)
C(79B)	58(10)	46(9)	37(6)	-16(7)	-4(6)	18(7)
C(80B)	78(14)	56(14)	28(6)	-9(9)	-19(8)	6(10)
C(81)	60(3)	57(3)	26(2)	1(2)	-9(2)	20(3)
C(82)	33(2)	31(2)	24(2)	1(2)	-2(2)	9(2)

### 7.3 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2 \underline{\mathbf{6}}$

**Tabelle 31:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3]\}_2 \underline{\mathbf{6}}$  (sh2461)

Identifikationscode	sh2461	
Summenformel	C108 H112 Al2 N2 O12 Si8	
Molmasse [g/mol]	1908.68	
Messtemperatur [K]	100(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 13.8375(3) Å	$\alpha = 91.1520(10)^\circ$ .
	b = 16.3265(4) Å	$\beta = 91.5570(10)^\circ$ .
	c = 23.4351(5) Å	$\gamma = 107.2190(10)^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5053.0(2)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	
Dichte (berechnet)	1.254 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.185	
F(000)	2016	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.5 x 0.3 x 0.25	
Messbereich $\theta$ [°]	1.31 to 30.82	
hkl - Indexbereich	-19<=h<=19, -23<=k<=23, -33<=l<=33	
Gemessene Reflexe	98220	
Symmetrieunabhängige Reflexe	31084 [R(int) = 0.0440]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 30.82^\circ$ )	98.0 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	31084 / 0 / 1203	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.004	
Endgültige R-Werte [ $l > 2\sigma(l)$ ]	R1 = 0.0446, wR2 = 0.0993	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0817, wR2 = 0.1156	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.479 and -0.354	

**Tabelle 32:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ ) für sh2461. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	6600(1)	6740(1)	-95(1)	14(1)
Si(1)	4242(1)	4335(1)	1283(1)	15(1)
Si(2)	6371(1)	5754(1)	1111(1)	15(1)
Si(3)	8719(1)	7907(1)	-304(1)	18(1)
Si(4)	7074(1)	8713(1)	-100(1)	18(1)
O(1)	5335(1)	5074(1)	1319(1)	20(1)
O(2)	6241(1)	6147(1)	507(1)	19(1)
O(3)	7903(1)	7005(1)	-185(1)	20(1)
O(4)	8191(1)	8689(1)	-296(1)	22(1)
O(5)	6335(1)	7743(1)	-26(1)	18(1)
O(6)	4074(1)	3825(1)	681(1)	19(1)
C(1)	3209(1)	4835(1)	1413(1)	18(1)
C(2)	3036(1)	5068(1)	1972(1)	25(1)
C(3)	2264(2)	5425(1)	2089(1)	33(1)
C(4)	1649(2)	5562(1)	1651(1)	33(1)
C(5)	1799(1)	5334(1)	1091(1)	29(1)
C(6)	2570(1)	4971(1)	978(1)	21(1)
C(7)	4242(1)	3602(1)	1886(1)	18(1)

## Anhang

C(8)	3421(1)	2865(1)	1932(1)	24(1)
C(9)	3402(2)	2286(1)	2360(1)	29(1)
C(10)	4210(2)	2424(1)	2751(1)	30(1)
C(11)	5017(2)	3161(1)	2726(1)	30(1)
C(12)	5027(1)	3748(1)	2301(1)	24(1)
C(13)	7388(1)	5205(1)	1082(1)	18(1)
C(14)	7536(1)	4668(1)	1514(1)	23(1)
C(15)	8297(1)	4276(1)	1496(1)	26(1)
C(16)	8940(1)	4410(1)	1044(1)	28(1)
C(17)	8821(2)	4945(1)	615(1)	32(1)
C(18)	8057(1)	5341(1)	635(1)	24(1)
C(19)	6752(1)	6619(1)	1680(1)	22(1)
C(20)	7626(1)	7302(1)	1625(1)	29(1)
C(21)	7924(2)	7961(1)	2040(1)	41(1)
C(22)	7347(2)	7938(2)	2514(1)	45(1)
C(23)	6489(2)	7270(2)	2582(1)	42(1)
C(24)	6190(2)	6614(1)	2170(1)	32(1)
C(25)	9238(1)	7873(1)	-1028(1)	21(1)
C(26)	9562(2)	8600(1)	-1359(1)	32(1)
C(27)	9942(2)	8551(1)	-1899(1)	39(1)
C(28)	10012(2)	7777(1)	-2112(1)	36(1)
C(29)	9685(2)	7051(1)	-1800(1)	34(1)
C(30)	9301(1)	7096(1)	-1259(1)	26(1)
C(31)	9733(1)	8152(1)	267(1)	22(1)
C(32)	10081(1)	7498(1)	490(1)	31(1)
C(33)	10831(2)	7656(2)	917(1)	37(1)
C(34)	11270(2)	8487(2)	1127(1)	38(1)
C(35)	10934(2)	9137(1)	924(1)	41(1)
C(36)	10167(2)	8972(1)	503(1)	34(1)
C(37)	6539(1)	9253(1)	-671(1)	20(1)
C(38)	5839(2)	9688(1)	-544(1)	28(1)
C(39)	5342(2)	10007(1)	-969(1)	35(1)
C(40)	5564(2)	9916(1)	-1535(1)	33(1)
C(41)	6276(2)	9511(1)	-1671(1)	33(1)
C(42)	6756(1)	9182(1)	-1246(1)	26(1)
C(43)	7203(1)	9370(1)	576(1)	20(1)
C(44)	7714(2)	10251(1)	571(1)	28(1)
C(45)	7835(2)	10768(1)	1063(1)	33(1)
C(46)	7446(2)	10414(1)	1569(1)	32(1)
C(47)	6943(2)	9549(1)	1586(1)	29(1)
C(48)	6828(1)	9030(1)	1095(1)	24(1)
N(1)	4222(1)	7353(1)	-126(1)	27(1)
C(49)	3911(1)	6936(1)	-706(1)	29(1)
C(50)	4150(2)	7560(1)	-1190(1)	35(1)
C(51)	3993(2)	6673(1)	318(1)	30(1)
C(52)	4299(2)	7028(1)	922(1)	45(1)
C(53)	3769(2)	8062(1)	-6(1)	51(1)
C(54)	2621(2)	7750(2)	-5(2)	96(1)
Al(2)	1546(1)	6681(1)	4679(1)	14(1)
Si(5)	-1731(1)	3956(1)	4019(1)	14(1)
Si(6)	401(1)	5257(1)	3708(1)	13(1)
Si(7)	2022(1)	8625(1)	4734(1)	18(1)
Si(8)	3647(1)	7838(1)	4428(1)	18(1)
O(7)	-713(1)	4558(1)	3733(1)	17(1)
O(8)	726(1)	5873(1)	4264(1)	17(1)
O(9)	1235(1)	7669(1)	4626(1)	18(1)
O(10)	3178(1)	8617(1)	4616(1)	23(1)
O(11)	2789(1)	6929(1)	4438(1)	19(1)
O(12)	-1504(1)	3602(1)	4619(1)	20(1)
C(55)	-2331(1)	3052(1)	3501(1)	15(1)
C(56)	-3149(1)	2376(1)	3673(1)	19(1)
C(57)	-3666(1)	1712(1)	3297(1)	22(1)
C(58)	-3379(1)	1714(1)	2734(1)	24(1)
C(59)	-2568(1)	2369(1)	2553(1)	23(1)
C(60)	-2052(1)	3031(1)	2931(1)	19(1)
C(61)	-2649(1)	4595(1)	4089(1)	19(1)
C(62)	-3045(1)	4735(1)	4612(1)	24(1)
C(63)	-3730(1)	5209(1)	4655(1)	31(1)
C(64)	-4039(1)	5550(1)	4173(1)	33(1)

Anhang

C(65)	-3672(2)	5412(1)	3645(1)	33(1)
C(66)	-2989(1)	4940(1)	3609(1)	27(1)
C(67)	1335(1)	4654(1)	3584(1)	18(1)
C(68)	1059(1)	3837(1)	3326(1)	28(1)
C(69)	1777(2)	3415(1)	3214(1)	37(1)
C(70)	2786(2)	3801(1)	3358(1)	34(1)
C(71)	3081(1)	4608(1)	3619(1)	28(1)
C(72)	2366(1)	5029(1)	3730(1)	21(1)
C(73)	318(1)	5955(1)	3096(1)	17(1)
C(74)	1056(1)	6750(1)	3050(1)	23(1)
C(75)	973(2)	7324(1)	2637(1)	30(1)
C(76)	132(2)	7121(1)	2264(1)	32(1)
C(77)	-598(2)	6333(1)	2292(1)	31(1)
C(78)	-500(1)	5754(1)	2700(1)	24(1)
C(79)	1945(1)	9011(1)	5483(1)	21(1)
C(80)	1288(1)	8510(1)	5866(1)	27(1)
C(81)	1237(2)	8798(1)	6424(1)	35(1)
C(82)	1854(2)	9594(1)	6611(1)	33(1)
C(83)	2521(2)	10098(1)	6242(1)	33(1)
C(84)	2564(1)	9813(1)	5684(1)	27(1)
C(85)	1753(1)	9403(1)	4223(1)	24(1)
C(86)	2120(2)	9450(1)	3668(1)	30(1)
C(87)	1913(2)	10007(1)	3277(1)	42(1)
C(88)	1343(2)	10536(1)	3431(1)	48(1)
C(89)	978(2)	10509(1)	3976(1)	45(1)
C(90)	1186(2)	9953(1)	4368(1)	32(1)
C(91)	4091(1)	8044(1)	3683(1)	21(1)
C(92)	4677(2)	8856(1)	3520(1)	31(1)
C(93)	4960(2)	9014(1)	2959(1)	37(1)
C(94)	4657(2)	8368(1)	2547(1)	34(1)
C(95)	4079(2)	7559(1)	2692(1)	32(1)
C(96)	3811(1)	7400(1)	3255(1)	26(1)
C(97)	4702(1)	7891(1)	4953(1)	23(1)
C(98)	4947(1)	7149(1)	5099(1)	30(1)
C(99)	5695(2)	7161(2)	5510(1)	41(1)
C(100)	6226(2)	7927(2)	5779(1)	47(1)
C(101)	6003(2)	8668(2)	5646(1)	45(1)
C(102)	5244(2)	8656(1)	5239(1)	34(1)
N(2)	-814(1)	7484(1)	4300(1)	23(1)
C(103)	-1260(1)	6590(1)	4504(1)	27(1)
C(104)	-1110(2)	6503(1)	5140(1)	41(1)
C(105)	-1187(2)	8139(1)	4610(1)	37(1)
C(106)	-2315(2)	7985(2)	4529(1)	53(1)
C(107)	-979(1)	7485(1)	3660(1)	26(1)
C(108)	-553(2)	8361(1)	3411(1)	32(1)

**Tabelle 33:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2461.

Al(1)-O(6)#1	1.7243(12)	Si(3)-C(25)	1.8663(17)
Al(1)-O(2)	1.7265(12)	Si(4)-O(5)	1.6261(12)
Al(1)-O(3)	1.7436(12)	Si(4)-O(4)	1.6370(12)
Al(1)-O(5)	1.7876(11)	Si(4)-C(43)	1.8673(16)
Si(1)-O(6)	1.5993(11)	Si(4)-C(37)	1.8687(17)
Si(1)-O(1)	1.6312(12)	O(6)-Al(1)#1	1.7243(12)
Si(1)-C(7)	1.8708(16)	C(1)-C(6)	1.394(2)
Si(1)-C(1)	1.8728(16)	C(1)-C(2)	1.403(2)
Si(2)-O(2)	1.5931(12)	C(2)-C(3)	1.392(2)
Si(2)-O(1)	1.6257(12)	C(3)-C(4)	1.379(3)
Si(2)-C(19)	1.8695(17)	C(4)-C(5)	1.394(3)
Si(2)-C(13)	1.8815(16)	C(5)-C(6)	1.394(2)
Si(3)-O(3)	1.6043(12)	C(7)-C(8)	1.396(2)
Si(3)-O(4)	1.6470(12)	C(7)-C(12)	1.401(2)
Si(3)-C(31)	1.8617(18)	C(8)-C(9)	1.389(2)

## Anhang

C(9)-C(10)	1.387(3)	C(57)-C(58)	1.390(2)
C(10)-C(11)	1.381(3)	C(58)-C(59)	1.384(2)
C(11)-C(12)	1.394(2)	C(59)-C(60)	1.391(2)
C(13)-C(18)	1.394(2)	C(61)-C(62)	1.398(2)
C(13)-C(14)	1.401(2)	C(61)-C(66)	1.399(2)
C(14)-C(15)	1.387(2)	C(62)-C(63)	1.394(2)
C(15)-C(16)	1.381(3)	C(63)-C(64)	1.383(3)
C(16)-C(17)	1.381(3)	C(64)-C(65)	1.387(3)
C(17)-C(18)	1.395(2)	C(65)-C(66)	1.389(2)
C(19)-C(20)	1.393(3)	C(67)-C(68)	1.395(2)
C(19)-C(24)	1.404(2)	C(67)-C(72)	1.404(2)
C(20)-C(21)	1.394(3)	C(68)-C(69)	1.394(2)
C(21)-C(22)	1.381(3)	C(69)-C(70)	1.380(3)
C(22)-C(23)	1.370(3)	C(70)-C(71)	1.383(3)
C(23)-C(24)	1.388(3)	C(71)-C(72)	1.388(2)
C(25)-C(26)	1.397(2)	C(73)-C(78)	1.399(2)
C(25)-C(30)	1.398(2)	C(73)-C(74)	1.403(2)
C(26)-C(27)	1.395(3)	C(74)-C(75)	1.386(2)
C(27)-C(28)	1.379(3)	C(75)-C(76)	1.391(3)
C(28)-C(29)	1.371(3)	C(76)-C(77)	1.384(3)
C(29)-C(30)	1.395(3)	C(77)-C(78)	1.390(2)
C(31)-C(36)	1.392(2)	C(79)-C(80)	1.391(2)
C(31)-C(32)	1.398(3)	C(79)-C(84)	1.400(2)
C(32)-C(33)	1.384(3)	C(80)-C(81)	1.393(3)
C(33)-C(34)	1.387(3)	C(81)-C(82)	1.382(3)
C(34)-C(35)	1.367(3)	C(82)-C(83)	1.379(3)
C(35)-C(36)	1.391(3)	C(83)-C(84)	1.387(2)
C(37)-C(38)	1.396(2)	C(85)-C(90)	1.398(3)
C(37)-C(42)	1.399(2)	C(85)-C(86)	1.404(3)
C(38)-C(39)	1.391(3)	C(86)-C(87)	1.387(3)
C(39)-C(40)	1.385(3)	C(87)-C(88)	1.381(3)
C(40)-C(41)	1.379(3)	C(88)-C(89)	1.381(3)
C(41)-C(42)	1.386(3)	C(89)-C(90)	1.389(3)
C(43)-C(48)	1.395(2)	C(91)-C(96)	1.399(2)
C(43)-C(44)	1.403(2)	C(91)-C(92)	1.400(2)
C(44)-C(45)	1.392(2)	C(92)-C(93)	1.389(3)
C(45)-C(46)	1.380(3)	C(93)-C(94)	1.378(3)
C(46)-C(47)	1.379(3)	C(94)-C(95)	1.381(3)
C(47)-C(48)	1.394(2)	C(95)-C(96)	1.388(3)
N(1)-C(53)	1.496(2)	C(97)-C(98)	1.396(3)
N(1)-C(49)	1.502(2)	C(97)-C(102)	1.398(3)
N(1)-C(51)	1.507(2)	C(98)-C(99)	1.391(3)
C(49)-C(50)	1.516(3)	C(99)-C(100)	1.378(3)
C(51)-C(52)	1.517(3)	C(100)-C(101)	1.374(4)
C(53)-C(54)	1.517(4)	C(101)-C(102)	1.395(3)
Al(2)-O(12)#2	1.7166(12)	N(2)-C(103)	1.500(2)
Al(2)-O(8)	1.7247(11)	N(2)-C(105)	1.501(2)
Al(2)-O(11)	1.7571(12)	N(2)-C(107)	1.512(2)
Al(2)-O(9)	1.7933(12)	C(103)-C(104)	1.513(3)
Si(5)-O(12)	1.5890(12)	C(105)-C(106)	1.511(3)
Si(5)-O(7)	1.6298(12)	C(107)-C(108)	1.511(3)
Si(5)-C(55)	1.8666(15)		
Si(5)-C(61)	1.8773(16)	O(6)#1-Al(1)-O(2)	108.94(6)
Si(6)-O(8)	1.6009(11)	O(6)#1-Al(1)-O(3)	111.67(6)
Si(6)-O(7)	1.6280(12)	O(2)-Al(1)-O(3)	111.81(6)
Si(6)-C(67)	1.8675(16)	O(6)#1-Al(1)-O(5)	108.95(6)
Si(6)-C(73)	1.8709(16)	O(2)-Al(1)-O(5)	110.17(6)
Si(7)-O(9)	1.6279(12)	O(3)-Al(1)-O(5)	105.22(6)
Si(7)-O(10)	1.6349(13)	O(6)-Si(1)-O(1)	110.78(6)
Si(7)-C(79)	1.8682(17)	O(6)-Si(1)-C(7)	111.18(7)
Si(7)-C(85)	1.8710(18)	O(1)-Si(1)-C(7)	106.75(7)
Si(8)-O(11)	1.6049(12)	O(6)-Si(1)-C(1)	111.53(7)
Si(8)-O(10)	1.6484(12)	O(1)-Si(1)-C(1)	109.61(7)
Si(8)-C(97)	1.8656(19)	C(7)-Si(1)-C(1)	106.80(7)
Si(8)-C(91)	1.8703(17)	O(2)-Si(2)-O(1)	113.22(6)
O(12)-Al(2)#2	1.7165(12)	O(2)-Si(2)-C(19)	110.69(7)
C(55)-C(56)	1.401(2)	O(1)-Si(2)-C(19)	106.03(7)
C(55)-C(60)	1.403(2)	O(2)-Si(2)-C(13)	109.91(7)
C(56)-C(57)	1.389(2)	O(1)-Si(2)-C(13)	108.81(7)

# Anhang

C(19)-Si(2)-C(13)	107.98(7)	C(42)-C(37)-Si(4)	121.91(13)
O(3)-Si(3)-O(4)	110.93(6)	C(39)-C(38)-C(37)	121.84(17)
O(3)-Si(3)-C(31)	109.28(7)	C(40)-C(39)-C(38)	119.57(18)
O(4)-Si(3)-C(31)	107.94(7)	C(41)-C(40)-C(39)	119.76(18)
O(3)-Si(3)-C(25)	109.82(7)	C(40)-C(41)-C(42)	120.35(17)
O(4)-Si(3)-C(25)	107.02(7)	C(41)-C(42)-C(37)	121.37(17)
C(31)-Si(3)-C(25)	111.82(7)	C(48)-C(43)-C(44)	117.32(15)
O(5)-Si(4)-O(4)	110.17(6)	C(48)-C(43)-Si(4)	123.55(13)
O(5)-Si(4)-C(43)	111.38(7)	C(44)-C(43)-Si(4)	119.13(13)
O(4)-Si(4)-C(43)	109.77(7)	C(45)-C(44)-C(43)	121.44(17)
O(5)-Si(4)-C(37)	109.86(7)	C(46)-C(45)-C(44)	119.82(18)
O(4)-Si(4)-C(37)	107.53(7)	C(47)-C(46)-C(45)	120.03(17)
C(43)-Si(4)-C(37)	108.02(7)	C(46)-C(47)-C(48)	120.12(17)
Si(2)-O(1)-Si(1)	159.59(8)	C(47)-C(48)-C(43)	121.27(17)
Si(2)-O(2)-Al(1)	157.58(8)	C(53)-N(1)-C(49)	112.62(17)
Si(3)-O(3)-Al(1)	130.82(7)	C(53)-N(1)-C(51)	113.14(15)
Si(4)-O(4)-Si(3)	131.29(7)	C(49)-N(1)-C(51)	109.23(14)
Si(4)-O(5)-Al(1)	129.86(7)	N(1)-C(49)-C(50)	113.63(15)
Si(1)-O(6)-Al(1)#1	156.73(8)	N(1)-C(51)-C(52)	113.39(16)
C(6)-C(1)-C(2)	117.33(15)	N(1)-C(53)-C(54)	112.6(2)
C(6)-C(1)-Si(1)	123.03(12)	O(12)#2-Al(2)-O(8)	110.09(6)
C(2)-C(1)-Si(1)	119.62(13)	O(12)#2-Al(2)-O(11)	110.78(6)
C(3)-C(2)-C(1)	121.41(17)	O(8)-Al(2)-O(11)	111.44(5)
C(4)-C(3)-C(2)	120.19(17)	O(12)#2-Al(2)-O(9)	108.76(6)
C(3)-C(4)-C(5)	119.71(17)	O(8)-Al(2)-O(9)	111.46(6)
C(4)-C(5)-C(6)	119.76(18)	O(11)-Al(2)-O(9)	104.15(6)
C(5)-C(6)-C(1)	121.59(16)	O(12)-Si(5)-O(7)	112.76(6)
C(8)-C(7)-C(12)	117.34(15)	O(12)-Si(5)-C(55)	110.73(7)
C(8)-C(7)-Si(1)	119.07(13)	O(7)-Si(5)-C(55)	107.53(6)
C(12)-C(7)-Si(1)	123.59(13)	O(12)-Si(5)-C(61)	110.94(7)
C(9)-C(8)-C(7)	121.24(17)	O(7)-Si(5)-C(61)	108.21(7)
C(10)-C(9)-C(8)	120.35(18)	C(55)-Si(5)-C(61)	106.39(7)
C(11)-C(10)-C(9)	119.61(17)	O(8)-Si(6)-O(7)	114.22(6)
C(10)-C(11)-C(12)	119.90(17)	O(8)-Si(6)-C(67)	110.61(7)
C(11)-C(12)-C(7)	121.46(17)	O(7)-Si(6)-C(67)	107.58(7)
C(18)-C(13)-C(14)	116.88(15)	O(8)-Si(6)-C(73)	106.96(7)
C(18)-C(13)-Si(2)	120.94(12)	O(7)-Si(6)-C(73)	105.63(7)
C(14)-C(13)-Si(2)	122.15(12)	C(67)-Si(6)-C(73)	111.80(7)
C(15)-C(14)-C(13)	121.86(16)	O(9)-Si(7)-O(10)	110.26(6)
C(16)-C(15)-C(14)	120.21(16)	O(9)-Si(7)-C(79)	110.18(7)
C(17)-C(16)-C(15)	119.21(16)	O(10)-Si(7)-C(79)	109.81(7)
C(16)-C(17)-C(18)	120.54(17)	O(9)-Si(7)-C(85)	111.30(7)
C(13)-C(18)-C(17)	121.28(16)	O(10)-Si(7)-C(85)	105.65(7)
C(20)-C(19)-C(24)	117.54(16)	C(79)-Si(7)-C(85)	109.55(8)
C(20)-C(19)-Si(2)	119.78(13)	O(11)-Si(8)-O(10)	110.29(6)
C(24)-C(19)-Si(2)	122.68(14)	O(11)-Si(8)-C(97)	111.23(7)
C(19)-C(20)-C(21)	121.1(2)	O(10)-Si(8)-C(97)	106.16(7)
C(22)-C(21)-C(20)	119.7(2)	O(11)-Si(8)-C(91)	109.32(7)
C(23)-C(22)-C(21)	120.46(19)	O(10)-Si(8)-C(91)	107.03(7)
C(22)-C(23)-C(24)	119.9(2)	C(97)-Si(8)-C(91)	112.68(8)
C(23)-C(24)-C(19)	121.2(2)	Si(6)-O(7)-Si(5)	157.78(8)
C(26)-C(25)-C(30)	117.65(16)	Si(6)-O(8)-Al(2)	154.12(7)
C(26)-C(25)-Si(3)	122.53(13)	Si(7)-O(9)-Al(2)	125.60(7)
C(30)-C(25)-Si(3)	119.81(13)	Si(7)-O(10)-Si(8)	131.90(7)
C(27)-C(26)-C(25)	121.01(18)	Si(8)-O(11)-Al(2)	129.52(7)
C(28)-C(27)-C(26)	119.96(19)	Si(5)-O(12)-Al(2)#2	163.58(8)
C(29)-C(28)-C(27)	120.23(18)	C(56)-C(55)-C(60)	117.07(14)
C(28)-C(29)-C(30)	120.09(18)	C(56)-C(55)-Si(5)	119.11(11)
C(29)-C(30)-C(25)	121.04(17)	C(60)-C(55)-Si(5)	123.71(12)
C(36)-C(31)-C(32)	116.60(17)	C(57)-C(56)-C(55)	121.79(15)
C(36)-C(31)-Si(3)	122.83(14)	C(56)-C(57)-C(58)	119.77(16)
C(32)-C(31)-Si(3)	120.56(14)	C(59)-C(58)-C(57)	119.80(15)
C(33)-C(32)-C(31)	122.14(19)	C(58)-C(59)-C(60)	120.11(15)
C(32)-C(33)-C(34)	119.6(2)	C(59)-C(60)-C(55)	121.45(15)
C(35)-C(34)-C(33)	119.5(2)	C(62)-C(61)-C(66)	116.79(15)
C(34)-C(35)-C(36)	120.6(2)	C(62)-C(61)-Si(5)	122.44(13)
C(35)-C(36)-C(31)	121.44(19)	C(66)-C(61)-Si(5)	120.75(12)
C(38)-C(37)-C(42)	117.06(16)	C(63)-C(62)-C(61)	121.57(17)
C(38)-C(37)-Si(4)	120.83(13)	C(64)-C(63)-C(62)	120.08(17)

Anhang

C(63)-C(64)-C(65)	119.74(17)	C(86)-C(85)-Si(7)	120.26(14)
C(64)-C(65)-C(66)	119.58(18)	C(87)-C(86)-C(85)	121.4(2)
C(65)-C(66)-C(61)	122.22(17)	C(88)-C(87)-C(86)	120.0(2)
C(68)-C(67)-C(72)	117.08(15)	C(87)-C(88)-C(89)	119.9(2)
C(68)-C(67)-Si(6)	122.36(13)	C(88)-C(89)-C(90)	120.1(2)
C(72)-C(67)-Si(6)	120.52(12)	C(89)-C(90)-C(85)	121.39(19)
C(69)-C(68)-C(67)	121.34(18)	C(96)-C(91)-C(92)	116.86(16)
C(70)-C(69)-C(68)	120.35(18)	C(96)-C(91)-Si(8)	121.23(13)
C(69)-C(70)-C(71)	119.61(17)	C(92)-C(91)-Si(8)	121.85(13)
C(70)-C(71)-C(72)	120.03(17)	C(93)-C(92)-C(91)	121.48(17)
C(71)-C(72)-C(67)	121.59(16)	C(94)-C(93)-C(92)	120.09(18)
C(78)-C(73)-C(74)	117.32(15)	C(93)-C(94)-C(95)	119.99(18)
C(78)-C(73)-Si(6)	122.91(13)	C(94)-C(95)-C(96)	119.72(18)
C(74)-C(73)-Si(6)	119.56(12)	C(95)-C(96)-C(91)	121.84(17)
C(75)-C(74)-C(73)	121.58(17)	C(98)-C(97)-C(102)	117.18(18)
C(74)-C(75)-C(76)	119.81(18)	C(98)-C(97)-Si(8)	120.66(14)
C(77)-C(76)-C(75)	119.81(17)	C(102)-C(97)-Si(8)	122.07(15)
C(76)-C(77)-C(78)	120.03(18)	C(99)-C(98)-C(97)	122.0(2)
C(77)-C(78)-C(73)	121.38(17)	C(100)-C(99)-C(98)	119.4(2)
C(80)-C(79)-C(84)	117.20(16)	C(101)-C(100)-C(99)	120.0(2)
C(80)-C(79)-Si(7)	121.62(13)	C(100)-C(101)-C(102)	120.6(2)
C(84)-C(79)-Si(7)	121.18(13)	C(101)-C(102)-C(97)	120.7(2)
C(79)-C(80)-C(81)	121.48(18)	C(103)-N(2)-C(105)	113.34(14)
C(82)-C(81)-C(80)	120.03(19)	C(103)-N(2)-C(107)	109.20(14)
C(83)-C(82)-C(81)	119.64(17)	C(105)-N(2)-C(107)	112.83(15)
C(82)-C(83)-C(84)	120.15(18)	N(2)-C(103)-C(104)	114.02(15)
C(83)-C(84)-C(79)	121.50(18)	N(2)-C(105)-C(106)	113.16(17)
C(90)-C(85)-C(86)	117.19(17)	C(108)-C(107)-N(2)	113.25(14)
C(90)-C(85)-Si(7)	122.56(14)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1,-y+1,-z #2 -x,-y+1,-z+1

**Tabelle 34:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh2461. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Al(1)	16(1)	14(1)	13(1)	0(1)	1(1)	6(1)
Si(1)	15(1)	17(1)	12(1)	0(1)	1(1)	5(1)
Si(2)	14(1)	18(1)	12(1)	0(1)	-1(1)	4(1)
Si(3)	16(1)	16(1)	23(1)	1(1)	4(1)	5(1)
Si(4)	20(1)	14(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	7(1)
O(1)	18(1)	24(1)	17(1)	3(1)	2(1)	3(1)
O(2)	18(1)	24(1)	15(1)	4(1)	2(1)	7(1)
O(3)	16(1)	17(1)	29(1)	2(1)	5(1)	5(1)
O(4)	21(1)	16(1)	29(1)	2(1)	5(1)	5(1)
O(5)	19(1)	16(1)	21(1)	0(1)	3(1)	7(1)
O(6)	22(1)	23(1)	14(1)	-2(1)	-1(1)	9(1)
C(1)	18(1)	16(1)	19(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C(2)	30(1)	27(1)	21(1)	0(1)	5(1)	13(1)
C(3)	39(1)	34(1)	33(1)	3(1)	16(1)	18(1)
C(4)	27(1)	29(1)	48(1)	4(1)	14(1)	16(1)
C(5)	22(1)	25(1)	43(1)	5(1)	-1(1)	10(1)
C(6)	20(1)	19(1)	25(1)	1(1)	-1(1)	5(1)
C(7)	21(1)	22(1)	13(1)	1(1)	3(1)	10(1)
C(8)	30(1)	21(1)	19(1)	1(1)	0(1)	6(1)
C(9)	43(1)	20(1)	24(1)	4(1)	7(1)	7(1)
C(10)	48(1)	32(1)	19(1)	9(1)	10(1)	25(1)
C(11)	31(1)	47(1)	19(1)	6(1)	1(1)	23(1)
C(12)	21(1)	35(1)	17(1)	5(1)	2(1)	11(1)
C(13)	16(1)	19(1)	17(1)	-1(1)	-2(1)	4(1)
C(14)	22(1)	27(1)	22(1)	4(1)	0(1)	7(1)



# Anhang

C(15)	24(1)	28(1)	28(1)	7(1)	-6(1)	9(1)
C(16)	21(1)	32(1)	35(1)	3(1)	-2(1)	13(1)
C(17)	27(1)	45(1)	31(1)	11(1)	9(1)	20(1)
C(18)	22(1)	31(1)	23(1)	8(1)	3(1)	12(1)
C(19)	23(1)	24(1)	20(1)	-3(1)	-7(1)	11(1)
C(20)	28(1)	24(1)	35(1)	-4(1)	-10(1)	9(1)
C(21)	39(1)	25(1)	56(1)	-11(1)	-22(1)	9(1)
C(22)	61(2)	42(1)	41(1)	-23(1)	-28(1)	32(1)
C(23)	53(1)	55(1)	25(1)	-16(1)	-11(1)	31(1)
C(24)	35(1)	42(1)	21(1)	-9(1)	-4(1)	16(1)
C(25)	15(1)	23(1)	24(1)	3(1)	2(1)	4(1)
C(26)	39(1)	23(1)	29(1)	2(1)	5(1)	5(1)
C(27)	47(1)	37(1)	27(1)	10(1)	5(1)	4(1)
C(28)	36(1)	52(1)	19(1)	1(1)	4(1)	11(1)
C(29)	37(1)	38(1)	29(1)	-5(1)	5(1)	16(1)
C(30)	26(1)	27(1)	28(1)	3(1)	6(1)	10(1)
C(31)	20(1)	23(1)	22(1)	3(1)	6(1)	3(1)
C(32)	26(1)	31(1)	38(1)	1(1)	2(1)	11(1)
C(33)	36(1)	47(1)	34(1)	7(1)	3(1)	19(1)
C(34)	31(1)	54(1)	27(1)	0(1)	-5(1)	9(1)
C(35)	45(1)	35(1)	34(1)	-4(1)	-7(1)	0(1)
C(36)	40(1)	26(1)	31(1)	3(1)	-5(1)	6(1)
C(37)	25(1)	15(1)	20(1)	-1(1)	0(1)	6(1)
C(38)	40(1)	28(1)	22(1)	0(1)	1(1)	20(1)
C(39)	51(1)	34(1)	30(1)	-2(1)	-4(1)	29(1)
C(40)	48(1)	28(1)	27(1)	3(1)	-8(1)	17(1)
C(41)	42(1)	37(1)	21(1)	-1(1)	2(1)	12(1)
C(42)	28(1)	29(1)	23(1)	-3(1)	2(1)	10(1)
C(43)	22(1)	18(1)	23(1)	-1(1)	-1(1)	10(1)
C(44)	38(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	2(1)	7(1)
C(45)	45(1)	20(1)	33(1)	-6(1)	-3(1)	9(1)
C(46)	38(1)	33(1)	27(1)	-11(1)	-2(1)	16(1)
C(47)	30(1)	38(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	13(1)
C(48)	25(1)	24(1)	25(1)	1(1)	0(1)	8(1)
N(1)	25(1)	20(1)	35(1)	-1(1)	6(1)	6(1)
C(49)	21(1)	27(1)	40(1)	-5(1)	-2(1)	7(1)
C(50)	32(1)	35(1)	37(1)	-3(1)	3(1)	8(1)
C(51)	25(1)	23(1)	42(1)	7(1)	3(1)	4(1)
C(52)	51(1)	35(1)	38(1)	5(1)	5(1)	-3(1)
C(53)	84(2)	29(1)	51(1)	12(1)	36(1)	31(1)
C(54)	92(2)	82(2)	151(3)	71(2)	88(2)	72(2)
Al(2)	14(1)	14(1)	12(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
Si(5)	14(1)	16(1)	12(1)	-2(1)	-1(1)	4(1)
Si(6)	13(1)	15(1)	12(1)	-2(1)	0(1)	4(1)
Si(7)	19(1)	14(1)	18(1)	-1(1)	-1(1)	3(1)
Si(8)	16(1)	17(1)	19(1)	0(1)	3(1)	1(1)
O(7)	16(1)	17(1)	16(1)	-3(1)	0(1)	2(1)
O(8)	16(1)	18(1)	14(1)	-4(1)	0(1)	2(1)
O(9)	18(1)	15(1)	21(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
O(10)	21(1)	17(1)	27(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
O(11)	16(1)	17(1)	22(1)	0(1)	3(1)	2(1)
O(12)	22(1)	25(1)	13(1)	0(1)	-1(1)	8(1)
C(55)	17(1)	15(1)	14(1)	-1(1)	-2(1)	6(1)
C(56)	19(1)	20(1)	18(1)	0(1)	1(1)	5(1)
C(57)	19(1)	18(1)	27(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(58)	27(1)	19(1)	24(1)	-8(1)	-7(1)	6(1)
C(59)	29(1)	23(1)	16(1)	-4(1)	0(1)	7(1)
C(60)	20(1)	18(1)	16(1)	0(1)	1(1)	3(1)
C(61)	15(1)	18(1)	22(1)	-4(1)	-2(1)	3(1)
C(62)	22(1)	25(1)	27(1)	1(1)	5(1)	7(1)
C(63)	22(1)	33(1)	41(1)	-3(1)	11(1)	10(1)
C(64)	21(1)	30(1)	51(1)	-6(1)	-1(1)	13(1)
C(65)	31(1)	35(1)	37(1)	-5(1)	-12(1)	18(1)
C(66)	28(1)	31(1)	25(1)	-6(1)	-6(1)	15(1)
C(67)	19(1)	21(1)	14(1)	0(1)	0(1)	8(1)
C(68)	26(1)	31(1)	30(1)	-11(1)	-7(1)	15(1)
C(69)	40(1)	37(1)	41(1)	-17(1)	-10(1)	24(1)
C(70)	35(1)	46(1)	30(1)	-9(1)	-2(1)	29(1)
C(71)	20(1)	41(1)	25(1)	-1(1)	0(1)	14(1)

C(72)	21(1)	26(1)	19(1)	0(1)	2(1)	10(1)
C(73)	18(1)	20(1)	15(1)	0(1)	3(1)	9(1)
C(74)	21(1)	28(1)	22(1)	4(1)	2(1)	7(1)
C(75)	31(1)	26(1)	31(1)	8(1)	8(1)	6(1)
C(76)	41(1)	33(1)	27(1)	12(1)	5(1)	19(1)
C(77)	35(1)	34(1)	25(1)	3(1)	-9(1)	15(1)
C(78)	25(1)	24(1)	22(1)	1(1)	-4(1)	8(1)
C(79)	20(1)	22(1)	21(1)	0(1)	-2(1)	9(1)
C(80)	29(1)	25(1)	26(1)	3(1)	3(1)	7(1)
C(81)	43(1)	41(1)	24(1)	8(1)	7(1)	17(1)
C(82)	45(1)	44(1)	20(1)	-3(1)	0(1)	25(1)
C(83)	41(1)	29(1)	27(1)	-9(1)	-6(1)	11(1)
C(84)	31(1)	24(1)	23(1)	-3(1)	2(1)	6(1)
C(85)	28(1)	16(1)	23(1)	-1(1)	-5(1)	1(1)
C(86)	33(1)	26(1)	25(1)	2(1)	-3(1)	-1(1)
C(87)	52(1)	36(1)	28(1)	9(1)	-4(1)	-1(1)
C(88)	72(2)	28(1)	40(1)	9(1)	-20(1)	9(1)
C(89)	72(2)	26(1)	43(1)	-4(1)	-19(1)	25(1)
C(90)	46(1)	23(1)	29(1)	-6(1)	-10(1)	13(1)
C(91)	17(1)	22(1)	22(1)	2(1)	2(1)	3(1)
C(92)	36(1)	25(1)	25(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(93)	46(1)	27(1)	30(1)	9(1)	8(1)	0(1)
C(94)	41(1)	35(1)	25(1)	7(1)	9(1)	7(1)
C(95)	36(1)	32(1)	25(1)	-3(1)	7(1)	4(1)
C(96)	25(1)	24(1)	26(1)	-1(1)	7(1)	3(1)
C(97)	17(1)	30(1)	18(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(98)	24(1)	40(1)	26(1)	0(1)	3(1)	9(1)
C(99)	30(1)	68(2)	31(1)	8(1)	4(1)	22(1)
C(100)	23(1)	90(2)	22(1)	8(1)	0(1)	9(1)
C(101)	32(1)	59(2)	25(1)	-5(1)	-1(1)	-16(1)
C(102)	32(1)	34(1)	26(1)	1(1)	3(1)	-6(1)
N(2)	22(1)	24(1)	22(1)	-2(1)	-1(1)	7(1)
C(103)	22(1)	22(1)	35(1)	3(1)	-2(1)	5(1)
C(104)	33(1)	41(1)	39(1)	14(1)	-8(1)	-6(1)
C(105)	56(1)	24(1)	30(1)	-4(1)	15(1)	12(1)
C(106)	56(2)	41(1)	74(2)	11(1)	39(1)	29(1)
C(107)	22(1)	33(1)	22(1)	-7(1)	-2(1)	9(1)
C(108)	27(1)	40(1)	25(1)	2(1)	-2(1)	5(1)

## 7.4 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\text{Z}}$

**Tabelle 35:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3] \underline{\text{Z}}$  (sh2784)

Identifikationscode	sh2784	
Summenformel	C <sub>54</sub> H <sub>56</sub> Al N O <sub>6</sub> Si <sub>4</sub>	
Molmasse [g/mol]	954.34	
Messtemperatur [K]	203(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 14.4359(3) Å	α = 90.7510(10)°.
	b = 18.7978(4) Å	β = 90.0050(10)°.
	c = 18.9746(4) Å	γ = 94.9100(10)°.
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5129.67(19)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	

## Anhang

Dichte (berechnet)	1.236 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.182
F(000)	2016
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.37 x 0.29 x 0.15
Messbereich $\theta$ [°]	1.09 to 28.43
hkl - Indexbereich	-19<=h<=19, -25<=k<=25, -23<=l<=25
Gemessene Reflexe	93905
Symmetrieunabhängige Reflexe	25526 [R(int) = 0.0434]
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 28.43^\circ$ )	98.8 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und Min. Transmission	0.9735 and 0.9362
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	25526 / 0 / 1198
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.087
Endgültige R-Werte [ $ I > 2\sigma(I) $ ]	R1 = 0.0573, wR2 = 0.1454
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1068, wR2 = 0.1703
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	1.422 and -0.747

**Tabelle 36:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für sh2784. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	5554(1)	5485(1)	2682(1)	27(1)
Si(1)	7045(1)	4555(1)	2146(1)	28(1)
Si(2)	6736(1)	4720(1)	3698(1)	29(1)
Si(3)	5019(1)	6948(1)	2286(1)	28(1)
Si(4)	3599(1)	5685(1)	2140(1)	28(1)
O(1)	6255(1)	5099(1)	2061(1)	31(1)
O(2)	7149(1)	4356(1)	2983(1)	33(1)
O(3)	5871(1)	5161(1)	3498(1)	32(1)
O(4)	4363(1)	5225(1)	2517(1)	30(1)
O(5)	5685(1)	6412(1)	2637(1)	32(1)
C(1)	6744(2)	3716(1)	1628(1)	30(1)
C(2)	6223(2)	3736(2)	1014(2)	39(1)
C(3)	6064(2)	3143(2)	575(2)	49(1)
C(4)	6418(2)	2514(2)	749(2)	47(1)
C(5)	6926(2)	2472(2)	1359(2)	47(1)
C(6)	7086(2)	3070(1)	1795(2)	38(1)
C(7)	8179(2)	4965(1)	1801(1)	33(1)
C(8)	8853(2)	4553(2)	1521(2)	44(1)
C(9)	9665(2)	4864(2)	1223(2)	55(1)
C(10)	9819(2)	5593(2)	1195(2)	57(1)
C(11)	9173(3)	6011(2)	1466(2)	62(1)
C(12)	8366(2)	5700(2)	1767(2)	49(1)
C(13)	7668(2)	5329(1)	4131(1)	33(1)
C(14)	8262(2)	5091(2)	4634(2)	45(1)
C(15)	8936(2)	5547(2)	4967(2)	55(1)
C(16)	9033(2)	6256(2)	4804(2)	58(1)
C(17)	8460(3)	6507(2)	4310(2)	65(1)
C(18)	7777(3)	6054(2)	3976(2)	53(1)
C(19)	6358(2)	3982(1)	4307(1)	33(1)
C(20)	6557(2)	3280(2)	4185(2)	45(1)
C(21)	6258(3)	2741(2)	4652(2)	62(1)
C(22)	5749(3)	2889(2)	5232(2)	62(1)
C(23)	5529(3)	3574(2)	5363(2)	59(1)
C(24)	5838(2)	4115(2)	4909(2)	46(1)
C(25)	4798(2)	7701(1)	2895(1)	30(1)
C(26)	3935(2)	7960(2)	2974(2)	41(1)
C(27)	3812(3)	8551(2)	3404(2)	51(1)
C(28)	4556(3)	8893(2)	3751(2)	50(1)
C(29)	5421(2)	8653(2)	3680(2)	49(1)
C(30)	5538(2)	8056(2)	3265(2)	43(1)

## Anhang

C(31)	5574(2)	7332(1)	1470(2)	35(1)
C(32)	5292(3)	7944(2)	1161(2)	58(1)
C(33)	5721(3)	8226(2)	563(2)	74(1)
C(34)	6462(3)	7918(2)	268(2)	69(1)
C(35)	6739(3)	7309(2)	557(2)	72(1)
C(36)	6298(3)	7021(2)	1149(2)	56(1)
C(37)	2527(2)	5697(1)	2687(2)	33(1)
C(38)	1669(2)	5335(2)	2513(2)	45(1)
C(39)	887(3)	5420(2)	2920(2)	66(1)
C(40)	946(3)	5842(2)	3509(2)	77(1)
C(41)	1787(3)	6193(2)	3705(2)	70(1)
C(42)	2568(3)	6126(2)	3296(2)	49(1)
C(43)	3354(2)	5291(1)	1243(1)	34(1)
C(44)	2558(2)	5392(2)	855(2)	43(1)
C(45)	2396(3)	5075(2)	203(2)	54(1)
C(46)	3033(3)	4653(2)	-82(2)	60(1)
C(47)	3829(3)	4552(2)	281(2)	68(1)
C(48)	3989(2)	4872(2)	930(2)	54(1)
N(1)	3848(2)	3810(2)	2966(2)	49(1)
C(49)	4698(3)	3464(2)	2710(2)	63(1)
C(50)	4755(3)	2712(2)	2922(3)	85(1)
C(51)	3896(3)	3868(2)	3762(2)	73(1)
C(52)	3191(4)	4269(3)	4071(2)	93(2)
C(53)	2963(3)	3462(2)	2724(3)	83(1)
C(54)	2891(4)	3379(3)	1953(3)	107(2)
Al(2)	334(1)	441(1)	2352(1)	27(1)
Si(5)	1239(1)	-854(1)	2907(1)	31(1)
Si(6)	2343(1)	576(1)	2800(1)	28(1)
Si(7)	-1236(1)	1330(1)	2779(1)	28(1)
Si(8)	-876(1)	1044(1)	1257(1)	29(1)
O(6)	4021(1)	6517(1)	2079(1)	33(1)
O(7)	386(1)	-468(1)	2561(1)	32(1)
O(8)	2135(1)	-263(1)	3016(1)	33(1)
O(9)	1458(1)	843(1)	2404(1)	33(1)
O(10)	-413(1)	832(1)	2929(1)	34(1)
O(11)	-136(1)	508(1)	1511(1)	34(1)
O(12)	-1502(1)	1281(1)	1935(1)	31(1)
C(55)	849(2)	-1209(2)	3782(2)	39(1)
C(56)	188(3)	-867(2)	4162(2)	59(1)
C(57)	-123(3)	-1117(2)	4815(2)	73(1)
C(58)	226(3)	-1702(2)	5096(2)	68(1)
C(59)	888(3)	-2043(2)	4736(2)	60(1)
C(60)	1192(2)	-1799(2)	4089(2)	48(1)
C(61)	1599(2)	-1560(1)	2294(2)	34(1)
C(62)	1311(2)	-2286(2)	2333(2)	43(1)
C(63)	1565(3)	-2774(2)	1834(2)	54(1)
C(64)	2109(3)	-2548(2)	1270(2)	62(1)
C(65)	2408(3)	-1833(2)	1215(2)	60(1)
C(66)	2162(2)	-1350(2)	1716(2)	46(1)
C(67)	3390(2)	665(2)	2230(1)	34(1)
C(68)	4036(2)	160(2)	2173(2)	48(1)
C(69)	4846(2)	296(2)	1766(2)	63(1)
C(70)	5005(2)	929(2)	1425(2)	57(1)
C(71)	4381(2)	1430(2)	1464(2)	54(1)
C(72)	3580(2)	1302(2)	1858(2)	43(1)
C(73)	2616(2)	1142(2)	3599(1)	34(1)
C(74)	2046(2)	1661(2)	3812(2)	52(1)
C(75)	2289(3)	2121(2)	4377(2)	73(1)
C(76)	3100(3)	2064(2)	4740(2)	76(1)
C(77)	3679(3)	1557(3)	4540(2)	76(1)
C(78)	3437(2)	1100(2)	3974(2)	54(1)
C(79)	-2294(2)	1030(1)	3296(2)	34(1)
C(80)	-2211(2)	743(2)	3957(2)	56(1)
C(81)	-2986(3)	550(2)	4369(2)	73(1)
C(82)	-3856(3)	629(2)	4113(2)	68(1)
C(83)	-3962(3)	909(2)	3463(2)	72(1)
C(84)	-3190(2)	1104(2)	3059(2)	56(1)
C(85)	-874(2)	2280(1)	3010(1)	33(1)
C(86)	-1316(2)	2641(2)	3529(2)	45(1)

## Anhang

C(87)	-1039(3)	3342(2)	3715(2)	59(1)
C(88)	-302(3)	3699(2)	3385(2)	69(1)
C(89)	142(4)	3357(2)	2864(3)	98(2)
C(90)	-133(3)	2652(2)	2686(2)	82(2)
C(91)	-245(2)	1857(2)	878(2)	36(1)
C(92)	-718(2)	2376(2)	554(2)	53(1)
C(93)	-267(3)	2998(2)	298(2)	69(1)
C(94)	688(3)	3107(2)	353(2)	73(1)
C(95)	1175(3)	2602(2)	667(2)	65(1)
C(96)	718(2)	1981(2)	929(2)	47(1)
C(97)	-1700(2)	596(1)	605(1)	30(1)
C(98)	-2656(2)	544(2)	698(2)	39(1)
C(99)	-3253(2)	192(2)	214(2)	50(1)
C(100)	-2905(2)	-123(2)	-376(2)	47(1)
C(101)	-1963(2)	-85(2)	-487(2)	46(1)
C(102)	-1366(2)	272(2)	-1(2)	41(1)
N(2)	-1268(2)	-1241(2)	2099(2)	53(1)
C(103)	-1234(4)	-1213(3)	1277(3)	103(2)
C(104)	-418(4)	-1504(3)	992(2)	94(2)
C(105)	-1973(3)	-752(3)	2317(4)	116(2)
C(106)	-2882(6)	-896(4)	2060(4)	173(3)
C(107)	-1325(6)	-1928(3)	2562(9)	391(11)
C(108)	-1880(7)	-2402(6)	2433(7)	304(5)

**Tabelle 37:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2784.

Al(1)-O(5)	1.7402(18)	C(16)-C(17)	1.365(5)
Al(1)-O(1)	1.7437(19)	C(17)-C(18)	1.393(5)
Al(1)-O(3)	1.7452(19)	C(19)-C(20)	1.389(4)
Al(1)-O(4)	1.7731(19)	C(19)-C(24)	1.398(4)
Si(1)-O(1)	1.6054(19)	C(20)-C(21)	1.396(5)
Si(1)-O(2)	1.6446(19)	C(21)-C(22)	1.362(5)
Si(1)-C(1)	1.867(3)	C(22)-C(23)	1.372(5)
Si(1)-C(7)	1.872(3)	C(23)-C(24)	1.387(4)
Si(2)-O(3)	1.6058(19)	C(25)-C(26)	1.383(4)
Si(2)-O(2)	1.6468(19)	C(25)-C(30)	1.395(4)
Si(2)-C(19)	1.863(3)	C(26)-C(27)	1.393(4)
Si(2)-C(13)	1.873(3)	C(27)-C(28)	1.368(5)
Si(3)-O(5)	1.6023(19)	C(28)-C(29)	1.369(5)
Si(3)-O(6)	1.6365(19)	C(29)-C(30)	1.385(4)
Si(3)-C(25)	1.865(3)	C(31)-C(36)	1.378(4)
Si(3)-C(31)	1.869(3)	C(31)-C(32)	1.390(4)
Si(4)-O(4)	1.6284(19)	C(32)-C(33)	1.383(5)
Si(4)-O(6)	1.6347(18)	C(33)-C(34)	1.376(6)
Si(4)-C(37)	1.865(3)	C(34)-C(35)	1.365(6)
Si(4)-C(43)	1.869(3)	C(35)-C(36)	1.385(5)
C(1)-C(6)	1.389(4)	C(37)-C(38)	1.399(4)
C(1)-C(2)	1.391(4)	C(37)-C(42)	1.399(4)
C(2)-C(3)	1.387(4)	C(38)-C(39)	1.387(5)
C(3)-C(4)	1.372(5)	C(39)-C(40)	1.359(6)
C(4)-C(5)	1.376(5)	C(40)-C(41)	1.379(6)
C(5)-C(6)	1.392(4)	C(41)-C(42)	1.382(5)
C(7)-C(12)	1.386(4)	C(43)-C(48)	1.387(4)
C(7)-C(8)	1.396(4)	C(43)-C(44)	1.392(4)
C(8)-C(9)	1.388(4)	C(44)-C(45)	1.377(4)
C(9)-C(10)	1.370(5)	C(45)-C(46)	1.371(5)
C(10)-C(11)	1.367(5)	C(46)-C(47)	1.368(5)
C(11)-C(12)	1.385(5)	C(47)-C(48)	1.375(5)
C(13)-C(14)	1.387(4)	N(1)-C(53)	1.456(5)
C(13)-C(18)	1.394(4)	N(1)-C(49)	1.515(4)
C(14)-C(15)	1.388(4)	N(1)-C(51)	1.514(5)
C(15)-C(16)	1.367(5)	C(49)-C(50)	1.484(5)

## Anhang

C(51)-C(52)	1.438(6)	C(101)-C(102)	1.387(4)
C(53)-C(54)	1.472(6)	N(2)-C(107)	1.567(11)
Al(2)-O(9)	1.7325(19)	N(2)-C(105)	1.485(6)
Al(2)-O(10)	1.7375(19)	N(2)-C(103)	1.561(6)
Al(2)-O(11)	1.744(2)	C(103)-C(104)	1.444(7)
Al(2)-O(7)	1.7655(19)	C(105)-C(106)	1.403(8)
Si(5)-O(7)	1.6246(19)	C(107)-C(108)	1.170(11)
Si(5)-O(8)	1.6429(19)		
Si(5)-C(61)	1.861(3)	O(5)-Al(1)-O(1)	110.89(9)
Si(5)-C(55)	1.866(3)	O(5)-Al(1)-O(3)	113.24(9)
Si(6)-O(9)	1.6023(19)	O(1)-Al(1)-O(3)	105.89(9)
Si(6)-O(8)	1.6372(19)	O(5)-Al(1)-O(4)	106.55(9)
Si(6)-C(67)	1.856(3)	O(1)-Al(1)-O(4)	110.71(9)
Si(6)-C(73)	1.863(3)	O(3)-Al(1)-O(4)	109.61(9)
Si(7)-O(10)	1.6015(19)	O(1)-Si(1)-O(2)	109.52(10)
Si(7)-O(12)	1.6476(19)	O(1)-Si(1)-C(1)	110.85(11)
Si(7)-C(85)	1.864(3)	O(2)-Si(1)-C(1)	109.02(11)
Si(7)-C(79)	1.866(3)	O(1)-Si(1)-C(7)	110.06(11)
Si(8)-O(11)	1.6072(19)	O(2)-Si(1)-C(7)	110.09(11)
Si(8)-O(12)	1.6496(19)	C(1)-Si(1)-C(7)	107.27(12)
Si(8)-C(97)	1.860(3)	O(3)-Si(2)-O(2)	109.87(10)
Si(8)-C(91)	1.865(3)	O(3)-Si(2)-C(19)	110.32(12)
C(55)-C(60)	1.387(4)	O(2)-Si(2)-C(19)	107.45(11)
C(55)-C(56)	1.392(4)	O(3)-Si(2)-C(13)	109.80(11)
C(56)-C(57)	1.393(5)	O(2)-Si(2)-C(13)	109.88(11)
C(57)-C(58)	1.362(6)	C(19)-Si(2)-C(13)	109.47(12)
C(58)-C(59)	1.373(5)	O(5)-Si(3)-O(6)	109.79(9)
C(59)-C(60)	1.374(5)	O(5)-Si(3)-C(25)	111.71(11)
C(61)-C(62)	1.396(4)	O(6)-Si(3)-C(25)	108.53(11)
C(61)-C(66)	1.405(4)	O(5)-Si(3)-C(31)	109.61(12)
C(62)-C(63)	1.381(4)	O(6)-Si(3)-C(31)	109.02(11)
C(63)-C(64)	1.378(5)	C(25)-Si(3)-C(31)	108.12(12)
C(64)-C(65)	1.380(5)	O(4)-Si(4)-O(6)	109.34(10)
C(65)-C(66)	1.374(4)	O(4)-Si(4)-C(37)	110.99(11)
C(67)-C(68)	1.389(4)	O(6)-Si(4)-C(37)	106.06(11)
C(67)-C(72)	1.406(4)	O(4)-Si(4)-C(43)	107.94(11)
C(68)-C(69)	1.408(5)	O(6)-Si(4)-C(43)	110.22(11)
C(69)-C(70)	1.365(5)	C(37)-Si(4)-C(43)	112.27(13)
C(70)-C(71)	1.358(5)	Si(1)-O(1)-Al(1)	131.36(11)
C(71)-C(72)	1.383(4)	Si(1)-O(2)-Si(2)	130.92(11)
C(73)-C(74)	1.385(4)	Si(2)-O(3)-Al(1)	129.49(11)
C(73)-C(78)	1.391(4)	Si(4)-O(4)-Al(1)	128.00(11)
C(74)-C(75)	1.393(5)	Si(3)-O(5)-Al(1)	129.48(11)
C(75)-C(76)	1.370(6)	C(6)-C(1)-C(2)	117.3(2)
C(76)-C(77)	1.371(6)	C(6)-C(1)-Si(1)	122.7(2)
C(77)-C(78)	1.392(5)	C(2)-C(1)-Si(1)	119.8(2)
C(79)-C(80)	1.381(4)	C(3)-C(2)-C(1)	121.7(3)
C(79)-C(84)	1.388(4)	C(4)-C(3)-C(2)	119.7(3)
C(80)-C(81)	1.390(5)	C(3)-C(4)-C(5)	120.1(3)
C(81)-C(82)	1.368(6)	C(4)-C(5)-C(6)	119.9(3)
C(82)-C(83)	1.361(6)	C(1)-C(6)-C(5)	121.3(3)
C(83)-C(84)	1.380(5)	C(12)-C(7)-C(8)	116.5(3)
C(85)-C(86)	1.377(4)	C(12)-C(7)-Si(1)	121.3(2)
C(85)-C(90)	1.377(4)	C(8)-C(7)-Si(1)	122.0(2)
C(86)-C(87)	1.385(4)	C(9)-C(8)-C(7)	121.5(3)
C(87)-C(88)	1.365(5)	C(10)-C(9)-C(8)	120.1(3)
C(88)-C(89)	1.362(6)	C(11)-C(10)-C(9)	119.7(3)
C(89)-C(90)	1.389(5)	C(10)-C(11)-C(12)	120.1(3)
C(91)-C(92)	1.387(4)	C(11)-C(12)-C(7)	122.0(3)
C(91)-C(96)	1.393(4)	C(14)-C(13)-C(18)	116.8(3)
C(92)-C(93)	1.382(5)	C(14)-C(13)-Si(2)	122.1(2)
C(93)-C(94)	1.381(6)	C(18)-C(13)-Si(2)	121.1(2)
C(94)-C(95)	1.371(6)	C(13)-C(14)-C(15)	122.0(3)
C(95)-C(96)	1.389(5)	C(16)-C(15)-C(14)	120.2(3)
C(97)-C(98)	1.387(4)	C(15)-C(16)-C(17)	119.2(3)
C(97)-C(102)	1.398(4)	C(16)-C(17)-C(18)	121.1(3)
C(98)-C(99)	1.382(4)	C(13)-C(18)-C(17)	120.8(3)
C(99)-C(100)	1.374(4)	C(20)-C(19)-C(24)	117.0(3)
C(100)-C(101)	1.372(4)	C(20)-C(19)-Si(2)	122.6(2)

# Anhang

C(24)-C(19)-Si(2)	120.4(2)	O(11)-Si(8)-C(97)	110.68(11)
C(19)-C(20)-C(21)	120.9(3)	O(12)-Si(8)-C(97)	106.85(11)
C(22)-C(21)-C(20)	120.6(3)	O(11)-Si(8)-C(91)	109.37(12)
C(21)-C(22)-C(23)	119.9(3)	O(12)-Si(8)-C(91)	109.08(11)
C(22)-C(23)-C(24)	119.8(3)	C(97)-Si(8)-C(91)	110.98(13)
C(23)-C(24)-C(19)	121.7(3)	Si(4)-O(6)-Si(3)	133.95(12)
C(26)-C(25)-C(30)	117.1(3)	Si(5)-O(7)-Al(2)	128.75(11)
C(26)-C(25)-Si(3)	123.3(2)	Si(6)-O(8)-Si(5)	133.54(12)
C(30)-C(25)-Si(3)	119.5(2)	Si(6)-O(9)-Al(2)	129.06(11)
C(25)-C(26)-C(27)	121.3(3)	Si(7)-O(10)-Al(2)	130.52(12)
C(28)-C(27)-C(26)	120.0(3)	Si(8)-O(11)-Al(2)	127.65(11)
C(29)-C(28)-C(27)	120.1(3)	Si(7)-O(12)-Si(8)	129.68(11)
C(28)-C(29)-C(30)	119.9(3)	C(60)-C(55)-C(56)	117.0(3)
C(29)-C(30)-C(25)	121.6(3)	C(60)-C(55)-Si(5)	123.7(2)
C(36)-C(31)-C(32)	116.7(3)	C(56)-C(55)-Si(5)	119.3(2)
C(36)-C(31)-Si(3)	121.1(2)	C(55)-C(56)-C(57)	121.1(4)
C(32)-C(31)-Si(3)	122.3(2)	C(58)-C(57)-C(56)	120.1(4)
C(33)-C(32)-C(31)	121.4(4)	C(57)-C(58)-C(59)	120.0(4)
C(34)-C(33)-C(32)	120.6(4)	C(58)-C(59)-C(60)	120.0(4)
C(35)-C(34)-C(33)	118.7(4)	C(59)-C(60)-C(55)	121.8(3)
C(34)-C(35)-C(36)	120.5(4)	C(62)-C(61)-C(66)	116.3(3)
C(31)-C(36)-C(35)	122.0(3)	C(62)-C(61)-Si(5)	125.3(2)
C(38)-C(37)-C(42)	117.4(3)	C(66)-C(61)-Si(5)	118.2(2)
C(38)-C(37)-Si(4)	124.6(2)	C(63)-C(62)-C(61)	122.1(3)
C(42)-C(37)-Si(4)	117.9(2)	C(64)-C(63)-C(62)	120.0(3)
C(39)-C(38)-C(37)	120.8(3)	C(65)-C(64)-C(63)	119.5(3)
C(40)-C(39)-C(38)	120.5(4)	C(66)-C(65)-C(64)	120.4(3)
C(39)-C(40)-C(41)	120.2(4)	C(65)-C(66)-C(61)	121.8(3)
C(40)-C(41)-C(42)	120.0(4)	C(68)-C(67)-C(72)	116.9(3)
C(41)-C(42)-C(37)	121.1(4)	C(68)-C(67)-Si(6)	124.7(2)
C(48)-C(43)-C(44)	116.6(3)	C(72)-C(67)-Si(6)	118.3(2)
C(48)-C(43)-Si(4)	119.5(2)	C(67)-C(68)-C(69)	120.7(3)
C(44)-C(43)-Si(4)	123.9(2)	C(70)-C(69)-C(68)	120.0(3)
C(45)-C(44)-C(43)	121.7(3)	C(71)-C(70)-C(69)	120.7(3)
C(46)-C(45)-C(44)	119.9(3)	C(70)-C(71)-C(72)	119.9(3)
C(45)-C(46)-C(47)	119.9(3)	C(71)-C(72)-C(67)	121.8(3)
C(46)-C(47)-C(48)	120.0(3)	C(74)-C(73)-C(78)	117.1(3)
C(47)-C(48)-C(43)	121.9(3)	C(74)-C(73)-Si(6)	121.4(2)
C(53)-N(1)-C(49)	115.0(3)	C(78)-C(73)-Si(6)	121.3(2)
C(53)-N(1)-C(51)	111.9(3)	C(73)-C(74)-C(75)	121.2(4)
C(49)-N(1)-C(51)	108.1(3)	C(76)-C(75)-C(74)	120.4(4)
C(50)-C(49)-N(1)	115.6(3)	C(75)-C(76)-C(77)	119.7(3)
C(52)-C(51)-N(1)	114.0(4)	C(76)-C(77)-C(78)	119.9(4)
N(1)-C(53)-C(54)	113.9(4)	C(77)-C(78)-C(73)	121.7(3)
O(9)-Al(2)-O(10)	112.01(10)	C(80)-C(79)-C(84)	116.7(3)
O(9)-Al(2)-O(11)	111.75(10)	C(80)-C(79)-Si(7)	120.4(2)
O(10)-Al(2)-O(11)	106.42(9)	C(84)-C(79)-Si(7)	122.9(2)
O(9)-Al(2)-O(7)	107.08(9)	C(79)-C(80)-C(81)	121.6(3)
O(10)-Al(2)-O(7)	109.91(10)	C(82)-C(81)-C(80)	119.8(4)
O(11)-Al(2)-O(7)	109.70(9)	C(83)-C(82)-C(81)	120.1(4)
O(7)-Si(5)-O(8)	109.23(10)	C(82)-C(83)-C(84)	119.8(4)
O(7)-Si(5)-C(61)	109.57(11)	C(83)-C(84)-C(79)	122.0(4)
O(8)-Si(5)-C(61)	107.58(12)	C(86)-C(85)-C(90)	116.4(3)
O(7)-Si(5)-C(55)	108.05(12)	C(86)-C(85)-Si(7)	121.7(2)
O(8)-Si(5)-C(55)	109.48(12)	C(90)-C(85)-Si(7)	121.8(2)
C(61)-Si(5)-C(55)	112.89(13)	C(85)-C(86)-C(87)	122.2(3)
O(9)-Si(6)-O(8)	109.89(9)	C(88)-C(87)-C(86)	120.3(3)
O(9)-Si(6)-C(67)	111.16(12)	C(89)-C(88)-C(87)	118.8(3)
O(8)-Si(6)-C(67)	108.64(11)	C(88)-C(89)-C(90)	120.6(4)
O(9)-Si(6)-C(73)	109.79(12)	C(85)-C(90)-C(89)	121.7(4)
O(8)-Si(6)-C(73)	110.54(12)	C(92)-C(91)-C(96)	117.2(3)
C(67)-Si(6)-C(73)	106.77(12)	C(92)-C(91)-Si(8)	121.4(2)
O(10)-Si(7)-O(12)	109.16(9)	C(96)-C(91)-Si(8)	121.3(2)
O(10)-Si(7)-C(85)	110.95(11)	C(93)-C(92)-C(91)	122.3(3)
O(12)-Si(7)-C(85)	108.37(11)	C(94)-C(93)-C(92)	119.4(4)
O(10)-Si(7)-C(79)	110.73(12)	C(95)-C(94)-C(93)	119.6(4)
O(12)-Si(7)-C(79)	108.46(11)	C(94)-C(95)-C(96)	120.8(4)
C(85)-Si(7)-C(79)	109.11(12)	C(95)-C(96)-C(91)	120.7(4)
O(11)-Si(8)-O(12)	109.84(10)	C(98)-C(97)-C(102)	116.9(2)

Anhang

C(98)-C(97)-Si(8)	122.8(2)	C(107)-N(2)-C(105)	111.3(6)
C(102)-C(97)-Si(8)	120.3(2)	C(107)-N(2)-C(103)	126.8(6)
C(99)-C(98)-C(97)	121.6(3)	C(105)-N(2)-C(103)	105.7(4)
C(100)-C(99)-C(98)	120.2(3)	C(104)-C(103)-N(2)	112.3(4)
C(101)-C(100)-C(99)	120.0(3)	C(106)-C(105)-N(2)	117.8(5)
C(100)-C(101)-C(102)	119.7(3)	C(108)-C(107)-N(2)	119.9(12)
C(101)-C(102)-C(97)	121.6(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Tabelle 38:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh2784. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Al(1)	28(1)	24(1)	29(1)	1(1)	-1(1)	6(1)
Si(1)	31(1)	26(1)	27(1)	-1(1)	1(1)	6(1)
Si(2)	36(1)	26(1)	25(1)	2(1)	-1(1)	6(1)
Si(3)	30(1)	23(1)	31(1)	2(1)	0(1)	3(1)
Si(4)	27(1)	27(1)	30(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
O(1)	37(1)	32(1)	27(1)	2(1)	1(1)	11(1)
O(2)	40(1)	30(1)	29(1)	1(1)	-1(1)	13(1)
O(3)	38(1)	33(1)	26(1)	2(1)	1(1)	11(1)
O(4)	31(1)	25(1)	36(1)	1(1)	-2(1)	4(1)
O(5)	31(1)	24(1)	41(1)	2(1)	-3(1)	4(1)
C(1)	28(1)	31(1)	30(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
C(2)	44(2)	34(1)	40(2)	-1(1)	-4(1)	6(1)
C(3)	54(2)	50(2)	41(2)	-8(2)	-9(2)	0(2)
C(4)	53(2)	34(2)	52(2)	-14(1)	7(2)	-4(1)
C(5)	52(2)	30(2)	58(2)	-2(1)	6(2)	9(1)
C(6)	42(2)	32(1)	40(2)	2(1)	0(1)	6(1)
C(7)	32(2)	33(1)	33(1)	1(1)	-5(1)	3(1)
C(8)	35(2)	42(2)	57(2)	-4(1)	0(1)	3(1)
C(9)	33(2)	65(2)	65(2)	-11(2)	5(2)	0(2)
C(10)	34(2)	67(2)	67(2)	15(2)	1(2)	-11(2)
C(11)	48(2)	43(2)	95(3)	13(2)	1(2)	-6(2)
C(12)	44(2)	35(2)	70(2)	2(2)	1(2)	6(1)
C(13)	39(2)	31(1)	28(1)	-2(1)	6(1)	3(1)
C(14)	46(2)	38(2)	50(2)	-11(1)	-7(2)	11(1)
C(15)	42(2)	62(2)	61(2)	-25(2)	-13(2)	11(2)
C(16)	47(2)	63(2)	61(2)	-24(2)	2(2)	-9(2)
C(17)	87(3)	41(2)	62(2)	-2(2)	10(2)	-21(2)
C(18)	76(2)	38(2)	43(2)	4(1)	-3(2)	-4(2)
C(19)	36(2)	33(1)	30(1)	4(1)	-6(1)	0(1)
C(20)	55(2)	34(2)	47(2)	4(1)	1(2)	6(1)
C(21)	90(3)	31(2)	65(2)	10(2)	-5(2)	-1(2)
C(22)	84(3)	54(2)	43(2)	19(2)	-6(2)	-19(2)
C(23)	68(2)	75(3)	30(2)	8(2)	1(2)	-11(2)
C(24)	60(2)	46(2)	32(2)	2(1)	1(1)	3(2)
C(25)	35(2)	25(1)	30(1)	6(1)	1(1)	2(1)
C(26)	43(2)	38(2)	44(2)	-2(1)	-9(1)	13(1)
C(27)	56(2)	46(2)	56(2)	-7(2)	-6(2)	27(2)
C(28)	76(3)	32(2)	42(2)	-6(1)	3(2)	10(2)
C(29)	54(2)	44(2)	47(2)	-10(1)	1(2)	-11(2)
C(30)	35(2)	43(2)	48(2)	-7(1)	5(1)	-3(1)
C(31)	38(2)	32(1)	34(2)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(32)	71(3)	51(2)	56(2)	20(2)	16(2)	16(2)
C(33)	98(3)	61(2)	63(3)	32(2)	15(2)	8(2)
C(34)	85(3)	71(3)	48(2)	14(2)	16(2)	-11(2)
C(35)	82(3)	76(3)	60(2)	6(2)	37(2)	8(2)
C(36)	69(2)	48(2)	51(2)	9(2)	21(2)	12(2)
C(37)	35(2)	29(1)	36(2)	8(1)	2(1)	7(1)



# Anhang

C(38)	37(2)	48(2)	49(2)	15(2)	5(1)	0(1)
C(39)	40(2)	79(3)	80(3)	33(2)	20(2)	5(2)
C(40)	72(3)	86(3)	79(3)	36(3)	52(3)	33(2)
C(41)	107(4)	59(2)	50(2)	10(2)	38(2)	30(2)
C(42)	66(2)	43(2)	40(2)	1(1)	10(2)	10(2)
C(43)	36(2)	35(1)	32(1)	2(1)	-1(1)	1(1)
C(44)	43(2)	45(2)	41(2)	0(1)	-3(1)	6(1)
C(45)	57(2)	64(2)	41(2)	2(2)	-17(2)	4(2)
C(46)	87(3)	59(2)	33(2)	-9(2)	-7(2)	4(2)
C(47)	78(3)	85(3)	45(2)	-18(2)	-1(2)	31(2)
C(48)	47(2)	74(2)	44(2)	-12(2)	-3(2)	22(2)
N(1)	52(2)	40(2)	52(2)	0(1)	5(1)	-11(1)
C(49)	52(2)	53(2)	84(3)	-3(2)	1(2)	4(2)
C(50)	92(3)	55(2)	108(4)	-17(2)	-23(3)	13(2)
C(51)	84(3)	77(3)	56(2)	1(2)	7(2)	-11(2)
C(52)	129(4)	81(3)	70(3)	-17(2)	28(3)	17(3)
C(53)	65(3)	77(3)	104(4)	-3(3)	-14(3)	-15(2)
C(54)	152(5)	83(3)	82(3)	-1(3)	-46(3)	-13(3)
Al(2)	21(1)	27(1)	34(1)	-2(1)	-1(1)	5(1)
Si(5)	29(1)	26(1)	38(1)	1(1)	-1(1)	4(1)
Si(6)	21(1)	30(1)	32(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
Si(7)	23(1)	31(1)	30(1)	-5(1)	1(1)	5(1)
Si(8)	25(1)	34(1)	29(1)	-5(1)	-2(1)	5(1)
O(6)	31(1)	28(1)	41(1)	5(1)	-4(1)	2(1)
O(7)	25(1)	27(1)	45(1)	-1(1)	-2(1)	2(1)
O(8)	27(1)	29(1)	43(1)	2(1)	-5(1)	3(1)
O(9)	26(1)	28(1)	45(1)	6(1)	-2(1)	1(1)
O(10)	30(1)	41(1)	32(1)	-3(1)	-1(1)	11(1)
O(11)	28(1)	41(1)	34(1)	-7(1)	-3(1)	12(1)
O(12)	25(1)	37(1)	31(1)	-6(1)	-2(1)	9(1)
C(55)	41(2)	38(2)	38(2)	-2(1)	1(1)	-3(1)
C(56)	67(2)	60(2)	52(2)	2(2)	11(2)	17(2)
C(57)	77(3)	93(3)	52(2)	0(2)	22(2)	22(2)
C(58)	75(3)	84(3)	43(2)	11(2)	6(2)	-9(2)
C(59)	71(3)	61(2)	48(2)	12(2)	2(2)	2(2)
C(60)	54(2)	47(2)	44(2)	8(2)	4(2)	5(2)
C(61)	35(2)	30(1)	39(2)	1(1)	-5(1)	8(1)
C(62)	48(2)	30(1)	52(2)	3(1)	-5(2)	6(1)
C(63)	68(2)	29(2)	67(2)	-7(2)	-18(2)	12(2)
C(64)	79(3)	52(2)	57(2)	-19(2)	-6(2)	26(2)
C(65)	74(3)	59(2)	49(2)	-5(2)	11(2)	14(2)
C(66)	56(2)	38(2)	43(2)	-1(1)	2(2)	4(1)
C(67)	25(1)	44(2)	31(1)	-8(1)	-3(1)	0(1)
C(68)	36(2)	64(2)	47(2)	4(2)	2(1)	14(2)
C(69)	35(2)	97(3)	60(2)	-7(2)	2(2)	26(2)
C(70)	32(2)	87(3)	51(2)	-9(2)	9(2)	-9(2)
C(71)	52(2)	57(2)	47(2)	-12(2)	16(2)	-17(2)
C(72)	39(2)	42(2)	46(2)	-10(1)	10(1)	-6(1)
C(73)	32(2)	38(1)	32(1)	-1(1)	7(1)	-4(1)
C(74)	47(2)	54(2)	55(2)	-17(2)	7(2)	5(2)
C(75)	83(3)	65(2)	70(3)	-31(2)	21(2)	4(2)
C(76)	80(3)	89(3)	53(2)	-36(2)	8(2)	-20(2)
C(77)	58(2)	113(4)	52(2)	-24(2)	-11(2)	-13(2)
C(78)	44(2)	71(2)	46(2)	-14(2)	-4(2)	4(2)
C(79)	31(2)	31(1)	39(2)	-6(1)	4(1)	2(1)
C(80)	42(2)	67(2)	59(2)	20(2)	5(2)	-4(2)
C(81)	70(3)	84(3)	62(3)	23(2)	12(2)	-17(2)
C(82)	51(2)	73(3)	75(3)	-10(2)	27(2)	-22(2)
C(83)	32(2)	110(3)	71(3)	-11(2)	11(2)	-6(2)
C(84)	34(2)	86(3)	48(2)	-5(2)	4(2)	3(2)
C(85)	30(1)	36(1)	31(1)	-4(1)	-3(1)	2(1)
C(86)	53(2)	31(1)	53(2)	-6(1)	11(2)	4(1)
C(87)	82(3)	35(2)	60(2)	-13(2)	6(2)	4(2)
C(88)	99(3)	41(2)	62(2)	-5(2)	-13(2)	-22(2)
C(89)	110(4)	80(3)	90(3)	-29(3)	37(3)	-63(3)
C(90)	76(3)	80(3)	82(3)	-41(2)	40(2)	-40(2)
C(91)	34(2)	41(2)	32(2)	-5(1)	3(1)	0(1)
C(92)	48(2)	47(2)	64(2)	7(2)	5(2)	2(2)
C(93)	82(3)	49(2)	74(3)	16(2)	15(2)	3(2)

## Anhang

C(94)	93(3)	58(2)	63(3)	0(2)	26(2)	-26(2)
C(95)	51(2)	88(3)	50(2)	-6(2)	14(2)	-24(2)
C(96)	37(2)	64(2)	39(2)	-4(2)	5(1)	-4(2)
C(97)	31(1)	31(1)	28(1)	-1(1)	-2(1)	5(1)
C(98)	32(2)	44(2)	40(2)	-15(1)	1(1)	3(1)
C(99)	33(2)	61(2)	55(2)	-18(2)	-3(2)	-5(2)
C(100)	51(2)	49(2)	39(2)	-13(1)	-9(2)	-5(2)
C(101)	56(2)	50(2)	33(2)	-12(1)	1(1)	7(2)
C(102)	35(2)	58(2)	32(2)	-7(1)	2(1)	10(1)
N(2)	41(2)	43(2)	73(2)	-5(1)	-5(2)	-10(1)
C(103)	98(4)	121(4)	85(4)	-15(3)	-25(3)	-23(3)
C(104)	89(4)	123(4)	69(3)	-34(3)	-3(3)	12(3)
C(105)	42(2)	90(4)	216(7)	-11(4)	-30(3)	12(2)
C(107)	152(7)	38(3)	980(30)	-9(7)	-219(12)	-24(3)
C(108)	256(11)	305(11)	361(15)	-94(10)	36(11)	97(9)

**Tabelle 39:** Koordinaten des Wasserstoffs ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) für sh2784.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5970	4168	891	47
H(3)	5711	3171	155	59
H(4)	6312	2106	449	56
H(5)	7167	2035	1481	56
H(6)	7437	3037	2215	46
H(8)	8754	4047	1535	53
H(9)	10114	4572	1038	66
H(10)	10372	5806	987	68
H(11)	9278	6517	1449	75
H(12)	7927	5999	1956	59
H(14)	8205	4600	4755	53
H(15)	9332	5366	5310	66
H(16)	9494	6569	5031	69
H(17)	8527	6999	4193	78
H(18)	7381	6242	3638	64
H(20)	6901	3166	3778	54
H(21)	6410	2266	4564	75
H(22)	5546	2518	5546	74
H(23)	5166	3677	5763	70
H(24)	5693	4590	5009	55
H(26)	3415	7730	2730	49
H(27)	3212	8717	3455	62
H(28)	4473	9298	4042	60
H(29)	5939	8895	3916	59
H(30)	6137	7885	3231	51
H(32)	4793	8174	1365	70
H(33)	5501	8637	354	88
H(34)	6776	8124	-130	83
H(35)	7238	7082	351	87
H(36)	6501	6596	1340	67
H(38)	1621	5026	2112	54
H(39)	305	5182	2786	79
H(40)	408	5895	3785	92
H(41)	1829	6480	4121	85
H(42)	3142	6375	3431	59
H(44)	2115	5687	1045	51
H(45)	1844	5148	-49	65
H(46)	2921	4430	-530	72
H(47)	4273	4262	83	82
H(48)	4550	4804	1172	65
H(1)	3940(20)	4268(18)	2814(17)	48(9)

## Anhang

H(49A)	4713	3482	2188	76
H(49B)	5259	3751	2887	76
H(50A)	4738	2683	3437	127
H(50B)	5336	2542	2747	127
H(50C)	4227	2414	2722	127
H(51A)	3838	3380	3958	88
H(51B)	4514	4096	3899	88
H(52A)	3319	4775	3958	140
H(52B)	3193	4212	4584	140
H(52C)	2581	4093	3882	140
H(53A)	2456	3744	2892	100
H(53B)	2870	2984	2939	100
H(54A)	2855	3848	1740	161
H(54B)	2331	3070	1832	161
H(54C)	3441	3164	1772	161
H(56)	-55	-456	3972	71
H(57)	-578	-880	5065	88
H(58)	11	-1874	5540	82
H(59)	1136	-2447	4934	72
H(60)	1650	-2041	3846	58
H(62)	927	-2450	2715	52
H(63)	1365	-3266	1880	65
H(64)	2278	-2881	922	74
H(65)	2785	-1675	828	72
H(66)	2379	-861	1671	55
H(68)	3929	-281	2410	58
H(69)	5282	-54	1730	76
H(70)	5558	1021	1158	69
H(71)	4495	1867	1220	64
H(72)	3146	1654	1877	51
H(74)	1480	1705	3568	63
H(75)	1890	2475	4512	88
H(76)	3260	2375	5127	91
H(77)	4244	1517	4787	91
H(78)	3844	751	3839	64
H(80)	-1610	677	4135	68
H(81)	-2911	363	4826	88
H(82)	-4388	488	4390	82
H(83)	-4567	970	3288	86
H(84)	-3274	1294	2604	67
H(86)	-1827	2401	3768	55
H(87)	-1362	3575	4075	71
H(88)	-103	4177	3516	82
H(89)	645	3603	2621	117
H(90)	200	2420	2330	99
H(92)	-1374	2301	505	64
H(93)	-612	3347	86	82
H(94)	1007	3530	174	88
H(95)	1832	2678	706	78
H(96)	1066	1636	1146	57
H(98)	-2907	756	1104	46
H(99)	-3905	167	289	60
H(100)	-3316	-367	-707	57
H(101)	-1720	-302	-894	56
H(102)	-715	297	-82	50
H(2)	-730(20)	-1016(17)	2271(17)	47(9)
H(10A)	-1796	-1484	1082	124
H(10B)	-1242	-711	1128	124
H(10C)	137	-1197	1131	141
H(10D)	-462	-1528	477	141
H(10E)	-374	-1985	1176	141
H(10F)	-2002	-749	2839	139
H(10G)	-1747	-264	2172	139
H(10H)	-2874	-888	1544	259
H(10I)	-3272	-532	2239	259
H(10J)	-3134	-1368	2218	259
H(10K)	-707	-2119	2546	469
H(10L)	-1428	-1775	3055	469
H(10M)	-2502	-2260	2544	455

H(10N)	-1755	-2816	2716	455
H(10O)	-1849	-2528	1931	455

## 7.5 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2 \underline{\mathbf{8}}$

**Tabelle 40:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}]_2\{\text{Al}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH} \cdot \text{N}((\text{CH}_2)_2)_3\text{N}]\}_2 \underline{\mathbf{8}}$  (sh3111).

Identifikationscode	sh3111		
Summenformel	C108 H106 Al2 N4 O12 Si8 x 2 C7 H8		
Molmasse [g/mol]	2114.92		
Messtemperatur [K]	122(2)		
Wellenlänge [Å]	0.71073		
Kristallsystem	Monoclinic		
Raumgruppe	P2(1)/c		
Gitterkonstanten	a = 22.9874(4) Å	$\alpha = 90^\circ$ .	
	b = 24.7312(4) Å	$\beta = 92.6920(10)^\circ$ .	
	c = 19.7939(3) Å	$\gamma = 90^\circ$ .	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	11240.5(3)		
Anzahl der Formeleinheiten Z	4		
Dichte (berechnet)	1.250 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.174		
F(000)	4464		
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.41 x 0.27 x 0.17		
Messbereich $\theta$ [°]	1.21 to 32.09		
hkl - Indexbereich	-30<=h<=34, -36<=k<=36, -29<=l<=29		
Gemessene Reflexe	155952		
Symmetrieunabhängige Reflexe	39233 [R(int) = 0.0591]		
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 32.09^\circ$ )	99.7 %		
Absorptionskorrektur	Multiscan		
Max. und Min. Transmission	0.9702 and 0.9323		
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Daten / Einschränkungen / Parameter	39233 / 0 / 1343		
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.023		
Endgültige R-Werte [ $l > 2\sigma(l)$ ]	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1085		
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1065, wR2 = 0.1282		
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.531 and -0.358		

**Tabelle 41:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für sh3111. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	2683(1)	11114(1)	2234(1)	12(1)
Al(2)	2357(1)	8761(1)	2887(1)	13(1)
Si(1)	3517(1)	10622(1)	3474(1)	15(1)
Si(2)	3608(1)	9387(1)	3137(1)	15(1)
Si(3)	1583(1)	9288(1)	1633(1)	14(1)
Si(4)	1414(1)	10516(1)	2069(1)	15(1)
Si(5)	3126(1)	11486(1)	892(1)	15(1)
Si(6)	2856(1)	12322(1)	1920(1)	14(1)

## Anhang

Si(7)	2239(1)	7553(1)	3182(1)	15(1)
Si(8)	1804(1)	8357(1)	4151(1)	14(1)
O(1)	3043(1)	10814(1)	2914(1)	22(1)
O(2)	3553(1)	9967(1)	3511(1)	21(1)
O(3)	3009(1)	9064(1)	3111(1)	22(1)
O(4)	2048(1)	9012(1)	2146(1)	19(1)
O(5)	1570(1)	9938(1)	1738(1)	22(1)
O(6)	1970(1)	10899(1)	2142(1)	20(1)
O(7)	3056(1)	11062(1)	1493(1)	16(1)
O(8)	2989(1)	12102(1)	1164(1)	18(1)
O(9)	2645(1)	11823(1)	2386(1)	17(1)
O(10)	1880(1)	8776(1)	3546(1)	15(1)
O(11)	2059(1)	7761(1)	3931(1)	18(1)
O(12)	2498(1)	8059(1)	2765(1)	18(1)
C(1)	3297(1)	10837(1)	4333(1)	18(1)
C(2)	2948(1)	10494(1)	4706(1)	25(1)
C(3)	2724(1)	10661(1)	5311(1)	35(1)
C(4)	2842(1)	11173(1)	5557(1)	35(1)
C(5)	3191(1)	11518(1)	5205(1)	32(1)
C(6)	3416(1)	11352(1)	4599(1)	24(1)
C(7)	4246(1)	10913(1)	3307(1)	23(1)
C(8)	4378(1)	11091(1)	2661(1)	33(1)
C(9)	4918(1)	11313(1)	2539(1)	46(1)
C(10)	5335(1)	11361(1)	3056(1)	49(1)
C(11)	5219(1)	11188(1)	3698(1)	44(1)
C(12)	4680(1)	10964(1)	3822(1)	32(1)
C(13)	4183(1)	9003(1)	3629(1)	20(1)
C(14)	4689(1)	9255(1)	3890(1)	27(1)
C(15)	5130(1)	8969(1)	4229(1)	38(1)
C(16)	5075(1)	8425(1)	4321(1)	56(1)
C(17)	4583(1)	8164(1)	4072(1)	66(1)
C(18)	4142(1)	8449(1)	3728(1)	43(1)
C(19)	3834(1)	9493(1)	2249(1)	17(1)
C(20)	3439(1)	9718(1)	1767(1)	22(1)
C(21)	3575(1)	9764(1)	1093(1)	27(1)
C(22)	4110(1)	9587(1)	888(1)	28(1)
C(23)	4511(1)	9367(1)	1353(1)	27(1)
C(24)	4373(1)	9321(1)	2027(1)	22(1)
C(25)	1800(1)	9182(1)	744(1)	17(1)
C(26)	1758(1)	8676(1)	430(1)	24(1)
C(27)	1973(1)	8588(1)	-206(1)	30(1)
C(28)	2227(1)	9006(1)	-545(1)	36(1)
C(29)	2262(1)	9514(1)	-253(1)	34(1)
C(30)	2048(1)	9602(1)	383(1)	24(1)
C(31)	847(1)	8988(1)	1740(1)	18(1)
C(32)	448(1)	8911(1)	1196(1)	24(1)
C(33)	-94(1)	8678(1)	1277(1)	31(1)
C(34)	-248(1)	8517(1)	1914(1)	33(1)
C(35)	140(1)	8587(1)	2464(1)	32(1)
C(36)	680(1)	8821(1)	2376(1)	24(1)
C(37)	830(1)	10834(1)	1513(1)	20(1)
C(38)	442(1)	10521(1)	1118(1)	31(1)
C(39)	-20(1)	10751(1)	742(1)	42(1)
C(40)	-102(1)	11302(1)	751(1)	46(1)
C(41)	282(1)	11625(1)	1132(1)	47(1)
C(42)	742(1)	11392(1)	1504(1)	33(1)
C(43)	1126(1)	10402(1)	2929(1)	18(1)
C(44)	592(1)	10606(1)	3117(1)	24(1)
C(45)	402(1)	10539(1)	3770(1)	32(1)
C(46)	744(1)	10265(1)	4245(1)	34(1)
C(47)	1278(1)	10060(1)	4076(1)	34(1)
C(48)	1466(1)	10127(1)	3424(1)	26(1)
C(49)	3881(1)	11481(1)	585(1)	20(1)
C(50)	4127(1)	11922(1)	267(1)	41(1)
C(51)	4688(1)	11896(1)	29(1)	45(1)
C(52)	5000(1)	11432(1)	94(1)	36(1)
C(53)	4777(1)	10998(1)	419(1)	41(1)
C(54)	4222(1)	11026(1)	666(1)	32(1)
C(55)	2584(1)	11321(1)	188(1)	19(1)

Anhang

C(56)	2014(1)	11191(1)	348(1)	26(1)
C(57)	1588(1)	11063(1)	-141(1)	35(1)
C(58)	1724(1)	11054(1)	-816(1)	38(1)
C(59)	2284(1)	11173(1)	-990(1)	35(1)
C(60)	2711(1)	11307(1)	-496(1)	26(1)
C(61)	2248(1)	12818(1)	1827(1)	17(1)
C(62)	2238(1)	13304(1)	2186(1)	21(1)
C(63)	1761(1)	13648(1)	2135(1)	29(1)
C(64)	1285(1)	13511(1)	1725(1)	33(1)
C(65)	1279(1)	13032(1)	1365(1)	36(1)
C(66)	1756(1)	12690(1)	1415(1)	27(1)
C(67)	3504(1)	12648(1)	2343(1)	21(1)
C(68)	3747(1)	12432(1)	2939(1)	49(1)
C(69)	4203(1)	12687(1)	3284(2)	88(1)
C(70)	4428(1)	13164(1)	3035(2)	84(1)
C(71)	4200(1)	13382(1)	2454(1)	59(1)
C(72)	3741(1)	13127(1)	2114(1)	39(1)
C(73)	1610(1)	7257(1)	2686(1)	20(1)
C(74)	1355(1)	6765(1)	2856(1)	31(1)
C(75)	898(1)	6541(1)	2466(1)	42(1)
C(76)	683(1)	6814(1)	1900(1)	44(1)
C(77)	920(1)	7301(1)	1719(1)	40(1)
C(78)	1377(1)	7520(1)	2106(1)	28(1)
C(79)	2829(1)	7042(1)	3317(1)	17(1)
C(80)	3281(1)	7143(1)	3794(1)	24(1)
C(81)	3749(1)	6795(1)	3884(1)	32(1)
C(82)	3774(1)	6331(1)	3494(1)	31(1)
C(83)	3332(1)	6215(1)	3020(1)	28(1)
C(84)	2864(1)	6568(1)	2935(1)	22(1)
C(85)	2211(1)	8608(1)	4927(1)	20(1)
C(86)	1984(1)	8562(1)	5569(1)	26(1)
C(87)	2270(1)	8780(1)	6140(1)	35(1)
C(88)	2790(1)	9045(1)	6082(1)	38(1)
C(89)	3028(1)	9100(1)	5454(1)	36(1)
C(90)	2740(1)	8885(1)	4883(1)	27(1)
C(91)	1030(1)	8271(1)	4369(1)	20(1)
C(92)	646(1)	8706(1)	4313(1)	30(1)
C(93)	88(1)	8666(1)	4546(1)	44(1)
C(94)	-92(1)	8192(1)	4841(1)	46(1)
C(95)	273(1)	7760(1)	4896(1)	42(1)
C(96)	834(1)	7795(1)	4661(1)	31(1)
N(1)	1966(1)	12007(1)	3430(1)	22(1)
C(97)	1919(1)	11485(1)	3798(1)	28(1)
C(98)	1514(1)	11574(1)	4382(1)	28(1)
C(99)	1378(1)	12198(1)	3207(1)	44(1)
C(100)	1048(1)	12328(1)	3850(1)	47(1)
C(101)	2263(1)	12410(1)	3887(1)	38(1)
C(102)	1918(1)	12448(1)	4535(1)	37(1)
N(2)	1370(1)	12142(1)	4457(1)	24(1)
N(3)	3191(1)	7876(1)	1728(1)	25(1)
C(103)	3114(1)	8367(1)	1297(1)	30(1)
C(104)	3401(1)	8258(1)	626(1)	30(1)
C(105)	2963(1)	7394(1)	1358(1)	54(1)
C(106)	3335(1)	7305(1)	738(1)	58(1)
C(107)	3821(1)	7805(1)	1911(1)	44(1)
C(108)	4141(1)	7780(1)	1243(1)	47(1)
N(4)	3730(1)	7756(1)	652(1)	31(1)
C(109)	1727(1)	5174(1)	2193(1)	38(1)
C(110)	1737(1)	5224(1)	2887(1)	44(1)
C(111)	1252(1)	5108(1)	3232(1)	49(1)
C(112)	753(1)	4932(1)	2886(1)	48(1)
C(113)	741(1)	4882(1)	2186(1)	40(1)
C(114)	1229(1)	5007(1)	1829(1)	36(1)
C(115)	1217(1)	4960(1)	1069(1)	56(1)
C(116)	3295(1)	4650(1)	2888(1)	44(1)
C(117)	3270(1)	4634(1)	2190(1)	49(1)
C(118)	3736(1)	4804(1)	1840(1)	49(1)
C(119)	4230(1)	4992(1)	2190(1)	43(1)
C(120)	4255(1)	5005(1)	2889(1)	35(1)

## Anhang

C(121)	3788(1)	4832(1)	3250(1)	35(1)
C(122)	3814(1)	4849(1)	4012(1)	58(1)

**Tabelle 42:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh3111.

Al(1)-O(1)	1.7157(11)	C(19)-C(24)	1.400(2)
Al(1)-O(6)	1.7252(11)	C(19)-C(20)	1.401(2)
Al(1)-O(7)	1.7384(10)	C(20)-C(21)	1.389(2)
Al(1)-O(9)	1.7820(11)	C(21)-C(22)	1.383(2)
Al(2)-O(3)	1.7165(11)	C(22)-C(23)	1.383(3)
Al(2)-O(4)	1.7169(11)	C(23)-C(24)	1.390(2)
Al(2)-O(10)	1.7424(10)	C(25)-C(30)	1.397(2)
Al(2)-O(12)	1.7845(11)	C(25)-C(26)	1.399(2)
Si(1)-O(1)	1.5885(11)	C(26)-C(27)	1.392(2)
Si(1)-O(2)	1.6236(12)	C(27)-C(28)	1.377(3)
Si(1)-C(7)	1.8678(17)	C(28)-C(29)	1.384(3)
Si(1)-C(1)	1.8738(16)	C(29)-C(30)	1.389(2)
Si(2)-O(3)	1.5899(11)	C(31)-C(32)	1.395(2)
Si(2)-O(2)	1.6227(12)	C(31)-C(36)	1.396(2)
Si(2)-C(13)	1.8640(16)	C(32)-C(33)	1.388(2)
Si(2)-C(19)	1.8741(15)	C(33)-C(34)	1.384(3)
Si(3)-O(4)	1.5921(11)	C(34)-C(35)	1.386(3)
Si(3)-O(5)	1.6216(12)	C(35)-C(36)	1.387(2)
Si(3)-C(25)	1.8686(15)	C(37)-C(38)	1.392(2)
Si(3)-C(31)	1.8706(16)	C(37)-C(42)	1.395(2)
Si(4)-O(6)	1.5907(11)	C(38)-C(39)	1.388(3)
Si(4)-O(5)	1.6192(12)	C(39)-C(40)	1.376(3)
Si(4)-C(37)	1.8691(16)	C(40)-C(41)	1.385(3)
Si(4)-C(43)	1.8768(15)	C(41)-C(42)	1.386(3)
Si(5)-O(7)	1.6002(11)	C(43)-C(44)	1.396(2)
Si(5)-O(8)	1.6499(11)	C(43)-C(48)	1.398(2)
Si(5)-C(49)	1.8643(16)	C(44)-C(45)	1.394(2)
Si(5)-C(55)	1.8711(16)	C(45)-C(46)	1.375(3)
Si(6)-O(9)	1.6264(11)	C(46)-C(47)	1.384(3)
Si(6)-O(8)	1.6362(11)	C(47)-C(48)	1.390(2)
Si(6)-C(67)	1.8583(16)	C(49)-C(54)	1.378(2)
Si(6)-C(61)	1.8611(16)	C(49)-C(50)	1.392(2)
Si(7)-O(12)	1.6270(11)	C(50)-C(51)	1.395(3)
Si(7)-O(11)	1.6408(11)	C(51)-C(52)	1.357(3)
Si(7)-C(73)	1.8602(17)	C(52)-C(53)	1.364(3)
Si(7)-C(79)	1.8626(16)	C(53)-C(54)	1.389(2)
Si(8)-O(10)	1.5997(11)	C(55)-C(60)	1.399(2)
Si(8)-O(11)	1.6530(11)	C(55)-C(56)	1.400(2)
Si(8)-C(91)	1.8625(16)	C(56)-C(57)	1.380(2)
Si(8)-C(85)	1.8666(16)	C(57)-C(58)	1.385(3)
C(1)-C(2)	1.400(2)	C(58)-C(59)	1.380(3)
C(1)-C(6)	1.400(2)	C(59)-C(60)	1.391(3)
C(2)-C(3)	1.389(2)	C(61)-C(62)	1.398(2)
C(3)-C(4)	1.379(3)	C(61)-C(66)	1.400(2)
C(4)-C(5)	1.381(3)	C(62)-C(63)	1.389(2)
C(5)-C(6)	1.392(2)	C(63)-C(64)	1.374(3)
C(7)-C(12)	1.397(2)	C(64)-C(65)	1.383(3)
C(7)-C(8)	1.400(2)	C(65)-C(66)	1.384(2)
C(8)-C(9)	1.388(3)	C(67)-C(68)	1.388(2)
C(9)-C(10)	1.375(3)	C(67)-C(72)	1.389(2)
C(10)-C(11)	1.378(3)	C(68)-C(69)	1.377(3)
C(11)-C(12)	1.391(3)	C(69)-C(70)	1.387(4)
C(13)-C(18)	1.389(2)	C(70)-C(71)	1.354(3)
C(13)-C(14)	1.397(2)	C(71)-C(72)	1.378(3)
C(14)-C(15)	1.383(3)	C(73)-C(74)	1.398(2)
C(15)-C(16)	1.365(3)	C(73)-C(78)	1.403(2)
C(16)-C(17)	1.372(3)	C(74)-C(75)	1.389(3)
C(17)-C(18)	1.387(3)	C(75)-C(76)	1.381(3)

## Anhang

C(76)-C(77)	1.378(3)	O(2)-Si(1)-C(1)	104.84(6)
C(77)-C(78)	1.382(3)	C(7)-Si(1)-C(1)	109.47(7)
C(79)-C(80)	1.395(2)	O(3)-Si(2)-O(2)	111.90(6)
C(79)-C(84)	1.400(2)	O(3)-Si(2)-C(13)	110.67(7)
C(80)-C(81)	1.383(2)	O(2)-Si(2)-C(13)	106.30(7)
C(81)-C(82)	1.385(3)	O(3)-Si(2)-C(19)	108.50(6)
C(82)-C(83)	1.381(3)	O(2)-Si(2)-C(19)	109.60(6)
C(83)-C(84)	1.388(2)	C(13)-Si(2)-C(19)	109.85(7)
C(85)-C(86)	1.400(2)	O(4)-Si(3)-O(5)	111.07(6)
C(85)-C(90)	1.402(2)	O(4)-Si(3)-C(25)	109.87(6)
C(86)-C(87)	1.389(2)	O(5)-Si(3)-C(25)	105.55(7)
C(87)-C(88)	1.372(3)	O(4)-Si(3)-C(31)	109.90(6)
C(88)-C(89)	1.389(3)	O(5)-Si(3)-C(31)	110.88(7)
C(89)-C(90)	1.390(2)	C(25)-Si(3)-C(31)	109.47(7)
C(91)-C(92)	1.393(2)	O(6)-Si(4)-O(5)	111.69(6)
C(91)-C(96)	1.395(2)	O(6)-Si(4)-C(37)	110.84(7)
C(92)-C(93)	1.389(3)	O(5)-Si(4)-C(37)	107.42(7)
C(93)-C(94)	1.379(3)	O(6)-Si(4)-C(43)	108.79(6)
C(94)-C(95)	1.361(3)	O(5)-Si(4)-C(43)	109.17(6)
C(95)-C(96)	1.393(3)	C(37)-Si(4)-C(43)	108.88(7)
N(1)-C(99)	1.480(2)	O(7)-Si(5)-O(8)	109.61(5)
N(1)-C(101)	1.489(2)	O(7)-Si(5)-C(49)	111.43(7)
N(1)-C(97)	1.489(2)	O(8)-Si(5)-C(49)	107.91(7)
C(97)-C(98)	1.533(2)	O(7)-Si(5)-C(55)	108.93(7)
C(98)-N(2)	1.453(2)	O(8)-Si(5)-C(55)	108.19(6)
C(99)-C(100)	1.546(3)	C(49)-Si(5)-C(55)	110.71(7)
C(100)-N(2)	1.456(2)	O(9)-Si(6)-O(8)	109.85(6)
C(101)-C(102)	1.543(2)	O(9)-Si(6)-C(67)	109.12(7)
C(102)-N(2)	1.471(2)	O(8)-Si(6)-C(67)	112.06(7)
N(3)-C(105)	1.482(2)	O(9)-Si(6)-C(61)	108.33(6)
N(3)-C(107)	1.489(2)	O(8)-Si(6)-C(61)	107.42(6)
N(3)-C(103)	1.489(2)	C(67)-Si(6)-C(61)	109.98(7)
C(103)-C(104)	1.536(2)	O(12)-Si(7)-O(11)	109.30(6)
C(104)-N(4)	1.453(2)	O(12)-Si(7)-C(73)	109.19(7)
C(105)-C(106)	1.544(3)	O(11)-Si(7)-C(73)	112.15(6)
C(106)-N(4)	1.452(3)	O(12)-Si(7)-C(79)	108.26(6)
C(107)-C(108)	1.543(3)	O(11)-Si(7)-C(79)	107.22(6)
C(108)-N(4)	1.470(3)	C(73)-Si(7)-C(79)	110.63(7)
C(109)-C(110)	1.379(3)	O(10)-Si(8)-O(11)	109.20(5)
C(109)-C(114)	1.386(3)	O(10)-Si(8)-C(91)	112.73(7)
C(110)-C(111)	1.365(3)	O(11)-Si(8)-C(91)	108.23(7)
C(111)-C(112)	1.378(3)	O(10)-Si(8)-C(85)	109.53(7)
C(112)-C(113)	1.390(3)	O(11)-Si(8)-C(85)	110.05(6)
C(113)-C(114)	1.389(3)	C(91)-Si(8)-C(85)	107.07(7)
C(114)-C(115)	1.508(3)	Si(1)-O(1)-Al(1)	164.96(8)
C(116)-C(117)	1.380(3)	Si(2)-O(2)-Si(1)	150.03(7)
C(116)-C(121)	1.387(3)	Si(2)-O(3)-Al(2)	166.47(8)
C(117)-C(118)	1.369(3)	Si(3)-O(4)-Al(2)	159.82(7)
C(118)-C(119)	1.381(3)	Si(4)-O(5)-Si(3)	158.88(8)
C(119)-C(120)	1.383(3)	Si(4)-O(6)-Al(1)	161.48(8)
C(120)-C(121)	1.385(3)	Si(5)-O(7)-Al(1)	130.47(7)
C(121)-C(122)	1.508(3)	Si(6)-O(8)-Si(5)	130.69(7)
		Si(6)-O(9)-Al(1)	129.25(6)
O(1)-Al(1)-O(6)	111.71(6)	Si(8)-O(10)-Al(2)	129.78(7)
O(1)-Al(1)-O(7)	112.95(5)	Si(7)-O(11)-Si(8)	128.72(7)
O(6)-Al(1)-O(7)	113.16(5)	Si(7)-O(12)-Al(2)	127.35(6)
O(1)-Al(1)-O(9)	108.62(6)	C(2)-C(1)-C(6)	117.32(15)
O(6)-Al(1)-O(9)	105.55(6)	C(2)-C(1)-Si(1)	119.50(12)
O(7)-Al(1)-O(9)	104.19(5)	C(6)-C(1)-Si(1)	122.86(12)
O(3)-Al(2)-O(4)	112.61(6)	C(3)-C(2)-C(1)	121.28(17)
O(3)-Al(2)-O(10)	111.71(5)	C(4)-C(3)-C(2)	120.21(18)
O(4)-Al(2)-O(10)	112.44(5)	C(3)-C(4)-C(5)	119.89(16)
O(3)-Al(2)-O(12)	107.26(6)	C(4)-C(5)-C(6)	120.04(17)
O(4)-Al(2)-O(12)	107.93(6)	C(5)-C(6)-C(1)	121.26(17)
O(10)-Al(2)-O(12)	104.34(5)	C(12)-C(7)-C(8)	117.39(16)
O(1)-Si(1)-O(2)	111.19(6)	C(12)-C(7)-Si(1)	121.46(13)
O(1)-Si(1)-C(7)	110.71(7)	C(8)-C(7)-Si(1)	121.15(14)
O(2)-Si(1)-C(7)	110.40(7)	C(9)-C(8)-C(7)	121.12(19)
O(1)-Si(1)-C(1)	110.07(6)	C(10)-C(9)-C(8)	120.2(2)



## Anhang

C(9)-C(10)-C(11)	120.06(19)	C(66)-C(61)-Si(6)	119.47(12)
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(2)	C(63)-C(62)-C(61)	121.43(16)
C(11)-C(12)-C(7)	121.27(18)	C(64)-C(63)-C(62)	119.83(17)
C(18)-C(13)-C(14)	116.66(16)	C(63)-C(64)-C(65)	120.18(17)
C(18)-C(13)-Si(2)	121.66(13)	C(64)-C(65)-C(66)	120.01(17)
C(14)-C(13)-Si(2)	121.63(13)	C(65)-C(66)-C(61)	121.24(17)
C(15)-C(14)-C(13)	121.97(18)	C(68)-C(67)-C(72)	117.21(16)
C(16)-C(15)-C(14)	119.94(18)	C(68)-C(67)-Si(6)	119.87(13)
C(15)-C(16)-C(17)	119.66(19)	C(72)-C(67)-Si(6)	122.77(13)
C(16)-C(17)-C(18)	120.6(2)	C(69)-C(68)-C(67)	120.8(2)
C(17)-C(18)-C(13)	121.15(19)	C(68)-C(69)-C(70)	120.1(2)
C(24)-C(19)-C(20)	117.40(14)	C(71)-C(70)-C(69)	120.3(2)
C(24)-C(19)-Si(2)	122.75(12)	C(70)-C(71)-C(72)	119.4(2)
C(20)-C(19)-Si(2)	119.70(12)	C(71)-C(72)-C(67)	122.26(18)
C(21)-C(20)-C(19)	121.28(15)	C(74)-C(73)-C(78)	116.98(16)
C(22)-C(21)-C(20)	119.95(16)	C(74)-C(73)-Si(7)	122.58(12)
C(23)-C(22)-C(21)	120.17(15)	C(78)-C(73)-Si(7)	120.43(13)
C(22)-C(23)-C(24)	119.69(16)	C(75)-C(74)-C(73)	121.85(17)
C(23)-C(24)-C(19)	121.51(16)	C(76)-C(75)-C(74)	119.25(19)
C(30)-C(25)-C(26)	117.28(14)	C(77)-C(76)-C(75)	120.55(19)
C(30)-C(25)-Si(3)	120.69(12)	C(76)-C(77)-C(78)	119.85(18)
C(26)-C(25)-Si(3)	121.89(12)	C(77)-C(78)-C(73)	121.51(18)
C(27)-C(26)-C(25)	121.51(16)	C(80)-C(79)-C(84)	117.11(15)
C(28)-C(27)-C(26)	119.93(17)	C(80)-C(79)-Si(7)	119.34(12)
C(27)-C(28)-C(29)	119.79(16)	C(84)-C(79)-Si(7)	123.44(12)
C(28)-C(29)-C(30)	120.24(17)	C(81)-C(80)-C(79)	121.69(16)
C(29)-C(30)-C(25)	121.21(17)	C(80)-C(81)-C(82)	119.80(17)
C(32)-C(31)-C(36)	117.22(15)	C(83)-C(82)-C(81)	120.14(16)
C(32)-C(31)-Si(3)	122.20(12)	C(82)-C(83)-C(84)	119.53(16)
C(36)-C(31)-Si(3)	120.57(12)	C(83)-C(84)-C(79)	121.72(16)
C(33)-C(32)-C(31)	121.88(16)	C(86)-C(85)-C(90)	117.22(15)
C(34)-C(33)-C(32)	119.62(16)	C(86)-C(85)-Si(8)	121.81(13)
C(33)-C(34)-C(35)	119.79(16)	C(90)-C(85)-Si(8)	120.82(12)
C(34)-C(35)-C(36)	120.03(17)	C(87)-C(86)-C(85)	121.60(17)
C(35)-C(36)-C(31)	121.47(16)	C(88)-C(87)-C(86)	119.94(18)
C(38)-C(37)-C(42)	117.00(16)	C(87)-C(88)-C(89)	120.17(17)
C(38)-C(37)-Si(4)	121.38(13)	C(88)-C(89)-C(90)	119.85(18)
C(42)-C(37)-Si(4)	121.53(13)	C(89)-C(90)-C(85)	121.21(17)
C(39)-C(38)-C(37)	121.79(18)	C(92)-C(91)-C(96)	117.95(15)
C(40)-C(39)-C(38)	120.00(19)	C(92)-C(91)-Si(8)	120.10(13)
C(39)-C(40)-C(41)	119.58(18)	C(96)-C(91)-Si(8)	121.58(13)
C(40)-C(41)-C(42)	120.0(2)	C(93)-C(92)-C(91)	120.67(19)
C(41)-C(42)-C(37)	121.59(18)	C(94)-C(93)-C(92)	120.1(2)
C(44)-C(43)-C(48)	117.33(15)	C(95)-C(94)-C(93)	120.30(18)
C(44)-C(43)-Si(4)	122.60(12)	C(94)-C(95)-C(96)	120.1(2)
C(48)-C(43)-Si(4)	119.98(12)	C(95)-C(96)-C(91)	120.88(19)
C(45)-C(44)-C(43)	121.40(17)	C(99)-N(1)-C(101)	110.82(16)
C(46)-C(45)-C(44)	119.99(17)	C(99)-N(1)-C(97)	109.61(14)
C(45)-C(46)-C(47)	119.98(16)	C(101)-N(1)-C(97)	109.02(14)
C(46)-C(47)-C(48)	119.91(17)	N(1)-C(97)-C(98)	107.71(14)
C(47)-C(48)-C(43)	121.39(17)	N(2)-C(98)-C(97)	111.45(14)
C(54)-C(49)-C(50)	116.82(16)	N(1)-C(99)-C(100)	107.19(15)
C(54)-C(49)-Si(5)	120.08(13)	N(2)-C(100)-C(99)	111.39(15)
C(50)-C(49)-Si(5)	123.11(13)	N(1)-C(101)-C(102)	107.85(14)
C(49)-C(50)-C(51)	121.20(19)	N(2)-C(102)-C(101)	110.61(14)
C(52)-C(51)-C(50)	120.10(19)	C(98)-N(2)-C(100)	109.27(15)
C(51)-C(52)-C(53)	120.02(17)	C(98)-N(2)-C(102)	108.07(14)
C(52)-C(53)-C(54)	120.0(2)	C(100)-N(2)-C(102)	108.92(16)
C(49)-C(54)-C(53)	121.80(18)	C(105)-N(3)-C(107)	110.09(17)
C(60)-C(55)-C(56)	116.95(15)	C(105)-N(3)-C(103)	110.09(16)
C(60)-C(55)-Si(5)	124.33(13)	C(107)-N(3)-C(103)	108.82(15)
C(56)-C(55)-Si(5)	118.70(11)	N(3)-C(103)-C(104)	107.99(14)
C(57)-C(56)-C(55)	122.26(16)	N(4)-C(104)-C(103)	111.24(14)
C(56)-C(57)-C(58)	119.72(18)	N(3)-C(105)-C(106)	108.13(16)
C(59)-C(58)-C(57)	119.48(17)	N(4)-C(106)-C(105)	110.88(16)
C(58)-C(59)-C(60)	120.71(17)	N(3)-C(107)-C(108)	107.01(16)
C(59)-C(60)-C(55)	120.86(17)	N(4)-C(108)-C(107)	111.74(16)
C(62)-C(61)-C(66)	117.31(15)	C(106)-N(4)-C(104)	109.47(16)
C(62)-C(61)-Si(6)	123.08(12)	C(106)-N(4)-C(108)	108.63(17)

Anhang

C(104)-N(4)-C(108)	107.94(15)	C(117)-C(116)-C(121)	121.4(2)
C(110)-C(109)-C(114)	121.3(2)	C(118)-C(117)-C(116)	120.0(2)
C(111)-C(110)-C(109)	120.3(2)	C(117)-C(118)-C(119)	119.7(2)
C(110)-C(111)-C(112)	119.9(2)	C(118)-C(119)-C(120)	120.2(2)
C(111)-C(112)-C(113)	120.0(2)	C(119)-C(120)-C(121)	120.8(2)
C(114)-C(113)-C(112)	120.6(2)	C(120)-C(121)-C(116)	117.92(19)
C(109)-C(114)-C(113)	117.93(19)	C(120)-C(121)-C(122)	120.8(2)
C(109)-C(114)-C(115)	121.2(2)	C(116)-C(121)-C(122)	121.27(19)
C(113)-C(114)-C(115)	120.8(2)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

**Tabelle 43:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh3111. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Al(1)	13(1)	13(1)	11(1)	0(1)	1(1)	0(1)
Al(2)	12(1)	13(1)	13(1)	1(1)	1(1)	0(1)
Si(1)	17(1)	16(1)	13(1)	1(1)	0(1)	1(1)
Si(2)	13(1)	15(1)	16(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
Si(3)	15(1)	15(1)	12(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Si(4)	14(1)	15(1)	15(1)	0(1)	1(1)	-2(1)
Si(5)	17(1)	16(1)	12(1)	0(1)	4(1)	3(1)
Si(6)	16(1)	13(1)	14(1)	-1(1)	3(1)	-2(1)
Si(7)	18(1)	13(1)	15(1)	1(1)	3(1)	0(1)
Si(8)	14(1)	16(1)	13(1)	0(1)	3(1)	0(1)
O(1)	23(1)	28(1)	16(1)	5(1)	0(1)	4(1)
O(2)	28(1)	17(1)	18(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
O(3)	17(1)	26(1)	23(1)	5(1)	-2(1)	-6(1)
O(4)	17(1)	26(1)	15(1)	4(1)	0(1)	0(1)
O(5)	27(1)	17(1)	22(1)	-2(1)	4(1)	0(1)
O(6)	18(1)	20(1)	22(1)	0(1)	1(1)	-4(1)
O(7)	19(1)	16(1)	13(1)	1(1)	4(1)	3(1)
O(8)	24(1)	16(1)	15(1)	0(1)	6(1)	1(1)
O(9)	22(1)	14(1)	16(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
O(10)	15(1)	18(1)	14(1)	2(1)	3(1)	2(1)
O(11)	22(1)	16(1)	17(1)	2(1)	7(1)	0(1)
O(12)	25(1)	13(1)	18(1)	0(1)	9(1)	0(1)
C(1)	20(1)	19(1)	15(1)	0(1)	-4(1)	3(1)
C(2)	32(1)	25(1)	19(1)	1(1)	4(1)	0(1)
C(3)	42(1)	41(1)	23(1)	1(1)	12(1)	0(1)
C(4)	41(1)	46(1)	20(1)	-10(1)	6(1)	9(1)
C(5)	39(1)	30(1)	27(1)	-13(1)	-6(1)	6(1)
C(6)	25(1)	23(1)	23(1)	-2(1)	-3(1)	0(1)
C(7)	21(1)	20(1)	27(1)	-2(1)	5(1)	0(1)
C(8)	30(1)	37(1)	34(1)	5(1)	10(1)	-1(1)
C(9)	39(1)	46(1)	56(1)	3(1)	25(1)	-8(1)
C(10)	30(1)	46(1)	72(2)	-15(1)	21(1)	-15(1)
C(11)	25(1)	51(1)	56(1)	-20(1)	0(1)	-9(1)
C(12)	24(1)	37(1)	35(1)	-7(1)	2(1)	-5(1)
C(13)	19(1)	20(1)	19(1)	0(1)	0(1)	0(1)
C(14)	23(1)	30(1)	28(1)	5(1)	-5(1)	-6(1)
C(15)	23(1)	51(1)	40(1)	7(1)	-11(1)	-4(1)
C(16)	42(1)	47(2)	75(2)	19(1)	-27(1)	9(1)
C(17)	59(2)	28(1)	108(2)	20(1)	-44(2)	1(1)
C(18)	39(1)	23(1)	64(1)	10(1)	-22(1)	-4(1)
C(19)	17(1)	15(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	-4(1)
C(20)	21(1)	22(1)	23(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(21)	33(1)	26(1)	21(1)	3(1)	0(1)	0(1)
C(22)	38(1)	26(1)	20(1)	-1(1)	8(1)	-2(1)
C(23)	26(1)	30(1)	26(1)	-4(1)	9(1)	0(1)

## Anhang

C(24)	18(1)	25(1)	24(1)	-2(1)	1(1)	-1(1)
C(25)	16(1)	21(1)	14(1)	0(1)	-1(1)	3(1)
C(26)	28(1)	24(1)	20(1)	-3(1)	-1(1)	1(1)
C(27)	36(1)	33(1)	22(1)	-10(1)	-1(1)	6(1)
C(28)	38(1)	52(1)	17(1)	-5(1)	6(1)	6(1)
C(29)	41(1)	41(1)	22(1)	5(1)	11(1)	-5(1)
C(30)	30(1)	24(1)	19(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(31)	18(1)	17(1)	18(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
C(32)	21(1)	30(1)	21(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(33)	22(1)	43(1)	28(1)	-8(1)	-5(1)	-6(1)
C(34)	19(1)	43(1)	37(1)	-5(1)	4(1)	-11(1)
C(35)	25(1)	45(1)	27(1)	2(1)	5(1)	-6(1)
C(36)	18(1)	33(1)	21(1)	0(1)	0(1)	-2(1)
C(37)	20(1)	24(1)	17(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(38)	29(1)	29(1)	33(1)	7(1)	-8(1)	-7(1)
C(39)	33(1)	51(1)	40(1)	12(1)	-17(1)	-11(1)
C(40)	33(1)	62(2)	41(1)	14(1)	-11(1)	14(1)
C(41)	58(1)	39(1)	42(1)	0(1)	-16(1)	21(1)
C(42)	42(1)	28(1)	28(1)	-2(1)	-9(1)	8(1)
C(43)	19(1)	16(1)	18(1)	-4(1)	0(1)	-6(1)
C(44)	20(1)	31(1)	22(1)	-1(1)	4(1)	-4(1)
C(45)	29(1)	41(1)	27(1)	-7(1)	10(1)	-8(1)
C(46)	51(1)	33(1)	19(1)	-3(1)	11(1)	-12(1)
C(47)	55(1)	27(1)	19(1)	4(1)	-2(1)	-1(1)
C(48)	33(1)	20(1)	24(1)	2(1)	1(1)	2(1)
C(49)	20(1)	25(1)	15(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
C(50)	38(1)	34(1)	52(1)	12(1)	23(1)	4(1)
C(51)	39(1)	48(1)	48(1)	7(1)	24(1)	-8(1)
C(52)	19(1)	58(1)	30(1)	-16(1)	10(1)	-8(1)
C(53)	24(1)	47(1)	54(1)	-4(1)	11(1)	9(1)
C(54)	22(1)	31(1)	44(1)	2(1)	10(1)	3(1)
C(55)	26(1)	16(1)	15(1)	1(1)	1(1)	4(1)
C(56)	29(1)	26(1)	22(1)	6(1)	-3(1)	-6(1)
C(57)	35(1)	33(1)	35(1)	11(1)	-12(1)	-14(1)
C(58)	51(1)	26(1)	34(1)	-1(1)	-19(1)	-2(1)
C(59)	57(1)	31(1)	17(1)	-5(1)	-4(1)	19(1)
C(60)	34(1)	28(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	13(1)
C(61)	18(1)	19(1)	14(1)	2(1)	4(1)	0(1)
C(62)	26(1)	19(1)	20(1)	-2(1)	2(1)	1(1)
C(63)	36(1)	22(1)	29(1)	-2(1)	9(1)	8(1)
C(64)	25(1)	35(1)	40(1)	6(1)	5(1)	12(1)
C(65)	23(1)	44(1)	41(1)	-2(1)	-8(1)	5(1)
C(66)	25(1)	28(1)	27(1)	-6(1)	-2(1)	1(1)
C(67)	19(1)	17(1)	25(1)	0(1)	-2(1)	0(1)
C(68)	50(1)	44(1)	50(1)	18(1)	-25(1)	-20(1)
C(69)	94(2)	79(2)	85(2)	37(2)	-66(2)	-44(2)
C(70)	77(2)	52(2)	114(2)	18(2)	-71(2)	-30(2)
C(71)	47(1)	34(1)	93(2)	23(1)	-34(1)	-20(1)
C(72)	33(1)	32(1)	51(1)	18(1)	-17(1)	-12(1)
C(73)	21(1)	18(1)	20(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
C(74)	28(1)	27(1)	37(1)	6(1)	-7(1)	-5(1)
C(75)	33(1)	31(1)	60(1)	2(1)	-12(1)	-9(1)
C(76)	33(1)	42(1)	54(1)	-8(1)	-20(1)	-1(1)
C(77)	40(1)	42(1)	37(1)	2(1)	-17(1)	3(1)
C(78)	33(1)	26(1)	26(1)	3(1)	-4(1)	2(1)
C(79)	20(1)	16(1)	14(1)	2(1)	5(1)	0(1)
C(80)	24(1)	22(1)	25(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
C(81)	23(1)	35(1)	37(1)	5(1)	-6(1)	0(1)
C(82)	24(1)	32(1)	38(1)	7(1)	7(1)	11(1)
C(83)	36(1)	23(1)	25(1)	-1(1)	8(1)	10(1)
C(84)	27(1)	21(1)	17(1)	-1(1)	1(1)	4(1)
C(85)	25(1)	18(1)	16(1)	1(1)	-2(1)	4(1)
C(86)	33(1)	26(1)	19(1)	1(1)	1(1)	5(1)
C(87)	51(1)	33(1)	19(1)	-2(1)	-5(1)	7(1)
C(88)	59(1)	27(1)	27(1)	-3(1)	-20(1)	3(1)
C(89)	40(1)	28(1)	38(1)	3(1)	-17(1)	-9(1)
C(90)	29(1)	27(1)	24(1)	3(1)	-4(1)	-5(1)
C(91)	18(1)	29(1)	14(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(92)	20(1)	40(1)	29(1)	-3(1)	3(1)	5(1)

Anhang

C(93)	23(1)	72(2)	36(1)	-9(1)	4(1)	14(1)
C(94)	19(1)	95(2)	24(1)	-10(1)	8(1)	-12(1)
C(95)	33(1)	65(2)	27(1)	-1(1)	9(1)	-25(1)
C(96)	29(1)	36(1)	28(1)	0(1)	7(1)	-9(1)
N(1)	26(1)	21(1)	21(1)	-4(1)	10(1)	-1(1)
C(97)	34(1)	18(1)	34(1)	-2(1)	12(1)	0(1)
C(98)	34(1)	22(1)	29(1)	2(1)	11(1)	-1(1)
C(99)	38(1)	68(2)	26(1)	13(1)	10(1)	19(1)
C(100)	39(1)	67(2)	36(1)	15(1)	14(1)	28(1)
C(101)	47(1)	31(1)	37(1)	-15(1)	24(1)	-18(1)
C(102)	48(1)	31(1)	34(1)	-14(1)	20(1)	-14(1)
N(2)	27(1)	22(1)	23(1)	-1(1)	10(1)	2(1)
N(3)	32(1)	20(1)	25(1)	-4(1)	14(1)	-3(1)
C(103)	36(1)	25(1)	30(1)	0(1)	8(1)	7(1)
C(104)	32(1)	29(1)	30(1)	4(1)	11(1)	4(1)
C(105)	82(2)	35(1)	46(1)	-20(1)	36(1)	-33(1)
C(106)	98(2)	32(1)	47(1)	-17(1)	40(1)	-21(1)
C(107)	40(1)	60(2)	31(1)	9(1)	9(1)	20(1)
C(108)	36(1)	65(2)	42(1)	14(1)	15(1)	22(1)
N(4)	39(1)	26(1)	28(1)	0(1)	16(1)	5(1)
C(109)	41(1)	27(1)	47(1)	6(1)	5(1)	3(1)
C(110)	58(2)	30(1)	44(1)	4(1)	-11(1)	2(1)
C(111)	74(2)	40(1)	33(1)	6(1)	1(1)	13(1)
C(112)	53(1)	38(1)	56(1)	13(1)	22(1)	15(1)
C(113)	34(1)	30(1)	54(1)	-1(1)	-3(1)	10(1)
C(114)	43(1)	27(1)	36(1)	2(1)	1(1)	11(1)
C(115)	73(2)	58(2)	38(1)	-7(1)	0(1)	15(1)
C(116)	41(1)	35(1)	59(1)	7(1)	11(1)	-6(1)
C(117)	50(1)	36(1)	59(2)	-1(1)	-11(1)	2(1)
C(118)	68(2)	38(1)	40(1)	3(1)	4(1)	17(1)
C(119)	45(1)	31(1)	54(1)	9(1)	20(1)	13(1)
C(120)	29(1)	26(1)	51(1)	2(1)	4(1)	7(1)
C(121)	40(1)	26(1)	40(1)	4(1)	5(1)	3(1)
C(122)	72(2)	57(2)	44(1)	9(1)	8(1)	-8(1)

**Tabelle 44:** Koordinaten des Wasserstoffs ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) für sh3111.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2864	10140	4542	30
H(3)	2488	10423	5555	42
H(4)	2685	11288	5969	42
H(5)	3276	11869	5377	39
H(6)	3655	11592	4360	29
H(8)	4094	11059	2299	40
H(9)	4999	11433	2097	56
H(10)	5704	11513	2971	58
H(11)	5507	11222	4055	53
H(12)	4605	10843	4265	38
H(14)	4732	9634	3832	33
H(15)	5470	9151	4398	46
H(16)	5375	8227	4557	67
H(17)	4545	7785	4136	80
H(18)	3806	8261	3558	51
H(20)	3071	9841	1904	26
H(21)	3301	9917	774	32
H(22)	4201	9617	426	33
H(23)	4879	9248	1212	33
H(24)	4650	9170	2343	27

## Anhang

H(26)	1579	8386	657	29
H(27)	1945	8239	-407	37
H(28)	2377	8946	-977	43
H(29)	2432	9804	-488	41
H(30)	2070	9953	575	29
H(32)	549	9021	757	29
H(33)	-357	8628	898	37
H(34)	-619	8360	1975	40
H(35)	37	8475	2902	39
H(36)	942	8869	2757	29
H(38)	494	10140	1106	37
H(39)	-279	10528	479	50
H(40)	-419	11460	498	55
H(41)	229	12006	1137	56
H(42)	1005	11618	1759	39
H(44)	351	10795	2792	29
H(45)	37	10682	3887	39
H(46)	613	10216	4689	41
H(47)	1517	9875	4405	41
H(48)	1832	9983	3311	31
H(50)	3909	12247	211	49
H(51)	4851	12204	-179	54
H(52)	5375	11410	-87	43
H(53)	5001	10677	477	50
H(54)	4075	10722	897	38
H(56)	1916	11190	809	31
H(57)	1204	10982	-16	42
H(58)	1434	10967	-1156	45
H(59)	2380	11164	-1451	42
H(60)	3094	11389	-625	32
H(62)	2566	13401	2471	26
H(63)	1763	13977	2383	35
H(64)	958	13747	1689	40
H(65)	949	12937	1084	43
H(66)	1748	12362	1164	32
H(68)	3597	12104	3111	59
H(69)	4364	12536	3693	106
H(70)	4744	13338	3274	100
H(71)	4355	13707	2282	71
H(72)	3581	13284	1708	47
H(74)	1498	6580	3250	37
H(75)	736	6203	2588	50
H(76)	369	6664	1632	53
H(77)	769	7487	1329	48
H(78)	1538	7856	1977	34
H(80)	3268	7460	4065	29
H(81)	4052	6873	4212	38
H(82)	4096	6092	3553	38
H(83)	3347	5896	2753	33
H(84)	2561	6485	2609	26
H(86)	1626	8377	5615	31
H(87)	2106	8746	6569	42
H(88)	2987	9192	6473	46
H(89)	3388	9284	5415	43
H(90)	2904	8926	4454	32
H(92)	768	9034	4114	36
H(93)	-171	8964	4503	52
H(94)	-472	8168	5006	55
H(95)	146	7434	5094	50
H(96)	1086	7491	4699	37
H(1)	2194(9)	11962(8)	3041(10)	45(6)
H(97A)	2308	11366	3976	34
H(97B)	1757	11202	3489	34
H(98A)	1152	11364	4297	34
H(98B)	1707	11441	4808	34
H(99A)	1170	11914	2938	52
H(99B)	1406	12525	2922	52
H(10A)	987	12723	3879	56
H(10B)	662	12151	3820	56

## Anhang

H(10C)	2274	12767	3662	45
H(10D)	2668	12294	4000	45
H(10E)	2157	12302	4923	44
H(10F)	1832	12832	4631	44
H(2)	2971(8)	7928(8)	2117(10)	38(6)
H(10G)	3299	8683	1527	36
H(10H)	2695	8445	1214	36
H(10I)	3097	8238	256	36
H(10J)	3665	8561	526	36
H(10K)	2550	7451	1209	64
H(10L)	2986	7072	1656	64
H(10M)	3563	6967	798	69
H(10N)	3077	7266	326	69
H(10O)	3886	7467	2172	52
H(10P)	3968	8113	2191	52
H(10Q)	4391	8103	1208	57
H(10R)	4395	7457	1247	57
H(109)	2068	5254	1960	46
H(110)	2082	5339	3126	53
H(111)	1257	5150	3709	59
H(112)	418	4843	3126	58
H(113)	396	4761	1950	48
H(11A)	1434	5261	881	85
H(11B)	812	4971	889	85
H(11C)	1396	4617	942	85
H(116)	2968	4533	3125	53
H(117)	2929	4505	1952	58
H(118)	3720	4793	1360	59
H(119)	4553	5113	1949	51
H(120)	4597	5134	3125	42
H(12A)	4221	4830	4181	86
H(12B)	3598	4542	4186	86
H(12C)	3640	5187	4164	86

## 7.6 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 9

**Tabelle 45:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für  $[(\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH}))_2\text{O}]_2\text{Al}_2\text{O}[(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}] \cdot 2 \text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  9 (sh3110).

Identifikationscode	sh3110		
Summenformel	C80H84 Al2 N2 O10 Si6 x 1.25 C7 H8		
Molmasse [g/mol]	1571.16		
Messtemperatur [K]	122(2)		
Wellenlänge [Å]	0.71073		
Kristallsystem	Triclinic		
Raumgruppe	P-1		
Gitterkonstanten	a = 14.3602(5) Å	α = 88.189(2)°.	
	b = 24.2059(8) Å	β = 82.243(2)°.	
	c = 25.3231(8) Å	γ = 74.939(2)°.	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	8422.2(5)		
Anzahl der Formeleinheiten Z	4		
Dichte (berechnet)	1.239 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.179		
F(000)	3322		
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.56 x 0.21 x 0.10		
Messbereich θ [°]	1.48 to 27.17		

## Anhang

hkl - Indexbereich	-18<=h<=18, -31<=k<=26, -32<=l<=32
Gemessene Reflexe	139076
Symmetrieunabhängige Reflexe	37226 [R(int) = 0.0383]
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 27.17^\circ$ )	99.5 %
Absorptionskorrektur	Multiscan
Max. und Min. Transmission	0.9817 and 0.9064
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	37226 / 0 / 1997
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.018
Endgültige R-Werte [ $ \rho  > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1196
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0802, wR2 = 0.1357
Restelektronendichte (min./max.) [ $e/\text{Å}^{-3}$ ]	1.582 und -0.748

**Tabelle 46:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für sh3110.  $U(\text{eq})$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	6775(1)	7493(1)	2184(1)	23(1)
Al(2)	6014(1)	7472(1)	3445(1)	26(1)
Si(1)	4343(1)	6901(1)	3152(1)	19(1)
Si(2)	4811(1)	7139(1)	1947(1)	22(1)
Si(3)	7637(1)	8305(1)	1434(1)	24(1)
Si(4)	8784(1)	7096(1)	1526(1)	27(1)
Si(5)	5793(1)	8241(1)	4420(1)	23(1)
Si(6)	6720(1)	6991(1)	4488(1)	21(1)
O(1)	6718(2)	7538(1)	2860(1)	68(1)
O(2)	4982(1)	7272(1)	3362(1)	22(1)
O(3)	4234(1)	7008(1)	2520(1)	26(1)
O(4)	5807(1)	7294(1)	1990(1)	27(1)
O(5)	6861(1)	8156(1)	1899(1)	34(1)
O(6)	8614(1)	7770(1)	1357(1)	28(1)
O(7)	7896(1)	7014(1)	1955(1)	40(1)
O(8)	5712(1)	8119(1)	3807(1)	34(1)
O(9)	6421(1)	7658(1)	4686(1)	21(1)
O(10)	6722(1)	6971(1)	3852(1)	29(1)
C(1)	4859(2)	6115(1)	3243(1)	23(1)
C(2)	5113(2)	5721(1)	2826(1)	33(1)
C(3)	5511(2)	5142(1)	2914(1)	42(1)
C(4)	5655(2)	4948(1)	3421(1)	42(1)
C(5)	5411(2)	5328(1)	3840(1)	40(1)
C(6)	5017(2)	5905(1)	3752(1)	31(1)
C(7)	3132(2)	7106(1)	3574(1)	23(1)
C(8)	2942(2)	7531(1)	3963(1)	32(1)
C(9)	2108(2)	7640(1)	4332(1)	43(1)
C(10)	1435(2)	7329(1)	4319(1)	47(1)
C(11)	1604(2)	6905(1)	3945(1)	46(1)
C(12)	2437(2)	6797(1)	3578(1)	35(1)
C(13)	5073(2)	6490(1)	1514(1)	25(1)
C(14)	5964(2)	6306(1)	1190(1)	32(1)
C(15)	6164(2)	5834(1)	858(1)	44(1)
C(16)	5481(3)	5528(1)	853(1)	46(1)
C(17)	4593(3)	5697(1)	1166(1)	45(1)
C(18)	4391(2)	6178(1)	1491(1)	34(1)
C(19)	3933(2)	7726(1)	1637(1)	29(1)
C(20)	4087(3)	7839(1)	1093(1)	59(1)
C(21)	3447(3)	8259(1)	844(1)	66(1)
C(22)	2636(3)	8579(2)	1131(2)	62(1)
C(23)	2469(3)	8489(2)	1660(2)	103(2)
C(24)	3120(3)	8061(2)	1914(2)	78(1)
C(25)	7122(2)	8476(1)	796(1)	39(1)
C(26)	7709(3)	8613(1)	346(1)	58(1)
C(27)	7338(4)	8813(2)	-121(2)	76(1)

## Anhang

C(28)	6369(4)	8877(2)	-141(2)	82(2)
C(29)	5775(3)	8725(2)	277(2)	92(2)
C(30)	6159(2)	8523(2)	756(1)	69(1)
C(31)	8000(2)	8954(1)	1614(1)	35(1)
C(32)	8835(4)	8936(2)	1821(2)	99(2)
C(33)	9010(6)	9443(3)	1998(3)	149(3)
C(34)	8354(6)	9956(2)	1954(2)	123(3)
C(35)	7580(4)	9984(2)	1722(2)	91(2)
C(36)	7391(3)	9494(1)	1557(1)	60(1)
C(37)	8927(2)	6647(1)	922(1)	32(1)
C(38)	9419(2)	6783(1)	440(1)	36(1)
C(39)	9615(2)	6420(1)	3(1)	50(1)
C(40)	9323(3)	5920(2)	34(2)	57(1)
C(41)	8837(2)	5776(1)	499(2)	57(1)
C(42)	8634(2)	6137(1)	942(1)	44(1)
C(43)	9955(2)	6871(1)	1817(1)	29(1)
C(44)	10371(2)	7247(1)	2048(1)	40(1)
C(45)	11231(2)	7054(2)	2271(1)	53(1)
C(46)	11697(2)	6482(2)	2260(1)	53(1)
C(47)	11312(2)	6099(2)	2032(1)	50(1)
C(48)	10455(2)	6293(1)	1814(1)	39(1)
C(49)	6452(2)	8805(1)	4464(1)	25(1)
C(50)	5965(2)	9384(1)	4472(1)	35(1)
C(51)	6470(2)	9806(1)	4459(1)	42(1)
C(52)	7468(2)	9651(1)	4442(1)	42(1)
C(53)	7968(2)	9082(1)	4439(1)	41(1)
C(54)	7462(2)	8663(1)	4454(1)	34(1)
C(55)	4570(2)	8461(1)	4819(1)	28(1)
C(56)	3735(2)	8695(1)	4580(1)	38(1)
C(57)	2829(2)	8872(1)	4882(2)	49(1)
C(58)	2741(2)	8810(1)	5428(2)	51(1)
C(59)	3551(2)	8578(1)	5677(1)	46(1)
C(60)	4455(2)	8408(1)	5372(1)	36(1)
C(61)	7971(2)	6648(1)	4641(1)	24(1)
C(62)	8489(2)	6944(1)	4903(1)	30(1)
C(63)	9434(2)	6693(1)	4997(1)	38(1)
C(64)	9884(2)	6140(1)	4830(1)	39(1)
C(65)	9388(2)	5834(1)	4572(1)	35(1)
C(66)	8441(2)	6087(1)	4479(1)	28(1)
C(67)	5831(2)	6628(1)	4854(1)	24(1)
C(68)	6121(2)	6098(1)	5101(1)	31(1)
C(69)	5450(2)	5825(1)	5359(1)	38(1)
C(70)	4469(2)	6080(1)	5376(1)	39(1)
C(71)	4154(2)	6606(1)	5137(1)	38(1)
C(72)	4829(2)	6876(1)	4881(1)	30(1)
Al(3)	3993(1)	2234(1)	2228(1)	17(1)
Al(4)	1743(1)	3049(1)	2502(1)	20(1)
Si(7)	985(1)	1921(1)	2741(1)	20(1)
Si(8)	3162(1)	1135(1)	2496(1)	20(1)
Si(9)	5628(1)	2227(1)	1313(1)	21(1)
Si(10)	6022(1)	2259(1)	2451(1)	18(1)
Si(11)	660(1)	4138(1)	1973(1)	24(1)
Si(12)	835(1)	4143(1)	3143(1)	24(1)
O(11)	2004(1)	1450(1)	2553(1)	25(1)
O(12)	1086(1)	2556(1)	2675(1)	31(1)
O(13)	2949(1)	2766(1)	2312(1)	27(1)
O(14)	3833(1)	1568(1)	2411(1)	25(1)
O(15)	4850(1)	2388(1)	2608(1)	19(1)
O(16)	6261(1)	2257(1)	1800(1)	24(1)
O(17)	4525(1)	2231(1)	1556(1)	25(1)
O(18)	1607(1)	3529(1)	3038(1)	25(1)
O(19)	520(1)	4420(1)	2572(1)	30(1)
O(20)	1242(1)	3474(1)	1977(1)	27(1)
C(73)	550(2)	1798(1)	3454(1)	27(1)
C(74)	-443(2)	1936(1)	3643(1)	35(1)
C(75)	-774(2)	1878(1)	4179(1)	44(1)
C(76)	-122(3)	1681(1)	4533(1)	53(1)
C(77)	859(3)	1538(2)	4361(1)	59(1)
C(78)	1192(2)	1599(1)	3826(1)	43(1)



## Anhang

C(79)	108(2)	1796(1)	2308(1)	25(1)
C(80)	-588(2)	2245(2)	2121(1)	46(1)
C(81)	-1213(2)	2148(3)	1785(1)	82(2)
C(82)	-1156(3)	1618(3)	1622(1)	105(2)
C(83)	-487(3)	1167(2)	1796(2)	86(2)
C(84)	136(2)	1253(1)	2149(1)	47(1)
C(85)	3409(2)	620(1)	1927(1)	26(1)
C(86)	2685(2)	539(2)	1650(1)	62(1)
C(87)	2874(3)	117(2)	1260(2)	82(1)
C(88)	3789(3)	-222(1)	1136(1)	60(1)
C(89)	4524(2)	-130(1)	1377(1)	54(1)
C(90)	4340(2)	288(1)	1767(1)	42(1)
C(91)	3368(2)	715(1)	3120(1)	24(1)
C(92)	2914(2)	271(1)	3232(1)	32(1)
C(93)	2935(2)	-11(1)	3715(1)	41(1)
C(94)	3415(2)	146(1)	4100(1)	43(1)
C(95)	3878(2)	578(1)	4002(1)	40(1)
C(96)	3855(2)	859(1)	3514(1)	32(1)
C(97)	6202(2)	1570(1)	908(1)	24(1)
C(98)	7117(2)	1490(1)	606(1)	32(1)
C(99)	7554(2)	991(1)	318(1)	40(1)
C(100)	7071(2)	572(1)	313(1)	48(1)
C(101)	6151(3)	646(1)	596(1)	55(1)
C(102)	5729(2)	1139(1)	894(1)	41(1)
C(103)	5627(2)	2880(1)	899(1)	24(1)
C(104)	5606(2)	2888(1)	351(1)	31(1)
C(105)	5537(2)	3390(1)	59(1)	39(1)
C(106)	5520(2)	3887(1)	309(1)	38(1)
C(107)	5547(2)	3894(1)	850(1)	37(1)
C(108)	5582(2)	3397(1)	1143(1)	31(1)
C(109)	6528(2)	2814(1)	2715(1)	22(1)
C(110)	6634(2)	2815(1)	3256(1)	30(1)
C(111)	7079(2)	3193(1)	3459(1)	38(1)
C(112)	7424(2)	3576(1)	3132(1)	38(1)
C(113)	7306(2)	3596(1)	2603(1)	44(1)
C(114)	6869(2)	3216(1)	2397(1)	37(1)
C(115)	6623(2)	1562(1)	2738(1)	23(1)
C(116)	7581(2)	1437(1)	2857(1)	28(1)
C(117)	8007(2)	922(1)	3086(1)	37(1)
C(118)	7480(2)	523(1)	3211(1)	47(1)
C(119)	6532(2)	638(1)	3102(1)	48(1)
C(120)	6113(2)	1145(1)	2864(1)	34(1)
C(121)	1378(2)	4522(1)	1493(1)	27(1)
C(122)	2394(2)	4380(1)	1455(1)	46(1)
C(123)	2945(2)	4640(2)	1088(2)	62(1)
C(124)	2503(2)	5049(2)	751(2)	55(1)
C(125)	1503(2)	5199(1)	774(1)	45(1)
C(126)	953(2)	4936(1)	1140(1)	31(1)
C(127)	-573(2)	4252(1)	1765(1)	25(1)
C(128)	-814(2)	3855(1)	1456(1)	44(1)
C(129)	-1712(2)	3967(1)	1267(1)	52(1)
C(130)	-2381(2)	4480(1)	1385(1)	41(1)
C(131)	-2182(2)	4873(1)	1697(1)	41(1)
C(132)	-1284(2)	4760(1)	1884(1)	34(1)
C(133)	-257(2)	4072(1)	3604(1)	28(1)
C(134)	-372(2)	3539(1)	3781(1)	34(1)
C(135)	-1150(2)	3491(1)	4155(1)	40(1)
C(136)	-1834(2)	3972(1)	4359(1)	42(1)
C(137)	-1752(2)	4504(1)	4183(1)	43(1)
C(138)	-973(2)	4553(1)	3814(1)	35(1)
C(139)	1424(2)	4634(1)	3449(1)	27(1)
C(140)	1910(2)	4983(1)	3136(1)	44(1)
C(141)	2451(3)	5297(1)	3353(1)	55(1)
C(142)	2485(2)	5283(1)	3897(1)	48(1)
C(143)	2001(2)	4949(1)	4217(1)	36(1)
C(144)	1485(2)	4622(1)	3996(1)	28(1)
N(1)	6230(3)	8808(1)	2887(1)	71(1)
C(145)	6934(3)	9114(1)	3033(1)	56(1)
C(146)	7921(4)	8676(2)	3074(2)	88(1)

Anhang

C(147)	5319(3)	9168(2)	2831(2)	85(1)
C(148)	4575(3)	8884(2)	2637(2)	70(1)
N(2)	8384(2)	6588(1)	3090(1)	40(1)
C(149)	9299(2)	6694(2)	3226(1)	59(1)
C(150)	9153(3)	7295(2)	3375(2)	93(2)
C(151)	8473(2)	5997(1)	2931(1)	49(1)
C(152)	7506(2)	5892(1)	2886(1)	52(1)
N(3)	3612(2)	3264(1)	3281(1)	30(1)
C(153)	4002(2)	3778(1)	3241(1)	42(1)
C(154)	4093(2)	3977(1)	2673(1)	54(1)
C(155)	3526(2)	3018(1)	3828(1)	42(1)
C(156)	3157(3)	2495(1)	3830(1)	52(1)
N(4)	2744(2)	2781(1)	1141(1)	32(1)
C(157)	2735(3)	3114(1)	639(1)	49(1)
C(158)	3191(3)	2759(2)	153(1)	68(1)
C(159)	2377(2)	2256(1)	1167(1)	38(1)
C(160)	1350(2)	2366(2)	1057(1)	50(1)
C(161)	8297(2)	2782(2)	9541(1)	46(1)
C(162)	8853(2)	2258(2)	9362(1)	51(1)
C(163)	9398(3)	1877(2)	9684(2)	63(1)
C(164)	9392(2)	2018(2)	10208(2)	58(1)
C(165)	8844(2)	2543(2)	10394(1)	56(1)
C(166)	8290(2)	2915(2)	10068(1)	52(1)
C(167)	7721(2)	3194(2)	9178(1)	74(1)
C(168)	9273(3)	894(2)	6577(2)	69(1)
C(169)	9460(2)	893(2)	6029(2)	59(1)
C(170)	9715(3)	399(2)	5735(2)	88(1)
C(171)	9753(3)	-115(2)	5982(3)	112(2)
C(172)	9542(3)	-121(3)	6533(4)	114(3)
C(173)	9308(3)	364(3)	6828(2)	98(2)
C(174)	9028(4)	1434(2)	6891(2)	112(2)
C(1A9)	584(6)	345(4)	10213(5)	72(2)
C(1A0)	421(6)	309(4)	9600(5)	69(2)
C(1A1)	-67(9)	0(6)	9361(6)	98(3)
C(1B9)	9(9)	-16(6)	10253(5)	72(3)
C(1B0)	620(12)	262(7)	10617(7)	80(4)
C(1B1)	516(5)	323(3)	9904(4)	68(2)
C(1C9)	213(14)	289(8)	9248(8)	94(5)
C(1C0)	1010(20)	585(15)	10470(13)	90(9)
C(1C1)	-274(12)	54(7)	9091(7)	83(5)

**Tabelle 47:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh3110.

Al(1)-O(1)	1.7078(19)	Si(4)-O(6)	1.6383(18)
Al(1)-O(4)	1.7177(16)	Si(4)-C(37)	1.862(3)
Al(1)-O(7)	1.7577(19)	Si(4)-C(43)	1.870(3)
Al(1)-O(5)	1.7644(19)	Si(5)-O(8)	1.6144(17)
Al(2)-O(1)	1.7059(19)	Si(5)-O(9)	1.6430(17)
Al(2)-O(2)	1.7140(16)	Si(5)-C(55)	1.859(3)
Al(2)-O(8)	1.7650(18)	Si(5)-C(49)	1.865(2)
Al(2)-O(10)	1.7679(19)	Si(6)-O(10)	1.6126(16)
Si(1)-O(2)	1.5878(16)	Si(6)-O(9)	1.6365(16)
Si(1)-O(3)	1.6348(16)	Si(6)-C(61)	1.861(2)
Si(1)-C(7)	1.869(2)	Si(6)-C(67)	1.863(2)
Si(1)-C(1)	1.873(2)	C(1)-C(2)	1.392(3)
Si(2)-O(4)	1.5887(16)	C(1)-C(6)	1.397(3)
Si(2)-O(3)	1.6362(17)	C(2)-C(3)	1.392(4)
Si(2)-C(19)	1.868(3)	C(3)-C(4)	1.376(4)
Si(2)-C(13)	1.872(2)	C(4)-C(5)	1.374(4)
Si(3)-O(5)	1.6100(18)	C(5)-C(6)	1.387(4)
Si(3)-O(6)	1.6367(17)	C(7)-C(12)	1.394(3)
Si(3)-C(25)	1.856(3)	C(7)-C(8)	1.395(3)
Si(3)-C(31)	1.866(3)	C(8)-C(9)	1.387(4)
Si(4)-O(7)	1.6097(18)	C(9)-C(10)	1.376(4)

## Anhang

C(10)-C(11)	1.369(4)	Al(4)-O(18)	1.7713(16)
C(11)-C(12)	1.384(4)	Si(7)-O(12)	1.5819(18)
C(13)-C(18)	1.390(3)	Si(7)-O(11)	1.6260(16)
C(13)-C(14)	1.397(3)	Si(7)-C(79)	1.864(2)
C(14)-C(15)	1.384(4)	Si(7)-C(73)	1.871(2)
C(15)-C(16)	1.375(4)	Si(8)-O(14)	1.5888(16)
C(16)-C(17)	1.378(5)	Si(8)-O(11)	1.6288(16)
C(17)-C(18)	1.393(4)	Si(8)-C(91)	1.868(2)
C(19)-C(24)	1.355(4)	Si(8)-C(85)	1.871(2)
C(19)-C(20)	1.395(4)	Si(9)-O(17)	1.6174(16)
C(20)-C(21)	1.380(4)	Si(9)-O(16)	1.6417(15)
C(21)-C(22)	1.350(5)	Si(9)-C(97)	1.857(2)
C(22)-C(23)	1.349(6)	Si(9)-C(103)	1.868(2)
C(23)-C(24)	1.407(5)	Si(10)-O(15)	1.6243(15)
C(25)-C(30)	1.375(4)	Si(10)-O(16)	1.6390(16)
C(25)-C(26)	1.408(5)	Si(10)-C(115)	1.858(2)
C(26)-C(27)	1.383(5)	Si(10)-C(109)	1.865(2)
C(27)-C(28)	1.367(6)	Si(11)-O(20)	1.6065(16)
C(28)-C(29)	1.370(7)	Si(11)-O(19)	1.6493(16)
C(29)-C(30)	1.420(5)	Si(11)-C(127)	1.864(2)
C(31)-C(32)	1.362(5)	Si(11)-C(121)	1.869(3)
C(31)-C(36)	1.385(4)	Si(12)-O(18)	1.6121(16)
C(32)-C(33)	1.413(6)	Si(12)-O(19)	1.6434(17)
C(33)-C(34)	1.361(9)	Si(12)-C(139)	1.865(2)
C(34)-C(35)	1.312(8)	Si(12)-C(133)	1.866(3)
C(35)-C(36)	1.373(5)	C(73)-C(78)	1.393(4)
C(37)-C(38)	1.400(4)	C(73)-C(74)	1.398(3)
C(37)-C(42)	1.403(4)	C(74)-C(75)	1.392(4)
C(38)-C(39)	1.390(4)	C(75)-C(76)	1.369(5)
C(39)-C(40)	1.376(5)	C(76)-C(77)	1.373(5)
C(40)-C(41)	1.370(5)	C(77)-C(78)	1.392(4)
C(41)-C(42)	1.396(5)	C(79)-C(84)	1.376(4)
C(43)-C(44)	1.392(4)	C(79)-C(80)	1.391(4)
C(43)-C(48)	1.397(4)	C(80)-C(81)	1.384(5)
C(44)-C(45)	1.390(4)	C(81)-C(82)	1.337(7)
C(45)-C(46)	1.373(5)	C(82)-C(83)	1.361(7)
C(46)-C(47)	1.372(5)	C(83)-C(84)	1.404(5)
C(47)-C(48)	1.381(4)	C(85)-C(90)	1.383(3)
C(49)-C(50)	1.395(3)	C(85)-C(86)	1.387(4)
C(49)-C(54)	1.398(4)	C(86)-C(87)	1.393(4)
C(50)-C(51)	1.395(4)	C(87)-C(88)	1.357(5)
C(51)-C(52)	1.379(4)	C(88)-C(89)	1.356(5)
C(52)-C(53)	1.378(4)	C(89)-C(90)	1.386(4)
C(53)-C(54)	1.389(4)	C(91)-C(96)	1.392(3)
C(55)-C(56)	1.394(3)	C(91)-C(92)	1.398(3)
C(55)-C(60)	1.396(4)	C(92)-C(93)	1.381(4)
C(56)-C(57)	1.385(4)	C(93)-C(94)	1.380(4)
C(57)-C(58)	1.380(5)	C(94)-C(95)	1.379(4)
C(58)-C(59)	1.380(4)	C(95)-C(96)	1.392(4)
C(59)-C(60)	1.386(4)	C(97)-C(102)	1.389(4)
C(61)-C(62)	1.396(3)	C(97)-C(98)	1.399(3)
C(61)-C(66)	1.398(3)	C(98)-C(99)	1.387(4)
C(62)-C(63)	1.383(4)	C(99)-C(100)	1.371(4)
C(63)-C(64)	1.380(4)	C(100)-C(101)	1.384(5)
C(64)-C(65)	1.382(4)	C(101)-C(102)	1.384(4)
C(65)-C(66)	1.388(3)	C(103)-C(104)	1.393(3)
C(67)-C(68)	1.396(3)	C(103)-C(108)	1.397(3)
C(67)-C(72)	1.401(3)	C(104)-C(105)	1.390(4)
C(68)-C(69)	1.388(4)	C(105)-C(106)	1.372(4)
C(69)-C(70)	1.379(4)	C(106)-C(107)	1.376(4)
C(70)-C(71)	1.384(4)	C(107)-C(108)	1.388(4)
C(71)-C(72)	1.386(4)	C(109)-C(114)	1.390(3)
Al(3)-O(13)	1.6958(16)	C(109)-C(110)	1.398(3)
Al(3)-O(14)	1.7283(17)	C(110)-C(111)	1.390(3)
Al(3)-O(17)	1.7683(16)	C(111)-C(112)	1.367(4)
Al(3)-O(15)	1.7775(15)	C(112)-C(113)	1.370(4)
Al(4)-O(13)	1.6984(16)	C(113)-C(114)	1.389(4)
Al(4)-O(12)	1.7181(18)	C(115)-C(120)	1.399(3)
Al(4)-O(20)	1.7691(17)	C(115)-C(116)	1.402(3)

# Anhang

C(116)-C(117)	1.385(4)	C(1A0)-C(1A1)	1.352(17)
C(117)-C(118)	1.379(4)	C(1A0)-C(1B9)	1.897(17)
C(118)-C(119)	1.380(4)	C(1A0)-C(1C1)	1.94(2)
C(119)-C(120)	1.378(4)	C(1A1)-C(1C1)	0.776(18)
C(121)-C(126)	1.398(3)	C(1A1)-C(1C9)	0.914(19)
C(121)-C(122)	1.400(4)	C(1A1)-C(1B9)#1	0.993(14)
C(122)-C(123)	1.381(5)	C(1A1)-C(1B0)#1	1.135(18)
C(123)-C(124)	1.371(5)	C(1A1)-C(1A9)#1	1.569(17)
C(124)-C(125)	1.380(4)	C(1A1)-C(1B1)	1.979(16)
C(125)-C(126)	1.383(4)	C(1B9)-C(1A1)#1	0.993(14)
C(127)-C(132)	1.391(3)	C(1B9)-C(1A0)#1	1.081(14)
C(127)-C(128)	1.397(4)	C(1B9)-C(1B9)#1	1.29(2)
C(128)-C(129)	1.393(4)	C(1B9)-C(1B1)#1	1.293(15)
C(129)-C(130)	1.371(4)	C(1B9)-C(1B1)	1.442(14)
C(130)-C(131)	1.366(4)	C(1B9)-C(1C9)#1	1.44(2)
C(131)-C(132)	1.391(4)	C(1B9)-C(1B0)	1.62(2)
C(133)-C(134)	1.397(4)	C(1B9)-C(1C1)#1	1.75(2)
C(133)-C(138)	1.402(3)	C(1B9)-C(1A9)#1	1.855(17)
C(134)-C(135)	1.391(4)	C(1B0)-C(1C0)	1.10(3)
C(135)-C(136)	1.375(4)	C(1B0)-C(1A1)#1	1.135(18)
C(136)-C(137)	1.378(4)	C(1B0)-C(1C1)#1	1.20(2)
C(137)-C(138)	1.384(4)	C(1B0)-C(1B1)	1.830(18)
C(139)-C(140)	1.395(4)	C(1B0)-C(1C9)#1	2.01(2)
C(139)-C(144)	1.398(3)	C(1B1)-C(1B9)#1	1.292(15)
C(140)-C(141)	1.392(4)	C(1B1)-C(1C9)	1.78(2)
C(141)-C(142)	1.383(4)	C(1B1)-C(1C0)	1.87(3)
C(142)-C(143)	1.376(4)	C(1C9)-C(1C1)	1.13(2)
C(143)-C(144)	1.393(3)	C(1C9)-C(1B9)#1	1.44(2)
N(1)-C(147)	1.393(5)	C(1C9)-C(1B0)#1	2.01(2)
N(1)-C(145)	1.488(4)	C(1C1)-C(1B0)#1	1.20(2)
C(145)-C(146)	1.547(6)	C(1C1)-C(1B9)#1	1.75(2)
C(147)-C(148)	1.550(6)	C(1C1)-C(1A9)#1	2.03(2)
N(2)-C(151)	1.467(4)		
N(2)-C(149)	1.488(4)	O(1)-Al(1)-O(4)	113.09(9)
C(149)-C(150)	1.467(6)	O(1)-Al(1)-O(7)	106.76(12)
C(151)-C(152)	1.494(4)	O(4)-Al(1)-O(7)	112.34(10)
N(3)-C(153)	1.485(3)	O(1)-Al(1)-O(5)	108.90(11)
N(3)-C(155)	1.491(4)	O(4)-Al(1)-O(5)	110.74(9)
C(153)-C(154)	1.502(4)	O(7)-Al(1)-O(5)	104.57(8)
C(155)-C(156)	1.494(4)	O(1)-Al(2)-O(2)	113.48(9)
N(4)-C(157)	1.484(3)	O(1)-Al(2)-O(8)	109.60(11)
N(4)-C(159)	1.493(4)	O(2)-Al(2)-O(8)	110.32(9)
C(157)-C(158)	1.496(4)	O(1)-Al(2)-O(10)	108.81(12)
C(159)-C(160)	1.491(4)	O(2)-Al(2)-O(10)	110.03(8)
C(161)-C(162)	1.364(5)	O(8)-Al(2)-O(10)	104.18(8)
C(161)-C(166)	1.381(4)	O(2)-Si(1)-O(3)	112.37(9)
C(161)-C(167)	1.497(4)	O(2)-Si(1)-C(7)	106.11(9)
C(162)-C(163)	1.371(5)	O(3)-Si(1)-C(7)	111.34(9)
C(163)-C(164)	1.379(5)	O(2)-Si(1)-C(1)	112.30(9)
C(164)-C(165)	1.369(5)	O(3)-Si(1)-C(1)	107.37(10)
C(165)-C(166)	1.372(4)	C(7)-Si(1)-C(1)	107.28(10)
C(168)-C(169)	1.377(5)	O(4)-Si(2)-O(3)	114.03(9)
C(168)-C(173)	1.406(6)	O(4)-Si(2)-C(19)	112.36(10)
C(168)-C(174)	1.489(6)	O(3)-Si(2)-C(19)	105.86(10)
C(169)-C(170)	1.368(5)	O(4)-Si(2)-C(13)	108.45(10)
C(170)-C(171)	1.368(7)	O(3)-Si(2)-C(13)	108.28(10)
C(171)-C(172)	1.387(8)	C(19)-Si(2)-C(13)	107.60(10)
C(172)-C(173)	1.354(8)	O(5)-Si(3)-O(6)	109.36(9)
C(1A9)-C(1B1)	0.807(10)	O(5)-Si(3)-C(25)	112.00(13)
C(1A9)-C(1B0)	1.041(16)	O(6)-Si(3)-C(25)	110.88(10)
C(1A9)-C(1C0)	1.20(3)	O(5)-Si(3)-C(31)	110.41(10)
C(1A9)-C(1B9)	1.343(15)	O(6)-Si(3)-C(31)	108.15(12)
C(1A9)-C(1A1)#1	1.569(17)	C(25)-Si(3)-C(31)	105.93(12)
C(1A9)-C(1A0)	1.609(13)	O(7)-Si(4)-O(6)	110.18(9)
C(1A9)-C(1B9)#1	1.855(17)	O(7)-Si(4)-C(37)	111.40(12)
C(1A9)-C(1C1)#1	2.03(2)	O(6)-Si(4)-C(37)	109.86(10)
C(1A0)-C(1B1)	0.802(10)	O(7)-Si(4)-C(43)	110.36(10)
C(1A0)-C(1C9)	0.985(18)	O(6)-Si(4)-C(43)	107.91(11)
C(1A0)-C(1B9)#1	1.081(14)	C(37)-Si(4)-C(43)	107.02(11)

## Anhang

O(8)-Si(5)-O(9)	109.74(9)	C(35)-C(36)-C(31)	122.8(4)
O(8)-Si(5)-C(55)	111.15(11)	C(38)-C(37)-C(42)	117.5(3)
O(9)-Si(5)-C(55)	108.28(10)	C(38)-C(37)-Si(4)	120.4(2)
O(8)-Si(5)-C(49)	110.82(10)	C(42)-C(37)-Si(4)	121.8(2)
O(9)-Si(5)-C(49)	107.10(10)	C(39)-C(38)-C(37)	120.7(3)
C(55)-Si(5)-C(49)	109.64(11)	C(40)-C(39)-C(38)	120.6(3)
O(10)-Si(6)-O(9)	109.28(9)	C(41)-C(40)-C(39)	120.1(3)
O(10)-Si(6)-C(61)	108.48(9)	C(40)-C(41)-C(42)	120.1(3)
O(9)-Si(6)-C(61)	108.46(9)	C(41)-C(42)-C(37)	121.1(3)
O(10)-Si(6)-C(67)	111.88(10)	C(44)-C(43)-C(48)	116.3(2)
O(9)-Si(6)-C(67)	108.17(9)	C(44)-C(43)-Si(4)	124.1(2)
C(61)-Si(6)-C(67)	110.51(11)	C(48)-C(43)-Si(4)	119.6(2)
Al(2)-O(1)-Al(1)	142.89(12)	C(45)-C(44)-C(43)	121.7(3)
Si(1)-O(2)-Al(2)	157.48(11)	C(46)-C(45)-C(44)	119.9(3)
Si(1)-O(3)-Si(2)	143.25(11)	C(47)-C(46)-C(45)	120.1(3)
Si(2)-O(4)-Al(1)	167.12(11)	C(46)-C(47)-C(48)	119.6(3)
Si(3)-O(5)-Al(1)	130.57(10)	C(47)-C(48)-C(43)	122.3(3)
Si(3)-O(6)-Si(4)	131.11(10)	C(50)-C(49)-C(54)	117.5(2)
Si(4)-O(7)-Al(1)	130.83(11)	C(50)-C(49)-Si(5)	121.27(19)
Si(5)-O(8)-Al(2)	130.74(11)	C(54)-C(49)-Si(5)	121.09(18)
Si(6)-O(9)-Si(5)	130.83(10)	C(49)-C(50)-C(51)	121.2(3)
Si(6)-O(10)-Al(2)	128.40(10)	C(52)-C(51)-C(50)	119.8(3)
C(2)-C(1)-C(6)	117.2(2)	C(53)-C(52)-C(51)	120.3(2)
C(2)-C(1)-Si(1)	123.53(19)	C(52)-C(53)-C(54)	119.8(3)
C(6)-C(1)-Si(1)	119.24(18)	C(53)-C(54)-C(49)	121.4(3)
C(1)-C(2)-C(3)	121.1(2)	C(56)-C(55)-C(60)	117.2(2)
C(4)-C(3)-C(2)	120.3(3)	C(56)-C(55)-Si(5)	121.7(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.7(3)	C(60)-C(55)-Si(5)	121.01(19)
C(4)-C(5)-C(6)	120.1(3)	C(57)-C(56)-C(55)	121.4(3)
C(5)-C(6)-C(1)	121.5(2)	C(58)-C(57)-C(56)	119.9(3)
C(12)-C(7)-C(8)	116.1(2)	C(59)-C(58)-C(57)	120.3(3)
C(12)-C(7)-Si(1)	122.85(18)	C(58)-C(59)-C(60)	119.3(3)
C(8)-C(7)-Si(1)	120.33(17)	C(59)-C(60)-C(55)	121.9(3)
C(9)-C(8)-C(7)	122.0(2)	C(62)-C(61)-C(66)	117.5(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.0(3)	C(62)-C(61)-Si(6)	121.70(19)
C(11)-C(10)-C(9)	119.4(2)	C(66)-C(61)-Si(6)	120.77(17)
C(10)-C(11)-C(12)	120.4(2)	C(63)-C(62)-C(61)	121.3(2)
C(11)-C(12)-C(7)	122.0(2)	C(64)-C(63)-C(62)	120.1(2)
C(18)-C(13)-C(14)	117.2(2)	C(63)-C(64)-C(65)	120.0(2)
C(18)-C(13)-Si(2)	121.94(19)	C(64)-C(65)-C(66)	119.8(3)
C(14)-C(13)-Si(2)	120.87(18)	C(65)-C(66)-C(61)	121.3(2)
C(15)-C(14)-C(13)	121.8(3)	C(68)-C(67)-C(72)	117.0(2)
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(3)	C(68)-C(67)-Si(6)	122.45(17)
C(15)-C(16)-C(17)	120.4(3)	C(72)-C(67)-Si(6)	120.50(18)
C(16)-C(17)-C(18)	119.6(3)	C(69)-C(68)-C(67)	121.8(2)
C(13)-C(18)-C(17)	121.5(3)	C(70)-C(69)-C(68)	119.6(3)
C(24)-C(19)-C(20)	116.1(3)	C(69)-C(70)-C(71)	120.2(2)
C(24)-C(19)-Si(2)	123.4(2)	C(70)-C(71)-C(72)	119.7(2)
C(20)-C(19)-Si(2)	120.6(2)	C(71)-C(72)-C(67)	121.6(2)
C(21)-C(20)-C(19)	122.6(3)	O(13)-Al(3)-O(14)	113.58(8)
C(22)-C(21)-C(20)	119.7(3)	O(13)-Al(3)-O(17)	108.67(8)
C(23)-C(22)-C(21)	119.5(3)	O(14)-Al(3)-O(17)	110.76(8)
C(22)-C(23)-C(24)	120.9(4)	O(13)-Al(3)-O(15)	109.64(8)
C(19)-C(24)-C(23)	121.2(3)	O(14)-Al(3)-O(15)	108.51(8)
C(30)-C(25)-C(26)	118.0(3)	O(17)-Al(3)-O(15)	105.36(7)
C(30)-C(25)-Si(3)	122.5(3)	O(13)-Al(4)-O(12)	114.75(8)
C(26)-C(25)-Si(3)	119.3(2)	O(13)-Al(4)-O(20)	108.83(9)
C(27)-C(26)-C(25)	122.2(4)	O(12)-Al(4)-O(20)	108.64(9)
C(28)-C(27)-C(26)	118.4(4)	O(13)-Al(4)-O(18)	108.38(8)
C(27)-C(28)-C(29)	121.8(4)	O(12)-Al(4)-O(18)	110.28(9)
C(28)-C(29)-C(30)	119.4(4)	O(20)-Al(4)-O(18)	105.56(8)
C(25)-C(30)-C(29)	120.1(4)	O(12)-Si(7)-O(11)	112.39(9)
C(32)-C(31)-C(36)	116.0(3)	O(12)-Si(7)-C(79)	110.30(10)
C(32)-C(31)-Si(3)	123.8(3)	O(11)-Si(7)-C(79)	105.53(10)
C(36)-C(31)-Si(3)	120.1(2)	O(12)-Si(7)-C(73)	109.13(10)
C(31)-C(32)-C(33)	120.4(5)	O(11)-Si(7)-C(73)	109.67(10)
C(34)-C(33)-C(32)	120.2(5)	C(79)-Si(7)-C(73)	109.76(10)
C(35)-C(34)-C(33)	119.9(4)	O(14)-Si(8)-O(11)	113.49(9)
C(34)-C(35)-C(36)	120.4(5)	O(14)-Si(8)-C(91)	110.45(10)

## Anhang

O(11)-Si(8)-C(91)	106.28(9)	C(95)-C(96)-C(91)	121.4(2)
O(14)-Si(8)-C(85)	111.91(10)	C(102)-C(97)-C(98)	117.4(2)
O(11)-Si(8)-C(85)	106.20(10)	C(102)-C(97)-Si(9)	120.79(19)
C(91)-Si(8)-C(85)	108.19(11)	C(98)-C(97)-Si(9)	121.79(18)
O(17)-Si(9)-O(16)	109.63(8)	C(99)-C(98)-C(97)	121.4(3)
O(17)-Si(9)-C(97)	110.28(10)	C(100)-C(99)-C(98)	119.8(3)
O(16)-Si(9)-C(97)	110.00(9)	C(99)-C(100)-C(101)	120.1(3)
O(17)-Si(9)-C(103)	109.77(10)	C(102)-C(101)-C(100)	120.0(3)
O(16)-Si(9)-C(103)	106.56(9)	C(101)-C(102)-C(97)	121.3(3)
C(97)-Si(9)-C(103)	110.53(10)	C(104)-C(103)-C(108)	117.1(2)
O(15)-Si(10)-O(16)	108.13(8)	C(104)-C(103)-Si(9)	122.76(19)
O(15)-Si(10)-C(115)	109.71(9)	C(108)-C(103)-Si(9)	119.96(17)
O(16)-Si(10)-C(115)	111.48(9)	C(105)-C(104)-C(103)	121.4(2)
O(15)-Si(10)-C(109)	112.36(9)	C(106)-C(105)-C(104)	119.9(2)
O(16)-Si(10)-C(109)	107.92(9)	C(105)-C(106)-C(107)	120.2(3)
C(115)-Si(10)-C(109)	107.27(10)	C(106)-C(107)-C(108)	119.8(3)
O(20)-Si(11)-O(19)	110.38(8)	C(107)-C(108)-C(103)	121.5(2)
O(20)-Si(11)-C(127)	112.96(10)	C(114)-C(109)-C(110)	116.6(2)
O(19)-Si(11)-C(127)	107.58(10)	C(114)-C(109)-Si(10)	123.57(18)
O(20)-Si(11)-C(121)	108.32(10)	C(110)-C(109)-Si(10)	119.68(18)
O(19)-Si(11)-C(121)	109.31(10)	C(111)-C(110)-C(109)	121.4(2)
C(127)-Si(11)-C(121)	108.22(11)	C(112)-C(111)-C(110)	120.4(2)
O(18)-Si(12)-O(19)	109.40(8)	C(111)-C(112)-C(113)	119.7(2)
O(18)-Si(12)-C(139)	109.00(10)	C(112)-C(113)-C(114)	120.2(3)
O(19)-Si(12)-C(139)	108.07(10)	C(113)-C(114)-C(109)	121.7(2)
O(18)-Si(12)-C(133)	110.65(10)	C(120)-C(115)-C(116)	117.1(2)
O(19)-Si(12)-C(133)	110.53(10)	C(120)-C(115)-Si(10)	120.57(18)
C(139)-Si(12)-C(133)	109.13(11)	C(116)-C(115)-Si(10)	122.30(18)
Si(7)-O(11)-Si(8)	158.83(11)	C(117)-C(116)-C(115)	121.6(2)
Si(7)-O(12)-Al(4)	152.47(11)	C(118)-C(117)-C(116)	119.9(2)
Al(3)-O(13)-Al(4)	155.18(11)	C(117)-C(118)-C(119)	119.7(3)
Si(8)-O(14)-Al(3)	150.24(11)	C(120)-C(119)-C(118)	120.6(3)
Si(10)-O(15)-Al(3)	127.84(9)	C(119)-C(120)-C(115)	121.2(2)
Si(10)-O(16)-Si(9)	133.91(10)	C(126)-C(121)-C(122)	116.6(2)
Si(9)-O(17)-Al(3)	129.70(9)	C(126)-C(121)-Si(11)	123.02(18)
Si(12)-O(18)-Al(4)	127.99(9)	C(122)-C(121)-Si(11)	120.3(2)
Si(12)-O(19)-Si(11)	132.02(10)	C(123)-C(122)-C(121)	121.5(3)
Si(11)-O(20)-Al(4)	129.95(10)	C(124)-C(123)-C(122)	120.3(3)
C(78)-C(73)-C(74)	117.1(2)	C(123)-C(124)-C(125)	120.0(3)
C(78)-C(73)-Si(7)	122.04(19)	C(124)-C(125)-C(126)	119.6(3)
C(74)-C(73)-Si(7)	120.77(19)	C(125)-C(126)-C(121)	122.0(2)
C(75)-C(74)-C(73)	121.3(3)	C(132)-C(127)-C(128)	116.5(2)
C(76)-C(75)-C(74)	120.0(3)	C(132)-C(127)-Si(11)	120.98(18)
C(75)-C(76)-C(77)	120.2(3)	C(128)-C(127)-Si(11)	122.42(18)
C(76)-C(77)-C(78)	119.9(3)	C(129)-C(128)-C(127)	121.8(3)
C(77)-C(78)-C(73)	121.5(3)	C(130)-C(129)-C(128)	119.6(3)
C(84)-C(79)-C(80)	117.0(3)	C(131)-C(130)-C(129)	120.3(3)
C(84)-C(79)-Si(7)	121.1(2)	C(130)-C(131)-C(132)	119.9(3)
C(80)-C(79)-Si(7)	121.8(2)	C(131)-C(132)-C(127)	121.9(2)
C(81)-C(80)-C(79)	121.2(4)	C(134)-C(133)-C(138)	116.7(2)
C(82)-C(81)-C(80)	120.9(4)	C(134)-C(133)-Si(12)	121.62(19)
C(81)-C(82)-C(83)	119.8(3)	C(138)-C(133)-Si(12)	121.6(2)
C(82)-C(83)-C(84)	120.3(4)	C(135)-C(134)-C(133)	121.3(2)
C(79)-C(84)-C(83)	120.6(4)	C(136)-C(135)-C(134)	120.6(3)
C(90)-C(85)-C(86)	116.2(2)	C(135)-C(136)-C(137)	119.5(3)
C(90)-C(85)-Si(8)	120.9(2)	C(136)-C(137)-C(138)	120.1(3)
C(86)-C(85)-Si(8)	122.91(19)	C(137)-C(138)-C(133)	121.9(3)
C(85)-C(86)-C(87)	121.7(3)	C(140)-C(139)-C(144)	117.2(2)
C(88)-C(87)-C(86)	120.1(3)	C(140)-C(139)-Si(12)	121.33(19)
C(89)-C(88)-C(87)	119.6(3)	C(144)-C(139)-Si(12)	121.16(19)
C(88)-C(89)-C(90)	120.5(3)	C(141)-C(140)-C(139)	121.7(3)
C(85)-C(90)-C(89)	121.7(3)	C(142)-C(141)-C(140)	119.7(3)
C(96)-C(91)-C(92)	117.3(2)	C(143)-C(142)-C(141)	119.9(3)
C(96)-C(91)-Si(8)	123.72(18)	C(142)-C(143)-C(144)	120.2(3)
C(92)-C(91)-Si(8)	118.55(18)	C(143)-C(144)-C(139)	121.2(3)
C(93)-C(92)-C(91)	121.7(3)	C(147)-N(1)-C(145)	113.6(3)
C(94)-C(93)-C(92)	119.7(3)	N(1)-C(145)-C(146)	109.2(3)
C(95)-C(94)-C(93)	120.3(3)	N(1)-C(147)-C(148)	116.3(4)
C(94)-C(95)-C(96)	119.6(3)	C(151)-N(2)-C(149)	114.5(3)

## Anhang

C(150)-C(149)-N(2)	111.2(3)	C(1B9)#1-C(1A0)-C(1C1)	63.4(10)
N(2)-C(151)-C(152)	112.0(2)	C(1A1)-C(1A0)-C(1C1)	18.1(8)
C(153)-N(3)-C(155)	114.5(2)	C(1A9)-C(1A0)-C(1C1)	147.6(9)
N(3)-C(153)-C(154)	110.1(2)	C(1B9)-C(1A0)-C(1C1)	103.8(9)
N(3)-C(155)-C(156)	111.0(2)	C(1C1)-C(1A1)-C(1C9)	83(2)
C(157)-N(4)-C(159)	118.7(2)	C(1C1)-C(1A1)-C(1B9)#1	161(2)
N(4)-C(157)-C(158)	113.7(3)	C(1C9)-C(1A1)-C(1B9)#1	98(2)
C(160)-C(159)-N(4)	113.6(2)	C(1C1)-C(1A1)-C(1B0)#1	75(2)
C(162)-C(161)-C(166)	117.3(3)	C(1C9)-C(1A1)-C(1B0)#1	156(2)
C(162)-C(161)-C(167)	121.1(3)	C(1B9)#1-C(1A1)-C(1B0)#1	99.3(18)
C(166)-C(161)-C(167)	121.7(3)	C(1C1)-C(1A1)-C(1A0)	129(2)
C(161)-C(162)-C(163)	122.3(3)	C(1C9)-C(1A1)-C(1A0)	46.7(15)
C(162)-C(163)-C(164)	119.7(3)	C(1B9)#1-C(1A1)-C(1A0)	52.2(11)
C(165)-C(164)-C(163)	118.9(3)	C(1B0)#1-C(1A1)-C(1A0)	150.8(17)
C(164)-C(165)-C(166)	120.4(3)	C(1C1)-C(1A1)-C(1A9)#1	116(2)
C(165)-C(166)-C(161)	121.4(3)	C(1C9)-C(1A1)-C(1A9)#1	155(2)
C(169)-C(168)-C(173)	117.3(5)	C(1B9)#1-C(1A1)-C(1A9)#1	58.2(12)
C(169)-C(168)-C(174)	121.5(4)	C(1B0)#1-C(1A1)-C(1A9)#1	41.6(10)
C(173)-C(168)-C(174)	121.1(5)	C(1A0)-C(1A1)-C(1A9)#1	110.4(11)
C(170)-C(169)-C(168)	122.2(4)	C(1C1)-C(1A1)-C(1B1)	145(2)
C(171)-C(170)-C(169)	120.2(5)	C(1C9)-C(1A1)-C(1B1)	64.2(17)
C(170)-C(171)-C(172)	118.3(5)	C(1B9)#1-C(1A1)-C(1B1)	34.7(10)
C(173)-C(172)-C(171)	122.0(5)	C(1B0)#1-C(1A1)-C(1B1)	133.8(14)
C(172)-C(173)-C(168)	119.9(5)	C(1A0)-C(1A1)-C(1B1)	17.6(6)
C(1B1)-C(1A9)-C(1B0)	163.6(18)	C(1A9)#1-C(1A1)-C(1B1)	92.8(8)
C(1B1)-C(1A9)-C(1C0)	137(2)	C(1A1)#1-C(1B9)-C(1A0)#1	81.3(14)
C(1B0)-C(1A9)-C(1C0)	58.2(18)	C(1A1)#1-C(1B9)-C(1B9)#1	172(2)
C(1B1)-C(1A9)-C(1B9)	80.0(11)	C(1A0)#1-C(1B9)-C(1B9)#1	106.2(17)
C(1B0)-C(1A9)-C(1B9)	84.9(13)	C(1A1)#1-C(1B9)-C(1B1)#1	119.4(16)
C(1C0)-C(1A9)-C(1B9)	143(2)	C(1A0)#1-C(1B9)-C(1B1)#1	38.2(7)
C(1B1)-C(1A9)-C(1A1)#1	118.9(13)	C(1B9)#1-C(1B9)-C(1B1)#1	68.0(12)
C(1B0)-C(1A9)-C(1A1)#1	46.3(11)	C(1A1)#1-C(1B9)-C(1A9)	82.9(14)
C(1C0)-C(1A9)-C(1A1)#1	104.0(19)	C(1A0)#1-C(1B9)-C(1A9)	164.1(14)
C(1B9)-C(1A9)-C(1A1)#1	38.9(7)	C(1B9)#1-C(1B9)-C(1A9)	89.7(14)
C(1B1)-C(1A9)-C(1A0)	1.4(8)	C(1B1)#1-C(1B9)-C(1A9)	157.6(12)
C(1B0)-C(1A9)-C(1A0)	163.5(14)	C(1A1)#1-C(1B9)-C(1B1)	116.4(16)
C(1C0)-C(1A9)-C(1A0)	137.6(19)	C(1A0)#1-C(1B9)-C(1B1)	162.3(13)
C(1B9)-C(1A9)-C(1A0)	79.4(8)	C(1B9)#1-C(1B9)-C(1B1)	56.2(10)
C(1A1)#1-C(1A9)-C(1A0)	118.3(9)	C(1B1)#1-C(1B9)-C(1B1)	124.2(10)
C(1B1)-C(1A9)-C(1B9)#1	36.0(9)	C(1A9)-C(1B9)-C(1B1)	33.5(5)
C(1B0)-C(1A9)-C(1B9)#1	128.6(14)	C(1A1)#1-C(1B9)-C(1C9)#1	38.8(12)
C(1C0)-C(1A9)-C(1B9)#1	173(2)	C(1A0)#1-C(1B9)-C(1C9)#1	43.0(9)
C(1B9)-C(1A9)-C(1B9)#1	43.9(9)	C(1B9)#1-C(1B9)-C(1C9)#1	149(2)
C(1A1)#1-C(1A9)-C(1B9)#1	82.8(9)	C(1B1)#1-C(1B9)-C(1C9)#1	81.2(12)
C(1A0)-C(1A9)-C(1B9)#1	35.5(5)	C(1A9)-C(1B9)-C(1C9)#1	121.1(14)
C(1B1)-C(1A9)-C(1C1)#1	137.4(12)	C(1B1)-C(1B9)-C(1C9)#1	154.2(14)
C(1B0)-C(1A9)-C(1C1)#1	26.8(12)	C(1A1)#1-C(1B9)-C(1B0)	43.6(12)
C(1C0)-C(1A9)-C(1C1)#1	85.1(19)	C(1A0)#1-C(1B9)-C(1B0)	124.5(13)
C(1B9)-C(1A9)-C(1C1)#1	58.1(8)	C(1B9)#1-C(1B9)-C(1B0)	129.1(17)
C(1A1)#1-C(1A9)-C(1C1)#1	20.0(7)	C(1B1)#1-C(1B9)-C(1B0)	162.6(13)
C(1A0)-C(1A9)-C(1C1)#1	137.0(8)	C(1A9)-C(1B9)-C(1B0)	39.7(8)
C(1B9)#1-C(1A9)-C(1C1)#1	101.7(8)	C(1B1)-C(1B9)-C(1B0)	73.0(9)
C(1B1)-C(1A0)-C(1C9)	172.1(19)	C(1C9)#1-C(1B9)-C(1B0)	81.4(12)
C(1B1)-C(1A0)-C(1B9)#1	85.3(13)	C(1A1)#1-C(1B9)-C(1C1)#1	8.1(11)
C(1C9)-C(1A0)-C(1B9)#1	88.5(16)	C(1A0)#1-C(1B9)-C(1C1)#1	83.0(11)
C(1B1)-C(1A0)-C(1A1)	131.8(14)	C(1B9)#1-C(1B9)-C(1C1)#1	168.6(17)
C(1C9)-C(1A0)-C(1A1)	42.5(12)	C(1B1)#1-C(1B9)-C(1C1)#1	121.1(12)
C(1B9)#1-C(1A0)-C(1A1)	46.5(8)	C(1A9)-C(1B9)-C(1C1)#1	81.2(10)
C(1B1)-C(1A0)-C(1A9)	1.4(8)	C(1B1)-C(1B9)-C(1C1)#1	114.3(11)
C(1C9)-C(1A0)-C(1A9)	170.9(15)	C(1C9)#1-C(1B9)-C(1C1)#1	40.0(10)
C(1B9)#1-C(1A0)-C(1A9)	84.8(11)	C(1B0)-C(1B9)-C(1C1)#1	41.5(8)
C(1A1)-C(1A0)-C(1A9)	131.3(10)	C(1A1)#1-C(1B9)-C(1A9)#1	141.0(16)
C(1B1)-C(1A0)-C(1B9)	44.7(9)	C(1A0)#1-C(1B9)-C(1A9)#1	59.8(9)
C(1C9)-C(1A0)-C(1B9)	128.8(16)	C(1B9)#1-C(1B9)-C(1A9)#1	46.4(10)
C(1B9)#1-C(1A0)-C(1B9)	40.6(11)	C(1B1)#1-C(1B9)-C(1A9)#1	21.6(5)
C(1A1)-C(1A0)-C(1B9)	87.2(11)	C(1A9)-C(1B9)-C(1A9)#1	136.1(9)
C(1A9)-C(1A0)-C(1B9)	44.1(5)	C(1B1)-C(1B9)-C(1A9)#1	102.6(8)
C(1B1)-C(1A0)-C(1C1)	148.3(13)	C(1C9)#1-C(1B9)-C(1A9)#1	102.6(12)
C(1C9)-C(1A0)-C(1C1)	25.1(14)	C(1B0)-C(1B9)-C(1A9)#1	174.4(11)

Anhang

C(1C1)#1-C(1B9)-C(1A9)#1	142.3(10)	C(1A0)-C(1B1)-C(1C0)	155.2(16)
C(1A1)#1-C(1B9)-C(1A0)	139.4(16)	C(1A9)-C(1B1)-C(1C0)	25.9(14)
C(1A0)#1-C(1B9)-C(1A0)	139.3(11)	C(1B9)#1-C(1B1)-C(1C0)	148.3(15)
C(1B9)#1-C(1B9)-C(1A0)	33.2(9)	C(1B9)-C(1B1)-C(1C0)	92.4(13)
C(1B1)#1-C(1B9)-C(1A0)	101.1(8)	C(1C9)-C(1B1)-C(1C0)	158.2(13)
C(1A9)-C(1B9)-C(1A0)	56.5(7)	C(1B0)-C(1B1)-C(1C0)	34.5(11)
C(1B1)-C(1B9)-C(1A0)	23.0(5)	C(1A0)-C(1B1)-C(1A1)	30.6(10)
C(1C9)#1-C(1B9)-C(1A0)	174.9(12)	C(1A9)-C(1B1)-C(1A1)	148.3(12)
C(1B0)-C(1B9)-C(1A0)	96.1(10)	C(1B9)#1-C(1B1)-C(1A1)	25.9(7)
C(1C1)#1-C(1B9)-C(1A0)	137.3(10)	C(1B9)-C(1B1)-C(1A1)	81.7(9)
C(1A9)#1-C(1B9)-C(1A0)	79.6(6)	C(1C9)-C(1B1)-C(1A1)	27.5(6)
C(1A9)-C(1B0)-C(1C0)	68(2)	C(1B0)-C(1B1)-C(1A1)	139.7(7)
C(1A9)-C(1B0)-C(1A1)#1	92.1(16)	C(1C0)-C(1B1)-C(1A1)	174.2(13)
C(1C0)-C(1B0)-C(1A1)#1	158(3)	C(1A1)-C(1C9)-C(1A0)	91(2)
C(1A9)-C(1B0)-C(1C1)#1	130(2)	C(1A1)-C(1C9)-C(1C1)	43.2(14)
C(1C0)-C(1B0)-C(1C1)#1	162(3)	C(1A0)-C(1C9)-C(1C1)	133(2)
C(1A1)#1-C(1B0)-C(1C1)#1	38.7(11)	C(1A1)-C(1C9)-C(1B9)#1	42.9(14)
C(1A9)-C(1B0)-C(1B9)	55.4(10)	C(1A0)-C(1C9)-C(1B9)#1	48.5(11)
C(1C0)-C(1B0)-C(1B9)	123(2)	C(1C1)-C(1C9)-C(1B9)#1	84.7(17)
C(1A1)#1-C(1B0)-C(1B9)	37.1(10)	C(1A1)-C(1C9)-C(1B1)	88.3(19)
C(1C1)#1-C(1B0)-C(1B9)	74.7(14)	C(1A0)-C(1C9)-C(1B1)	3.5(9)
C(1A9)-C(1B0)-C(1B1)	7.2(8)	C(1C1)-C(1C9)-C(1B1)	130.4(19)
C(1C0)-C(1B0)-C(1B1)	75(2)	C(1B9)#1-C(1C9)-C(1B1)	45.7(8)
C(1A1)#1-C(1B0)-C(1B1)	85.8(13)	C(1A1)-C(1C9)-C(1B0)#1	13.1(14)
C(1C1)#1-C(1B0)-C(1B1)	123.3(15)	C(1A0)-C(1C9)-C(1B0)#1	101.7(17)
C(1B9)-C(1B0)-C(1B1)	48.9(7)	C(1C1)-C(1C9)-C(1B0)#1	31.5(12)
C(1A9)-C(1B0)-C(1C9)#1	100.8(14)	C(1B9)#1-C(1C9)-C(1B0)#1	53.2(10)
C(1C0)-C(1B0)-C(1C9)#1	168(2)	C(1B1)-C(1C9)-C(1B0)#1	98.9(11)
C(1A1)#1-C(1B0)-C(1C9)#1	10.5(11)	C(1B0)-C(1C0)-C(1A9)	53.6(18)
C(1C1)#1-C(1B0)-C(1C9)#1	29.4(11)	C(1B0)-C(1C0)-C(1B1)	71(2)
C(1B9)-C(1B0)-C(1C9)#1	45.3(9)	C(1A9)-C(1C0)-C(1B1)	17.1(9)
C(1B1)-C(1B0)-C(1C9)#1	94.1(10)	C(1A1)-C(1C1)-C(1C9)	53.7(17)
C(1A0)-C(1B1)-C(1A9)	177.2(17)	C(1A1)-C(1C1)-C(1B0)#1	66.1(19)
C(1A0)-C(1B1)-C(1B9)#1	56.5(10)	C(1C9)-C(1C1)-C(1B0)#1	119(2)
C(1A9)-C(1B1)-C(1B9)#1	122.4(13)	C(1A1)-C(1C1)-C(1B9)#1	10.4(14)
C(1A0)-C(1B1)-C(1B9)	112.3(12)	C(1C9)-C(1C1)-C(1B9)#1	55.3(14)
C(1A9)-C(1B1)-C(1B9)	66.6(10)	C(1B0)#1-C(1C1)-C(1B9)#1	63.8(13)
C(1B9)#1-C(1B1)-C(1B9)	55.8(10)	C(1A1)-C(1C1)-C(1A0)	32.7(16)
C(1A0)-C(1B1)-C(1C9)	4.3(11)	C(1C9)-C(1C1)-C(1A0)	21.7(12)
C(1A9)-C(1B1)-C(1C9)	173.1(12)	C(1B0)#1-C(1C1)-C(1A0)	97.4(14)
C(1B9)#1-C(1B1)-C(1C9)	53.1(9)	C(1B9)#1-C(1C1)-C(1A0)	33.6(6)
C(1B9)-C(1B1)-C(1C9)	108.7(10)	C(1A1)-C(1C1)-C(1A9)#1	43.9(17)
C(1A0)-C(1B1)-C(1B0)	170.3(13)	C(1C9)-C(1C1)-C(1A9)#1	96.1(16)
C(1A9)-C(1B1)-C(1B0)	9.2(10)	C(1B0)#1-C(1C1)-C(1A9)#1	23.1(9)
C(1B9)#1-C(1B1)-C(1B0)	113.9(10)	C(1B9)#1-C(1C1)-C(1A9)#1	40.8(6)
C(1B9)-C(1B1)-C(1B0)	58.1(8)	C(1A0)-C(1C1)-C(1A9)#1	74.4(8)
C(1C9)-C(1B1)-C(1B0)	166.8(9)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

**Tabelle 48:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh3110. Der anisotropische

Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ .

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Al(1)	24(1)	35(1)	14(1)	-3(1)	1(1)	-14(1)
Al(2)	29(1)	41(1)	13(1)	-1(1)	1(1)	-23(1)
Si(1)	18(1)	20(1)	21(1)	0(1)	0(1)	-7(1)
Si(2)	24(1)	25(1)	20(1)	1(1)	-6(1)	-9(1)
Si(3)	28(1)	24(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	-8(1)
Si(4)	23(1)	30(1)	24(1)	8(1)	1(1)	-5(1)
Si(5)	34(1)	20(1)	18(1)	3(1)	-6(1)	-12(1)
Si(6)	18(1)	23(1)	21(1)	-6(1)	0(1)	-5(1)
O(1)	79(2)	144(2)	16(1)	-9(1)	6(1)	-93(2)



## Anhang

O(2)	22(1)	23(1)	24(1)	2(1)	-2(1)	-9(1)
O(3)	26(1)	31(1)	22(1)	1(1)	-4(1)	-9(1)
O(4)	29(1)	33(1)	23(1)	2(1)	-8(1)	-13(1)
O(5)	33(1)	23(1)	42(1)	-8(1)	15(1)	-10(1)
O(6)	26(1)	30(1)	24(1)	6(1)	5(1)	-6(1)
O(7)	26(1)	41(1)	46(1)	25(1)	5(1)	-3(1)
O(8)	64(1)	25(1)	22(1)	8(1)	-16(1)	-22(1)
O(9)	28(1)	20(1)	16(1)	-1(1)	-2(1)	-7(1)
O(10)	20(1)	42(1)	23(1)	-14(1)	0(1)	-3(1)
C(1)	20(1)	20(1)	30(1)	0(1)	1(1)	-7(1)
C(2)	43(2)	25(1)	30(1)	-2(1)	-2(1)	-9(1)
C(3)	52(2)	26(1)	45(2)	-9(1)	1(1)	-7(1)
C(4)	47(2)	22(1)	53(2)	5(1)	-2(1)	-3(1)
C(5)	47(2)	33(2)	39(2)	11(1)	-7(1)	-9(1)
C(6)	38(1)	26(1)	28(1)	0(1)	-2(1)	-9(1)
C(7)	20(1)	22(1)	26(1)	2(1)	-2(1)	-7(1)
C(8)	26(1)	29(1)	42(2)	-9(1)	4(1)	-10(1)
C(9)	37(2)	41(2)	49(2)	-18(1)	12(1)	-10(1)
C(10)	31(1)	50(2)	56(2)	-11(2)	20(1)	-14(1)
C(11)	30(1)	46(2)	63(2)	-10(2)	9(1)	-22(1)
C(12)	30(1)	34(2)	44(2)	-12(1)	2(1)	-15(1)
C(13)	30(1)	26(1)	20(1)	4(1)	-11(1)	-8(1)
C(14)	33(1)	29(1)	33(1)	0(1)	-8(1)	-2(1)
C(15)	47(2)	33(2)	44(2)	-8(1)	-10(1)	9(1)
C(16)	75(2)	22(1)	38(2)	-2(1)	-25(2)	3(1)
C(17)	75(2)	34(2)	41(2)	8(1)	-29(2)	-29(2)
C(18)	41(2)	39(2)	28(1)	2(1)	-9(1)	-19(1)
C(19)	33(1)	27(1)	32(1)	0(1)	-12(1)	-12(1)
C(20)	84(3)	45(2)	35(2)	-3(1)	-20(2)	14(2)
C(21)	101(3)	43(2)	45(2)	-2(2)	-37(2)	11(2)
C(22)	58(2)	47(2)	83(3)	27(2)	-37(2)	-6(2)
C(23)	59(2)	102(4)	100(4)	49(3)	20(2)	42(2)
C(24)	59(2)	82(3)	58(2)	34(2)	16(2)	24(2)
C(25)	51(2)	28(1)	36(2)	-11(1)	-17(1)	3(1)
C(26)	91(3)	55(2)	38(2)	12(2)	-26(2)	-28(2)
C(27)	128(4)	59(2)	47(2)	10(2)	-39(2)	-24(2)
C(28)	112(4)	59(2)	59(3)	-23(2)	-48(3)	32(2)
C(29)	62(2)	113(4)	74(3)	-56(3)	-34(2)	45(2)
C(30)	46(2)	97(3)	50(2)	-42(2)	-19(2)	19(2)
C(31)	55(2)	36(2)	21(1)	3(1)	1(1)	-26(1)
C(32)	131(4)	73(3)	135(4)	43(3)	-86(4)	-70(3)
C(33)	221(7)	122(5)	181(6)	62(5)	-131(6)	-135(5)
C(34)	260(8)	94(4)	64(3)	5(3)	-17(4)	-137(5)
C(35)	174(5)	43(2)	58(2)	-19(2)	34(3)	-54(3)
C(36)	82(2)	31(2)	62(2)	-12(2)	10(2)	-16(2)
C(37)	27(1)	31(1)	38(2)	5(1)	-12(1)	-6(1)
C(38)	42(2)	39(2)	30(1)	2(1)	-10(1)	-12(1)
C(39)	57(2)	55(2)	36(2)	-5(1)	-18(1)	-5(2)
C(40)	61(2)	53(2)	59(2)	-14(2)	-35(2)	-3(2)
C(41)	53(2)	34(2)	93(3)	-6(2)	-40(2)	-8(2)
C(42)	37(2)	35(2)	63(2)	11(1)	-20(1)	-10(1)
C(43)	27(1)	39(2)	17(1)	3(1)	4(1)	-4(1)
C(44)	44(2)	46(2)	29(1)	0(1)	-6(1)	-8(1)
C(45)	49(2)	78(3)	38(2)	3(2)	-14(1)	-25(2)
C(46)	30(2)	89(3)	29(2)	6(2)	-4(1)	0(2)
C(47)	42(2)	59(2)	33(2)	2(1)	-3(1)	13(2)
C(48)	38(2)	41(2)	32(1)	0(1)	-4(1)	1(1)
C(49)	38(1)	23(1)	18(1)	2(1)	-6(1)	-14(1)
C(50)	43(2)	26(1)	39(2)	7(1)	-12(1)	-13(1)
C(51)	61(2)	23(1)	47(2)	8(1)	-14(1)	-19(1)
C(52)	62(2)	37(2)	42(2)	11(1)	-18(1)	-33(2)
C(53)	45(2)	43(2)	44(2)	11(1)	-12(1)	-25(1)
C(54)	41(2)	28(1)	35(1)	5(1)	-5(1)	-14(1)
C(55)	32(1)	16(1)	39(1)	4(1)	-8(1)	-10(1)
C(56)	40(2)	29(1)	52(2)	4(1)	-18(1)	-12(1)
C(57)	33(2)	34(2)	85(3)	2(2)	-20(2)	-10(1)
C(58)	30(2)	28(2)	91(3)	2(2)	7(2)	-10(1)
C(59)	43(2)	33(2)	54(2)	8(1)	11(1)	-7(1)
C(60)	34(1)	31(1)	39(2)	10(1)	-1(1)	-4(1)

Anhang

C(61)	19(1)	32(1)	22(1)	-3(1)	0(1)	-8(1)
C(62)	28(1)	34(1)	31(1)	-2(1)	-3(1)	-12(1)
C(63)	29(1)	54(2)	39(2)	2(1)	-10(1)	-19(1)
C(64)	20(1)	59(2)	37(2)	6(1)	-4(1)	-6(1)
C(65)	27(1)	40(2)	32(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
C(66)	24(1)	37(1)	23(1)	-6(1)	0(1)	-6(1)
C(67)	21(1)	22(1)	28(1)	-6(1)	0(1)	-6(1)
C(68)	23(1)	28(1)	41(2)	0(1)	-4(1)	-6(1)
C(69)	34(1)	31(1)	49(2)	10(1)	-7(1)	-12(1)
C(70)	28(1)	44(2)	48(2)	11(1)	-2(1)	-16(1)
C(71)	20(1)	39(2)	51(2)	5(1)	0(1)	-6(1)
C(72)	25(1)	26(1)	38(1)	2(1)	0(1)	-5(1)
Al(3)	16(1)	17(1)	18(1)	1(1)	-2(1)	-4(1)
Al(4)	19(1)	15(1)	24(1)	-3(1)	-6(1)	0(1)
Si(7)	14(1)	22(1)	22(1)	-2(1)	-2(1)	-3(1)
Si(8)	17(1)	15(1)	26(1)	1(1)	-3(1)	-2(1)
Si(9)	20(1)	31(1)	14(1)	3(1)	-4(1)	-10(1)
Si(10)	19(1)	21(1)	15(1)	1(1)	-4(1)	-6(1)
Si(11)	28(1)	19(1)	23(1)	-4(1)	-10(1)	3(1)
Si(12)	29(1)	18(1)	24(1)	-5(1)	-10(1)	2(1)
O(11)	19(1)	26(1)	28(1)	-2(1)	-4(1)	1(1)
O(12)	25(1)	24(1)	42(1)	-7(1)	3(1)	-6(1)
O(13)	20(1)	19(1)	41(1)	0(1)	-4(1)	-2(1)
O(14)	25(1)	19(1)	33(1)	4(1)	-6(1)	-7(1)
O(15)	18(1)	22(1)	18(1)	-1(1)	-3(1)	-5(1)
O(16)	22(1)	38(1)	16(1)	4(1)	-4(1)	-14(1)
O(17)	22(1)	39(1)	16(1)	3(1)	-5(1)	-12(1)
O(18)	29(1)	18(1)	26(1)	-4(1)	-11(1)	1(1)
O(19)	40(1)	20(1)	24(1)	-6(1)	-12(1)	7(1)
O(20)	35(1)	18(1)	25(1)	-6(1)	-12(1)	5(1)
C(73)	27(1)	27(1)	26(1)	-4(1)	-1(1)	-6(1)
C(74)	29(1)	41(2)	34(1)	-5(1)	3(1)	-10(1)
C(75)	44(2)	42(2)	43(2)	-7(1)	18(1)	-14(1)
C(76)	75(2)	43(2)	27(2)	-2(1)	15(2)	-1(2)
C(77)	69(2)	68(2)	26(2)	1(2)	-6(2)	6(2)
C(78)	36(2)	57(2)	27(1)	-5(1)	-4(1)	3(1)
C(79)	17(1)	38(1)	21(1)	1(1)	2(1)	-10(1)
C(80)	24(1)	75(2)	37(2)	22(2)	-6(1)	-9(1)
C(81)	26(2)	188(5)	31(2)	34(3)	-11(1)	-26(2)
C(82)	41(2)	259(8)	32(2)	-33(3)	7(2)	-74(4)
C(83)	62(2)	141(4)	74(3)	-68(3)	30(2)	-70(3)
C(84)	34(2)	57(2)	54(2)	-24(2)	10(1)	-26(1)
C(85)	26(1)	19(1)	32(1)	0(1)	2(1)	-5(1)
C(86)	37(2)	72(2)	76(2)	-45(2)	2(2)	-14(2)
C(87)	62(2)	97(3)	93(3)	-65(3)	7(2)	-30(2)
C(88)	73(2)	44(2)	60(2)	-29(2)	17(2)	-18(2)
C(89)	49(2)	42(2)	55(2)	-15(2)	15(2)	6(2)
C(90)	35(1)	41(2)	43(2)	-7(1)	3(1)	1(1)
C(91)	16(1)	21(1)	33(1)	6(1)	-3(1)	0(1)
C(92)	27(1)	28(1)	40(2)	11(1)	-6(1)	-6(1)
C(93)	35(1)	35(2)	54(2)	18(1)	-6(1)	-12(1)
C(94)	42(2)	42(2)	40(2)	19(1)	-6(1)	-2(1)
C(95)	40(2)	43(2)	38(2)	10(1)	-16(1)	-6(1)
C(96)	28(1)	30(1)	40(2)	5(1)	-8(1)	-5(1)
C(97)	28(1)	30(1)	17(1)	5(1)	-9(1)	-8(1)
C(98)	32(1)	38(2)	25(1)	1(1)	-4(1)	-8(1)
C(99)	40(2)	42(2)	30(1)	-1(1)	-3(1)	3(1)
C(100)	59(2)	33(2)	46(2)	-9(1)	-13(2)	4(1)
C(101)	60(2)	32(2)	75(2)	-7(2)	-10(2)	-15(2)
C(102)	38(2)	35(2)	51(2)	0(1)	-3(1)	-14(1)
C(103)	20(1)	32(1)	20(1)	3(1)	-3(1)	-8(1)
C(104)	38(1)	34(1)	23(1)	3(1)	-4(1)	-12(1)
C(105)	50(2)	42(2)	23(1)	8(1)	-5(1)	-12(1)
C(106)	42(2)	34(2)	39(2)	12(1)	-8(1)	-10(1)
C(107)	41(2)	31(2)	42(2)	1(1)	-13(1)	-10(1)
C(108)	34(1)	35(1)	26(1)	0(1)	-9(1)	-6(1)
C(109)	20(1)	23(1)	25(1)	0(1)	-6(1)	-5(1)
C(110)	28(1)	40(2)	25(1)	-5(1)	-2(1)	-14(1)
C(111)	36(1)	51(2)	31(1)	-13(1)	-7(1)	-15(1)

## Anhang

C(112)	36(1)	30(1)	52(2)	-8(1)	-18(1)	-11(1)
C(113)	53(2)	35(2)	57(2)	15(1)	-27(2)	-26(1)
C(114)	45(2)	40(2)	35(2)	12(1)	-21(1)	-22(1)
C(115)	22(1)	23(1)	21(1)	1(1)	-1(1)	-4(1)
C(116)	22(1)	31(1)	28(1)	4(1)	0(1)	-4(1)
C(117)	24(1)	38(2)	42(2)	9(1)	-3(1)	3(1)
C(118)	40(2)	29(2)	62(2)	17(1)	-1(1)	5(1)
C(119)	42(2)	26(2)	74(2)	14(1)	-5(2)	-8(1)
C(120)	27(1)	27(1)	47(2)	5(1)	-6(1)	-6(1)
C(121)	27(1)	22(1)	33(1)	-9(1)	-8(1)	-4(1)
C(122)	33(2)	32(2)	76(2)	-3(2)	-18(2)	-7(1)
C(123)	31(2)	48(2)	109(3)	-6(2)	0(2)	-18(2)
C(124)	50(2)	51(2)	70(2)	-3(2)	8(2)	-29(2)
C(125)	51(2)	45(2)	43(2)	5(1)	-6(1)	-22(2)
C(126)	31(1)	32(1)	32(1)	-1(1)	-8(1)	-8(1)
C(127)	26(1)	24(1)	22(1)	2(1)	-4(1)	-1(1)
C(128)	39(2)	43(2)	43(2)	-18(1)	-18(1)	9(1)
C(129)	46(2)	59(2)	48(2)	-18(2)	-24(1)	-2(2)
C(130)	30(1)	49(2)	45(2)	13(1)	-16(1)	-6(1)
C(131)	24(1)	28(1)	65(2)	7(1)	-7(1)	0(1)
C(132)	29(1)	23(1)	49(2)	-1(1)	-5(1)	-4(1)
C(133)	29(1)	29(1)	28(1)	-8(1)	-12(1)	-3(1)
C(134)	30(1)	33(2)	40(2)	-8(1)	-14(1)	-6(1)
C(135)	34(1)	45(2)	49(2)	-1(1)	-15(1)	-20(1)
C(136)	29(1)	63(2)	41(2)	-11(1)	-8(1)	-20(1)
C(137)	27(1)	52(2)	48(2)	-19(1)	-5(1)	-5(1)
C(138)	34(1)	30(1)	39(2)	-10(1)	-9(1)	-1(1)
C(139)	31(1)	19(1)	28(1)	-6(1)	-7(1)	2(1)
C(140)	72(2)	28(2)	36(2)	2(1)	-13(1)	-17(2)
C(141)	76(2)	32(2)	63(2)	5(2)	-12(2)	-26(2)
C(142)	56(2)	25(2)	68(2)	-7(1)	-28(2)	-11(1)
C(143)	37(1)	30(1)	39(2)	-10(1)	-18(1)	2(1)
C(144)	26(1)	26(1)	28(1)	-6(1)	-7(1)	1(1)
N(1)	106(3)	45(2)	54(2)	-6(1)	21(2)	-21(2)
C(145)	105(3)	41(2)	40(2)	6(1)	-15(2)	-45(2)
C(146)	116(4)	105(4)	55(2)	9(2)	-16(2)	-52(3)
C(147)	65(3)	91(3)	78(3)	34(2)	12(2)	1(2)
C(148)	56(2)	56(2)	86(3)	-14(2)	6(2)	-3(2)
N(2)	22(1)	64(2)	27(1)	-11(1)	0(1)	-2(1)
C(149)	28(2)	127(3)	28(2)	10(2)	-4(1)	-31(2)
C(150)	59(2)	170(5)	67(3)	-64(3)	28(2)	-71(3)
C(151)	40(2)	38(2)	54(2)	12(1)	16(1)	4(1)
C(152)	51(2)	45(2)	54(2)	-14(2)	15(2)	-11(2)
N(3)	28(1)	31(1)	30(1)	-12(1)	-11(1)	0(1)
C(153)	34(1)	36(2)	58(2)	-17(1)	-14(1)	-7(1)
C(154)	52(2)	36(2)	74(2)	-7(2)	2(2)	-16(2)
C(155)	42(2)	49(2)	26(1)	-12(1)	-10(1)	5(1)
C(156)	67(2)	46(2)	32(2)	3(1)	0(1)	1(2)
N(4)	35(1)	37(1)	26(1)	5(1)	-12(1)	-9(1)
C(157)	69(2)	49(2)	30(2)	11(1)	-16(1)	-14(2)
C(158)	92(3)	98(3)	28(2)	-4(2)	-3(2)	-51(2)
C(159)	38(2)	41(2)	34(2)	-5(1)	-5(1)	-10(1)
C(160)	41(2)	65(2)	45(2)	-8(2)	-5(1)	-14(2)
C(161)	31(1)	70(2)	36(2)	8(2)	-1(1)	-16(2)
C(162)	52(2)	65(2)	44(2)	-4(2)	-5(2)	-28(2)
C(163)	62(2)	51(2)	75(3)	3(2)	1(2)	-17(2)
C(164)	48(2)	66(2)	61(2)	27(2)	-9(2)	-18(2)
C(165)	58(2)	74(3)	38(2)	11(2)	-9(2)	-21(2)
C(166)	49(2)	64(2)	36(2)	2(2)	3(1)	-6(2)
C(167)	43(2)	118(4)	46(2)	22(2)	-1(2)	-1(2)
C(168)	49(2)	85(3)	73(3)	14(2)	-15(2)	-18(2)
C(169)	54(2)	54(2)	65(2)	11(2)	-2(2)	-10(2)
C(170)	67(3)	73(3)	120(4)	-20(3)	-5(3)	-11(2)
C(171)	51(3)	58(3)	231(8)	-14(4)	-32(4)	-15(2)
C(172)	48(3)	85(4)	221(8)	77(5)	-57(4)	-28(3)
C(173)	71(3)	114(4)	120(4)	71(4)	-43(3)	-38(3)
C(174)	112(4)	129(5)	88(4)	-32(3)	-4(3)	-22(4)

**Tabelle 49:** Koordinaten des Wasserstoffs ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh3110.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5014	5850	2474	39
H(3)	5684	4881	2624	51
H(4)	5922	4552	3481	50
H(5)	5513	5195	4190	48
H(6)	4850	6163	4045	37
H(8)	3398	7752	3975	39
H(9)	2002	7931	4593	52
H(10)	858	7407	4567	57
H(11)	1147	6685	3938	55
H(12)	2538	6503	3321	43
H(14)	6444	6510	1196	39
H(15)	6771	5721	636	53
H(16)	5622	5200	631	55
H(17)	4122	5486	1160	54
H(18)	3774	6297	1701	41
H(20)	4655	7618	886	71
H(21)	3576	8322	473	79
H(22)	2187	8865	962	74
H(23)	1904	8718	1864	124
H(24)	2988	8006	2287	93
H(26)	8382	8567	363	70
H(27)	7747	8903	-420	91
H(28)	6101	9032	-453	99
H(29)	5112	8754	246	110
H(30)	5750	8421	1048	83
H(32)	9301	8581	1848	119
H(33)	9589	9427	2148	178
H(34)	8456	10293	2092	147
H(35)	7148	10345	1667	109
H(36)	6817	9526	1397	71
H(38)	9622	7128	412	43
H(39)	9952	6517	-321	60
H(40)	9460	5674	-268	68
H(41)	8638	5430	520	69
H(42)	8293	6035	1262	53
H(44)	10060	7644	2054	48
H(45)	11496	7319	2431	63
H(46)	12287	6351	2410	63
H(47)	11633	5703	2025	60
H(48)	10196	6024	1657	47
H(50)	5277	9494	4485	42
H(51)	6128	10199	4463	51
H(52)	7813	9938	4432	51
H(53)	8655	8976	4426	49
H(54)	7810	8272	4458	40
H(56)	3788	8735	4204	46
H(57)	2270	9036	4712	59
H(58)	2118	8927	5634	61
H(59)	3491	8536	6054	55
H(60)	5012	8250	5545	43
H(62)	8187	7326	5020	36
H(63)	9773	6902	5176	46
H(64)	10534	5969	4891	47
H(65)	9694	5451	4460	43
H(66)	8105	5874	4301	34
H(68)	6795	5920	5091	37
H(69)	5666	5465	5524	45
H(70)	4007	5895	5552	47
H(71)	3478	6781	5148	45
H(72)	4607	7237	4719	37

## Anhang

H(74)	-902	2071	3400	42
H(75)	-1452	1975	4299	53
H(76)	-349	1643	4899	63
H(77)	1309	1398	4607	70
H(78)	1873	1504	3711	51
H(80)	-636	2625	2227	56
H(81)	-1689	2461	1668	98
H(82)	-1581	1558	1385	126
H(83)	-440	791	1677	103
H(84)	581	933	2280	56
H(86)	2043	777	1728	74
H(87)	2363	66	1080	99
H(88)	3914	-522	882	72
H(89)	5170	-354	1278	64
H(90)	4866	348	1927	50
H(92)	2584	160	2970	39
H(93)	2621	-311	3782	49
H(94)	3425	-46	4433	52
H(95)	4211	684	4266	49
H(96)	4179	1155	3447	39
H(98)	7447	1784	598	38
H(99)	8186	939	126	47
H(100)	7367	230	116	58
H(101)	5811	360	584	66
H(102)	5104	1182	1092	49
H(104)	5639	2542	172	38
H(105)	5503	3388	-313	46
H(106)	5489	4228	109	46
H(107)	5543	4238	1022	45
H(108)	5574	3408	1518	38
H(110)	6398	2552	3489	36
H(111)	7144	3185	3828	46
H(112)	7743	3826	3270	45
H(113)	7524	3870	2377	53
H(114)	6801	3233	2028	44
H(116)	7946	1712	2778	34
H(117)	8661	845	3158	45
H(118)	7768	171	3372	57
H(119)	6167	365	3191	58
H(120)	5465	1212	2783	41
H(122)	2712	4099	1688	55
H(123)	3634	4534	1069	74
H(124)	2885	5229	501	66
H(125)	1195	5482	540	54
H(126)	265	5041	1151	38
H(128)	-354	3499	1373	53
H(129)	-1859	3689	1058	62
H(130)	-2987	4562	1248	49
H(131)	-2655	5224	1786	49
H(132)	-1154	5038	2100	41
H(134)	90	3201	3642	41
H(135)	-1210	3123	4271	48
H(136)	-2358	3938	4619	51
H(137)	-2231	4838	4314	51
H(138)	-922	4923	3701	42
H(140)	1870	5007	2764	53
H(141)	2796	5521	3129	66
H(142)	2842	5503	4048	57
H(143)	2019	4942	4591	43
H(144)	1168	4385	4221	33
H(1A)	6483	8614	2572	85
H(1B)	6156	8541	3146	85
H(14A)	6682	9313	3378	68
H(14B)	7021	9403	2758	68
H(14C)	7837	8404	3360	131
H(14D)	8395	8878	3154	131
H(14E)	8155	8470	2735	131
H(14F)	5412	9474	2577	102
H(14G)	5033	9353	3180	102

## Anhang

H(14H)	4913	8588	2372	104
H(14I)	4083	9174	2476	104
H(14J)	4258	8709	2941	104
H(3)	7940(30)	6654(16)	3358(15)	70(11)
H(4)	8180(20)	6829(14)	2827(14)	52(10)
H(14K)	9520	6445	3526	71
H(14L)	9811	6597	2916	71
H(15A)	8928	7542	3079	139
H(15B)	9768	7355	3454	139
H(15C)	8664	7388	3691	139
H(15D)	8794	5732	3197	59
H(15E)	8890	5916	2583	59
H(15F)	7077	5996	3223	78
H(15G)	7592	5486	2810	78
H(15H)	7216	6124	2597	78
H(5)	4050(20)	2981(13)	3053(12)	43(8)
H(6)	3020(20)	3362(12)	3164(11)	39(8)
H(15I)	4647	3684	3367	50
H(15J)	3560	4087	3469	50
H(15K)	4548	3675	2449	80
H(15L)	4337	4321	2652	80
H(15M)	3454	4066	2547	80
H(15N)	3076	3307	4074	50
H(15O)	4171	2919	3955	50
H(15P)	2495	2599	3735	78
H(15Q)	3153	2325	4186	78
H(15R)	3582	2218	3571	78
H(7)	3320(30)	2665(14)	1210(13)	56(10)
H(8)	2330(20)	3058(14)	1420(13)	59(10)
H(15S)	3084	3413	667	59
H(15T)	2053	3310	596	59
H(15U)	3845	2534	207	102
H(15V)	3235	3009	-156	102
H(15W)	2792	2501	91	102
H(15\$)	2799	1974	905	45
H(15)	2427	2086	1526	45
H(16A)	931	2661	1302	75
H(16B)	1138	2013	1109	75
H(16C)	1307	2496	689	75
H(162)	8862	2155	9002	62
H(163)	9779	1516	9546	76
H(164)	9762	1756	10436	70
H(165)	8848	2651	10751	67
H(166)	7893	3271	10208	63
H(16D)	8165	3337	8913	110
H(16E)	7285	3515	9387	110
H(16F)	7336	2999	8995	110
H(169)	9411	1248	5849	71
H(170)	9865	414	5359	106
H(171)	9920	-460	5781	134
H(172)	9563	-476	6708	137
H(173)	9166	347	7205	117
H(17A)	9424	1685	6730	167
H(17B)	9161	1345	7258	167
H(17C)	8337	1626	6892	167

---

## 7.7 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$ 10

**Tabelle 50:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}(\text{OH}))_4] \cdot 4 \text{OC}(\text{CH}_3)_2$  10 (sh2705)

Identifikationscode	sh2705	
Summenformel	C108 H108 Al4 O20 Si8	
Molmasse [g/mol]	2058.58	
Messtemperatur [K]	150(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Tetragonal	
Raumgruppe	I-4	
Gitterkonstanten	a = 18.850(3) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 18.850(3) Å	$\beta = 90^\circ$ .
	c = 15.460(4) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5493.1(19)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	2	
Dichte (berechnet)	1.245 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.195	
F(000)	2160	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.48 x 0.46 x 0.32	
Messbereich $\theta$ [°]	1.53 to 30.40	
hkl - Indexbereich	-26<=h<=26, -26<=k<=26, -21<=l<=21	
Gemessene Reflexe	52727	
Symmetrieunabhängige Reflexe	8184 [R(int) = 0.0385]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 30.40^\circ$ )	99.5 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und Min. Transmission	0.9404 and 0.9124	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	8184 / 0 / 322	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.029	
Endgültige R-Werte [ $ >2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0265, wR2 = 0.0658	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0685	
Absolute Strukturparameter	-0.03(5)	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.274 and -0.161	

**Tabelle 51:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ ) for sh2705. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	3781(1)	4891(1)	9930(1)	14(1)
Si(1)	3065(1)	5712(1)	8274(1)	15(1)
Si(2)	2899(1)	3908(1)	11279(1)	15(1)
O(1)	4279(1)	5569(1)	10472(1)	17(1)
O(2)	3387(1)	5250(1)	9044(1)	22(1)
O(3)	3239(1)	4517(1)	10688(1)	20(1)
O(4)	3493(1)	3409(1)	11751(1)	20(1)
C(1)	2079(1)	5767(1)	8429(1)	20(1)
C(2)	1758(1)	5506(1)	9181(1)	32(1)
C(3)	1019(1)	5515(1)	9277(1)	44(1)
C(4)	594(1)	5773(1)	8622(1)	43(1)
C(5)	897(1)	6027(1)	7864(1)	35(1)
C(6)	1633(1)	6035(1)	7778(1)	26(1)
C(7)	3242(1)	5304(1)	7191(1)	18(1)
C(8)	2734(1)	4864(1)	6803(1)	28(1)
C(9)	2833(1)	4578(1)	5981(1)	38(1)
C(10)	3444(1)	4720(1)	5532(1)	38(1)

## Anhang

C(11)	3965(1)	5142(1)	5905(1)	36(1)
C(12)	3866(1)	5431(1)	6729(1)	26(1)
C(13)	2332(1)	3318(1)	10592(1)	20(1)
C(14)	2535(1)	2632(1)	10363(1)	29(1)
C(15)	2115(1)	2216(1)	9815(1)	35(1)
C(16)	1489(1)	2474(1)	9497(1)	37(1)
C(17)	1268(1)	3149(1)	9718(1)	46(1)
C(18)	1688(1)	3567(1)	10263(1)	37(1)
C(19)	2336(1)	4313(1)	12148(1)	20(1)
C(20)	2269(1)	3986(1)	12960(1)	27(1)
C(21)	1819(1)	4264(1)	13597(1)	37(1)
C(22)	1431(1)	4876(1)	13432(1)	37(1)
C(23)	1485(1)	5204(1)	12632(1)	36(1)
C(24)	1935(1)	4929(1)	12000(1)	27(1)
O(5)	3902(1)	5594(1)	12108(1)	38(1)
C(25)	3476(1)	5989(1)	12448(1)	41(1)
C(26)	3218(1)	5839(2)	13353(1)	67(1)
C(27)	3204(2)	6619(2)	11992(2)	82(1)

Tabelle 52: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2705.

Al(1)-O(2)	1.6984(9)	O(2)-Al(1)-O(3)	117.10(5)
Al(1)-O(3)	1.7072(9)	O(2)-Al(1)-O(1)	108.85(4)
Al(1)-O(1)	1.7915(9)	O(3)-Al(1)-O(1)	106.66(5)
Al(1)-O(1)#1	1.7956(9)	O(2)-Al(1)-O(1)#1	105.95(5)
Si(1)-O(2)	1.5957(9)	O(3)-Al(1)-O(1)#1	112.38(4)
Si(1)-O(4)#2	1.6346(9)	O(1)-Al(1)-O(1)#1	105.27(6)
Si(1)-C(7)	1.8715(12)	O(2)-Si(1)-O(4)#2	111.53(5)
Si(1)-C(1)	1.8772(12)	O(2)-Si(1)-C(7)	112.07(5)
Si(2)-O(3)	1.6020(9)	O(4)#2-Si(1)-C(7)	106.57(5)
Si(2)-O(4)	1.6341(9)	O(2)-Si(1)-C(1)	108.13(5)
Si(2)-C(13)	1.8723(12)	O(4)#2-Si(1)-C(1)	110.20(5)
Si(2)-C(19)	1.8741(12)	C(7)-Si(1)-C(1)	108.30(5)
O(1)-Al(1)#2	1.7956(9)	O(3)-Si(2)-O(4)	113.15(5)
O(4)-Si(1)#1	1.6345(9)	O(3)-Si(2)-C(13)	109.32(5)
C(1)-C(2)	1.3990(18)	O(4)-Si(2)-C(13)	107.60(5)
C(1)-C(6)	1.4062(17)	O(3)-Si(2)-C(19)	110.07(5)
C(2)-C(3)	1.402(2)	O(4)-Si(2)-C(19)	107.58(5)
C(3)-C(4)	1.381(3)	C(13)-Si(2)-C(19)	109.02(5)
C(4)-C(5)	1.388(3)	Al(1)-O(1)-Al(1)#2	131.37(5)
C(5)-C(6)	1.3941(19)	Si(1)-O(2)-Al(1)	170.25(6)
C(7)-C(12)	1.3964(17)	Si(2)-O(3)-Al(1)	158.01(6)
C(7)-C(8)	1.4013(17)	Si(2)-O(4)-Si(1)#1	147.87(6)
C(8)-C(9)	1.3937(19)	C(2)-C(1)-C(6)	117.63(12)
C(9)-C(10)	1.370(2)	C(2)-C(1)-Si(1)	120.98(9)
C(10)-C(11)	1.390(2)	C(6)-C(1)-Si(1)	121.31(9)
C(11)-C(12)	1.3977(19)	C(1)-C(2)-C(3)	120.84(14)
C(13)-C(14)	1.3940(18)	C(4)-C(3)-C(2)	120.28(15)
C(13)-C(18)	1.3980(19)	C(3)-C(4)-C(5)	120.11(13)
C(14)-C(15)	1.399(2)	C(4)-C(5)-C(6)	119.61(14)
C(15)-C(16)	1.368(2)	C(5)-C(6)-C(1)	121.49(14)
C(16)-C(17)	1.381(3)	C(12)-C(7)-C(8)	117.26(11)
C(17)-C(18)	1.397(2)	C(12)-C(7)-Si(1)	122.49(9)
C(19)-C(20)	1.4044(17)	C(8)-C(7)-Si(1)	120.24(9)
C(19)-C(24)	1.4051(18)	C(9)-C(8)-C(7)	121.81(13)
C(20)-C(21)	1.4023(18)	C(10)-C(9)-C(8)	119.97(14)
C(21)-C(22)	1.388(2)	C(9)-C(10)-C(11)	119.70(13)
C(22)-C(23)	1.387(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.42(14)
C(23)-C(24)	1.394(2)	C(7)-C(12)-C(11)	120.82(13)
O(5)-C(25)	1.214(2)	C(14)-C(13)-C(18)	117.20(12)
C(25)-C(27)	1.474(3)	C(14)-C(13)-Si(2)	122.59(10)
C(25)-C(26)	1.508(2)	C(18)-C(13)-Si(2)	120.18(10)
		C(13)-C(14)-C(15)	121.20(13)



## Anhang

C(16)-C(15)-C(14)	120.40(14)	C(22)-C(21)-C(20)	120.04(13)
C(15)-C(16)-C(17)	119.91(13)	C(23)-C(22)-C(21)	119.74(13)
C(16)-C(17)-C(18)	119.82(15)	C(22)-C(23)-C(24)	120.22(14)
C(17)-C(18)-C(13)	121.45(14)	C(23)-C(24)-C(19)	121.40(13)
C(20)-C(19)-C(24)	117.41(11)	O(5)-C(25)-C(27)	121.12(18)
C(20)-C(19)-Si(2)	120.87(9)	O(5)-C(25)-C(26)	120.0(2)
C(24)-C(19)-Si(2)	121.63(9)	C(27)-C(25)-C(26)	118.9(2)
C(21)-C(20)-C(19)	121.19(13)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

**Tabelle 53:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sh2705. Der anisotropischeExponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Al(1)	14(1)	15(1)	13(1)	2(1)	-1(1)	0(1)
Si(1)	16(1)	16(1)	14(1)	1(1)	-3(1)	0(1)
Si(2)	14(1)	17(1)	14(1)	1(1)	1(1)	-1(1)
O(1)	19(1)	19(1)	14(1)	-1(1)	1(1)	-3(1)
O(2)	22(1)	24(1)	18(1)	6(1)	-5(1)	1(1)
O(3)	19(1)	21(1)	20(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
O(4)	19(1)	23(1)	19(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(1)	18(1)	20(1)	23(1)	-3(1)	-2(1)	1(1)
C(2)	25(1)	40(1)	32(1)	5(1)	4(1)	0(1)
C(3)	30(1)	49(1)	54(1)	5(1)	16(1)	-2(1)
C(4)	19(1)	34(1)	75(1)	-11(1)	3(1)	1(1)
C(5)	23(1)	29(1)	54(1)	-11(1)	-12(1)	8(1)
C(6)	24(1)	23(1)	32(1)	-3(1)	-5(1)	4(1)
C(7)	19(1)	17(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	2(1)
C(8)	25(1)	32(1)	27(1)	-11(1)	0(1)	-2(1)
C(9)	36(1)	44(1)	33(1)	-20(1)	-3(1)	0(1)
C(10)	50(1)	42(1)	23(1)	-9(1)	5(1)	9(1)
C(11)	40(1)	35(1)	33(1)	1(1)	16(1)	5(1)
C(12)	24(1)	25(1)	29(1)	-1(1)	4(1)	0(1)
C(13)	21(1)	22(1)	17(1)	-1(1)	0(1)	-4(1)
C(14)	32(1)	26(1)	29(1)	-3(1)	-5(1)	0(1)
C(15)	51(1)	25(1)	29(1)	-6(1)	-5(1)	-6(1)
C(16)	43(1)	41(1)	28(1)	-5(1)	-10(1)	-15(1)
C(17)	39(1)	50(1)	51(1)	-11(1)	-25(1)	2(1)
C(18)	33(1)	32(1)	46(1)	-11(1)	-17(1)	5(1)
C(19)	17(1)	22(1)	20(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(20)	28(1)	35(1)	19(1)	2(1)	4(1)	6(1)
C(21)	39(1)	52(1)	21(1)	-1(1)	9(1)	5(1)
C(22)	33(1)	46(1)	32(1)	-12(1)	10(1)	5(1)
C(23)	32(1)	34(1)	43(1)	-7(1)	4(1)	11(1)
C(24)	29(1)	26(1)	28(1)	0(1)	2(1)	4(1)
O(5)	42(1)	50(1)	21(1)	-6(1)	5(1)	-12(1)
C(25)	34(1)	57(1)	33(1)	-17(1)	5(1)	-16(1)
C(26)	60(1)	107(2)	34(1)	-31(1)	19(1)	-38(1)
C(27)	73(2)	87(2)	86(2)	-8(2)	1(2)	27(1)

**Tabelle 54:** Koordinaten des Wasserstoffs ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for sh2705.

	x	y	z	U(eq)
--	---	---	---	-------

H(1)	4220(12)	5609(12)	10926(15)	54(7)
H(2)	2046	5321	9633	39
H(3)	810	5342	9795	53
H(4)	93	5777	8689	51
H(5)	604	6195	7408	42
H(6)	1838	6225	7267	31
H(8)	2310	4758	7109	34
H(9)	2478	4285	5731	45
H(10)	3511	4530	4969	46
H(11)	4392	5235	5599	43
H(12)	4227	5717	6978	31
H(14)	2966	2443	10583	35
H(15)	2266	1752	9662	42
H(16)	1206	2190	9126	45
H(17)	833	3329	9501	56
H(18)	1532	4030	10412	44
H(20)	2534	3568	13080	33
H(21)	1779	4035	14142	45
H(22)	1130	5068	13865	44
H(23)	1215	5619	12515	44
H(24)	1971	5163	11457	33
H(26A)	2704	5767	13346	101
H(26B)	3333	6242	13728	101
H(26C)	3451	5411	13574	101
H(27A)	3439	6662	11429	123
H(27B)	3302	7044	12338	123
H(27C)	2691	6572	11907	123

## 7.8 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO<sub>1,5</sub>)<sub>4</sub>] · 2 THF 11

**Tabelle 55:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für [(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>8</sub>(AlO<sub>1,5</sub>)<sub>4</sub>] · 2 THF 11 (sh2719).

Identifikationscode	sh2719		
Summenformel	C <sub>112</sub> H <sub>120</sub> Al <sub>4</sub> O <sub>18</sub> Si <sub>8</sub>		
Molmasse [g/mol]	2086.72		
Messtemperatur [K]	150(2)		
Wellenlänge [Å]	0.71073		
Kristallsystem	Triclinic		
Raumgruppe	P-1		
Gitterkonstanten	a = 13.1656(15) Å	α = 69.616(4)°.	
	b = 15.1942(17) Å	β = 80.353(5)°.	
	c = 15.6210(18) Å	γ = 66.087(4)°.	
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2676.5(5)		
Anzahl der Formeleinheiten Z	1		
Dichte (berechnet)	1.295 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.200		
F(000)	1100		
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.46 x 0.33 x 0.21		
Messbereich θ [°]	1.39 to 27.30		
hkl - Indexbereich	-16<=h<=14, -19<=k<=19, -19<=l<=20		
Gemessene Reflexe	39619		
Symmetrieunabhängige Reflexe	11685 [R(int) = 0.0529]		
Vollständigkeit des Datensatzes (bis θ = 27.30°)	97.1 %		
Absorptionskorrektur	Multiscan		

## Anhang

Max. und Min. Transmission	0.9593 and 0.9138
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	11685 / 0 / 628
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.518
Endgültige R-Werte [ $ I > 2\sigma(I) $ ]	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1751
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.0852, wR2 = 0.1897
Restelektronendichte (min./max.) [ $e/\text{Å}^{-3}$ ]	0.719 and -1.003

**Tabelle 56:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for sh2719. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	7247(1)	-39(1)	4298(1)	15(1)
Al(2)	4918(1)	-200(1)	4260(1)	16(1)
Si(1)	7323(1)	-182(1)	2240(1)	18(1)
Si(2)	4849(1)	1078(1)	2204(1)	20(1)
Si(3)	5089(1)	-2428(1)	4406(1)	19(1)
Si(4)	7298(1)	1841(1)	4771(1)	18(1)
O(1)	5960(1)	-70(1)	4771(1)	17(1)
O(2)	4464(2)	758(1)	3262(1)	24(1)
O(3)	7429(2)	-130(1)	3227(1)	24(1)
O(4)	6018(2)	205(1)	2006(1)	25(1)
O(5)	5251(2)	-1386(1)	4216(1)	24(1)
O(6)	5970(2)	2475(1)	4887(1)	23(1)
O(7)	7553(2)	865(1)	4471(1)	22(1)
O(8)	8197(2)	-1252(1)	5030(1)	22(1)
C(1)	8003(2)	-1514(2)	2207(2)	24(1)
C(2)	9142(3)	-2019(3)	2310(2)	44(1)
C(3)	9676(4)	-2998(3)	2264(3)	60(1)
C(4)	9092(4)	-3486(3)	2109(2)	53(1)
C(5)	7967(4)	-3010(3)	2006(3)	49(1)
C(6)	7422(3)	-2030(2)	2063(2)	39(1)
C(7)	8003(2)	619(2)	1364(2)	27(1)
C(8A)	8680(5)	314(5)	639(4)	36(1)
C(9A)	9262(5)	873(5)	36(4)	36(1)
C(8B)	7760(6)	853(5)	404(5)	36(1)
C(9B)	8232(6)	1449(5)	-280(5)	36(1)
C(10)	9071(5)	1790(3)	73(3)	87(2)
C(11)	8788(5)	1898(4)	875(3)	78(2)
C(12)	8288(5)	1297(4)	1528(3)	75(2)
C(13)	5114(2)	2268(2)	1902(2)	24(1)
C(14)	5318(2)	2608(2)	2554(2)	30(1)
C(15)	5652(3)	3416(3)	2310(2)	39(1)
C(16)	5785(3)	3924(3)	1389(3)	43(1)
C(17)	5566(3)	3607(3)	726(2)	43(1)
C(18)	5245(3)	2798(2)	978(2)	32(1)
C(19)	3807(2)	1225(2)	1442(2)	25(1)
C(20)	4069(4)	844(4)	752(3)	81(2)
C(21)	3272(4)	970(4)	198(4)	109(3)
C(22)	2203(3)	1507(3)	299(2)	53(1)
C(23A)	1878(5)	2184(5)	900(4)	34(1)
C(24A)	2703(5)	2041(5)	1438(4)	34(1)
C(23B)	1964(6)	1506(5)	1080(5)	34(1)
C(24B)	2726(6)	1381(5)	1688(5)	34(1)
C(25)	6336(2)	-3558(2)	4960(2)	23(1)
C(26)	6241(3)	-4265(2)	5787(2)	40(1)
C(27)	7168(3)	-5101(3)	6175(2)	50(1)
C(28)	8183(3)	-5256(2)	5739(2)	42(1)
C(29)	8294(3)	-4573(3)	4911(2)	40(1)
C(30)	7372(2)	-3729(2)	4526(2)	31(1)
C(31)	4863(2)	-2562(2)	3312(2)	22(1)
C(32)	5068(3)	-3514(2)	3256(2)	36(1)
C(33)	4874(3)	-3635(3)	2473(3)	54(1)

## Anhang

C(34)	4476(4)	-2804(4)	1717(3)	61(1)
C(35)	4267(3)	-1853(4)	1755(2)	56(1)
C(36)	4464(3)	-1729(3)	2544(2)	34(1)
C(37)	7844(2)	2740(2)	3863(2)	23(1)
C(38)	7431(3)	3764(2)	3782(2)	34(1)
C(39)	7846(3)	4424(3)	3104(3)	49(1)
C(40)	8662(3)	4065(3)	2505(3)	53(1)
C(41)	9097(3)	3047(3)	2580(2)	49(1)
C(42)	8684(3)	2385(2)	3254(2)	33(1)
C(43)	7959(2)	1410(2)	5895(2)	25(1)
C(44)	7925(2)	2113(2)	6296(2)	26(1)
C(45)	8367(3)	1796(3)	7141(2)	42(1)
C(46)	8868(5)	779(3)	7595(3)	83(2)
C(47)	8911(5)	82(3)	7206(3)	103(2)
C(48)	8456(4)	391(3)	6364(3)	59(1)
C(49)	7848(3)	-2103(2)	5582(2)	32(1)
C(50)	8936(3)	-2971(2)	5886(2)	39(1)
C(51)	9730(3)	-2748(2)	5096(3)	41(1)
C(52)	9404(2)	-1630(2)	4834(2)	32(1)
O(9)	1190(3)	4384(3)	1594(3)	103(1)
C(53)	2508(5)	5136(6)	1213(6)	135(3)
C(54)	2056(4)	4438(4)	1970(4)	90(2)
C(55A)	2260(15)	4597(14)	266(12)	97(2)
C(55B)	2307(9)	5138(8)	429(8)	97(2)
C(56A)	1150(15)	4344(14)	775(13)	97(2)
C(56B)	1165(8)	5107(8)	567(7)	97(2)

Tabelle 57: Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2719.

Al(1)-O(7)	1.6921(18)	C(3)-C(4)	1.360(6)
Al(1)-O(3)	1.6948(18)	C(4)-C(5)	1.368(6)
Al(1)-O(1)	1.7432(18)	C(5)-C(6)	1.395(4)
Al(1)-O(8)	1.8471(19)	C(7)-C(12)	1.340(5)
Al(2)-O(5)	1.6980(18)	C(7)-C(8A)	1.408(6)
Al(2)-O(2)	1.712(2)	C(7)-C(8B)	1.474(7)
Al(2)-O(1)	1.8036(18)	C(8A)-C(9A)	1.388(8)
Al(2)-O(1)#1	1.8044(18)	C(9A)-C(10)	1.332(7)
Al(2)-Al(2)#1	2.6472(15)	C(8B)-C(9B)	1.382(9)
Si(1)-O(3)	1.6040(18)	C(9B)-C(10)	1.631(9)
Si(1)-O(4)	1.634(2)	C(10)-C(11)	1.294(6)
Si(1)-C(7)	1.863(3)	C(11)-C(12)	1.386(5)
Si(1)-C(1)	1.868(3)	C(13)-C(14)	1.395(4)
Si(2)-O(2)	1.6084(19)	C(13)-C(18)	1.408(4)
Si(2)-O(4)	1.6419(19)	C(14)-C(15)	1.380(4)
Si(2)-C(19)	1.860(3)	C(15)-C(16)	1.395(5)
Si(2)-C(13)	1.864(3)	C(16)-C(17)	1.395(5)
Si(3)-O(5)	1.6022(19)	C(17)-C(18)	1.369(4)
Si(3)-O(6)#1	1.6370(19)	C(19)-C(20)	1.328(4)
Si(3)-C(31)	1.874(3)	C(19)-C(24B)	1.354(7)
Si(3)-C(25)	1.884(3)	C(19)-C(24A)	1.479(6)
Si(4)-O(7)	1.6005(18)	C(20)-C(21)	1.383(6)
Si(4)-O(6)	1.6329(19)	C(21)-C(22)	1.326(6)
Si(4)-C(37)	1.871(3)	C(22)-C(23B)	1.208(8)
Si(4)-C(43)	1.875(3)	C(22)-C(23A)	1.517(7)
O(1)-Al(2)#1	1.8044(18)	C(23A)-C(24A)	1.387(8)
O(6)-Si(3)#1	1.6370(19)	C(23B)-C(24B)	1.409(10)
O(8)-C(52)	1.472(3)	C(25)-C(30)	1.383(4)
O(8)-C(49)	1.482(3)	C(25)-C(26)	1.387(4)
C(1)-C(6)	1.384(4)	C(26)-C(27)	1.388(5)
C(1)-C(2)	1.387(4)	C(27)-C(28)	1.362(5)
C(2)-C(3)	1.387(5)	C(28)-C(29)	1.378(5)

# Anhang

C(29)-C(30)	1.388(4)	O(7)-Si(4)-C(37)	109.37(11)
C(31)-C(36)	1.390(4)	O(6)-Si(4)-C(37)	105.86(11)
C(31)-C(32)	1.392(4)	O(7)-Si(4)-C(43)	108.31(11)
C(32)-C(33)	1.376(5)	O(6)-Si(4)-C(43)	108.49(11)
C(33)-C(34)	1.376(6)	C(37)-Si(4)-C(43)	111.83(12)
C(34)-C(35)	1.379(6)	Al(1)-O(1)-Al(2)	127.70(10)
C(35)-C(36)	1.389(5)	Al(1)-O(1)-Al(2)#1	137.17(10)
C(37)-C(42)	1.393(4)	Al(2)-O(1)-Al(2)#1	94.40(8)
C(37)-C(38)	1.390(4)	Si(2)-O(2)-Al(2)	139.55(12)
C(38)-C(39)	1.392(4)	Si(1)-O(3)-Al(1)	167.61(13)
C(39)-C(40)	1.367(5)	Si(1)-O(4)-Si(2)	135.73(12)
C(40)-C(41)	1.384(5)	Si(3)-O(5)-Al(2)	156.32(13)
C(41)-C(42)	1.389(4)	Si(4)-O(6)-Si(3)#1	140.90(13)
C(43)-C(48)	1.383(4)	Si(4)-O(7)-Al(1)	155.47(12)
C(43)-C(44)	1.397(4)	C(52)-O(8)-C(49)	110.3(2)
C(44)-C(45)	1.380(4)	C(52)-O(8)-Al(1)	121.62(16)
C(45)-C(46)	1.375(5)	C(49)-O(8)-Al(1)	123.35(16)
C(46)-C(47)	1.372(6)	C(6)-C(1)-C(2)	117.4(3)
C(47)-C(48)	1.383(5)	C(6)-C(1)-Si(1)	122.8(2)
C(49)-C(50)	1.510(4)	C(2)-C(1)-Si(1)	119.8(2)
C(50)-C(51)	1.515(5)	C(3)-C(2)-C(1)	121.2(3)
C(51)-C(52)	1.490(4)	C(4)-C(3)-C(2)	120.5(4)
O(9)-C(56A)	1.312(18)	C(3)-C(4)-C(5)	119.7(3)
O(9)-C(54)	1.409(7)	C(4)-C(5)-C(6)	120.1(3)
O(9)-C(56B)	1.594(11)	C(1)-C(6)-C(5)	121.1(3)
C(53)-C(55B)	1.294(12)	C(12)-C(7)-C(8A)	108.9(4)
C(53)-C(54)	1.510(8)	C(12)-C(7)-C(8B)	114.9(4)
C(53)-C(55A)	2.05(2)	C(8A)-C(7)-C(8B)	48.5(4)
C(55A)-C(55B)	0.966(17)	C(12)-C(7)-Si(1)	123.2(2)
C(55A)-C(56B)	1.421(19)	C(8A)-C(7)-Si(1)	122.8(3)
C(55A)-C(56A)	1.66(2)	C(8B)-C(7)-Si(1)	116.2(3)
C(55B)-C(56B)	1.499(13)	C(9A)-C(8A)-C(7)	122.5(5)
C(56A)-C(56B)	1.097(17)	C(10)-C(9A)-C(8A)	118.7(5)
O(7)-Al(1)-O(3)	118.03(10)	C(9B)-C(8B)-C(7)	119.2(6)
O(7)-Al(1)-O(1)	113.49(9)	C(8B)-C(9B)-C(10)	114.7(6)
O(3)-Al(1)-O(1)	110.81(9)	C(11)-C(10)-C(9A)	114.8(5)
O(7)-Al(1)-O(8)	105.12(9)	C(11)-C(10)-C(9B)	112.8(4)
O(3)-Al(1)-O(8)	106.58(9)	C(9A)-C(10)-C(9B)	52.9(4)
O(1)-Al(1)-O(8)	100.89(8)	C(10)-C(11)-C(12)	121.0(4)
O(5)-Al(2)-O(2)	115.37(10)	C(7)-C(12)-C(11)	123.3(4)
O(5)-Al(2)-O(1)	113.87(9)	C(14)-C(13)-C(18)	117.1(3)
O(2)-Al(2)-O(1)	112.02(9)	C(14)-C(13)-Si(2)	122.9(2)
O(5)-Al(2)-O(1)#1	114.44(9)	C(18)-C(13)-Si(2)	119.6(2)
O(2)-Al(2)-O(1)#1	112.02(9)	C(15)-C(14)-C(13)	121.8(3)
O(1)-Al(2)-O(1)#1	85.60(8)	C(14)-C(15)-C(16)	120.0(3)
O(5)-Al(2)-Al(2)#1	123.90(8)	C(15)-C(16)-C(17)	119.1(3)
O(2)-Al(2)-Al(2)#1	120.72(8)	C(18)-C(17)-C(16)	120.3(3)
O(1)-Al(2)-Al(2)#1	42.81(6)	C(17)-C(18)-C(13)	121.7(3)
O(1)#1-Al(2)-Al(2)#1	42.79(6)	C(20)-C(19)-C(24B)	108.2(4)
O(3)-Si(1)-O(4)	110.65(10)	C(20)-C(19)-C(24A)	117.3(3)
O(3)-Si(1)-C(7)	109.06(11)	C(24B)-C(19)-C(24A)	38.0(3)
O(4)-Si(1)-C(7)	110.25(12)	C(20)-C(19)-Si(2)	123.6(3)
O(3)-Si(1)-C(1)	110.68(11)	C(24B)-C(19)-Si(2)	124.2(3)
O(4)-Si(1)-C(1)	106.80(12)	C(24A)-C(19)-Si(2)	116.6(3)
C(7)-Si(1)-C(1)	109.37(12)	C(19)-C(20)-C(21)	122.0(4)
O(2)-Si(2)-O(4)	110.72(10)	C(22)-C(21)-C(20)	122.4(4)
O(2)-Si(2)-C(19)	111.67(11)	C(23B)-C(22)-C(21)	111.3(5)
O(4)-Si(2)-C(19)	106.61(11)	C(23B)-C(22)-C(23A)	37.9(4)
O(2)-Si(2)-C(13)	109.85(11)	C(21)-C(22)-C(23A)	118.2(4)
O(4)-Si(2)-C(13)	106.94(11)	C(24A)-C(23A)-C(22)	116.4(5)
C(19)-Si(2)-C(13)	110.90(13)	C(23A)-C(24A)-C(19)	119.8(5)
O(5)-Si(3)-O(6)#1	110.39(10)	C(22)-C(23B)-C(24B)	123.5(7)
O(5)-Si(3)-C(31)	110.56(11)	C(19)-C(24B)-C(23B)	122.0(6)
O(6)#1-Si(3)-C(31)	109.57(11)	C(30)-C(25)-C(26)	118.0(3)
O(5)-Si(3)-C(25)	111.68(11)	C(30)-C(25)-Si(3)	120.3(2)
O(6)#1-Si(3)-C(25)	106.34(11)	C(26)-C(25)-Si(3)	121.6(2)
C(31)-Si(3)-C(25)	108.17(12)	C(27)-C(26)-C(25)	120.6(3)
O(7)-Si(4)-O(6)	113.01(10)	C(28)-C(27)-C(26)	120.5(3)
		C(27)-C(28)-C(29)	119.8(3)

Anhang

C(28)-C(29)-C(30)	119.8(3)	C(52)-C(51)-C(50)	103.6(2)
C(25)-C(30)-C(29)	121.2(3)	O(8)-C(52)-C(51)	103.9(2)
C(36)-C(31)-C(32)	117.8(3)	C(56A)-O(9)-C(54)	128.2(9)
C(36)-C(31)-Si(3)	122.0(2)	C(56A)-O(9)-C(56B)	43.0(8)
C(32)-C(31)-Si(3)	120.1(2)	C(54)-O(9)-C(56B)	103.2(5)
C(33)-C(32)-C(31)	121.6(3)	C(55B)-C(53)-C(54)	109.6(9)
C(34)-C(33)-C(32)	120.1(4)	C(55B)-C(53)-C(55A)	21.5(7)
C(33)-C(34)-C(35)	119.4(3)	C(54)-C(53)-C(55A)	91.0(7)
C(36)-C(35)-C(34)	120.6(4)	O(9)-C(54)-C(53)	106.3(5)
C(35)-C(36)-C(31)	120.5(3)	C(55B)-C(55A)-C(56B)	75.1(13)
C(42)-C(37)-C(38)	118.8(3)	C(55B)-C(55A)-C(56A)	110.4(17)
C(42)-C(37)-Si(4)	119.9(2)	C(56B)-C(55A)-C(56A)	40.7(8)
C(38)-C(37)-Si(4)	121.3(2)	C(55B)-C(55A)-C(53)	29.4(10)
C(39)-C(38)-C(37)	120.7(3)	C(56B)-C(55A)-C(53)	76.4(9)
C(40)-C(39)-C(38)	119.8(3)	C(56A)-C(55A)-C(53)	97.5(10)
C(39)-C(40)-C(41)	120.6(3)	C(55A)-C(55B)-C(53)	129.0(17)
C(40)-C(41)-C(42)	119.8(3)	C(55A)-C(55B)-C(56B)	66.4(13)
C(41)-C(42)-C(37)	120.3(3)	C(53)-C(55B)-C(56B)	103.6(9)
C(48)-C(43)-C(44)	118.2(3)	C(56B)-C(56A)-O(9)	82.3(13)
C(48)-C(43)-Si(4)	121.1(2)	C(56B)-C(56A)-C(55A)	57.7(11)
C(44)-C(43)-Si(4)	120.7(2)	O(9)-C(56A)-C(55A)	100.9(12)
C(45)-C(44)-C(43)	120.7(3)	C(56A)-C(56B)-C(55A)	81.6(13)
C(46)-C(45)-C(44)	120.2(3)	C(56A)-C(56B)-C(55B)	114.6(13)
C(45)-C(46)-C(47)	119.5(4)	C(55A)-C(56B)-C(55B)	38.5(7)
C(46)-C(47)-C(48)	120.7(4)	C(56A)-C(56B)-O(9)	54.7(11)
C(43)-C(48)-C(47)	120.6(3)	C(55A)-C(56B)-O(9)	99.6(10)
O(8)-C(49)-C(50)	103.2(2)	C(55B)-C(56B)-O(9)	102.2(8)
C(49)-C(50)-C(51)	102.9(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

**Tabelle 58:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh2719. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ .

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
Al(1)	15(1)	15(1)	13(1)	-2(1)	0(1)	-6(1)
Al(2)	16(1)	17(1)	13(1)	-3(1)	-1(1)	-6(1)
Si(1)	19(1)	20(1)	14(1)	-4(1)	2(1)	-8(1)
Si(2)	19(1)	24(1)	14(1)	-3(1)	-2(1)	-6(1)
Si(3)	18(1)	18(1)	18(1)	-5(1)	-1(1)	-5(1)
Si(4)	19(1)	17(1)	17(1)	-3(1)	-1(1)	-8(1)
O(1)	17(1)	18(1)	13(1)	-2(1)	-1(1)	-7(1)
O(2)	21(1)	26(1)	15(1)	-3(1)	-2(1)	-3(1)
O(3)	26(1)	29(1)	14(1)	-7(1)	2(1)	-9(1)
O(4)	20(1)	29(1)	26(1)	-11(1)	0(1)	-8(1)
O(5)	23(1)	22(1)	29(1)	-10(1)	1(1)	-9(1)
O(6)	21(1)	23(1)	21(1)	-5(1)	0(1)	-7(1)
O(7)	20(1)	22(1)	25(1)	-7(1)	0(1)	-11(1)
O(8)	18(1)	18(1)	24(1)	0(1)	-2(1)	-7(1)
C(1)	30(2)	22(1)	14(1)	-3(1)	3(1)	-9(1)
C(2)	39(2)	39(2)	52(2)	-24(2)	-15(2)	2(2)
C(3)	57(3)	39(2)	61(3)	-24(2)	-23(2)	17(2)
C(4)	87(3)	22(2)	35(2)	-9(2)	4(2)	-7(2)
C(5)	74(3)	32(2)	48(2)	-17(2)	22(2)	-33(2)
C(6)	39(2)	35(2)	46(2)	-17(2)	18(2)	-21(2)
C(7)	34(2)	24(1)	22(1)	-8(1)	5(1)	-12(1)
C(10)	114(4)	55(3)	78(3)	-12(2)	65(3)	-50(3)
C(11)	112(4)	92(3)	53(3)	20(2)	-24(3)	-89(3)
C(12)	137(4)	106(4)	24(2)	0(2)	-7(2)	-102(4)
C(13)	19(1)	27(2)	22(1)	-6(1)	-2(1)	-4(1)
C(14)	29(2)	33(2)	26(2)	-8(1)	-4(1)	-10(1)
C(15)	38(2)	40(2)	44(2)	-20(2)	-6(2)	-12(2)

Anhang

C(16)	45(2)	32(2)	55(2)	-11(2)	4(2)	-20(2)
C(17)	62(2)	37(2)	31(2)	-4(2)	4(2)	-26(2)
C(18)	45(2)	31(2)	21(1)	-6(1)	1(1)	-17(1)
C(19)	24(1)	34(2)	14(1)	1(1)	-3(1)	-13(1)
C(20)	54(3)	94(3)	85(3)	-70(3)	-47(2)	35(2)
C(21)	90(4)	109(4)	122(5)	-92(4)	-80(3)	44(3)
C(22)	59(2)	74(3)	34(2)	6(2)	-21(2)	-46(2)
C(25)	23(1)	18(1)	24(1)	-7(1)	-5(1)	-1(1)
C(26)	34(2)	33(2)	31(2)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(27)	52(2)	32(2)	34(2)	6(2)	-4(2)	2(2)
C(28)	38(2)	29(2)	42(2)	-11(2)	-15(2)	10(1)
C(29)	25(2)	42(2)	44(2)	-16(2)	-4(1)	-1(1)
C(30)	27(2)	29(2)	31(2)	-8(1)	-3(1)	-7(1)
C(31)	21(1)	29(2)	20(1)	-10(1)	1(1)	-12(1)
C(32)	39(2)	34(2)	38(2)	-16(2)	-1(1)	-13(1)
C(33)	61(3)	69(3)	54(2)	-43(2)	6(2)	-31(2)
C(34)	65(3)	113(4)	35(2)	-39(2)	10(2)	-54(3)
C(35)	58(2)	93(3)	22(2)	4(2)	-8(2)	-48(2)
C(36)	38(2)	42(2)	26(2)	-1(1)	-3(1)	-21(2)
C(37)	24(1)	22(1)	24(1)	1(1)	-5(1)	-14(1)
C(38)	33(2)	25(2)	43(2)	-2(1)	-5(1)	-13(1)
C(39)	52(2)	28(2)	60(2)	9(2)	-12(2)	-24(2)
C(40)	64(3)	49(2)	46(2)	13(2)	-3(2)	-43(2)
C(41)	53(2)	67(3)	36(2)	-9(2)	15(2)	-41(2)
C(42)	39(2)	34(2)	29(2)	-7(1)	4(1)	-22(2)
C(43)	24(1)	29(2)	20(1)	-5(1)	-5(1)	-8(1)
C(44)	24(1)	29(2)	28(2)	-10(1)	0(1)	-12(1)
C(45)	42(2)	48(2)	42(2)	-25(2)	-12(2)	-10(2)
C(46)	126(4)	54(3)	49(3)	-18(2)	-57(3)	8(3)
C(47)	182(6)	32(2)	67(3)	-6(2)	-87(4)	11(3)
C(48)	102(3)	24(2)	42(2)	-7(2)	-38(2)	-4(2)
C(49)	34(2)	18(1)	35(2)	6(1)	-2(1)	-11(1)
C(50)	38(2)	20(2)	49(2)	3(1)	-14(2)	-6(1)
C(51)	25(2)	30(2)	59(2)	-14(2)	-7(2)	1(1)
C(52)	18(1)	30(2)	39(2)	-4(1)	-2(1)	-5(1)
O(9)	64(2)	128(3)	120(4)	-53(3)	27(2)	-39(2)
C(53)	65(4)	134(6)	132(6)	28(5)	16(4)	-30(4)
C(54)	65(3)	96(4)	91(4)	-2(3)	1(3)	-37(3)

**Tabelle 59:** Koordinaten des Wasserstoffs ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh2719.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	9564	-1687	2415	53
H(3)	10456	-3330	2340	72
H(4)	9463	-4155	2074	64
H(5)	7557	-3348	1895	58
H(6)	6639	-1710	2002	46
H(8A)	8739	-298	559	44
H(9A)	9788	607	-395	44
H(8B)	7285	596	258	44
H(9B)	8079	1645	-907	44
H(10)	9136	2323	-450	104
H(11)	8926	2397	1019	94
H(12)	8140	1369	2121	90
H(14)	5225	2273	3183	36
H(15)	5792	3628	2768	47
H(16)	6020	4478	1215	52
H(17)	5641	3954	97	52
H(18)	5106	2588	517	39
H(20)	4828	473	635	97

## Anhang

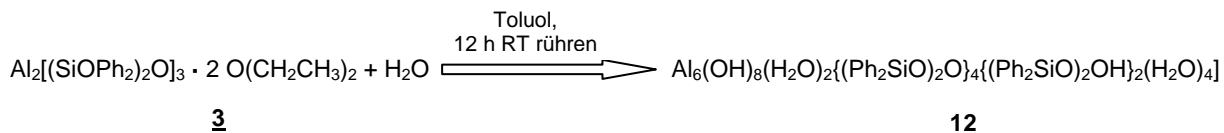
H(21)	3499	660	-272	131
H(22)	1654	1470	2	63
H(23A)	1150	2679	906	41
H(24A)	2559	2467	1804	41
H(23B)	1221	1594	1297	41
H(24B)	2475	1406	2289	41
H(25)	5708	-2974	4700	28
H(26)	5535	-4175	6090	48
H(27)	7095	-5568	6750	60
H(28)	8812	-5835	6006	51
H(29)	9000	-4678	4604	47
H(30)	7453	-3260	3955	37
H(31)	4990	-2484	3857	27
H(32)	5349	-4095	3771	43
H(33)	5015	-4293	2454	64
H(34)	4346	-2886	1175	73
H(35)	3986	-1277	1237	67
H(36)	4326	-1070	2558	41
H(37)	7558	2291	4325	28
H(38)	6860	4016	4194	41
H(39)	7563	5122	3056	58
H(40)	8933	4519	2034	64
H(41)	9676	2800	2170	59
H(42)	8976	1687	3301	39
H(43)	7649	1626	5315	30
H(44)	7593	2817	5982	32
H(45)	8326	2281	7411	50
H(46)	9181	561	8174	100
H(47)	9257	-621	7518	123
H(48)	8486	-101	6107	71
H(49A)	7441	-2256	5209	38
H(49B)	7369	-1948	6113	38
H(50A)	8881	-3629	5981	47
H(50B)	9173	-2978	6459	47
H(51A)	10511	-3109	5288	49
H(51B)	9639	-2948	4582	49
H(52A)	9794	-1455	5201	38
H(52B)	9573	-1345	4178	38

---

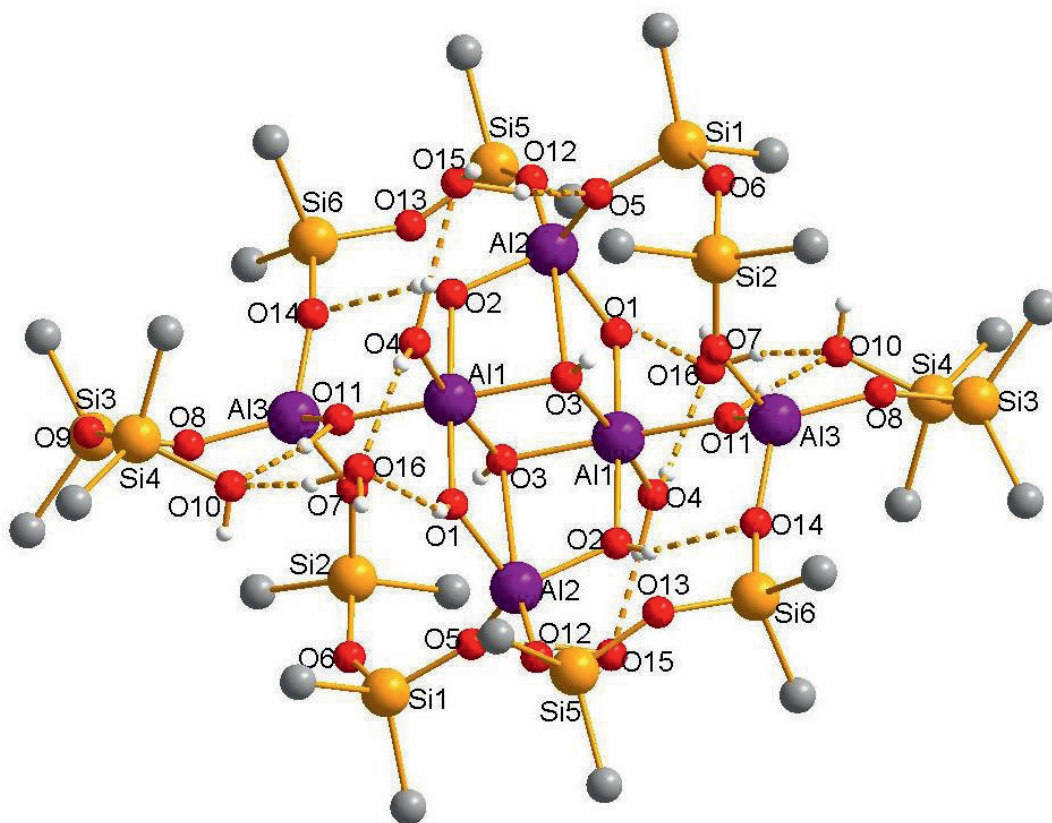


## 7.9 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von [Al<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>{(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O}<sub>4</sub>{(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>OH}<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] **12**

### Darstellung von [Al<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>{(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O}<sub>4</sub>{(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>OH}<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] **12**



Zu 0,504 g (0,3500 mmol) von Al<sub>2</sub>[(OPh<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>O]<sub>3</sub> · 2 O(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **3** in 20 ml Toluol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,03 ml destilliertes Wasser getropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 12 Stunden gerührt, anschließend auf die Hälfte ihres Ausgangsvolumens reduziert. Bei 4 °C werden nach etwa 30 Tagen wenige Kristalle von Verbindung [Al<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>{(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O}<sub>4</sub>{(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>OH}<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] **12** erhalten.



**Abbildung 81:** Molekülstruktur von Al<sub>6</sub>(OH)<sub>8</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>{(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>O}<sub>4</sub>{(Ph<sub>2</sub>SiO)<sub>2</sub>OH}<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] **12**; die Phenylgruppen an den Siliciumatomen sind zur besseren Übersicht mit jeweils einem Kohlenstoffatom (Farbe: grau) angedeutet. Die Wasserstoffatome sind in hellgrauer Farbe abgebildet.

**Tabelle 60:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für  $\text{Al}_6(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{O}\}_4\{(\text{Ph}_2\text{SiO})_2\text{OH}\}_2(\text{H}_2\text{O})_4$  **12** (sh2819).

Identifikationscode	sh2819	
Summenformel	C144 H138 Al6 O32 Si12 x 6 C7 H8	
Molmasse [g/mol]	3432.31	
Messtemperatur [K]	143(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Gitterkonstanten	a = 14.6841(13) Å	$\alpha = 117.4590(10)^\circ$
	b = 18.2171(7) Å	$\beta = 106.337(2)^\circ$
	c = 19.7203(8) Å	$\gamma = 91.526(2)^\circ$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4415.6(5)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	1	
Dichte (berechnet)	1.291 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.190	
F(000)	1804	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.35 x 0.19 x 0.05	
Messbereich $\theta$ [°]	1.23 to 26.42	
hkl - Indexbereich	-18<=h<=18, -22<=k<=22, -24<=l<=24	
Gemessene Reflexe	64443	
Symmetrieunabhängige Reflexe	18074 [R(int) = 0.0735]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 26.42^\circ$ )	99.6 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und Min. Transmission	0.9913 and 0.9367	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	18074 / 0 / 1038	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.019	
Endgültige R-Werte [ $ I > 2\sigma(I) $ ]	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1475	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1241, wR2 = 0.1770	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.928 and -0.563	

**Tabelle 61:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ ) für sh2819. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Al(1)	4998(1)	5230(1)	816(1)	17(1)
Al(2)	3935(1)	3405(1)	-583(1)	19(1)
Al(3)	6960(1)	4879(1)	1910(1)	19(1)
Si(1)	5194(1)	2238(1)	-73(1)	22(1)
Si(2)	7315(1)	3163(1)	593(1)	22(1)
Si(3)	7142(1)	4744(1)	3528(1)	22(1)
Si(4)	4981(1)	4964(1)	3325(1)	23(1)
Si(5)	1650(1)	2803(1)	-1293(1)	24(1)
Si(6)	8561(1)	6484(1)	2468(1)	21(1)
O(1)	4025(2)	4275(2)	369(2)	20(1)
O(2)	5943(2)	6195(2)	1235(2)	19(1)
O(3)	5512(2)	4528(2)	32(1)	20(1)
O(4)	4291(2)	5912(2)	1457(2)	23(1)
O(5)	4762(2)	2750(1)	-538(1)	23(1)
O(6)	6366(2)	2475(2)	313(2)	27(1)
O(7)	7146(2)	4110(2)	1046(1)	24(1)
O(8)	7113(2)	4619(2)	2666(1)	24(1)
O(9)	6097(2)	4916(2)	3667(2)	26(1)
O(10)	4606(2)	4485(2)	2314(2)	25(1)
O(11)	5725(2)	4990(2)	1610(2)	20(1)
O(12)	2786(2)	2825(2)	-997(1)	24(1)
O(13)	8610(2)	6598(2)	1705(1)	26(1)
O(14)	7587(2)	5852(1)	2200(1)	23(1)
O(15)	4606(3)	7497(2)	1851(2)	36(1)
O(16)	2953(2)	4802(2)	1430(2)	37(1)
C(1)	4858(3)	1094(2)	-797(2)	27(1)

## Anhang

C(2)	5325(3)	520(3)	-625(3)	48(1)
C(3)	5023(4)	-338(3)	-1119(3)	57(2)
C(4)	4233(3)	-646(3)	-1802(3)	52(1)
C(5)	3771(4)	-99(3)	-1995(3)	68(2)
C(6)	4076(4)	760(3)	-1502(3)	56(1)
C(7)	4729(3)	2437(2)	771(2)	25(1)
C(8)	3733(3)	2374(2)	659(2)	34(1)
C(9)	3384(3)	2424(3)	1258(3)	40(1)
C(10)	4004(3)	2541(2)	1988(3)	39(1)
C(11)	4987(3)	2622(2)	2118(3)	37(1)
C(12)	5344(3)	2573(2)	1525(2)	30(1)
C(13)	8318(3)	2950(2)	1259(2)	26(1)
C(14)	8405(3)	2131(3)	1102(2)	35(1)
C(15)	9169(3)	1969(3)	1586(3)	46(1)
C(16)	9851(3)	2623(3)	2240(3)	44(1)
C(17)	9782(3)	3435(3)	2414(3)	40(1)
C(18)	9033(3)	3595(3)	1925(2)	30(1)
C(19)	7563(3)	2960(2)	-349(2)	28(1)
C(20)	7823(3)	3605(3)	-493(2)	36(1)
C(21)	7973(3)	3435(3)	-1211(3)	49(1)
C(22)	7871(4)	2612(4)	-1803(3)	60(2)
C(23)	7627(4)	1964(4)	-1675(3)	61(2)
C(24)	7477(3)	2130(3)	-962(3)	47(1)
C(25)	8069(3)	5677(2)	4364(2)	24(1)
C(26)	8003(3)	6477(2)	4456(2)	32(1)
C(27)	8707(3)	7169(3)	5032(3)	40(1)
C(28)	9507(3)	7078(3)	5545(3)	42(1)
C(29)	9596(3)	6301(3)	5475(3)	41(1)
C(30)	8884(3)	5604(3)	4887(2)	32(1)
C(31)	7383(2)	3785(2)	3613(2)	22(1)
C(32)	7692(3)	3130(2)	3047(2)	29(1)
C(33)	7869(3)	2420(2)	3111(3)	34(1)
C(34)	7741(3)	2344(3)	3749(3)	37(1)
C(35)	7441(3)	2980(3)	4312(3)	38(1)
C(36)	7267(3)	3689(3)	4251(2)	32(1)
C(37)	4791(3)	6058(2)	3608(2)	26(1)
C(38)	5263(3)	6549(2)	3389(2)	29(1)
C(39)	5088(3)	7335(3)	3545(2)	37(1)
C(40)	4424(4)	7660(3)	3924(3)	51(1)
C(41)	3955(4)	7201(3)	4155(4)	63(2)
C(42)	4151(3)	6411(3)	4002(3)	47(1)
C(43)	4201(3)	4428(2)	3614(2)	27(1)
C(44)	3206(3)	4299(3)	3277(3)	40(1)
C(45)	2587(3)	3868(3)	3442(3)	49(1)
C(46)	2949(4)	3544(3)	3943(3)	47(1)
C(47)	3925(4)	3651(3)	4281(3)	43(1)
C(48)	4546(3)	4094(3)	4123(2)	35(1)
C(49)	1020(3)	1698(2)	-2052(2)	30(1)
C(50)	45(3)	1461(3)	-2248(3)	49(1)
C(51)	-439(4)	653(3)	-2847(3)	70(2)
C(52)	70(4)	71(3)	-3254(3)	65(2)
C(53)	1030(4)	302(3)	-3077(3)	52(1)
C(54)	1502(3)	1107(2)	-2483(3)	37(1)
C(55)	1187(3)	3245(2)	-417(2)	26(1)
C(56)	886(3)	4016(3)	-156(2)	34(1)
C(57)	579(3)	4367(3)	512(3)	40(1)
C(58)	572(3)	3951(3)	938(3)	46(1)
C(59)	860(4)	3180(3)	695(3)	51(1)
C(60)	1167(3)	2836(3)	25(3)	40(1)
C(61)	9695(3)	6133(2)	2805(2)	24(1)
C(62)	10471(3)	6170(3)	2535(2)	37(1)
C(63)	11343(3)	5993(3)	2852(3)	47(1)
C(64)	11466(3)	5768(3)	3448(3)	46(1)
C(65)	10721(3)	5719(3)	3723(3)	40(1)
C(66)	9846(3)	5898(3)	3400(2)	35(1)
C(67)	8546(3)	7517(2)	3316(2)	24(1)
C(68)	7691(3)	7765(2)	3439(2)	33(1)
C(69)	7690(3)	8538(3)	4067(3)	42(1)
C(70)	8551(3)	9085(3)	4592(3)	42(1)

## Anhang

C(71)	9406(3)	8856(2)	4485(2)	38(1)
C(72)	9404(3)	8085(2)	3862(2)	29(1)
C(73)	6251(4)	188(3)	4400(3)	56(1)
C(74)	6355(4)	117(3)	5083(3)	58(1)
C(75)	7103(4)	620(4)	5793(3)	61(2)
C(76)	7767(4)	1208(3)	5829(4)	63(2)
C(77)	7682(4)	1280(3)	5151(4)	65(2)
C(78)	6923(4)	772(3)	4444(4)	60(1)
C(79)	5453(4)	-369(4)	3620(3)	78(2)
C(80)	9418(6)	9347(5)	510(5)	108(2)
C(81)	9066(5)	9594(4)	1127(4)	86(2)
C(82)	8148(7)	9806(5)	1075(6)	123(3)
C(83)	7560(6)	9831(5)	429(5)	115(3)
C(84)	7915(7)	9599(6)	-230(6)	138(3)
C(85)	8806(7)	9301(6)	-250(6)	138(3)
C(86)	10369(7)	9073(6)	571(6)	146(3)
C(87)	3932(8)	1299(6)	3372(7)	141(3)
C(88)	3527(7)	1489(5)	4041(5)	118(3)
C(89)	2579(8)	1319(6)	3781(7)	135(3)
C(90)	1981(12)	1107(10)	3048(12)	223(6)
C(91)	2229(15)	904(12)	2451(12)	272(8)
C(92)	3284(10)	937(8)	2576(8)	185(5)
C(93)	4960(9)	1666(8)	3612(7)	187(5)

**Tabelle 62:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh2819.

Al(1)-O(3)	1.866(3)	Si(6)-C(67)	1.858(4)
Al(1)-O(11)	1.871(3)	Si(6)-C(61)	1.857(4)
Al(1)-O(3)#1	1.883(3)	O(2)-Al(2)#1	1.790(3)
Al(1)-O(4)	1.892(3)	O(3)-Al(1)#1	1.883(3)
Al(1)-O(2)	1.893(3)	O(13)-Si(5)#1	1.631(3)
Al(1)-O(1)	1.894(3)	C(1)-C(6)	1.380(6)
Al(1)-Al(1)#1	2.931(2)	C(1)-C(2)	1.384(5)
Al(2)-O(12)	1.723(3)	C(2)-C(3)	1.380(6)
Al(2)-O(5)	1.738(2)	C(3)-C(4)	1.366(6)
Al(2)-O(1)	1.777(3)	C(4)-C(5)	1.355(6)
Al(2)-O(2)#1	1.790(3)	C(5)-C(6)	1.382(6)
Al(3)-O(8)	1.721(3)	C(7)-C(12)	1.406(5)
Al(3)-O(14)	1.732(3)	C(7)-C(8)	1.410(5)
Al(3)-O(7)	1.739(3)	C(8)-C(9)	1.382(6)
Al(3)-O(11)	1.790(3)	C(9)-C(10)	1.384(6)
Si(1)-O(5)	1.615(3)	C(10)-C(11)	1.384(6)
Si(1)-O(6)	1.627(3)	C(11)-C(12)	1.379(5)
Si(1)-C(1)	1.852(4)	C(13)-C(14)	1.394(5)
Si(1)-C(7)	1.861(4)	C(13)-C(18)	1.394(5)
Si(2)-O(7)	1.600(2)	C(14)-C(15)	1.391(6)
Si(2)-O(6)	1.629(3)	C(15)-C(16)	1.371(6)
Si(2)-C(13)	1.859(4)	C(16)-C(17)	1.369(6)
Si(2)-C(19)	1.864(4)	C(17)-C(18)	1.380(6)
Si(3)-O(8)	1.596(3)	C(19)-C(20)	1.398(6)
Si(3)-O(9)	1.647(3)	C(19)-C(24)	1.407(5)
Si(3)-C(31)	1.863(4)	C(20)-C(21)	1.387(6)
Si(3)-C(25)	1.868(4)	C(21)-C(22)	1.380(7)
Si(4)-O(9)	1.609(3)	C(22)-C(23)	1.375(7)
Si(4)-O(10)	1.672(3)	C(23)-C(24)	1.378(6)
Si(4)-C(43)	1.846(4)	C(25)-C(26)	1.395(5)
Si(4)-C(37)	1.858(4)	C(25)-C(30)	1.398(5)
Si(5)-O(12)	1.597(3)	C(26)-C(27)	1.378(6)
Si(5)-O(13)#1	1.631(3)	C(27)-C(28)	1.388(6)
Si(5)-C(49)	1.867(4)	C(28)-C(29)	1.370(6)
Si(5)-C(55)	1.871(4)	C(29)-C(30)	1.393(6)
Si(6)-O(14)	1.605(3)	C(31)-C(32)	1.400(5)
Si(6)-O(13)	1.632(3)	C(31)-C(36)	1.404(5)

# Anhang

C(32)-C(33)	1.381(5)	O(11)-Al(1)-O(2)	89.85(12)
C(33)-C(34)	1.389(6)	O(3)#1-Al(1)-O(2)	83.72(12)
C(34)-C(35)	1.373(6)	O(4)-Al(1)-O(2)	89.35(13)
C(35)-C(36)	1.375(5)	O(3)-Al(1)-O(1)	85.08(12)
C(37)-C(42)	1.373(5)	O(11)-Al(1)-O(1)	92.31(12)
C(37)-C(38)	1.398(5)	O(3)#1-Al(1)-O(1)	94.17(11)
C(38)-C(39)	1.367(5)	O(4)-Al(1)-O(1)	90.39(14)
C(39)-C(40)	1.377(6)	O(2)-Al(1)-O(1)	177.84(13)
C(40)-C(41)	1.370(7)	O(3)-Al(1)-Al(1)#1	38.77(8)
C(41)-C(42)	1.384(6)	O(11)-Al(1)-Al(1)#1	132.82(10)
C(43)-C(44)	1.387(5)	O(3)#1-Al(1)-Al(1)#1	38.36(8)
C(43)-C(48)	1.389(5)	O(4)-Al(1)-Al(1)#1	132.49(10)
C(44)-C(45)	1.384(6)	O(2)-Al(1)-Al(1)#1	89.05(9)
C(45)-C(46)	1.365(6)	O(1)-Al(1)-Al(1)#1	89.55(9)
C(46)-C(47)	1.366(6)	O(12)-Al(2)-O(5)	108.76(12)
C(47)-C(48)	1.390(6)	O(12)-Al(2)-O(1)	107.57(13)
C(49)-C(50)	1.374(6)	O(5)-Al(2)-O(1)	114.67(12)
C(49)-C(54)	1.385(6)	O(12)-Al(2)-O(2)#1	107.09(13)
C(50)-C(51)	1.392(6)	O(5)-Al(2)-O(2)#1	110.47(13)
C(51)-C(52)	1.385(8)	O(1)-Al(2)-O(2)#1	107.99(12)
C(52)-C(53)	1.357(7)	O(8)-Al(3)-O(14)	115.70(13)
C(53)-C(54)	1.382(6)	O(8)-Al(3)-O(7)	114.07(12)
C(55)-C(56)	1.388(5)	O(14)-Al(3)-O(7)	109.88(12)
C(55)-C(60)	1.388(5)	O(8)-Al(3)-O(11)	106.61(13)
C(56)-C(57)	1.386(6)	O(14)-Al(3)-O(11)	102.90(12)
C(57)-C(58)	1.368(6)	O(7)-Al(3)-O(11)	106.59(12)
C(58)-C(59)	1.380(6)	O(5)-Si(1)-O(6)	112.05(13)
C(59)-C(60)	1.389(6)	O(5)-Si(1)-C(1)	109.39(15)
C(61)-C(66)	1.389(5)	O(6)-Si(1)-C(1)	107.85(15)
C(61)-C(62)	1.399(5)	O(5)-Si(1)-C(7)	112.98(15)
C(62)-C(63)	1.376(6)	O(6)-Si(1)-C(7)	106.86(15)
C(63)-C(64)	1.383(6)	C(1)-Si(1)-C(7)	107.49(17)
C(64)-C(65)	1.368(6)	O(7)-Si(2)-O(6)	112.24(13)
C(65)-C(66)	1.384(5)	O(7)-Si(2)-C(13)	111.59(15)
C(67)-C(68)	1.393(5)	O(6)-Si(2)-C(13)	106.36(16)
C(67)-C(72)	1.399(5)	O(7)-Si(2)-C(19)	109.59(16)
C(68)-C(69)	1.382(5)	O(6)-Si(2)-C(19)	106.40(16)
C(69)-C(70)	1.382(6)	C(13)-Si(2)-C(19)	110.51(16)
C(70)-C(71)	1.374(6)	O(8)-Si(3)-O(9)	110.89(13)
C(71)-C(72)	1.376(5)	O(8)-Si(3)-C(31)	111.35(15)
C(73)-C(74)	1.378(7)	O(9)-Si(3)-C(31)	106.64(15)
C(73)-C(78)	1.387(7)	O(8)-Si(3)-C(25)	110.86(15)
C(73)-C(79)	1.501(7)	O(9)-Si(3)-C(25)	106.87(15)
C(74)-C(75)	1.381(7)	C(31)-Si(3)-C(25)	110.06(16)
C(75)-C(76)	1.393(8)	O(9)-Si(4)-O(10)	109.97(14)
C(76)-C(77)	1.375(7)	O(9)-Si(4)-C(43)	111.43(16)
C(77)-C(78)	1.387(7)	O(10)-Si(4)-C(43)	107.30(16)
C(80)-C(81)	1.347(9)	O(9)-Si(4)-C(37)	112.48(15)
C(80)-C(85)	1.478(11)	O(10)-Si(4)-C(37)	102.79(16)
C(80)-C(86)	1.489(11)	C(43)-Si(4)-C(37)	112.39(17)
C(81)-C(82)	1.401(10)	O(12)-Si(5)-O(13)#1	111.39(13)
C(82)-C(83)	1.344(10)	O(12)-Si(5)-C(49)	109.24(16)
C(83)-C(84)	1.423(11)	O(13)#1-Si(5)-C(49)	109.02(15)
C(84)-C(85)	1.433(12)	O(12)-Si(5)-C(55)	111.08(15)
C(87)-C(92)	1.406(14)	O(13)#1-Si(5)-C(55)	104.66(15)
C(87)-C(93)	1.484(14)	C(49)-Si(5)-C(55)	111.37(17)
C(87)-C(88)	1.498(12)	O(14)-Si(6)-O(13)	109.63(13)
C(88)-C(89)	1.315(11)	O(14)-Si(6)-C(67)	108.24(15)
C(89)-C(90)	1.327(17)	O(13)-Si(6)-C(67)	109.77(15)
C(90)-C(91)	1.23(2)	O(14)-Si(6)-C(61)	114.94(15)
C(91)-C(92)	1.49(2)	O(13)-Si(6)-C(61)	106.07(15)
O(3)-Al(1)-O(11)	94.45(12)	C(67)-Si(6)-C(61)	108.11(16)
O(3)-Al(1)-O(3)#1	77.14(13)	Al(2)-O(1)-Al(1)	118.34(15)
O(11)-Al(1)-O(3)#1	168.88(13)	Al(2)#1-O(2)-Al(1)	119.28(15)
O(3)-Al(1)-O(4)	169.99(13)	Al(1)-O(3)-Al(1)#1	102.86(13)
O(11)-Al(1)-O(4)	94.65(12)	Si(1)-O(5)-Al(2)	142.63(16)
O(3)#1-Al(1)-O(4)	94.33(12)	Si(1)-O(6)-Si(2)	145.01(17)
O(3)-Al(1)-O(2)	94.84(12)	Si(2)-O(7)-Al(3)	145.16(16)
		Si(3)-O(8)-Al(3)	156.81(17)

## Anhang

Si(4)-O(9)-Si(3)	150.09(17)	C(48)-C(43)-Si(4)	124.0(3)
Al(3)-O(11)-Al(1)	132.59(16)	C(45)-C(44)-C(43)	122.1(4)
Si(5)-O(12)-Al(2)	147.67(16)	C(46)-C(45)-C(44)	120.1(4)
Si(5)#1-O(13)-Si(6)	142.52(16)	C(45)-C(46)-C(47)	119.5(4)
Si(6)-O(14)-Al(3)	152.34(16)	C(46)-C(47)-C(48)	120.2(4)
C(6)-C(1)-C(2)	116.2(4)	C(43)-C(48)-C(47)	121.6(4)
C(6)-C(1)-Si(1)	122.1(3)	C(50)-C(49)-C(54)	117.5(4)
C(2)-C(1)-Si(1)	121.5(3)	C(50)-C(49)-Si(5)	121.1(3)
C(3)-C(2)-C(1)	122.3(4)	C(54)-C(49)-Si(5)	121.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	119.9(4)	C(49)-C(50)-C(51)	121.4(5)
C(5)-C(4)-C(3)	119.1(4)	C(52)-C(51)-C(50)	119.6(5)
C(4)-C(5)-C(6)	121.0(4)	C(53)-C(52)-C(51)	119.7(5)
C(1)-C(6)-C(5)	121.5(4)	C(52)-C(53)-C(54)	120.2(5)
C(12)-C(7)-C(8)	116.8(4)	C(53)-C(54)-C(49)	121.6(4)
C(12)-C(7)-Si(1)	121.5(3)	C(56)-C(55)-C(60)	116.7(4)
C(8)-C(7)-Si(1)	121.4(3)	C(56)-C(55)-Si(5)	121.6(3)
C(9)-C(8)-C(7)	121.0(4)	C(60)-C(55)-Si(5)	121.6(3)
C(8)-C(9)-C(10)	120.9(4)	C(55)-C(56)-C(57)	122.2(4)
C(9)-C(10)-C(11)	119.0(4)	C(58)-C(57)-C(56)	119.7(4)
C(12)-C(11)-C(10)	120.6(4)	C(57)-C(58)-C(59)	119.9(4)
C(11)-C(12)-C(7)	121.5(4)	C(58)-C(59)-C(60)	119.7(4)
C(14)-C(13)-C(18)	116.7(3)	C(55)-C(60)-C(59)	121.7(4)
C(14)-C(13)-Si(2)	121.4(3)	C(66)-C(61)-C(62)	116.7(3)
C(18)-C(13)-Si(2)	121.9(3)	C(66)-C(61)-Si(6)	121.1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	121.5(4)	C(62)-C(61)-Si(6)	121.9(3)
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(4)	C(63)-C(62)-C(61)	121.5(4)
C(15)-C(16)-C(17)	120.0(4)	C(62)-C(63)-C(64)	120.0(4)
C(16)-C(17)-C(18)	120.1(4)	C(65)-C(64)-C(63)	120.1(4)
C(17)-C(18)-C(13)	121.8(4)	C(64)-C(65)-C(66)	119.4(4)
C(20)-C(19)-C(24)	116.8(4)	C(65)-C(66)-C(61)	122.3(4)
C(20)-C(19)-Si(2)	122.8(3)	C(68)-C(67)-C(72)	116.8(3)
C(24)-C(19)-Si(2)	120.5(3)	C(68)-C(67)-Si(6)	122.2(3)
C(21)-C(20)-C(19)	121.5(4)	C(72)-C(67)-Si(6)	121.0(3)
C(22)-C(21)-C(20)	120.1(5)	C(69)-C(68)-C(67)	121.6(4)
C(23)-C(22)-C(21)	119.8(4)	C(68)-C(69)-C(70)	120.0(4)
C(22)-C(23)-C(24)	120.4(5)	C(71)-C(70)-C(69)	119.7(4)
C(23)-C(24)-C(19)	121.5(5)	C(70)-C(71)-C(72)	120.2(4)
C(26)-C(25)-C(30)	117.1(3)	C(71)-C(72)-C(67)	121.8(4)
C(26)-C(25)-Si(3)	120.4(3)	C(74)-C(73)-C(78)	118.3(5)
C(30)-C(25)-Si(3)	122.4(3)	C(74)-C(73)-C(79)	121.2(5)
C(27)-C(26)-C(25)	121.9(4)	C(78)-C(73)-C(79)	120.5(5)
C(26)-C(27)-C(28)	119.8(4)	C(73)-C(74)-C(75)	120.8(5)
C(29)-C(28)-C(27)	120.0(4)	C(74)-C(75)-C(76)	120.3(6)
C(28)-C(29)-C(30)	119.9(4)	C(77)-C(76)-C(75)	119.8(5)
C(29)-C(30)-C(25)	121.4(4)	C(76)-C(77)-C(78)	119.1(6)
C(32)-C(31)-C(36)	116.8(3)	C(77)-C(78)-C(73)	121.9(6)
C(32)-C(31)-Si(3)	121.8(3)	C(81)-C(80)-C(85)	118.3(8)
C(36)-C(31)-Si(3)	121.3(3)	C(81)-C(80)-C(86)	120.8(8)
C(33)-C(32)-C(31)	121.7(4)	C(85)-C(80)-C(86)	120.8(8)
C(32)-C(33)-C(34)	119.9(4)	C(80)-C(81)-C(82)	122.6(7)
C(35)-C(34)-C(33)	119.4(4)	C(83)-C(82)-C(81)	123.7(9)
C(36)-C(35)-C(34)	120.8(4)	C(82)-C(83)-C(84)	115.6(9)
C(35)-C(36)-C(31)	121.4(4)	C(83)-C(84)-C(85)	123.9(9)
C(42)-C(37)-C(38)	116.6(4)	C(84)-C(85)-C(80)	115.5(9)
C(42)-C(37)-Si(4)	122.2(3)	C(92)-C(87)-C(93)	123.7(12)
C(38)-C(37)-Si(4)	121.1(3)	C(92)-C(87)-C(88)	118.1(11)
C(39)-C(38)-C(37)	122.1(4)	C(93)-C(87)-C(88)	117.0(10)
C(38)-C(39)-C(40)	119.6(4)	C(89)-C(88)-C(87)	112.5(9)
C(41)-C(40)-C(39)	119.9(4)	C(88)-C(89)-C(90)	127.9(13)
C(40)-C(41)-C(42)	119.7(4)	C(91)-C(90)-C(89)	124.4(19)
C(37)-C(42)-C(41)	122.0(4)	C(90)-C(91)-C(92)	116.9(19)
C(44)-C(43)-C(48)	116.3(4)	C(87)-C(92)-C(91)	118.6(14)
C(44)-C(43)-Si(4)	119.6(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

**Tabelle 63:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh2819. Der anisotropische Exponentfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [h^2 a^*2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Al(1)	18(1)	18(1)	14(1)	8(1)	2(1)	4(1)
Al(2)	21(1)	18(1)	17(1)	9(1)	2(1)	3(1)
Al(3)	19(1)	20(1)	15(1)	9(1)	3(1)	5(1)
Si(1)	24(1)	18(1)	21(1)	9(1)	2(1)	4(1)
Si(2)	23(1)	23(1)	19(1)	10(1)	6(1)	7(1)
Si(3)	20(1)	29(1)	21(1)	15(1)	4(1)	7(1)
Si(4)	22(1)	27(1)	24(1)	15(1)	8(1)	7(1)
Si(5)	23(1)	24(1)	21(1)	11(1)	3(1)	2(1)
Si(6)	19(1)	21(1)	17(1)	8(1)	2(1)	2(1)
O(1)	18(1)	24(1)	19(1)	11(1)	6(1)	4(1)
O(2)	18(1)	22(1)	15(1)	9(1)	0(1)	3(1)
O(3)	20(1)	23(1)	17(1)	11(1)	5(1)	10(1)
O(4)	25(2)	24(2)	22(1)	10(1)	9(1)	7(1)
O(5)	26(1)	20(1)	22(1)	11(1)	5(1)	6(1)
O(6)	22(1)	23(1)	31(2)	14(1)	1(1)	5(1)
O(7)	27(1)	23(1)	23(1)	11(1)	9(1)	8(1)
O(8)	24(1)	31(1)	21(1)	16(1)	7(1)	9(1)
O(9)	19(1)	35(2)	27(1)	18(1)	6(1)	7(1)
O(10)	30(2)	21(2)	24(2)	12(1)	8(1)	5(1)
O(11)	20(1)	23(1)	17(1)	11(1)	4(1)	2(1)
O(12)	21(1)	25(1)	23(1)	12(1)	3(1)	2(1)
O(13)	31(2)	26(1)	22(1)	13(1)	8(1)	6(1)
O(14)	18(1)	22(1)	20(1)	8(1)	1(1)	1(1)
O(15)	45(2)	32(2)	35(2)	17(1)	16(2)	18(2)
O(16)	24(2)	55(2)	38(2)	29(2)	10(1)	9(2)
C(1)	30(2)	19(2)	29(2)	11(2)	9(2)	6(2)
C(2)	51(3)	22(2)	47(3)	14(2)	-12(2)	3(2)
C(3)	58(3)	22(2)	68(4)	19(2)	-7(3)	6(2)
C(4)	54(3)	20(2)	53(3)	3(2)	3(2)	3(2)
C(5)	71(4)	35(3)	44(3)	2(2)	-25(3)	5(3)
C(6)	66(3)	28(2)	44(3)	13(2)	-15(2)	9(2)
C(7)	34(2)	16(2)	22(2)	10(2)	3(2)	3(2)
C(8)	31(2)	38(2)	30(2)	19(2)	5(2)	3(2)
C(9)	40(3)	42(3)	41(3)	21(2)	17(2)	5(2)
C(10)	56(3)	31(2)	37(3)	18(2)	21(2)	5(2)
C(11)	51(3)	27(2)	29(2)	15(2)	8(2)	5(2)
C(12)	35(2)	26(2)	25(2)	13(2)	5(2)	5(2)
C(13)	23(2)	33(2)	23(2)	13(2)	9(2)	7(2)
C(14)	34(2)	31(2)	30(2)	13(2)	4(2)	7(2)
C(15)	43(3)	44(3)	54(3)	32(3)	8(2)	17(2)
C(16)	30(3)	65(3)	43(3)	37(3)	1(2)	14(2)
C(17)	27(2)	51(3)	33(2)	20(2)	0(2)	1(2)
C(18)	25(2)	35(2)	30(2)	16(2)	9(2)	4(2)
C(19)	28(2)	34(2)	23(2)	15(2)	8(2)	15(2)
C(20)	29(2)	50(3)	30(2)	22(2)	10(2)	9(2)
C(21)	38(3)	83(4)	45(3)	43(3)	20(2)	19(3)
C(22)	62(4)	99(5)	39(3)	39(3)	34(3)	44(3)
C(23)	80(4)	71(4)	35(3)	21(3)	31(3)	46(3)
C(24)	65(3)	44(3)	34(3)	18(2)	19(2)	29(2)
C(25)	24(2)	33(2)	17(2)	15(2)	7(2)	5(2)
C(26)	29(2)	38(2)	29(2)	20(2)	4(2)	6(2)
C(27)	43(3)	35(2)	37(3)	17(2)	10(2)	1(2)
C(28)	34(3)	43(3)	33(3)	11(2)	2(2)	-7(2)
C(29)	33(3)	48(3)	29(2)	17(2)	-3(2)	3(2)
C(30)	30(2)	39(2)	26(2)	17(2)	5(2)	9(2)
C(31)	18(2)	29(2)	20(2)	15(2)	1(2)	3(2)
C(32)	24(2)	36(2)	28(2)	17(2)	7(2)	3(2)
C(33)	34(2)	28(2)	35(2)	15(2)	8(2)	7(2)
C(34)	37(3)	30(2)	42(3)	23(2)	3(2)	0(2)
C(35)	48(3)	43(3)	30(2)	27(2)	9(2)	7(2)
C(36)	34(2)	41(2)	28(2)	22(2)	10(2)	9(2)

Anhang

C(37)	24(2)	30(2)	28(2)	17(2)	8(2)	7(2)
C(38)	30(2)	33(2)	23(2)	14(2)	7(2)	6(2)
C(39)	42(3)	31(2)	37(2)	17(2)	12(2)	2(2)
C(40)	55(3)	35(3)	75(4)	30(3)	31(3)	21(2)
C(41)	69(4)	44(3)	99(5)	34(3)	58(3)	31(3)
C(42)	46(3)	35(3)	72(3)	28(2)	35(3)	16(2)
C(43)	28(2)	29(2)	30(2)	15(2)	14(2)	8(2)
C(44)	33(3)	48(3)	58(3)	37(2)	19(2)	13(2)
C(45)	29(3)	56(3)	76(4)	41(3)	20(2)	7(2)
C(46)	50(3)	49(3)	53(3)	27(3)	28(3)	1(2)
C(47)	61(3)	42(3)	32(2)	24(2)	14(2)	2(2)
C(48)	37(2)	37(2)	26(2)	15(2)	5(2)	-2(2)
C(49)	26(2)	33(2)	26(2)	16(2)	-1(2)	1(2)
C(50)	35(3)	39(3)	47(3)	10(2)	-1(2)	0(2)
C(51)	39(3)	58(4)	69(4)	15(3)	-14(3)	-16(3)
C(52)	67(4)	38(3)	47(3)	3(2)	-8(3)	-16(3)
C(53)	67(4)	36(3)	36(3)	10(2)	9(2)	4(2)
C(54)	41(3)	29(2)	36(2)	14(2)	7(2)	4(2)
C(55)	22(2)	31(2)	26(2)	16(2)	5(2)	1(2)
C(56)	31(2)	44(3)	33(2)	24(2)	12(2)	13(2)
C(57)	32(2)	50(3)	40(3)	23(2)	12(2)	15(2)
C(58)	42(3)	64(3)	36(3)	24(2)	21(2)	7(2)
C(59)	65(3)	54(3)	44(3)	28(3)	24(3)	-1(3)
C(60)	52(3)	37(2)	37(3)	20(2)	19(2)	5(2)
C(61)	22(2)	23(2)	18(2)	6(2)	3(2)	3(2)
C(62)	31(2)	57(3)	29(2)	24(2)	13(2)	16(2)
C(63)	33(3)	72(3)	42(3)	29(3)	19(2)	25(2)
C(64)	34(3)	60(3)	39(3)	22(2)	8(2)	27(2)
C(65)	38(3)	49(3)	38(3)	28(2)	7(2)	17(2)
C(66)	28(2)	47(3)	37(2)	27(2)	11(2)	8(2)
C(67)	25(2)	23(2)	23(2)	13(2)	6(2)	3(2)
C(68)	32(2)	26(2)	32(2)	10(2)	7(2)	5(2)
C(69)	40(3)	35(3)	43(3)	12(2)	15(2)	16(2)
C(70)	59(3)	23(2)	35(3)	5(2)	19(2)	8(2)
C(71)	43(3)	24(2)	32(2)	6(2)	6(2)	-2(2)
C(72)	28(2)	28(2)	27(2)	12(2)	7(2)	1(2)
C(73)	66(4)	40(3)	62(4)	24(3)	23(3)	22(3)
C(74)	65(4)	55(3)	66(4)	31(3)	37(3)	27(3)
C(75)	64(4)	71(4)	54(4)	27(3)	30(3)	32(3)
C(76)	56(4)	57(3)	61(4)	16(3)	19(3)	21(3)
C(77)	67(4)	55(3)	76(4)	36(3)	22(3)	22(3)
C(78)	68(4)	52(3)	66(4)	34(3)	20(3)	15(3)
C(79)	86(5)	59(4)	69(4)	27(3)	6(3)	-4(3)

**Tabelle 64:** Koordinaten des Wasserstoffs ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh2819.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	5873	724	-150	58
H(3)	5364	-714	-983	69
H(4)	4010	-1235	-2138	62
H(5)	3230	-310	-2475	81
H(6)	3741	1129	-1653	67
H(8)	3294	2297	164	40
H(9)	2710	2378	1168	48
H(10)	3759	2566	2394	47
H(11)	5419	2713	2621	44
H(12)	6021	2632	1628	36
H(14)	7931	1674	654	42
H(15)	9219	1405	1463	55

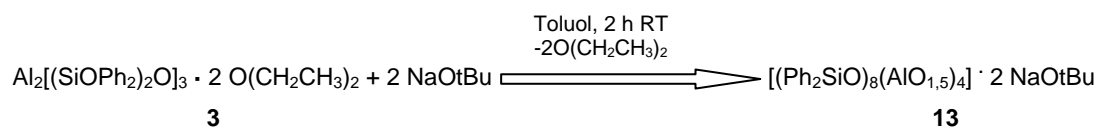


## Anhang

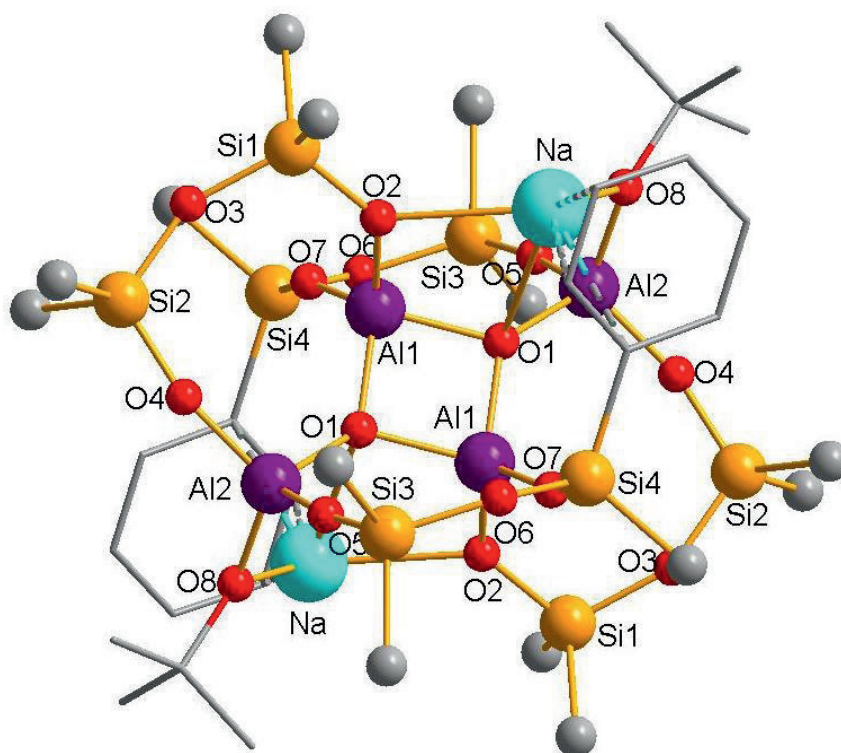
H(16)	10371	2513	2574	53
H(17)	10251	3888	2871	48
H(18)	9003	4161	2047	36
H(20)	7898	4174	-90	43
H(21)	8146	3884	-1296	59
H(22)	7969	2495	-2296	72
H(23)	7560	1398	-2080	73
H(24)	7313	1674	-883	57
H(26)	7456	6548	4111	38
H(27)	8646	7707	5078	47
H(28)	9992	7554	5945	51
H(29)	10144	6239	5825	49
H(30)	8954	5067	4841	39
H(32)	7783	3176	2609	35
H(33)	8078	1984	2719	41
H(34)	7860	1856	3795	44
H(35)	7353	2930	4749	46
H(36)	7063	4122	4650	38
H(38)	5719	6328	3123	35
H(39)	5424	7655	3393	44
H(40)	4290	8202	4026	62
H(41)	3499	7424	4420	76
H(42)	3832	6103	4175	56
H(44)	2941	4514	2922	49
H(45)	1908	3796	3207	59
H(46)	2524	3247	4056	57
H(47)	4181	3422	4626	51
H(48)	5223	4169	4369	42
H(50)	-305	1857	-1968	58
H(51)	-1114	501	-2976	84
H(52)	-252	-486	-3654	78
H(53)	1378	-92	-3363	62
H(54)	2175	1258	-2366	45
H(56)	890	4312	-445	40
H(57)	374	4895	673	48
H(58)	369	4192	1400	55
H(59)	848	2886	985	62
H(60)	1369	2308	-135	48
H(62)	10393	6321	2124	44
H(63)	11861	6024	2660	56
H(64)	12070	5648	3668	55
H(65)	10803	5562	4131	48
H(66)	9332	5859	3592	41
H(68)	7095	7394	3082	40
H(69)	7097	8693	4138	50
H(70)	8553	9616	5025	51
H(71)	9999	9232	4843	45
H(72)	10002	7933	3801	35
H(74)	5906	-283	5064	69
H(75)	7165	565	6259	74
H(76)	8276	1559	6321	76
H(77)	8138	1672	5166	77
H(78)	6861	825	3977	72
H(79A)	4877	-488	3737	117
H(79B)	5657	-898	3319	117
H(79C)	5302	-84	3296	117
H(1)	3610(30)	4290(30)	500(30)	34(14)
H(2)	4650(30)	4000(30)	2130(20)	28(12)
H(4)	2380(40)	4520(30)	1300(30)	61(16)
H(3)	3300(30)	4620(30)	1730(30)	39(14)
H(6)	4400(30)	6480(30)	1600(30)	64(16)
H(5)	3880(30)	5760(30)	1500(30)	44(17)
H(7)	4180(30)	7670(20)	1820(20)	11(11)
H(8)	5900(30)	4330(20)	110(20)	25(13)
H(9)	6390(30)	6230(30)	1510(30)	33(14)
H(10)	5410(30)	4830(30)	1770(30)	33(14)
H(11)	5190(40)	2560(30)	-1380(40)	90(20)

## 7.10 Daten zur Molekül- und Kristallstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{NaO}^t\text{Bu}$ 13

### Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{NaO}^t\text{Bu}$ 13



Zu 0,562 g (0,3902 mmol) von Verbindung  $\text{Al}_2[(\text{OPh}_2\text{Si})_2\text{O}]_3 \cdot 2 \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$  3 in 25 ml Toluol werden unter Rühren bei Raumtemperatur 0,075g (0,7804 mmol) Natriumtertbutoxyolat, in 5 ml Toluol gelöst, getropft. Der Reaktionsansatz wird drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Reaktionsansatz auf 1/3 ihres Ausgangsvolumens eingeeengt. Nach etwa 20 Tagen werden wenige Kristalle von Verbindung  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{NaO}^t\text{Bu}$  12 erhalten.



**Abbildung 82:** Molekülstruktur von  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{NaO}^t\text{Bu}$  13; zur besseren Übersicht: die von den Natriumatomen koordinierten Phenylringe sowie die tert-Butoxygruppen in der Stäbchenform dargestellt, die restlichen Phenylringe an den Siliciumatomen sind mit jeweils einem Kohlenstoff (Farbe: grau) angedeutet, die Wasserstoffatome sind nicht eingezeichnet.

**Tabelle 65:** Kristalldaten und Strukturverfeinerungen für  $[(\text{Ph}_2\text{SiO})_8(\text{AlO}_{1,5})_4] \cdot 2 \text{NaO}^t\text{Bu}$  **13** (sh3112).

Identifikationscode	sh3112	
Summenformel	C <sub>59</sub> H <sub>57</sub> Al <sub>2</sub> Na O <sub>8</sub> Si <sub>4</sub>	
Molmasse [g/mol]	1083.36	
Messtemperatur [K]	122(2)	
Wellenlänge [Å]	0.71073	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Gitterkonstanten	a = 15.8963(7) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 20.1837(11) Å	$\beta = 107.001(2)^\circ$ .
	c = 18.3495(9) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5630.1(5)	
Anzahl der Formeleinheiten Z	4	
Dichte (berechnet)	1.278 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.198	
F(000)	2272	
Kristallabmessungen [mm <sup>3</sup> ]	0.46 x 0.21 x 0.12	
Messbereich $\theta$ [°]	1.54 to 27.16	
hkl - Indexbereich	-20<=h<=18, -25<=k<=24, -22<=l<=23	
Gemessene Reflexe	46706	
Symmetrieunabhängige Reflexe	12373 [R(int) = 0.0775]	
Vollständigkeit des Datensatzes (bis $\theta = 27.16^\circ$ )	99.0 %	
Absorptionskorrektur	Multiscan	
Max. und Min. Transmission	0.9766 and 0.9149	
Strukturverfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	12373 / 0 / 704	
Güte des Fit auf F <sup>2</sup>	1.009	
Endgültige R-Werte [ $ I > 2\sigma(I) $ ]	R1 = 0.0497, wR2 = 0.1072	
R-Werte (alle Daten)	R1 = 0.1024, wR2 = 0.1330	
Restelektronendichte (min./max.) [e/Å <sup>-3</sup> ]	0.625 and -0.436	

**Tabelle 66:** Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup> $\times 10^3$ ) for sh3112. U(eq) wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sup>ij</sup> Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Si(1)	3599(1)	4357(1)	6415(1)	19(1)
Si(2)	2383(1)	3809(1)	4856(1)	19(1)
Si(3)	5430(1)	2677(1)	4561(1)	21(1)
Si(4)	3081(1)	6342(1)	4619(1)	19(1)
Al(2)	3978(1)	3878(1)	4073(1)	17(1)
Al(1)	4367(1)	5111(1)	5310(1)	16(1)
Na	4067(1)	5225(1)	3182(1)	28(1)
O(1)	4512(1)	4614(1)	4542(1)	17(1)
O(2)	4393(1)	4671(1)	6128(1)	20(1)
O(3)	2769(1)	4178(1)	5679(1)	23(1)
O(4)	3101(1)	3740(1)	4413(1)	25(1)
O(5)	4694(1)	3228(1)	4275(1)	25(1)
O(6)	3678(1)	7005(1)	4864(1)	23(1)
O(7)	3566(1)	5695(1)	5055(1)	21(1)
O(8)	3716(1)	4133(1)	3126(1)	23(1)
C(1)	3207(2)	4976(2)	6992(2)	23(1)
C(2)	2546(2)	4819(2)	7324(2)	52(1)
C(3)	2236(2)	5283(2)	7736(2)	68(2)
C(4)	2575(3)	5917(2)	7822(2)	57(1)
C(5)	3242(3)	6075(2)	7515(2)	52(1)
C(6)	3555(2)	5612(2)	7108(2)	37(1)
C(7)	4005(2)	3593(2)	6982(2)	24(1)
C(8)	4062(2)	3541(2)	7753(2)	35(1)
C(9)	4354(2)	2964(2)	8156(2)	48(1)
C(10)	4607(2)	2432(2)	7801(2)	48(1)

Anhang

C(11)	4559(2)	2472(2)	7042(2)	42(1)
C(12)	4258(2)	3046(2)	6636(2)	33(1)
C(13)	1435(2)	4301(1)	4270(2)	22(1)
C(14)	1040(2)	4801(2)	4570(2)	30(1)
C(15)	334(2)	5160(2)	4121(2)	38(1)
C(16)	4(2)	5016(2)	3359(2)	40(1)
C(17)	375(2)	4517(2)	3043(2)	44(1)
C(18)	1093(2)	4171(2)	3495(2)	35(1)
C(19)	1996(2)	2972(1)	5039(2)	20(1)
C(20)	1886(2)	2800(2)	5742(2)	27(1)
C(21)	1552(2)	2194(2)	5864(2)	32(1)
C(22)	1327(2)	1733(2)	5284(2)	33(1)
C(23)	1426(2)	1886(2)	4583(2)	34(1)
C(24)	1758(2)	2499(1)	4462(2)	27(1)
C(25)	5032(2)	2004(2)	5073(2)	27(1)
C(26)	4145(2)	1933(2)	5025(2)	35(1)
C(27)	3854(2)	1404(2)	5369(2)	53(1)
C(28)	4435(3)	940(2)	5768(2)	62(1)
C(29)	5319(3)	996(2)	5829(3)	66(1)
C(30)	5607(2)	1526(2)	5484(2)	46(1)
C(31)	5703(2)	2291(1)	3734(2)	25(1)
C(32)	5080(2)	1880(2)	3246(2)	32(1)
C(33)	5217(2)	1603(2)	2602(2)	38(1)
C(34)	5993(2)	1725(2)	2431(2)	37(1)
C(35)	6629(2)	2123(2)	2908(2)	36(1)
C(36)	6478(2)	2405(2)	3549(2)	30(1)
C(37)	2013(2)	6490(1)	4814(2)	22(1)
C(38)	1836(2)	6244(2)	5466(2)	28(1)
C(39)	1063(2)	6408(2)	5629(2)	34(1)
C(40)	453(2)	6817(2)	5148(2)	32(1)
C(41)	610(2)	7065(2)	4499(2)	34(1)
C(42)	1388(2)	6905(2)	4338(2)	29(1)
C(43)	2908(2)	6246(1)	3570(2)	23(1)
C(44)	2234(2)	5840(2)	3121(2)	31(1)
C(45)	2109(2)	5770(2)	2348(2)	40(1)
C(46)	2657(2)	6098(2)	2001(2)	42(1)
C(47)	3336(2)	6488(2)	2428(2)	38(1)
C(48)	3453(2)	6568(2)	3200(2)	29(1)
C(49)	3437(2)	3729(2)	2448(2)	27(1)
C(50)	2949(3)	3118(2)	2604(2)	39(1)
C(51)	4246(2)	3515(2)	2227(2)	36(1)
C(52)	2833(3)	4146(2)	1836(2)	45(1)
C(53)	3237(4)	4994(2)	218(3)	72(1)
C(54)	2492(4)	4696(3)	-229(3)	100(2)
C(55)	2482(4)	4081(3)	-472(3)	82(2)
C(56)	3253(3)	3723(2)	-239(3)	61(1)
C(57)	4020(3)	3975(2)	224(3)	64(1)
C(58)	4028(4)	4650(3)	470(3)	76(2)
C(59)	4816(4)	4941(4)	959(3)	121(3)

**Tabelle 67:** Bindungslängen [Å] und Winkel [°] für sh3112.

Si(1)-O(3)	1.630(2)	Si(3)-C(31)	1.866(3)
Si(1)-O(2)	1.6317(19)	Si(4)-O(7)	1.606(2)
Si(1)-C(1)	1.857(3)	Si(4)-O(6)	1.625(2)
Si(1)-C(7)	1.866(3)	Si(4)-C(37)	1.860(3)
Si(2)-O(4)	1.5889(19)	Si(4)-C(43)	1.873(3)
Si(2)-O(3)	1.633(2)	Al(2)-O(5)	1.705(2)
Si(2)-C(19)	1.862(3)	Al(2)-O(4)	1.7089(19)
Si(2)-C(13)	1.862(3)	Al(2)-O(8)	1.742(2)
Si(3)-O(5)	1.587(2)	Al(2)-O(1)	1.8009(19)
Si(3)-O(6)#1	1.632(2)	Al(2)-Na	3.1960(14)
Si(3)-C(25)	1.865(3)	Al(1)-O(7)	1.6977(19)

## Anhang

Al(1)-O(2)	1.735(2)	C(54)-C(55)	1.317(7)
Al(1)-O(1)	1.7988(19)	C(55)-C(56)	1.379(6)
Al(1)-O(1)#1	1.8083(19)	C(56)-C(57)	1.364(6)
Al(1)-Al(1)#1	2.6231(15)	C(57)-C(58)	1.434(7)
Al(1)-Na#1	3.2066(14)	C(58)-C(59)	1.435(7)
Na-O(8)	2.267(2)		
Na-O(2)#1	2.414(2)	O(3)-Si(1)-O(2)	109.48(10)
Na-O(1)	2.685(2)	O(3)-Si(1)-C(1)	107.29(11)
Na-C(48)	2.886(3)	O(2)-Si(1)-C(1)	110.06(12)
Na-C(47)	2.972(4)	O(3)-Si(1)-C(7)	110.03(12)
Na-C(43)	2.986(3)	O(2)-Si(1)-C(7)	109.02(11)
Na-Al(1)#1	3.2065(14)	C(1)-Si(1)-C(7)	110.94(13)
O(1)-Al(1)#1	1.8084(18)	O(4)-Si(2)-O(3)	112.36(10)
O(2)-Na#1	2.414(2)	O(4)-Si(2)-C(19)	109.69(12)
O(6)-Si(3)#1	1.6316(19)	O(3)-Si(2)-C(19)	107.55(12)
O(8)-C(49)	1.445(3)	O(4)-Si(2)-C(13)	109.46(12)
C(1)-C(6)	1.391(4)	O(3)-Si(2)-C(13)	108.22(12)
C(1)-C(2)	1.397(4)	C(19)-Si(2)-C(13)	109.50(12)
C(2)-C(3)	1.382(5)	O(5)-Si(3)-O(6)#1	110.85(11)
C(3)-C(4)	1.379(6)	O(5)-Si(3)-C(25)	110.54(12)
C(4)-C(5)	1.375(6)	O(6)#1-Si(3)-C(25)	108.64(12)
C(5)-C(6)	1.375(5)	O(5)-Si(3)-C(31)	110.30(12)
C(7)-C(12)	1.391(4)	O(6)#1-Si(3)-C(31)	108.98(12)
C(7)-C(8)	1.396(4)	C(25)-Si(3)-C(31)	107.43(14)
C(8)-C(9)	1.386(5)	O(7)-Si(4)-O(6)	112.05(10)
C(9)-C(10)	1.375(5)	O(7)-Si(4)-C(37)	111.50(12)
C(10)-C(11)	1.374(5)	O(6)-Si(4)-C(37)	107.81(11)
C(11)-C(12)	1.385(4)	O(7)-Si(4)-C(43)	109.49(12)
C(13)-C(14)	1.384(4)	O(6)-Si(4)-C(43)	105.58(12)
C(13)-C(18)	1.390(4)	C(37)-Si(4)-C(43)	110.23(12)
C(14)-C(15)	1.387(4)	O(5)-Al(2)-O(4)	111.00(10)
C(15)-C(16)	1.375(5)	O(5)-Al(2)-O(8)	113.20(10)
C(16)-C(17)	1.377(5)	O(4)-Al(2)-O(8)	115.51(10)
C(17)-C(18)	1.388(4)	O(5)-Al(2)-O(1)	109.89(9)
C(19)-C(24)	1.393(4)	O(4)-Al(2)-O(1)	106.33(9)
C(19)-C(20)	1.396(4)	O(8)-Al(2)-O(1)	100.02(9)
C(20)-C(21)	1.379(4)	O(5)-Al(2)-Na	129.75(8)
C(21)-C(22)	1.378(5)	O(4)-Al(2)-Na	119.24(8)
C(22)-C(23)	1.376(4)	O(8)-Al(2)-Na	43.26(7)
C(23)-C(24)	1.388(4)	O(1)-Al(2)-Na	57.13(6)
C(25)-C(30)	1.389(4)	O(7)-Al(1)-O(2)	114.82(10)
C(25)-C(26)	1.394(4)	O(7)-Al(1)-O(1)	115.41(9)
C(26)-C(27)	1.389(5)	O(2)-Al(1)-O(1)	114.65(10)
C(27)-C(28)	1.367(5)	O(7)-Al(1)-O(1)#1	117.07(9)
C(28)-C(29)	1.382(5)	O(2)-Al(1)-O(1)#1	104.70(9)
C(29)-C(30)	1.387(5)	O(1)-Al(1)-O(1)#1	86.70(9)
C(31)-C(36)	1.390(4)	O(7)-Al(1)-Al(1)#1	127.44(8)
C(31)-C(32)	1.398(4)	O(2)-Al(1)-Al(1)#1	117.45(8)
C(32)-C(33)	1.382(4)	O(1)-Al(1)-Al(1)#1	43.49(6)
C(33)-C(34)	1.380(5)	O(1)#1-Al(1)-Al(1)#1	43.20(6)
C(34)-C(35)	1.384(5)	O(7)-Al(1)-Na#1	135.64(8)
C(35)-C(36)	1.390(4)	O(2)-Al(1)-Na#1	47.85(6)
C(37)-C(42)	1.394(4)	O(1)-Al(1)-Na#1	108.25(7)
C(37)-C(38)	1.397(4)	O(1)#1-Al(1)-Na#1	56.85(6)
C(38)-C(39)	1.388(4)	Al(1)#1-Al(1)-Na#1	80.67(4)
C(39)-C(40)	1.379(4)	O(8)-Na-O(2)#1	107.86(8)
C(40)-C(41)	1.380(5)	O(8)-Na-O(1)	65.87(7)
C(41)-C(42)	1.391(4)	O(2)#1-Na-O(1)	66.52(6)
C(43)-C(48)	1.406(4)	O(8)-Na-C(48)	146.54(9)
C(43)-C(44)	1.407(4)	O(2)#1-Na-C(48)	101.93(9)
C(44)-C(45)	1.382(4)	O(1)-Na-C(48)	114.77(8)
C(45)-C(46)	1.389(5)	O(8)-Na-C(47)	139.06(10)
C(46)-C(47)	1.380(5)	O(2)#1-Na-C(47)	111.56(9)
C(47)-C(48)	1.384(4)	O(1)-Na-C(47)	141.97(9)
C(49)-C(52)	1.503(5)	C(48)-Na-C(47)	27.28(9)
C(49)-C(51)	1.521(4)	O(8)-Na-C(43)	121.42(9)
C(49)-C(50)	1.528(4)	O(2)#1-Na-C(43)	114.64(8)
C(53)-C(54)	1.367(7)	O(1)-Na-C(43)	96.26(8)
C(53)-C(58)	1.392(7)	C(48)-Na-C(43)	27.64(8)

## Anhang

C(47)-Na-C(43)	48.25(9)	C(21)-C(20)-C(19)	121.8(3)
O(8)-Na-Al(2)	31.78(5)	C(22)-C(21)-C(20)	120.0(3)
O(2)#1-Na-Al(2)	89.76(6)	C(23)-C(22)-C(21)	119.7(3)
O(1)-Na-Al(2)	34.28(4)	C(22)-C(23)-C(24)	120.1(3)
C(48)-Na-Al(2)	136.71(7)	C(23)-C(24)-C(19)	121.4(3)
C(47)-Na-Al(2)	153.98(8)	C(30)-C(25)-C(26)	117.2(3)
C(43)-Na-Al(2)	110.06(7)	C(30)-C(25)-Si(3)	120.9(2)
O(8)-Na-Al(1)#1	87.28(6)	C(26)-C(25)-Si(3)	121.8(2)
O(2)#1-Na-Al(1)#1	32.19(5)	C(27)-C(26)-C(25)	121.0(3)
O(1)-Na-Al(1)#1	34.32(4)	C(28)-C(27)-C(26)	120.5(3)
C(48)-Na-Al(1)#1	111.63(7)	C(27)-C(28)-C(29)	120.0(4)
C(47)-Na-Al(1)#1	133.02(8)	C(28)-C(29)-C(30)	119.3(4)
C(43)-Na-Al(1)#1	108.53(7)	C(29)-C(30)-C(25)	122.0(3)
Al(2)-Na-Al(1)#1	61.21(3)	C(36)-C(31)-C(32)	117.0(3)
Al(1)-O(1)-Al(2)	133.14(10)	C(36)-C(31)-Si(3)	124.3(2)
Al(1)-O(1)-Al(1)#1	93.30(9)	C(32)-C(31)-Si(3)	118.6(2)
Al(2)-O(1)-Al(1)#1	129.13(10)	C(33)-C(32)-C(31)	121.9(3)
Al(1)-O(1)-Na	114.39(9)	C(34)-C(33)-C(32)	119.8(3)
Al(2)-O(1)-Na	88.58(7)	C(33)-C(34)-C(35)	119.8(3)
Al(1)#1-O(1)-Na	88.83(7)	C(34)-C(35)-C(36)	119.8(3)
Si(1)-O(2)-Al(1)	130.78(11)	C(31)-C(36)-C(35)	121.6(3)
Si(1)-O(2)-Na#1	128.83(10)	C(42)-C(37)-C(38)	117.7(3)
Al(1)-O(2)-Na#1	99.95(8)	C(42)-C(37)-Si(4)	119.9(2)
Si(1)-O(3)-Si(2)	149.59(13)	C(38)-C(37)-Si(4)	122.1(2)
Si(2)-O(4)-Al(2)	163.18(14)	C(39)-C(38)-C(37)	120.8(3)
Si(3)-O(5)-Al(2)	172.28(14)	C(40)-C(39)-C(38)	120.4(3)
Si(4)-O(6)-Si(3)#1	146.05(13)	C(39)-C(40)-C(41)	119.9(3)
Si(4)-O(7)-Al(1)	156.01(13)	C(40)-C(41)-C(42)	119.7(3)
C(49)-O(8)-Al(2)	127.98(18)	C(41)-C(42)-C(37)	121.4(3)
C(49)-O(8)-Na	126.69(17)	C(48)-C(43)-C(44)	117.2(3)
Al(2)-O(8)-Na	104.96(9)	C(48)-C(43)-Si(4)	121.4(2)
C(6)-C(1)-C(2)	117.2(3)	C(44)-C(43)-Si(4)	121.3(2)
C(6)-C(1)-Si(1)	121.6(2)	C(48)-C(43)-Na	72.19(16)
C(2)-C(1)-Si(1)	121.1(2)	C(44)-C(43)-Na	82.86(17)
C(3)-C(2)-C(1)	121.4(4)	Si(4)-C(43)-Na	113.58(12)
C(4)-C(3)-C(2)	120.1(4)	C(45)-C(44)-C(43)	121.2(3)
C(5)-C(4)-C(3)	119.3(3)	C(44)-C(45)-C(46)	120.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)	120.7(4)	C(47)-C(46)-C(45)	120.3(3)
C(5)-C(6)-C(1)	121.3(3)	C(46)-C(47)-C(48)	119.7(3)
C(12)-C(7)-C(8)	117.5(3)	C(46)-C(47)-Na	84.8(2)
C(12)-C(7)-Si(1)	120.0(2)	C(48)-C(47)-Na	72.89(18)
C(8)-C(7)-Si(1)	122.4(2)	C(47)-C(48)-C(43)	121.6(3)
C(9)-C(8)-C(7)	121.1(3)	C(47)-C(48)-Na	79.83(19)
C(10)-C(9)-C(8)	120.1(3)	C(43)-C(48)-Na	80.16(17)
C(11)-C(10)-C(9)	119.9(3)	O(8)-C(49)-C(52)	107.2(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.2(3)	O(8)-C(49)-C(51)	108.6(2)
C(11)-C(12)-C(7)	121.2(3)	C(52)-C(49)-C(51)	111.5(3)
C(14)-C(13)-C(18)	117.2(3)	O(8)-C(49)-C(50)	109.8(2)
C(14)-C(13)-Si(2)	122.9(2)	C(52)-C(49)-C(50)	110.2(3)
C(18)-C(13)-Si(2)	119.8(2)	C(51)-C(49)-C(50)	109.6(3)
C(13)-C(14)-C(15)	121.9(3)	C(54)-C(53)-C(58)	121.3(5)
C(16)-C(15)-C(14)	119.6(3)	C(55)-C(54)-C(53)	122.8(6)
C(15)-C(16)-C(17)	120.1(3)	C(54)-C(55)-C(56)	117.8(5)
C(16)-C(17)-C(18)	119.7(3)	C(57)-C(56)-C(55)	123.4(5)
C(17)-C(18)-C(13)	121.5(3)	C(56)-C(57)-C(58)	118.3(5)
C(24)-C(19)-C(20)	116.9(3)	C(53)-C(58)-C(57)	116.5(4)
C(24)-C(19)-Si(2)	121.0(2)	C(53)-C(58)-C(59)	122.8(6)
C(20)-C(19)-Si(2)	121.9(2)	C(57)-C(58)-C(59)	120.8(6)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

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

**Tabelle 68:** Anisotropische Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) für sh3112. Der anisotropische Exponentenfaktor des Auslenkungsparameter lautet:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Si(1)	17(1)	20(1)	20(1)	0(1)	7(1)	-2(1)
Si(2)	15(1)	21(1)	21(1)	-1(1)	7(1)	-2(1)
Si(3)	18(1)	18(1)	27(1)	-2(1)	8(1)	0(1)
Si(4)	15(1)	20(1)	23(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
Al(2)	14(1)	17(1)	19(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
Al(1)	14(1)	17(1)	18(1)	-1(1)	6(1)	0(1)
Na	24(1)	24(1)	33(1)	2(1)	3(1)	-1(1)
O(1)	16(1)	16(1)	19(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
O(2)	18(1)	22(1)	21(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
O(3)	20(1)	24(1)	24(1)	-3(1)	7(1)	0(1)
O(4)	19(1)	28(1)	32(1)	-3(1)	13(1)	-5(1)
O(5)	22(1)	20(1)	32(1)	-4(1)	7(1)	2(1)
O(6)	18(1)	22(1)	30(1)	-1(1)	6(1)	-1(1)
O(7)	15(1)	20(1)	26(1)	1(1)	6(1)	1(1)
O(8)	27(1)	22(1)	21(1)	-5(1)	6(1)	-5(1)
C(1)	20(1)	30(2)	20(2)	-3(1)	6(1)	0(1)
C(2)	37(2)	66(3)	62(3)	-42(2)	30(2)	-26(2)
C(3)	33(2)	103(4)	78(3)	-60(3)	33(2)	-22(2)
C(4)	48(2)	72(3)	49(2)	-35(2)	12(2)	14(2)
C(5)	92(3)	31(2)	37(2)	-13(2)	28(2)	-1(2)
C(6)	57(2)	29(2)	29(2)	-8(2)	21(2)	-6(2)
C(7)	19(1)	25(2)	26(2)	4(1)	6(1)	-2(1)
C(8)	41(2)	35(2)	31(2)	7(2)	11(2)	0(2)
C(9)	57(2)	54(2)	35(2)	21(2)	16(2)	7(2)
C(10)	43(2)	37(2)	61(3)	26(2)	12(2)	7(2)
C(11)	43(2)	27(2)	55(2)	5(2)	11(2)	6(2)
C(12)	32(2)	32(2)	36(2)	6(2)	10(1)	6(2)
C(13)	17(1)	20(2)	30(2)	0(1)	8(1)	-4(1)
C(14)	28(2)	30(2)	33(2)	-3(1)	9(1)	3(1)
C(15)	30(2)	28(2)	53(2)	1(2)	10(2)	6(1)
C(16)	25(2)	28(2)	56(2)	8(2)	-2(2)	2(1)
C(17)	45(2)	46(2)	31(2)	0(2)	-6(2)	3(2)
C(18)	37(2)	34(2)	31(2)	-4(2)	3(1)	10(2)
C(19)	13(1)	22(2)	24(2)	0(1)	5(1)	1(1)
C(20)	24(2)	33(2)	25(2)	2(1)	10(1)	1(1)
C(21)	31(2)	34(2)	35(2)	13(2)	15(1)	2(1)
C(22)	30(2)	23(2)	49(2)	8(2)	17(2)	-1(1)
C(23)	38(2)	26(2)	41(2)	-6(2)	16(2)	-5(2)
C(24)	32(2)	24(2)	28(2)	0(1)	13(1)	-4(1)
C(25)	23(1)	26(2)	31(2)	-3(1)	8(1)	-5(1)
C(26)	26(2)	39(2)	40(2)	5(2)	7(1)	-2(2)
C(27)	34(2)	66(3)	55(2)	16(2)	8(2)	-20(2)
C(28)	51(2)	59(3)	68(3)	29(2)	3(2)	-27(2)
C(29)	48(2)	50(3)	89(3)	40(2)	6(2)	-6(2)
C(30)	28(2)	39(2)	67(3)	19(2)	7(2)	0(2)
C(31)	25(2)	19(2)	29(2)	0(1)	7(1)	5(1)
C(32)	27(2)	32(2)	40(2)	-8(2)	12(1)	2(1)
C(33)	36(2)	34(2)	39(2)	-13(2)	8(2)	2(2)
C(34)	47(2)	34(2)	34(2)	-6(2)	17(2)	8(2)
C(35)	40(2)	35(2)	42(2)	1(2)	23(2)	2(2)
C(36)	31(2)	26(2)	33(2)	-3(1)	10(1)	0(1)
C(37)	16(1)	21(2)	27(2)	-6(1)	5(1)	0(1)
C(38)	23(1)	31(2)	30(2)	2(1)	8(1)	2(1)
C(39)	30(2)	42(2)	36(2)	-4(2)	16(1)	-5(2)
C(40)	19(2)	38(2)	41(2)	-11(2)	14(1)	1(1)
C(41)	23(2)	35(2)	42(2)	-3(2)	8(1)	10(1)
C(42)	23(2)	29(2)	35(2)	3(1)	11(1)	6(1)
C(43)	20(1)	21(2)	28(2)	-1(1)	7(1)	5(1)
C(44)	26(2)	35(2)	32(2)	-6(2)	10(1)	0(1)
C(45)	36(2)	48(2)	31(2)	-10(2)	3(2)	0(2)
C(46)	55(2)	51(2)	21(2)	0(2)	10(2)	10(2)
C(47)	51(2)	38(2)	28(2)	8(2)	18(2)	7(2)

Anhang

C(48)	30(2)	26(2)	31(2)	2(1)	9(1)	2(1)
C(49)	30(2)	29(2)	20(2)	-7(1)	7(1)	-8(1)
C(50)	43(2)	38(2)	39(2)	-14(2)	16(2)	-17(2)
C(51)	42(2)	39(2)	32(2)	-9(2)	18(2)	-6(2)
C(52)	51(2)	48(2)	28(2)	-4(2)	-1(2)	1(2)
C(53)	104(4)	30(2)	70(3)	1(2)	5(3)	-2(3)
C(54)	128(5)	63(4)	85(4)	4(3)	-5(4)	14(4)
C(55)	104(4)	64(3)	71(3)	-7(3)	16(3)	2(3)
C(56)	71(3)	54(3)	67(3)	-3(2)	32(2)	8(2)
C(57)	76(3)	60(3)	72(3)	-1(3)	45(3)	-3(3)
C(58)	91(4)	97(4)	43(3)	4(3)	26(3)	-43(3)
C(59)	128(5)	162(7)	76(4)	5(4)	35(4)	-86(5)

**Tabelle 69:** Koordinaten des Wasserstoffs ( $\times 10^4$ ) und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ) für sh3112.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2304	4385	7265	62
H(3)	1788	5165	7960	81
H(4)	2351	6241	8092	68
H(5)	3488	6507	7584	62
H(6)	4018	5731	6903	44
H(8)	3897	3908	8006	43
H(9)	4381	2935	8679	58
H(10)	4814	2039	8079	57
H(11)	4733	2105	6796	51
H(12)	4223	3066	6110	40
H(14)	1259	4900	5097	36
H(15)	79	5504	4340	45
H(16)	-480	5260	3049	47
H(17)	140	4410	2518	53
H(18)	1358	3837	3270	42
H(20)	2045	3111	6149	32
H(21)	1476	2093	6346	39
H(22)	1106	1312	5368	39
H(23)	1267	1571	4181	41
H(24)	1824	2598	3975	33
H(26)	3734	2252	4751	42
H(27)	3246	1363	5328	63
H(28)	4231	580	6003	75
H(29)	5726	675	6105	79
H(30)	6216	1563	5530	56
H(32)	4546	1788	3361	39
H(33)	4779	1329	2277	45
H(34)	6089	1537	1988	45
H(35)	7168	2202	2797	44
H(36)	6915	2683	3868	36
H(38)	2251	5962	5802	33
H(39)	952	6236	6074	41
H(40)	-75	6929	5263	38
H(41)	188	7343	4163	40
H(42)	1497	7083	3895	34
H(44)	1859	5611	3354	37
H(45)	1647	5497	2053	48
H(46)	2565	6054	1468	51
H(47)	3722	6701	2192	45
H(48)	3912	6847	3487	35
H(53)	3215	5445	359	87
H(54)	1960	4943	-371	120
H(55)	1960	3890	-797	98
H(56)	3251	3278	-410	74



## Anhang

H(57)	4536	3710	379	77
H(59A)	5048	5265	670	182
H(59B)	5255	4594	1153	182
H(59C)	4682	5162	1387	182
H(49)	2710(20)	2858(18)	2150(20)	45(10)
H(55)	2290(20)	4314(17)	2006(19)	45(10)
H(53)	4110(20)	3261(18)	1760(20)	46(10)
H(51)	2470(20)	3271(17)	2761(19)	40(10)
H(52)	4620(20)	3291(18)	2630(20)	44(11)
H(57)	2660(20)	3922(18)	1370(20)	47(10)
H(50)	3350(20)	2831(19)	3000(20)	52(11)
H(56)	3160(20)	4560(20)	1740(20)	59(12)
H(54)	4600(20)	3930(20)	2120(20)	58(11)

---

Die Standardabweichungen wurden wie in der Rechnung abgedruckt.